

ПОДАВЛЕНИЕ ЛОКАЛЬНОГО ЭФФЕКТА ЯНА – ТЕЛЛЕРА В НАНОСТРУКТУРАХ: АВТОЛОКАЛИЗОВАННЫЕ ДЫРКИ И ЭКСИТОНЫ В НАНОКРИСТАЛЛАХ AgCl

П.Г.Баранов, В.С.Вихнин, Н.Г.Романов¹⁾, В.А.Храмцов

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

Поступила в редакцию 22 августа 2000 г.

Методом оптического детектирования магнитного резонанса обнаружено сильное уменьшение анизотропии g -фактора автолокализованных ян-теллеровских дырок (как изолированных, так и формирующих автолокализованные экситоны) в нанокристаллах AgCl, встроенных в кристаллическую решетку KCl. Это указывает на существенное подавление эффекта Яна – Теллера в нанобъектах. Предложен механизм подавления эффекта Яна – Теллера в нанокристаллах, связанный с действием дополнительного деформационного поля, которое возникает в нанокристалле благодаря значительному вибронному взаимодействию в области интерфейса.

PACS: 71.35.Aa, 71.70.Fk, 76.70.Hb

Особый интерес для развития физики низкоразмерных структур и создания новых материалов представляют полупроводниковые нанокристаллы, внедренные в твердотельные матрицы (обычно стекла или органические материалы). В последние годы был создан целый ряд таких систем с использованием различных материалов и технологий (см., например, [1, 2] и ссылки в этих работах). Недавно появились сообщения об образовании нанокристаллов в щелочно-галогидных кристаллических матрицах [3, 4], важным преимуществом которых является возможность создания системы ориентированных нанокристаллов.

Галогениды серебра занимают промежуточное положение между ионными и полупроводниковыми кристаллами и обладают уникальными свойствами, способствующими их широкому применению в фотографии [5]. Энергия запрещенной зоны AgCl, равная 3.237 эВ, намного меньше, чем для KCl (≈ 8.7 эВ), поэтому нанокристаллы AgCl в KCl могут рассматриваться как система квантовых точек. В объемных кристаллах AgCl хорошо исследованы как состояния большого радиуса – автолокализованные экситоны (self trapped excitons (STE)), мелкие электронные центры (shallow electron centers (SEC)), так и сильно локализованные ян-теллеровские центры – автолокализованные дырки (self-trapped holes (STH)) [6–8]. STE представляет собой автолокализованную дырку, захватившую электрон на делокализованную $1s$ орбиталь ($a_B = 15 \text{ \AA}$), причем дырочная часть STE сохраняет свойства STH [6]. Эффект Яна – Теллера (ЭЯТ) является одним из фундаментальных локальных эффектов в твердом теле, который весьма чувствителен к внутренним полям и изменению электрон-фононного взаимодействия. Поэтому экспериментальное и теоретическое исследования проблемы влияния размеров наночастиц на ЭЯТ представляет большой интерес.

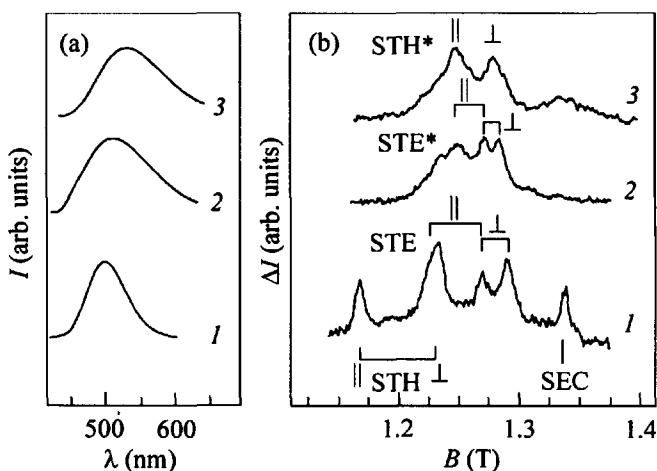
В настоящей работе методом оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР) исследованы автолокализованные дырки, автолокализованные экситоны и

¹⁾ e-mail: Nikolai.Romanov@pop.ioffe.rssi.ru

мелкие электронные центры в нанокристаллах AgCl, внедренных в кристаллическую матрицу KCl. Обнаружено сильное уменьшение анизотропии g -фактора автолокализованных ян-теллеровских дырок (как изолированных, так и формирующих автолокализованные экситоны). Предложен механизм подавления эффекта Яна – Теллера в нанокристаллах.

Кристаллы KCl:AgCl выращивались по методу Стокбаргера. Концентрация серебра в расплаве составляла 2%. ОДМР на частоте 35 ГГц регистрировался при температуре 1.6 К по люминесценции, возбуждаемой УФ светом дуговой дейтериевой лампы с соответствующими светофильтрами. Поступающая в резонатор ОДМР спектрометра микроволновая мощность модулировалась на звуковой частоте, и с помощью синхронного детектора регистрировались вызванные СВЧ-полем изменения интенсивности люминесценции. Образцы выкалывались из различных частей выращенного кристалла и представляли собой прозрачные монокристаллы без видимых включений. В отличие от галогенидов серебра щелочно-галогидные кристаллы типа NaCl легко колотятся по плоскостям $\{100\}$, что облегчает ориентацию образцов.

На рисунке показаны спектры люминесценции (а) и зарегистрированные по этой люминесценции спектры ОДМР (b), в трех образцах, выколотых из разных областей кристалла KCl:AgCl с различной концентрацией серебра. Спектры ОДМР регистри-



Спектры люминесценции (а) и ОДМР (b) в образцах 1, 2, 3 (кривые 1, 2, 3), выколотых из разных частей выращенного кристалла KCl:Ag (2%AgCl в расплаве). Спектры зарегистрированы по интенсивности люминесценции при следующих условиях: $T = 1.6$ К; $\nu = 35.2$ ГГц; $P = 100$ мВт; $f_{mod} = 80$ Гц; $B \parallel [001]$. В нижней части рисунка (b) отмечены положения линий ОДМР, соответствующих автолокализованным дыркам (STH), автолокализованным экситонам (STE) и мелким электронным центрам (SEC) в объемных кристаллах AgCl. Для спектра ОДМР (2) показано положение линий STE в нанокристаллах AgCl (STE*). Для спектра ОДМР (3) отмечены линии, приспанные STH в нанокристаллах (STH*). Значки \parallel и \perp относятся к центрам, оси которых ориентированы параллельно и перпендикулярно магнитному полю, соответственно

ровались по изменению полной интенсивности люминесценции в области 450 – 600 нм при ориентации кристаллов $[001] \parallel B$ и модуляции СВЧ мощности (100 мВт) на частоте 80 Гц. На рисунке (b) (1) отмечены положения линий ОДМР, соответствующих STH, STE и SEC в объемных кристаллах AgCl. Так как тетрагональная ось STH и STE направлена вдоль одной из кристаллических осей (100) , существует три вида

центров. Значками \parallel и \perp обозначены линии ОДМР центров с осями Яна – Теллеровского искажения, параллельными и перпендикулярными магнитному полю B . Спектр ОДМР образца 1 практически совпадает со спектром объемных кристаллов AgCl , зарегистрированным при тех же условиях. Он имеет такую же угловую зависимость и характеризуется теми же параметрами, $g_{\parallel} = 2.14$, $g_{\perp} = 2.04$ для STH ; $g = 1.88$ для SEC ; для триплетного состояния STE g_{\parallel} и g_{\perp} равны полусумме соответствующих g -факторов STH и SEC , $D = -730$ МГц. Совпадение спектров ОДМР, зарегистрированных в кристаллах $\text{KCl}:\text{AgCl}$ с большой концентрацией серебра, со спектрами объемных кристаллов AgCl позволило однозначно доказать, что в $\text{KCl}:\text{AgCl}$ образуются микроскопические кристаллы AgCl , которые встроены в решетку KCl , сохраняют свойства объемного материала и имеют ориентацию кристалла-матрицы.

В спектре ОДМР образца 2 (кривая 2 на рисунке (b)) присутствуют линии, соответствующие триплетному состоянию, а также наложенные на них сигналы ОДМР меньшей интенсивности, которые принадлежат центру со спином $S = 1/2$ и аксиальным g -фактором: $g_{\parallel} = 2.015$, $g_{\perp} = 1.973$. Такие сигналы сильнее проявляются в спектре ОДМР образца 3 (кривая 3 на рисунке (b)). Для разделения сигналов разных центров спектры ОДМР записывались при различной частоте модуляции СВЧ мощности.

Линии триплетного спектра ОДМР обозначены на рисунке (b) (кривая 2) для двух ориентаций тетрагональной оси центров. Угловые зависимости ОДМР при вращении образца в плоскости (110) свидетельствуют об аксиальной симметрии с осью типа (100) и могут быть описаны триплетным спин-гамильтонианом с параметрами ($g_{\parallel} = 1.99$, $g_{\perp} = 1.96$, $|D| = 335$ МГц), существенно отличными от параметров STE в объемном AgCl . В этом образце при ориентации $[111] \parallel B$ нам удалось наблюдать запрещенные переходы $\Delta m = \pm 2$, которые подтверждают триплетную природу спектров. В работе [4] спектр ОДМР триплета с такими же параметрами был приписан триплетным STE в нанокристаллах AgCl , которые по данным атомносиловой микроскопии имеют размеры порядка 50–70 Å. Различия в спектрах люминесценции и ОДМР образцов 1 и 2 связаны, по-видимому, с уменьшением средних размеров внедренных в KCl кристаллов AgCl от единиц микрон до нанометров.

Спектр ОДМР обнаруженного аксиального центра с $S = 1/2$ может быть приписан STH в нанокристаллах AgCl . Спектры люминесценции и ОДМР, подобные спектрам 3 были зарегистрированы также в образце 2 через два месяца после хранения образца в темноте при комнатной температуре.

Таким образом, анизотропия g -фактора STE и STH уменьшается более чем в два раза при переходе от объемных кристаллов AgCl (а также достаточно больших “микрорекристаллов” AgCl , внедренных в решетку KCl) к нанокристаллам. Действительно, в объемных кристаллах AgCl $g_{\parallel} - g_{\perp} = 0.107$ для STH и 0.054 для STE . В нанокристаллах эти величины равны 0.042 и 0.025 для STH и STE , соответственно.

Анизотропия g -фактора 2E состояния STH определяется эффективным зеемановским взаимодействием ян-теллеровского центра и описывается с помощью введения соответствующих электронных операторов в базисе 2E состояния [9]:

$$\hat{U}_{\theta} = \frac{1}{6} \left[3\hat{L}_z^2 - L(L+1) \right]; \quad \hat{U}_{\epsilon} = \frac{\sqrt{3}}{6} \left[\hat{L}_x^2 - \hat{L}_y^2 \right].$$

Средняя величина g -фактора стремится к величине, соответствующей анизотропной части зеемановского взаимодействия, при уменьшении ЭЯТ до нуля, так как $\langle \hat{U}_{\theta} \rangle \rightarrow$

$\rightarrow 0$ и $\langle \hat{U}_e \rangle \rightarrow 0$. Таким образом, уменьшение анизотропии g -фактора STH ($S = 1/2$) в нанокристаллах $AgCl$ прямо свидетельствует о подавлении ЭЯТ.

Рассмотрим влияние размеров нанокристалла на ЭЯТ STH , локализованной в основном в пределах кластера $(AgCl_6)^{4-}$ внутри нанокристалла $AgCl$, внедренного в кристаллическую матрицу KCl . За счет частичной локализации дырки на ионе Ag^+ его дважды вырожденное $4d^9$ электронное состояние линейно взаимодействует с e -деформациями кубического окружения. Это приводит к возникновению $E \times e$ ЭЯТ.

В достаточно больших 3D кристаллах $AgCl$, в которых влиянием границ можно пренебречь, главный вклад в $E \times e$ вибронное взаимодействие вносят e_c -деформации самого $(AgCl_6)^{4-}$ кластера с соответствующей частотой ω_c квазилокального e -колебания. Такое колебание формируется вследствие существенного вклада коротковолновых фононных колебаний большой плотности.

В качестве основного механизма, влияющего на ЭЯТ в нанокристаллах, мы будем рассматривать изменение энергии электронных и дырочных состояний в области интерфейса нанокристалла. Предположим, что размер нанокристалла L_{\parallel} в одном направлении существенно меньше его размеров в двух других ортогональных направлениях, то есть нанокристалл имеет форму пластинки. Как будет показано ниже, это ограничение не является жестким и рассматриваемый механизм будет работать даже в случае достаточно малой анизотропии формы нанокристалла.

Следует отметить, что разница энергии запрещенной зоны KCl и $AgCl$ составляет ~ 5 эВ, и это изменение происходит на расстоянии $\Delta L \approx a$, где $a \approx 3 \text{ \AA}$ – усредненная постоянная решетки. Это приводит к большой величине параметра вибронного взаимодействия на интерфейсе $W \approx 1.7 \text{ эВ/\AA}$. Соответствующий вклад потенциальной энергии интерфейса U_{int} в потенциальную энергию нанокристалла в приближении сплошной среды может быть представлен в виде

$$\Delta U_{int} = \frac{3}{2} W \frac{\Delta L}{L_{\parallel}} U, \quad (1)$$

где U – квазиоднородное в пределах нанокристалла активное смещение решетки (в нашем случае – тетрагональное смещение). Подобная деформация нанокристалла приводит к расщеплению дырочного состояния и переходу от ЭЯТ к псевдоэффекту Яна – Теллера (ПЭЯТ). При этом вибронный эффект падает. Прибавляя к (1) упругую часть потенциальной энергии, связанной с U -колебаниями,

$$\Delta U_{elastic} = K_0 U^2 / 2, \quad (2)$$

где K_0 – параметр упругости этого колебания, и минимизируя сумму (1) и (2) по величине U , получаем равновесное смещение решетки нанокристалла U_{eq} в виде

$$U_{eq} = -\frac{3}{2} \frac{W}{K_0} \frac{\Delta L}{L_{\parallel}}. \quad (3)$$

В результате появления такого равновесного тетрагонального искажения решетки возникает расщепление дырочного E -состояния

$$\Delta = 3|WV_E| \frac{\Delta L}{K_0 L_{\parallel}}, \quad (4)$$

где V_E – соответствующая константа $E \times e$ вибронного взаимодействия. Отметим, что $\Delta \propto L_{\parallel}^{-1}$, то есть величина расщепления достаточно плавно зависит от размеров нанокристалла. Будем учитывать, что ПЭЯТ (как и ЭЯТ) реализуется с учетом билинейного взаимодействия связанных квазилокального микрокластерного e_c -колебания и квазиоднородного нанокластерного e -колебания в рассматриваемом вибронном взаимодействии. Наибольший вклад в ПЭЯТ (ЭЯТ) вносит соответствующее разностное колебание с частотой ω_- и массовым коэффициентом μ . Используя критерий подавления ПЭЯТ $\Delta L \mu \omega_-^2 \geq (V_E^{eff})^2$, где V_E^{eff} – эффективный параметр вибронного взаимодействия с активным разностным колебанием, получаем критический размер L_c нанокристалла:

$$L_c = 3|WV_E| \frac{\Delta L \mu \omega_-^2}{K_0 (V_E^{eff})^2}. \quad (5)$$

Здесь ПЭЯТ осуществляется для кристаллов с $L_{\parallel} > L_c$, тогда как для кристаллов меньшего размера ($L_{\parallel} < L_c$) этот эффект подавлен.

Выше предполагалось, что форма нанокристалла существенно отличается от кубической, то есть его размер в направлении тетрагональной деформации намного меньше размеров в перпендикулярной плоскости. Это обстоятельство не влияет на эффект короткодействующего взаимодействия, связанного с ближайшим окружением СТН, которое определяет в основном симметрию спин-гамильтониана в отсутствие ЭЯТ. Однако ЭЯТ может быть весьма чувствительным к дальнедействующему полю интерфейса нанокристалла.

Обсудим более общий случай, когда размеры нанокристалла L_x, L_y, L_z в различных ортогональных направлениях близки. Предположим, что $L_x \approx L_y \geq L_z = L_{\parallel}$. Будем рассматривать вибронное взаимодействие вида (1) со всем спектром квазиакustических фононов и учитывать не только квазиоднородную деформацию, но и весь спектр деформаций в интервалах $(\pi/L_{\parallel}) < k_z < (\pi/a)$, $(\pi/L_x) < k_x < (\pi/a)$, $(\pi/L_y) < k_y < (\pi/a)$, где a – постоянная решетки. Выражения (4) и (5), полученные для нанокристалла в форме пластинки, остаются справедливыми и в этом случае при замене

$$\frac{W}{K_0} \frac{\Delta L}{L_{\parallel}} \Rightarrow \frac{2\bar{W}a}{\pi\mu_0 V^2} \frac{\Delta L}{(L_{\parallel} L_{\perp}^2)^{1/3}} \ln \left(\frac{L_{\parallel}}{L_{\perp}} \right), \quad (6)$$

где μ_0 и V – массовый коэффициент и средняя скорость звука квазиакustических фононов в нанокристалле, \bar{W} – параметр вибронного взаимодействия электронных состояний интерфейса с тензором деформаций, соответствующих квазиакustическим фононам, $L_{\perp} = L_x \approx L_y$. Как можно видеть, обсуждаемый эффект подавления ПЭЯТ имеет плавную логарифмическую зависимость от L_{\parallel}/L_{\perp} и отсутствует для нанокристаллов, имеющих форму куба ($L_{\parallel} = L_{\perp}$).

Таким образом, вибронное взаимодействие на интерфейсе приводит к ослаблению или подавлению ПЭЯТ для достаточно маленьких нанокристаллов. Вследствие этого уменьшается или подавляется анизотропия в спектрах ЭПР (ОДМР) СТН, то есть уменьшается разность $g_{\parallel} - g_{\perp}$. Так как STE образуется из СТН, захватившей электрон, должно происходить соответствующее уменьшение или подавление анизотропии g -фактора STE. Именно такое уменьшение анизотропии наблюдалось нами в спектрах ОДМР.

Оценки показывают, что рассмотренный механизм может объяснить подавление ЭЯТ для СТН и STE в нанокристаллах AgCl, имеющих размер $L < 100 \text{ \AA}$, что

представляется разумным для изучаемой системы и соответствует данным атомно-силовой микроскопии [4]. В частности, при $\omega_- \approx \frac{1}{3}\omega_D$, где ω_D – дебаевская частота, $\bar{W} = 5 \text{ эВ}$, $V_E^{eff} \approx V_E = 1 \text{ эВ/Å}$, $a = 3 \text{ Å}$, $\Delta L = 6 \text{ Å}$ и $L_x \approx L_y = L_z = 125 \text{ Å}$, критический размер нанокристалла в направлении z составляет $L_{||} \approx 96 \text{ Å}$. Критический размер порядка 100 Å сохраняется даже при $|(L_z - L_{||})/L_{||}| \approx 0.1$, как это следует из (5), (6).

Следует отметить, что предложенный вибронный интерфейсный механизм создания внутренних полей напряжений в нанокристаллах является достаточно общим и может быть актуальным для целого ряда других наноструктур и тонких пленок.

Отметим также, что механизм изменения характера ЭЯТ, рассмотренный выше, не является единственным. В принципе конкуренцию ему могут составить по крайней мере два следующих механизма. Первый из них связан с изменением фононного спектра в нанокристалле. При этом возможно усиление ЭЯТ вследствие увеличения плотности активных в ЭЯТ колебательных состояний. Второй механизм приводит к ослаблению и подавлению ЭЯТ вследствие влияния полей изображений, индуцированных кулоновским и упругим полями ян-теллеровского центра (в нашем случае – СТН). Однако оценки показывают, что в рассматриваемой ситуации доминирующим тем не менее является эффект вибронного интерфейсного поля, описывающийся выражениями (1) – (6) и приводящим к результирующему подавлению ЭЯТ.

Работа была частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант # 00-02-16950), а также программой “Физика твердотельных наноструктур” (грант # 99-3012) и программой “Фундаментальная спектроскопия”.

-
1. L.Bányai and S.W.Koch, *Semiconductor Quantum Dots*, in: *World Scientific Series on Atomic, Molecular and Optical Physics*, vol.2, Singapore, 1993.
 2. U.Woggon, *Springer Tracts in Modern Physics*, **136**, 251 (1997).
 3. M.Haselhoff and H.-J.Weber, *Phys. Rev.* **B58**, 5052 (1998).
 4. H.Vogelsang, O.Husberg, U.Köhler et al., *Phys. Rev.* **B61**, 1847 (2000).
 5. H.Kanzaki, *Photographic Science and Engineering* **24**, 219 (1980).
 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**, 16, 1127 (1996).
 8. J.Spoonhower and A.P.Marchetti, *J. Phys. Chem. Solids* **51**, 793 (1990).
 9. А.Абрагам, Б.Блини, *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*, 1973, М.: Мир, т.2, с.249. (A.Abraham and B.Bleaney, *Electron paramagnetic resonance of transition ions*, 1970, Clarendon Press, Oxford.)