Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук

На правах рукописи

Зазымкина Дарья Александровна

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОНОВ Fe И V В ШИРОКОЗОННЫХ МАТЕРИАЛАХ КУБИЧЕСКОЙ СИНГОНИИ

Специальность 1.3.8 — Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель доктор физико-математических наук Кривобок Владимир Святославович

Оглавление

Введени	ие	4
Глава 1.	. Литературный обзор	13
1.1	Переходные элементы	13
1.2	Классификация d-орбиталей	13
1.3	Параметр 10Dq	15
1.4	Симметрия	16
1.4.	1 Расщепление в кристаллическом поле октаэдрической симметрии	
1.4.	2 Тетраэдрическая симметрия	18
1.5	Расчет значений уровней энергии	20
1.6	Нефелоксетический эффект	25
Глава 2.	. Описание экспериментов и образцов	29
2.1	Образцы ZnSe:Fe	29
2.2	Образцы CdTe:Fe	29
2.3	Образцы TiO ₂ :V	30
2.4	Схемы экспериментальных установок	33
Глава 3.	. Ионы Fe ²⁺	37
3.1	Свойства ионов железа в ZnSe	37
3.1.	1 Оптические свойства ионов железа в ZnSe (обзор)	37
3.1.	2 Экспериментальное обнаружение бесфононного перехода ${}^{3}T_{1}$ (${}^{3}H$) \rightarrow ${}^{5}E({}^{5}D)$ для	
ZnS	Se: Fe	42
3.1.	3 Нефелоксетический эффект в ZnSe:Fe	49
3.1.	4 Высоколежащие уровни в ZnSe:Fe	51
3.2	Свойства ионов железа в CdTe	57
3.2.	1 Оптические свойства ионов железа в CdTe (обзор)	57
3.2.	2 Переходы с участием состояний ³ T ₁ , ⁵ T ₂ , ⁵ E в CdTe:Fe	59
3.2.	3 Роль нефелоксетического эффекта Fe ²⁺ в CdTe	63
3.3	Оптические свойства ионов железа в ZnTe	64
3.4	Свойства ионов железа в TiO ₂	66

3.4.1	Люминесценция	66		
3.4.2	ЭПР	68		
Глава 4. И	N оны V^{2+} / V^{3+}	71		
4.1	Свойства ионов ванадия в ZnSe	71		
4.1.1	Оптические свойства ионов ванадия в ZnSe (обзор)	71		
4.1.2	Нефелоксетический эффект в ZnSe:V	76		
4.2	Свойства ионов ванадия в CdTe	78		
4.2.1	Оптические свойства ионов ванадия в CdTe (обзор)	78		
4.2.2	Нефелоксетический эффект в CdTe:V	85		
4.3 C	Свойства ионов ванадия в ZnTe	87		
4.4	Свойства ионов ванадия в ТіО2	89		
4.4.1	Оптические свойства TiO ₂ :V (обзор)	89		
4.4.2	Обнаружение внутрицентровой люминесценции ионов ванадия в TiO ₂	92		
4.4.3	Нефелоксетический эффект в TiO_2 : V^{3+}	103		
	Нефелоксетический эффект для $\mathrm{Fe^{2^+}}$ и $\mathrm{V^{3^+}}$. Уточнение параметров Рака для 106	свободного		
Заключен	ие	112		
Публикации автора по теме диссертации				
Список ли	итературы	116		
Список рисунков				
Список та	аблип	130		

Введение

Диссертационная работа посвящена экспериментальному теоретическому И исследованию оптических свойств ионов переходных элементов, внедренных в кубические полупроводниковых соединений, кристаллические решетки методами оптической спектроскопии. Экспериментальная часть работы направлена на исследование внутрицентровых переходов с участием расщепленной 3d оболочки в ионах переходных элементов при гелиевых полученные температурах. Теоретическая часть исследования, опирающаяся экспериментальные данные, ориентирована на исследование многоэлектронных поправок к теории кристаллического поля и изучение нефелоксетического эффекта.

Работа организована следующим образом. В обзоре литературы 1) (глава рассматриваются основы классической теории кристаллического поля и современные представления о поправках к этой теории, возникающие за счет многоэлектронных корреляций. Приводится феноменологическое описание наиболее существенных поправок такого типа, которые и сводятся к нефелоксетическому эффекту. В главах 3,4 диссертации определяются параметры Рака для ионов Fe^{2+} (глава 3) и V^{3+} (глава 4) в кристаллических матрицах ZnSe, CdTe, ZnTe, TiO₂ (рутиловая фаза). Для установления параметров Рака в системах ZnSe:Fe, CdTe:Fe, TiO₂:V потребовалось проведение низкотемпературных оптических экспериментов, постановка которых описана в главе 2. Для систем ZnSe:V, CdTe:V, ZnTe:V,Fe и использовался анализ доступных литературных данных. Система ТіО2: Ге была исключена из рассмотрения ввиду наличия противоречивых данных о симметрии данной системы (раздел 3.4). В главе 5 на основе ab-initio расчетов уточняются значения параметров Рака для свободных ионов и выявляются основные факторы, определяющие величину нефелоксетического эффекта.

Актуальность темы исследования и степень её разработанности.

В настоящее время продолжают активно развиваться различные оптоэлектронные приложения [1-2], основу которых составляют оптически активные ионы переходных элементов, размещенные в кристаллических матрицах (решетках). Как правило, выделяется две основные группы актуальных задач, опирающихся на оптические переходы с участием d- оболочки, расщепленной кристаллическим [3-4]. Первая полем группа задач связана усовершенствованием существующих и созданием новых перестраиваемых лазеров среднего ИК диапазона [4,5]. Вторая группа направлена на поиск и исследование люминесцентных систем для использования в качестве маркеров [6-9], представляющих интерес для медицины, биологии, пищевой промышленности и др.

Развитие каждого из перечисленных выше направлений невозможно без более детального понимания механизмов формирования электронного спектра ионов переходных элементов, находящихся в окружении лигандов. Одним из первоначальных подходов к теоретическому описанию спектров таких систем является хорошо известная теория кристаллического поля, где электронный спектр ионов описывается в рамках приближения одиночного иона находящегося под действием поля, определяющегося симметрией кристаллической решетки. Но с развитием экспериментальной техники обнаружились серьезные количественные и качественные погрешности при описании спектров таким образом.

Последовательный подход к исследованию ионов переходных элементов в кристаллических матрицах мог бы опираться на современные ab-initio расчеты, которые позволяют установить не только структуру и электронный спектр люминесцентных центров, но и изучить возможные сценарии их образования [10,11]. Тем не менее, к настоящему моменту возможности данного похода часто оказываются весьма ограниченными, особенно в случае сравнительно тяжелых элементов, составляющих кристаллическую матрицу. Это связано с тем, что возрастает роль многоэлектронных поправок/эффектов, таких как корреляционное взаимодействие, обменное взаимодействие и спин-орбитальное взаимодействие с окружением ионов. В этом контексте большое внимание уделяется обсуждению многоэлектронных поправок в рамках теории кристаллического поля, в частности, обсуждается роль, так называемого нефелоксетического эффекта [10,11], связанного со степенью ковалентности связей в структуре металл-лиганд.

Название "нефелоксетический" происходит от греческого слова, означающего "расширяющий облака", и было предложено датским химиком К. К. Йоргенсеном. Собственно, расширение электронного облака, соответствующего d-орбиталям, происходит, когда свободный ион переходного металла образует комплекс с лигандами (или встраивается в кристаллическую решетку). Очевидным результатом этого расширения является уменьшение отталкивания между электронами на внутренних оболочках, которое и приводит к заметной перестройке спектра.

С точки зрения теории кристаллического поля нефелоксетический эффект проявляется как эффективное уменьшение параметров Рака (*B*, *C*), определяемых структурой электронных оболочек, при переходе от свободного иона к иону, встроенному в кристаллическую решетку [12]. Данная тенденция является следствием упомянутого выше эффективного уменьшения отталкивания между электронами. В зависимости от конкретной системы расширение электронного облака может возникать по одной (или по обеим) из двух причин. первая заключается в том, что эффективный положительный заряд металла уменьшился. Поскольку положительный заряд металла уменьшается из-за любого отрицательного заряда лигандов, фобитали могут слегка расширяться. Во-вторых, при наложении на орбитали лиганда и

образовании ковалентных связей размер орбиталей увеличивается, поскольку результирующая молекулярная орбиталь образуется из двухатомных орбиталей. Иначе говоря, при наличии у иона окружения возникает поправка, обусловленная многоэлектронными эффектами, физический смысл которой можно качественно описать как делокализацию одноэлектронных орбиталей и взаимодействие электронов центра с окружением. Соответственно, экспериментальное исследование нефелоксетического эффекта позволяет не только уточнить параметры электронного спектра излучательного центра, но и дать некоторую количественную оценку роли корреляции многоэлектронного движения, возникающей из-за наличия лигандов.

Несмотря на активное изучение нефелоксетического эффекта для целого ряда химических соединений [5, 10], его роль остается малоизученной для ионов переходных элементов в кристаллических матрицах, в том числе для практически важного случая полупроводников с кубической структурой. Экспериментальные исследования материалов данной группы осложняются тем, что оказывается необходимой спектроскопическая информация о нескольких (по крайней мере двух) переходах с участием разных электронных оболочек. Данная особенность определяется тем, что для фиксации нефелоксетического эффекта в рамках теории кристаллического поля необходимо определить как саму величину кристаллического поля (Dq), так и точные значения параметров Рака (В, С) [12]. Отличие данных параметров от значений, характерных для свободного иона, и будет определять роль нефелоксетического эффекта. Кроме того, для корректного определения величины нефелоксетического эффекта необходима информация о спектральном положении бесфононной компоненты линии излучения. Как правило, обнаружение данной компоненты (или компонент) требует спектроскопических исследований при низких температурах. Отметим, что в материалах с симметрией ниже октаэдрической (или тетраэдрической) экспериментальное исследование нефелоксетического эффекта осложняется необходимостью определения значительного количества несвязанных друг с другом параметров, входящих в гамильтониан, учитывающий взаимодействие с кристаллическим полем.

В последнее время для количественного описания нефелоксетического эффекта в материалах с октаэдрической или тетраэдрической симметрией используется параметр [11]

$$\beta_1 = \sqrt{(\frac{B}{B_0})^2 + (\frac{C}{C_0})^2}$$

где B, C — параметры Рака для иона в кристаллической решетке, а B_0 , C_0 — параметры Рака для свободного иона. Считается, что при $\beta_1 \sim \sqrt{2}$ роль нефелоксетического эффекта второстепенна и становится существенной, если β_1 заметно меньше единицы [11].

Данная работа посвящена исследованию нефелоксетического эффекта для ионов Fe и V в кристаллах ZnSe, ZnTe, CdTe и TiO₂ (подразумевается, что ион встраивается на подрешетку металла). Основной упор сделан на ионы V^{3+} и Fe^{2+} , так как именно для этих ионов уверенно регистрируются оптические переходы позволяющие не только определить величину Dq, но и рассчитать параметры Paka B, C. Сделанный выбор матриц определяется как прикладной значимостью соответствующих систем, так и возможностью проследить величину нефелоксетического эффекта в зависимости от величины кристаллического поля, связанного, в том числе, с долей ионной связи. Последняя возрастает в ряду CdTe \rightarrow ZnTe \rightarrow ZnSe \rightarrow TiO₂. Отметим, что в данном ряду TiO₂ представляет собой удобную модельную систему с малой длиной связи и большой величиной кристаллического поля.

Точечная группа симметрии решетки ZnSe, CdTe и ZnTe является тетраэдрической. В этом случае для описания одноэлектронного спектра использование параметров Рака является корректным. Октаэдрическая симметрия, также допускающая использование параметров Рака, наблюдается только для брукитной фазы TiO₂. Для наиболее распространенной рутиловой фазы TiO₂ симметрия решетки относится к орторомбической. Тем не менее, расположение атомов в элементарной ячейке можно описывать как слабую орторомбическую дисторсию изначально октаэдрической решетки. Масштаб этой орторомбической дисторсии составляет приблизительно 1/40 от длины Ті-О связей. Поэтому орторомбическую дисторсию в рутиле можно трактовать как возмущение в гамильтониане, описывающем взаимодействие иона с кристаллическим полем. Данный подход хорошо известен в литературе - несмотря на различие в пространственном строении, в теории кристаллического поля октаэдрическая координация рассматривается как базовая, и при вычислении более тонких расщеплений происходит постепенное увеличение количества членов, описывающих возмущение (например, для описания орторомбического кристаллического поля происходит переход $O_h \to D_{4h} \to D_{2h}$). Сказанное выше определяет корректность сравнения перечисленных выше кристаллических матриц с точки зрения оценки величины нефелоксетического эффекта.

Так как нефелоксетический эффект является проявлением многоэлектронных взаимодействий, его величина может зависеть от заполнения d орбиталей. Именно поэтому в работе рассматривается два разных иона - Fe^{2+} и V^{3+} . У иона Fe^{2+} на d оболочке находится 6 электронов, в то время как у иона V^{3+} d оболочка содержит только 2 электрона. Таким образом, данные ионы переходных элементов позволяют выявить возможные (качественные) тенденции, связанные с зависимостью величины нефелоксетического эффекта от степени заполнения d оболочки.

К настоящему моменту достаточно исследованными являются системы ZnSe:Fe, ZnTe:V, ZnTe:Fe, CdTe:V, TiO₂:Fe, ZnSe:V. В частности, на основе ZnSe:Fe изготавливаются коммерчески

доступные лазерные системы с плавной перестройкой длины волны в среднем ИК диапазоне. Для ZnSe: Fe хорошо изучен переход между двумя нижними состояниями 5 T2 (5 D) \rightarrow 5 E (5 D) и описана его тонкая структура. Данный переход позволяет определить величину кристаллического поля Dq. В то же время, в литературе отсутствует информация о переходах (необходимы бесфононные компоненты линий излучения), которые позволили бы для данной системы надежно определить параметры B, C. Для систем ZnSe: V и CdTe: V в литературе имеется большое количество данных о низкотемпературной фотолюминесценции и поглощении в ИК диапазоне. Тем не менее, последовательный анализ роли нефелоксетического эффекта при формировании электронного спектра ионов V для данных материалов не проводился. Также, имеется значительное количество работ касающихся TiO2:Fe, однако спорными остаются как симметрия ионов Fe в данном материале, так и возможность наблюдения связанной с ними люминесценции. Системы CdTe:Fe и TiO2:V являются новыми, в литературе практически не обсуждались, и, таким образом, требуют экспериментальных исследований.

Цель данной работы состояла в количественном анализе роли корреляционного взаимодействия при формировании спектров излучения ионов переходных d-элементов в кристаллических матрицах ZnSe, ZnTe, TiO_2 и CdTe. Для достижения этой цели необходимо было решить четыре задачи:

- Провести низкотемпературные спектроскопические исследования внутрицентровых переходов ионов V^{3+} в матрице TiO_2 ;
- Провести низкотемпературные спектроскопические исследования внутрицентровых переходов ионов Fe^{2+} в матрицах ZnSe и CdTe;
- Провести исследование роли нефелоксетического эффекта для ионов V^{3+} и Fe^{2+} в матрицах TiO_2 , ZnSe, ZnTe и CdTe;
- Определить физические механизмы, вносящие основной вклад в нефелоксетический эффект для ионов V и Fe в матрицах TiO₂, ZnSe, ZnTe и CdTe.

Научная новизна работы состоит в следующем:

- 1. Впервые в спектрах люминесценции рутила обнаружена структурированная полоса люминесценции, соответствующая переходу между оболочками 3 F и 3 P иона V^{3+} расщепленными кристаллическим полем. Показано, что основная бесфононная компонента перехода расположена в районе \sim 1.573 $_{2}$ B при температуре $_{3}$ K.
- 2. Впервые в спектрах низкотемпературной фотолюминесценции найдены бесфононные компоненты перехода ${}^{3}T_{1}({}^{3}H) \rightarrow {}^{5}E({}^{5}D)$ для иона Fe^{2+} в матрицах CdTe и ZnSe. В случае ZnSe:Fe впервые найдена и описана тонкая структура бесфононного перехода ${}^{3}T_{1}({}^{3}H) \rightarrow {}^{5}E({}^{5}D)$, являющаяся следствием спин-орбитального взаимодействия второго порядка.

- 3. Использование новых экспериментальных данных о положении бесфононной компоненты перехода ${}^3T_1({}^3H) \to {}^5E({}^5D)$ позволило уточнить параметры Рака для ионов Fe^{2+} в матрицах ZnSe и CdTe.
- 4. Впервые исследована роль нефелоксетического при формировании электронного спектра ионов V^{3+} и Fe^{2+} в кристаллических матрицах CdTe, ZnTe, ZnSe и TiO₂. Впервые экспериментально продемонстрирована тенденция, связывающая величину нефелоксетического эффекта для иона переходного элемента с длиной связи в его ближайшем окружении.

Практическая значимость работы

Обнаружение оптического перехода $^{3}P \rightarrow ^{3}F$ иона ванадия V^{3+} в рутиловой фазе диоксида титана с энергией бесфононного перехода 1,573 эВ позволяет рассчитывать на создание нового оптического маркера для использования в медицине, биологии и пищевой промышленности.

Уточнение электронного спектра ионов железа в материалах ZnSe:Fe и CdTe:Fe необходимо для совершенствования высокоэффективных перестраиваемых, мощных, импульсных лазеров среднего инфракрасного (ИК) диапазона 3.5 – 7 мкм. Система CdTe:Fe позволяет реализовать лазерные системы с рекордным диапазоном перестройки 5 – 7 мкм в среднем ИК диапазоне.

Определение величины нефелоксетического эффекта может дополнить ранее установленные принципы получения люминесцентных комплексов переходных металлов с долгоживущими возбужденными состояниями, включая, например, использование сильных и высоко симметричных кристаллических полей.

Методология и методы исследования

При постановке большинства реализованных в работе экспериментов использовалась современная методология, основу которой составляют различные методы низкотемпературной оптической спектроскопии — измерения спектров фотолюминесценции, спектров возбуждения люминесценции, комбинационного рассеяния света.

Для анализа структурных свойств исследуемых материалов применялась рентгеновская дифрактометрия, микроскопия и атомно-силовая микроскопия.

Образцы кристаллического ZnSe были вырезаны из пластины, полученной методом химического осаждения из газовой фазы. Легирование железом проводилось методом термодиффузии. Кристалл CdTe лазерного качества, легированный железом, был выращен с помощью метода свободного роста из паровой фазы в гелиевой атмосфере при температуре 1250 K. Легирование железом проводилось непосредственно в процессе роста. Концентрация ионов железа составляла $4\cdot10^{18}$ см⁻³. Исследуемые материалы TiO_2 представляли собой порошки

анатазной фазы, полученные с помощью жидкофазного метода и отличающиеся средним размером частиц (~1-20 мкм и ~10 нм). Посредством отжига получена рутиловая фаза.

На защиту выносятся следующие положения:

- 1. Переход между электронными состояниями, сформированными в результате расщепления кристаллическим полем 3 P и 3 F оболочек иона ванадия V^{3+} , формирует в рутиловой фазе диоксида титана полосу люминесценции с энергией бесфононного перехода 1,573 эВ.
- 2. При температуре 10К тонкая структура перехода 3T_1 (3H) \rightarrow 5E (5D) между оболочками 3T_1 (3H) и 5E (5D) иона Fe^{2+} , замещающего Zn в решетке ZnSe, включает 6 бесфононных компонент расположенных в спектральном диапазоне 1.37–1.39 эВ.
- 3. При температуре 5К спектр внутрицентровой люминесценции иона Fe^{2+} в матрице CdTe, соответствующий переходу 3T_1 (3H) \rightarrow 5E (5D), включает узкий бесфононный переход в районе 1.22 эВ и полосу с максимумом в районе 1.1 эВ, возникающую за счет взаимодействия излучающего состояния с фононами.
- 4. Уточнённые/определенные значения параметров Рака для ионов V^{3+} и Fe^{2+} в матрицах ZnSe, ZnTe и CdTe составляют: $B=600\pm15$ cm⁻¹, $C=2733\pm18$ cm⁻¹ (ZnSe:Fe), $B=540\pm20$ cm⁻¹, $C=2670\pm50$ cm⁻¹ (ZnTe:Fe), $B=500\pm18$ cm⁻¹, $C=2242\pm29$ cm⁻¹ (CdTe:Fe), $B=736\pm10$ cm⁻¹, $C=2900\pm20$ cm⁻¹ (ZnSe:V), $B=543\pm12$ cm⁻¹, $C=1900\pm28$ cm⁻¹ (ZnTe:V) и $B=371\pm15$ cm⁻¹, $C=1700\pm18$ cm⁻¹ (CdTe:V).
- 5. Роль нефелоксетического эффекта для ионов V^{3+} и Fe^{2+} в кристаллических матрицах монотонно убывает в ряду кубических материалов CdTe, ZnTe, ZnSe, TiO₂. Данная тенденция согласуется с увеличением длины химической связи в ближайшем окружении переходного иона.

Личный вклад автора

Все выносимые на защиту положения и результаты получены автором лично. Автору принадлежит определяющий вклад в формулировку основных задач диссертационного исследования, постановку и проведение оптических экспериментов, а также в интерпретацию результатов. За исключением уточнения радиальной части волновых функций для d- орбиталей свободных ионов, все теоретические результаты были получены автором лично.

При исследовании низкотемпературной фотолюминесценции в материалах ZnSe:Fe [A.2, A.3, A.5], CdTe:Fe [A.3, A.4] и TiO₂:V [A.1] вклад диссертанта заключается в постановке задач, обработке, анализе и интерпретации представленных спектроскопических данных, а также в проведении низкотемпературных экспериментов и теоретических расчетов. Использованные в работе поликристаллы ZnSe:Fe [A.2, A.3, A.5] выращены в Институте прикладной физики Российской Академии наук. Кристалл CdTe:Fe [A.3, A.4] лазерного качества, легированный

железом, был выращен в Троицком обособленном подразделении (ТОП ФИАН) группой Козловского Владимира Ивановича и Коростелина Юрия Владимировича. Порошки рутиловой фазы TiO₂ [A.1], были получены с помощью отжига коммерчески доступных порошков анатазной фазы TiO₂ P.A. Хмельницким в Физическом институте им. П.Н. Лебедева РАН. Определение радиальной части волновых функций для свободных ионов Fe²⁺ и V³⁺ с помощью ab-initio расчетов было проведено к.ф.-м.н. Нарицем Александром Александровичем в Лаборатории "Оптика наноструктур и атомно-молекулярных систем" ФИАН.

При исследовании ZnSe:V, CdTe:V, ZnTe:Fe и TiO₂:Fe вклад диссертанта заключался в поиске необходимых литературных данных о фотолюминесценции, спектрах поглощения и ЭПР, их анализе и интерпретации полученных ранее спектроскопических данных в рамках теории кристаллического поля.

Степень достоверности и апробация работы

Для получения экспериментальных данных и их интерпретации был использован ряд как хорошо известных, так и развитых в ходе выполнения работы экспериментальных методик (измерения спектров фотолюминесценции, спектров возбуждения люминесценции, рентгеновская дифрактометрия, комбинационного рассеяния света, микроскопия). Спектроскопические данные и результаты структурных исследований воспроизводились для всех исследованных кристаллических материалов. Помимо этого, в диссертационном исследовании применялись надежные и апробированные методы математического моделирования (расчеты в рамках теории кристаллического поля) и анализа (определение разрешенных и запрещенных переходов с помощью теории групп), позволяющие производить проверку их правильности и применимости на известных моделях. Интерпретация полученных экспериментальных результатов согласуется существующими теоретическими представлениями и литературными данными.

Апробация работы проводилась на 5 конференциях:

- 1. XXVI Симпозиум «Нанофизика и наноэлектроника» (Нижний Новгород, 14–17 марта 2022 г.).
- 2. Школа молодых ученых «Быстропротекающие электровзрывные, электронные и электромагнитные процессы в импульсной электронике и оптоэлектронике» (БПИО-2022, 15–17 ноября 2022 г., Москва).

- 3. Школа молодых ученых «Быстропротекающие электровзрывные, электронные и электромагнитные процессы в импульсной электронике» (21–23 ноября 2023 г., Москва).
- 4. XXVIII Симпозиум «Нанофизика и наноэлектроника» (Нижний Новгород, 14–17 марта 2022 г.).
- 5. Школа молодых ученых «Быстропротекающие электровзрывные, электронные и электромагнитные процессы в импульсной электронике» (18–22 ноября 2024 г., Москва).

Публикации

Основные результаты диссертации опубликованы в 9 печатных работах: 5 научных статьях в журналах, которые индексируются в базах данных Web of Science и Scopus, и 4 публикациях в материалах конференций. Список публикаций приводится на стр. 114.

Объём и структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения.

Полный объём диссертации составляет 130 страниц с 63 рисунками и 7 таблицами. Список литературы включает 137 источников.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Переходные элементы

Определение переходного элемента состоит в том, что это металл, имеющий частично заполненную оболочку d или f. Более широкое определение включает также те элементы, которые имеют частично заполненные d- или f-оболочки в любой из их обычных степеней окисления. Элементы первого переходного ряда имеют электронные конфигурации общего вида

$$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(3d)^{10-n}(4s)^{1(2)}$$
 (1)

где n = 0, 1, 2, ..., 10. Поскольку конфигурация закрытой оболочки соответствует инертному газу аргону Ar, его называют аргоновым ядром и обозначают аббревиатурой [Ar]. При переходе от одного элемента к другому по первой серии переходов 3d-орбитали постепенно заполняются [13]. Катионы в различных степенях окисления переходных элементов образуются путем удаления 4s и некоторых или всех 3d электронов. В изолированном ионе переходного металла электроны имеют равную вероятность находиться на любой из пяти d-орбиталей, поскольку эти орбитали имеют одинаковые энергетические уровни. Однако, когда ион переходного металла находится в кристаллической структуре, влияние несферического электростатического поля на пять вырожденных d-орбиталей заключается в снижении вырождения за счет разделения d-орбиталей на разные энергии вокруг центра тяжести или барицентра нерасщепленных энергетических уровней. Способ и степень снятия пятикратного вырождения зависят от типа, положения и симметрии лигандов, окружающих переходный металл [13-14].

1.2 Классификация d-орбиталей

Пять d-орбиталей, которые встречаются в каждой оболочке с главным квантовым числом 3 или выше, обозначаются d_{xy} , d_{yz} , d_{x^2} , d_{x^2} - d_{y^2} и d_{z^2} , и каждая орбиталь имеет четыре доли в противоположных квадрантах. Это показано на рисунке 1.1. Пять d-орбиталей можно разделить на две группы на основе их углового распределения. Три из орбиталей, d_{xy} , d_{yz} и d_{xz} , имеют доли, выступающие между декартовыми осями.

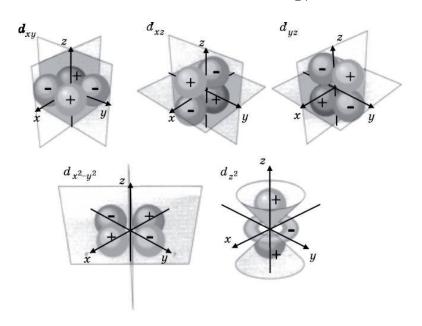


Рисунок 1.1. d-орбитали, которые встречаются в оболочке с главным квантовым числом 3 или выше, обозначаются d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} , d_{xz} , d_{zz} .

Эта группа обозначена t_{2g} : здесь t относится к трехкратному вырождению; индекс 2 указывает на то, что знак волновой функции не меняется при вращении вокруг осей, диагональных к декартовым осям; а индекс g снова указывает на то, что волновая функция не меняет знак при инверсии (gerade, четная). Две другие орбитали, $d_x^2 - y^2$ и d_z^2 , имеют лепестки, направленные вдоль декартовых осей. Они обозначаются e_g , где е обозначает двукратное вырождение. Орбиталь d_z^2 , по-видимому, имеет форму, отличную от остальных четырех. Однако эта разница только кажущаяся. d_z^2 -орбиталь представляет собой линейную комбинацию двух орбиталей $d_z^2 - x^2$ и $d_z^2 - y^2$, имеющих ту же форму, что и другие d-орбитали, но не независимых от них. Каждая из пяти d-орбиталей имеет симметричную (g) волновую функцию. Кроме того, знаки плюс и минус, связанные с орбиталями, показанными на рис. 1.1 относятся к математическим знакам волновых функций. Иногда для двух групп d-орбиталей используют альтернативное обозначение: d и d_y для e_g - и t_{2g} -орбиталей соответственно [14].

1.3 Параметр 10 Ор

В октаэдрическом координационном центре электростатическое поле, создаваемое шестью лигандами (представленными в виде точечных отрицательных зарядов и взаимодействующими с электроном вблизи центрального катиона), выражается потенциалом [14-15]

$$V_{oct} = \frac{6Z_L e}{R} + \frac{35Z_L e}{4R^5} (x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3r^4}{5})$$
 (2)

где (ZLe) — заряд лигандов, отстоящих на расстояние R от катиона, а x, y, z — полярные координаты электрона. Первый и наибольший член этого выражения (6ZLe/R) представляет собой постоянный потенциал, вносимый электронами аргонового остова. Этот член имеет решающее значение для термодинамических свойств соединения переходного металла и влияет на барицентр 3d-орбитальных энергетических уровней. Однако, поскольку член (6ZLe/R) сферически симметричен, он не участвует в расщеплении 3d-орбитальных энергетических уровней. Следовательно, им обычно пренебрегают в теории кристаллического поля (ТКП), поскольку он не имеет значения, когда учитываются различия в энергии.

Второе слагаемое в уравнении (2) может быть выражено через [15]

$$V_{oct}' = D(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3r^4}{5})$$
 (3)

где константа D определяется выражением

$$D = \frac{35Z_L e}{4R^5} \tag{4}$$

Потенциал V' $_{Oct}$, взаимодействующий с 3d-электронами на орбиталях t_{2g} и e_{g} , приводит к следующим выражениям для их соответствующих энергий [15]:

$$E(t_{2g}) = -4Dq \qquad (5)$$

И

$$E(e_g) = +6Dq \tag{6}$$

где

$$q = \frac{2e}{105} \int_0^\infty r_{3d}^2 (r) r^4 r^2 dr = \frac{2e \langle r^4 \rangle}{105}$$
 (7)

так что разность энергий между орбиталями t2g и eg равна

$$E(e_q) - E(t_{2g}) = 10 Dq$$
 (8)

что эквивалентно параметру расщепления кристаллического поля Δ .

В уравнении (7), <r $^4>$ — среднее значение четвертой степени радиального расстояния 3d-орбитали от ядра. Хотя точные оценки <r $^4>$ пока отсутствуют, предполагается, что его значение примерно постоянно для катионов близкой валентности в одном и том же переходном ряду. Объединив уравнения (3) и (6), произведение D и q равно ($Z_Le^2/6R^5$) <r $^4>$, так что

$$\Delta = 10 Dq = \frac{Z_L e^2}{6R^5} < r^4 > = \frac{Q < r^4 >}{R^5}$$
 (9)

где Q — константа.

Величину параметра расщепления кристаллического поля Δ или 10 Dq (в литературе встречаются оба варианта) можно оценить двумя независимыми методами [15]. Традиционный способ оценки d - по положению полос поглощения в спектрах видимой области соединений переходных металлов. Второй способ – анализ спектров люминесценции. Энергия, необходимая для возбуждения электрона с одной 3d-орбитали на другую 3d-орбиталь с более высокой энергией, соответствует излучению в видимой и ближней инфракрасной областях электромагнитного спектра. Поглощение видимого излучения такими внутриэлектронными переходами является наиболее распространенной причиной окраски соединений переходных металлов и минералов.

1.4 Симметрия

1.4.1 Расщепление в кристаллическом поле октаэдрической симметрии

Когда ион переходного металла находится в октаэдрической координации с шестью одинаковыми лигандами, расположенными вдоль декартовых осей, электроны на всех пяти 3d-орбиталях отталкиваются отрицательно заряженными анионами или диполярными лигандами, и

барицентр вырожденных уровней поднимается. Поскольку доли е $_{\rm g}$ -орбиталей направлены в сторону лигандов, электроны на этих двух орбиталях отталкиваются в большей степени, чем на трех $t_{2\rm g}$ -орбиталях, выступающих между лигандами. Это различие между орбиталями $e_{\rm g}$ и $t_{2\rm g}$ показано на рисунке 1.1 для $d_{\rm x}^2$ - $_{\rm y}^2$ и орбиталей в плоскости x-у. Следовательно, $e_{\rm g}$ -орбитали имеют повышенную энергию по сравнению с $t_{2\rm g}$ -орбиталями, что может быть представлено диаграммой энергетических уровней, как на рисунке 1.2. Энергетическое разделение между $t_{2\rm g}$ -и $e_{\rm g}$ -орбиталями, как было сказано выше, соответствует 10 Dq (или Δ_0 , где O – октаэдрическое поле) [14-15]. На рисунках 1.3 и 1.4 показаны ориентации лигандов и d-орбиталей иона переходного металла в октаэдрической координации и относительные энергии 3d-орбиталей переходного металла в октаэдрической координации.

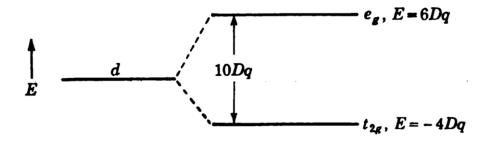


Рисунок 1.2. Диаграмма энергетических уровней, описываемых t_{2g}- и e_g-орбиталями.

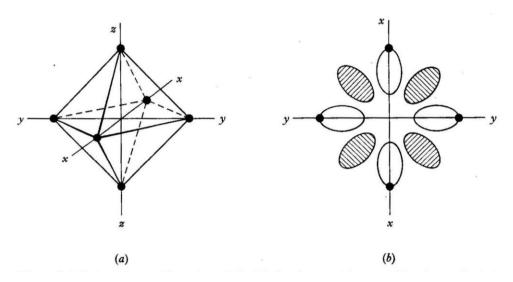


Рисунок 1.3. Ориентации лигандов и d-орбиталей иона переходного металла в октаэдрической координации. (а) Ориентация лигандов относительно декартовых осей; (б) плоскость x-у иона переходного металла в октаэдрическом кристаллическом поле. Орбиталь d_{xy} заштрихована; орбиталь d_{x2-y2} открыта; лиганды - черные кружки.

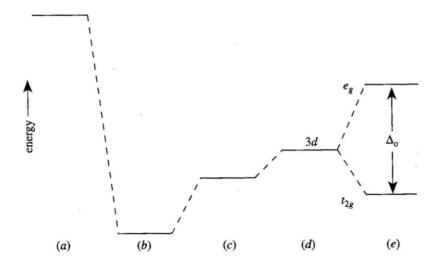


Рисунок 1.4. Относительные энергии 3d-орбиталей переходного металла в октаэдрической координации. (а) Энергетические уровни свободного катиона; b) электростатическое притяжение между катионом и анионами; (с) отталкивание между анионами и электронами на катионах, отличных от тех, что находятся на 3d-орбиталях; (d) отталкивание между анионами и 3d-электронами; e) расщепление 3d-орбитальных энергетических уровней в октаэдрическом кристаллическом поле.

В модели кристаллического поля предполагается, что расщепленные 3d-уровни орбитальной энергии подчиняются правилу «центра тяжести». В результате три t_{2g} -орбитали опущены на $0,4\Delta_0$ ниже, а две e_g -орбитали подняты на $0,6\Delta_0$ выше барицентра. Это следует из простого алгебраического рассуждения, что энергия шести электронов на трех t_{2g} -орбиталях компенсируется энергией четырех электронов на двух e_g -орбиталях. Таким образом, каждый электрон на t_{2g} -орбитали стабилизирует ион переходного металла на $0,4\Delta$, тогда как каждый электрон на e_g -орбитали снижает стабильность на $0,6\Delta$.

1.4.2 Тетраэдрическая симметрия

В структурах, содержащих тетраэдрические координационные центры, лиганды можно рассматривать как лежащие на чередующихся вершинах куба с ионом переходного металла в центре. Это расположение показано на рис. 1.5. У тетраэдра отсутствует центр симметрии, поэтому по номенклатуре теории групп две группы орбиталей обозначаются буквами t₂ (для орбиталей d_{xy}, d_{yz} и d_{zx}) и е (для орбиталей d_{x2-y2} и d_{z2}), нижний индекс g опущен. При

тетраэдрической координации электроны на t_2 -орбиталях теперь отталкиваются лигандами в большей степени, чем электроны на е-орбиталях. Это приводит к инверсии энергетических уровней относительно уровней иона переходного металла в октаэдрической координации [15]. Энергетическое разделение между t_2 - и е-орбитальными энергетическими уровнями обозначается тетраэдрическим параметром расщепления кристаллического поля Δ_t . Орбитали егруппы стабилизируются на $0.6\Delta_t$, а t_2 -орбитали дестабилизируются на $0.4\Delta_t$.

Геометрия октаэдрических и тетраэдрических координационных центров, показанная на рис. 1.5, позволяет предположить, что значение параметра расщепления тетраэдрического кристаллического поля Δ_t будет меньше октаэдрического параметра Δ_0 (или 10Dq) для каждого иона переходного металла. С помощью простых электростатических рассуждений и теории групп можно показать, что

$$\Delta_t = -\frac{4}{9}\Delta_0 \tag{10}$$

когда катионы, лиганды и расстояния металл-лиганд одинаковы в двух координациях. Значение отрицательного знака в уравнении (10) состоит в том, что относительная устойчивость двух групп d-орбиталей меняется на противоположную в двух координациях. Таким образом, орбитали d_{z2} и d_{x2-y2} менее стабильны в октаэдрической координации, но являются более стабильной группой в тетраэдрической координации по сравнению с орбиталями d_{xy2} , d_{yz} и d_{zx} .

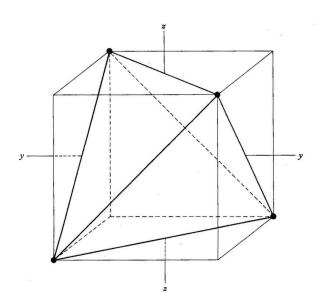


Рисунок 1.5. Расположение лигандов вокруг иона переходного металла в (а) тетраэдрической и кубической координации. В тетраэдрической координации лиганды можно рассматривать как лежащие в чередующихся вершинах куба. В кубической координации лиганды расположены на всех восьми вершинах.

1.5 Расчет значений уровней энергии

Основой для интерпретации химической связи, электронных спектров, магнитной восприимчивости и других свойств молекулярных соединений является расчет схем энергетических уровней с использованием квантовомеханической модели. Сюда входит расчет молекулярных орбиталей, электрон-электронное отталкивание и, если необходимо, спинорбитальное взаимодействие и взаимодействие с внешними полями.

Также необходим учет влияния ионов кристаллической решетки, основанный на расстоянии до исследуемого иона и их симметрии. В теории кристаллического поля состояние системы описывается гамильтонианом:

$$H = H_0 + H_{ee} + H_{cr} + H_{SO1} + H_{SO2}, (11)$$

 H_0 — взаимодействие примесного иона с ядром, H_{ee} — кулоновское взаимодействие электронов,

Оператор электростатического взаимодействия:

$$V_{ee} = e^2 \sum_{i>k} \frac{1}{|r_i - r_k|}$$
 (12)

е – заряд электрона

r - совокупность координат электронов.

 $H_{cr}\left(V_{C}\right) -$ взаимодействие примесного иона с ионами кристаллической решетки,

Потенциал кристаллического поля для кубического (тетраэдрического) окружения имеет вид:

$$H_{cr}(T_d) = \alpha' \sum_{i} (x_i^4 + y_i^4 + z_i^4 - \frac{3}{5} r_i^4)$$
 (13)

х, у, z – единичные векторы вдоль кубических осей

а - параметр

r - совокупность координат электронов.

H_{SO1} - спин-орбитальное взаимодействие первого порядка,

$$\widehat{H}_{SO} = \xi(r)(\vec{l}, \vec{s}) \tag{14}$$

$$\xi(r) = -\frac{e}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{\partial V(r)}{\partial r} \qquad (15)$$

V(r) - потенциал поля, в котором находится электрон

т - масса электрона

с - скорость света

r - совокупность координат электронов.

H_{SO2} - спин-орбитальное взаимодействие второго порядка. Ввиду сложности расчетов, связанных со спин-орбитальным взаимодействием второго порядка, и малости соответствующих поправок к энергии, в данной работе H_{SO2} учитывалась лишь качественно: анализировались лишь дополнительные расщепления уровней, которые связаны с данной поправкой.

В расчетах ab-initio, в которых обычно используется метод самосогласованного поля, молекулярные орбитали и электрон-электронное отталкивание рассчитываются одновременно, в результате чего получаются значения энергетических уровней (мультиплеты) и наборы орбиталей, которые, как правило, различны для каждого уровня. В большинстве полуэмпирических моделей энергии молекулярных орбит и отталкивания электронов рассчитываются отдельно. Основными современными методами исследования электронной структуры комплексов переходных элементов в основном и возбужденных состояниях являются преимущественно полуэмпирические методы, адаптированные к типу рассматриваемой молекулы (или кристалла). Аb initio расчеты рассматривают по большей части основное электронное состояние. Среди полуэмпирических методов прежде всего следует упомянуть теорию кристаллического поля.

В данном методе вычисляются только энергии орбиталей. Часть, связанная с электронэлектронным отталкиванием, необходимая для получения энергетических уровней (мультиплетов), оставлена на вторую часть расчета. Вначале рассчитывается отталкивание dэлектронов от центральных ионов и пренебрегаются поправки, возникающие из-за молекулярной симметрии, которая обязательно ниже сферической. Например, для иона с d-электронами необходимо рассчитать несколько интегралов межэлектронного отталкивания типа

$$\langle ac \left| \frac{1}{r_{12}} \right| bd \rangle$$
 (16)

а, b, c, d – радиальные части волновых функций (в атомных единицах), что приводит к равному числу различных параметров в полуэмпирической модели [15].

Число важных параметров резко сокращается, когда межэлектронная часть аппроксимируется предположением о наличии полной сферической симметрии с

использованием соответствующих интегралов, применимых для свободных ионов центральных металлов, поскольку элементы переходной группы при образовании химических связей в значительной степени сохраняют свои d-электроны, локализованные на центральном ионе. Поэтому для комплексных соединений можно использовать параметры, представляющие собой интегралы по радиальным волновым функциям сферической симметрии. В этом случае число параметров для d-электронных структур ограничено тремя, где используются либо параметры Слэтера-Кондона F^k (k=0,2,4) [15], либо параметры Рака A, B и C [16].

Учет электрон-электронного отталкивания в квантово-механических расчетах требует вычисления матричного элемента:

$$\langle ac \left| \frac{1}{r_{12}} \right| bd \rangle = \iint a^*(1)b(1)\frac{1}{r_{12}}c^*(2)d(2)d\tau_1 d\tau_2$$
 (17)

Для функций Слэтера интегрирование по угловым частям уравнения является простым и легко осуществимым. Решение радиальной части с помощью функций Слэтера $R_{nl}(r;Z^*)$ приводит к неисчезающим интегралам типа

$$F^{k} = \iint R_{a}^{2}(r_{1}, Z_{*}^{a}) \frac{r_{>}^{k}}{r_{>}^{k+1}} R_{c}^{2}(r_{2}, Z_{*}^{c}) r_{1}^{2} dr_{1} r_{2}^{2} dr_{2} \quad (18)$$

$$G^{k} = \iint R_{a}(r_{1}, Z_{*}^{a}) R_{c}(r_{2}, Z_{*}^{c}) \frac{r_{<}^{k}}{r_{>}^{k+1}} R_{a}(r_{2}, Z_{*}^{a}) R_{c}(r_{2}, Z_{*}^{c}) r_{1}^{2} dr_{1} r_{2}^{2} dr_{2} \quad (19)$$

$$F^{k}(nl; n'l') = e^{2} \int \frac{r_{<}^{k}}{r_{>}^{k+1}} R_{nl}^{2}(r_{1}) R_{nl'}^{2}(r_{2}) r_{1}^{2} dr_{1} r_{2}^{2} dr_{2} \quad (20)$$

 R_{nl} - радиальная часть волновой функции электрона в состоянии nl,

n - главное квантовое число,

1 - орбитальное квантовое число,

е - заряд электрона,

r< и r> - меньший и больший из модулей векторов r1 и r2

r - совокупность координат электронов.

где k=0, 2, 4, 6..., где r< (или r>) — меньшее (большее) расстояние r_1 или r_2 двух взаимодействующих электронов от атомного ядра [15-16], которое является нулем системы координат. Оба интеграла положительны [16], как и следовало ожидать из выражений, представляющих энергии электрон-электронного отталкивания. Когда речь идет об эквивалентных электронах внутри данной электронной конфигурации ($R_a=R_c$), два типа интегралов уравнения идентичны (при заданном k), т. е.

$$F^k \equiv G^k \tag{21}$$

Так обстоит дело, например, с атомной d-оболочкой; однако при более низкой симметрии, когда речь идет об электронах в молекулах, d-орбиталям разных конфигураций подоболочек следует приписывать разные эффективные заряды Z^* , например $Z^{*^{12}}$ и Z^{*^e} для кубической симметрии. Интегралы F^k в принципе можно вычислить по волновой функции с помощью

$$F^{k} = \int_{0}^{\infty} \left[\int_{0}^{r_{2}} R_{a}^{2}(r_{1}) \frac{r_{1}^{k}}{r_{2}^{k+1}} r_{1}^{2} dr_{1} + \int_{r_{2}}^{\infty} R_{a}^{2}(r_{1}) \frac{r_{2}^{k}}{r_{2}^{k+1}} r_{1}^{2} dr_{1} \right] R_{c}^{2}(r_{2}) r_{2}^{2} dr$$
 (22)

Однако поскольку для получения радиальных частей волновых функций требуются довольно сложные расчеты, прямое вычисление этих интегралов не проводится. Вместо этого они рассматриваются как параметры, которые определяются путем подгонки электронных спектров соединений. В полуэмпирических теориях интегралы по радиальным частям известны как параметры Слэтера-Кондона. Для получения более удобных числовых размеров были введены параметры F_k вместо F^k , которые для d-орбиталей преобразуются формулой

$$F_2 = \frac{1}{49}F^2$$
 (23)x $F_4 = \frac{1}{441}F^4$ (24)

Однако для исследования относительных величин интегралов и их изменений при варьировании радиальных частей, что является основным объектом настоящего исследования, приходится иметь дело с параметрами F^k . Другой набор параметров был введен Рака [16]:

$$B = \frac{9F^2 - 5F^4}{441} \quad (25)$$

$$C = \frac{5F^4}{63} \quad (26)$$

Поправки V_c находятся решением характеристического уравнения в теории возмущений.

$$\begin{bmatrix} V_{11} - E & \cdots & V_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ V_{n1} & \cdots & V_{nn} - E \end{bmatrix} = 0 \quad (27)$$

Диагональные элементы Vnn содержат коэффициенты B и C и также параметр расщепления кристаллическим полем Dq, определяющий расстояние между основным состоянием и первым возбужденным. При учете симметрии у данных параметров появляются определенные числовые коэффициенты.

$$D = \frac{35Ze^2}{4a^5} \qquad (28)$$

$$q = \frac{2}{105} \langle r^4 \rangle_{nd} \quad (29)$$
$$\langle r^m \rangle_{nd} = \int dr \, r^{2+m} |R_{nd}(r)|^2 \quad (30)$$

D зависит от точечных зарядов, а q отражает свойства электронов центрального атома. Физический смысл D легко понять, если Vc выразить в форме

$$V_c^0 = D\left(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4\right) + \cdots$$
 (31)

Величину Dq обычно рассматривают как полуэмпирический параметр, т. е. взятый из экспериментов.

Ранее исследователями предпринимались попытки найти оптимальные соотношения для параметров Рака В и С, чтобы сократить число параметров задачи. Танабе (1954) в своей работе [14] приводит расчеты для всех возможных ионов переходных металлов d¹-d¹0 в октаэдрическом поле и публикует соответствующие схемы, в дальнейшем получившие название диаграмм Танабе-Сугано (пример, рисунок 1.6).

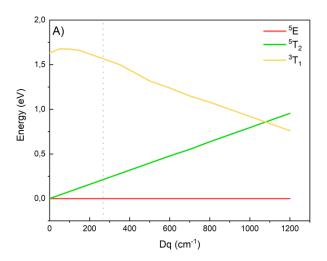


Рисунок 1.6. Схема расщепления энергетических уровней для Fe^{2+} в тетраэдрическом поле (диаграмма Танабе-Сугано). Сплошная вертикальная линия соответствует значению параметра расщепления кристаллическим полем $Dq=229~{\rm cm}^{-1}$ для иона Fe^{2+} в CdTe. В оригинальных диаграммах все величины в относительных единицах, так как используются отношения E/B для оси ординат и Dq/B для оси абсцисс.

Данные диаграммы учитывают параметр В и Dq, но не используется параметр C, который считается не важным, вследствие соотношения $C/B \sim 4.5$. Данное предположение было весьма удобным, однако применимым только для параметров свободных ионов. В дальнейших работах Шеффер и Йоргенсен [17] исследуют возможности нарушения данного соотношения и границы

его применимости для реальных материалов с учетом изменения величины значений параметров Рака В и С.

Значения В согласно трактовке Шеффера и Йоргенсена [17] в значительной степени определяются расстоянием между двумя разрешенными по спину полосами поглощения, но поскольку значения Dq больше волнового числа (энергии кванта) первой полосы поглощения примерно на параметр Рака C, соотношение C/B будет иметь некоторую неопределенность. Позднее Йоргенсен продолжит исследовать соотношение C/B и в своей работе [4] доказывает, что однозначное соотношение C/B=4 применимо только для двух нижних энергетических уровней, причем только для состояний с орбитальным квантовым числом l=2, но данное соотношение может применяться для приблизительных оценок. Лир сообщает о значениях C/B от 3,9 до 4,4 для свободного V(III), Cr(III), Co(II) и Ni(II) [18].

Шмидтке [16] проводит большое количество сравнений и анализа результатов экспериментов и расчётов параметров Рака В и С и приходит к выводу, что соотношение C/B=4 не может быть однозначно применимым в случае значительного расхождения соотношений B/B₀ и C/C₀. Также он подчеркивает, что невозможно заранее предсказать, каким образом будут соотноситься B/B₀ и C/C₀ и какое из этих соотношений будет большим. Но данное значение остается возможным для использования при приблизительных оценках.

В литературе имеются данные для комплексов с ионами с конфигурацией d⁵ [19], авторы проводят анализ имеющихся спектроскопических данных и сравнивают полученные соотношения С/В. Они подчеркивают, что для данных материалов С/В может превышать значения 5–6.

B целом, совокупность доступных экспериментальных данных и расчетов, позволяет утверждать, что соотношение C/B=4.5, постулированное в работах Танабэ и Сугано, может использоваться для приблизительных расчетов.

1.6 Нефелоксетический эффект

"Нефелоксетический" [Nephelauxetic (англ.) или Νεελαυξητ βκη греч.)] по-гречески означает расширяющееся облако. Этот термин был введен в 1962 г. Йоргенсеном [4, 17] для

описания расширения облака 3d-электронов, когда ион находится в кристаллической структуре. В свободном ионе металла электроны притягиваются к ядру, но в твердых телах они участвуют в связях с лигандами и оттягиваются от ядра. В результате электростатическое отталкивание между этими электронами слабее, и, следовательно, параметр межэлектронного отталкивания Рака В уменьшается.

Облака d-электронов расширяются, когда ион переходного металла становится центральным в координационном соединении, где он окружен различными другими неорганическими или органическими ионами или молекулами. Последствия внедрения d-оболочки матрицу, в принципе, двояки: перед уже упомянутым расширением d-орбиталей происходит расщепление вырожденных в свободных ионах d-уровней, более существенное для описание экспериментальных спектров.

На рисунке 1.7 приведен пример, показывающий важность учета нефелоксетического эффекта. Красные кривые описывают экспериментально полученный спектр ФЛ для ZnSe:Fe при гелиевых температурах (рассмотрен далее в работе). Серыми кривыми приведен спектр, который должен был бы наблюдаться без учета нефелоксетического эффекта и с использованием параметров для свободного иона. Как видно из рисунка 1.7, имеются значительные расхождения в положениях наблюдаемых люминесцентных полос, даже для нижнего перехода между основным и первым возбужденным состоянием.

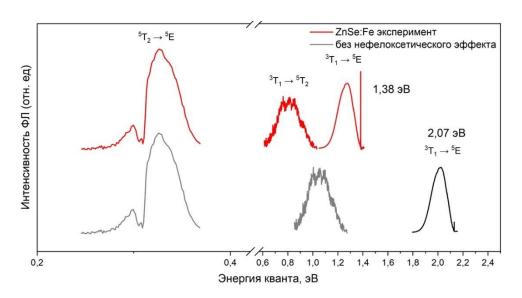


Рисунок 1.7. Сравнение экспериментального спектра ФЛ ZnSe:Fe (красные кривые) и возможного "теоретически" рассчитанного спектра без учета нефелоксетического эффекта (серые кривые).

Йоргенсен предложил простое и полезное феноменологическое описание этого эффекта [4]: $B = \beta B_0$, (1) где B_0 — параметр Рака свободного иона, а β — коэффициент пропорциональности, называемый нефелоксетическим параметром. Брик и др. [11] заметили, что

описание Йоргенсена имеет некоторые ограничения, в частности описание межэлектронного взаимодействия сводится к независимому параметру В в предположении, что параметр С Рака изменяется идентичным образом. Это неверно, поскольку параметры В и С имеют в значительной степени независимые значения и могут уменьшаться в различной степени из-за взаимодействия с кристаллической матрицей. Таким образом, была предложена расширенная форма нефелоксетического параметра, учитывающая оба параметра Рака, В и С, а именно [11]

$$\beta_1 = \sqrt{\left(\frac{B}{B_0}\right)^2 + \left(\frac{C}{C_0}\right)^2} \tag{32}$$

где С₀ — параметр Рака свободного иона.

Его качественная картина объясняется теорией кристаллического поля, первоначально предложенной Бете. В такой формулировке ТКП, известной как ее ионная модель и рассматривающей расщепление d-оболочки как чисто электростатический эффект, ТКП сталкивается с серьезной проблемой: параметры расщепления не могут быть правильно оценены. Хотя симметрия прекрасно воспроизводится даже этой упрощенной схемой, оказывается, что количественно ионная модель дает в лучшем случае 20% наблюдаемого расщепления, даже если лигандам приписываются нереально большие эффективные заряды. Это происходит из-за слишком упрощенного описания окружения ионов переходных металлов (лигандов). Поэтому неудивительно, что наиболее сильный удар по ТКП с (полу)количественной стороны нанесла спектроскопия в 30-х годах прошлого века. Спектроскопические эксперименты позволили ранжировать различные лиганды по величине индуцируемых ими кристаллических полей (параметр 10Dq) в так называемый спектрохимический ряд, имеющий следующий вид:

$$I^{\text{-}} < Br\text{-} < S^{2\text{-}} < N^{3\text{-}} < F^{\text{-}} < OH^{\text{-}} < Cl^{\text{-}} < \frac{1}{2} Ox^2\text{-} < O^{2\text{-}} < H_2O < SCN^{\text{-}} < NH3 < SO_3^{2\text{-}} < NO_2^{\text{-}} < CN^{\text{-}} < CO$$

Таким образом, для уточнения величины нефелоксетического эффекта требуется сочетание теоретических расчетов с экспериментальными данными, которые позволяют наиболее точно определить параметры Рака.

Помимо данной интерпретации в литературе упоминаются другие механизмы, определяющие и влияющие на нефелоксетический эффект. В ранних работах Йоргенсена [20] нефелоксетический эффект рассматривался как расширения «электронного облака» d-оболочки в сторону лигандов под воздействием кристаллического поля, определяемого симметрией окружения. Суть нефелоксетического эффекта объясняется «ковалентностью центрального поля» (эффект экранирования 4s-электронами и лигандами) и «ковалентностью, ограниченной

симметрией» (частично заполненные оболочки ионов переходных элементов расширяются в сторону лигандов). Также он приводит модель уширенной радиальной волновой функции (Хартри-Фока) для описания данного эффекта. В работе [21] расширение «электронного облака» объясняется (1) уменьшением эффективного заряда металла в результате отдачи электрона посредством образования химической связи, (2) эффектом «ковалентности» в результате перекрытия атомных орбиталей металла и лигандов. Обе тенденции приводят к уменьшению электростатического отталкивания электронов (параметров В и С).

Позже исследования природы нефелоксетического эффекта продолжились. В 1980 году выходит работа [22], посвященная попыткам теоретически обосновать в рамках модели псевдоатома и вычислить величину нефелоксетического эффекта, учитывая длину связи. В [23] рассматривается нефелоксетическая функция и связь нефелоксетического эффекта с поляризуемостью лигандов.

Данные предположения подтверждаются в работе [24], где приводится больше возможных механизмов, влияющих на величину нефелоксетического эффекта: ковалентность и поляризуемость связей, перекрытие волновых функций центрального иона и лигандов, координационное число для данного лиганда, валентность центрального иона, анизотропия связей, спиновое состояние центрального иона. Подробное теоретическое обоснование данных механизмов и в особенности поляризуемости приводится в [19].

Альтернативной идеей стали расчеты спин-поляризованной версии [25] в рамках теории функционала плотности (SP-DFT), в ходе которых учитывается количество электронов и спиновое число, влияющие на мультиплетность. Авторы утверждают, что хорошее согласие дает использование функций Фукуи, которые описывают тенденцию к формированию ковалентных связей и напрямую связаны с величиной нефелоксетического эффекта.

Наиболее популярной сейчас является эмпирическая модель Ма и Брика, основанная на анализе большого количества экспериментальных данных и взятая за основу в данной работе, см. (32). Помимо этого, в настоящее время появляются исследования, связывающие нефелоксетический эффект и длину связи [26], изучающие взаимосвязь величины нефелоксетического эффекта и ширины запрещенной зоны Eg [27], влияние величины нефелоксетического эффекта на время жизни возбужденных состояний [28]. В настоящее время данная тема является крайне востребованной и обсуждаемой, появляется большое количество публикаций, в том числе обзорных [29 – 31].

Глава 2. Описание экспериментов и образцов

Для части из рассмотренных в работе систем (ZnSe:V, CdTe:V, ZnTe:V,Fe) в литературе представлены спектроскопические данные, достаточные для определения параметров Рака. В то же время, для установления параметров Рака в системах ZnSe:Fe, CdTe:Fe, TiO2:V потребовалось проведение низкотемпературных оптических экспериментов. Описание использованных в этих экспериментах образцов и детали постановки экспериментов представлены в данной главе.

2.1 Образцы ZnSe:Fe

Исходные образцы поликристаллического ZnSe прямоугольной формы с размерами 10 × 3×2 мм были вырезаны из пластины крупноблочного материала с размерами зерен 200–300 мкм, полученного методом химического осаждения. Легирование полученных пластин железом проводилось методом термодиффузии, при этом на одну из боковых сторон 10 × 2 мм методом электронно-лучевого испарения была нанесена металлическая пленка Fe толщиной 1 мкм, которая после отжига в атмосферах Zn или Ar при температуре 1100°C в течение 27 ч была удалена. Распределение железа в плоскости измерений (перпендикулярно плоскости легирования) было известно по измерениям оптического пропускания на длине волны 2.8 мкм, соответствующей, одной из полос поглощения центров ZnSe:Fe²⁺. Максимальная концентрация легирующей примеси (в оптически активном состоянии) составляла $\sim 10^{19}$ см⁻³, оптимальную величину для лазерных устройств на ZnSe:Fe. Кроме того, при использованной схеме легирования имелась возможность проследить взаимодействие атомов железа с фоновыми примесями или дефектами при различной концентрации легирующей примеси. Измерения люминесценции проводились на гранях параллелепипедов, расположенных перпендикулярно к поверхности, на которую наносилась пленка железа. Вдоль данных граней наблюдался заметный градиент концентрации легирующего железа.

2.2 Образцы СdТе: Fe

Монокристалл CdTe лазерного качества, легированный железом, был выращен в ФИАН. Методика основана на парофазном переносе примесей в атмосфере Не в процессе свободного роста кристалла. Основными особенностями технологии является использование двух отдельных источников — поликристаллического материала II—IV и примеси, а также индивидуальный контроль скорости потока материалов II-IV и легирующей примеси. Исследованный кристалл был вырезан из були, выращенной в атмосфере Не при температуре 1250 К. Во время охлаждения печи буля отжигалась 24 часа при температуре 1080 К. Концентрация ионов железа составляла $4\cdot10^{18}$ см⁻³.

2.3 Образцы TiO₂:V

Исходные материалы представляли собой порошки анатазной фазы TiO₂, полученные с помощью жидкофазного метода (Evonik Degussa GmbH) и отличающиеся средним размером частиц. Измерения, выполненные с помощью электронной микроскопии, показали, что первый порошок (PD#1), в основном, состоит из частиц TiO₂ размером ~1-20 мкм, см. рис. 2.1А. Для большинства частиц наблюдались признаки огранки. Второй порошок (PD#2) состоял из наночастиц анатазной фазы размером ~10 нм, см. рис. 2.1В. Размер частиц был качественно подтвержден измерениями динамического рассеяния, см. рис. 2.1С (прямые измерения статистики распределения размеров с помощью электронного микроскопа затруднены из-за склонности частиц к слипанию). При проведении оптических исследований порошки были впрессованы в индиевые пластины. Содержание химических примесей в исследованных порошках определялось методом ICP-MS. Измерения проводили на масс-спектрометре высокого разрешения с ионизацией в индуктивно-связанной плазме Finnigan Element-2 (Thermo Scientific, США). В табл. 2.1 приведены средние значения концентраций химических элементов в обоих порошках. Из таблицы видно, что в каждом из порошков присутствуют следы переходных и редкоземельных элементов, но основной примесью является ванадий.

Элемент	EDX, at. % (nano TiO ₂)	EDX, at.% (micro TiO ₂)
As	4.9·10 ⁻⁴	0
V	0,06	0.15
Ca	9.1·10 ⁻⁴	0.12
Mo	9.9·10 ⁻⁶	$9.8 \cdot 10^{-5}$
Zr	8.7·10 ⁻⁴	$1.7 \cdot 10^{-3}$
Nb	$3.7 \cdot 10^{-3}$	$2.3 \cdot 10^{-3}$
Pt	3.9·10 ⁻⁵	$3.6 \cdot 10^{-4}$
Al	0.09	0.05
P	0.03	0.05
Si	0.05	0.08
S	0.12	$5.2 \cdot 10^{-3}$

Таблица 2.1. Результаты анализа состава изучаемых микро- и нанопорошков TiO₂ методом ICP-MS.

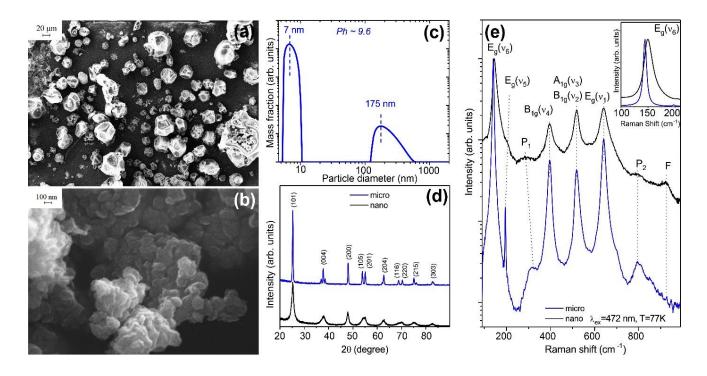


Рисунок 2.1. Структурные свойства порошков TiO_2 . Изображения, полученные с помощью электронного микроскопа для (а) микрофракции и (b) нанофракции. c) Распределение частиц нанопорошка в щелочной среде с Ph=9.6 измеренное с помощью динамического рассеяния света. d) Рентгеновские дифрактограммы с обозначением рефлексов тетрагональной фазы анатаза. (e) Спектры комбинационного рассеяния света, записанные при температуре 77 К. На вставке фрагмент спектров КРС в области $E_g(v_6)$ фононной моды.

Для оценки кристалличности изучаемых порошковых материалов мы использовали спектроскопию комбинационного рассеяния света и рентгеноструктурый анализ. На рентгеновских кривых качания для обоих порошков наблюдались только рефлексы фазы анатаза. Рентгеноструктурные исследования проводились на рентгеновском дифрактометре Panalytical Expert Pro MRD. Порошки помещались на малошумящую подложку монокристаллического кремния, и параметры прописанных дифрактограмм уточнялись методом Ритвельда в программе Panalytical Highscore. Для каждого из порошков регистрировались рефлексы только тетрагональной фазы анатаза, см. рис. 2.1D. В случае микропорошка параметры решетки $a=b=3.7781\pm0.0003$ Å, $c=9.4944\pm0.0003$ Å, для нанопорошка — $a=b=3.7990\pm0.0003$ Å, $c=9.4535\pm0.0003$ Å. Для микропорошка уширения рефлексов не регистрировалось, в то время как для нанопорошка рефлексы были заметно уширены. Измерения полуширины отдельных рефлексов

и аппроксимация рентгеновских кривых позволили оценить средний размер нанокристаллов, который составил $\sim 10 \pm 1$ нм.

Доминирующая роль фазы анатаза в PD#1 и PD#2 была также подтверждена измерениями спектров комбинационного рассеяния света; (Рисунок 2.2) однако было выявлено наличие рутиловой фазы на уровне нескольких десятых процента. Также с помощью рамановской спектроскопии и рентгеноструктурного анализа был подтвержден средний размер кристаллического зерна ~10 нм в PD#2.

Порошки PD#3 и PD#4 были получены отжигом PD#1 и PD#2 соответственно. Отжиг проводился в течение 20 минут в атмосфере аргона при температуре 1000°С. После отжига наблюдалось превращение порошков в рутил без следов фазы анатаза (Рисунок 2.3).

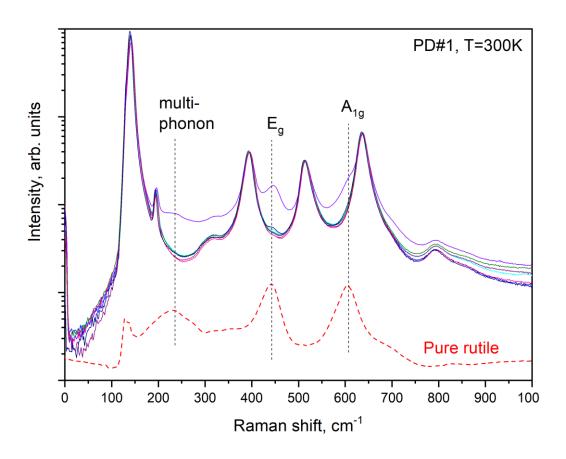


Рисунок 2.2. Обнаружение мелких включений рутила в PD#1 методом спектроскопии комбинационного рассеяния света. Все измерения проводились при 300 К с использованием возбуждения 532 нм. Фиолетовая кривая соответствует области ~ 2 мкм, в которой концентрация рутила составляет около нескольких процентов. Подобные участки встречались крайне редко как для порошков PD#1, так и для порошков PD#2. Типичная ситуация иллюстрируется другими сплошными кривыми на рисунке. При этом массовая доля рутила составляет порядка процента.

Пунктирная кривая внизу показывает спектры комбинационного рассеяния чистого рутила (деленные в ~100 раз).

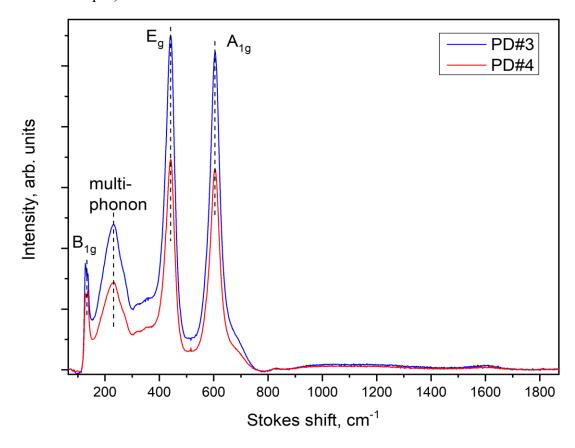


Рисунок 2.3. Спектры комбинационного рассеяния PD#3 (синяя кривая) и PD#4 (красная кривая), записанные при 300К с использованием возбуждения 532 нм. Все наблюдаемые линии соответствуют чистому рутилу. Это доказывает, что и PD#1, и PD#2 успешно превратились в рутил во время процедуры отжига.

2.4 Схемы экспериментальных установок

Измерения низкотемпературной фотолюминесценции (ФЛ) образцов проводились в широком спектральном диапазоне от 0,9 до 5,5 мкм (1.4–0.22 эВ). Для измерения спектров в ближнем ИК диапазоне до 1,1 мкм использовалась установка на основе монохроматора Acton (Princeton Instruments) с охлаждаемой кремниевой матрицей (рисунок 2.4). Для работы в области больших длин волн использовалась установка на основе модернизированного монохроматора ИКС-31, со сменными дифракционными решетками. (рисунок 2.5) В схеме регистрации использовались различные приемники, обеспечивающие максимальную чувствительность в своем диапазоне. В спектральной области 1–1.7 мкм для регистрации сигнала использовался

фотоэлектронный умножитель Hamamatsu H10330B-75, работающий в режиме счета фотонов. В диапазоне 1,1–2,4 мкм использовался охлаждаемый InGaAs фотодиод с трансимпедансным предусилителем (с охлаждаемым сопротивлением). В среднем инфракрасном диапазоне применялся охлаждаемый КРТ приемник МСТ D313. Для регистрации фотоотклика InGaAs фотодиода и КРТ приемника мы применяли синхронное детектирование, реализованное на основе синхронного детектора Princeton instruments SR 830 (рисунок 2.6). При измерении спектров возбуждения люминесценции (ВФЛ) в качестве источника возбуждения использовался решеточный монохроматор МДР с галогеновой лампой (рисунок 2.4).

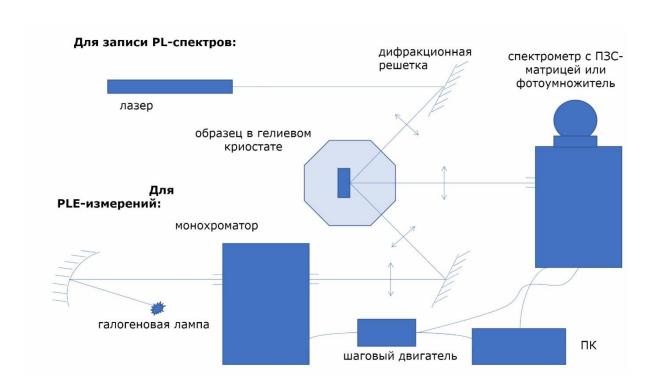


Рисунок 2.4. Схема установки для записи спектров ФЛ (PL) и возбуждения ФЛ (PLE).

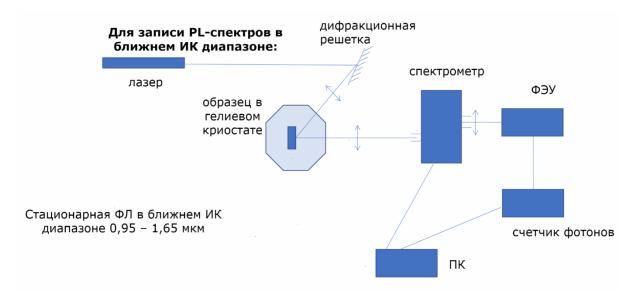


Рисунок 2.5. Схема установки для записи спектров ФЛ (PL) в ближнем ИК диапазоне.

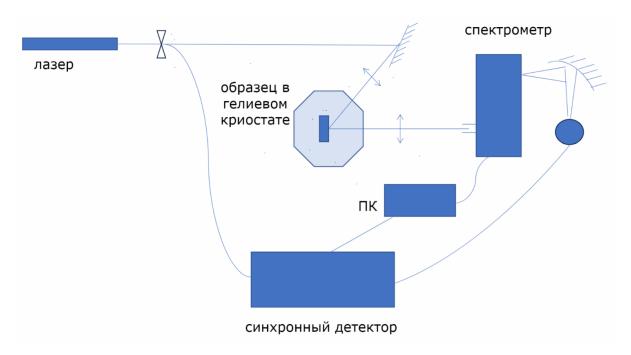


Рисунок 2.6. Схема установки для записи спектров ФЛ (PL) в среднем ИК диапазоне.

В кристаллах CdTe:Fe и ZnSe:Fe для возбуждения ФЛ переходов с уровня ${}^3T_1({}^3H)$ в ZnSe:Fe использовалась вторая гармоника твердотельного Nd:YAG лазера с длиной волны 532 нм. Такое возбуждение позволяет эффективно заселяет уровень 3T_1 (3H). Также при таком возбуждении заселенность уровня ${}^5T_2({}^5D)$ будет определяться переходом ${}^3T_1({}^3H) \rightarrow {}^5T_2({}^5D)$, а интенсивность ФЛ линии 5T_2 (5D) $\rightarrow {}^5E$ (5D) будет сравнительно невысокой. Поэтому для возбуждения ФЛ перехода 5T_2 (5D) $\rightarrow {}^5E$ (5D) эффективнее использовать лазер с энергией кванта

меньше энергии перехода 3 Т $_{1}({}^{3}$ H) \rightarrow 5 E (5 D). Мы использовали InGaAs полупроводниковый лазер с длиной волны возбуждения 995 нм и мощностью 200 мВт. Тот же лазер использовался для возбуждения ФЛ основного перехода в образце CdTe:Fe. Для возбуждения люминесценции с лежащих выше состояний использовался полупроводниковый InGaAl лазер с длиной волны излучения 660 нм. В данном лазере реализована возможность управления излучением при помощи внешнего сигнала. Это позволяет при помощи генератора импульсов реализовать импульсное возбуждение образца и, таким образом, измерять кинетику люминесценции (рисунок 2.7).

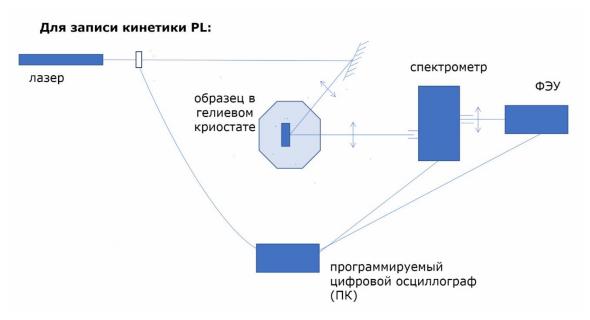


Рисунок 2.7. Схема установки для записи спектров затухания Φ Л (PL) с временным разрешением (кинетики).

Для управления полупроводниковым лазером 660 нм, мы использовали генератор импульсов Г5-72. В подавляющем большинстве случаев была выбрана длительность импульса – 200 мкс, частота следования импульсов – 480 Гц. Данный режим выбран для регистрации относительно долговременных спадов ФЛ, характерных для внутрицентровых переходов. Ширина фронта импульса не превышала 100 нс, что вполне достаточно для измерения сравнительно медленной кинетики люминесценции Fe²⁺ при гелиевых температурах.

Для измерений спектров комбинационного рассеяния света (КРС) использовался портативный раман-спектрометр "Инспектр" R532 в составе микроскопа "Olympus CX-41". Лазерный пучок (длина волны 532 нм) заводился в конфокальный оптический микроскоп ("Olympus CX-41") и фокусировался с помощью объективов на образец, помещенный на регулируемом столике. Рамановское излучение регистрировалось матрицей на основе прибора с зарядовой связью. Спектрограф обеспечивал запись спектров КРС в диапазоне 150–4000 см⁻¹ при спектральном разрешении 4 см⁻¹.

Глава 3. Ионы Fe^{2+}

3.1 Свойства ионов железа в ZnSe

3.1.1 Оптические свойства ионов железа в ZnSe (обзор)

В лазерных системах на основе кристаллической матрицы ZnSe участвуют изолированные центры Fe, располагающиеся в катионных узлах решетки с зарядовым состоянием Fe^{2+} , нейтральные по отношению к решетке. По данным электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), в образцах ZnSe: Fe присутствуют также центры Fe^{3+} [32-35], причем центры Fe^{2+} и Fe^{3+} могут присутствовать в одном кристалле одновременно [34] (рисунок 3.1). Согласно данным работам, ион железа изолирован и находится в полной тетраэдрической симметрии лигандов.

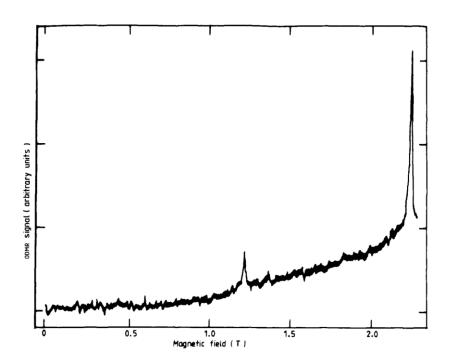


Рисунок 3.1. ОДМР спектр ZnSe при 1,7 К при возбуждении Ar с длиной волны 473 нм.[33]

В литературе широко известен нижний переход ${}^5{\rm T}_2$ (${}^5{\rm D}$) \to ${}^5{\rm E}$ (${}^5{\rm D}$) и его тонкая структура [36]. Теория групп предсказывает, что 25-кратный уровень вырожденного основного состояния ${}^5{\rm D}$ расщепляется тетраэдрическим кристаллическим полем с образованием 15-кратного

вырожденного уровня 5 Т2 и 10-кратного вырожденного уровня 5 Е [36]. Для ионов Fe^{2+} уровень 5 Т2 по энергии выше, чем уровень 5 Е и это расстояние равняется параметру расщепления кристаллическим полем $10Dq \approx 3000$ см ${}^{-1}$ [37]. Лоу и Вегер [38] показали, что уровень 5 Т2 эквивалентен уровню 3 D и расщепляется на три подуровня с J' = 3, J' = 2 и J' = 1 (они обозначены Γ_1 , Γ_2 и Γ_3 соответственно в обозначениях Бете [39]) под влиянием спин-орбитального взаимодействия первого порядка. Эти уровни дополнительно расщепляются при учете спин-орбитального взаимодействия второго порядка. Уровень Γ_1 расщепляется на три подуровня: Γ_1 , Γ_4 и Γ_5 . Уровень Γ_2 расщепляется на два подуровня: Γ_3 и Γ_4 . Уровень Γ_3 трансформируется в другой единственный уровень Γ_5 . Уровни Γ_1 , Γ_4 , Γ_5 , Γ_3 , Γ_4 и Γ_5 имеют вырождение 1, 3, 3, 2, 3 и 3 соответственно. Лоу и Вегер показали, что уровень 5 Е не расщепляется спин-орбитальным взаимодействием первого порядка, а при учете второго порядка расщепляется на пять подуровней Γ_2 , Γ_5 , Γ_3 , Γ_4 и Γ_1 со степенями вырождения 1, 3, 2, 3 и 1, соответственно [40] расширили теорию Лоу и Вегера, выполнив расчеты в рамках теории возмущений для взаимодействия спин-орбита:

$$E_{\Gamma_{1}} = \Delta - 2\lambda + 24 \frac{\lambda^{2}}{\Delta} (1 - 2\sigma - 20\sigma^{2})$$

$$E_{\Gamma_{\prime_{4}}} = \Delta - 2\lambda + 12 \frac{\lambda^{2}}{\Delta} (1 - 20\sigma^{2})$$

$$E_{\Gamma_{\prime_{5}}} = \Delta - 2\lambda + \frac{12}{5} \frac{\lambda^{2}}{\Delta} (1 - \frac{32}{25}\sigma - \frac{4442}{625}\sigma^{2})$$

$$E_{\Gamma_{3}} = \Delta + \lambda + 12 \frac{\lambda^{2}}{\Delta} (1 + \sigma - 11\sigma^{2})$$

$$E_{\Gamma_{4}} = \Delta + \lambda + 6 \frac{\lambda^{2}}{\Delta} (1 - 3\sigma - 5\sigma^{2})$$

$$E_{\Gamma_{5}} = \Delta + 3\lambda + \frac{18}{5} \frac{\lambda^{2}}{\Delta} (1 - \frac{63}{25}\sigma - \frac{4003}{625}\sigma^{2})$$

$$E_{\gamma_{1}} = 0$$

$$E_{\gamma_{5}} = -6\frac{\lambda^{2}}{\Delta}(1 + \sigma + \sigma^{2})$$

$$E_{\gamma_{3}} = -12\frac{\lambda^{2}}{\Delta}(1 + \sigma - 11\sigma^{2})$$

$$E_{\gamma_{4}} = -18\frac{\lambda^{2}}{\Delta}(1 - \sigma - 15\sigma^{2})$$

$$E_{\gamma_{1}} = -24\frac{\lambda^{2}}{\Delta}(1 - 2\sigma - 20\sigma^{2})$$
(33)

с $\Delta=10$ Dq и λ в виде параметров и с $\sigma=|\lambda|$ / Δ . Используется обозначение со штрихом для повторяющихся уровней в терме ${}^5\mathrm{T}_2$ и строчные буквы γ для уровней ${}^5\mathrm{E}$. Из значений выражений для собственных значений системы составлена диаграмма уровней энергии, как видно на рис. 3.2.

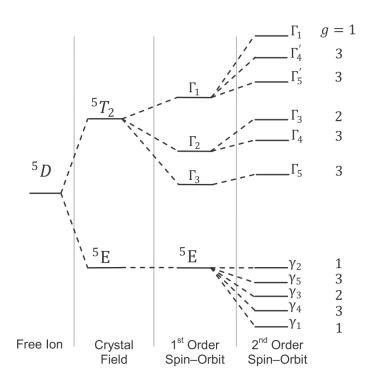


Рисунок 3.2. Диаграмма уровней энергии иона Fe^{2+} в тетраэдрическом поле с учетом спинорбитального взаимодействия. G - вырождение уровня [36].

Из измеренных спектров определены значения для Δ , λ , σ , Q и W (Δ = 2852.2 см⁻¹, λ = - 101.17 см⁻¹, Q = 0.3784, W = 0.6617, и σ = 0.0359). Вычислены следующие назначения для энергий перехода, соответствующих линиям бесфононного перехода в спектре поглощения 10,5 К:

E Γ₅ - E
$$\gamma_1$$
 = 2737 cm⁻¹
E Γ₅ - E γ_4 = 2721 cm⁻¹
E Γ₅ - E γ_3 = 2709 cm⁻¹
E Γ₅ - E γ_5 = 2691 cm⁻¹
E Γ₄' - E γ_4 = 2929 cm⁻¹
E Γ₅' - E γ_1 = 2912 cm⁻¹

На рис. 3.3 показан спектр низкотемпературной ФЛ образца при 5 К.

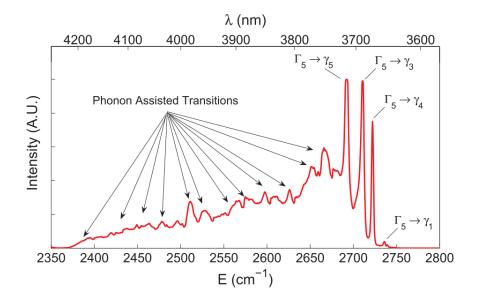


Рисунок 3.3. Спектр низкотемпературной ФЛ ZnSe:Fe при 5 K [36].

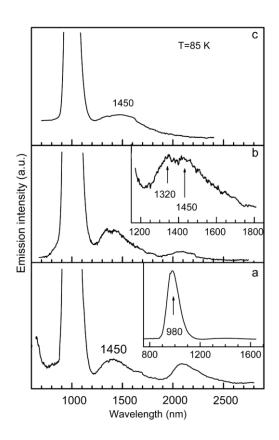


Рисунок 3.4. Спектр ФЛ ZnSe:Fe, легированного в процессе роста. Концентрации железа: a) 0.03, b) 0.15, c) 0.3. T = 85 K [34]

Интенсивная линия при 980 нм с полушириной \sim 90 нм в ZnSe (и в близком по свойствам ZnS) известна еще по публикациям 1980-х годов, где ее связывали с внутрицентровыми излучательными переходами Fe^{2+} на подрешетке цинка между уровнями с различными значениями спина ${}^3T_1 \rightarrow {}^5E$ [41]. Линия при 1400 нм наблюдалась в немногих работах (см., например, [33,41]), где предположительно была отнесена к переходам ${}^3T_1 \rightarrow {}^5T_2$ на тех же центрах (рисунок 3.4, 3.5, 3.6).

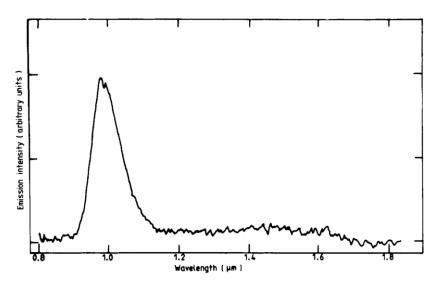


Рисунок 3.5. Спектр ОДМР в ИК-люминесценции на частоте 35 ГГц, Т - 1,7 К.[33]

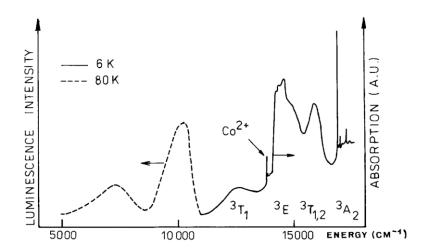


Рисунок 3.6. Спектры ФЛ и поглощения ZnSe:Fe при 77K [34]

Необходимо иметь в виду, что для соединений II–VI в оптических спектрах внутрицентровых электронных переходов элементов группы железа слабые бесфононные линии

наблюдаются, как правило, лишь до температур ~ 20 K, так что при азотных температурах в спектрах остаются лишь интенсивные полосы фононных крыльев.

Выводы

Комплексы ZnSe: Fe достаточно хорошо изучены к настоящему моменту, но особое внимание было уделено только нижнему переходу между первым возбужденным и основным состоянием и его тонкой структуре ${}^5\text{T}_2 \rightarrow {}^5\text{E}$. Также обсуждался переход ${}^3\text{T}_1 \rightarrow {}^5\text{E}$, тем не менее его детального изучения проведено не было. В частности, не был зарегистрирован бесфононный переход и было не установлено, является ли полоса в районе 1 мкм вибронной полосой, фононными повторениями или неоднородно уширенным бесфононным переходом. Данные о переходах с более высоко лежащих уровней отсутствуют, хотя они представляют особый интерес, так как позволяют оценить перестройку параметров В, С для высоковозбужденных состояний. Также, эти переходы попадают в видимый/ближний ИК диапазон, что удобно с точки зрения характеризации активных сред ZnSe:Fe с помощью сравнительно простых методов микроскопии и спектроскопии.

3.1.2 Экспериментальное обнаружение бесфононного перехода $^3T_1\ (^3H) \to {}^5E(^5D)$ для ZnSe: Fe

В данном разделе будут рассмотрены результаты экспериментов по измерению спектров люминесценции ZnSe:Fe, с целью определить спектральное положение бесфононного перехода 3T_1 (3H) \rightarrow 5E (5D) и исследовать тонкую структуру состояния 3T_1 (3H).

Рисунок 3.7 иллюстрирует типичный спектр низкотемпературной (5 K) люминесценции исследуемых образцов, записанный в диапазоне ~ 0.8 –1.4 эВ. В отличие от спектра из работы [33], в нем отчетливо видна узкая линия 1.383 эВ. Полуширина этой линии около 0.2 мэВ, что в 2 раза меньше тепловой энергии при температуре 5 K. Наблюдаемая картина излучения характерна для примесей переходных металлов. Это позволяет предположить, что линия 1.383 эВ является бесфононной линией перехода 3 T₁ (3 H) $\rightarrow ^5$ E(5 D). На вставке рис. 3.7 отчетливо видны 3 линии излучения — 1.3794, 1.383 и, более слабая, 1.3867 эВ. Для подтверждения общей природы узких линий и широкой полосы в районе 1.26 эВ были произведены измерения спектров возбуждения люминесценции. Как видно из рис. 3.8, спектры возбуждения люминесценции для фрагментов широкой полосы и узких линий имеют одинаковые особенности, что доказывает их принадлежность к одному излучающему центру.

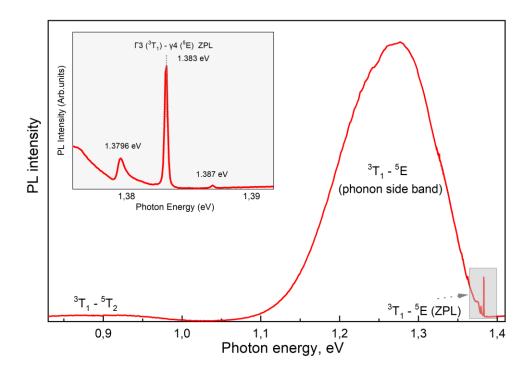


Рисунок 3.7. Спектр низкотемпературной фотолюминесценции ZnSe:Fe при температуре 5 K. На вставке приведена область с узким бесфононным переходом вблизи 1,383 эВ.

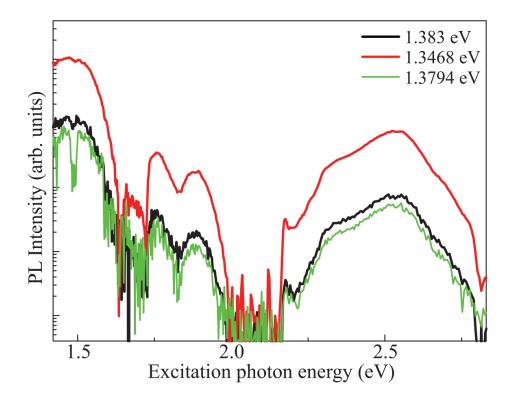


Рисунок 3.8. Спектр возбуждения ФЛ ZnSe:Fe в спектральных диапазонах: 1.3828–1.3842 эВ (черная кривая) – основная бесфононная линия; 1.3462–1.3475 эВ (красная кривая) – интервал на линии фононного повторения; 1.3788–1.38 эВ (зеленая кривая) – другая бесфононная линия. Температура 5 К.

Следующим шагом является оценка взаимодействия излучающего ответственного за яркую линию 1.383 эВ, с решеткой ZnSe матрицы. Для этого спектр был скорректирован (была вычтена плавная огибающая, соответствующая широкой полосе), после чего полученную кривую сравнили с графиком плотности фононных состояний (PDOS) из работы [42]. Нулевая энергия PDOS соответствует линии 1.383 эВ на рис. 3.9. Из рисунка 3.9 видно, что подавляющее большинство пиков, наблюдаемых в спектре, коррелирует с экстремумами PDOS ZnSe. Линии 1.374 и 1.372 эВ соответствуют поперечным акустическим фононам на границе зоны Бриллюэна. Продольные акустические фононы с квазиимпульсом вблизи L точки зоны Бриллюэна формируют пик в районе 1.363 эВ. Дублет 1.355 и 1.357 эВ возникает за счет взаимодействия излучающего состояния с продольным и поперечным оптическим фононом соответственно. Таким образом, данные на рис. 3.9 доказывают, что линия 1.383 эВ является бесфононным переходом. Отметим, что характер взаимодействия состояния с фононами матрицы типичен для внутрицентровых переходов. При этом линия 1.3794 эВ не является фононным повторением линии 1.383 эВ.

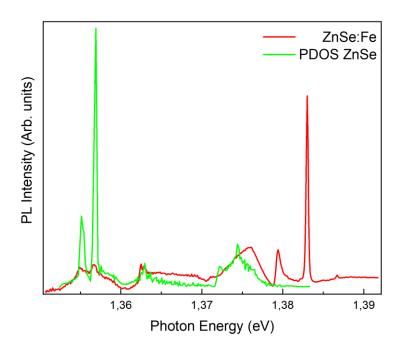


Рисунок 3.9. Плотность фононных состояний для ZnSe (зеленая кривая) и скорректированный спектр низкотемпературной фотолюминесценции ZnSe:Fe при 5 K (красная кривая).

Таким образом, были обнаружены две узкие бесфононные линии излучения, относящихся к переходу с 3 Т $_{1}$ (3 Н) на 5 Е (5 D). Для того, чтобы их идентифицировать, рассмотрим структуру

нижних уровней Fe^{2+} . Железо имеет конфигурацию (d^6), основным уровнем которого является 5 D, первым возбужденным - 3 H. На подрешетке цинка примесь находится в тетраэдрическом поле, которое вызывает расщепление исходных уровней. При учете только электрического поля основное состояние 5 D расщепляется на два терма 5 E и 5 T₂, а возбужденный терм расщепляется на три уровня 3 H \rightarrow 3 T₁, 3 E, 3 T₂. С учетом спин-орбитального взаимодействия получается картина уровней, представленная на рис. 3.10.

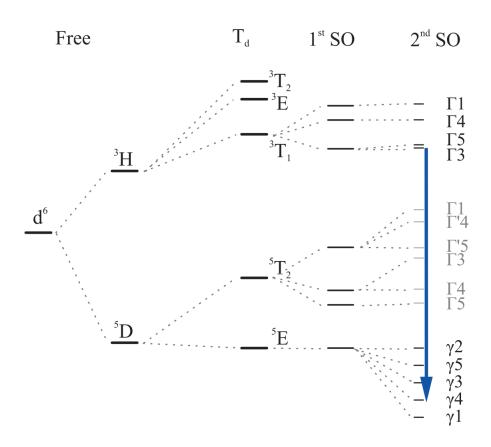


Рисунок 3.10. Схема расщепления нижних уровней иона Fe^{2+} в кристаллическом поле тетраэдрической (T_d) симметрии с учетом первого (1st SO) и второго (2nd SO) порядков спинорбитального взаимодействия. Стрелкой указан самый интенсивный в люминесценции переход

Для дальнейшего анализа воспользуемся соображениями симметрии. Как известно, дипольные переходы в кристаллах определяются матричным элементом оператора импульса электрона, который в кристаллах цинковой обманки принадлежит неприводимому представлению Γ_4 . Поэтому разрешенными для Γ_3 будут: $\Gamma_4 \times \Gamma_3 = \Gamma_4 + \Gamma_5$, переходы на уровни γ_4 (5 E) и γ_5 (5 E). Если нижайшим подуровнем 3 T₁ будет Γ_1 , Γ_4 или Γ_5 то число компонент у перехода будет отличным от двух. Это позволяет предположить, что линия 1.383 эВ соответствует переходу Γ_3 (3 T₁) $\rightarrow \gamma_4$ (5 E). А линия 1.3794 эВ — переходу Γ_3 (3 T₁) $\rightarrow \gamma_5$ (5 E). Что же касается линии 1.3867 эВ, то можно предположить, что она является переходом из одного из возбужденных состояний терма 3 T₁ (3 H). Был проведен анализ тонкой структуры для 3 T₁ (3 H)

уровня, учитывающий спин-орбитальное взаимодействие 1-го и 2-го порядков. Из данного анализа следует, что расщепление между основным (Γ_5) и первым возбужденным (Γ_3) состоянием должно быть порядка нескольких мэВ, в то время как 2-е возбужденное состояние (Γ_4) смещено относительно первого на величину более 10 мэВ.

Это означает, что для описания тонкой структуры спектра в области 1.37-1.39 эВ достаточно учитывать только два нижних подуровня Γ_3 и Γ_5 . Разрешенными для Γ_5 будут $\Gamma_4 \times \Gamma_5 = \Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$, переходы на уровни γ_1 (5 E), γ_3 (5 E), γ_4 (5 E) и γ_5 (5 E). При повышении температуры можно ожидать увеличения интенсивности линии 1.3867 эВ за счет температурного заселения. Для подтверждения этой гипотезы были проведены измерения спектров ФЛ при повышенной температуре. На рисунке 3.11 приведены фрагменты спектров излучения, записанных при температурах 5, 10 и 25 K.

Как видно из этих данных, в области бесфононных переходов наблюдается достаточно сложная тонкая структура, которая, тем не менее, полностью согласуется с предположениями, высказанными выше. Основные бесфононные линии Γ_3 (${}^3\Gamma_1$) $\rightarrow \gamma_4$ (5E) приведены в масштабе х0.16 (10 K) и х0.12 (5 K). При повышении температуры наблюдается увеличение сигнала люминесценции с участием Γ_5 (${}^3\Gamma_1$), связанное с увеличением его заселенности. Увеличение сигнала люминесценции, в частности, проявляется в увеличении интенсивности наиболее коротковолновой компоненты Γ_5 (${}^3\Gamma_1$) $\rightarrow \gamma_1$ (5E) и двух пиков меньшей интенсивности. Расстояние между этими пиками прекрасно согласуется с тонкой структурой состояния (5E), восстановленной экспериментально на основе анализа спектров поглощения в среднем ИК диапазоне [43]. При этом еще один пик, соответствующий переходу Γ_5 (${}^3\Gamma_1$) $\rightarrow \gamma_3$ (5E), попадает на "плечо" линии Γ_3 (${}^3\Gamma_1$) $\rightarrow \gamma_4$ (5E). В спектре можно увидеть некоторые изменения коротковолнового плеча этой линии при увеличении температуры. Эти изменения мы аппроксимировали зеленой пунктирной кривой (рисунок 3.11). Как видно из рисунка 3.11, максимум интенсивности основной линии при температуре 25 К примерно в 20 раз меньше, чем при температуре 5 К. При температуре 30 К, линия спадает до уровня шума.

Для переходов из нижнего (Γ_3) подуровня наблюдается только две компоненты, сдвиг между которыми составляет 3.6 мэВ. Данное наблюдение также находится в прекрасном согласии с результатами [43]. В то же время полученные экспериментальные данные позволяют определить расщепление между подуровнями Γ_5 ($^3\Gamma_1$) и Γ_3 ($^3\Gamma_1$) возбужденного состояния, которое составляет 1.8 мэВ. Из анализа представленных на рис. 3.11 спектров следует, что исследование бесфононных переходов в районе 1.37–1.39 эВ позволяет охарактеризовать тонкую структуру $^5E(^5D)$ состояния, не прибегая к измерениям в среднем ИК диапазоне.

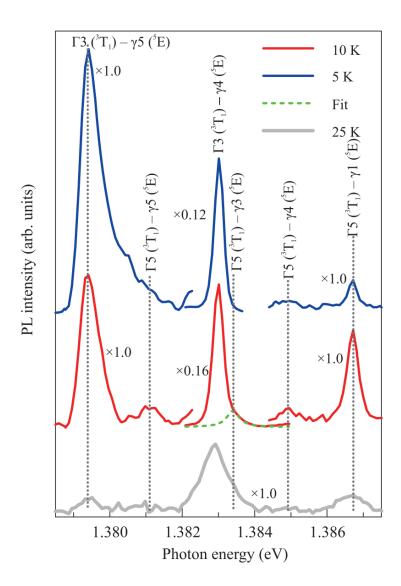


Рисунок 3.11. Участок спектра низкотемпературной ФЛ ZnSe:Fe 5 K (синяя кривая), 10 K (красная кривая) и 25 K (серая кривая). По центру приведены бесфононные пики в масштабе х0.16 (10 K) и х0.12 (5 K). При вычитании зеленым цветом выделена кривая, соответствующая дополнительному пику, возникающему на крыле более интенсивной линии при повышении температуры.

Из рисунка 3.9 видно, что вклад фононных повторений с участием фононов матрицы ZnSe в излучение не сильно превышает вклад бесфононных линий. А из рисунка 3.7 видно, что суммарный вклад бесфононных компонент составляет менее 0.1 % общей интенсивности излучения перехода 3 T₁ (3H) \rightarrow 5 E(5 D).

Обычно появление широкой полосы в спектре излучения при низких температурах возникает из-за существенной роли взаимодействия излучающего состояния с фононами. При этом разделяют два сценария. Первый — сильная связь между электронной и фононной подсистемами, при которой теряется адиабатичность перехода. Как следствие, узкие линии

бесфононных переходов в этом случае должны исчезать. Данный сценарий следует исключить из рассмотрения, так как в спектрах излучения на рис. 3.11 регистрируется 6 спектрально узких компонент. Как сказано выше, именно такого количества компонент следует ожидать исходя из правил отбора. Это означает, что роль неадиабатических эффектов не может быть существенной в данном случае.

При несущественной роли эффектов неадиабатичности возможен и второй сценарий, при котором узкие пики бесфононных переходов сохраняются, но сопровождаются сравнительно интенсивными фононными повторениями, включая многофононные. Наличие фононных повторений с участием ZnSe матрицы следует из рис. 3.9. Тем не менее, интенсивность данных фононных повторений сравнительно невелика. Это означает, что наиболее вероятной причиной появления широкой полосы в районе 1.26 эВ является взаимодействие излучающего состояния с локальными фононными модами.

При такой интерпретации естественное объяснение находит и аномально высокая интенсивность полосы 1.26 эВ. При учете только штарковского расщепления в тетраэдрическом поле переход 3 Т $_{1}$ (3 H) \rightarrow 5 E(5 D) запрещен правилами отбора.

Возмущения, такие как спин-орбитальное взаимодействие 1-го и 2-го порядков, являются сравнительно слабыми, поэтому интенсивность разрешенных (бесфононных) переходов между компонентами 3T_1 (3H) \rightarrow 5E (5D) оказывается небольшой. В то же время, смещение иона железа из тетраэдрической координации должно приводить к понижению симметрии центра и снятию запрета для перехода между штарковскими компонентами. Это означает, что излучательные переходы с участием локальных фононных мод иона Fe^{2+} должны иметь сравнительно высокую интенсивность.

С точки зрения исследования нефелоксетического эффекта совокупность представленных экспериментальных данных важна тем, что удается с точностью порядка 1 мэВ определить положение бесфононного перехода и исключить вибронную интерпретацию полосы в районе 1мкм. В последнем случае получение сравнительно точных значений параметров Рака было бы осложнено.

3.1.3 Нефелоксетический эффект в ZnSe:Fe

Определённая в разделе 3.1.2 энергия бесфононного перехода позволяет сравнительно точно рассчитать значения параметров Рака B, C (по положению перехода ${}^{3}T_{1}$ (${}^{3}H$) \rightarrow ${}^{5}E({}^{5}D)$). На

рисунке 3.12 приведен разброс допустимых значений параметров В и С для нашей задачи, которые дают энергетический сдвиг между ${}^5{\rm E}({}^5{\rm D})$ и ${}^3{\rm T}_1(3{\rm H})\sim 1.383$ эВ. Как видно, диапазон подходящих пар значений: В = 590 - 783 см ${}^{-1}$, С = 2550 - 2800 см ${}^{-1}$. Данные значения были выбраны в соответствии с правилом (закономерностью) соотношения С/В = 4.5. Кроме того, для ионов группы железа ожидается более существенное уменьшение параметра В, чем параметра С, по отношению к значениям для свободного иона. Следовательно, наиболее оптимальными параметрами можно выбрать В = 600 см ${}^{-1}$ (±15) и С = 2733 см ${}^{-1}$ (±18).

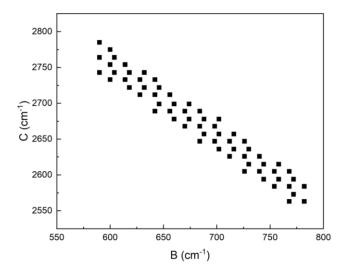


Рисунок 3.12. Диапазон значений параметров В и С, при которых получается искомое значение 1.383 эВ для уровня $^{3}\text{T}_{1}$.

Поправки, учитывающие спин-орбитальное взаимодействие первого порядка (1st SO), рассчитывались согласно работе [15], значение константы спин-орбитального взаимодействия λ = - 100 см⁻¹. Результаты приведены в таблице 3.1. В первом порядке терм ⁵E не претерпевает изменений. Терм ³T₁ расщепляется на три уровня, которые дают поправки к энергетическим значениям: -2 λ , - λ , +2 λ .

Энергия (эВ)	Положение относительно ${}^{3}\Gamma_{1}$
	(Be)
1 st SO	
1.4081665	+ 0.025
1.3957685	+0.012
1.3709725	-0.012

Таблица 3.1. Значения энергии для расщепленных уровней при учете спин-орбитального взаимодействия первого порядка.

Два верхних терма лежат существенно выше по энергии, чем наблюдаемые нами линии тонкой структуры в низкотемпературных спектрах люминесценции. Таким образом, как уже отмечалось выше, при анализе экспериментальных данных следует учитывать только нижний подуровень, соответствующий расшеплению 3 Т $_{1}$ спин-орбитальным взаимодействием 1-го порядка. Спин-орбитальное взаимодействие 2-го порядка дополнительно расщепляет данный подуровень на две компоненты, энергетический сдвиг между которыми порядка нескольких мэВ. Два данных подуровня, соответствующих неприводимым представлениям Γ_{3} и Γ_{5} , мы рассматривали при отождествлении тонкой структуры бесфононных переходов (рис. 3.11). Отметим, что учет в расчетах спин-орбитального взаимодействия не приводит к существенным поправкам, поэтому в дальнейшем мы его не учитывали.

В свою очередь, значения параметров В, С позволяют оценить величину нефелоксетического эффекта

$$\beta_1 = \sqrt{(\frac{B}{B_0})^2 + (\frac{C}{C_0})^2} = 0.941$$
 при B_0 и C_0 из [14],

 $\beta_1 = \sqrt{(\frac{B}{B_0})^2 + (\frac{C}{C_0})^2} = 0.789 \ (\pm 0.04))$ при новых уточненных значениях B_0 и C_0 , полученных в данной работе [глава 5],

характеризующего расплывание волновой функции в ионе [10, 11].

Величина, полученная исходя из спектрального положения бесфононного перехода 3T_1 (3H) \to ${}^5E({}^5D)$, измеренного в данной работе, оказалась, таким образом, существенно выше, чем значение $\beta \sim 0.6$, известное в литературе. Это означает, что роль нефелоксетического эффекта для иона Fe^{2+} в ZnSe сравнительно невелика.

3.1.4 Высоко лежащие уровни в ZnSe:Fe

В дополнение к ранее обнаруженным бесфононным линиям (рисунок 3.13A) в спектрах низкотемпературной ФЛ были зарегистрированы несколько более высокоэнергетических узких линий и полос, обусловленных ионом Fe^{2+} . Один из наблюдаемых переходов представляет собой вибронную полосу с шириной примерно 0,12 эВ, синяя граница которой имеет значение 1,85 эВ (рисунок 3.13B). Для проверки того, что полоса ФЛ в районе 1,70–1,86 эВ обусловлена внутрицентровым переходом иона железа Fe^{2+} , были проведены измерения спектров ВФЛ.

Спектры ВФЛ на рисунках 3.13В-D получены для области 1,383 эВ. Из-за отсутствия выраженного узкого бесфононного перехода в спектре, его положение определяется положением коротковолнового (синего) края линии и пересечением со спектром возбуждения фотолюминесценции, который находится в районе 1,85 эВ. Отсутствие выраженной бесфононной компоненты в спектрах ВФЛ и ФЛ определяется, по всей видимости, неадиабатическим характером перехода.

На Рисунке 3.13С представлен фрагмент спектра ФЛ при температуре 7 К в диапазоне 1,9–2,05 эВ (красная кривая) и спектра ВФЛ (синяя кривая). В спектре ФЛ отчетливо видно положение бесфононного перехода в районе 2,03 эВ и его фононные повторения. При анализе спектра ВФЛ видно, что в данном диапазоне заметное возбуждение ионов Fe²⁺ не регистрируется. На рисунке 3.13D приведены фрагменты спектра низкотемпературной ФЛ в районе 2,09–2,22 эВ (красная кривая) и спектра ВФЛ (синяя кривая). Бесфононный переход находится в районе 2,17 эВ. В данном случае присутствуют характерные полосы бесфононного перехода в обоих спектрах.

Таким образом, из представленных на рис. 3.13 спектроскопических данных следует, что в исследованных кристаллах обнаружены три новых люминесцентных системы: в районе 1,85 эВ, 2,03 эВ и 2,17 эВ. Принадлежность полос 1,85 эВ, и 2,17 эВ к ионам Fe^{2+} в ZnSe подтверждается соответствующими спектрами ВФЛ. Спектры ВФЛ не позволяют подтвердить связь линии 2.03 эВ с ионами Fe^{2+} , тем не менее при пространственном анализе сигнала люминесценции интенсивность линии в районе 2.03 эВ коррелирует с интенсивностями двух других линий - 1,85 эВ, и 2,17 эВ.

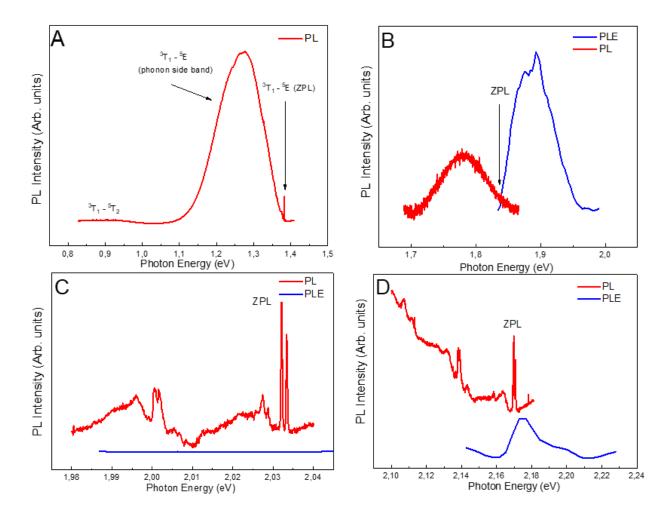


Рисунок 3.13. A) Спектр низкотемпературной ФЛ ZnSe:Fe в ближнем ИК диапазоне. Линия 1,383 эВ является бесфононной линией перехода ${}^{3}T_{1}$ (${}^{3}H$) \rightarrow ${}^{5}T_{2}$ (${}^{5}D$). Спектры ВФЛ на рисунках В-D получены для области 1,383 эВ. В) Фрагмент спектра низкотемпературной ФЛ в районе 1,70-1,86 эВ (красная кривая) и спектра ВФЛ (синяя кривая). Стрелкой указано предположительное нахождение бесфононного перехода. C) Фрагмент спектра низкотемпературной ФЛ в районе 1,98-2,05 эВ (красная кривая) и спектра ВФЛ (синяя кривая). Бесфононный переход находится в районе 2,03 эВ. D) Фрагмент спектра низкотемпературной ФЛ в районе 2,09-2,22 эВ (красная кривая) и спектра ВФЛ (синяя кривая). Бесфононный переход находится в районе 2,17 эВ. Из спектров ФЛ на панелях В,С, Вычтен медленно меняющийся люминесцентный фон.

Для интерпретации полученных данных был проведен анализ энергетической структуры иона Fe^{2+} в кристаллической матрице ZnSe в рамках теории групп и расчеты методом кристаллического поля. На рисунке 3.14 показана схема расщепления энергетических уровней при учете воздействия симметрии окружения, учета спин-орбитального взаимодействия первого

порядка (линейная зависимость параметра спин-орбитального расщепления) и спин-орбитального взаимодействия второго порядка (квадратичная зависимость).

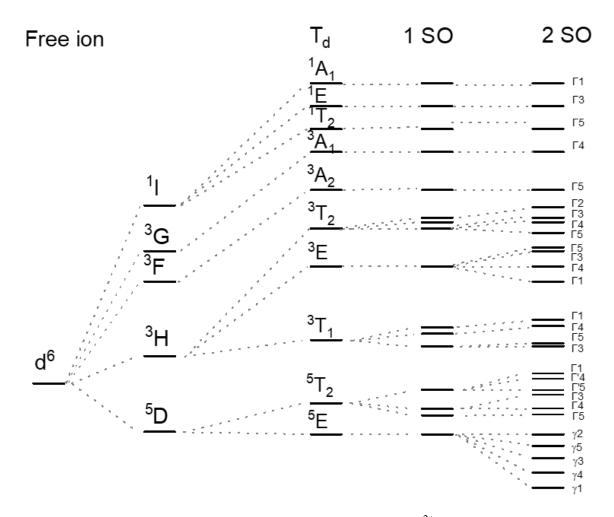


Рисунок 3.14. Схема расщепления нижних уровней иона Fe^{2+} в кристаллическом поле тетраэдрической (T_d) симметрии с учетом первого (1st SO) и второго (2nd SO) порядков спинорбитального взаимодействия.

Состояние d^6 расщепляется на уровни 5 D, 3 H, 3 F, 3 G и 1 I в сферически-симметричном поле. В свою очередь, стандартный анализ в рамках теории групп показывает, что каждый из этих уровней расщепляется на несколько термов при понижении симметрии до тетраэдрической:

$${}^{3}H \rightarrow {}^{3}T_{1}, \, {}^{3}E, \, {}^{3}T_{2};$$

 $^3F \rightarrow {}^3A_2;$

$${}^3G \rightarrow {}^3A_1$$
;

 $^{1}I \rightarrow {}^{1}T_{2}$, ^{1}E , $^{1}A_{1}$, $^{1}T_{1}$, $^{1}A_{2}$ ($^{1}T_{1}$, $^{1}A_{2}$ не приведены на рисунке 3.14).

Рассмотренный ранее переход ${}^{3}T_{1}({}^{3}H) \rightarrow {}^{5}E({}^{5}D)$ в районе 1.3835 эВ принадлежит терму ${}^{3}T_{1}({}^{3}H)$. Поскольку уровень ${}^{3}H$ расщепляется на три терма ${}^{3}T_{1}$, ${}^{3}E$, ${}^{3}T_{2}$ и переход с нижнего из этих уровней ранее был отождествлен, можно предположить, что новый переход с наименьшей энергией 1,85 эВ может принадлежать какому-либо из термов ${}^{3}E$ или ${}^{3}T_{2}$.

Далее рассмотрим симметрию уровней и правила отбора для оптических переходов. Как уже отмечалось выше, дипольные переходы в кристаллах определяются матричным элементом оператора импульса электрона, который в кристаллах цинковой обманки принадлежит неприводимому представлению Г4, см. напр. [44]. Ниже приведены результаты перемножения неприводимых представлений:

$$\Gamma_4 \times \Gamma_1 = \Gamma_4$$

$$\Gamma_4 \times \Gamma_2 = \Gamma_5$$

$$\Gamma_4 \times \Gamma_3 = \Gamma_4 + \Gamma_5$$

$$\Gamma_4 \times \Gamma_4 = \Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$$

$$\Gamma_4 \times \Gamma_5 = \Gamma_2 + \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$$
.

Матричные элементы переходов отличны от нуля для переходов между состояниями, соответствующими второму представлению в левой части равенства, и состояниями, соответствующими неприводимым представлениям в правой части равенства. Это позволяет определить все разрешенные переходы для каждого из возможных неприводимых представлений группы T_d . Обозначения всех уровней тонкой структуры приведены на рисунке 3.14.

Для оценки энергии переходов были произведены расчеты в рамках теории кристаллического поля [15] с параметрами Рака межэлектронного взаимодействия, определенными ранее для переходов с меньшей энергией ${}^3T_1({}^3H) \rightarrow {}^5E({}^5D)$ и ${}^5T_2({}^5D) \rightarrow {}^5E({}^5D)$ для иона Fe^{2+} в решетке ZnSe: $B=600\pm15$ см $^{-1}$ и $C=2733\pm18$ см $^{-1}$. Были получены следующие значения энергии рассматриваемых переходов:

$$^{3}\text{H} \rightarrow {}^{3}\text{T}_{1} = 1.383 \text{ } 9\text{B};$$

$$^{3}\text{H} \rightarrow ^{3}\text{E} = 1.819 \text{ sB};$$

$${}^{3}H \rightarrow {}^{3}T_{2} = 1,8753 \text{ 9B};$$
 ${}^{3}F \rightarrow {}^{3}A_{2} = 2,12 \text{ 9B};$
 ${}^{3}G \rightarrow {}^{3}A_{1} = 2,24 \text{ 9B};$
 ${}^{1}I \rightarrow {}^{1}T_{2} = 2.447 \text{ 9B}.$

Обсуждаемая полоса в районе 1,85 эВ может соответствовать переходу из состояний 3 Е (Γ_3) или 3 Т2 (Γ_5). Согласно правилам отбора, приведенным выше, наиболее вероятен переход из состояния, изменяющегося по неприводимому представлению Γ_5 , так как основное состояние 5 Е имеет конфигурацию Γ_3 . Небольшой сдвиг экспериментальных данных по отношению к расчетам не противоречит теории кристаллического поля и связан с незначительным уменьшением параметров межэлектронного взаимодействия для более высоко лежащих состояний. Таким образом, линию с энергией $\sim 1,85$ эВ логично связать с переходом в основное состояние 3 Т2(3 H) \rightarrow 5 Е(5 D). Уточненные значения параметров Рака составляют $B = 580 \pm 10$ см $^{-1}$ и $C = 2710 \pm 22$ см $^{-1}$. Отклонение от определенных ранее параметров для более низкоэнергетического перехода 3 Т1(3 H) \rightarrow 5 E(5 D) составляет $\sim 3\%$ для параметра B и $\sim 1\%$ для параметра C, оно характеризует ослабление жесткости связей в ионе [4].

С учетом сказанного выше два других набора узких линий – 2,03 эВ и 2,17 эВ – могут соответствовать только вышележащим переходам. Возможными вариантами являются переходы ${}^3A_2({}^3F) \to {}^5E({}^5D), \; {}^3A_1({}^3G) \to {}^5E({}^5D)$ и ${}^1T_2({}^1I) \to {}^5E({}^5D)$. Так как полоса ~ 2,03 эВ присутствует только в спектрах ФЛ и не наблюдается в спектрах поглощения (ВФЛ), она, вероятно, является переходом не в основное состояние γ_1 (5E) тонкой структуры. Расчеты с использованием параметров для перехода ${}^3T_1({}^3H) \to {}^5E({}^5D)$ дают хорошее согласие с экспериментом для перехода ${}^3A_2({}^3F) \to {}^5E({}^5D)$; расчетное значение 2,12 эВ находится достаточно близко к наблюдаемому и может быть более точно описано при дальнейшем (незначительном) уменьшении параметров Рака В и С (В = 540 ± 15 см $^{-1}$ и С = 2670 ± 18 см $^{-1}$). Конкретный набор узких линий определяется наличием тонкой структуры основного состояния и возможными разрешенными переходами на различные термы ${}^5E({}^5D)$.

Линия с энергией 2,17 эВ наиболее вероятно принадлежит переходу ${}^{3}A_{1}({}^{3}G) \rightarrow {}^{5}E({}^{5}D)$, который уже при расчете с использованием ранее определенных значений параметров Рака (В = 600 ± 15 см $^{-1}$ и С = 2733 ± 18 см $^{-1}$) дает достаточно хорошее согласие с экспериментом – 2,24 эВ. Переход ${}^{1}T_{2}({}^{1}I) \rightarrow {}^{5}E({}^{5}D)$ имеет значительное большее значение энергии 2.447 эВ и потому маловероятно, что наблюдаемые линии соответствует этому переходу. Уточненные параметры Рака для ${}^{3}A_{1}({}^{3}G) \rightarrow {}^{5}E({}^{5}D)$ перехода имеют незначительное отклонение в меньшую сторону,

результаты расчета дают следующие значения: $B = 540 \pm 15$ см⁻¹ и $C = 2670 \pm 18$ см⁻¹. Как и в предыдущем случае, наблюдаемый набор узких линий определяется наличием тонкой структуры основного состояния и возможными разрешенными переходами на различные термы ${}^{5}E({}^{5}D)$.

Отклонение параметров Рака от их значений для более низкоэнергетического перехода 3 Т $_{1}$ (3 H) \rightarrow 5 E (5 D) в последнем случае составляет \sim 10% для параметра В и \sim 3% для параметра С, что объясняется большей удаленностью данного электронного состояния от центра, другим орбитальным квантовым числом и, соответственно, большим размытием электронного облака.

Выводы

Таким образом, обнаружен бесфононный переход ${}^{3}T_{1}$ (${}^{3}H$) \rightarrow ${}^{5}E({}^{5}D)$ иона Fe^{2+} в матрице ZnSe. При температуре 5 K полуширина наиболее яркой бесфононной линии составляет ~ 0.2 мэВ, а ее максимум расположен в районе 1.383 эВ. В спектрах ФЛ, записанных при 10 K, регистрируется 6 бесфононных компонент, соответствующих дипольно-разрешенным переходам между компонентами тонкой структуры ${}^{3}T_{1}$ (${}^{3}H$) и ${}^{5}E(5D)$ уровней, определяемой спинорбитальным взаимодействием. Взаимодействие соответствующих состояний с решеткой ZnSe ожидаемо является слабым, что позволяет приписать широкую полосу в районе 1.26 эВ взаимодействию с локальными фононными модами.

Полученные экспериментальные данные в сочетании с расчетами в рамках теории кристаллического поля позволили уточнить полуэмпирические параметры $B=600~{\rm cm}^{-1}$ и $C=2733~{\rm cm}^{-1}$ для Fe^{2+} и оценить величину нефелоксетического эффекта β_1 для данного иона в матрице ZnSe. Обнаружение серии узких бесфононных линий для перехода 3T_1 (3H) \rightarrow ${}^5E({}^5D)$ позволяет использовать ближний ИК диапазон для оценки локального окружения ионов Fe^{2+} и структурной неоднородности ZnSe матрицы. Это, в частности, открывает новые возможности для анализа активных сред ZnSe:Fe с высоким пространственным разрешением, используя распространенные и наиболее чувствительные кремневые матрицы.

В спектрах низкотемпературной фотолюминесценции обнаружены переходы с участием высоковозбужденных состояний иона Fe^{2+} : ${}^{3}T_{2}$ (${}^{3}H$) \rightarrow ${}^{5}E({}^{5}D)$, ${}^{3}A_{1}({}^{3}G)$ \rightarrow ${}^{5}E({}^{5}D)$, ${}^{3}A_{2}({}^{3}F)$ \rightarrow ${}^{5}E({}^{5}D)$. Показано, что возбужденные состояния описываются значениями параметров Рака, слабо отличающимися от рассчитанных для перехода ${}^{3}T_{1}$ (${}^{3}H$) \rightarrow ${}^{5}E({}^{5}D)$.

3.2 Свойства ионов железа в CdTe

3.2.1 Оптические свойства ионов железа в CdTe (обзор)

В литературе доступны отдельные публикации касающиеся обсуждения люминесценции CdTe:Fe при низких температурах.

В спектре ФЛ (рисунок 3.15, 3.16) СdTe, легированного ионами Fe и затем отожженного, наблюдались две линии с максимумом при 1030 и 1130 мэВ соответственно [45]. Авторы [45] связывают линии в районе 1030 и 1130 мэВ с примесными центрами Fe, поскольку (а) они появляются только в образцах, легированных Fe, а не в эталонных образцах, легированных Ni или Mn, (б) излучение исходит из легированной области поверхности, и (в) интенсивность линий увеличивается линейно с увеличением дозы имплантации.

Экспоненциальное затухание линии Fe 1130 мэВ вместе с относительно большой постоянной времени 30 мкс указывает на то, что эта линия может быть обусловлена переходом между двумя состояниями одного и того же дефекта (внутри примесный переход) или дефектного комплекса типа донорно-акцепторной пары. С другой стороны, малая постоянная времени линии Fe 1030 мэВ указывает на то, что эта линия может быть обусловлена свободносвязанным переходом с участием примесей железа. Поскольку обе линии имеют практически одинаковую энергию бесфононных переходов, авторы сделали вывод о том, что возбужденное состояние, являющееся исходным для излучения Fe 1130 мэВ, имеет энергию, близкую к краю зоны проводимости.

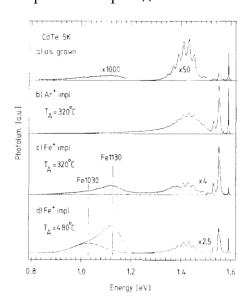


Рисунок 3.15. Спектры CdTe, измеренные при температуре 5 К: (а) выращенный образец: (b) Имплантированный образец Ar, отожженный при 320 ° C, (c) Образец, имплантированный Fe⁺, отожженный при 320 °C, (d) Образец, легированный Fe, отожженный при 480 °C [45].

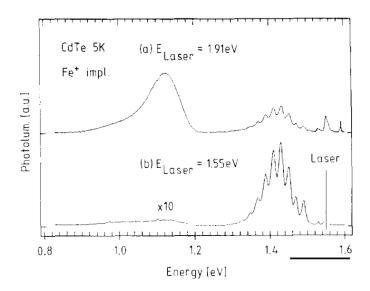


Рисунок 3.16. Спектры ФЛ CdTe, легированного $2x10^{15}$ см⁻² Fe⁺ и отожженного при 480°C. (а) Энергия возбуждающего лазера = 1,91 эВ; (б) энергия возбуждающего лазера = 1,55 эВ [45]

В работе [46] обсуждался переход ${}^5\mathrm{T}_2(\mathrm{D}) \rightarrow {}^5\mathrm{E}(\mathrm{D})$ для ионов Fe2+ в CdTe. В спектре излучения менее легированного образца (рис. 3.17) в области переходов ${}^5\mathrm{T}_2(\mathrm{D}) \rightarrow {}^5\mathrm{E}(\mathrm{D})$ наблюдаются четыре четкие линии: 2283, 2264, 2237 и 2209 см $^{-1}$. Они накладываются на широкую полосу, предполагающую более сильную фононную связь, чем та, которая известна для соединений II–VI с большей запрещенной зоной, например, ZnS. Общая картина выглядит вполне отличающийся, например, от более простых спектров Fe²⁺ в соединениях III-V. В частности, здесь теряется доминирование 2264 см $^{-1}$, также знакомой по спектрам того же иона в полупроводниках ZnS и III-V. Тем не менее этот переход 2264 см $^{-1}$ хорошо различим в соответствующем спектре пропускания (рис. 3.16), где также проявляется инверсия первой бесфононной линии (2283 см $^{-1}$), известной из люминесценции.

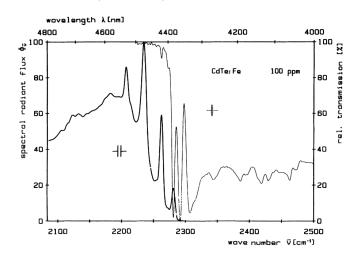


Рисунок 3.17. Исследование низкотемпературного излучения (жирная линия, слева) и пропускания (тонкая линия, справа) кристалла CdTe:Fe, легирование Fe при T=4 K [46].

Выводы

Структура спектров CdTe:Fe к настоящему моменту мало изучена, в литературе обсуждается только нижний переход ${}^5\text{T}_2(D) {\to} {}^5\text{E}(D)$ и его тонкая структура. Имеющихся в литературе данных недостаточно даже для качественных оценок нефелоксетического эффекта.

3.2.2 Переходы с участием состояний ³T₁, ⁵T₂, ⁵E в CdTe:Fe

На первом этапе, для качественного описания структуры CdTe:Fe²⁺ представляет интерес сравнения спектров излучения с аналогичными спектрами для ZnSe:Fe²⁺. Фрагменты спектров низкотемпературной фотолюминесценции исследуемых образцов, демонстрирующие внутрицентровые переходы Fe²⁺ в CdTe и ZnSe, представлены на рис. 3.17, 3.18. Как и в ZnSe при учете только электрического поля основное состояние 5 D расщепляется на два терма 5 E и 5 T₂, а возбужденный терм расщепляется на три уровня 3 H \rightarrow 3 T₁, 3 E, 3 T₂. Переход между нижними уровнями 5 T₂ (5 D) \rightarrow 5 E (5 D), как отмечалось выше, хорошо изучен. Как для CdTe:Fe [46], так и для ZnSe [43] разрешается серия бесфононных линий, которые позволяют довольно точно определить энергетический сдвиг между уровнями 5 E и 5 T₂.

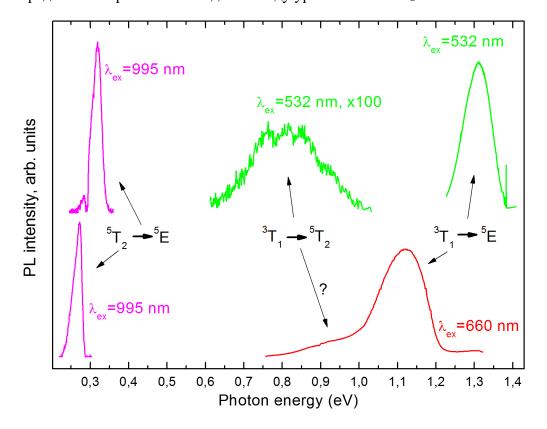


Рисунок 3.18. Обзорные спектры низкотемпературной фотолюминесценции для ионов Fe^{2+} в кристаллах ZnSe (сверху) и CdTe (снизу). Температура 7K, используемые длины волн возбуждения приведены на рисунке.

Тонкая структура ${}^5\text{T}_2$ (${}^5\text{D}$) \rightarrow ${}^5\text{E}({}^5\text{D})$ перехода указывает на то, что, как и в ZnSe, координация ионов Fe^{2+} в CdTe близка к тетраэдрической [46]. Следовательно, длинноволновый сдвиг перехода ${}^5\text{T}_2({}^5\text{D}) \rightarrow {}^5\text{E}({}^5\text{D})$ [46] в CdTe по сравнению с ZnSe определяется уменьшением величины расщепления кристаллическим полем (параметр 10Dq). Для исследованных кристаллов CdTe:Fe линия излучения, соответствующая ${}^5\text{T}_2$ (${}^5\text{D}$) \rightarrow ${}^5\text{E}({}^5\text{D})$ переходу, показана на рис. 3.18 внизу слева. В работе [45] упоминается о возникновении новых полос излучения с максимумами излучения 1,13 эВ и 1,03 эВ, после имплантации железа в CdTe и последующего отжига. В этой работе также приведена оценка времени затухания излучения — 30 мкс, что позволяет сделать вывод о связи этих полос с внутрицентровыми переходами ионов железа. Однако о природе соответствующего центра никаких предположений в [45] высказано не было.

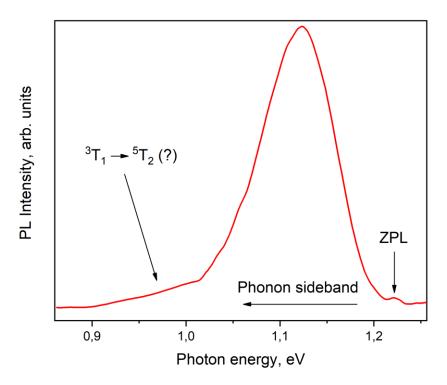


Рисунок 3.19. Спектр фотолюминесценции CdTe:Fe записанный в условиях импульсного возбуждения при температуре 7К. Задержка относительно конца возбуждающего лазерного импульса составляет 1.4 мс. Бесфононный переход (ZPL) расположен в районе 1.22 эВ.

Как видно из рис. 3.18, в исследованных кристаллах CdTe:Fe полоса излучения 1,2–0,75 эВ, имеет сложную форму и можно предположить, что она образована наложением 2-х полос – более интенсивной с максимумом 1,1 эВ и менее интенсивной с максимумом около 0,9 эВ. Данное предположение строится на аналогии со спектром излучения Fe²⁺ в ZnSe, см. верхнюю часть рис. 3.18. Однако на этот спектральный диапазон может накладываться излучение структурных дефектов CdTe, см. например [47], кроме того, возможен вклад в излучение ионов железа, находящихся в другом зарядовом состоянии.

В отличие от внутрицентровой люминесценции, обычное примесно-дефектное излучение в полупроводниках с прямым краем фундаментального поглощения характеризуется нано- или микросекундными временами затухания. Поэтому для отделения люминесцентного фона мы провели измерения ФЛ с временным разрешением. Пример спектра излучения, полученного при сравнительно больших временах задержки ~1.4 мс, показан на рис. 3.19. Видно, что в данном спектре регистрируется основная полоса с максимумом 1.1 эВ, длинноволновая особенность в районе 0.9 эВ и слабая коротковолновая компонента с максимумом 1.22 эВ. Исходя из сравнительно больших времен затухания, можно утверждать, что все перечисленные компоненты представляют собой внутрицентровую ФЛ.

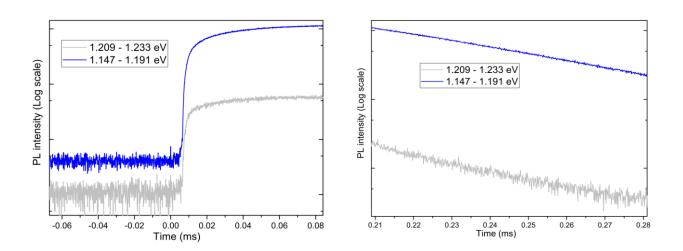


Рисунок 3.20. Кинетики возгорания (A) и затухания (B) сигнала фотолюминесценции, записанные в двух различных спектральных областях при возбуждении кристалла CdTe:Fe импульсами прямоугольной формы. Первая область (серые кривые) соответствует бесфононному (ZPL) переходу на рис. 3.20, вторая область – фрагменту широкой полосы в районе 1.1 эВ. Температура 5К, длина волны лазерного возбуждения – 660 нм.

Для оценки нефелоксетического эффекта, как и в случае ZnSe:Fe, наибольший интерес представляет спектральное положение бесфононного перехода (переходов). В случае спектра ФЛ на рис. 3.19 основным кандидатом на роль бесфононного перехода является, очевидно, узкая компонента в районе 1.22 эВ. Для подтверждения сделанной интерпретации нами была измерена кинетика люминесценции полосы 1.1. эВ и узкой компоненты в районе 1.22 эВ при температуре 7К. Результаты измерений иллюстрирует рис. 3.20А (возгорание ФЛ) и рис. 3.20В (гашение ФЛ). Как видно из данных рисунков, наблюдается схожий характер возгорания и тушения сигнала, что подтверждает отношение узкой линии 1.22 эВ и широкой полосы 1.1 эВ к одной и той же люминесцентной системе. Таким образом, можно утверждать, что пик 1.22 эВ действительно является бесфононным переходом, а полоса 1.1 эВ возникает в результате взаимодействия с фононной подсистемой.

В кристаллах СdTe, исследованных в данной работе, присутствие оптически активных ионов железа Fe^{2+} подтверждается наличием интенсивной люминесценции, соответствующей 5T_2 $(^{5}D) \rightarrow {}^{5}E(^{5}D)$ переходу, см. рис. 3.18. Тем не менее, возможным альтернативным кандидатом на роль обсуждаемой люминесцентной системы в CdTe могли бы быть ионы Fe³⁺. Как показывают оценки, первое возбужденное состояние для иона Fe^{3+} расположено в районе 2 9B. Это существенно выше, чем спектральное положение полос ~1.1-1.2 эВ. Кроме того, в описанных выше экспериментах мы использовали оптическое возбуждение с энергией кванта, превышающей край фундаментального поглощения CdTe. В этом случае возбуждающее излучение поглощается в тонком приповерхностном слое и прямое (внутрицентровое) возбуждение Fe³⁺ маловероятно ввиду малого значения сечения для соответствующего процесса. Наиболее эффективный механизм возбуждения состоит, по-видимому, захвате фотовозбужденного электрона ионом Fe³⁺ и затем релаксации в одно из возбужденных состояний иона Fe^{2+} [48]. Ион Fe^{3+} в решетке CdTe формирует кулоновский потенциал, аналогичный водородоподобному донору в CdTe. Поэтому при гелиевых температурах следует ожидать эффективного захвата электронов с последующим формированием слабосвязанных (водородоподобных) состояний. В то же время, ион Fe^{2+} не формирует дальнодействующего притягивающего потенциала для дырок, поэтому процесс, при котором происходит захват дырки ионом Fe^{2+} с последующим формированием иона Fe^{3+} в возбужденном состоянии, представляется маловероятным. Таким образом, в условиях эксперимента, при возбуждении выше края фундаментального поглощения следует ожидать внутрицентровой люминесценции именно ионов Fe²⁺. В этом случае качественный анализ, основанный на диаграммах Танабэ-Сугано,

позволяет однозначно отождествить бесфононную компоненту 1.22 эВ и полосу 1.1 эВ с переходом ${}^{3}T_{1}$ (${}^{3}H$) \rightarrow ${}^{5}E({}^{5}D)$.

Таким образом, из представленных выше спектроскопических данных следует, что переход 3 Т $_{1}$ (3 H) \rightarrow 5 E(5 D) между внутренними оболочками иона Fe ${}^{2+}$ в ZnSe и CdTe, формирует схожие по структуре спектры излучения, состоящие из бесфононного пика (пиков) и широкой полосы, возникающей за счет взаимодействия с фононной подсистемой. При этом спектральное положение бесфононного пика (или центр тяжести серии пиков) согласуется с качественным анализом в рамках диаграмм Танабэ-Сугано.

3.2.3 Роль нефелоксетического эффекта Fe²⁺ в CdTe

Спектральное положение бесфононных линий для перехода ${}^5\text{T}_2$ (${}^5\text{D}$) \rightarrow ${}^5\text{E}$ (${}^5\text{D}$) соответствует 10Dq и, таким образом, характеризует величину кристаллического поля. Полученные нами экспериментальные данные позволили уточнить значения параметров В и С для иона Fe^{2+} внедренного в CdTe. Величина расщепления кристаллическим полем Dq = 228 см $^{-1}$ в CdTe. Диапазон подходящих пар значений для Fe^{2+} в CdTe также отличается от свободного иона: $\text{C} = 2220–2280 \text{ см}^{-1}, \, \text{B} = 476–518 \text{ см}^{-1}$ (рисунок 3.21). Мы выбрали средние подходящие значения параметров Рака В and С для иона Fe^{2+} в CdTe: $\text{B} = 500 \ (\pm 18) \ \text{см}^{-1}, \, \text{C} = 2242 \ (\pm 29) \ \text{см}^{-1}$.

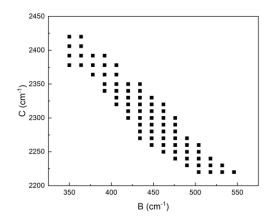


Рисунок 3.21. Диапазон значений параметров B и C, при которых получается искомое значение $1.078 \ \mathrm{pB}$ для уровня $^3\mathrm{T}_1$ CdTe:Fe.

Расчет нефелоксетического эффекта для CdTe:Fe дает существенно меньшие значения по сравнению с ZnSe:Fe, что означает некоторое ослабление ковалентной связи: β_1 (CdTe)= 0.778 при B_0 и C_0 из литературы [14],

$$\beta_1 = \sqrt{(\frac{B}{B_0})^2 + (\frac{C}{C_0})^2} = 0.651 \; (\pm 0.08)$$
 при B_0 и C_0 , полученных в данной работе [глава 45].

Выводы

Таким образом, при гелиевых температурах зарегистрированы линии излучения, соответствующие переходам 3T_1 (5D) \rightarrow 5E (5D) и 3T_1 (5D) \rightarrow 5T_2 (5D) иона Fe^{2+} в матрице CdTe. С учетом наличия экспериментальных данных о спектральном положении бесфононного перехода 5T_2 (5D) \rightarrow 5E (5D) это позволило провести сравнительный анализ роли нефелоксетического эффекта при формировании электронного спектра ионов Fe^{2+} в матрицах CdTe и ZnSe. Данные матрицы имеют одинаковый тип решетки, но отличаются значением постоянной решетки, величиной кристаллического поля и ролью многоэлектронных поправок. Расчеты в рамках теории кристаллического поля, опирающиеся на полученные экспериментальные данные, позволили уточнить (1) полуэмпирические параметры Рака для ионов Fe^{2+} в CdTe - B = 500 см $^{-1}$, C = 2242 см $^{-1}$; (2) величину нефелоксетического эффекта $\beta_1 = 0.778$ для Fe^{2+} в CdTe.

3.3 Оптические свойства ионов железа в ZnTe

Помимо рассмотренных выше матриц ZnSe и CdTe, имеющих тетраэдрическую симметрию, была рассмотрена матрица такой же симметрии ZnTe [49 - 52]. На рис. 3.22(а) показан типичный спектр пропускания UV-Vis-NIR кристалла ZnTe: Fe²⁺ и собственного кристалла ZnTe от 0,4 мм до 2,5 мм. Край поглощения собственного кристалла ZnTe, расположенный около 552 нм, обусловлен переходом из валентной зоны в зону проводимости. Однако край поглощения кристалла ZnTe: Fe²⁺ находился вблизи 705 нм с большим смещением

в красную область спектра. Этот край соответствует фотоионизационному поглощению ионов Fe^{2+} в ZnTe. Рис. 3.22 (а) также показывает дополнительную полосу поглощения ZnTe: Fe^{2+} , расположенную около 912 нм, которую можно отнести к переходу между основными мультиплетами 5D и 3H . Кроме того, коэффициент пропускания уменьшался с длиной волны от 2400 нм. Данное поглощение возникает, по-видимому, за счет перехода 5T_2 (5D) \rightarrow 5E (5D), при котором поглощение кванта света сопровождается возбуждение большого количества фононов.

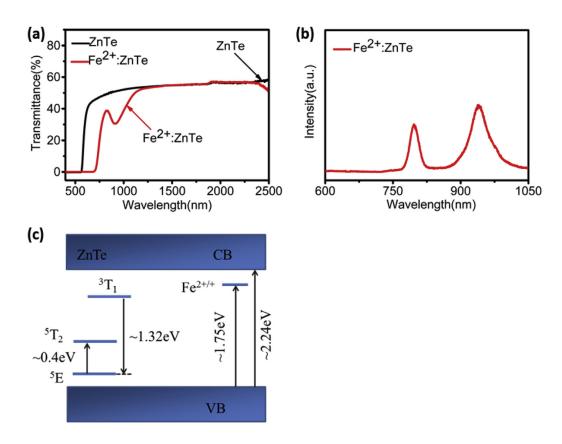


Рисунок 3.22. (а) Спектр пропускания UV-Vis-NIR кристаллов ZnTe: Fe^{2+} и собственных кристаллов ZnTe; (b) Спектр фотолюминесценции (ФЛ) кристалла ZnTe: Fe^{2+} ; (c) Схематическая энергетическая диаграмма ионов Fe^{2+} в кристалле ZnTe [49].

На рис. 3.22 (b) показан спектр ФЛ кристалла ZnTe:Fe²⁺ при комнатной температуре. В спектре присутствуют два значимых пика люминесценции. Пик люминесценции, расположенный при 795 нм, может соответствовать процессу фотоионизации ионов Fe²⁺, а другой, расположенный при 936 нм, обусловлен переходом состояния 3 T₁, которое является более высоковозбужденным состоянием свободных ионов Fe²⁺, в основное состояние 5 E. На рис. 3.22 (c) представлена схематическая энергетическая диаграмма ионов Fe²⁺ в ZnTe. Энергия перехода 5 T₂ (5 D) \rightarrow 5 E (5 D) взята из работы [52].

Спектральное положение бесфононных линий для перехода ${}^5\text{T}_2$ (${}^5\text{D}$) \rightarrow ${}^5\text{E}$ (${}^5\text{D}$) соответствует 10Dq и, таким образом, характеризует величину кристаллического поля. Найденные и изученные нами экспериментальные данные позволили определить значения параметров В и С для иона Fe^{2+} внедренного в ZnTe. Величина расщепления кристаллическим полем $\text{Dq} = 248 \text{ cm}^{-1}$ (переход ${}^5\text{T}_2$ (${}^5\text{D}$) \rightarrow ${}^5\text{E}$ (${}^5\text{D}$)) в ZnTe [52]. Были выбраны средние подходящие значения параметров Рака В and С для иона Fe^{2+} в ZnTe: $\text{B} = 540 \ (\pm 20) \ \text{cm}^{-1}$, $\text{C} = 2670 \ (\pm 50) \ \text{cm}^{-1}$. Величина нефелоксетического эффекта составляет β_1 (ZnTe)= 0.747 (± 0.1).

Таким образом, расчеты в рамках теории кристаллического поля, опирающиеся на литературные экспериментальные данные о переходах 3T_1 (5D) \rightarrow 5E (5D) и 5T_2 (5D) \rightarrow 5E (5D) иона Fe^{2+} в матрице ZnTe, позволили (1) уточнить полуэмпирические параметры Рака для ионов Fe^{2+} в ZnTe и определить величину нефелоксетического эффекта β_1 (ZnTe)= 0.747 для Fe^{2+} в ZnTe при B_0 и C_0 из литературы [14],

$$\beta_1 = \sqrt{(\frac{B}{B_0})^2 + (\frac{C}{C_0})^2} = 0.747 \ (\pm 0.1)$$
 при B_0 и C_0 , полученных в данной работе [глава 5].

3.4 Свойства ионов железа в ТіО2

Диоксид титана, легированный железом (TiO₂:Fe) изучался различными авторами, однако точных и детализированных данных по механизму фотолюминесценции, основанному на внутрицентровых переходах ионов железа, в современной литературе представлено недостаточно. В то же время существуют относительно надежные данные о свойствах ионов железа в TiO₂, полученных методом ЭПР. Обзор структурных и оптических свойств TiO₂:Fe представлен в разделе ниже.

3.4.1 Люминесценция

В одной из работ [53] приведены спектры Φ Л TiO_2 : Fe^{3+} (5%) в видимом диапазоне, отожженного при 400 °C (рисунок 3.23).

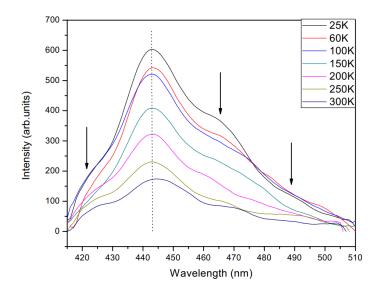


Рисунок 3.23. Температурная зависимость спектров фотолюминесценции наночастиц TiO₂, легированных 5% Fe и отожженных при 400 °C [53]

Спектр излучения состоит из основного пика излучения при 442,6 нм (2,8 эВ) и плеч при 421,6 нм (2,94 эВ), 468,6 нм (2,65 эВ). эВ) и 490 нм (2,53 эВ). Замечено, что с повышением температуры измерения интенсивность излучения уменьшается, но характерный спектр отчетливо виден при всех температурах в диапазоне 25–300 К. При высоких температурах наблюдается уширение и гашение пиков из-за электрон-фононного взаимодействия [54].

Отметим, что образцы, отожженные при 400 °C, содержат как анатазную, так и рутиловую структуру с преобладанием анатазной структуры. При повышении температуры отжига до 600 °C фаза рутила становится преобладающей над анатазом. Наконец, отжиг при 800 °C приводит к исчезновению структуры анатаза и образованию фазы рутила при всех концентрациях примеси [55]. Независимо от температуры отжига авторы [55] указывают на отсутствие данных о внутрицентровой люминесценции Fe в матрице TiO₂ и связывают полученные полосы с наличием кислородных вакансий.

В другой работе [56] также рассматривается ФЛ образцов TiO₂, легированных 9,29 ат. % Fe³⁺ и 14,54 ат. % Fe. Основной упор, как и в [53], был сделан на видимый диапазон спектра. Авторы наблюдали ту же самую полосу люминесценции, как и в работе [53], но при разных концентрациях легирующего железа.

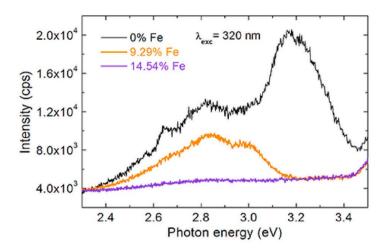


Рисунок 3.24. Спектры Φ Л образцов TiO_2 , легированных 9,29 ат. % Fe^{3+} и 14,54 ат. % Fe. Для сравнения также представлен спектр Φ Л нелегированного образца TiO_2 . [56]

В спектрах ФЛ, представленных в [56], наблюдаются два слабых пика при 2.83 эВ (438.1 нм) и 2.98 эВ (416.1 нм), соответствующие рекомбинации F-центров, предположительно образованных кислородными вакансиями, и непрямым переходам $\Gamma_{1b} \rightarrow X_{1a}$ соответственно. Два аналогичных пика также наблюдались в рутиловой фазе TiO_2 [57]. В то же время образец TiO_2 , легированный 14,54 ат.% Fe, представляющий собой смесь рутиловой фазы TiO_2 : Fe^{3+} и фазы α - Fe_2O_3 , не демонстрировал люминесценции в видимом диапазоне. По-видимому, при высоком содержании легирующего железа ионы Fe^{3+} сами становятся центрами тушения люминесценции. Авторы упоминают данное явление как эффект концентрационного тушения люминесценции.

Результаты работы [57] позволяют утверждать, что легирование Fe (рисунок 3.24) усиливает превращение анатаза в рутил, но не приводит к перестройке спектров излучения, которую можно было бы приписать внутрицентровым переходам с участием ионов железа.

3.4.2 ЭПР

Типичные спектры ЭПР диоксида титана, легированного железом, представлены на рис. 3.25. В данной работе исследуется кристаллическая структура диоксида титана и доказано, что ионы железа находятся в ромбическом кристаллическом поле.

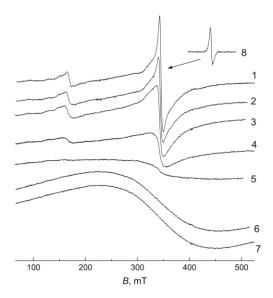


Рисунок 3.25. Спектры ЭПР TiO₂ (анатаз), легированных Fe, при различном содержании Fe: 1) 0,5, 2) 1,0, 3) 2,0, 4) 5,0, 5) 10,0, 6) 20,0 и 7) 30,0 ат.% Fe/TiO₂. Кривая 8 Получена вычитанием 2 из 1 [58].

Из рис. 3.25 видно, что при малых концентрациях железа наблюдались две группы резонансов. Обе группы являются сложными, например, в образцах существует несколько различных изолированных парамагнитных центров. Эти центры можно отнести к Fe^{3+} со спином S=5/2, находящихся в ромбической координации [59, 60]. Сигнал, зарегистрированный в легированном железом оксиде титана при комнатной температуре, был отнесен к Fe^{3+} ионам на подрешетке титана [61 - 63]. В [64 - 69] также были обнаружены особенности, интерпретированные как различные резонансы ионов Fe^{3+} в состоянии с S=5/2 расположенных в низкоромбическом, октаэдрическом или тетраэдрическом поле. В работах [65- 67] этот сигнал представлял собой один пик, в то время как в работах [68- 72] сообщалось о сложной структуре. Их обычно связывают с состоянием S=5/2 расположенном в искаженном ромбическом окружении (фаза анатаза), или с ионами железа в анорторомбической структуре, соответствующей фазе брукита [73].

В других работах рассматривается ЭПР TiO_2 : Fe, и доказывается, что представляющими интерес для изучения и наблюдения люминесценции являются только ионы железа Fe^{3+} .

В работе [74] рассмотрены монокристаллы (100) и (001) рутила TiO_2 , легированные ионами Fe с энергией 40 кэВ. Определено, что ионы Fe^{3+} находятся в окружении орторомбической симметрии. Также слабые («дополнительные») линии в спектрах ЭПР были приписаны дефектам кристаллической структуры образцов рутила, легированных Fe, вероятно, из-за образования комплексов из ионов Fe^{3+} и кислородных вакансий.

Парамагнитные резонансы [75] наблюдались в природных монокристаллах анатаза и также были приписаны комплексам Fe^{3+} с кислородными вакансиями. Наблюдаемая необычно сильная температурная зависимость особенностей спектра объясняется смещением ионов кислорода внутри элементарной ячейки с ростом температуры.

Выводы

Таким образом, невозможно на данный момент сформировать однозначное представление о координации ионов железа в матрицах диоксида титана и об их электронной конфигурации. В доступных работах не содержится подтвержденных данных о свойствах ионов железа в высоко симметричных позициях при замещении титана. Следовательно, данный материал не может быть применим для оценки величины нефелоксетического эффекта из-за различия в пространственной структуре. Также в данных работах рассматривается только ион железа Fe^{3+} , который имеет электронную конфигурацию $3d^5$. Обсуждение данной конфигурации выходит за рамки настоящей работы.

Глава 4. Ионы V^{2+}/V^{3+}

4.1 Свойства ионов ванадия в ZnSe

4.1.1 Оптические свойства ионов ванадия в ZnSe

В одной из ранних работ [76] было исследовано поглощение ZnSe:V при гелиевых температурах. Советующий спектр приведен на рис. 4.1. Авторы убеждены, что полученные ими спектры поглощения определяются ионом V^{2+} , тем не менее аргументов, подтверждающих данное предположение, авторы не приводят. Как видно из рис. 4.1, в спектре отчетливо видны четыре пика в районе 5720, 6400, 8300, 9500 см⁻¹. Авторы предположили, что данные пики соответствуют переходам ${}^4T_1 ({}^4P) \rightarrow {}^4A_2 ({}^4F)$, ${}^4T_1 ({}^4P) \rightarrow {}^4T_1 ({}^4F)$.

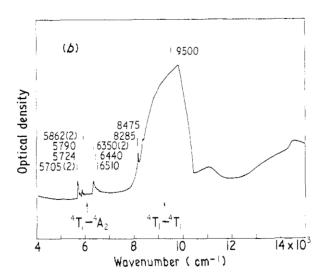


Рисунок 4.1. Спектр поглощения $ZnSe:V^{2+}$ при гелиевых температурах. Обнаружены полосы поглощения 5720, 6400, 8300, 9500 см⁻¹ [75].

В работе [77] были исследованы спектры люминесценции и поглощения ZnSe:V при гелиевых температурах. В спектре низкотемпературной фотолюминесценции ZnSe:V (рисунок 4.2) наблюдаются три пика: коротковолновая полоса в районе 4500 см $^{-1}$, 4650 см $^{-1}$, 5150 см $^{-1}$. Авторы приходят к выводу, что наблюдают переход между возбужденными состояниями 4 A2 (4 F) \rightarrow 4 T2 (4 F) иона V $^{2+}$. Как следует из более поздних работ, данное отождествление оказалось не вполне корректным.

Также были получены спектры поглощения, см. рис. 4.3. В этих спектрах наблюдается несколько полос - 9500, 6000, 11000, 13000 и 14000 см⁻¹ наиболее яркие из которых повторяют данные предыдущей работы [76].

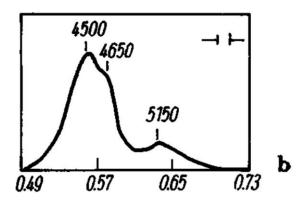


Рисунок 4.2. Спектр низкотемпературной фотолюминесценции ZnSe: V^{2+} при гелиевых температурах. Наблюдаются три пика: коротковолновая полоса в районе 4500 см⁻¹, 4650 см⁻¹, 5150 см⁻¹ [76].

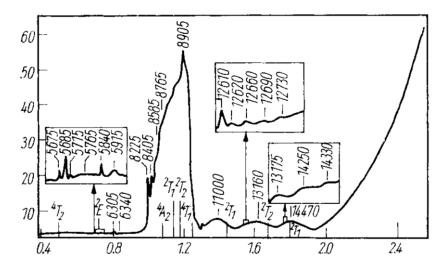


Рисунок 4.3. Спектр поглощения ZnSe: V^{2+} при гелиевых температурах. Обнаружены полосы поглощения 9500, 6000, 11000, 13000 и 14000 см⁻¹ [76].

Исследования данного материала продолжились и более-менее структурированные данные о механизмах люминесценции $d^2(V^{3+})$ и $d^3(V^{2+})$ были опубликованы в работе [78]. Авторы, используя спектроскопию возбуждения низкотемпературной фотолюминесценции,

продемонстрировали, что вклад в спектр излучения в районе 0.73–0.49 эВ дают оба зарядовых состояния V^{3+} и V^{2+} . Коротковолновая часть спектра (0.62–0.75 эВ) на рис. 4.3 определяется излучением ионов V^{3+} . В то время как длинноволновая (0.48–0.56 эВ) определяется излучением ионов V^{2+} .

Спектр возбуждения люминесценции для V^{3+} (рис. 4.4) характеризуется двумя полосами с центрами вблизи 8890 см⁻¹ и 13350 см⁻¹, за которыми следует постепенный рост заканчивающийся узким интенсивным пиком в районе 22400 см⁻¹, т.е. возле края фундаментального поглощения ZnSe. Низкоэнергетическая полоса возбуждения с двойным пиком при 8560 см⁻¹ и 8960 см⁻¹ отнесена к переходу иона ${}^3T_1({}^3F) \rightarrow {}^3A_2({}^3F)$. 400 см⁻¹ расщепление уровня ${}^3T_1({}^3F)$ приписывается ян-теллеровскому взаимодействию в возбужденном состоянии [79]. Более слабая полоса на 13 350 см⁻¹ относится к переходу ${}^3T_1({}^3P) \rightarrow {}^3A_2({}^3F)$, триплетному уровню с наибольшей энергией. Следует отметить, что никаких спин-запрещенных переходов на синглетные уровни обнаружить не удалось.

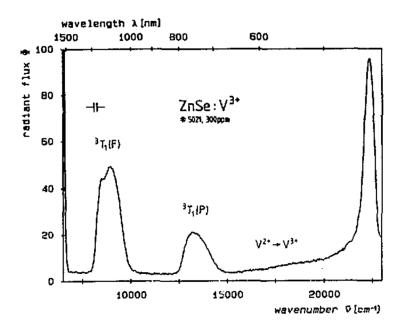


Рисунок 4.4. Спектр возбуждения фотолюминесценции ZnSe: V^{3+} . Спектр возбуждения характеризуется полосами возбуждения вблизи 8890 см⁻¹ и 13350 см⁻¹ и значительный максимум 22400 см⁻¹ [78].

Медленное нарастание возбуждения V^{3+} в области высоких энергий выше 15000 см $^{-1}$ приписывается процессам поглощения, которые сопровождаются переноса заряда из-за изменения степени окисления $V^{3+} \rightarrow V^{2+}$.

Спектр возбуждения люминесценции V^{2+} приведен на рисунке 4.5. В спектре преобладают две интенсивные полосы с центрами около 8350 см⁻¹ и 10220 см⁻¹. Эти полосы интерпретируются как два спин-разрешенных перехода 4A_2 (4F) \rightarrow 4T_1 (4F), 4T_1 (4P) \rightarrow 4T_1 (4F) соответственно. Состояние 4T_1 (4P) имеет двойное расщепление с пиками при 8140 и 8560 см⁻¹. Этот эффект объясняется ян-теллеровскими взаимодействиями.

Несколько менее интенсивных полос приписываются спин-запрещенным переходам из основного состояния 4T_1 (4F) на дублетные уровни термов иона V^{2+} .

Несмотря на наличие исчерпывающих экспериментальных данных, сделанное в работе [79] отождествление наиболее длинноволнового пика с переходом 4T_1 (4P) \rightarrow 4T_1 (4F) является очевидной ошибкой. Это связано с тем, что при характерных для ZnSe значениях кристаллического поля этот переход лежит значительно выше по энергии.

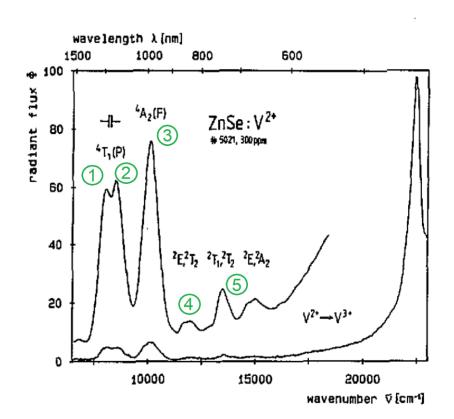


Рисунок 4.5. Спектр возбуждения фотолюминесценции ZnSe:V²⁺. В спектре преобладают две интенсивные полосы с центрами около 8350 см⁻¹ и 10220 см⁻¹ [78]. Переход 4A_2 (4F) \rightarrow 4T_1 (4F) 10220 см⁻¹ обозначен цифрой 2, цифра 3 - 2E (2G) \rightarrow 4T_1 (4F), цифра 4 - 2T_1 (2G) \rightarrow 4T_1 (4F), цифра 5 - 4T_1 (4F).

В таблице 4.1 приведены результаты всех описанных ранее измерений.

V^{2+}	Энергия (см-1)		Энергия (см ⁻¹)			
	Работа [76]		Работа [78]			
			5110	⁴ T ₂ (F)		
	6000	² E (H)	6770	² T ₁ (H)		
	9500	⁴ T ₁ (P)	8350	⁴ T ₁ (P)		
			10220	⁴ A ₂ (F)		
	11000	² T ₁ (H)	11930	² E (H)		
	13000	² T ₂ (F)	13540	² T ₁ (H)		
	14000	$^{2}T_{1}\left(F\right)$	15000	$^{2}A_{2}(F)$		
			16200	$^{2}T_{1}\left(F\right)$		
V^{3+}						
			5760	$^{3}\text{T}_{2}(^{3}\text{F})$		
			8890	$^{3}T_{1}(^{3}F)$		
			13350	$^{3}T_{1}(^{3}P)$		
			15500			
			22400			

Таблица 4.1. Экспериментально полученные значения различных переходов в $ZnSe:V^{2+}$ и $ZnSe:V^{3+}$.

Последовательный анализ экспериментальных данных в рамках теории кристаллического поля позволяет, тем не менее, устранить имеющиеся противоречия.

На первом шаге исходя из данных в приведенных работах можно уточнить значение параметра 10Dq, оценив его по синей границе полосы люминесценции ZnSe:V $^{2+}$ (рисунок 4.1), которая соответствует ~ 4650 см $^{-1}$ ($\sim 0,57$ эВ) между основным и первым возбужденным состоянием $^4\text{T}_2(^4\text{F}) \rightarrow ^4\text{T}_1(^4\text{F})$. Другие переходы можно определить как:

4
A₂ (4 F) \rightarrow 4 T₁ (4 F) 10220 см⁻¹ (цифра 2 на рисунке 4.5) 2 E (2 G) \rightarrow 4 T₁ (4 F) 11930 см⁻¹ (цифра 3) 2 T₁ (2 G) \rightarrow 4 T₁ (4 F) 13540 см⁻¹ (цифра 4) 4 T₁ (4 P) \rightarrow 4 T₁ (4 F) 15000 см⁻¹ (цифра 5).

При теоретическом моделировании рассматриваемой системы наибольшее совпадение наблюдается при значениях Dq = 5100 см⁻¹ (~ 0,632 эВ), что соответствует синей границе наблюдаемой люминесцентной полосы.

Для ZnSe:V³⁺ наблюдается другая схема расщепления и другие значения 10Dq = 0,73 эВ (5850 см⁻¹) в соответствии с переходом между первым возбужденным уровнем и основным состоянием 3 T2 (3 F) \rightarrow 3 A2 (3 F). Следующая полоса 3 T1 (3 F) \rightarrow 3 A2 (3 F) имеет тонкую структуру, определяемую спин-орбитальным взаимодействием или эффектами Яна-Теллера. Снятие вырождения для уровня 3 T1 при учете спин-орбитального взаимодействия первого порядка приводит к появлению тонкой структуры из трех линий. Постоянная спин-орбитального взаимодействия для иона V³⁺ λ = 104 см⁻¹. Расстояние между этими линиями составляет: -2λ = -208 см⁻¹, $-\lambda$ = -104 см⁻¹, $+\lambda$ = 104 см⁻¹. Сравнивая полученные результаты с экспериментальными данными, видно, что наблюдаемое расщепление значительно больше (\sim 200 см⁻¹), чем расчетные оценки расщепления вызванного спин-орбитальным взаимодействием. Таким образом, учитывая, что рассматриваемый уровень 3 T1 (3 F) в силу свойств симметрии может испытывать влияние эффекта Яна-Теллера, предположим, что именно оно отвечает за наблюдаемую тонкую структуру.

4.1.2 Нефелоксетический эффект в ZnSe:V

Параметр 10Dq, определяет расстояние между нижними уровнями и поэтому однозначно определяется из опубликованных экспериментальных данных. Параметры B и C для свободного иона V^{2+} приведены в справочниках: $B_0 = 755$ см⁻¹, $C_0 = 3255$ см⁻¹, V^{3+} : $B_0 = 862$ см⁻¹, $C_0 = 3815$ см⁻¹ [14]. Параметр расщепления кристаллическим полем для ZnSe Dq (V^{2+}) = 510 см⁻¹ и Dq (V^{3+}) = 585 см⁻¹.

Изученные экспериментальные данные позволили уточнить значения параметров B и C для ионов V^{2+} в решетке ZnSe на основе перехода 4T_1 (4P) \rightarrow 4T_1 (4F). На Рисунке 4.6 приведен разброс допустимых значений параметров B и C для нашей задачи, которые дают энергетический сдвиг между 4A_2 (4F) и 4T_1 (4F) \sim 1.27 эВ в ZnSe. Как видно, диапазон подходящих пар значений: B = 420-470 см $^{-1}$, C = 2340-2460 см $^{-1}$. Данные значения были выбраны в соответствии с правилом (закономерностью) соотношения C/B = 4.5. Следовательно, наиболее оптимальными параметрами можно выбрать B = 442 см $^{-1}$ (± 10) и C = 2450 см $^{-1}$ (± 20).

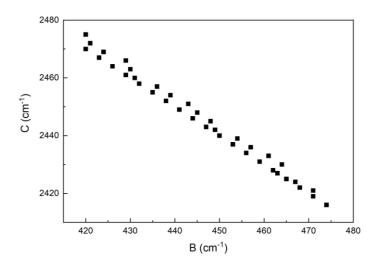


Рисунок 4.6. Диапазон значений параметров B и C, при которых получается искомое значение 1.27 эB для уровня $^4\text{A}_2$ (^4F) ZnSe:V $^{2+}$.

Далее проведены аналогичные расчеты для иона ванадия с электронной конфигурацией V^{3+} для перехода ${}^3T_1({}^3F) \rightarrow {}^3A_2({}^3F)$ с энергией 1.23 эВ. На рисунке 4.7 представлены допустимые значения параметров В и С. Диапазон оптимальных пар значений составляет: $B = 710 - 760 \text{ cm}^{-1}$, $C = 2960 - 3020 \text{ cm}^{-1}$. Таким образом, наиболее подходящими параметрами можно считать $B = 736 \text{ cm}^{-1} (\pm 10)$ и $C = 2900 \text{ cm}^{-1} (\pm 20)$.

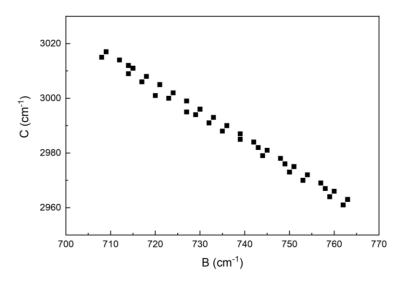


Рисунок 4.7. Диапазон значений параметров B и C, при которых получается искомое значение 1.23 эB для уровня ${}^{3}\text{T}_{1}({}^{3}\text{F})$ ZnSe:V ${}^{3+}$.

Определенные значения параметров Рака (B,C) позволили далее рассчитать величину нефелоксетического эффекта, описывающего степень ослабления жесткости связей в ионе (переход от ковалентных связей к ионным).

$$eta_1 = \sqrt{(rac{B}{B_0})^2 + (rac{C}{C_0})^2} = 0.775$$
 для ZnSe:V $^{2+}$ при B_0 и C_0 из литературы [14],

$$\beta_1 = \sqrt{(\frac{B}{B_0})^2 + (\frac{C}{C_0})^2} = 1.077$$
 для ZnSe:V³⁺ при B₀ и C₀ из литературы [14],

 $eta_1=\sqrt{(rac{B}{B_0})^2+(rac{C}{C_0})^2}=0.89~(\pm0.08)$ для ZnSe:V $^{3+}$ при B_0 и C_0 , полученных в данной работе [глава 5]. Расчеты параметров B_0 и C_0 для ионов V^{2+} в данной работе не проводились.

Выводы

Таким образом, в доступной на данный момент литературе наблюдается ряд противоречий при отождествлении полос в полученных спектрах. В частности, в работе [77] рассматривается спектр люминесценции V^{2+} , имеющий два характерных пика районе 4650 см⁻¹ и 5150 см⁻¹. Авторы приписывают оба внутрицентровым переходам V^{2+} . Но более поздние работы позволяют предположить, что в данном случае авторами получен смешанный спектр ионов V^{2+} и V^{3+} .

Из последовательного анализа всех доступных экспериментальных, проведенного в данной работе, следует что полосу 4650 см $^{-1}$ следует отнести к нижнему переходу 4T_2 (4F) \rightarrow 4T_1 (4F) V^{2+} , а 5150 см $^{-1}$ к аналогичному 3T_2 (3F) \rightarrow 3A_2 (3F) в V^{3+} . Это позволяет определить параметры рака B = 442 см $^{-1}$ (± 10) и C = 2450 см $^{-1}$ (± 20) и оценить роль нефелоксетического 0.775 (± 0.05) для ZnSe: V^{2+} и 1.077 (± 0.08) для ZnSe: V^{3+} .

4.2 Свойства ионов ванадия в CdTe

4.2.1 Оптические свойства ионов ванадия в CdTe

Работа [76] является одним из первых сообщений, в котором экспериментально исследовались спектры CdTe:V при гелиевых температурах. В данной работе, приведены результаты измерения спектров поглощения и фотолюминесценции (рисунки 4.8 и 4.9) для, как полагают авторы, конфигурации $d^3(V^{2+})$.

Пики поглощения, расположенные в районе 7000 см $^{-1}$, отождествляются авторами с внутрицентровыми переходами в d^3 (V^{2+}). Рост коэффициента поглощения между 8000 и 12000 см $^{-1}$, предварительно приписывается процессам фотоионизации. Отметим, что данной работе представлен спектр фотолюминесценции CdTe:V, который не демонстрирует узких бесфононных переходов, присутствует только широкая полоса в районе 4050 см $^{-1}$. Интерпретация полученных результатов недостаточно обоснована, отсутствуют какие-либо экспериментальные данные и/или теоретические аргументы, которые могли бы подтвердить, что обнаруженные переходы относятся именно к d^3 (V^{2+}) конфигурации.

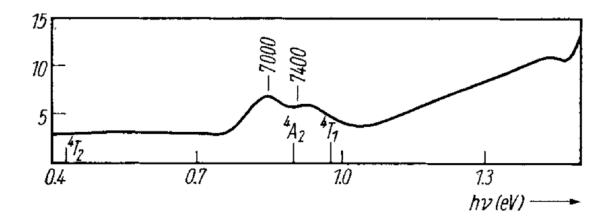


Рисунок 4.8. Спектр поглощения CdTe: V^{2+} при гелиевых температурах. Обнаружены полосы поглощения 7000 см⁻¹ и 7400 см⁻¹ [76].

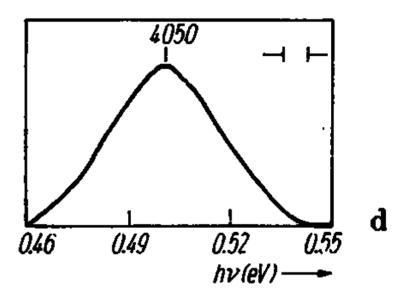


Рисунок 4.9. Спектр низкотемпературной фотолюминесценции $CdTe:V^{2+}$ при гелиевых температурах. Спектр не демонстрирует узких бесфононных переходов, а присутствует только широкая полоса в районе 4050 см^{-1} [76].

В последующие годы исследования системы CdTe:V были продолжены, и стали появляться более детальные и хорошо разрешенные спектры, а также экспериментальные данные, подтверждающие наличие/отсутствие определенных электронных конфигураций. В частности, в работе [80] приведены результаты измерения спектров ЭПР для кристалла CdTe:V при его облучении светом с определенной длиной волны. Соответствующие данные показаны на рис. 4.10. Очень интенсивные резонансные линии обусловлены переходом в ионе V^{3+} (A^+ , $3d^2$). Расщепление на восемь линий обусловлено сверхтонким взаимодействием с ядром ванадия (I=7/2). Авторы приписывают спектр, связанный с V, замещающему ванадию на позиции Cd в его нейтральной степени окисления, то есть V^{2+} ($3d^3$, A°). V^{2+} имеет основное состояние 4T_1 в тетраэдрическом кристаллическом поле.

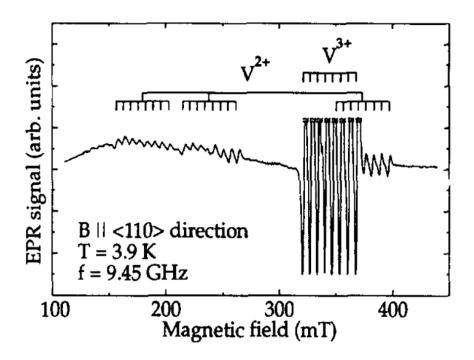


Рисунок 4.10. Спектр ЭПР легированного ванадием CdTe при освещении светом с энергией 1,15 эВ. Он показывает переходы для ионов V^{2+} и V^{3+} находящихся на подрешетке Cd. Характерное расщепление на восемь линий обусловлено сверхтонким взаимодействием с ядром V [79].

Авторы работы [80] приводят спектры поглощения образца CdTe, легированного ванадием, см. рис. 4.11. Ниже ширины запрещенной зоны (\sim 1,6 \circ B) отчетливо видны две полосы поглощения при 1,15 и 1,22 \circ B и более слабая при 0,82 \circ B. Эти полосы ранее приписывались внутренним переходам кристаллического поля V^{2+} [81- 82], но также обсуждалось, что они могут быть вызваны внутрицентровыми переходами иона V^{3+} [83]. Из представленных результатов фото ЭПР трудно судить только по измерениям поглощения, является ли источником этих линий

 V^{2+} или V^{3+} . Процесс перезарядки $V^{3+} \to V^{2+}$ начинается при 0,93 эВ. Таким образом, при освещении образца светом с энергиями hv > 0,93 эВ, что неизбежно при измерении поглощения в этом спектральном диапазоне, присутствует ванадий в обоих его зарядовых состояниях. Эскиз спектральной энергетической зависимости этого процесса перезарядки по модели Ридли [84] показан на рис. 4.11 пунктирной линией. Однако этот процесс перезарядки хорошо объясняет широкое «фоновое» поглощение.

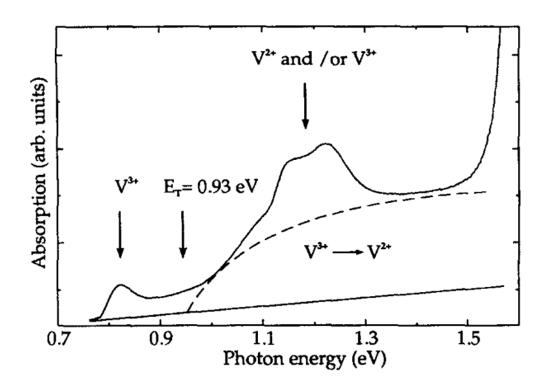


Рисунок 4.11. Спектр оптического поглощения CdTe, легированного ванадием. В дополнение к внутренним переходам кристаллического поля видно широкое «фоновое» поглощение, связанное с процессом перезарядки $V^{3+} \to V^{2+}$. Эскиз ожидаемой энергетической зависимости по модели Ридли показан ломаной линией [79].

Исходя из рассмотренной работы, можно сделать вывод об отсутствии линий от V^{2+} при возбуждении ниже квантами с энергией меньшей 0,91 эВ. Следовательно, можно уточнить интерпретацию результатов первой работы [76]. Очевидно, что наблюдаемые пики на рисунке 4.8 относятся к внутрицентровым переходам в ионе V^{3+} .

В работе [84] приводится более детальное рассмотрение системы CdTe:V, описываются зарядовые состояния V^+ , V^{2+} , V^{3+} и приводится спектр фотолюминесценции CdTe:V при возбуждении Ti:Sapphire (12660 см⁻¹) и Nd:YAG (9400 см⁻¹) при T=4,2 K.

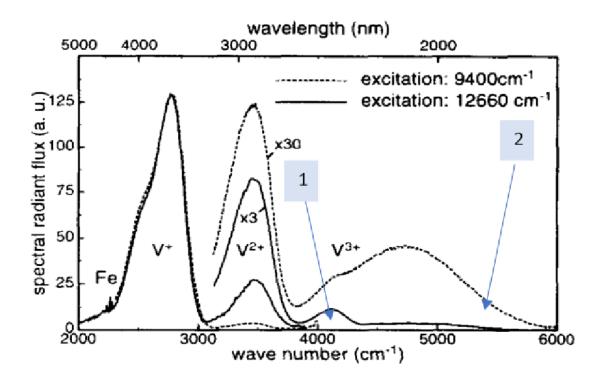


Рисунок 4.12. Спектр фотолюминесценции CdTe:V при возбуждении Ti:Sapphire (12660 см⁻¹) и Nd:YAG (9400 см⁻¹) при T = 4,2 К. Люминесценция ${}^{3}T_{2}$ (${}^{3}F$) $\rightarrow {}^{3}A_{2}$ (${}^{3}F$) хорошо разделяется при возбуждении на длине волны 12658 см⁻¹. При возбуждении Ti:Sapphire видна люминесценция Fe^{2+} (d^{6}) около 2250 см⁻¹. Кривые были нормированы на интенсивность пика V^{+} [84]. 1 – переход ${}^{3}T_{2}$ (${}^{3}F$) $\rightarrow {}^{3}A_{2}$ (${}^{3}F$), 2 – переход ${}^{3}T_{1}$ (${}^{3}F$) $\rightarrow {}^{3}A_{2}$ (${}^{3}F$), 2 – переход ${}^{3}T_{1}$ (${}^{3}F$) $\rightarrow {}^{3}A_{2}$ (${}^{3}F$), 2 – переход ${}^{3}T_{1}$ (${}^{3}F$) $\rightarrow {}^{3}A_{2}$ (${}^{3}F$).

На рис. 4.12 показано влияние двух различных энергий возбуждающих квантов на относительную интенсивность полос фотолюминесценции. При возбуждении вблизи запрещенной зоны (12660 см $^{-1}$) полосы, относящиеся к V $^{3+}$ и V $^{2+}$, проявляются сильнее, по сравнению с полосами V $^{+}$. Поскольку в двух новых полосах люминесценции вблизи 3450 см $^{-1}$ и 2780 см $^{-1}$ бесфононные переходы обнаружить не удалось, для определения их происхождения используется сравнение с известными линиями излучения V в других соединениях II-VI.

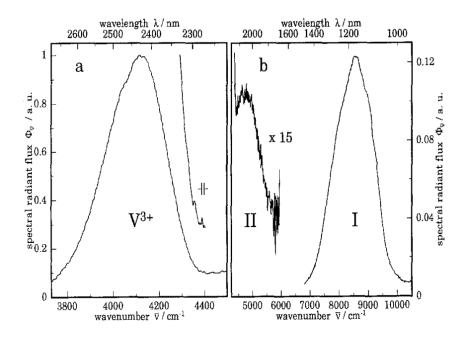


Рисунок 4.13. Спектры фотолюминесценции CdTe: V при T = 4,2 K при широкополосном возбуждении (7400-33000 см⁻¹); (а) ${}^{3}T_{2}$ (${}^{3}F$) \rightarrow ${}^{3}A_{2}$ (${}^{3}F$) переход V^{3+} (d^{2}), (б) более высокоэнергетические переходы [82].

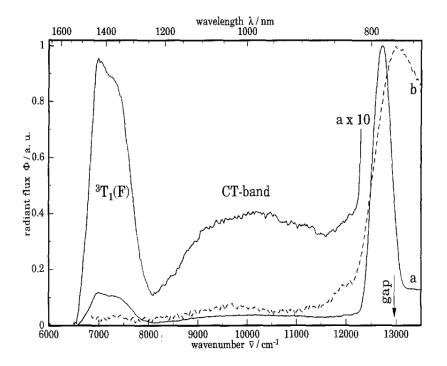


Рисунок 4.14. Спектры возбуждения фотолюминесценции CdTe:V при T=4,2 K. Обнаруженные спектральные диапазоны: (а) 3000-4550 см⁻¹, что соответствует излучению V^{3+} , (б) 4600-5800 см⁻¹ (излучение II) [82].

На рисунках 4.13 и 4.14 приведены спектры возбуждения фотолюминесценции и низкотемпературной фотолюминесценции CdTe:V³⁺. В экспериментах по измерению инфракрасной фотолюминесценции у CdTe появляются три полосы излучения, связанные с V. Излучение около 4100 см⁻¹ с бесфононной линией на 4390 см⁻¹ и TA-фононным сателлитом на 4356 см⁻¹ можно отнести к люминесцентному переходу 3 T2 (3 F) \rightarrow 3 A2 (3 F) V^{3+} (d²). Пик около 7200 см⁻¹ с началом около 6540 см⁻¹ и полной шириной на полувысоте 850 см⁻¹ приписывается переходу 3 T2 (3 F) \rightarrow 3 A2 (3 F). Вероятно, под влиянием спин-орбитального взаимодействия и динамического эффекта Яна-Теллера она распадается на три подзоны.

Таким образом, в доступной на данный момент литературе наблюдается ряд противоречий при отождествлении полос в спектрах CdTe:V. Более поздние работы позволяют предположить, что в ранних работах был получен смешанный спектр ионов V^{2+} и V^{3+} . Излучение около 4100 см⁻¹ с бесфононной линией на 4390 см⁻¹ и TA-фононным сателлитом на 4356 см⁻¹ можно отнести к люминесцентному переходу 3T_2 (3F) \rightarrow 3A_2 (3F) V^{3+} (4). Пик около 7200 см⁻¹ на рисунке 4.14 с началом около 6540 см⁻¹ и полной шириной на полувысоте 850 см⁻¹ приписывается переходу 3T_2 (3F) \rightarrow 3A_2 (3F). Переход 3T_1 (3F) \rightarrow 3A_2 (3F) имеет энергию 0.819 эВ. Схемы расщепления уровне представлены на рисунке 4.15.

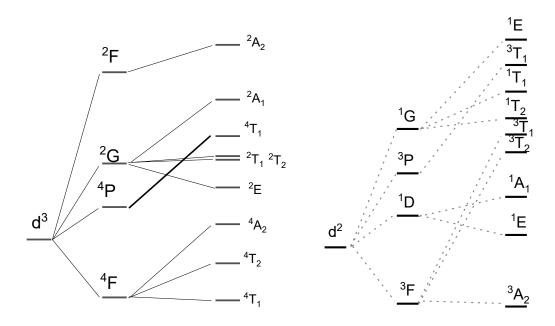


Рисунок 4.15. Схема расщепления энергетических уровней для иона ванадия V^{2+} (а) и V^{3+} (б) в тетраэдрическом кристаллическом поле.

4.2.2 Нефелоксетический эффект в CdTe:V

Параметры В и С для свободного иона V^{2+} приведены в справочниках: $B_0 = 755$ см⁻¹, $C_0 = 3255$ см⁻¹, V^{3+} : $B_0 = 862$ см⁻¹, $C_0 = 3815$ см⁻¹ [14]. Параметр расщепления кристаллическим полем для CdTe: V^{2+} Dq = 353 см⁻¹ и для CdTe: V^{3+} Dq = 405 см⁻¹ [из экспериментальных данных].

Изученные экспериментальные данные позволили уточнить значения параметров В и С для ионов V^{2+} в решетке CdTe на основе перехода 4A_2 (4F) \rightarrow 4T_1 (4F). На рисунке 4.16 приведен разброс допустимых значений параметров В и С для нашей задачи, которые дают энергетический сдвиг между 4A_2 (4F) и 4T_1 (4F) \sim 0.868 эВ в CdTe. Как видно, диапазон подходящих пар значений: В = 463 - 490 см⁻¹, С = 2110 - 2143 см⁻¹. Следовательно, наиболее оптимальными параметрами можно выбрать В = 478 см⁻¹ (\pm 12) и С = 2123 см⁻¹ (\pm 18) и параметр нефелоксетичности:

$$\beta_1 = \sqrt{(\frac{B}{B_0})^2 + (\frac{C}{C_0})^2} = 0.74 \ (\pm 0.02)$$
 для CdTe:V²⁺.

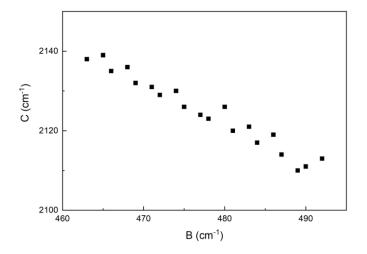


Рисунок 4.16. Диапазон значений параметров B и C, при которых получается искомое значение 0.868 эB для уровня $^4\text{A}_2\text{ CdTe:V}^{2+}$.

Параметры В и С для свободного иона V^{3+} : $B_0 = 862$ см⁻¹, $C_0 = 3815$ см⁻¹ [14]. Параметр расщепления кристаллическим полем для CdTe: V^{3+} Dq = 405 см⁻¹ [из сопоставления расчета с экспериментом].

Далее проведены аналогичные расчеты для иона ванадия с электронной конфигурацией V^{3+} для перехода 3T_1 (3F) \rightarrow 3A_2 (3F) с энергией 0.819 эВ. На рисунке 4.17 представлены допустимые значения параметров В и С. Диапазон оптимальных пар значений составляет: В = 350 - 400 см⁻¹, С = 1660 - 1720 см⁻¹. Таким образом, наиболее подходящими параметрами можно считать В = 371 см⁻¹ (± 15) и С = 1700 см⁻¹ (± 18).

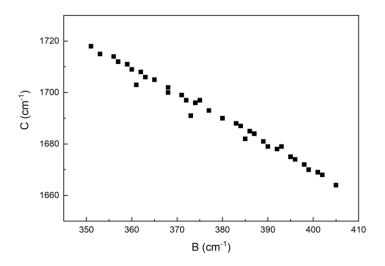


Рисунок 4.17. Диапазон значений параметров B и C, при которых получается искомое значение $0.819 \ \mathrm{3B}$ для уровня $^3\mathrm{T}_1(^3\mathrm{F}) \ \mathrm{CdTe:V^{3+}}.$

Определенные значения параметров Рака (B,C) позволили далее рассчитать величину нефелоксетического эффекта:

$$\beta_1 = \sqrt{(\frac{B}{B_0})^2 + (\frac{C}{C_0})^2} = 0.584$$
 для CdTe:V³⁺ при B₀ и C₀ из литературы [14],

$$\beta_1 = \sqrt{(\frac{B}{B_0})^2 + (\frac{C}{C_0})^2} = 0.488 \ (\pm 0.04)$$
 при B_0 и C_0 , полученных в данной работе [глава 5].

В таблице 4.2 приведены полученные значения и на рисунке 4.15 показана схема расщепления иона V^{3+} в тетраэдрическом поле, стрелками обозначены рассматриваемые переходы.

V ³⁺	Энергия (см-1)	Переход
	4050 / 4390	${}^{3}\text{T}_{2}({}^{3}\text{F}) \rightarrow {}^{3}\text{A}_{2}({}^{3}\text{F})$
	6000	$^{3}T_{1}(^{3}F) \rightarrow ^{3}A_{2}(^{3}F)$
	8783	$V^{3+} \rightarrow V^{2+}$

Таблица 4.2. Экспериментально полученные значения различных переходов в $CdTe:V^{3+}$.

Выводы

Таким образом, проведен анализ доступных литературных данных для системы CdTe:V и установлено, что линию излучения с бесфононной компонентой 4390 см⁻¹ и TA-фононным сателлитом в районе 4356 см⁻¹ следует отнести к переходу 3T_2 (3F) \rightarrow 3A_2 (3F) V³⁺ (d²). Пик около 7200 см⁻¹ с началом около 6540 см⁻¹ и полной шириной на полувысоте 850 см⁻¹ соответствует переходу 3T_2 (3F) \rightarrow 3A_2 (3F), в то время как переход 3T_1 (3F) \rightarrow 3A_2 (3F) формирует особенность в районе 6608 см⁻¹. Представленная интерпретация позволяет устранить имеющиеся в литературе противоречия, определить параметры рака B = 371 см⁻¹ (± 15) и C = 1700 см⁻¹ (± 18) и оценить роль нефелоксетического 0.488 (± 0.04) для CdTe:V³⁺.

4.3 Свойства ионов ванадия в ZnTe

Аналогично ZnSe и CdTe, ZnTe, легированный ионами V, является относительно изученным и описанным в литературе, что позволяет использовать полученные ранее спектроскопические данные для построения диаграмм Танабэ-Сугано и определения относительно реалистичных значений для параметров Dq, B, C и оценке величины нефелоксетического эффекта для иона V^{3+} . Спектры излучения V^{3+} в ZnTe были рассмотрены, например, в работах [85- 87].

В частности, на рисунке 4.18 приведены спектры для ZnTe:V записанные при T 4,2 К в условиях стационарного возбуждения излучением аргонового лазера, работающего на длине волны 528,7 нм [86]. Полоса излучения с центром 4450 см⁻¹ демонстрирует более выраженную

структуру, чем две полосы с более низкой энергией. Регистрируется бесфононная линия при 4726 см $^{-1}$ и выраженное фононное (TO) повторение в районе 4563 см $^{-1}$. Эти линии являются характерными для люминесценции V^{3+} . Повышение температуры не изменяет относительную интенсивность линий в области бесфононного перехода. Характерное время затухания люминесценции составляет 420 \pm 20 мс, что типично для внутрицентровых переходов. Описанные линии были отождествлены с $^{3}T_{2}(F) \rightarrow ^{3}A_{2}(F)$ V^{3+} переходом соответствующим d^{2} электронной конфигурации. Основное состояние $^{3}A_{2}(F)$ конфигурации d^{2} не расщепляется под действием спин-орбитального взаимодействия в кубической симметрии, поэтому три последующие слабые линии в бесфононной области, а именно при 4837, 4785 и 4760 см $^{-1}$, не отождествляются с излучением изолированных ионов ванадия V^{3+} (d^{2}). Предполагается, что они связаны с тригональным центром, образованного с участием собственных точечных дефектов.

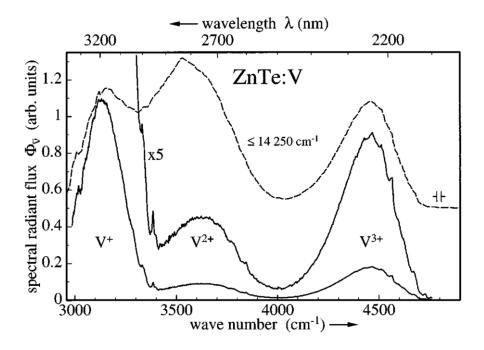


Рисунок 4.18. Спектры фотолюминесценции ZnTe:V при T 4,2 K при возбуждении Ar-лазером на длине волны 528,7 нм, 18~915 см $^{-1}$. Центральная кривая увеличена в пять раз, чтобы показать тонкую структуру V^{3+} . Пунктирная линия представляет собой люминесценцию при дополнительном немодулированном облучении на длине волны 14~250 см $^{-1}$. Этот спектр сдвинут вверх на 0,5 отн. ед.

Согласно работе [86], пик в районе 7500 см $^{-1}$ отождествляется с переходом 3 Т $_{1}$ (3 P) \rightarrow 3 А $_{2}$ (3 F). Таким образом, на основании двух переходов возможно получить данные о параметре расщепления кристаллическим полем Dq (3 T $_{2}$ (F) \rightarrow 3 А $_{2}$ (F)) и учитывая обе линии рассчитать значения параметров В и С.

Найденные и изученные нами экспериментальные данные позволили уточнить значения параметров B и C для иона V^{3+} внедренного в ZnTe. Величина расщепления кристаллическим полем Dq = 472 см⁻¹ в ZnTe. Были выбраны средние подходящие значения параметров Рака B and C для иона V^{3+} в ZnTe: B = 543 (±12) см⁻¹, C = 1900 (±28) см⁻¹. Величина нефелоксетического эффекта составляет β_1 (ZnTe) = 0.62 при B_0 и C_0 из литературы [14],

$$\beta_1 = \sqrt{(\frac{B}{B_0})^2 + (\frac{C}{C_0})^2} = 0.62 \ (\pm 0.09)$$
 при B_0 и C_0 , полученных в данной работе [глава 5].

Выводы

Таким образом, на основе литературных данных определены энергии квантов соответствующие переходам 3T_2 (3F) \rightarrow 3A_2 (3F) и 3T_1 (3P) \rightarrow 3A_2 (3F) иона V^{3+} в матрице ZnTe. На основе этих данных уточнены (1) полуэмпирические параметры Рака для ионов V^{3+} в ZnTe - B = 543 (± 12) см⁻¹, C = 1900 (± 28) см⁻¹; (2) величина нефелоксетического эффекта β_1 (ZnTe)= 0.62 (± 0.09) для V^{3+} в ZnTe.

4.4 Свойства ионов ванадия в ТіО2

4.4.1 Свойства ионов ванадия в ТіО2 (обзор)

Ионы ванадия в матрице TiO_2 могут существовать в различных зарядовых состояниях: V^{5+}, V^{4+}, V^{3+} .

В работе [88] обсуждается диоксид титана в анатазной фазе, легированный ионами ванадия. Данные РФЭС (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия) показали присутствие ионов V^{4+} и V^{3+} . Поскольку V^{4+} не был исходным материалом и не является термодинамически стабильной валентностью в условиях эксперимента, его присутствие связывают с интервальным переносом заряда. Отсутствие Ti^{3+} , которое важно для этого механизма, объясняется разницей в электроотрицательности между Ti и O, которая может вызвать быстрое окисление Ti^{3+} до Ti^{4+} .

Изменение радиусов кристалла как при кратковременных, так и при постоянных изменениях валентности приводит к возникновению напряжений в решетке.

В работе [89] обсуждаются РФЭС-спектры оксидных покрытий, сформированных на различных стадиях процесса ПЭО (плазменно-электролитическое окисление). В случае образцов, легированных ванадием, наблюдается небольшой отрицательный сдвиг, свидетельствующий о небольшом увеличении плотности электронного заряда вокруг иона Ti^{4+} . Наблюдаемые высокие значения энергии связи пика V 2р объясняют фотоэмиссией изолированных ионов V^{5+} , внедренных в решетку TiO_2 .

Фазовый переход TiO₂ из анатаза в рутил, который обычно происходит при 750 °C, снижается до температур ниже 600 °C путем легирования ванадием. Структурная трансформация наблюдается при систематическом исследовании в диапазоне температур от 450 °C до 750 °C. Авторами [90] установлено влияние внедрения ванадия в решетку рутила на параметры решетки и размер частиц. Это замещение также помогает уменьшить ширину запрещенной зоны рутила TiO₂ до 1,76 эВ с 3,04 эВ при 6 ат% легировании ванадием. Ванадий создает дополнительный донорный уровень в запрещенной зоне. Исследование XANES (ближняя тонкая структура рентгеновского поглощения) подтверждает, что ванадий находится в состоянии смешанной валентности V⁴⁺ и V⁵⁺, и концентрация V⁴⁺ увеличивается с увеличением количества примеси, а в области запрещенной зоны донорный уровень благодаря V⁴⁺ занимает более глубокое положение, чем V⁵⁺. В результате эффективная ширина запрещенной зоны уменьшается с увеличением концентрации ванадия. Ангармонизм колебательных мод систематически увеличением концентрации ванадия. Ангармонизм колебательных мод систематически увеличением концентрации легирования.

Ионы V в решетках TiO_2 изменяют плотность электронного облака вокруг атомов Ti [91], что приводит к изменению энергии связи Ti2p в TiO_2 . Ионы V состоят из двух химических состояний V^{4+} и V^{5+} и существуют в форме VO_2 и V_2O_5 . Ионы V служат центрами захвата фотогенерированных электронов, ускоряя процесс фотокаталитического окисления. Ті существует в форме Ti^{4+} , а O присутствует в виде таких химических связей, как Ti-O, Ti-OH и Ti-O-V в TiO_2 , легированном V.

Механизмы фотолюминесценции ванадия в матрице TiO₂ исследуются на протяжении долгого времени. В ранних работах [92, 93] различные полосы люминесценции TiO₂ связывалась с автолокализованными экситонами. Позднее появились работы, в которых полосы люминесценции в видимом и ближнем ИК диапазонах приписывались оптическим переходам с участием свободных носителей и примесно-дефектных состояний [94- 96], излучательной

рекомбинации через состояния структурных дефектов [97, 98], люминесценции донорно-акцепторных пар [99, 100]. Также обсуждалась роль поляронных [101-103] и поверхностных [94, 95, 104] эффектов.

На данный момент, в литературе существуют отдельные исследования, в которых акцент делается на изучение ИК люминесценции анатазной фазы ТіО2 [105, 106]. В то же время, существует дискуссия, посвящённая отождествлению полос ИК люминесценции в рутиловой фазе. Ряд авторов полагает [107, 108], что оптический процесс, приводящий к появлению ФЛ в диапазоне, включает рекомбинацию между свободным электроном и дыркой, локализованной на глубоком уровне в центре зоны. Происхождение уровня связывается с кислородом. В частности, авторы [108 - 110] рассматривают процесс, при котором фотогенерируемые дырки локализуются вблизи атомов кислорода расположенных на/вблизи поверхности. Такие дырки могут рекомбинировать с электронами зоны проводимости, что и приводит к возникновению полос в районе 700-800 нм для рутиловой фазы TiO₂. Другая группа авторов [95, 99, 105] наоборот предполагает, что ИК люминесценция рутиловой фазы ТіО2 вызвана рекомбинацией локализованного электрона со свободной дыркой. Глубокий донорный уровень, на котором локализован электрон, приписывается междоузельным атомам титана [105, 111]. Основным аргументом в пользу второй точки зрения считаются эксперименты по обработке ТіО2 в кислороде, в которых регистрируется заметный рост интенсивности ИК люминесценции [112 - 114]. Подобное увеличение интенсивности люминесценции маловероятно, если в процессе излучательной рекомбинации учувствуют свободные электроны.

Следует отметить, что в большинстве вышеперечисленных работ измерения проводились при азотных или комнатных температурах, что влияло на конечную интерпретацию и не позволяло исследовать тонкую структуру изучаемой линии. Лишь в работах [106, 107] измерения проводились при температуре ~ 8-11 К, что позволило наблюдать тонкую структуру ИК полос. Авторы [107] приписывали широкую полосу излучения автолокализованным экситонам, образованным из «почти свободных» поляронов, в то время как структурированный набор узких линий приписывался экситонами, захваченными на кислородные вакансии.

Отдельно стоит отметить работы, в которых обсуждается ИК люминесценция, связанная с ионами переходных элементов - Nd [115, 116] и Eu [117]. В этих работах проводится однозначное отождествление люминесценции с различными внутрицентровыми переходами, но для наблюдения внутрицентровой люминесценции необходимо сильное легирование TiO2 указанными выше примесями. В нелегированном TiO2 данные переходы не регистрировались.

Выводы

Таким образом, на данный момент в литературе нет устоявшейся точки зрения относительно доминирующих механизмов излучательной рекомбинации, которые определяют люминесцентные свойства нелегированного диоксида титана, как в форме рутила, так и в форме анатаза, в ближнем ИК диапазоне. Также нет достоверных данных о внутрицентровой люминесценции ванадия в TiO₂.

4.4.2 Обнаружение внутрицентровой люминесценции ионов ванадия в TiO₂

На рис. 4.19 представлены типичные низкотемпературные (5 К) спектры ФЛ порошков ТіО₂, записанные в ближней ИК-области спектра при оптическом возбуждении с энергией фотонов 3,06 эВ (405 нм), попадающей несколько ниже ширины запрещенной зоны анатаза и рутила. Спектры нормированы на интенсивность пика ~1,45 эВ. Несмотря на различное происхождение образцов, спектры люминесценции имеют очень схожую структуру, о которой речь пойдет ниже. Выбранная энергия фотонов возбуждения 3,06 эВ позволяет повысить относительную интенсивность структуры на рис. 4.19 на фоне ФЛ, связанной с другими механизмами излучательной рекомбинации. Это утверждение иллюстрируется вставкой на рис. 4.19 на примере PD#1. Видно, что при переходе от возбуждения выше запрещенной зоны при 3,49 эВ (355 нм) к возбуждению ниже запрещенной зоны при 3,06 эВ (405 нм) происходит перестройка спектров излучения. При указанном выше возбуждении запрещенной зоны наблюдается только хорошо известная полоса люминесценции зеленой области спектра [118] при 2,5 эВ. При использовании возбуждения 3,06 эВ появляется ИК-полоса при ~1,45 эВ. Качественно аналогичная трансформация спектров наблюдалась для всех исследованных порошков в интервале температур 5-300 К.

Спектры на рис. 4.19 имеют хорошо разрешенную структуру, состоящую из узкой линии 1,573 эВ, набора более широких пиков в диапазоне 1,545–1,565 эВ и широкой полосы ~1,42 эВ. Характерная форма спектра практически не зависит от среднего размера частиц при их уменьшении до 10 нм (PD#2). При этом при переходе от анатаза (PD#1, PD#2) к рутилу (PD#3, PD#4) наблюдаются лишь незначительная перестройка спектрального состава ФЛ, т.е.

небольшое снижение относительной интенсивности полосы ФЛ при 1,42 эВ. В то же время переход анатаза в рутиловую фазу сопровождается резким увеличением общей интенсивности люминесценции. Это увеличение составляет примерно два порядка для PD#1/PD#3, а также для PD#2/PD#4.

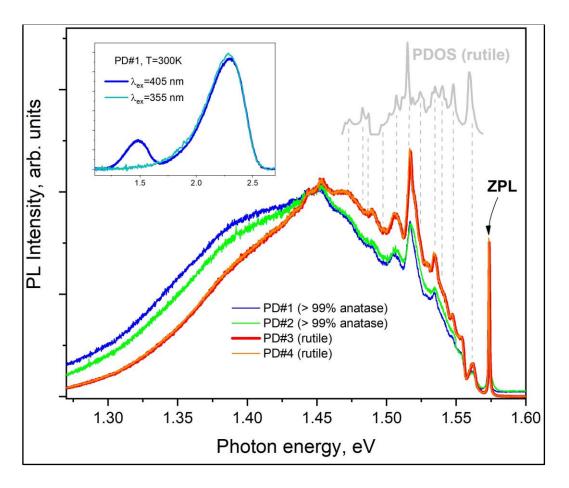


Рисунок 4.19. Фрагменты низкотемпературных (5 K) спектров ФЛ исследуемых порошков TiO₂ при возбуждении 405 нм. Каждый спектр нормирован на максимум интенсивности пика при 1,45 эВ. Серая кривая справа показывает PDOS для рутиловой фазы с нулевой энергией, соответствующей ZPL. На вставке показаны спектры ФЛ для PD#1 при комнатной температуре, записанные при оптическом возбуждении 355 нм и 405 нм.

Сравнение тонкой структуры спектров в области 1,47-1,573 эВ с фононной плотностью состояний (PDOS) для различных модификаций TiO₂ [119] позволяет отождествить узкую линию в области 1,573 эВ с бесфононным переходом и набор пиков в области 1,47-1,565 эВ с фононной полосой, соответствующей объемным модам рутиловой фазы. Для иллюстрации этого вывода в правой верхней части рис. 4.19 показаны PDOS для рутиловой фазы с нулем энергии, соответствующим бесфононному переходу. Как видно из рисунка 4.19, для подавляющего

большинства пиков в PDOS соответствующие особенности наблюдаются в спектрах ФЛ. Сателлитная природа пиков в области 1,47-1,565 эВ независимо подтверждена измерениями ФЛ с временным разрешением, а также измерениями ФЛ с использованием стационарного возбуждения с различной длинной волны. В отличие от [120 - 121] в спектрах ФЛ на рис. 4.19 не наблюдается регулярной структуры, связанной с много фононными повторениями, сформированными взаимодействием с одной определенной фононной модой.

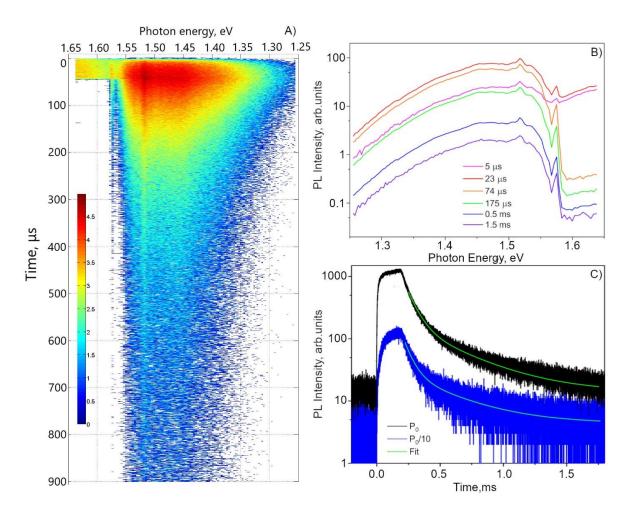


Рисунок 4.20. А) Распределение сигнала низкотемпературной (5 K) люминесценции в зависимости от времени и энергии при возбуждении импульсным лазером для микропорошка TiO₂. Цветовая шкала слева логарифмическая. Б) Спектры фотолюминесценции при различных временах задержки по отношению к приходу импульса возбуждения. В) Кинетика нарастания и затухания сигнала фотолюминесценции, измеренная при энергии 1,45 эВ при двух различных плотностях мощности в лазерных импульсах P₀ = 10 BT/cм² и P₀/10 = 1 BT/cм². Зеленые кривые показывают двух экспоненциальную аппроксимацию данных, описанных в основном тексте. Длительность прямоугольных импульсов возбуждения для рис. 4.20А и рис. 4.20Б составляет 50 мкс, для рис. 4.20В - 200 мкс, длина волны возбуждения - 405 нм для всех измерений.

На рис. 4.20А показано распределение сигнала люминесценции в логарифмическом масштабе в зависимости от времени задержки и энергии кванта при возбуждении PD#1 импульсным лазером с длиной волны 405 нм. Длительность прямоугольного импульса 50 мкс, ширина фронта около 1 мкс. На этом рисунке хорошо виден вклад рассмотренной выше системы люминесценции. Соответствующая интенсивность люминесценции монотонно возрастает с задержкой, достигает максимума, а затем затухает на временах порядка нескольких сотен микросекунд. Фоновая люминесценция, не связанная с обсуждаемой системой люминесценции, затухает практически мгновенно (на данном временном масштабе) при выключении импульса возбуждения. Качественно аналогичная кинетика люминесценции наблюдалась и для других порошков.

На рис. 4.20Б показаны спектры с временным разрешением, соответствующие данным, показанным на фиг. 4.20А. Спектры получены с меньшим спектральным разрешением для подавления шумов. По этой причине тонкая структура фононной полосы разрешается хуже, чем на рис. 4.19. Тем не менее спектры, соответствующие обсуждаемой системе люминесценции, воспроизводятся для всех времен задержки. На временах 5 мкс и 23 мкс виден вклад фоновой люминесценции, которая подавляется при времени задержки 74 мкс и выше. Неизменность характеристических спектров при разных временах задержки указывает на то, что как узкая линия 1,573 эВ, структура 1,47–1,565 эВ, так и широкая полоса 1,42 эВ принадлежат одному и тому же центру люминесценции. В пользу этого вывода свидетельствуют также одинаковые (нормированные) затухания ФЛ, наблюдаемые для разных областей спектра в пределах 1,25–1,57 эВ, а также для узкого пика при 1,573 эВ при исключении фоновой люминесценции.

На рис. 4.20В показано нарастание и затухание сигнала люминесценции при использовании импульса с длиной волны 405 нм одинаковой длительности, но различной интенсивности. Из рисунка видно, что характерное затухание не зависит от энергии импульса возбуждения и изменяется монотонно от ~ 60 - 70 мкс до нескольких сотен мкс. Зеленые кривые на рис. 4.20С показывают аппроксимацию экспериментальных данных суммой двух экспонент. Полученные времена затухания составляют τ₁=62±1 мкс и τ₂=427±5 мкс соответственно. Следует отметить, что относительно большие времена затухания сигнала люминесценции ~100 мкс при низкой температуре являются характерной особенностью как внутрицентровой люминесценции [122], так и разнесенных донорно-акцепторных пар [123]. Последняя интерпретация здесь не может быть уместной, поскольку с увеличением времени задержки должны наблюдаться заметные изменения в спектре люминесценции донорно-акцепторных пар [123]. Как следует из рис. 4.20Б, изменений в исследуемых спектрах ФЛ нет. Также ширина линии бесфононной

люминесценции ансамбля донорно-акцепторных пар должна быть заметно выше 0,3-1 мэВ (характерная ширина линии БФЛ на рис. 4.19) из-за неоднородного уширения [123].

Неэкспоненциальное затухание также можно связать с разбросом радиационных времен жизни, вызванным локальным полем (случайный эффект Парселла) [123, 124]. В случае порошков TiO₂ такой разброс можно оценить по колебаниям показателя преломления от ~ 2,5 (объемный анатаз) до ~ 1 (воздух). Другими словами, из-за эффектов локального поля время затухания одного и того же типа излучающего состояния может различаться до ~ 2,5 раз. Как видно из рис. 4.20В, изменения характерного времени затухания существенно превышают 2,5 раза. Таким образом, эффекты локального поля не могут объяснить сложные распады на рис. 4.20С.

В отличие от затухания люминесценции, рост интенсивности люминесценции заметно меняется при уменьшении плотности мощности импульсов возбуждения на порядок, см. синюю кривую на рис. 4.20В. Это наблюдение указывает на то, что процесс возбуждения на длине волны 405 нм приводит к медленному насыщению исследуемой люминесцентной системы.

На рис. 4.21А показаны нормированные спектры низкотемпературной (5 К) ФЛ в ближнем ИК-диапазоне, полученные при энергиях возбуждения 3,06 эВ (405 нм), 2,63 эВ (472 нм) и 2,33 эВ (532 нм). Спектры PD#1 показаны как типичный пример. Из рис. 4.21А видно, что структура спектра не зависит от энергии возбуждающих квантов. Тем не менее интегральная интенсивность фотолюминесценции меняется заметно меняется. В частности, при переходе от длины волны возбуждения 405 нм к длине волны 532 нм интенсивность люминесценции падает примерно на порядок. При резонансном возбуждении непосредственно в бесфононный переход 1,573 эВ (788 нм) не наблюдалось сигнала люминесценции, соответствующего спектрам на рис. 4.19.

На рис. 4.21Б представлена двумерная карта, показывающая зависимость спектра низкотемпературной (5 К) фотолюминесценции в области 1,47-1,55 эВ от энергии возбуждения. Видно, что спектр ФЛ (соответствующий фрагмент показан на рис. 4.21В) остается прежним, но соответствующая интенсивность люминесценции резко меняется при использовании разных квантов возбуждения (правая часть рис. 4.21Б). Эта тенденция сохраняется для всего диапазона 1,25–1,58 эВ.

Правая часть рис. 4.21Б представляет спектр возбуждения фотолюминесценции обнаруженной люминесцентной системы. В этом спектре наблюдаются полоса вблизи 3,1 эВ и плато в области 2,4–2,9 эВ. Эти особенности мы связываем с наличием возбужденных внутрицентровых состояний, обеспечивающих квазирезонансное возбуждение центра. Следует

отметить, что при использовании возбуждения до 2,0 эВ сигнал люминесценции, соответствующий спектрам на рис. 4.19, не наблюдался.

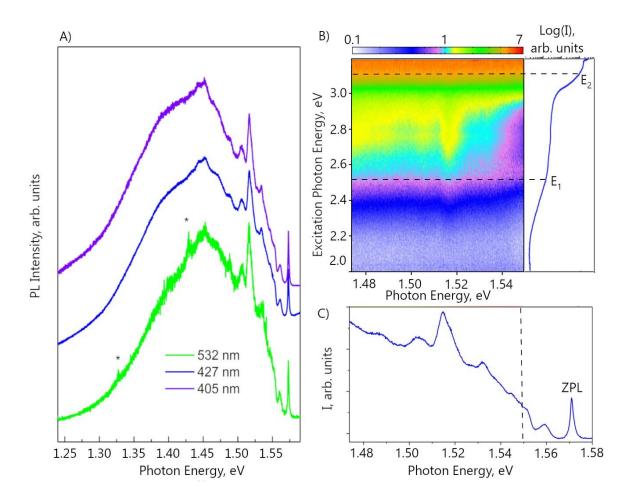


Рисунок 4.21. А) Нормированные на максимум спектры низкотемпературной (5 K) ФЛ в ближнем ИК-диапазоне, полученные при энергиях возбуждения 3,06 эВ (405 нм), 2,63 эВ (472 нм) и 2,33 эВ (532 нм). Звездочками отмечены артефакты, связанные с системой регистрации. Б) Двумерная карта, иллюстрирующая зависимость спектра низкотемпературной (5 K) фотолюминесценции 1,47-1,55 эВ от энергии квантов возбуждения. На панели справа — спектр возбуждения люминесценции. С). Фрагмент спектра люминесценции, соответствующий карте на рис. 4.21Б.

Спектральное положение полос ИК люминесценции на рис. 4.19 близко к полосам ФЛ, описанным в [120, 121] для рутила. В [121] полоса ФЛ вблизи 1,45 эВ отнесена к кислородным вакансиям, а в [102] аналогичная полоса отнесена к суперпозиции излучения кислородных вакансий и автолокализованных экситонов. Авторы [120-121] используют УФ-возбуждение с энергией фотонов, превышающей край фундаментального поглощения как рутила, так и анатаза. Полосу ФЛ, аналогичную представленной на рис. 4.19, можно обнаружить и при использовании

УФ-возбуждения (355 нм), тем не менее, в этом случае данная полоса имеет меньшую относительную интенсивность (по сравнению с возбуждением на длине волны 405 нм).

Измерения люминесценции с временным разрешением явно показывают, что в нашем случае сложные спектры определяются только одним типом центров люминесценции. Это противоречит выводам работы [121]. Более того, существуют некоторые различия между спектрами на рис. 4.19 и спектрами, представленными в [120- 121]. В [121] отсутствует широкополосная полоса 1,42 эВ, а бесфононная линия ФЛ и связанные с ней фононные реплики сдвинуты на ~5 мэВ. В [120] наблюдается широкая полоса 1,42 эВ. Кроме того, в спектрах ФЛ, представленных в работе, отсутствует узкий пик при 1,45 эВ. [120]. Также, в спектрах ФЛ, представленных на рис. 4.19, отсутствуют следы эквидистантных фононных повторов, о которых сообщалось в [120 - 121].

Данные ФЛ на рис. 4.19-4.21 показывают, что излучение определяется внутренними оболочками переходных элементов, а не обычными точечными дефектами автолокализованными экситонами. Этот вывод следует из чрезвычайно малой (~ 0,3 мэВ в РD#3 и РD#4) ширины бесфононной линии 1,573 эВ, специфического взаимодействия излучающего состояния с кристаллической решеткой и гигантских времен затухания сигнала ФЛ (по сравнению с люминесценцией экситонов и обычных примесно-дефектных центров). Внутрицентровый характер перехода независимо подтверждается крайне низкой чувствительностью характеристического спектра к размеру кристалла при уменьшении последнего до 10 нм.

Как отмечалось выше, сравнение тонкой структуры спектра с TiO₂ PDOS указывает на то, что обнаруженный центр люминесценции формируется в рутиле. Этот вывод дополнительно подтверждается резким увеличением интенсивности обнаруженной люминесцентной системы при превращении анатаза (PD#1, PD#2) в рутил (PD#3, PD#4). Для объяснения этой тенденции нет необходимости привлекать кислородные вакансии, как в [120 - 121].

При возбуждении 472 нм интегральная интенсивность ИК-люминесценции PD#1 примерно на 2 порядка выше, чем интегральная интенсивность рамановского сигнала. Как уже говорилось выше, в случае рутила интенсивность люминесценции дополнительно возрастает. Таким образом, люминесцентная система демонстрирует относительно высокую интенсивность, несмотря на большое радиационное время жизни, которое составляет порядка $\tau_1 = 62$ мкс и выше. Это означает, что концентрация соответствующих люминесцентных центров должна быть значительной.

Из химического анализа исследованных порошков следует, что основной фоновой примесью в них является ванадий. Оптически активные ионы ванадия наблюдаются в ряде широкозонных соединений, спектральные и кинетические свойства соответствующей низкотемпературной люминесценции хорошо установлены. В частности, времена затухания сигнала люминесценции ионов V^{3+} в GaAs, GaP и InP составляют 125 мкс, 110 мкс и 80 мкс соответственно [125]. В кристаллических решетках ZnTe и CdTe время жизни Φ Л V^{3+} еще больше – до 420 мкс [122] и 620 мкс [126] соответственно. Таким образом, наблюдаемые радиационные времена ионов ванадия в различных соединениях хорошо согласуются с т1 и т2, полученными из экспериментальных спадов на рис. 4.20С. Имеются также некоторые уточняющие особенности, связанные с примесями ванадия в решетке ТіО2 [127- 128]. В частности, присутствие ванадия приводит к снижению температуры фазового перехода анатаз-рутил [127-128]. По этой причине рутиловые включения в анатазе следует ожидать в областях с высоким содержанием ванадия. Кроме того, эксперименты ЭПР показывают, что в рутильной фазе ванадий замещает титан, образуя центры с координацией близкой к октаэдрической (кристаллическое поле можно представить в виде основного вклада с O_h и возмущения с D_{2h} симметрией). В анатазе титан занимает межузельные состояния с низкой симметрией [129]. Эта особенность ванадия объясняет, почему он не образует полосы ФЛ аналогичной природы в фазе анатаза. Наконец, спектроскопия диффузного отражения TiO₂, легированного ванадием, указывает на появление полосы поглощения с низкоэнергетическим краем вблизи 1,7 эВ [127]. Это означает, что ванадий образует в рутиле оптически активные глубокие уровни. Переходы между этими уровнями могут быть ответственны за полосу люминесценции ближнего ИК диапазона. Следует также отметить, что чрезвычайно малая ширина обсуждаемого в данной работе бесфононного перехода с энергией 1,573 эВ исключает его отнесение к переходам типа «зона-примесный уровень».

Для рутиловой фазы TiO₂ симметрия решетки относится к орторомбической. Тем не менее, расположение атомов в элементарной ячейке можно описывать как слабую орторомбическую дисторсию изначально октаэдрической решетки. Масштаб орторомбической дисторсии составляет приблизительно 1/40 от длины Ті-О связей. Поэтому орторомбическую дисторсию в рутиле можно трактовать как возмущение в гамильтониане, описывающем взаимодействие иона с кристаллическим полем. Данный подход хорошо известен в литературе - несмотря на различие в пространственном строении, в теории кристаллического поля октаэдрическая координация рассматривается как базовая, и при вычислении более тонких расщеплений происходит постепенное увеличение количества членов, описывающих возмущение (например, для описания орторомбического кристаллического поля происходит переход $O_h \rightarrow D_{4h} \rightarrow D_{2h}$).

Таким образом, для оценки электронного спектра ионов ванадия в рутиле, в качестве нулевого приближения, можно рассматривать O_h симметрию и, следовательно, использовать диаграммы Танабэ-Сугано. Данные ЭПР показывают, что в случае рутила ванадий замещает атомы титана [129]. По этой причине следует рассмотреть ион V^{4+} и ионы V^{3+}/V^{5+} , возникающие в результате захвата/освобождения одного электрона.

 V^{5+} можно сразу исключить из рассмотрения, поскольку он не имеет d-электронов и, следовательно, d-d-переходы невозможны. Четырехвалентный ванадий V^{4+} имеет электронную конфигурацию d^1 . Основным термом для конфигурации d^1 является 2D , который затем разделяется на состояния $^2T_{2g}$ и 2E_g . Расстояние между $^2T_{2g}$ и 2E_g составляет 1DDq , что при $^1Dq=1613$ см 1 [120] дает энергию перехода около 1,99 эВ. Эта величина заметно превышает положение бесфононного перехода 1,573 эВ и длинноволновой полосы $^1D_q=1613$ см 1D_q

Для координации d^2 , соответствующей V^{3+} в октаэдрическом поле, в оптических переходах участвуют состояния 3 P и 3 F [127, 130]. На рисунке 4.23 приведена схема расщепления уровней иона d^2 при последовательном учете понижения симметрии до орторомбической D_{2h} , которая характеризуется увеличением количества уровней и мелкими значениями расщепления между ними.

По мере увеличения напряженности октаэдрического поля состояние 3 P смещается вверх по энергии и образует трехкратно вырожденный уровень 3 T₁. В свою очередь, состояние 3 F расщепляется на три уровня - невырожденный 3 A₂ и трехкратно вырожденный 3 T₂, 3 T₁, см. рис. 4.22. Расчет энергетического сдвига между уровнем 3 T₁ (образованным из состояния 3 P) и уровнем 3 T₂ дает значение около 1,48 эВ. Этот результат качественно согласуется со спектрами, представленными на рис. 4.19. Остальные возможные переходы расположены либо заметно ниже, либо заметно выше по энергии, см. рис. 4.23. По этой причине обсуждаемую ИКлюминесценцию мы отнесли к переходам 3 T₁ \rightarrow 3 T₂. В то же время, из рис. 4.22 следует, что конечное состояние 3 T₂ не является основным. Это объясняет, почему полоса ФЛ не наблюдается при резонансном возбуждении бесфононного перехода 1,573 эВ, см. рис. 4.21.

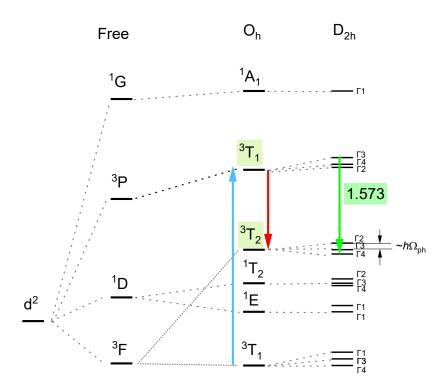


Рисунок 4.22. Диаграмма уровней иона V^{3+} в рутиловой матрице в орторомбическом поле (D_{2h}) и схема переходов, ответственных за спектры излучения на рис. 4.19.

Переходы 1 Т $_{2}$ (1 D) \rightarrow 3 Т $_{2}$ (3 F), 1 E(1 D) \rightarrow 3 Т $_{2}$ (3 F) имеют двойной запрет согласно правилу Лапорта. Помимо запрета по четности (все уровни при расщеплении октаэдрическим полем являются четными), который подразумевает невозможность оптических дипольных переходов между уровнями одинаковой четности, присутствует запрет по спину. Запрет по спину означает невозможность перехода между термами с разной мультиплетностью (2S+1), т.е. с различным суммарным спином Δ S. Для состояний 3 P и 3 F суммарный спин Δ S=1, а для состояний 1 D Δ S=0. Аналогично, 1 A1 (3 G) помимо того, что находится высоко по энергии, является запрещенным для переходов в состояния с другими значениями мультиплетности (спина). Также, в отличие от 1 A1 (3 G), 1 T2 (1 D), 1 E(1 D) для состояний 3 T1 и 3 T2 должно иметься снятие вырождения в орторомбическом поле. Наличие тонкой структуры состояния, из которого происходит переход, было подтверждено измерениями спектров люминесценции при 30—70 К. Эта тонкая структура самостоятельно исключает невырожденное состояние 1 A1 из рассмотрения спектров Φ Л на рис. 4.19.

Расщепление состояния 3 Т $_{2}$ на три подуровня может объяснить сложную структуру обсуждаемых ИК-спектров: наиболее коротковолновый пик с фононными репликами возникает за счет перехода в нижнее состояние триплета. Данный переход хорошо описывается

адиабатическим приближением, так как электронный переход и фононные повторения хорошо разделяются в спектре. Переходы на верхние уровни по-видимому, соответствуют широкой полосе 1,42 эВ, см. рис. 4.22. По-видимому, большая ширина линии и отсутствие у нее тонкой структуры, связанной с фононными повторениями, можно объяснить переходами в электронные состояния, возмущенные неадиабатическими эффектами (вибронная группа). Эти эффекты ожидаемы, если расстояние между двумя верхними подуровнями ³Т₂ того же порядка, что и энергия фононной моды, а взаимодействие электрона с этой фононной модой достаточно велико.

Наконец, структура уровней на рис. 4.22 позволяет объяснить двух экспоненциальные спады, представленные на рис. 4.21В. Как видно из рис. 4.22, имеется несколько внутрицентровых состояний, расположенных над излучающим состоянием. Эти состояния могут обеспечивать подпитку электронами за счет процессов релаксации. Если соответствующие релаксационные процессы достаточно медленны, то подпитка излучающего состояния приведет к долговременной компоненте распада. В рамках этой модели время $\tau_1 = 62$ мкс следует отнести к времени жизни электрона в исходном (излучающем) состоянии. Более медленное время τ_2 =427 мкс характеризует скорость прихода электронов с одного или нескольких уровней, расположенных выше.

Согласно схеме 4.22, уровни октаэдрического поля ${}^{3}\Gamma_{1g}({}^{3}P)$ и ${}^{3}\Gamma_{2g}({}^{3}F)$ расщепляются на три подуровня каждый в орторомбическом поле (одномерные четные Γ_{2g} , Γ_{3g} , Γ_{4g}). Разрешенных переходов для четных уровней данной симметрии нет. Однако при учете наличия нечетных (u) колебаний решетки Γ_{2u} , Γ_{3u} , Γ_{4u} и поляризации появляются разрешенные переходы, см. таблицу 4.3.

Это обстоятельство объясняет относительно малый вес бесфононной полосы по сравнению с фононными повторениями на рис. 4.19.

Переход	π-поляризация	σ-поляризация		
$\Gamma_{2g} \rightarrow \Gamma_{3g}$	Γ3u	Γ_{2u}		
$\Gamma_{2g} \rightarrow \Gamma_{4g}$	$\Gamma_{4\mathrm{u}}$	Γ_{2u}		
$\Gamma_{3g} \rightarrow \Gamma_{4g}$	-	Гзи, Г4и		

Таблица 4.3. Разрешенные переходы в орторомбическом поле.

Из схемы, представленной на рис. 4.22, и численных оценок, следует что наличие пика E_2 в спектрах возбуждения Φ Л (рис. 4.21) следует приписать переходу ${}^3T_1({}^3P) \rightarrow {}^3T_1$ (3F). Данный переход позволяет зафиксировать величину кристаллического поля Dq, в то время как переход ${}^3T_1({}^3P) \rightarrow {}^3T_2$ (3F) позволяет оценить параметры B, C при фиксированной величине Dq. Таким

образом, полученные спектроскопические данные достаточны для оценок нефелоксетического эффекта в системе TiO₂:V.

4.4.3 Нефелоксетический эффект в TiO₂: V³⁺

Расчет величины нефелоксетического эффекта обычно производится для кубических решеток (октаэдрическая, тетраэдрическая). Однако для более низких симметрий также производится оценка нефелоксетического эффекта, где полученное из эксперимента расстояние между уровнями берется для уровней октаэдрической симметрии. Таким образом, нефелоксетический эффект можно измерить, если положить расстояние между уровнями 3 Т $_{1g}$ (3 P) и 3 Т $_{2g}$ (3 F) равным 1,573 эВ.

Изученные экспериментальные данные фотолюминесценции позволили оценить значения параметров В и С для ионов V^{3+} в решетке TiO_2 на основе перехода 3T_1 (3P) \rightarrow 3T_2 (3F). На рисунке 4.23 приведен разброс допустимых значений параметров В и С для нашей задачи, которые дают энергетический сдвиг между 3T_1 (3P) и 3T_2 (3F) \sim 1.573 эВ в TiO_2 . Как видно, диапазон подходящих пар значений: В = 810 - 830 см ${}^{-1}$, С = 3700 - 3795 см ${}^{-1}$. Данные значения были выбраны в соответствии с правилом (закономерностью) соотношения C/B = 4.5. Следовательно, наиболее оптимальными параметрами можно выбрать В = 826 см ${}^{-1}$ (± 4) и С = 3729 см ${}^{-1}$ (± 9).

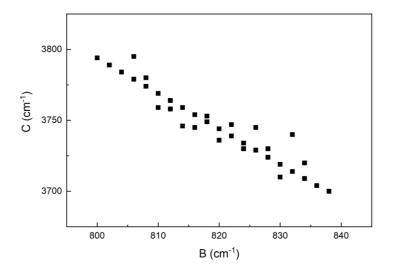


Рисунок 4.23. Диапазон значений параметров В и С, при которых получается искомое значение 1.573 эВ для уровня ${}^{3}T_{1}$ (${}^{3}P$) TiO_{2} : V^{3+} .

Определенные значения параметров Рака (В, С) позволили далее рассчитать величину нефелоксетического эффекта:

$$\beta_1 = \sqrt{(\frac{B}{B_0})^2 + (\frac{C}{C_0})^2} = 1.369$$
 для $\mathrm{TiO}_2:\mathrm{V}^{3+}$ при B_0 и C_0 из литературы [14],

$$\beta_1 = \sqrt{(\frac{B}{B_0})^2 + (\frac{C}{C_0})^2} = 1.077 \; (\pm 0.09) \; \text{при B}_0 \; \text{и C}_0, \; \text{полученных в данной работе [глава 5]}.$$

Таким образом, мы наблюдаем незначительное влияние нефелоксетического эффекта ионов ванадия в диоксиде титана.

Выводы

Таким образом, на основе измерений стационарной и разрешенной по времени фотолюминесценции порошков анатазной фазы TiO2 обнаружена новая люминесцентная система, которая при комнатной температуре ответственна за линию в районе 1.45 эВ. При гелиевой температуре линия трансформируется в узкий бесфононный переход в районе 1.573 эВ так и структурированную вибронную полосу ~1.56-1.25 эВ. Связь вибронной полосы и узкого пика с одним и тем же люминесцентным центром подтверждается измерениями спектров фотолюминесценции записанных при возбуждении порошков излучением с разной длинной волны и измерениями спектров фотолюминесценции с временным разрешением. Спектры люминесценции обнаруживают выраженные следы взаимодействия излучающего состояния как с локальными колебаниями, так и с колебаниями объемной ТіО2 матрицы соответствующими максимумам в фононной плотности состояний. В целом, структура спектра обнаруженной люминесцентной системы характерна для внутрицентровых переходов. Данный вывод подтверждается, тем что спектр излучения, как в области бесфононного перехода, так и в области вибронной полосы, практически не претерпевает изменений при переходе от микрокристаллов до кристаллов размером ~ 10 нм. Также, на внутрицентровый характер люминесценции указывают сравнительно большие времена затухания ~ 70-400 мкс.

Для уверенного наблюдения данной люминесцентной системы, как в микро, так и в нанопорошках, необходимо использование оптического возбуждения с энергией квантов меньшей ширины запрещенной зоны TiO₂. Это связано с наличием возбужденных внутрицентровых состояний, квазирезонансное возбуждение которых обеспечивает, по-

видимому, высокий внутренний квантовый выход люминесценции. Измерения спектров возбуждения люминесценции указывают на то что внутрицентровые состояния, формируют линии поглощения в районе 3.1 эВ и в районе 2.5-2.9 эВ.

Химический анализ исследуемых порошков с помощью EDX позволяет однозначно утверждать, что за обнаруженную люминесцентную систему отвечает естественная для TiO_2 примесь ванадия. На основе проведенных спектроскопических исследований определены параметры рака для иона V^{3+} на подрешетке $Ti: B = 826 \text{ cm}^{-1} \ (\pm 4)$ и $C = 3729 \text{ cm}^{-1} \ (\pm 9)$ и установлено, что роль нефелоксетического эффекта является незначительной $\beta_1 = 1.369 \ (\pm 0.09)$.

В условиях квазирезонансного оптического возбуждения интенсивность люминесценции V^{3+} более чем на порядок превышает интенсивность сигнала КРС от TiO_2 матрицы. Кроме того, за счет медленных времен спада, данная люминесценция может быть эффективно отделена от различных фоновых механизмов излучательной рекомбинации. По этой причине обнаруженный люминесцентный центр является удобным оптическим маркером анатазной фазы TiO_2 , который может представлять интерес для ряда задач медицины, биологии и пищевой индустрии.

Глава 5. Нефелоксетический эффект для Fe^{2+} и V^{3+} . Уточнение параметров Рака для свободного иона

Точное определение величины нефелоксетического эффекта требует знания значений параметров Рака В и С для исследуемой электронной конфигурации. В предыдущих главах оценка отклонения параметров В и С производилась на основе параметров для свободных ионов Во и Со, описывающих величину расщепления энергетических уровней в сферически-симметричном поле (без учета влияния кристаллического поля). В течение многих десятилетий исследователи обычно пользовались данными из справочников, впервые полученными Танабэ и Сугано в 1954 году [14].

В своей работе они использовали приближенные методы вычисления данных параметров из-за сложности в вычислениях интегралов Слэтера F^k и получения радиальных частей волновых функций R_{nl} (r) в явном виде. Ранее явный вид радиальной волновой функции в литературе описывался как [131–133]:

$$\sum N_{jl} r^{n_{jl}-1} \exp(-Z_{jl}r)$$

$$N_{jl} = \frac{Z_{jl}^{n_{jl}+1/2}}{\sqrt{(2n_{jl})!}}$$
(34)

 N_{jl} — нормировочная константа

 $n_{jl-\Gamma}$ — главное квантовое число

 Z_{il} — орбитальная экспонента

При этом использовалось нерелятивистское приближение и расчеты приводились только для нижнего перехода между основным и первым возбужденными состояниями, что не позволяет использовать результаты расчетов для более высоко лежащих уровней.

Поэтому наряду с определением феноменологических параметров B и C, для определения величины нефелоксетического эффекта необходимы более точные вычисления B_0 и C_0 для свободного иона. Для определения данных параметров необходимо вычислить интегралы

межэлектронного взаимодействия (20), что требует определения радиальных частей волновых функций R_{nl} (r). Для ионов Fe^{2+} и V^{3+} соответствующие расчеты были проведены к.ф.-м.н. Нарицем Александром Александровичем в Лаборатории "Оптика наноструктур и атомномолекулярных систем" ФИАН с использованием пакета для вычислений GRASP [134], основанного на полностью релятивистском (четырехкомпонентном) много конфигурационном методе Дирака–Хартри–Фока (МСDHF). Вычисления выполнены в одноэлектронном приближении. Явный вид функций значительно отличается от соотношения (34).

Далее на основании полученных значений автором была восстановлена радиальная волновая функция методом интерполяции и вычислены более точные значения интегралов Слэтера F^k и параметров Рака В и С. На рисунке 5.1 приведены радиальные части волновых функций $|\Psi^2|$, где $|\Psi^2| = \frac{R(r)^2}{r^2}$, а функция $R(r)^2$ определяет значения интегралов Слэтера (20). Из рисунка видно, что в каждом случае характерный размер волновой функции (по уровню 10%) $D_{\Psi} \approx 0.75 A$.

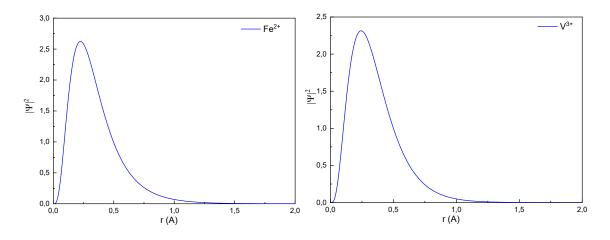


Рисунок 5.1. Радиальные части волновых функций для свободных ионов Fe^{2+} и V^{3+} . По оси X- ангстремы.

В таблице 5.1 собраны данные по оценке величины нефелоксетического эффекта β₁ для всех рассмотренных в работе матриц и примесей при расчете с использованием B₀ и C₀ на основании новых расчетов, сделанных в рамках данной работы.

	Sym	ym Dq	В ₀ , см ⁻¹ (лит)	C ₀ , см ⁻¹ (лит)	Во, см	C ₀ , c _M	Параметры Рака, см ⁻¹		β_1
							В	С	'
ZnSe:Fe ²⁺	Td	300	917	4040	1206	4463	600	2733	0.789

ZnTe:Fe ²⁺	Td	248					540	2670	0.747
CdTe:Fe ²⁺	Td	228					500	2242	0.651
TiO ₂ :V ³⁺	D _{2h}	1355					826	3729	1.077
ZnSe:V ³⁺	Td	585	862	3815	1192	4521	736	2900	0.89
ZnTe:V ³⁺	Td	472					543	1900	0.62
CdTe:V ³⁺	Td	405					371	1700	0.488

Таблица 5.1. Рассчитанные значения величины нефелоксетического эффекта для исследованных систем. B_0 и C_0 - параметры Рака для свободного иона, β_1 - величина нефелоксетического эффекта. Данные о величинах параметров B_0 и C_0 из литературы обозначены (л), рассчитанные в данной работе значения B_0 и C_0 обозначены (р). Приведены данные о симметрии матриц (T_d - тетраэдрическая симметрия, O_h - октаэдрическая симметрия), D_q - параметр расщепления кристаллическим полем. В и C – параметры Рака, описывающие электростатическое меж электронное взаимодействие.

Для того, чтобы количественно оценить «размывание» волновой функции вызванное нефелоксетическим эффектом была использована сравнительно простая модель, при которой угловая часть волновой функции остается неизменной, а радиальная часть претерпевает расширение. Предполагалось, что радиальная часть волновой функции Ψ (r) заменяется на $\alpha^{3/2} \cdot \Psi(\alpha r)$, так чтобы сохранилась нормировка:

$$\int_{0}^{\infty} \alpha^{3} \Psi(\alpha r)^{2} r^{2} dr = \int_{0}^{\infty} \Psi(r)^{2} r^{2} dr = 1$$
 (35)

Для растянутой волновой функции $\alpha < 1$. Так как $R(r)^2 = r^2 \Psi(r)^2$, то после растяжения

$$R(r)^2 \to r^2 \alpha^3 \Psi(\alpha r)^2 = \alpha R(\alpha r)^2 \tag{36}$$

Выражение 36 позволяет вычислить интегралы Слэтера после растяжения волновой функции:

$$F^{k}(nl; n'l') \to e^{2} \int_{0}^{\infty} \frac{r_{\leq}^{k}}{r_{>}^{k+1}} \alpha R_{nl}^{2}(\alpha r_{1}) \alpha R_{nl'}^{2}(\alpha r_{2}) dr_{1} dr_{2} = \alpha \cdot F^{k}(nl; n'l'). \tag{37}$$

Полученные результаты указывают на то, что, в рамках использованной для оценок модели, уменьшение значения интеграла Слэтера в α раз должно сопровождаться расширением волновой функции в $1/\alpha$ раз. Уже известные ранее параметры Рака или коэффициент β_1 , зависящие линейно от F^k , позволяют, таким образом, оценить величину расплывания волновой функции для каждой конкретной матрицы и примеси. Для соответствующих оценок мы использовали выражение

$$D_{\Psi} \rightarrow D_{\Psi}/\alpha \approx D_{\Psi} \cdot \sqrt{2}/\beta_1$$

Множитель $\sqrt{2}$ возникает из-за того, что $\beta_1 \to \sqrt{2}$ при отсутствии нефелоксетического эффекта (B=B₀ и C=C₀). Полученные результаты представлены в таблице 5.2. Так как используемая модель не учитывает возможную перестройку радиальной части волновой функции, сделанные расчеты носят оценочный характер.

Матрица	βι		$D_{\Psi}\left(A ight)$		Длина связи (Å)	Доля ионной связи (%)	Eg (əB)
	Fe ²⁺	V^{3+}	Fe ²⁺	V^{3+}			
ZnSe	0.780	0.89	1.20	1.125	2.209 (Zn - Se)	15,47	2,7
ZnTe	0.747	0.62	1.23	1.35	2.56 (Zn – Te)	10,02	2,26
CdTe	0.651	0.488	1.31	1.52	2.962 (Cd - Te)	7,03	1,5
TiO ₂	-	1.077		1.14	1.944 (Ti - O)	49,79	3,02

Таблица 5.2. Рассчитанные значения коэффициента уширения радиальной волновой функции α для ионов Fe^{2+} и V^{3+} в различных матрицах, величина нефелоксетического эффекта β_1 с учетом новых значений B_0 и C_0 , длина связи в ангстремах для изучаемых матриц, доля ионной связи в процентах и ширина запрещенной зоны E_g .

Анализ представленных в таб. 5.1 значений величины нефелоксетического эффекта позволяет обнаружить некоторые закономерности.

Во-первых, увеличение нефелоксетического эффекта коррелирует с длиной связи и шириной запрещенной зоны в матричном материале. Данный эффект имеет простое объяснение. Так как все обсуждаемые материалы матриц представляют собой соединения с достаточно большой запрещенной зоной, вокруг внедренного переходного элемента формируется трехмерная потенциальная яма (все обсуждаемые уровни переходных элементов попадают в запрещенную зону матричных материалов). Размер этой ямы определяется длиной связи (связанной с размером элементарной ячейки), а высота потенциального барьера должна возрастать с увеличением ширины запрещенной зоны. Из оценок, представленных в таб. 5.2, следует, что размер связи, а следовательно размер потенциальной ямы сопоставим с параметром D_{Ψ} , определяющим характерный размер волновой функции переходного элемента в матрице.

Таким образом, матрица формирует естественный ограничитель для расплывания волновой функции, что и объясняет подавление нефелоксетического эффекта в более широкозонных материалах с меньшей постоянной решетки.

В качестве примера рассмотрим матричный материал с большой Eg, которая создает эффективный потенциальный барьер. Возможны два случая размещения анионной части волновой функции в объем ячейки:

А) Если элементарная ячейка большая (с длиной связи, не искаженной возмущениями), то слабосвязанная орбиталь полностью или почти вся заполнит ячейку. При этом электроны будут оттягиваться от центра к лигандам, будет значительно снижаться электростатическое отталкивание, будет рост нефелоксетического эффекта.

Б) Если элементарная ячейка маленькая (с длиной связи, искаженной возмущениями), то слабосвязанная орбиталь не сможет полностью поместиться в ячейку. При этом электроны будут локализоваться на центре, к лигандам будет оттягиваться малая часть, будет незначительно изменяться электростатическое отталкивание, нефелоксетический эффект выражен слабо.

Во-вторых, с ростом параметра расщепления кристаллическим полем Dq роль нефелоксетического эффекта снижается. Величина кристаллического поля, сама по себе, не приводит к заметному размытию электронной орбитали переходного элемента и в этом смысле не ведет к увеличению нефелоксетического эффекта. Тем не менее, влияние кристаллического поля может приводить к изменению структуры волновой функции переходного элемента и, следовательно, опосредованно влиять на значение параметров B, C.

В-третьих, роль нефелоксетического эффекта падает с увеличением доли ионной связи. Данный эффект также имеет простое объяснение. В пределе полностью ионной связи атом халькогена находится в состоянии с полностью заполненной оболочкой (заряд близок к -2e). В этом случае электрон переходного элемента может перейти только на высоко лежащую орбиталь, что крайне маловероятно. Соответственно, электронная оболочка центра остается такой же как в изолированном ионе и нефелоксетический эффект отсутствует. Поэтому можно ожидать, что увеличение доли ионной связи приводит к уменьшению нефелоксетического эффекта. В случае аниона с низкой электроотрицательностью (не ионная связь) его оболочка не полностью заполнена (числа заполнения < 1) и, следовательно, внешний электрон может быть притянут на нее.

Переход от двух электронной конфигурации (V^{3+}) к шести электронной конфигурации (Fe^{2+}) не демонстрируют какой-либо выраженной тенденции с точки зрения величины

нефелоксетического эффекта. Как видно из таблицы 4.3., смена электронной конфигурации сопровождается лишь изменением кристаллического поля, которое определяется эффективным зарядом аниона и длиной связи [135]. Скорее всего увеличение Dq для ванадия по сравнению с железом в одной и той же матрице определяется большей электроотрицательностью последнего.

Для переходных элементов V^{3+} и Fe^{2+} в матрицах CdTe, ZnTe, ZnSe и TiO2 выявленные тенденции ранее в литературе не упоминались. Тем не менее, они, в целом, согласуются с рядом современных представлений о факторах, которые могут влиять на величину нефелоксетического эффекта в других материалах. В частности, полученные данные несколько противоречат феноменологической модели, изложенной в ранних работах Йоргенсена [20], которая связывала нефелоксетический эффект с расширением «электронного облака» под воздействием кристаллического поля. Данная модель получила опровержение в более поздних работах [24-25] и таким, образом, в целом, противоречит современным представлениям.

Идея связать нефелоксетический эффект с длиной связи впервые упоминалась в работе [22]. Позднее данные идеи были развиты в работе [26], и в работе [27], где наряду с длинной связи обсуждалась роль ширины запрещенной зоны. Результаты, полученные в данной работе, наглядно подтверждают именно эти гипотезы.

К сожалению, из представленных экспериментальных данных не представляется возможность выяснить, какой из факторов, электроотрицательность халькогена или формируемая матрицей эффективная потенциальная яма, является доминирующим. Ответ на этот вопрос может быть получен на основе сравнения полученных нами экспериментальных данных с ab-initio расчетами.

В целом, проведенное в работе на примере ионов V^{3+} и Fe^{2+} исследование нефелоксетического эффекта позволяет не только уточнить параметры электронного спектра излучательного центра в определенных матрицах, но и дать некоторую количественную оценку роли корреляции многоэлектронного движения, возникающей из-за наличия кристаллической решетки. Последнее обстоятельство представляет значительный интерес, в частности, для установления точности активно развиваемых теоретических подходов [136], сочетающих в себе удобство формулировки, присущее теории лигандного поля [135], с высокоточными методами квантовой химии [46,137], позволяющих дать самосогласованное описание корреляционных эффектов, обменного и спин-орбитального взаимодействий.

Заключение

В работе были исследованы оптические свойства полупроводниковых соединений ZnSe, ZnTe, CdTe и TiO₂, легированных переходными элементами V и Fe. Проведен детальный анализ уже имеющихся литературных данных и для систем ZnSe:Fe, CdTe:Fe и TiO₂:V получены новые экспериментальные данные о люминесцентных свойствах связанных с внутрицентровыми переходами ионов. На основании полученных и проанализированных данных сформулированы следующие выводы:

- 1. Идентифицирована полоса излучения в диоксиде титана, с максимумом в районе 1.45 эВ. Показано, что эта полоса соответствует переходу между расщепленными оболочками 3 P и 3 F иона ванадия V^{3+} . Показано, что эффективное квазирезонансное оптическое возбуждение данной люминесцентной системы осуществляется излучением с энергией квантов ~ 3.05 эВ.
- 2. Впервые, в спектрах низкотемпературной (10 K) люминесценции ZnSe:Fe, наблюдалась тонкая структура перехода между оболочками ${}^{3}T_{1}$ (${}^{3}H$) и ${}^{5}E({}^{5}D)$ иона Fe²⁺, замещающего Zn. Показано, что структура включает в себя 6 бесфононных компонент, расположенных в спектральном диапазоне 1.37-1.39 эВ. Наблюдаемые переходы идентифицированы на основе анализа тонкой структуры ${}^{3}T_{1}$ (${}^{3}H$) ${}^{5}E({}^{5}D)$ перехода в рамках теории групп.
- 3. Продемонстрировано, что в спектрах низкотемпературной (5 K) фотолюминесценции CdTe:Fe присутствует люминесцентная структура, соответствующая переходу между оболочками 3 T₁ (3 H) и 5 E(5 D) иона Fe²⁺. Показано, что эта структура включает узкий бесфононный переход в районе 1.22 эВ и полосу с максимумом в районе 1.1 эВ, возникающую за счет взаимодействия излучающего состояния с фононами.
- 4. На основе измерений спектров низкотемпературной фотолюминесценции и полученных с её помощью новых данных о тонкой структуре линий внутрицентровых переходов были уточнены/определены значения параметров Рака для ионов Fe^{2+} и V^{3+} в матрицах ZnSe, ZnTe и CdTe. Полученные значения составили: $B=600\pm15$ cm⁻¹, $C=2733\pm18$ cm⁻¹ (для ионов Fe^{2+} в ZnSe), $B=540\pm20$ cm⁻¹, $C=2670\pm50$ cm⁻¹ (для ионов Fe^{2+} в ZnTe), $B=500\pm18$ cm⁻¹, $C=2242\pm29$ cm⁻¹ (для ионов Fe^{2+} в CdTe), $B=736\pm10$ cm⁻¹, $C=2900\pm20$ cm⁻¹ (для ионов V^{3+} в ZnSe), $B=543\pm12$ cm⁻¹, $C=1900\pm28$ cm⁻¹ (для ионов V^{3+} в ZnTe) и $B=371\pm15$ cm⁻¹, $C=1700\pm18$ cm⁻¹ (для ионов V^{3+} в CdTe).

5. Выявлена тенденция монотонного возрастания роли нефелоксетического эффекта для ионов V^{3+} и Fe^{2+} на подрешетке металла в ряду кубических материалов ZnSe, ZnTe, CdTe по мере увеличения длины связи примесь-лиганд. Данная тенденция подтверждена для ионов V^{3+} в рутиловой фазе диоксида титана, длина V-O связи в котором составляет ~ 0.1946 -0.1983 нм.

Полученные данные, помимо возможности прямого использования для количественного описания спектральных свойств изучаемых центров, могут служить для оценки точности развиваемых в настоящее время высокоточных методов описания электронных свойств ионов переходных металлов, внедренных в кристаллические матрицы.

Публикации автора по теме диссертации

A. Публикации в научных рецензируемых журналах, индексируемых в базах Web of Science, Scopus:

- A.1. Zazymkina, D. A. Sharp luminescence system in titanium dioxide with zerophonon transition at 1.573 eV/ D.A. Zazymkina, V. S. Krivobok, S. N. Nikolaev, D. F. Aminev, S. I. Chentsov, I. I. Minaev, E.E. Onishchenko, M.A. Chernopitssky, A. A. Narits // Journal of Luminescence. − 2022. − T. 252. − №. 11. − C. 119352. Doi:10.1016/j.jlumin.2022.119352
- А.2. Зазымкина, Д. А. Тонкая структура перехода ${}^3\mathrm{T}_I({}^3\mathrm{H}) \to {}^5\mathrm{E}({}^5\mathrm{D})$ иона Fe^{2^+} в селениде цинка/ Д. А. Зазымкина, В. С. Кривобок, Д. Ф. Аминев, Е. Е. Онищенко, В. В. Ушаков, С. И. Ченцов // Письма в ЖЭТФ. 2023. Т. 117. №. 5. С. 350–355. Doi: $10.1134/\mathrm{S}002136402260272\mathrm{X}$
- А.3. Зазымкина, Д.А. Роль нефелоксетического эффекта для иона Fe^{2+} в матрицах селенида цинка и теллурида кадмия/ Д.А. Зазымкина, В.С.Кривобок, Д.Ф.Аминев, В.В. Ушаков, А.А. Нариц, В.И. Козловский, Ю.В. Коростелин // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2024. Т. 165. №6. С. 757–766. Doi: 10.31857/S0044451024060014
- A.4. Zazymkina, D. A. Low-temperature photoluminescence of CdTe: Fe single crystals for tunable lasers operating in mid-infrared spectral range/ D. A. Zazymkina, D. F. Aminev, V. S. Krivobok, Y. V. Korostelin, V. I. Kozlovsky //Journal of Russian Laser Research. − 2025. − № 4. − C. 404 − 410. Doi: 10.1007/s10946-024-10227-0
- A.5. Zazymkina, D. A. Visible luminescence of ZnSe:Fe caused by intracenter transitions/ D. A. Zazymkina, V. S. Krivobok, D. F. Aminev, D. A., E. E. Onishchenko //Journal of Russian Laser Research. − 2025. − №. 5. − C. 565−570. Doi: 10.1007/s10946-025-10245-6

Б. Тезисы докладов в сборниках трудов конференций:

Б.1. Зазымкина Д.А., Ченцов С.И., Аминев Д.Ф., Николаев С.Н., Кривобок В.С. // Новый люминесцентный центр, связанный с переходными элементами, в кристаллическом диоксиде титана/ Нанофизика и наноэлектроника. Труды XXVI Международного симпозиума (Нижний Новгород, 14–17 марта 2022 г.) — Нижний Новгород: Изд-во Нижегородского госуниверситета, 2022, Т. 2- С. 802 –803.

- Б.2. Зазымкина Д.А., Ченцов С.И., Аминев Д.Ф., Николаев С.Н., Кривобок В.С. // «Новая люминесцентная система в диоксиде титана с бесфононным переходом 1.573 эВ», Школа молодых ученых «Быстропротекающие электровзрывные, электронные и электромагнитные процессы в импульсной электронике и оптоэлектронике» (БПИО-2022), С. 36 –38.
- Б.3. Зазымкина Д.А., Ченцов С.И., Аминев Д.Ф., Кривобок В.С. // Нефелоксетический эффект для ионов Fe^{2+} в матрицах ZnSe и CdTe. Школа молодых ученых «Быстропротекающие электровзрывные, электронные и электромагнитные процессы в импульсной электронике» 21-23 ноября 2023 г., ФИАН, Москва, С. 38-42.
- Б.4. Зазымкина Д.А., Ченцов С.И., Аминев Д.Ф., Кривобок В.С. // Нефелоксетический эффект для ионов Fe^{2+} в матрицах ZnSe и CdTe. Нанофизика и наноэлектроника. Труды XXVIII Международного симпозиума (Нижний Новгород, 11–15 марта 2024 г.). В 2 томах. Том 2-й. Нижний Новгород : ИПФ РАН, 2024. 492 с, Т. 2-С. 660-662.

Список литературы

- 1. Dormidonov A. E., Firsov K. N. et al. High-efficiency room-temperature ZnSe: Fe 2+ laser with a high pulsed radiation energy //Applied Physics B. 2016. T. 122. C. 1-7.
- 2. Wang Y., Fernandez T. T. et al. 47-fs Kerr-lens mode-locked Cr: ZnSe laser with high spectral purity //Optics Express. 2017. T. 25. №. 21. C. 25193-25200.
- 3. Li K., Lian H., Van Deun R., Brik M. G. A far-red-emitting NaMgLaTeO6: Mn4+ phosphor with perovskite structure for indoor plant growth //Dyes and Pigments. 2019. T. 162. C. 214-221.
- 4. Jørgensen C. K. The nephelauxetic series //Progress in Inorganic Chemistry. 1962. C. 73-124.
- 5. Brik M. G., Avram N. M. Nephelauxetic effect for the isoelectronic 3d3-ions (Cr3+, Mn4+, Fe5+) in SrTiO3 //Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2006. T. 67. №. 7. C. 1599-1604.
- 6. Lim J. H., Bae D., Fong A. Titanium dioxide in food products: quantitative analysis using ICP-MS and Raman spectroscopy //Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2018. T. 66. №. 51. C. 13533-13540.
- 7. Zhao B., Cao X., De La Torre-Roche R. et al. A green, facile, and rapid method for microextraction and Raman detection of titanium dioxide nanoparticles from milk powder //RSC advances. 2017. T. 7. №. 35. C. 21380-21388.
- 8. Zhao B., Yang T., Zhang Z. et al. A triple functional approach to simultaneously determine the type, concentration, and size of titanium dioxide particles //Environmental science & technology. −2018. − T. 52. − № 5. − C. 2863-2869.
- 9. Moreno V., Zougagh M., Ríos Á. Analytical nanometrological approach for screening and confirmation of titanium dioxide nano/micro-particles in sugary samples based on Raman spectroscopy—capillary electrophoresis //Analytica Chimica Acta. 2019. T. 1050. C. 169-175.
- 10. Suchocki A., Biernacki S. W., Kamińska A., & Arizmendi L. Nephelauxetic effect in luminescence of Cr3+-doped lithium niobate and garnets //Journal of luminescence. 2003. T. 102. C. 571-574.
- 11. Brik M. G., Avram N. M. Nephelauxetic effect for the isoelectronic 3d3-ions (Cr3+, Mn4+, Fe5+) in SrTiO3 //Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2006. T. 67. №. 7. C. 1599-1604.

- 12. Racah G. Theory of complex spectra. II //Physical Review. − 1942. − T. 62. − №. 9-10. − C. 438.
- 13. Landau L. D., Lifshitz E. M. Quantum mechanics: non-relativistic theory. Elsevier, 2013. T. 3.
- 14. Tanabe Y., Sugano S. On the absorption spectra of complex ions II //Journal of the Physical Society of Japan. 1954. T. 9. №. 5. C. 766-779.
- 15. Sugano S., Tanabe Y., Kamimura H. Transition-Metal Ions in Crystals. 1970.
- 16. Schmidtke H. H. The variation of slater-condon parameters F k and racah parameters B and C with chemical bonding in transition group complexes //Optical Spectra and Chemical Bonding in Inorganic Compounds: Special Volume dedicated to Professor Jørgensen I. 2004. C. 19-35.
- 17. Schäffer C. E., Jørgensen C. K. The nephelauxetic series of ligands corresponding to increasing tendency of partly covalent bonding //Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. 1958. T. 8. C. 143-148.
- 18. Liehr A. D. The three electron (or hole) cubic ligand field spectrum //The Journal of Physical Chemistry. − 1963. − T. 67. − №. 6. − C. 1314-1328.
- 19. Tchougréeff A. L., Dronskowski R. Nephelauxetic effect revisited //International Journal of Quantum Chemistry. 2009. T. 109. №. 11. C. 2606-2621.
- 20. Schäffer C. E., Jørgensen C. K. The nephelauxetic series of ligands corresponding to increasing tendency of partly covalent bonding //Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. 1958. T. 8. C. 143-148.
- 21. Fenske R. F., Caulton K. G., Radtke D. D. et al. Energy Levels, Spin Densities, and the Nephelauxetic Effect in Metal Hexafluorides //Inorganic Chemistry. − 1966. − T. 5. − № 6. − C. 960-964.
- 22. Vijaya S., Manoharan P. T. A theoretical study of the Jorgensen's nephelauxetic effect in some simple transition metal halo-complexes from a molecular orbital computation //Journal of Chemical Sciences. 1980. T. 89. C. 109-118.
- 23. Gao F., Zhang S. Investigation of mechanism of nephelauxetic effect //Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1997. T. 58. №. 12. C. 1991-1994.
- 24. Suchocki A., Biernacki S. W., Grinberg M. Nephelauxetic effect in high-pressure luminescence of transition-metal ion dopants //Journal of luminescence. 2007. T. 125. №. 1-2. C. 266-270.
- 25. Moens J., Jaque P., De Proft F., et al. A New View on the Spectrochemical and Nephelauxetic Series on the Basis of Spin-Polarized Conceptual DFT //ChemPhysChem. 2009. T. 10. №. 5. C. 847-854.

- 26. Wu T., Ishikawa A., Honda T. et al. Nephelauxetic effect of the hydride ligand in Sr 2 LiSiO 4 H as a host material for rare-earth-activated phosphors // RSC advances. − 2019. − T. 9. − №. 10. − C. 5282-5287.
- 27. Zhang T. Application of Electron-Cloud Equivalent Volume in Analyzing the Effect of Composition on Band Gap // Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing, 2022. T. 2350. №. 1. C. 012010.
- 28. Sinha N., Yaltseva P., Wenger O. S. The Nephelauxetic Effect Becomes an Important Design Factor for Photoactive First-Row Transition Metal Complexes //Angewandte Chemie International Edition. − 2023. − T. 62. − №. 30. − C. e202303864.
- 29. Deren P. J., Watras A., Stefanska D. Нефелоксетический эффект в нанокристаллах ZnAl2O4: Cr3+, обусловленный их размером //Оптика и спектроскопия. 2022. Т. 130. № 1.
- 30. Boutinaud P. The nephelauxetic function he: A tool to locate the emission of Mn4+ in oxides and fluorides //Optical Materials: X. 2024. T. 22. C. 100310.
- 31. Dorenbos P. Charge transition level energies of the 1+, 2+, 3+, and 4+ 3dq transition metals; new insight and tutorial review //Optical Materials. 2025. C. 117007.
- 32. Aven M., Prener J. S. Physics and chemistry of II-VI compounds //(No Title). 1967.
- 33. O'Donnell K. P., Lee K. M., Watkins G. D. An ODMR study of a luminescence excitation process in ZnSe: Fe //Journal of Physics C: Solid State Physics. − 1983. − T. 16. − №. 20. − C. L723.
- 34. Kulyuk L. L., Laiho R., Lashkul A. V. et al. Magnetic and luminescent properties of iron-doped ZnSe crystals //Physica B: Condensed Matter. − 2010. − T. 405. − №. 20. − C. 4330-4334.
- 35. Kreissl J., Schulz H. J. Transition-metal impurities in II–VI semiconductors: characterization and switching of charge states //Journal of crystal growth. − 1996. − T. 161. − №. 1-4. − C. 239-249.
- 36. Evans J. W., Harris T. R., Reddy B. R. et al. Optical spectroscopy and modeling of Fe2+ ions in zinc selenide //Journal of Luminescence. 2017. T. 188. C. 541-550.
- 37. Henderson B., Imbusch G. F. Optical spectroscopy of inorganic solids. Oxford University Press, 2006. T. 44.
- 38. Low W., Weger M. Paramagnetic resonance and optical spectra of divalent iron in cubic fields. I. Theory //Physical Review. − 1960. − T. 118. − №. 5. − C. 1119.
- 39. Bethe H. A. Splitting of terms in crystals // Selected Works Of Hans A Bethe: (With Commentary). 1997. C. 1-72.

- 40. Udo M. K., Villeret M., Miotkowski I. et al. Electronic excitations of substitutional transition-metal ions in II-VI semiconductors: CdTe: Fe 2+ and CdSe: Fe 2+ //Physical Review B. 1992. T. 46. № 12. C. 7459.
- 41. Skowroński M., Liro Z. Triplet to quintet luminescence of Fe2+ center in ZnS //Journal of Luminescence. 1981. T. 24. C. 253-256.
- 42. Ferahtia S., Saib S., Bouarissa N. Computational studies of mono-chalcogenides ZnS and ZnSe at high-pressures //Results in Physics. 2019. T. 15. C. 102626.
- 43. Evans J. W., Harris T. R., Reddy B. R. et al. Optical spectroscopy and modeling of Fe2+ ions in zinc selenide //Journal of Luminescence. 2017. T. 188. C. 541-550.
- 44. Peter Y. U., Cardona M. Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties. Springer Science & Business Media, 2010.
- 45. Kernöcker R., Lischka K., Palmetshofer L. Luminescence of Fe+-implanted CdTe //Journal of Crystal Growth. − 1988. − T. 86. − №. 1-4. − C. 625-628.
- 46. Vogel E. E., Mualin O., De Orue M. A. et al. Infrared luminescence and application of a vibronic-coupling Hamiltonian to the level structure of CdTe: Fe 2+ //Physical Review B. − 1994. − T. 50. − №. 8. − C. 5231.
- 47. Aminev D. F., Pruchkina A. A., Krivobok V. S. et al. Optical marker of intrinsic point defects in ZnSe: Fe //Optical Materials Express. − 2021. − T. 11. − №. 2. − C. 210-218.
- 48. Fedorov V. V., Mirov S. B., Gallian A. et al. 3.77-5.05-μm tunable solid-state lasers based on Fe/sup 2+/-doped ZnSe crystals operating at low and room temperatures //IEEE Journal of Quantum Electronics. 2006. T. 42. №. 9. C. 907-917.
- 49. Wei Y., Xie P., Lei H. et al. Luminescence and optical properties of Fe2+: ZnTe crystal grown by temperature gradient solution method //Journal of Alloys and Compounds. 2019. T. 805. C. 774-778.].
- 50. Frolov M. P., Korostelin Y. V., Kozlovsky V. I. et al. Laser radiation tunable within the range of 4.35–5.45 μ m in a ZnTe crystal doped with Fe2+ ions //Journal of Russian Laser Research. 2011. T. 32. №. 6. C. 528-536
- 51. Lechner H., Hofmann D. M., Meyer B. K. et al. Electrical and optical properties of the transition metal iron in ZnTe and CdTe //Advanced Materials for Optics and Electronics. 1994. T. 3. №. 1-6. C. 223-232.
- 52. Schulz H. J., Thiede M., Pohl U. W. et al. Infrared luminescence and vibronic coupling in ZnTe: Fe2+ //Zeitschrift für Physik B Condensed Matter. − 1995. − T. 98. − №. 2. − C. 215-221.
- 53. Nasralla N. H. S., Yeganeh M., Šiller L. Photoluminescence study of anatase and rutile structures of Fe-doped TiO2 nanoparticles at different dopant concentrations //Applied Physics A. −2020. − T. 126. − № 3. − C. 192.

- 54. Liu B., Wen L., Zhao X. The photoluminescence spectroscopic study of anatase TiO2 prepared by magnetron sputtering //Materials Chemistry and Physics. 2007. T. 106. №. 2-3. C. 350-353.
- 55. Nasralla N. H. S., Yeganeh M., Astuti Y. et al. Systematic study of electronic properties of Fe-doped TiO 2 nanoparticles by X-ray photoemission spectroscopy //Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2018. T. 29. C. 17956-17966.
- 56. Loan T. T., Huong V. H., Huyen N. T. et al. Anatase to rutile phase transformation of iron-doped titanium dioxide nanoparticles: The role of iron content //Optical Materials. 2021. T. 111. C. 110651.
- 57. Abazović N. D., Čomor M. I., Dramićanin M. D. et al. Photoluminescence of anatase and rutile TiO2 particles //The Journal of Physical Chemistry B. −2006. − T. 110. − №. 50. − C. 25366-25370.
- 58. Kokorin A. I., Amal R., Teoh W. Y. et al. Studies of nanosized iron-doped TiO 2 photocatalysts by spectroscopic methods //Applied Magnetic Resonance. 2017. T. 48. C. 447-459.
- 59. Al'tshuler S. A., Kozyrev B. M. Electron paramagnetic resonance. Academic Press, 2013.
- 60. Goodman B. A., Raynor J. B. Electron spin resonance of transition metal complexes //Advances in inorganic chemistry and radiochemistry. Academic Press, 1970. T. 13. C. 135-362.
- 61. Cong Y., Zhang J., Chen F. et al. Preparation, photocatalytic activity, and mechanism of nano-TiO2 co-doped with nitrogen and iron (III) //The Journal of Physical Chemistry C. 2007. T. 111. №. 28. C. 10618-10623.
- 62. Zhu J., Zheng W., He B. et al. Characterization of Fe–TiO2 photocatalysts synthesized by hydrothermal method and their photocatalytic reactivity for photodegradation of XRG dye diluted in water //Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. − 2004. − T. 216. − №. 1. − C. 35-43.
- 63. Krzyminiewski R., Kruczyński Z., Dobosz B. et al. EPR study of iron ion complexes in human blood //Applied magnetic resonance. 2011. T. 40. C. 321-330.
- 64. Gamarra L. F., Pontuschka W. M., Amaro Jr, E. et al. Kinetics of elimination and distribution in blood and liver of biocompatible ferrofluids based on Fe3O4 nanoparticles: An EPR and XRF study //Materials Science and Engineering: C. − 2008. − T. 28. − №. 4. − C. 519-525.
- 65. Fujita Y., Tsuchiya K., Abe S. et al. Estimation of the age of human bloodstains by electron paramagnetic resonance spectroscopy: Long-term controlled experiment on the effects of environmental factors //Forensic science international. − 2005. − T. 152. − №. 1. − C. 39-43.

- 66. Maghraby A. M., Ali M. A. Spectroscopic study of gamma irradiated bovine hemoglobin //Radiation Physics and Chemistry. 2007. T. 76. №. 10. C. 1600-1605.
- 67. Moreira L. M., Poli A. L., Lyon J. P. et al. Ferric species of the giant extracellular hemoglobin of Glossoscolex paulistus as function of pH: An EPR study on the irreversibility of the heme transitions //Comparative Biochemistry and Physiology Part B: Biochemistry and Molecular Biology. − 2008. − T. 150. − №. 3. − C. 292-300.
- 68. Kolesar J. M., Schelman W. R., Geiger P. G. et al. Electron paramagnetic resonance study of peripheral blood mononuclear cells from patients with refractory solid tumors treated with Triapine® //Journal of inorganic biochemistry. − 2008. − T. 102. − №. 4. − C. 693-698.
- 69. Fàbrega C., Andreu T., Cabot A. et al. Location and catalytic role of iron species in TiO2: Fe photocatalysts: An EPR study //Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2010. T. 211. №. 2-3. C. 170-175.
- 70. Pecchi G., Reyes P., Lopez T. et al. Catalytic Combustion of methane on fe-tio 2 catalysts prepared by sol-gel method //Journal of sol-gel science and technology. 2003. T. 27. C. 205-214.
- 71. Soria J., Conesa J. C., Augugliaro V. et al. Dinitrogen photoreduction to ammonia over titanium dioxide powders doped with ferric ions //The Journal of Physical Chemistry. 1991. T. 95. №. 1. C. 274-282.
- 72. Arroyo R., Cordoba G., Padilla J. et al. Influence of manganese ions on the anatase–rutile phase transition of TiO2 prepared by the sol–gel process //Materials Letters. − 2002. − T. 54. − №. 5-6. − C. 397-402.
- 73. Güler S., Rameev B., Khaibullin R. I. et al. EPR study of paramagnetic Fe3+ centers in iron-implanted TiO2 rutile //physica status solidi (a). −2006. − T. 203. − №. 7. − C. 1533-1538.
- 74. Horn M., Schwerdtfeger C. F. EPR of substitutional and charge compensated Fe3+ in anatase (TiO2) //Journal of Physics and Chemistry of Solids. − 1971. − T. 32. − №. 11. − C. 2529-2538.
- 75. Wray E. M., Allen J. W. Crystal field spectra of 3dn impurities in zinc selenide //Journal of Physics C: Solid State Physics. 1971. T. 4. №. 4. C. 512.
- 76. Hoang L. M., Baranowski J. M. Absorption and luminescence of V (d3) in II–VI compound semiconductors //physica status solidi (b). 1977. T. 84. №. 1. C. 361-365.
- 77. Goetz G., Pohl U. W., Schulz H. J. Optical properties of vanadium ions in ZnSe //Journal of Physics: Condensed Matter. 1992. T. 4. №. 42. C. 8253.
- 78. Mircea-Roussel A., Jacob G., Hallais J. P. Influence of Annealing on the Electrical Properties of Semi-Insulating GaAs //Semi-Insulating III–V Materials: Nottingham 1980. 1980. C. 133-137.

- 79. Christmann P., Meyer B. K., Kreissl J. et al. Vanadium in CdTe: An electron-paramagnetic-resonance study //Physical Review B. − 1996. − T. 53. − №. 7. − C. 3634.
- 80. Schwartz R. N., Ziari M., Trivedi S. Electron paramagnetic resonance and an optical investigation of photorefractive vanadium-doped CdTe //Physical Review B. − 1994. − T. 49. − № 8. − C. 5274.
- 81. Slodowy P. A., Baranowski J. M. Absorption spectra of Ti (d2), V (d3), and Cr (d4) ions in CdTe //physica status solidi (b). − 1972. − T. 49. − №. 2. − C. 499-503.
- 82. Peka P., Lehr M. U., Schulz H. J. et al. Energy levels of vanadium ions in CdTe //Applied Physics A. 1994. T. 58. C. 447-451.
- 83. Ridley B. K. The photoionisation cross section of deep-level impurities in semiconductors //Journal of Physics C: Solid State Physics. − 1980. − T. 13. − №. 10. − C. 2015.
- 84. Peka P., Selber H. R., Schulz H. J. et al. V+ (d4) and V2+ (d3) ion states in CdTe evidenced by photoluminescence //Solid state communications. − 1996. − T. 98. − №. 8. − C. 677-682.
- 85. Kreissl J., Schulz H. J. Transition-metal impurities in II–VI semiconductors: characterization and switching of charge states //Journal of crystal growth. − 1996. − T. 161. − №. 1-4. − C. 239-249.
- 86. Peka P., Lehr M. U., Schulz H. J. et al. Vanadium centers in ZnTe crystals. I. Optical properties //Physical Review B. 1996. T. 53. №. 4. C. 1907.
- 87. Vaksman Y. F., Nitsuk Y. A., Korenkova G. V. Study of the impurity photoconductivity and luminescence in ZnTe: V crystals. 2016.
- 88. Mercado C., Seeley Z., Bandyopadhyay A. et al. Photoluminescence of dense nanocrystalline titanium dioxide thin films: effect of doping and thickness and relation to gas sensing //ACS applied materials & interfaces. − 2011. − T. 3. − №. 7. − C. 2281-2288.
- 89. Chen W. F., Koshy P., Huang Y. et al. Effects of precipitation, liquid formation, and intervalence charge transfer on the properties and photocatalytic performance of cobalt-or vanadium-doped TiO2 thin films //International Journal of Hydrogen Energy. − 2016. − T. 41. − №. 42. − C. 19025-19056.
- 90. Vasilić R., Stojadinović S., Radić N. et al. One-step preparation and photocatalytic performance of vanadium doped TiO2 coatings //Materials Chemistry and Physics. 2015. T. 151. C. 337-344.
- 91. Khatun N., Rajput P., Bhattacharya D. et al. Anatase to rutile phase transition promoted by vanadium substitution in TiO2: a structural, vibrational and optoelectronic study //Ceramics International. − 2017. − T. 43. − №. 16. − C. 14128-14134.

- 92. Wang T., Xu T. Effects of vanadium doping on microstructures and optical properties of TiO2 //Ceramics International. 2017. T. 43. №. 1. C. 1558-1564.
- 93. Tang H., Berger H., Schmid P. E. et al. Photoluminescence in TiO2 anatase single crystals //Solid State Communications. − 1993. − T. 87. − №. 9. − C. 847-850.
- 94. Najafov H., Tokita S., Ohshio S. et al. Green and ultraviolet emissions from anatase TiO2 films fabricated by chemical vapor deposition //Japanese journal of applied physics. 2005. T. 44. № 1R. C. 245.
- 95. Mercado C. C., Knorr F. J., McHale J. L et al. Location of hole and electron traps on nanocrystalline anatase TiO2 //The Journal of Physical Chemistry C. −2012. − T. 116. − №. 19. − C. 10796-10804.
- 96. Pallotti D. K., Passoni L., Maddalena P. et al. Photoluminescence mechanisms in anatase and rutile TiO2 //The Journal of Physical Chemistry C. −2017. − T. 121. − №. 16. − C. 9011-9021.
- 97. Mercado C., Seeley Z., Bandyopadhyay A. et al. Photoluminescence of dense nanocrystalline titanium dioxide thin films: effect of doping and thickness and relation to gas sensing //ACS applied materials & interfaces. − 2011. − T. 3. − №. 7. − C. 2281-2288.
- 98. Cavigli L., Bogani F., Vinattieri A. et al. Volume versus surface-mediated recombination in anatase TiO2 nanoparticles //Journal of Applied Physics. 2009. T. 106. №. 5.
- 99. Pallotti D. K., Orabona E., Amoruso S. et al. Multi-band photoluminescence in TiO2 nanoparticles-assembled films produced by femtosecond pulsed laser deposition //Journal of Applied Physics. −2013. − T. 114. − №. 4.
- 100. Wang X., Feng Z., Shi J. et al. Trap states and carrier dynamics of TiO 2 studied by photoluminescence spectroscopy under weak excitation condition //Physical Chemistry Chemical Physics. −2010. − T. 12. − №. 26. − C. 7083-7090.
- 101. Singh M. K., Mehata M. S. Temperature-dependent photoluminescence and decay times of different phases of grown TiO2 nanoparticles: carrier dynamics and trap states //Ceramics International. − 2021. − T. 47. − №. 23. − C. 32534-32544.
- 102. Gallart M., Cottineau T., Hönerlage B. et al. Temperature dependent photoluminescence of anatase and rutile TiO2 single crystals: Polaron and self-trapped exciton formation //Journal of Applied Physics. 2018. T. 124. №. 13.
- 103. De Lile J. R., Kang S. G., Son Y. A., Lee S. G. Investigating polaron formation in anatase and brookite TiO2 by density functional theory with hybrid-functional and DFT+ U methods //ACS omega. −2019. − T. 4. − №. 5. − C. 8056-8064.
- 104. Tanner A. J., Wen B., Zhang Y. et al. Photoexcitation of bulk polarons in rutile Ti O 2 //Physical Review B. − 2021. − T. 103. − №. 12. − C. L121402.

- 105. Brüninghoff R., Wenderich K., Korterik J. P. et al. Time-dependent photoluminescence of nanostructured anatase TiO2 and the role of bulk and surface processes //The Journal of Physical Chemistry C. − 2019. − T. 123. − №. 43. − C. 26653-26661.
- 106. Santara B., Giri P. K., Imakita K. et al. Evidence for Ti interstitial induced extended visible absorption and near infrared photoluminescence from undoped TiO2 nanoribbons: an in situ photoluminescence study //The Journal of Physical Chemistry C. − 2013. − T. 117. − №. 44. − C. 23402-23411.
- 107. Montoncello F., Carotta M. C., Cavicchi B. et al. Near-infrared photoluminescence in titania: Evidence for phonon-replica effect //Journal of applied physics. − 2003. − T. 94. − №. 3. − C. 1501-1505.
- 108. Dhanalakshmi J., Selvakumari C. Improved photo-induced charge carriers separation through the addition of erbium on TiO2 nanoparticles and its effect on photocatalytic degradation of rhodamine B //Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2018. T. 190. C. 524-533.
- 109. Imanishi A., Okamura T., Ohashi N. et al. Mechanism of water photooxidation reaction at atomically flat TiO2 (rutile)(110) and (100) surfaces: dependence on solution pH //Journal of the American Chemical Society. − 2007. − T. 129. − №. 37. − C. 11569-11578.
- 110. Nakamura R., Nakato Y. Primary intermediates of oxygen photoevolution reaction on TiO2 (rutile) particles, revealed by in situ FTIR absorption and photoluminescence measurements //Journal of the American Chemical Society. − 2004. − T. 126. − №. 4. − C. 1290-1298.
- Nakamura R., Okamura T., Ohashi N. et al. Molecular mechanisms of photoinduced oxygen evolution, PL emission, and surface roughening at atomically smooth (110) and (100) n-TiO2 (rutile) surfaces in aqueous acidic solutions //Journal of the American Chemical Society. − 2005. − T. 127. − № 37. − C. 12975-12983.
- Bakhtin A. I., Lopatin O. N., Khaĭbullin R. I. et al. Luminescence of synthetic rutile implanted with cobalt ions //Crystallography Reports. 2007. T. 52. C. 880-883.
- 113. Rex R. E., Yang Y., Knorr F. J. et al. Spectroelectrochemical photoluminescence of trap states in H-treated rutile TiO2 nanowires: implications for photooxidation of water //The Journal of Physical Chemistry C. − 2016. − T. 120. − №. 6. − C. 3530-3541.
- 114. Pallotti D., Orabona E., Amoruso S. et al. Modulation of mixed-phase titania photoluminescence by oxygen adsorption //Applied Physics Letters. 2014. T. 105. №. 3.
- 115. Lettieri S., Pallotti D. K., Gesuele F. et al. Unconventional ratiometric-enhanced optical sensing of oxygen by mixed-phase TiO2 // Applied Physics Letters. − 2016. − T. 109. − №. 3.

- 116. Acosta S., Borrero-González L. J., Umek P., Nunes L. A., Guttmann P., Bittencourt C. Nd³⁺-Doped TiO₂ nanoparticles as nanothermometer: high sensitivity in temperature evaluation inside biological windows // Sensors. 2021. T. 21. №. 16. C. 5306.
- 117. Komuro S., Katsumata T., Kokai H. et al. Change in photoluminescence from Er-doped TiO 2 thin films induced by optically assisted reduction //Applied Physics Letters. − 2002. − T. 81. − №. 25. − C. 4733-4735.
- Pandiyan R., Micheli V., Ristic D. et al. Structural and near-infra red luminescence properties of Nd-doped TiO 2 films deposited by RF sputtering //Journal of materials chemistry. −2012. − T. 22. − №. 42. − C. 22424-22432.
- 119. Pallotti D. K., Passoni L., Maddalena P. et al. Photoluminescence mechanisms in anatase and rutile TiO2 //The Journal of Physical Chemistry C. − 2017. − T. 121. − №. 16. − C. 9011-9021.
- Mei Z. G., Wang Y., Shang S. L., Liu Z. K. et al. First-principles study of lattice dynamics and thermodynamics of TiO2 polymorphs //Inorganic chemistry. − 2011. − T. 50. − №. 15. − C. 6996-7003.
- 121. Gallart M., Cottineau T., Hönerlage B. et al. Temperature dependent photoluminescence of anatase and rutile TiO2 single crystals: Polaron and self-trapped exciton formation //Journal of Applied Physics. − 2018. − T. 124. − №. 13.
- 122. Montoncello F., Carotta M. C., Cavicchi B. et al. Near-infrared photoluminescence in titania: Evidence for phonon-replica effect //Journal of applied physics. − 2003. − T. 94. − №. 3. − C. 1501-1505.
- Peka P., Lehr M. U., Schulz H. J. et al. Vanadium centers in ZnTe crystals. I. Optical properties //Physical Review B. − 1996. − T. 53. − №. 4. − C. 1907.
- 124. Strauf S., Ulrich S. M., Michler P. et al. Analysis of Time-Resolved Donor–Acceptor-Pair Recombination in MBE and MOVPE Grown GaN: Mg //physica status solidi (b). 2001. T. 228. №. 2. C. 379-383.
- 125. Naumov A. V., Gorshelev A. A., Gladush M. G. et al. Micro-refractometry and local-field mapping with single molecules //Nano Letters. 2018. T. 18. №. 10. C. 6129-6134.
- 126. Benjeddou C., Crasemann J. H., Guillot G. et al. Radiative decay processes of vanadium ions in III-V compound semiconductors //Journal of Physics C: Solid State Physics. − 1987. − T. 20. − №. 18. − C. 2789.
- 127. Khatun N., Rajput P., Bhattacharya D. et al. Anatase to rutile phase transition promoted by vanadium substitution in TiO2: a structural, vibrational and optoelectronic study //Ceramics International. − 2017. − T. 43. − №. 16. − C. 14128-14134.
- 128. Zhou W., Liu Q., Zhu Z., Zhang J. et al. Preparation and properties of vanadium-doped TiO2 photocatalysts //Journal of Physics D: Applied Physics. 2010. T. 43. №. 3. C. 035301.

- 129. Gallay R., Van der Klink J. J., Moser J. EPR study of vanadium (4+) in the anatase and rutile phases of TiO 2 //Physical Review B. − 1986. − T. 34. − №. 5. − C. 3060.
- 130. Reddy S. L., Endo T., Reddy G. S. Electronic (absorption) spectra of 3d transition metal complexes //Advanced aspects of spectroscopy. IntechOpen, 2012.
- Bunge C. F., Barrientos J. A., Bunge A. V. Roothaan-Hartree-Fock ground-state atomic wave functions: Slater-type orbital expansions and expectation values for Z= 2-54 //Atomic data and nuclear data tables. − 1993. − T. 53. − № 1. − C. 113-162.
- 132. Kollár J. Analytic 3 d radial wave functions for the positive ions and atoms of the iron group elements //Acta Physica Academiae Scientiarum Hungaricae. 1975. T. 39. C. 81-90.
- 133. Enrico C. Roothaan-Hartree-Fock atomic wavefunctions basis functions and their coefficients for ground and certain excited states of neutral and ionized atoms, $Z \le 54$ //Atomic data and nuclear data tables. -1974. -T. 14. -C. 177-478.
- 134. Jönsson P., Gaigalas G., Fischer C. F. et al. GRASP manual for users //Atoms. 2023. T. 11. №. 4. C. 68.
- 135. Wade K. Ligand field theory and its applications, BN Figgis and MA Hitchman, Wiley–VCH, New York, 2000, xviii+ 354 pages.£ 51.95, ISBN 0.471-31776-4. 2000.
- 136. Salem A., Saion E., Al-Hada N. M. et al. Formation of a colloidal CdSe and ZnSe quantum dots via a gamma radiolytic technique //Applied Sciences. 2016. T. 6. №. 10. C. 278.
- 137. Mirov S. B., Fedorov V. V., Martyshkin D., Moskalev I. S., Mirov M., Vasilyev S. et al. Progress in mid-IR lasers based on Cr and Fe-doped II–VI chalcogenides //IEEE Journal of selected topics in quantum electronics. 2014. T. 21. №. 1. C. 292-310.

Список рисунков

Рисунок 1.1. d-орбитали, которые встречаются в оболочке с главным квантовым числом 3 или
выше, обозначаются d _{xy} , d _{yz} , d _{xz} , d _{x2-y2} и d _{z2}
Рисунок 1.2 . Диаграмма энергетических уровней, описываемых t _{2g} - и e _g -орбиталями
Рисунок 1.3. Ориентации лигандов и d-орбиталей иона переходного металла в октаэдрической
координации
Рисунок 1.4. Относительные энергии 3d-орбиталей переходного металла в октаэдрической
координации
Рисунок 1.5. Расположение лигандов вокруг иона переходного металла в (а) тетраэдрической и
кубической координации19
Рисунок 1.6. Схема расщепления энергетических уровней для Fe ²⁺ в тетраэдрическом поле
(диаграмма Танабе-Сугано)24
Рисунок 1.7. Сравнение экспериментального спектра ФЛ ZnSe:Fe (красные кривые) и
возможного "теоретически" рассчитанного спектра без учета нефелоксетического эффекта
(серые кривые)
Рисунок 2.1. Структурные свойства порошков TiO ₂
Рисунок 2.2. Обнаружение мелких включений рутила в PD#1 методом спектроскопии
комбинационного рассеяния света
Рисунок 2.3. Спектры комбинационного рассеяния PD#3 (синяя кривая) и PD#4 (красная
кривая), записанные при 300К с использованием возбуждения 532 нм
Рисунок 2.4. Схема установки для записи спектров ФЛ (PL) и возбуждения ФЛ (PLE) 34
Рисунок 2.5. Схема установки для записи спектров ФЛ (PL) в ближнем ИК диапазоне 35
Рисунок 2.6. Схема установки для записи спектров ФЛ (PL) в среднем ИК диапазоне 35
Рисунок 2.7. Схема установки для записи спектров затухания $\Phi \Pi (PL)$ с временным разрешением
(кинетики)
Рисунок 3.1. ОДМР спектр ZnSe при 1,7 К при возбуждении Ar с длиной волны 473 нм 37
Рисунок 3.2. Диаграмма уровней энергии иона Fe ²⁺ в тетраэдрическом поле с учетом спин-
орбитального взаимодействия. G - вырождение уровня
Рисунок 3.3. Спектр низкотемпературной ФЛ ZnSe:Fe при 5 K
Рисунок 3.4. Спектр ФЛ ZnSe:Fe, легированного в процессе роста
Рисунок 3.5. Спектр ОДМР в ИК-люминесценции на частоте 35 ГГц, Т - 1,7 К
Рисунок 3.6. Спектры ФЛ и поглощения ZnSe:Fe при 77K
Рисунок 3.7. Спектр низкотемпературной фотолюминесценции ZnSe:Fe при температуре 5 K.43

Рисунок 3.8. Спектр возбуждения ФЛ ZnSe:Fe
Рисунок 3.9. Плотность фононных состояний для ZnSe
Рисунок 3.10. Схема расщепления нижних уровней иона Fe ²⁺ в кристаллическом поле
тетраэдрической (Td) симметрии с учетом первого (1st SO) и второго (2nd SO) порядков спин-
орбитального взаимодействия
Рисунок 3.11. Участок спектра низкотемпературной ФЛ ZnSe:Fe 5 K
Рисунок 3.12. Диапазон значений параметров В и С, при которых получается искомое значение
1.383 эВ для уровня ³ Т ₁
Рисунок 3.13. Спектр низкотемпературной ФЛ ZnSe:Fe в ближнем ИК диапазоне
Рисунок 3.14 Схема расщепления нижних уровней иона Fe ²⁺ в кристаллическом поле
тетраэдрической (T _d) симметрии с учетом первого (1st SO) и второго (2nd SO) порядков спин-
орбитального взаимодействия 53
Рисунок 3.15. Спектры CdTe, измеренные при температуре 5 К:
Рисунок 3.16. Спектры ФЛ CdTe, легированного $2x10^{15}$ см ⁻² Fe ⁺ и отожженного при 480° C 58
Рисунок 3.17. Исследование низкотемпературного излучения и пропускания кристалла CdTe:Fe
Рисунок 3.18. Обзорные спектры низкотемпературной фотолюминесценции для ионов Fe^{2+} в
кристаллах ZnSe (сверху) и CdTe (снизу)
Рисунок 3.19. Спектр фотолюминесценции CdTe:Fe
Рисунок 3.20. Кинетики возгорания (А) и затухания (В) сигнала фотолюминесценции, 61
Рисунок 3.21. Диапазон значений параметров В и С, при которых получается искомое значение
1.078 эВ для уровня ³ T ₁ CdTe:Fe
Рисунок 3.22. Спектр пропускания UV-Vis-NIR кристаллов ZnTe:Fe ²⁺
Рисунок 3.23. Температурная зависимость спектров фотолюминесценции наночастиц TiO ₂ , 66
Рисунок 3.24. Спектры ФЛ образцов TiO ₂ , легированных Fe ³⁺
Рисунок 3.25. Спектры ЭПР TiO ₂ (анатаз), легированных Fe
Рисунок 4.1. Спектр поглощения ZnSe: V^{2+} при гелиевых температурах
Рисунок 4.2. Спектр низкотемпературной фотолюминесценции ZnSe:V ²⁺ при гелиевых
температурах
Рисунок 4.3. Спектр поглощения ZnSe: V^{2+} при гелиевых температурах
Рисунок 4.4. Спектр возбуждения фотолюминесценции ZnSe:V ³⁺
Рисунок 4.5. Спектр возбуждения фотолюминесценции ZnSe:V ²⁺
Рисунок 4.6. Диапазон значений параметров В и С, при которых получается искомое значение
1.27 эВ для уровня ⁴ A ₂ (⁴ F) ZnSe:V ²⁺

Рисунок 4.7. Диапазон значений параметров В и С, при которых получается искомое значение
$1.23 \ \mathrm{эB} \ \mathrm{для} \ \mathrm{уровня} \ ^{3}\mathrm{T}_{1}(^{3}\mathrm{F}) \ \mathrm{ZnSe:} \mathrm{V}^{3+}.$
Рисунок 4.8. Спектр поглощения $CdTe:V^{2+}$ при гелиевых температурах
Рисунок 4.9. Спектр низкотемпературной фотолюминесценции $CdTe:V^{2+}$ при гелиевых
температурах
Рисунок 4.10. Спектр ЭПР легированного ванадием CdTe при освещении светом с энергией 1,15
эВ
Рисунок 4.11. Спектр оптического поглощения CdTe, легированного ванадием
Рисунок 4.12. Спектр фотолюминесценции CdTe:V
Рисунок 4.13. Спектры фотолюминесценции CdTe: V при $T = 4,2 \text{ K}$
Рисунок 4.14. Спектры возбуждения фотолюминесценции CdTe:V при T=4,2 K. \
Рисунок 4.15. Схема расщепления энергетических уровней для иона ванадия V^{2+} (a) и V^{3+} (б) в
тетраэдрическом кристаллическом поле
Рисунок 4.16. Диапазон значений параметров В и С, при которых получается искомое значение
$0.868 \ \mathrm{эB} \ \mathrm{для} \ \mathrm{ypoвня} \ ^4\mathrm{A}_2 \ \mathrm{CdTe:} \ \mathrm{V}^{2+}.$
Рисунок 4.17. Диапазон значений параметров В и С, при которых получается искомое значение
$0.819 \ \mathrm{эB} \ \mathrm{для} \ \mathrm{уровня} \ ^3\mathrm{T}_1\left(^3\mathrm{F}\right) \mathrm{CdTe:V}^{3+}.$
Рисунок 4.18. Спектры фотолюминесценции ZnTe:V при T 4,2 К
Рисунок 4.19. Фрагменты низкотемпературных (5 K) спектров ФЛ исследуемых порошков TiO ₂
при возбуждении 405 нм
Рисунок 4.20. Распределение сигнала низкотемпературной (5 К) люминесценции в зависимости
от времени и энергии при возбуждении импульсным лазером для микропорошка ТіО2 94
Рисунок 4.21. Нормированные на максимум спектры низкотемпературной (5 К) ФЛ в ближнем
ИК-диапазоне, 97
Рисунок 4.22. Диаграмма уровней иона V^{3+} в рутиловой матрице в орторомбическом поле (D_{2h})
и схема переходов
Рисунок 4.23. Диапазон значений параметров В и С, при которых получается искомое значение
$1.573 \ \mathrm{эB} \ \mathrm{для} \ \mathrm{уровня} \ ^{3}\mathrm{T}_{1} \ (^{3}\mathrm{P}) \ \mathrm{TiO}_{2}: V^{3+}.$
Рисунок 5.1. Радиальные части волновых функций для свободных ионов Fe^{2+} и V^{3+} 107

Список таблиц

Таблица 2.1. Результаты анализа состава изучаемых микро- и нанопорошков TiO ₂ методом IO	CP-
MS	. 30
Таблица 3.1. Значения энергии для расщепленных уровней при учете спин-орбитального	
взаимодействия первого порядка.	. 50
Таблица 4.1. Экспериментально полученные значения различных переходов в $ZnSe:V^{2+}$ и	
$ZnSe:V^{3+}$. 75
Таблица 4.2. Экспериментально полученные значения различных переходов в $CdTe:V^{3+}$. 87
Таблица 4.3. Разрешенные переходы в орторомбическом поле	102
Таблица 5.1. Рассчитанные значения величины нефелоксетического эффекта для	
исследованных систем.	108
Таблица 5.2. Рассчитанные значения коэффициента уширения радиальной волновой функци	И
для ионов Fe^{2+} и V^{3+} в различных матрицах.	109