

Гигантское изменение интенсивности туннельного послесвечения в возбужденных квантовых точках ZnO, индуцированное переориентацией спинов электронно-дырочных пар в статическом и микроволновом магнитных полях

П. Г. Баранов¹⁾, Н. Г. Романов, Д. О. Толмачев, Ц. де Мелло Донега⁺²⁾, А. Мэяринг⁺²⁾,
С. Б. Орлинский^{*2)}, Я. Шмидт^{*2)}

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

⁺Debye Institute, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands

^{*}Huygens Laboratory, Department of Physics, Leiden University, Leiden, The Netherlands

Поступила в редакцию 28 августа 2006 г.

Обнаружено длительное послесвечение в возбужденных светом квантовых точках ZnO, обусловленное спин-зависимой туннельной рекомбинацией электронных и дырочных центров. Наблюдалось гигантское увеличение интенсивности послесвечения при изменении ориентации спинов электронных и дырочных центров в условиях электронного парамагнитного резонанса, позволившее произвести идентификацию этих центров.

PACS: 76.30.Fc, 77.84.Dy

В настоящей работе в квантовых точках (нанокристаллах) ZnO, подвергнутых кратковременному облучению ультрафиолетовым светом (УФ) с энергией квантов в области межзонного поглощения обнаружено и исследовано длительное туннельное послесвечение (ТП), наблюдавшееся при низких температурах в течение нескольких часов после прекращения облучения. Ранее длительное туннельное послесвечение (tunneling afterglow – ТА) наблюдалось только в объемных кристаллах после рентгеновского облучения и было индуцировано туннельной рекомбинацией между электронными и дырочными центрами, наведенными рентгеновским облучением [1]. В этих системах большая продолжительность ТП во времени (до 20 ч после прекращения рентгеновского облучения) обусловлена большим расстоянием между рекомбинирующими партнерами. Было показано, что ТП является спин-зависимым процессом и поэтому в сильных магнитных полях при низких температурах наблюдается магнитное тушение (magnetic quenching) послесвечения, которое происходит из-за поляризации спинов электронных и дырочных центров в соответствии с распределением Больцмана. Этот эффект позволил по возрастанию интенсивности ТП в момент электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) оптически регистрировать ЭПР элек-

тронных и дырочных центров вследствие переориентации спина одного из партнеров, участвующих в рекомбинации, и тем самым идентифицировать эти дефекты (оптическая регистрация магнитного резонанса – ОДМР) [2].

Спектры ЭПР электронных и дырочных центров (доноров и акцепторов) в квантовых точках ZnO были исследованы недавно методами высокочастотного электронного спинового эха (ЭСЭ) [3–5], и были идентифицированы мелкие доноры и акцепторы в этих системах. Было показано, что мелкие доноры представляют собой междуузельные атомы лития (LiOH использовался при приготовлении нанокристаллов), а акцепторы являются двух типов: (i) глубокие акцепторы, традиционные для объемных кристаллов ZnO – атомы лития, замещающие атомы цинка Li_{Zn} [6], и вакансии цинка V_{Zn} [7]; (ii) глубокие акцепторы, связанные с натрием, расположенные вблизи интерфейса. Последние были идентифицированы с использованием метода двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР) [5]. Величина g -фактора акцепторов, связанных с натрием, была установлена благодаря наблюдению сигнала ЭПР обменно-связанных донорно-акцепторных пар в нанокристаллах ZnO малого радиуса, поскольку g -фактор таких пар был равен полусумме g -факторов мелких доноров и глубоких акцепторов. При этом обменно-связанные донорно-акцепторные пары с другим типом глубоких акцепторов (Li_{Zn} и V_{Zn}) не наблюда-

¹⁾e-mail: Pavel.Baranov@mail.ioffe.ru

²⁾C. de Mello Donegá, A. Meijerink, S. B. Orlinskii, J. Schmidt.

лись, вероятно, из-за анизотропии g -фактора последних и, как следствие, уширения линий ЭПР и уменьшения интенсивности сигналов. Поэтому оставался открытым вопрос, участвуют ли в туннельной рекомбинации акцепторы Li_{Zn} и V_{Zn} .

До настоящей работы ТП не наблюдалось в квантовых точках, поэтому использование метода ОДМР по туннельному рекомбинационному послесвечению представляется нам наиболее прямым для идентификации центров, участвующих в рекомбинации.

Как и в работах [3–5], исследовался порошок из свободных квантовых точек, представляющих собой ZnO нанокристаллы, покрытые одним-двумя монослоями $Zn(OH)_2$ (dry powders of free-standing, $Zn(OH)_2$ -capped, ZnO nanocrystals), полученных методами коллоидной химии (методика приготовления образцов описана в работах [3–5]). Нами исследовались нанокристаллы размером 3.5 нм, разброс их размеров составлял не более 10%.

На рис.1 показан спектр туннельного послесвечения, зарегистрированный в квантовых точках ZnO

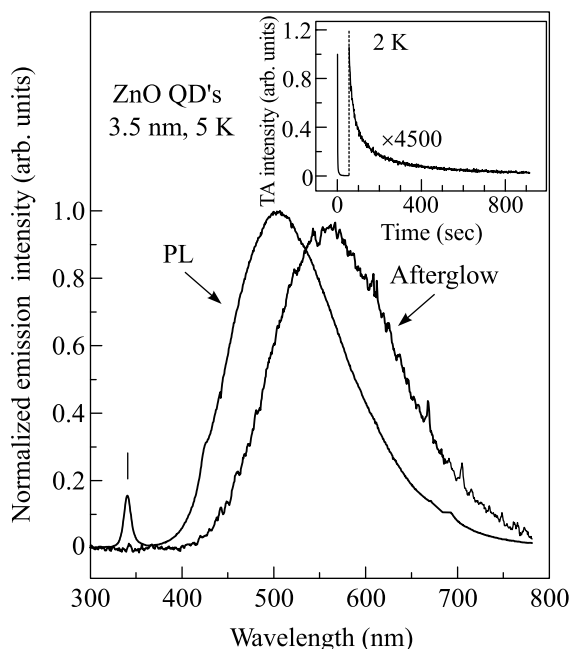


Рис.1. Спектр туннельного послесвечения, зарегистрированный в квантовых точках ZnO при температуре 5 К, после кратковременного облучения (~ 5 мин) УФ светом в области ~ 300 нм при той же температуре. Показан также спектр фотолюминесценции, зарегистрированный при 5 К с возбуждением ~ 300 нм. Вертикальной линией отмечено излучение экситонов в спектре фотолюминесценции. На вставке представлена зависимость интенсивности туннельного послесвечения в том же образце от времени, прошедшего после кратковременного облучения УФ светом при 2 К

с размером 3.5 нм при температуре 5 К, после облучения УФ светом в области межзонного поглощения (ширина зоны в объемном кристалле ZnO составляет 3.3 эВ) с длиной волны ~ 300 нм при той же температуре. Показан также спектр фотолюминесценции (ФЛ) (photoluminescence – PL), зарегистрированный при 5 К с возбуждением 300 нм. Вертикальной линией отмечено излучение экситонов, которое наблюдалось только в спектре фотолюминесценции. Спектр ТП наблюдался в темноте при низкой температуре в течение ~ 5 ч после прекращения УФ облучения, причем вид спектра и его интенсивность практически не изменялись в области температур 1.5–10 К. На вставке на рис.1 показана зависимость интенсивности ТП в том же образце от времени, прошедшего после кратковременного облучения при 2 К. Видно, что в первые секунды после прекращения возбуждения интенсивность ТП падает более чем на три порядка, а затем медленно уменьшается в течение длительного времени.

Обнаружено, что ТП в квантовых точках ZnO является спин-зависимым процессом, и в сильных магнитных полях при низких температурах наблюдается магнитное тушение ТП. На рис.2 приведена зависимость интенсивности ТП от магнитного поля при температуре 2 К (скорректирована с учетом уменьшения интенсивности ТП за время развертки магнитного поля). В правой части рисунка стрелками условно показана преимущественная ориентация спинов электронных и дырочных центров в области сильных магнитных полей вследствие распределения Больцмана и схематически двойной стрелкой с крестиком показано отсутствие рекомбинации для параллельных спинов. 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. Расчетная зависимость интенсивности послесвечения от магнитного поля для рекомбинации такой электронно-дырочной пары с электронными спинами для электрона и дырки $S_e = S_h = 1/2$ и g -факторами $g_e = 1.965$ и $g_h = 2.003$ показана пунктирной линией. Использование для дырок g -фактора $g_h = 2.025$ незначительно изменяет расчетную зависимость (в пределах толщины пунктирной линии). В области магнитных полей 1.2–1.3 Тл наблюдается резкое усиление интенсивности ТП (до 10%) в присутствии микроволнового поля (частота 35.2 ГГц), в отсутствие которой интенсивность плавно уменьшается, в согласии с теоретической зависимостью. На

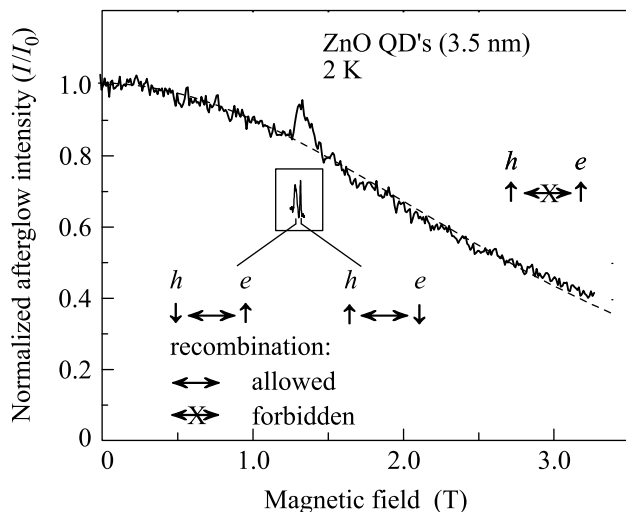


Рис.2. Зависимость интенсивности туннельного послесвечения от магнитного поля в квантовых точках ZnO в присутствии микроволнового поля на частоте 35.2 ГГц при температуре 2 К. На вставке показана зависимость ТП в области магнитных полей 1.2–1.3 Тл при медленной развертке магнитного поля. Расчетная зависимость интенсивности ТП от магнитного поля показана пунктирной линией. Вертикальными стрелками условно показаны ориентации спинов электронных (e) и дырочных (h) центров в условиях бальцовановского равновесия (верхняя схема) и в условиях ЭПР для дырочных и электронных центров; двойной горизонтальной стрелкой с крестиком схематически показан процесс рекомбинации, запрещенный для одинаковой ориентации спинов

вставке показана зависимость, зарегистрированная при медленной развертке магнитного поля, чтобы исключить влияние релаксационных процессов на форму резонансного сигнала. Приложение микроволновой мощности приводит к увеличению интенсивности ТП в магнитных полях соответствующих ЭПР переходам для электронных (e) и дырочных (h) центров, вследствие переориентации электронного спина и включения режима рекомбинации, то есть имеет место оптическое детектирование магнитного резонанса. Условно эффект включения рекомбинации в момент ЭПР показан на рис.2 стрелками для дырочных (слева) и электронных (справа) центров. В результате, интенсивность ТП в момент резонанса практически восстанавливает свою величину в условиях нулевого магнитного поля (с учетом уменьшения интенсивности ТП со временем). Следует подчеркнуть, что для более высоких частот и, соответственно, больших магнитных полей величина изменения послесвечения в момент резонанса может приближаться к 100%.

На рис.3 представлен сигнал ОДМР на частоте 35.2 ГГц при 2 К, зарегистрированный по полно-

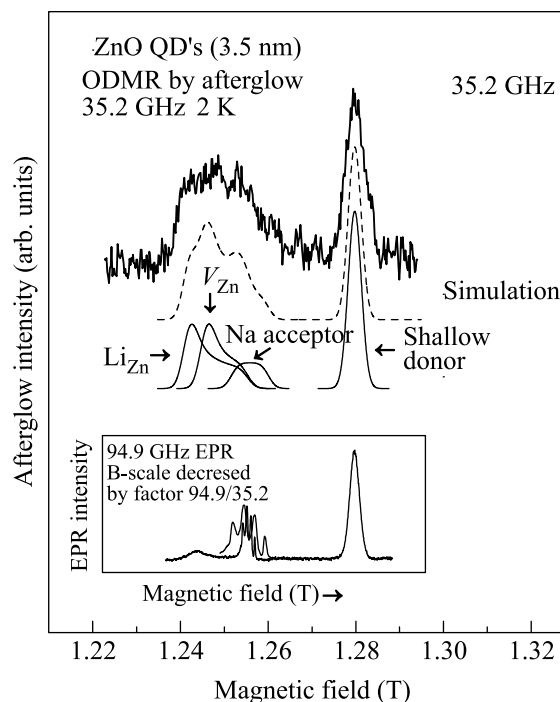


Рис.3. Сигнал ОДМР на частоте 35.2 ГГц при 2 К, зарегистрированный по полному спектру ТП через два часа после прекращения УФ возбуждения. Внизу показаны смоделированные спектры ОДМР мелких электронных центров и трех типов дырочных центров с глубокими уровнями. На вставке показан спектр ЭПР, зарегистрированный в той же системе квантовых точек методом электронного спинового эха на частоте 94.9 ГГц при 2 К. Масштаб магнитных полей уменьшен согласно отношению частот: 94.9/35.2

му спектру ТП через два часа после прекращения УФ возбуждения. Внизу показаны смоделированные спектры ОДМР мелких электронных центров (мелких доноров) и трех типов дырочных центров с глубокими уровнями (глубоких акцепторов), которые ранее обсуждались в работе [5]: центров, связанных с атомами Na, локализованными вблизи интерфейса, вакансий цинка V_{Zn} и атомов лития в позиции цинка Li_{Zn} . Суммарный смоделированный спектр показан пунктирной линией. В спектрах ОДМР проявляются мелкие доноры, имеющие g -фактор 1.965, совпадающий с g -фактором, полученным методом высокочастотного ЭПР. В то же время в низкополевой части спектра, принадлежащей глубоким акцепторам, видны несколько типов сигналов, которые представляется полезным сравнить с сигналами, наблюдаемыми методами высокочастотного ЭПР. Поэтому на

вставке представлены спектры ЭПР, зарегистрированные в той же системе квантовых точек (в квантовых точках ZnO с размером 3.5 нм после кратковременного УФ облучения) методом ЭСЭ на частоте 94.9 ГГц при 2 К. Масштаб магнитных полей уменьшен согласно отношению частот 94.9/35.2, чтобы положения сигналов ЭПР определялись соответствующими g -факторами и было исключено влияние частоты. При этом величина сверхтонкого расщепления для поверхностных акцепторов, связанных с натрием (2.4 мТл), не зависит от частоты, поэтому сверху показан реальный сигнал ЭПР для частоты 35.2 ГГц. Видно, что имеется корреляция между обеими методиками регистрации спектров ЭПР, однако соотношение интенсивностей различных акцепторных сигналов существенно отличается. Это отличие обусловлено различными физическими принципами детектирования ЭПР, лежащими в основе данных методик. ОДМР непосредственно связан с эффективностью рекомбинации определенного типа дефектов в момент регистрации, тогда как в спектре ЭПР наблюдаются дефекты, остающиеся в образце в момент регистрации. При этом важно подчеркнуть, что взаимные интенсивности сигналов дырочных центров изменяются со временем, прошедшим после выключения УФ возбуждения, то есть предложенная методика позволяет проследить во времени весь процесс рекомбинации.

В спектре ОДМР, зарегистрированном по интенсивности фотолюминесценции, приведенной на рис. 1, наблюдался слабый сигнал ЭПР (изменение интенсивности ФЛ в момент резонанса составлял $\sim 10^{-2}\%$) с g -фактором, соответствующим обменно-связанным электронно-дырочным парам, состоящим из мелкого донора и акцептора типа Li_{Zn} или V_{Zn} , то есть парам, которые не наблюдались в экспериментах по высокочастотному ЭПР.

Зависимость ТП от ориентации спинов электронных и дырочных центров позволяет непосредственно измерять времена спин-решеточной релаксации T_1 по спаду сигнала магнитного резонанса со временем, прошедшим после выключения микроволновой мощности. При температуре 2 К время T_1 составляет для электронных и дырочных центров 3–4 с.

Вероятность туннельной рекомбинации электронно-дырочных пар, а следовательно, и интенсивность туннельного рекомбинационного послесвечения I являются быстро уменьшающейся функцией расстояния между рекомбинирующими партнерами и для больших интервалов времени, прошедших после прекращения возбуждения (рентгеновского), в объемных материалах выполняется зависимость $I(t) \sim C/t$

[1]. Представляет интерес в последующих исследованиях рассмотреть особенности зависимости интенсивности ТП от времени, $I(t)$, в квантовых точках, то есть в условиях пространственного ограничения расстояний между рекомбинирующими партнерами.

Процессы рекомбинации в квантовых точках ZnO изменяются при дополнительном слабом облучении длинноволновым светом (красным или инфракрасным), приводящим к ионизации доноров или акцепторов и появлению фотостимулированной люминесценции. В объемных материалах нами ранее был разработан метод регистрации магнитного резонанса экситонов и электронно-дырочных пар по фотостимулированной люминесценции [8], который может быть весьма перспективен и при изучении квантовых точек.

Настоящая работа открывает новые возможности исследования спин-зависимых процессов в квантовых точках, включая изучение одиночных квантовых точек ввиду высокой чувствительности метода вследствие отсутствия возбуждающего света. Также появляется возможность определения абсолютных знаков g -факторов рекомбинирующих партнеров, что представляет интерес при исследовании мелких доноров, поскольку знак их g -факторов зависит от зонной структуры материала. Процесс динамической поляризации ядер решетки в квантовых точках также может быть исследован методами регистрации магнитного резонанса по ТП. Представляется перспективным использование результатов настоящей работы при резонансной регистрации слабых высокочастотных микроволновых полей вплоть до ТГц диапазона, причем, при высоких микроволновых частотах чувствительность метода существенно повысится вследствие более значительного тушения ТП в сильных магнитных полях.

Особый интерес представляет использование методов, развитых в настоящей работе, для исследования спин-зависимых процессов в квантовых точках ZnO, активированных магнитными ионами, являющихся перспективными системами при создании материалов для спинтроники. При этом внутренние магнитные поля, создаваемые магнитными ионами, могут привести к аномальному тушению послесвечения в этих объектах.

Итак, обнаружено длительное спин-зависимое туннельное рекомбинационное послесвечение в квантовых точках ZnO, возбужденных кратковременным УФ облучением. Благодаря гигантскому увеличению интенсивности туннельного послесвечения при перевороте спинов электронных и дырочных центров, участвующих в рекомбинации, эти центры

были идентифицированы по их спектрам ОДМР. Показано, что в рекомбинации участвуют мелкие доноры и глубокие акцепторы двух типов: (i) глубокие акцепторы, традиционные для объемных кристаллов ZnO – атомы лития, замещающие атомы цинка Li_{Zn} , и вакансии цинка V_{Zn} ; (ii) глубокие акцепторы, связанные с натрием, расположенные вблизи интерфейса.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, по грантам # 04-02-17632 и # 05-02-17817, Программой РАН “Спин-зависимые эффекты в твердом теле и спинтроника” и П-03 “Квантовая макрофизика”.

1. C. J. Delbecq, Y. Toyozawa, and P. H. Yuster, Phys. Rev. B **9**, 4497 (1974).
2. P. G. Baranov, Yu. P. Veshchunov, and N. G. Romanov, Sov. Phys.- Solid State **22**, 2186 (1980).
3. S. B. Orlinskii, J. Schmidt, P. G. Baranov et al., Phys. Rev. Lett. **92**, 047603 (2004).
4. S. B. Orlinskii, J. Schmidt, E. J. J. Groenen et al., Phys. Rev. Lett. **94**, 097602 (2005).
5. S. B. Orlinskii, H. Blok, J. Schmidt et al., Phys. Rev. B **74**, 045204 (2006).
6. O. F. Schirmer and D. Zwingel, Solid State Commun. **8**, 1559 (1970).
7. A. L. Taylor, G. Filipovich, and G.K. Lindeberg, Solid State Commun. **8**, 1359 (1970).
8. N. G. Romanov, V. A. Vetrov, and P. G. Baranov, JETP Lett. **37**, 386 (1983).