Письма в ЖЭТФ, том 82, вып. 11, с. 822 – 826

Обнаружение направленного переноса энергии электронно-дырочной рекомбинации от ионной кристаллической матрицы к самоорганизованным нанокристаллам

П. Г. Баранов[1], *Н. Г. Романов, А. Г. Бадалян, Д. О. Толмачев, В. Л. Преображенский*

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

Поступила в редакцию 3 ноября 2005 г.

Обнаружен направленный перенос энергии, выделяющейся в процессе спиново-зависимой туннельной рекомбинации электронно-дырочных пар и автолокализованных экситонов в ионной кристаллической матрице к встроенным в матрицу в результате самоорганизованного роста полупроводниковым низкоразмерным структурам. Спектры ЭПР электронных и дырочных центров в матричном кристалле были зарегистрированы по туннельному послесвечению и фотостимулированной люминесценции, возбуждаемым в низкоразмерной структуре.

PACS: 71.35.Ee. 73.22.–f, 61.46.+w

В напряженных гетеросистемах существуют механизмы, приводящие к самоорганизованному росту ориентированных микро- и нанокристаллов, встроенных в решетку объемного материала (матрицы). Особый интерес представляют полупроводниковые наноструктуры, в которых квантовый эффект конфаймента носителей и экситонов приводит к высокой эффективности излучения [1]. Эти явления могут быть использованы при создании различных оптических систем для квантовой электроники, а также являются перспективными при разработке оптических материалов, применяемых в компьютерной рентгеновской радиографии (X-ray storage phosphors) [2]. Так, в щелочно-галоидных кристаллах (ЩГК) типа NaCl с примесью меди или серебра ориентированные микро- и нанокристаллы галогенидов меди и серебра, встроенные в кристаллическую решетку матрицы, образуются в результате самоорганизованного роста [3 – 6], в кристаллах со структурой CsCl образуются микро- и нанокристаллы $CsPbCl_3$ ($CsPbBr_3$) [7]. Встроенные нанокристаллы имеют ширину запрещенной зоны примерно на 5 эВ, меньшую по сравнению с матричным кристаллом, поэтому системы таких нанокристаллов могут рассматриваться как массивы ориентированных квантовых точек. В системах, в которых замещаются атомы одной группы периодической таблицы типа NaCl с примесью меди (серебра) или InAs/GaAs, механизм самоорганизованного роста обусловлен напряжениями. В ЩГК с примесью Pb^{2+}, Mn^{2+}, Eu^{2+} и др. имеется тенденция к образованию примесных нанокластеров даже при комнатной температуре вследствие наличия катионных вакансий, компенсирующих избыточный положительный заряд, и такие нанокластеры существуют в виде фазы Судзуки (Suzuki phase) [8] в матричных кристаллах типа NaCl и в виде нанокристаллов в матричных кристаллах типа CsCl.

В качестве объектов настоящих исследований выбраны системы CsBr:Pb (перспективные для компьютерной рентгеновской томографии), в которых ранее были изучены оптические свойства нанокристаллов $CsPbBr_3$ [7] и KBr:Ag, в которых ранее были изучены свойства нанокристаллов AgBr [5, 6]. Кристаллы CsBr:Pb (0.02–0.2% $PbBr_2$ в расплаве) и KBr:Ag (1–2% AgBr в расплаве) были выращены методом Бриджмена (Bridgman). После рентгеновского облучения при 77 К в этих системах наблюдалось длительное туннельное послесвечение (ТП) (tunneling afterglow – TA) при низких температурах (1.5–80 К), обусловленное туннельной рекомбинацией между электронными и дырочными центрами, наведенными рентгеновским облучением. Длинноволновое оптическое возбуждение в полосах поглощения отдельных радиационных дефектов, например центров окраски типа F-центров, приводит к фотостимулированной люминесценции (ФСЛ) (photo-stimulated luminescence – PSL) с более короткими длинами волн, которая обусловлена различными рекомбинационными процессами, включая рекомбинацию экситонов. Именно ФСЛ используется в компьютерной рентгеновской радиографии. Благодаря спиновой зависимости ТП и ФСЛ были разработаны методы оптической регистрации магнитных резонансов (ОДМР) (optically-detected magnetic resonance – ODMR) ре-

[1]e-maol: Pavel.Baranov@mail.ioffe.ru

комбинирующих центров и экситонов по ТП и ФСЛ [9, 10].

На рис.1 показаны спектры ТП (*1*), и ФСЛ (*2*), зарегистрированные в кристаллах CsBr:Pb, подвергнутых рентгеновскому облучению при 77 К. Спектр ТП мог наблюдаться в полной темноте при низкой температуре в течении $\sim$ 10 ч после кратковременного (10 мин) рентгеновского облучения при 77 К, причем форма спектра не зависела от температуры в пределах 1.5–80 К. Спектр ФСЛ возбуждался слабой подсветкой красным светом (650 нм) в области поглощения F-центров и также его форма не зависела от температуры в пределах 1.5–80 К. В обоих случаях наблюдается два типа спектров излучения: широкие и сравнительно узкие полосы. Узкая полоса совпадает с линиями, зарегистрированными в работах [7] по фотолюминесценции (ФЛ) (photoluminescence – PL) и поглощению и приписанным экситонам в микро- и нанокристаллах $CsPbBr_3$, встроенным в решетку CsBr. Для сравнения на рис.1 представлен спектр ФЛ

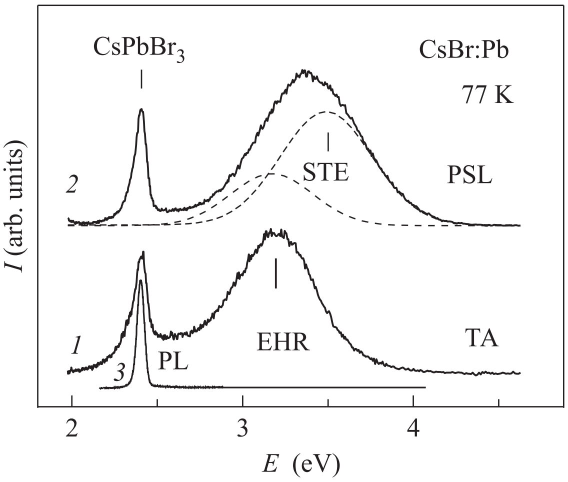

Рис.1. Спектры туннельного послесвечения (*1*) и фотостимулированной люминесценции (*2*) в системе CsBr:Pb, зарегистрированные после рентгеновского облучения при 77 К. Вертикальными линиями отмечены излучение экситонов в нанокристаллах $CsPbBr_3$ и автолокализованных экситонов в кристалле CsBr, полоса излучения которых выделена пунктиром. Для сравнения показана линия фотолюминесценции (*3*)

(*3*), наблюдаемый в необлученном кристалле CsBr:Pb при оптическом возбуждении в ультрафиолетовой области светом дейтериевой лампы. Видна только узкая линия, принадлежащая, согласно [7], микро- и нанокристаллам $CsPbBr_3$, встроенным в решетку CsBr. Широкие полосы в ТП обусловлены непосредственно рекомбинацией электронных и дырочных центров (electron-hole recombination – EHR), наведенных рентгеновским облучением в матричном кристалле CsBr. Маловероятно, что в нанокристаллах образуются электронные и дырочные центры, рекомбинация между которыми приводит к длительному туннельному послесвечению, поскольку малые размеры нанокристаллов ограничивают расстояние между рекомбинирующими партнерами. Кроме того, подобные широкие полосы ТП наблюдались нами и в кристаллах CsBr с примесью других элементов, то есть, по крайней мере, частично ТП обусловлено рекомбинацией собственных дефектов матрицы. Таким образом, возбуждение послесвечения в микро- и нанокристаллах, встроенных в матрицу, свидетельствует о направленном переносе энергии электронно-дырочной рекомбинации, происходящей в матрице (CsBr), к нанокристаллу через интерфейс. Ранее мы наблюдали перенос энергии туннельной рекомбинации электронно-дырочных пар в кристалле к примесным редкоземельным ионам (Er^{3+}), которые, подобно нанокристаллам, непосредственно не участвуют в рекомбинации [11]. В спектре ФСЛ наряду с полосами, присущими ТП и связанными с электронно-дырочной рекомбинацией (EHR), наблюдается дополнительная полоса, обусловленная излучением триплетных автолокализованных экситонов (self-trapped excitons – STE), которые образуются в результате захвата электронов, освобождаемых из возбужденных F-центров, автолокализованными дырками (self-trapped holes – STH). Формирование автолокализованных экситонов при фотостимуляции облученных ионных кристаллов было доказано методом ОДМР в работе [10]. Узкая полоса, принадлежащая экситонам в нанокристаллах $CsPbBr_3$, встроенным в решетку CsBr, имеет одинаковую форму в спектре ФСЛ и ТП. Таким образом, в случае ФСЛ, как и для ТП, имеет место направленный перенос энергии рекомбинации от матрицы к нанокристаллам. Увеличение энергии экситонной полосы в нанокристалле $CsPbBr_3$ ΔE относительно энергии экситона в объемном кристалле, равной 2.322 эВ [7, 12], позволяет оценить размер нанокристалла (квантовой точки) в соответствие с выражением

$$\Delta E = \hbar^2\pi^2/2\mu L_{QD}^2,$$

где эффективная масса экситона $\mu = 0.52m_e$, а L_{QD} является длиной грани в случае представления квантовой точки в виде куба. Сдвиг энергии излучения в сторону высоких энергий относительно объемных кристаллов в спектре, представленном на рис.1, составлял 0.086 эВ, таким образом, размер нанокристаллов $CsPbBr_3$ в образце был равен примерно 3 нм.

При облучении номинально чистого кристалла CsBr при низкой температуре в первую очередь образуются автолокализованные дырки (Br_2- или V_K-центры) и электронные центры окраски типа F-центров. В активированных примесями кристаллах образуются также электронные и дырочные центры, связанные с примесями. Рекомбинация между наведенными рентгеновским облучением центрами, происходящая при низкой температуре, при которой термоактивационные процессы заморожены, приводит к спиново-зависимому туннельному послесвечению. В результате, в сильных магнитных полях и при низких температурах из-за поляризации электронных спинов электронных и дырочных центров в соответствии с распределением Больцмана наблюдается магнитное тушение (magnetic quenching) туннельного послесвечения. Этот эффект позволил по возрастанию интенсивности ТП в момент резонанса вследствие переориентации спина одного из рекомбинирующих партнеров регистрировать ЭПР электронных и дырочных центров, участвующих в рекомбинации, и тем самым идентифицировать эти дефекты. Более того, весьма перспективной является потенциальная возможность регистрации люминесценции, вызванной единичными актами рекомбинации, ввиду высокой чувствительности данной методики вследствие отсутствия возбуждающего света при ТП или весьма слабой длиноволновой подсветке (непрерывной или импульсной) при ФСЛ. Следует подчеркнуть, что полосы ФСЛ существенно интенсивнее (более чем на порядок) полос ТП.

На рис.2 показано уменьшение интенсивности I ТП в магнитном поле при температуре 1.8 К. Характер тушения соответствует рекомбинации двух центров с электронными g-факторами 2.0 и спинами $S = 1/2$ в соответствии с выражением $I = I_0(1 - P_e P_h)$, где I_0 – интенсивность ТП в нулевом магнитном поле, P_e и P_h – поляризации спинов электронных и дырочных центров в магнитном поле, соответственно (расчетная зависимость показана штриховой линией). Приложение микроволнового поля (частота 35 ГГц) приводит к увеличению интенсивности ТП в магнитных полях, соответствующих ЭПР-переходам для электронных и дырочных центров, вследствие переориентации электронного спина и включения режима рекомбинации, то есть имеет место оптическое детектирование магнитного резонанса. На вставке рис.2 представлены спектры ОДМР, зарегистрированные по полному послесвечению (*1*) и по излучению нанокристаллов (*2*). Эти спектры имеют одинаковую форму и состоят из сигналов ЭПР F-центров и автолокализованных дырок (V_K-центров). На рис.2 приводятся симулированные сигналы ЭПР F-центров и V_K-центров для ориентации кристалла в магнитном поле $B \| [100]$ с использованием известных параметров для F-центров и V_K-центров в кристалле CsBr [13, 14]. Видно, что симулированные спектры близки к экспериментально наблюдаемым. Регистрация сигналов ЭПР, рекомбинирующих в матрице F- и V_K-центров, по интенсивности излучения микро- и нанокристаллов, встроенных в решетку матрицы, однозначно свидетельствует о том, что это излучение возбуждается рекомбинационными процессами в матрице. Ввиду малых размеров нанокристаллов и малых расстояний, на которые переносится энергия, весьма вероятно, что перенос энергии обусловлен взаимодействиями по механизму ближнего поля без излучения фотонов во внешнюю среду (near-field interactions). В подобной системе квантовых точек CuCl, встроенных в кристалл NaCl, недавно [15] методами спектроскопии ближнего поля (near-field spectroscopy) наблюдался перенос энергии от квантовых точек меньших размеров к квантовых точкам больших размеров с понижением энергии, или так называемый “на-

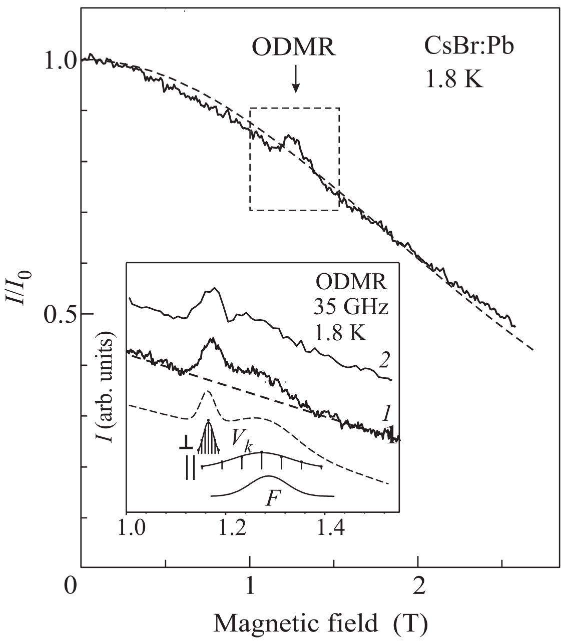

Рис.2. Зависимость интенсивности ТП от магнитного поля при температуре 1.8 К в кристалле CsBr:Pb, расчетная зависимость для рекомбинации двух центров с $S = 1/2$ и $g = 2.0$ показана штриховой линией. На вставке представлен сигнал ОДМР на частоте 35 ГГц при 1.8 К, зарегистрированный по полному спектру ТП (*1*) и по узкой линии нано-кристаллов $CsPbBr_3$ с энергией 2.48 эВ. Внизу показаны симулированные спектры ОДМР F-центров и V_K-центров в CsBr для ориентации кристалла в магнитном поле $B \| [100]$

нофонтан". В настоящей работе показано, что энергия рекомбинации в матрице самопроизвольно и направленно передается к квантовой точке, которая является наноколлектором возбуждений (своеобразным "наностоком") из достаточно большой области, окружающей квантовую точку. Не исключено, что последующее взаимодействие между квантовыми точками приводит к образованию "нанофонтана" по механизму, предложенному в [15], однако следует отметить, что в настоящем эксперименте отсутствует внешнее оптическое возбуждение и все процессы происходят спонтанно.

Интенсивность широкой полосы ТП и ФСЛ может быть увеличена почти на порядок после закалки образца от температуры 800 К до 77 К. Закалка и отжиг кристаллов существенно изменяют характер рекомбинационных процессов в кристаллах, что обусловлено структурными изменениями исследуемых систем. Так, при закалке уменьшаются размеры микро- и нанокристаллов и увеличивается концентрация точечных примесных дефектов, служащих ловушками для электронов или дырок и стимулирующих увеличение концентрации радиационных дефектов, участвующих в рекомбинации, например автолокализованных дырок (и, как следствие, автолокализованных экситонов) или F-центров. На рис.3 представлены

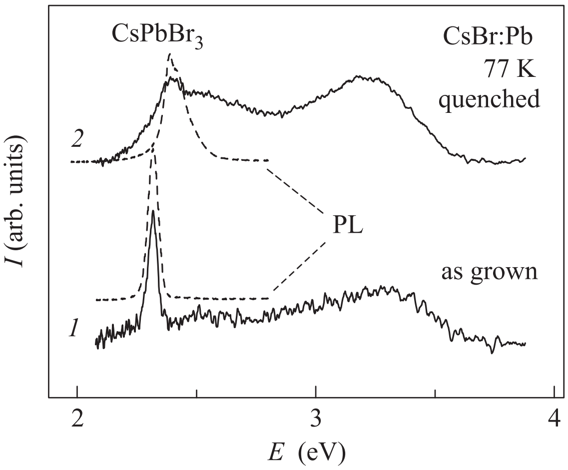

Рис.3. Спектры ТП (сплошные линии) и ФЛ (штриховые линии) в кристалле CsBr:Pb: до закалки (*1*) и закаленном от 800 К (*2*)

спектры ТП (сплошные линии) и ФЛ (штриховые линии), зарегистрированные в кристаллах CsBr:Pb до закалки (*1*) и после закалки от 800 К до 77 К (*2*). Видно, что сравнительно узкая полоса излучения, принадлежащая нанокристаллам $CsPbBr_3$, встроенным в решетку CsBr, уширяется и сдвигается в область высоких энергий после закалки. Аналогичные изменения зарегистрированы в спектрах ФСЛ. До закалки положение узкой полосы как в спектре ФЛ, так и в спектре ТП соответствует сравнительно большим размерам нанокристаллов, вплоть до микрокристаллов $CsPbBr_3$, встроенных в решетку CsBr. В результате закалки происходит уменьшение нанокристаллов до размеров 3–6 нм и увеличение разброса по размерам, что и приводит к высокоэнергетическому сдвигу линий излучения и уширению, соответственно. Важно, что аналогичные изменения происходят в спектре ФЛ с одной стороны и в спектрах ТП и ФСЛ с другой. Этот результат показывает, что действительно в случае ТП и ФСЛ в нанокристаллах $CsPbBr_3$, встроенных в решетку CsBr, возбуждается излучение, обусловленное рекомбинацией электронно-дырочных пар в матрице CsBr.

В спектрах ТП в кристаллах KBr:Ag, в которых ранее были изучены свойства нанокристаллов AgBr [5], наблюдалась широкая полоса с максимумом 2.345 эВ и полушириной 0.45 эВ, энергия которой меньше ширины запрещенной зоны кристалла AgBr (2.681 эВ). Было зарегистрировано тушение ТП в магнитном поле при низкой температуре и наблюдались спектры ОДМР наведенных рентгеновским излучением центров в KBr, участвующих в рекомбинации: F-центров, атомарных центров серебра Ag^0 и автолокализованных дырок (V_K). В отличие от системы CsBr:Pb, узкая полоса, присутствующая в спектре ФЛ KBr:Ag и принадлежащая экситонам в нанокристаллах AgBr, не возбуждалась в спектре ТП. Это, вероятно, обусловлено тем, что энергия узкой экситонной полосы, равная 2.9 эВ, существенно превышает энергию, выделяющуюся при рекомбинации электронных и дырочных центров, тогда как в системе нанокристаллов $CsPbBr_3$ в CsBr имеет место обратное соотношение.

В заключение отметим, что рекомбинационные процессы были изучены в системе CsBr:Pb, в которой в результате самоорганизованного роста образовались нанокристаллы $CsPbBr_3$ с размерами 4–9 нм, встроенные в решетку CsBr. Излучение микро- и нанокристаллов $CsPbBr_3$ было обнаружено в туннельном послесвечении и фотостимулированной люминесценции. Методом ОДМР по ТП было показано, что рекомбинация собственных радиационных дефектов (F-центров и автолокализованных дырок) в матрице CsBr возбуждает излучение нанокристаллов $CsPbBr_3$. ФСЛ обусловлена как туннельной рекомбинацией электронных и дырочных центров, так и образованием автолокализованных экситонов в матрице CsBr с последующим направленным переносом энергии рекомбинации к нанокристаллам $CsPbBr_3$.

Эти эксперименты однозначно свидетельствуют о направленном переносе энергии рекомбинации электронных и дырочных центров в матрице CsBr к нанокристаллам $CsPbBr_3$. Весьма вероятно, что перенос энергии обусловлен взаимодействиями по механизму ближнего поля без излучения фотонов во внешнюю среду. Принципы переноса энергии могут быть эквивалентны процессам, происходящим в биологических фото-системах [15]. Высокая чувствительность регистрации ТП и ФСЛ вследствие отсутствия возбуждающего света (ТП) или весьма слабой длинноволновой подсветке (ФСЛ) может дать возможность регистрации единичных (single) актов рекомбинации и передачи выделяющейся при этом энергии от матрицы к нанокристаллу. При этом в качестве запускающего оптическое излучение триггером может служить резонансный микроволновый квант.

Авторы благодарны Я. Росе (J. Rosa), К. Нитшу (K. Nitsch) и К. Полаку (K. Polak) за предоставление ряда кристаллов. Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований по грантам # 03-02-17645 и # 04-02-17632, программой РАН "Спин-зависимые эффекты в твердом теле и спинтроника".

---

1. D. Bimberg, M. Grundmann, and N.N. Ledentsov, *Quantum Dot Heterostructures*, John Wiley and Sons Ltd., Chichester, 1998.
2. P. Hackenschmied, G. Schierning, M. Batentschuk, and A. Winnacker, J. Appl. Phys. **93**, 5109 (2003).
3. M. Haselhoff and H.-J. Weber, Phys. Rev. B **58**, 5052 (1998).
4. H. Vogelsang, O. Husberg, U. Kohler et al., Phys. Rev. B **61**, 1847 (2000).
5. P. G. Baranov and N. G. Romanov, Appl. Magn. Resonance **21**, 165 (2001).
6. P. G. Baranov, N. G. Romanov, V. L. Preobrazhenski, and V. A. Khramtsov, JETP Lett. **76**, 465 (2002).
7. M. Nikl, K. Nitsch, K. Polak et al., Phys. Rev. B **51**, 5192 (1995); M. Nikl, K. Nitsch, K. Polak et al., J. Luminescence **72-74**, 377 (1997).
8. K. Suzuki, J. Phys. Soc. Jpn. **16**, 67 (1961).
9. P. G. Baranov, Yu. P. Veshchunov, and N. G. Romanov, Sov. Phys.-Solid State **22**, 2186 (1980).
10. N. G. Romanov, V. A. Vetrov, and P. G. Baranov, JETP Lett. **37**, 386 (1983).
11. P. G. Baranov, V. A. Vetrov, and N. G. Romanov, Sov. Phys.-Solid State **25**, 784 (1983).
12. I. P. Pashuk, N. S. Pidzyrailo, and M. G. Matsko, Sov. Phys.-Solid State **23**, 1263 (1981).
13. Y. Urda, T. Fujita, and Y. Kazumata, J. Phys. Soc. Japan **46**, 889 (1979).
14. P. G. Baranov, Yu. P. Veshchunov, and N. G. Romanov, Sov. Phys.-Solid State **20**, 1516 (1978).
15. T. Kawazoe, K. Kobayashi, and M. Ohtsu, Appl. Phys. Lett. **86**, 103102 (2005), and references therein.