

## Конфайнмент электронно-дырочной рекомбинации в самоорганизованных нанокристаллах AgBr в кристаллической матрице KBr

П. Г. Баранов, Н. Г. Романов<sup>1)</sup>, В. Л. Преображенский, В. А. Храмцов

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт Петербург, Россия

Поступила в редакцию 3 сентября 2002 г.

В нанокристаллах AgBr, образующихся в результате самоорганизованного роста в ионном кристалле KBr, методом оптически детектируемого магнитного резонанса обнаружены эффекты пространственного ограничения (конфайнмента) рекомбинации обменно-связанных донорно-акцепторных пар: ограничение максимального расстояния в рекомбинирующих парах размерами нанокристаллов и изменение  $g$ -фактора мелких электронных центров. На основе анализа обменных взаимодействий определено распределение донорно-акцепторных пар по расстояниям и оценены размеры нанокристаллов.

PACS: 71.24.+4, 71.35.Aa, 71.70.Fk, 76.70.Hb

Эффекты пространственного ограничения (конфайнмента) носителей являются характерной особенностью низкоразмерных полупроводниковых систем. Одним из перспективных технологических процессов создания низкоразмерных структур типа квантовых точек и нанокристаллов является их самоорганизованный рост [1]. Галогениды серебра AgCl и AgBr – непрямозонные полупроводники, которые обладают уникальными свойствами (образование скрытого изображения), способствующими их широкому применению в фотографии [2]. Ориентированные нанокристаллы галогенидов серебра, образующиеся в результате самоорганизованного роста в матрице ионных щелочно-галогидных кристаллов [3–5], являются полезными модельными объектами для исследования эффектов конфайнмента методами радиоспектроскопии, поскольку электронные и дырочные центры, а также локализованные экситоны в объемных кристаллах AgCl и AgBr детально изучены [2, 6, 7]. Исследование рекомбинации электронно-дырочных пар и экситонов в таких структурах представляет особый интерес.

В настоящей работе впервые методом оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР) исследована рекомбинационная люминесценция самоорганизованных микро- и нанокристаллов AgBr в кристаллической матрице KBr. Обнаружено существенное отличие спектров ОДМР нанокристаллов от спектров объемных кристаллов AgBr, связанное с пространственным ограничением электронно-дырочной рекомбинации в нанокристаллах.

Кристаллы AgBr и KBr:AgBr (2 мол.% AgBr в расплаве) выращивались по методу Стокбаргера. В качестве примеси использовались выращенные монокристаллы AgBr. Микро- и нанокристаллы AgBr образовывались в результате самоорганизованного роста. Люминесценция возбуждалась УФ светом дуговой дейтериевой лампы и регистрировалась с помощью монохроматора. Микроволновая мощность на частоте 35 ГГц модулировалась на частоте 80–10000 Гц, и с помощью синхронного детектора регистрировались вызванные микроволновым полем изменения интенсивности люминесценции.

На рис.1 показаны спектры люминесценции (а) и ОДМР (б), полученные в объемном кристалле AgBr (кривые 1) и образцах 2 и 3, выколотых из разных областей выращенной були KBr:AgBr (кривые 2 и 3 соответствуют номерам образцов). Спектры ОДМР (3) и (3') зарегистрированы в образце 3 при частоте модуляции микроволновой мощности 85 Гц и 1500 Гц, соответственно.

Спектры люминесценции и ОДМР образца 2 (кривые 2) близки к спектрам объемного кристалла AgBr (кривые 1). В спектрах люминесценции присутствует полоса с максимумом при 580 нм, обусловленная донорно-акцепторной рекомбинацией, и более интенсивная 500 нм, связанная с остаточной примесью йода (порядка нескольких ppm) в AgBr. В спектре ОДМР, зарегистрированном по полосе люминесценции 580 нм, наблюдаются отмеченные стрелками сигналы локализованных дырок ( $h$ )  $g = 2.08$  и мелких электронных центров (shallow electron centers (SEC)) с  $g = 1.49$ , соответствующие рекомбинации удаленных донорно-акцепторных пар. Линии ОДМР в цент-

<sup>1)</sup>e-mail: Nikolai.Romanov@mail.ioffe.ru

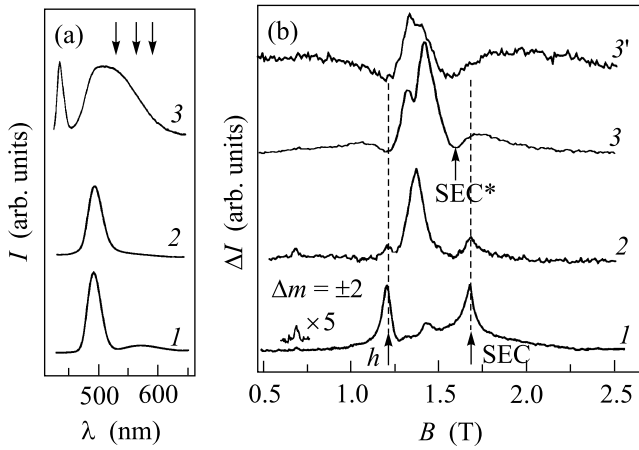


Рис.1. Спектры люминесценции (а) и ОДМР (б) в объемном кристалле AgBr (кривые 1) и образцах 2 и 3 (кривые 2 и 3), выколотых их разных частей кристалла KBr:AgBr (2 мол.% в расплаве).  $T = 1.7$  К. Спектры ОДМР (1–3) зарегистрированы при  $\nu = 35.2$  ГГц;  $P = 400$  мВт;  $f_{mod} = 85$  Гц;  $B \parallel [001]$ ;  $\lambda = 587$  нм. Спектр ОДМР (3') зарегистрирован при  $f_{mod} = 1500$  Гц. Стрелки на рисунке (а) показывают длины волн люминесценции, на которых зарегистрированы спектры ОДМР, приведенные на рис.2а. На рисунке (б) показаны положения линий локализованных дырок ( $h$ ) и мелких электронных центров (SEC) в объемном AgBr, а также мелких электронных центров (SEC\*) в нанокристаллах AgBr

ре спектра принадлежат триплетным экситонам [2]. Наблюдение запрещенного перехода  $\Delta m = \pm 2$  является доказательством триплетной природы центральных линий ОДМР. Подобие спектров люминесценции и ОДМР, наблюдаемых в образце 2 KBr:AgBr и в объемных кристаллах AgBr, свидетельствует о том, что, как и в случае KCl:AgCl [4, 5], в KBr:AgBr в результате самоорганизованного роста могут образоваться достаточно большие кристаллы (микрорекристаллы) галогенида серебра AgBr, практически сохраняющие свойства объемного материала.

В образце 3 наблюдаются спектры люминесценции и ОДМР, существенно отличающиеся от спектров образцов 1 и 2. Спектр люминесценции этих образцов содержит интенсивную линию экситонов в области 440 нм подобно спектру люминесценции нанокристаллов AgBr в желатине и стекле [2, 8, 9], что указывает на присутствие внутри монокристалла KBr нанокристаллов AgBr размером порядка 6 нм. В спектрах ОДМР 3 и 3' на рис.1б наблюдаются широкие асимметричные линии в низких и высоких полях, а также две более интенсивные линии в центре спектра. Форма спектров ОДМР существенно изменяется с

увеличением частоты модуляции: расщепление между максимумами широких сигналов в низких и высоких полях увеличивается, а для пары центральных линий ОДМР уменьшается.

Аналогичное поведение наблюдается и при уменьшении длины волны люминесценции, по которой регистрируется ОДМР. На рис.2а приведены спектры ОДМР, зарегистрированные в образце 3 по люминес-

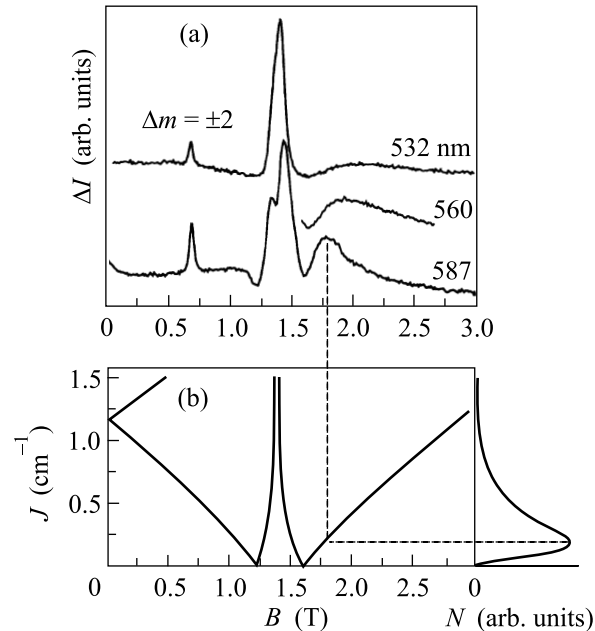


Рис.2. (а) Спектры ОДМР, зарегистрированные в образце 3 KBr:AgBr на длине волны 587 нм, 560 нм и 532 нм. (б) Рассчитанные положения ЭПР-переходов на частоте 35 ГГц для пары рекомбинирующих центров со спинами 1/2,  $g$ -факторами 2.08 и 1.57 и различными обменными взаимодействиями  $J$ . В правой части рисунка (б) показана полученная из спектра ОДМР 1 на рисунке (а) зависимость числа рекомбинирующих донорно-акцепторных пар  $N$  от обменного взаимодействия  $J$

ценции на длинах волн 532 нм, 560 нм и 587 нм, отмеченных стрелками на рис.1а (3). Эти спектры зарегистрированы при частоте модуляции 85 Гц и микроволновой повышенной мощности (400 мВт). Как и в случае повышения частоты модуляции, при уменьшении длины волны наблюдается сближение линий ОДМР в центре спектра и “раздвижение” широких сигналов ОДМР в низких и высоких полях. Минимумы сигналов ОДМР находятся в магнитных полях, соответствующих  $g$ -факторам локализованных дырок в AgBr и  $g = 1.57$ , что отличается от  $g$ -фактора мелких электронных центров в объемном AgBr.

Уровни энергии пары в магнитном поле могут быть описаны спиновым гамильтонианом:

$$H = g^e \mu_B \mathbf{S}^e \mathbf{B} + g^h \mu_B \mathbf{S}^h \mathbf{B} + JS^e S^h, \quad (1)$$

где  $S^e = S^h = 1/2$ , первые два члена описывают взаимодействие электрона на доноре и дырки на акцепторе с магнитным полем, а третий член – изотропное обменное взаимодействие. В случае AgBr  $g$ -факторы доноров и акцепторов изотропны. Положения ЭПР-переходов на частоте 35 ГГц, рассчитанные с помощью (1) для  $g^h = 2.08$ ,  $g^e = 1.57$  и разных значений обменного расщепления  $J$ , показаны на рис.2b в том же масштабе магнитных полей, что и приведенные на рис.2a спектры ОДМР. Расчеты проводились при помощи программы В. Грачева R-Spectr [10].

Для удаленных  $D-A$  пар с большим по сравнению с боровскими радиусами донора и акцептора расстоянием  $\rho$  между партнерами обменное взаимодействие мало. В спектре ОДМР должны наблюдаться две линии, соответствующие ЭПР изолированных акцепторов и доноров, как это и наблюдается для объемного AgBr и микрокристаллов AgBr в KBr. При уменьшении  $\rho$  появляется обменное взаимодействие  $J$ , что приводит к расщеплению энергетических уровней пары в нулевом магнитном поле и расщеплению сигналов ОДМР. При этом каждому значению  $J$  в спектре ОДМР соответствуют четыре линии, положение которых при возрастании  $J$  изменяется, как это показано на рис.2b. В случае, когда  $J$  значительно больше зеемановского взаимодействия, расщепленные в нулевом поле состояния пары могут быть описаны полным спином  $S = 0$  (синглет) и  $S = 1$  (триплет). В спектре ОДМР должны наблюдаться две линии, расщепление между которыми, связанное с нелинейностью уровней  $S = 0$  и  $S = 1$ ,  $m_S = 0$ , стремится к нулю при увеличении  $J$ . В отличие от AgCl, спектры ОДМР триплетных экситонов в AgBr ( $J = -1.9 \text{ см}^{-1}$ ) изотропны, расщепление тонкой структуры не наблюдается. В объемных кристаллах и микрокристаллах AgBr, как и в случае AgCl, сосуществуют две системы – донорно-акцепторные пары и экситоны с фиксированным обменным расщеплением.

Обменное взаимодействие зависит от перекрытия волновых функций электрона и дырки. В случае, когда боровский радиус донора  $a_D$  значительно больше, чем для акцептора ( $a_D \gg a_A$ ), обменное взаимодействие экспоненциально зависит от расстояния  $\rho$  между партнерами в паре [11]:  $J = J_0 \exp(-2\rho/a_D)$ , где  $J_0$  – предельная величина обменного взаимодействия. Подобной экспоненциальной зависимостью описывается и скорость излучательной рекомбинации пар [12], то есть излучение при рекомбинации более близ-

ких пар характеризуется большей скоростью рекомбинации. Такое описание применимо для кристаллов AgBr, поскольку мелкие электронные центры характеризуется водородоподобной  $1s$  волновой функцией с большим боровским радиусом  $a_D = 1.7 \text{ нм}$  [6], тогда как волновая функция дырочного центра считается локализованной.

Из-за кулоновского взаимодействия длина волны излучения уменьшается при увеличении расстояния между рекомбинирующими центрами [13]. Отметим, что из-за сильного электрон-фононного взаимодействия в кристаллах AgBr в спектрах люминесценции наблюдаются широкие полосы. Поэтому в люминесценцию на определенной длине волны вносят вклад пары с различными расстояниями между партнерами, и в зарегистрированных на выделенной длине волны спектрах ОДМР мы видим распределение обменных взаимодействий.

Проведенные измерения спектров ОДМР при различных длинах волн люминесценции и разной частоте модуляции доказывают, что форма наблюдаемых сигналов ОДМР соответствует суперпозиции сигналов ОДМР обменно-связанных донорно-акцепторных пар (SEC и локализованных дырок) с распределением обменных расщеплений, обусловленным распределением пар по расстояниям. Действительно, при уменьшении длины волны регистрации, при увеличении микроволновой мощности и частоты модуляции наблюдалось смещение максимумов сигналов ОДМР, соответствующее увеличению обменного расщепления (см. рис.2a).

В объемном кристалле AgBr преобладают удаленные пары, для которых  $J \approx 0$ , а вклад пар с ненулевым обменом незначителен и проявляется в уширении и характерной форме линии ОДМР мелких электронных центров и локализованных дырок. Противоположная ситуация имеет место в нанокристаллах, в которых из-за их малых размеров отсутствуют удаленные пары, и в спектрах ОДМР проявляются только пары со значительными обменными взаимодействиями. При этом в области  $g$ -факторов изолированных доноров и акцепторов, соответствующей ОДМР удаленных пар, должны наблюдаться минимумы сигналов ОДМР. Наблюдаемый сдвиг минимума ОДМР в образце 3 в более низкие поля относительно линии ОДМР мелких электронных центров в объемном AgBr (SEC\* и SEC на рис.1b) свидетельствует, по-видимому, об увеличении  $g$ -фактора мелких электронных центров в нанокристаллах AgBr вследствие эффектов конфинмента.

Установлено, что в кристаллах AgCl дырка автолокализуется вследствие эффекта Яна-Теллера [2],

при этом в нанокристаллах AgCl происходит частичное подавление эффекта Яна-Теллера, приводящее к изменению параметров спинового гамильтониана [4,5]. Обычно предполагалось, что в объемных кристаллах AgBr дырка не автолокализуется [2, 14]. На основании результатов настоящей работы мы считаем, что дырка в AgBr тоже может автолокализоваться, только в отличие от AgCl имеет место динамический эффект Яна-Теллера, что приводит к изотропному  $g$ -фактору, наблюдаемому в эксперименте. При этом величина  $g$ -фактора дырок в AgBr близка к величине усредненного  $g$ -фактора автолокализованных дырок в AgCl. Если использовать подобный подход, то экситон в AgBr качественно имеет ту же структуру, что и автолокализованный экситон в AgCl, в котором волновая функция электрона, захваченного автолокализованной дыркой, близка к волновой функции мелкого электронного центра. Меньшая величина синглет-триплетного обменного расщепления в AgBr может быть связана с более делокализованной волновой функцией электронной части экситона.

В области высоких полей  $B > 1.6$  Тл присутствуют только сигналы ОДМР мелких электронных центров. Амплитуда сигнала ОДМР пропорциональна числу рекомбинирующих пар  $N$  с обменом  $J$ , соответствующим резонансному магнитному полю  $B$ . Используя результаты расчета (рис.2b), исходя из формы линии ОДМР, восстановить распределение числа рекомбинирующих пар  $N$  по величине обменного взаимодействия  $J$  и получить распределение  $N(J)$ , показанное в правой части рис.2b. С учетом экспоненциальной зависимости обмена от расстояния  $\rho$  между партнерами можно получить распределение пар по расстояниям. При расчетах использовались следующие параметры:  $a_D = 2$  нм и  $|J_0| = 5$  см<sup>-1</sup>. Результаты расчетов для спектров ОДМР, зарегистрированных на трех длинах волн люминесценции, приведены на рис.3а. Форма распределений близка к гауссовой (пунктирные линии на рис.3а). Из полученных распределений видно, что в люминесценции исследуемого образца KBr:AgBr отсутствует вклад рекомбинации удаленных пар, что и должно наблюдаться для нанокристаллов с размером порядка нескольких нанометров, а среднее значение  $\rho$  уменьшается при уменьшении длины волны регистрации.

Естественно предположить, что наиболее вероятное положение мелкого донора – в центре нанокристалла, а дырки – вблизи поверхности. Полученные распределения  $N(J)$  можно считать оценкой размеров  $L$  нанокристаллов, если считать  $L \approx 2\rho$ . Как

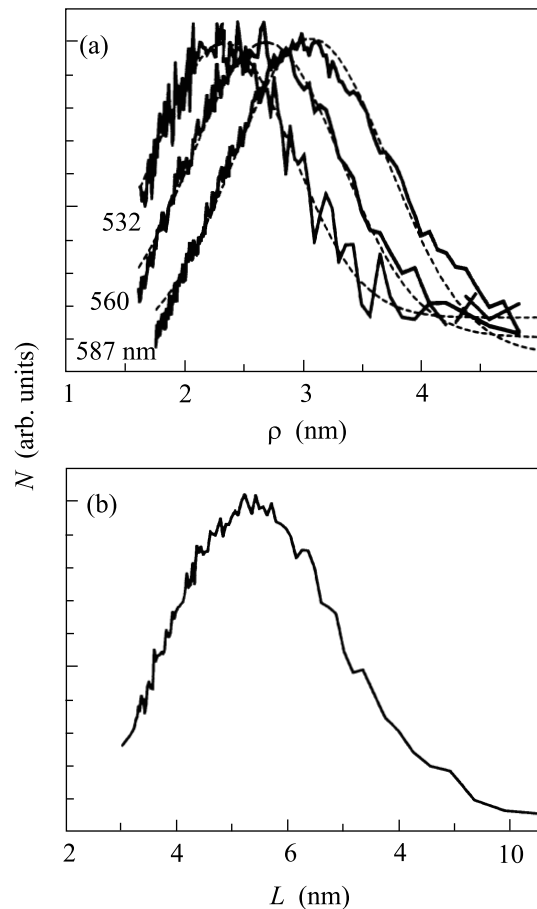


Рис.3. (а) Распределение числа рекомбинирующих пар по расстояниям между рекомбинирующими центрами, полученное из спектров ОДМР, зарегистрированных в образце 3 KBr: AgBr по люминесценции 587 нм, 560 нм и 532 нм. Пунктиром показана аппроксимация этих зависимостей гауссовыми кривыми. (б) Распределение нанокристаллов AgBr по размерам в образце 3 KBr:AgBr

видно из рис.3а, в люминесценцию с меньшей длиной волны преимущественный вклад вносят нанокристаллы с меньшим средним размером. Полное распределение нанокристаллов по размерам в образце KBr:AgBr может быть получено из спектра ОДМР, зарегистрированного по полной люминесценции образца. На рис.3б приведено такое распределение нанокристаллов по размерам в образце 3 KBr:AgBr, полученное из анализа спектра ОДМР (3).

В отличие от объемного AgBr и микрорекристаллов AgBr в спектрах ОДМР нанокристаллов явно не выделяются локализованные экситоны с фиксированным обменным взаимодействием.

Таким образом, в настоящей работе установлено, что в кристаллах KBr, выращенных из расплава KBr:AgBr с большой (порядка 1–2 мол.%) кон-

центрацией AgBr, в результате самоорганизованного роста образуются как микрокристаллы AgBr, сохраняющие свойства объемного материала, так и нанокристаллы AgBr, в которых существенную роль играют эффекты конфайнмента. Эти эффекты проявляются в ограничении максимального расстояния в донорно-акцепторных парах размерами нанокристаллов и изменении  $g$ -фактора мелких электронных центров. На основе анализа обменных взаимодействий в нанокристаллах определено распределение пар по расстояниям и оценены размеры нанокристаллов.

Работа была частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант # 00-02-16950) и программой “Физика твердотельных наноструктур”.

- 
1. D. Bimberg, M. Grundmann, and N. N. Ledentsov, *Quantum Dot Heterostructures*, John Wiley & Sons Ltd, 1999.
  2. P. Marchetti and R. S. Eachus, *Adv. in Photochemistry* **17**, 145 (1992).
  3. P. J. Rodney, A. P. Marchetti, and P. M. Fauchet, *Phys. Rev.* **B62**, 4216 (2000).
  4. П. Г. Баранов, В. С. Вихнин, Н. Г. Романов, В. А. Храпцов, *Письма в ЖЭТФ* **72**, 475 (2000).
  5. P. G. Baranov, V. S. Vikhnin, N. H. Romanov et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 2651 (2001).
  6. M. T. Bennebroek, A. Arnold, O. G. Poluektov et al., *Phys. Rev.* **B53**, 15607 (1996).
  7. M. T. Bennebroek, A. Arnold, O. G. Poluektov et al., *Phys. Rev.* **B54**, 11277 (1996).
  8. A. P. Marchetti, K. P. Johansson, and G. L. McLendon, *Phys. Rev.* **B47**, 4268 (1993).
  9. A. Marchetti, P. J. Rodney, and W. von der Osten, *Phys. Rev.* **B64**, 132201 (2001).
  10. В. Г. Грачев, *ЖЭТФ* **65**, 1029 (1987).
  11. R. T. Cox and J. J. Davies, *Phys. Rev.* **B34**, 8591 (1986).
  12. W. A. Barry and G. D. Watkins, *Phys. Rev.* **B54**, 7789 (1996).
  13. P. J. Dean, in: *Progress in Solid State Chemistry*, Eds. J. D. McCaldin and G. Somorjai, Pergamon, Oxford, 1973, Vol. 8, p. 1.
  14. W. von der Osten and H. Stolz, *J. Phys. Chem. Solids* **51**, 765 (1990).