

Идентификация рекомбинирующих центров в широкозонных кристаллах и наноструктурах на их основе по спин-зависимому туннельному послесвечению

© Р.А. Бабунц, Н.Г. Романов, Д.О. Толмачев, А.Г. Бадалян, В.А. Храмцов,
П.Г. Баранов, D. Rauh*, V. Dyakonov*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
Санкт-Петербург, Россия

* Experimental Physics VI, Faculty of Physics and Astronomy, University of Würzburg, Am Hubland,
Würzburg, Germany

E-mail: nikolai.romanov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 24 марта 2009 г.)

Метод регистрации электронного парамагнитного резонанса по туннельному послесвечению использован для идентификации центров, участвующих в спин-зависимой рекомбинации в широкозонных кристаллических структурах диэлектрик–полупроводник KCl:AgCl, объемных кристаллах ZnO и квантовых точках на основе нанокристаллов ZnO. Длительное туннельное послесвечение возбуждалось кратковременным УФ-облучением образца при температурах жидкого гелия. Наблюдались магнитное тушение послесвечения при низких температурах вследствие больцмановской поляризации спинов рекомбинирующих центров и гигантское увеличение интенсивности послесвечения, стимулированное переориентацией спинов этих центров при электронном парамагнитном резонансе. С целью увеличения чувствительности и спектрального разрешения разработана и использована новая методика регистрации спектров на высокой частоте 94 GHz, применение которой позволило разделить электронные и дырочные центры в структурах KCl:AgCl, а также показать, что в квантовых точках ZnO:Al имеется два типа глубоких акцепторов.

Работа выполнена при поддержке Федерального агентства по науке и инновациям в рамках контракта № 02.513.12.3031, программ Президиума РАН „Поддержка инноваций и разработок“, „Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов“, программы ОФН РАН „Спин-зависимые эффекты в твердых телах и спинтроника“, а также грантами РФФИ № 09-02-01409-а и 09-02-00730-а.

PACS: 61.46.Hk, 61.80.Ba, 76.30.-v, 76.70.Hb

1. Введение

Возможность использования рекомбинационного туннельного послесвечения при низких температурах для оптической регистрации электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) была впервые продемонстрирована в работе [1], в которой был зарегистрирован ЭПР электронных и дырочных центров, введенных в кристалле KCl с примесью серебра рентгеновским облучением. В таких кристаллах наблюдалось длительное послесвечение, обусловленное туннельной рекомбинацией радиационных дефектов — электронных и дырочных центров. Ранее было обнаружено [2,3], что туннельное послесвечение является спин-зависимым процессом, и поэтому ориентация спинов рекомбинирующих центров в магнитном поле при низкой температуре, вызванная распределением населенностей магнитных подуровней, приводит к уменьшению интенсивности излучения, так как рекомбинация запрещена для центров с параллельными спинами. Переориентация спинов при электронном парамагнитном резонансе вызывает гигантское резонансное возрастание послесвечения, что позволило применить для исследования его природы метод оптического детектирования магнитного резонанса (ОДМР). Метод ОДМР по послесвечению, разработанный в работе [1], был использован для идентификации рекомби-

нирующих центров в большом числе облученных рентгеновским излучением ионных кристаллов с примесями, с его помощью нами были исследованы рекомбинационные процессы и процессы передачи энергии в ряде материалов [4–7]. В дальнейшем наша методика регистрации ЭПР по туннельному послесвечению использовалась для исследования рекомбинационных процессов в широкозонном полупроводнике GaN, облученном рентгеновскими лучами [8].

В работах [9,10] было показано, что возбуждение в полосах поглощения примесных ионов Ag^+ в щелочно-галогенидных кристаллах приводит к образованию электронных центров в виде атомов серебра в катионной позиции Ag^0 и дырочных центров в виде автолокализованных дырок, образующих молекулярный ион Cl_2^- (известный также как V_k -центр). Таким образом, электронные и дырочные центры в кристалле были созданы светом с энергией кванта (5.5–6 eV), существенно меньшей ширины запрещенной зоны (8–9 eV). Обнаруженный эффект был объяснен тем, что возбужденное состояние иона Ag^+ теряет электрон, который переходит на другой примесный ион Ag^+ с образованием атома Ag^0 (или захватывается анионной вакансией с образованием F -центра). При этом возбужденное нерелаксированное состояние $(\text{Ag}^{2+})^*$ релаксирует либо в ян-теллеровский

центр Ag^{2+} , стабильный даже при комнатной температуре, либо дырка диффундирует в кристалл и автолокализуется, образуя Cl_2^- -центр. В работах [9,10] эти процессы происходили при температуре 77 К и было неясно, возбуждается ли электрон термически в зону проводимости или происходит туннельный переход электрона из возбужденного состояния иона Ag^+ на соседний примесный ион Ag^+ . Представляет интерес выяснение природы центров, создаваемых УФ-облучением при гелиевой температуре, при которой эффекты термического возбуждения исключены, а также исследование их туннельной рекомбинации. Важно отметить, что в кристаллической системе $\text{KCl}:\text{AgCl}$ наряду с точечными дефектами в результате самоорганизованного роста образуются массивы ориентированных микро- и нанокристаллов AgCl , встроенных в кристалл KCl , т. е. создается структура типа диэлектрик–полупроводник [11,12]. Галогениды серебра занимают промежуточное положение между ионными и полупроводниковыми кристаллами и обладают уникальными свойствами, способствующими их широкому применению в фотографии.

Другим объектом исследования в настоящей работе являлся широкозонный полупроводник ZnO (ширина запрещенной зоны 3.35 eV при комнатной температуре), вызывающий все возрастающий интерес исследователей как идеальный излучатель. В отличие от диэлектрика KCl создание электронных и дырочных центров в ZnO происходило при поглощении кванта света с энергией, большей ширины запрещенной зоны. Туннельное послесвечение в облученных ионных кристаллах имеет ту же природу, что и донорно-акцепторная рекомбинация в полупроводниках, однако времена рекомбинации существенно различаются. В ионных кристаллах электронные и дырочные центры, участвующие в рекомбинации, сильно локализованы, и перекрытие их волновых функций, приводящее в туннельной рекомбинации, мало. В полупроводниках волновые функции электрона и дырки в удаленных донорно-акцепторных парах перекрываются значительно сильнее, и характерные времена рекомбинации лежат обычно в области микро- и миллисекунд [13]. Тем не менее в кристаллах в $\text{ZnO}:\text{Li}$ было обнаружено длительное послесвечение в желтой спектральной области при температуре жидкого гелия [14]. В кристалле ZnO мелкий донор характеризуется делокализованной волновой функцией с боровским радиусом ~ 1.5 nm [15], т. е. перекрытие волновых функций для удаленных друг от друга электронных и дырочных центров существенно больше, чем в KCl . После прекращения межзонного возбуждения интенсивность люминесценции в этих кристаллах быстро падает, однако туннельное рекомбинационное послесвечение могло наблюдаться в течение часа.

Длительное послесвечение, обусловленное спин-зависимой рекомбинацией, было обнаружено нами недавно в квантовых точках ZnO (quantum dots — QD)

с размером 3–5 nm, полученных методами коллоидной химии [16]. Ранее подобные нанокристаллы исследовались методами высокочастотного ЭПР и двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР) в работах [17–19].

В настоящей работе продемонстрирован спин-зависимый характер туннельной рекомбинации в кристаллической структуре $\text{KCl}:\text{AgCl}$, объемных кристаллах ZnO , активированных литием, а также квантовых точках на основе нанокристаллов ZnO и проведена идентификация электронных и дырочных центров, наведенных ультрафиолетовым (УФ) облучением, с использованием метода регистрации ЭПР по туннельному послесвечению. Разработана и опробована новая методика высокочастотного ОДМР в W -диапазоне, позволившая повысить чувствительность измерений и существенно улучшить спектральное разрешение.

2. Методика эксперимента

Исследовались кристаллы $\text{KCl}:\text{AgCl}$, выращенные из расплава по методу Стокбаргера, концентрация серебра в расплаве составляла 0.1–2 mol.%. В результате самоорганизованного роста в кристалле KCl наряду с точечными дефектами образовывались микро- и нанокристаллы AgCl , встроенные в решетку KCl и сохраняющие ориентацию матричного кристалла.

Монокристаллы $\text{ZnO}:\text{Li}$ были выращены газофазовым методом, разработанным в работе [20], и легированы литием (около 50 ppm) в процессе роста. Кристаллы имели форму гексагональной призмы с размерами примерно 1×7 mm. Были исследованы также квантовые точки на основе нанокристаллов ZnO без специально введенных примесей и с примесью алюминия, полученные методами коллоидной химии (см. работы [17–19] и ссылки в них) и представляющие собой сухой порошок из нанокристаллов ZnO , покрытых одним-двумя монослоями $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Образцы помещались в магнитооптический гелиевый криостат с кварцевыми окнами. УФ-облучение, регистрация люминесценции и ОДМР на частоте 35 и 94 GHz осуществлялись в диапазоне температур 1.8–4.2 К. Для УФ-облучения образцов и возбуждения фотолюминесценции использовалась дуговая дейтериевая лампа мощностью 400 W. Свет люминесценции анализировался с помощью монохроматора или набора светофильтров и детектировался фотоэлектронным умножителем. ОДМР регистрировался по интенсивности послесвечения или фотолюминесценции, в последнем случае применялись модуляция микроволновой мощности на частоте 30–10 000 Hz и синхронное детектирование. Для исследования ОДМР на частоте 35 GHz (8 mm- или Q -диапазон) образец помещался в центр одномодового цилиндрического резонатора H_{011} . В 3 mm- или W -диапазоне излучение 94 GHz от твердотельного микроволнового

генератора с умножением частоты направлялось на образец, находящийся в центре сверхпроводящего магнита, через кварцевое окно криостата при помощи квазиоптической микроволновой системы, состоящей из рупорной антенны и фторопластовой линзы. Спектры ЭПР исследовались с помощью стандартного ЭПР-спектрометра 3 см-диапазона (9.3 GHz, X-диапазон).

3. Экспериментальные результаты и обсуждение результатов

3.1 Идентификация электронных и дырочных центров, созданных в структуре KCl:AgCl УФ-облучением при 2 К. В кристаллической структуре KCl:AgCl, облученной УФ-светом дейтериевой лампы при гелиевых температурах, было обнаружено длительное послесвечение, которое могло наблюдаться в течение часа и более. На рис. 1, *a* приведен спектр ОДМР, зарегистрированный по интенсивности послесвечения при $T = 2$ К через 5 min после прекращения УФ-облучения для ориентации кристалла $\mathbf{B} \parallel [100]$. Наблюдается ряд широких неразрешенных линий, которые несут информацию о природе центров, создаваемых УФ-облучением кристалла и участвующих в рекомбинации. Для выяснения природы этих центров следует в первую очередь сравнить их со спектрами ЭПР, появляющимися в этих кристаллах после УФ-облучения и исследованных ранее в работах [9,10]. На рис. 1, *b* показаны спектры ЭПР, наблюдавшиеся в структуре KCl:AgCl, облученной УФ-светом при 77 К. Видны сигналы ЭПР атомов серебра Ag^0 , занимающих катионное положение, и автолокализованных дырок (V_k -центров) в виде молекулярных ионов Cl_2^- . Спектры зарегистрированы в ориентации $\mathbf{B} \parallel [111]$, при которой для Ag^0 -центров наблюдается наилучшее разрешение линий суперсверхтонкой структуры, обусловленной сверхтонким (СТ) взаимодействием неспаренного электрона с окружающими ядрами Cl^- (в этой ориентации все направления, связывающие центральный атом Ag^0 и ближайшие ионы Cl^- в вершинах октаэдра, являются эквивалентными). В ориентации $\mathbf{B} \parallel [100]$, в которой зарегистрированы спектры ОДМР, представленные на рис. 1, *a*, суперсверхтонкая структура в спектре ЭПР не разрешается. Две группы линий, разделенные расстоянием примерно 63 мТ, на обоих рисунках обусловлены изотропным СТ-взаимодействием неспаренного $5s$ -электрона атома серебра Ag^0 с ядрами изотопов серебра ^{107}Ag (природное содержание 52%) и ^{109}Ag (48%), имеющих одинаковые ядерные спины $I = 1/2$ и константы СТ-взаимодействия 58.8 и 67.9 мТ соответственно.

В спектре ОДМР (рис. 1, *a*) резонансные линии значительно уширены вследствие большого времени спинрешеточной релаксации и быстрого прохождения через резонанс, а также, вероятно, обменного уширения, однако однозначно выделяются две линии, принадлежащие атомам серебра (внизу показан симулированный спектр

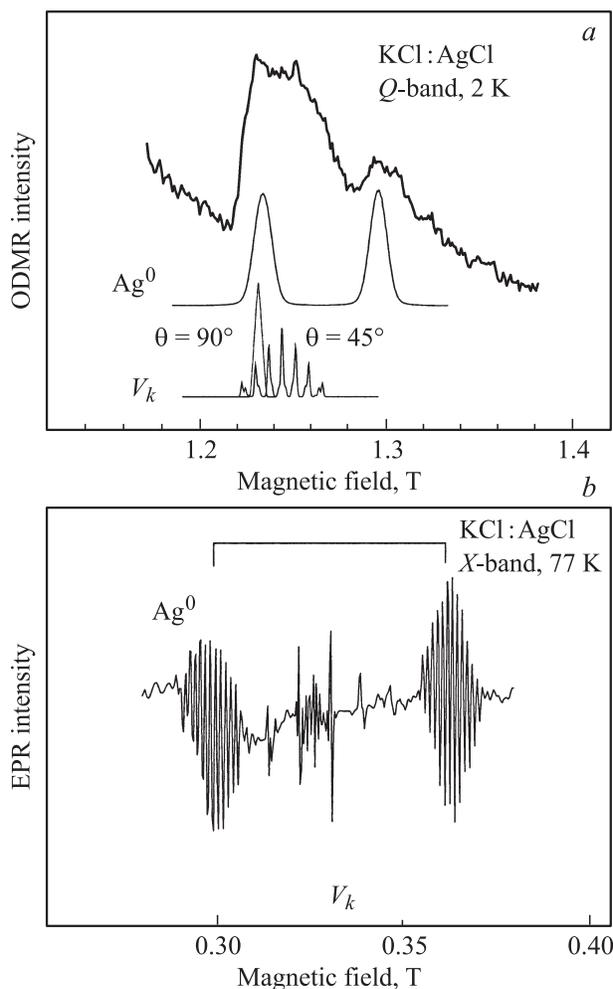


Рис. 1. *a*) Спектр ОДМР в кристаллической структуре KCl:AgCl, зарегистрированный в Q -диапазоне (35.2 GHz) по интенсивности послесвечения через 10 min после прекращения УФ-облучения при температуре 2 К. Сделана коррекция на временной спад интенсивности послесвечения. $\mathbf{B} \parallel [100]$, $T = 2$ К. Внизу показаны спектры ЭПР атомов серебра Ag^0 и автолокализованных дырок V_k (при $\theta = 90$ и 45°), симулированные с использованием известных параметров спинового гамильтониана для этих центров. *b*) Зарегистрированный при $T = 77$ К спектр ЭПР в структуре KCl:AgCl, подвергнутой облучению УФ-светом при 77 К. $\nu = 9.2$ GHz, $\mathbf{B} \parallel [111]$.

ЭПР для Ag^0 -центров в Q -диапазоне), что непосредственно свидетельствует об участии Ag^0 -центров в туннельной рекомбинации.

Наряду с сигналом Ag^0 -центров в спектре ОДМР наблюдается широкая линия между сверхтонкими компонентами Ag^0 -центров, которая может быть приписана неразрешенному анизотропному спектру дырочных Cl_2^- -центров. Спектр ЭПР Cl_2^- -центров представлен на рис. 1, *b*. Спектр ЭПР сложный, поскольку ось Cl_2^- -центров направлена вдоль одной из шести кристаллических осей $\langle 110 \rangle$, и при ориентации кристалла $\mathbf{B} \parallel [111]$ на рис. 1, *b* имеется несколько типов центров с разными углами между магнитным полем и осью центра;

кроме того, имеется анизотропное СТ-взаимодействие неспаренного электрона с двумя ядрами хлора, отличающимися сложным изотопным составом. Мы не будем останавливаться на описании спектров ЭПР Cl_2^- -центров, поскольку они детально представлены в имеющейся литературе по ЭПР, отметим только, что в ориентации кристалла $\mathbf{B} \parallel [100]$, в которой зарегистрирован спектр ОДМР, представленный на рис. 1, *a*, имеются два типа центров с углом между осью центра и статическим магнитным полем $\theta = 90^\circ$ и четыре типа центров, для которых $\theta = 45^\circ$. На частоте 35 GHz линии V_k -центров, соответствующие $\theta = 45^\circ$, перекрываются с низкополевой линией Ag^0 -центров (рис. 1, *a*). В отличие от спектров ЭПР линии ОДМР Cl_2^- -центров не разрешены. На рис. 1, *a* представлен симулированный спектр ЭПР Cl_2^- -центров в ориентации $\mathbf{B} \parallel [100]$, рассчитанный с использованием известных параметров этих центров. Таким образом, установлено, что в туннельной рекомбинации участвует электронный центр в виде атома серебра в катионной позиции (Ag^0 -центр) и автолокализованная дырка в виде молекулярного иона (Cl_2^- -центр). Так как оба центра создавались в кристалле УФ-возбуждением при температурах ниже 2 К, участие термического возбуждения электрона (дырки) в зону проводимости (валентную зону) можно исключить и считать, что процесс создания электронных и дырочных центров обусловлен исключительно туннельными процессами.

Туннельное послесвечение обусловлено рекомбинацией электронных и дырочных центров, которая запрещена для электронов и дырок с параллельно ориентированными спинами. Поэтому в магнитном поле при низкой температуре интенсивность послесвечения падает вследствие болцмановской поляризации спинов. Магнитное тушение послесвечения описывается выражением

$$I(B, t) = I_0(t)(1 - P_e P_h), \quad (1)$$

где $I_0(t)$ — интенсивность послесвечения в нулевом поле, которая медленно уменьшается во времени по гиперболическому закону, P_e и P_h — спиновые поляризации электронного и дырочного центров. Для центров с электронным спином $S = 1/2$, таких как Ag^0 и V_k , спиновая поляризация может быть рассчитана по формуле

$$P_{e,h} = \text{th}(g_{e,h} \mu_B B / 2kT), \quad (2)$$

где $g_{e,h}$ — электронный g -фактор электрона (e) или дырки (h), μ_B — магнетон Бора. $P_{e,h}$ увеличивается с возрастанием магнитного поля и уменьшением температуры, а при выравнивании населенностей уровней в момент ЭПР стремится к нулю. Поэтому величина сигнала ОДМР зависит от величины резонансного магнитного поля. Значительно поднять чувствительность ОДМР и повысить разрешение в спектрах возможно при увеличении рабочей частоты спектрометра. На рис. 2, *a* приведена зависимость интенсивности туннельного послесвечения от магнитного поля при $T = 2$ К для пары рекомбинирующих центров $\text{Ag}^0 - V_k$, рассчитанная с

использованием выражений (1), (2), и сигналы ОДМР этих центров на частоте 35 и 94 GHz, соответствующие полному насыщению ЭПР-переходов. Переход в W -диапазон (94 GHz) обеспечивает почти четырехкратное увеличение чувствительности и почти трехкратное увеличение разрешения.

Поскольку время релаксации рекомбинирующих центров велико, для насыщения резонанса достаточно ма-

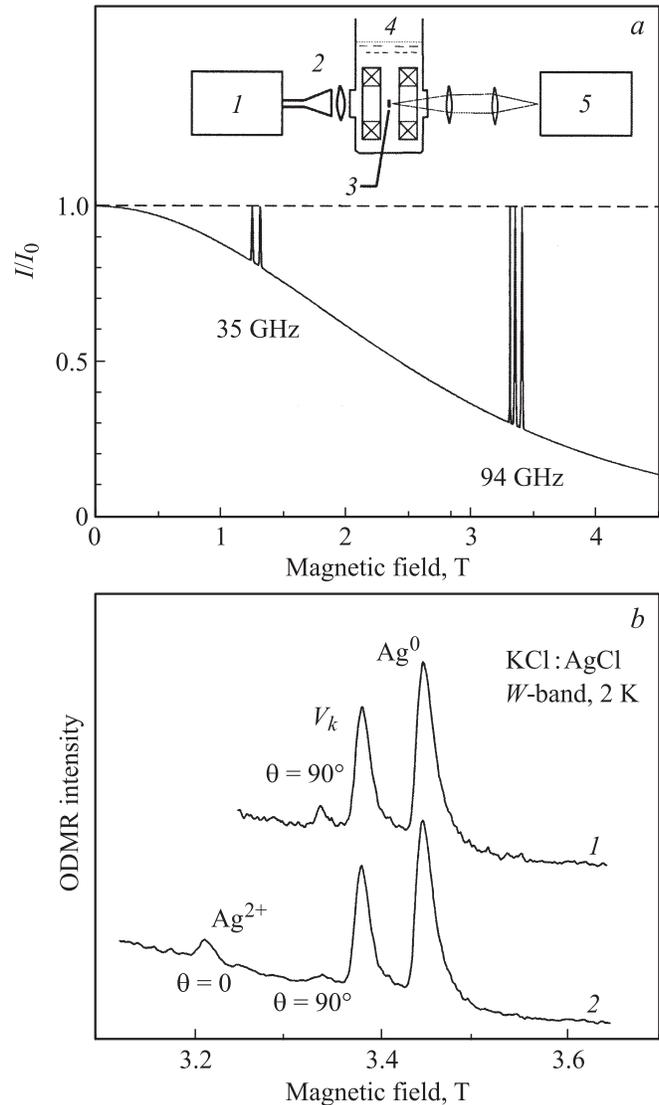


Рис. 2. *a*) Зависимость интенсивности туннельного послесвечения от магнитного поля при $T = 2$ К для пары рекомбинирующих центров $\text{Ag}^0 - V_k$, рассчитанная с использованием выражений (1), (2), и сигналы ОДМР этих центров на частоте 35 и 94 GHz, соответствующие полному насыщению ЭПР-переходов. На вставке приведена схема эксперимента по ОДМР в W -диапазоне: 1 — генератор 94 GHz; 2 — квазиоптический микроволновый тракт; 3 — образец; 4 — магнитооптический гелиевый криостат; 5 — фотоприемник. *b*) Спектр ОДМР в W -диапазоне, зарегистрированный по интенсивности послесвечения в кристаллической структуре KCl:AgCl после облучения при 77 К (1) и последующего нагрева до комнатной температуры (2): $\nu = 94$ GHz, $\mathbf{B} \parallel [100]$, $T = 2$ К.

лой микроволновой мощности, и на высокой частоте возможно использование квазиоптического микроволнового тракта [5,7]. Для регистрации ОДМР в W -диапазоне мы использовали твердотельный микроволновый генератор 94 GHz, 10 mW.

На вставке к рис. 2, *a* представлена схема эксперимента по ОДМР в W -диапазоне, насколько нам известно, впервые в мировой практике для частоты 94 GHz. При помощи рупорной антенны и фторопластовой линзы микроволновое излучение направлялось на образец через кварцевое окно магнитооптического гелиевого криостата.

Возможности и преимущества регистрации ОДМР на высокой частоте продемонстрированы на рис. 2, *b*. На этом рисунке представлены спектры ОДМР, зарегистрированные в W -диапазоне по интенсивности послесвечения в структуре KCl:AgCl после рентгеновского облучения при 77 K (1) и последующего нагрева до комнатной температуры (2); частота $\nu = 94$ GHz, ориентация кристалла $\mathbf{B} \parallel [100]$, температура $T = 2$ K. Видно, что в отличие от спектра ОДМР, зарегистрированного в Q -диапазоне (рис. 1, *a*), сигнал ЭПР V_k -центров благодаря более высокому разрешению по g -факторам сместился в низкие поля, и удалось избежать его перекрывания с сигналом атомов серебра. Время спин-решеточной релаксации атомов серебра и V_k -центров, измеренное методом ОДМР в магнитном поле порядка 3 T при 2 K, составляет примерно 10 и 1 s соответственно.

В процессе нагревания кристалла до температуры выше 210 K дырка начинает мигрировать по кристаллу и захватывается ионом Ag^+ с образованием иона Ag^{2+} , спектр ЭПР которого появился после нагревания на рис. 2, *b*. Ag^{2+} -центр характеризуется оболочкой $4d^9$ и имеет тетрагональную симметрию с осью вдоль направления $\langle 100 \rangle$ вследствие проявления эффекта Яна–Теллера. Такое же преобразование дырочных центров происходит в облученных УФ-светом кристаллах KCl:AgCl.

Наряду с точечными дефектами Ag^{2+} в кристалле KCl в процессе самоорганизованного роста образуются ориентированные массивы микро- и нанокристаллов AgCl, встроенных в решетку матричного кристалла KCl. ОДМР-исследования показывают, что в микрокристаллах AgCl в процессе оптического возбуждения также образуются Ag^{2+} -центры, являющиеся в этом случае автолокализованными дырками в решетке AgCl, с параметрами спинового гамильтониана, близкими к параметрам точечных Ag^{2+} -центров в кристалле KCl. В то же время в нанокристаллах AgCl эти параметры существенно различаются вследствие влияния низкой размерности. В спектрах туннельного послесвечения нам не удалось зарегистрировать эффекты, связанные с наличием микро- и нанокристаллов AgCl.

3.2 Идентификация донорных и акцепторных центров по туннельному послесвечению в объемном кристалле ZnO и нанокристаллах на основе ZnO. В объемном кристалле ZnO с примесью Li и квантовых точках

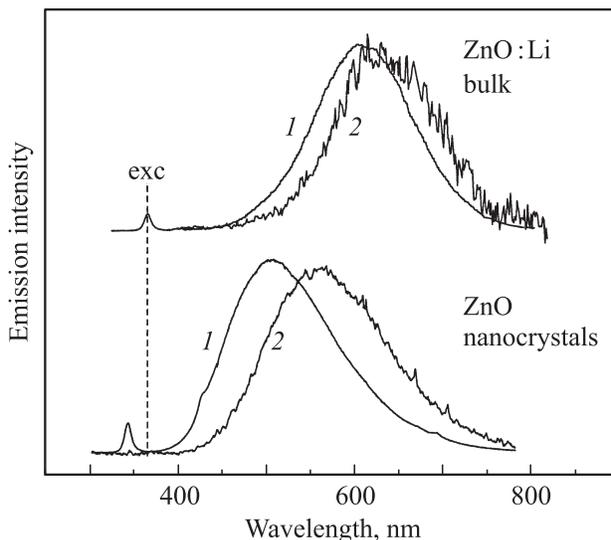


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции (1) и послесвечения (2) в объемных кристаллах ZnO:Li и коллоидных нанокристаллах ZnO (3.5 nm). Спектры послесвечения кристаллов ZnO:Li и нанокристаллов ZnO зарегистрированы через 10 min и 1 h после прекращения облучения соответственно. $T = 2$ K. Пунктирной линией отмечено положение линии экситонов в объемном ZnO.

на основе нанокристалла ZnO, имеющих структуру в виде $\text{ZnO}/\text{Zn}(\text{OH})_2$, подвергнутых кратковременному УФ-облучению при температурах жидкого гелия, наблюдалось длительное послесвечение. Интенсивность этого послесвечения не зависела от температуры в интервале 2–10 K, и был сделан вывод, что это послесвечение обусловлено туннельной рекомбинацией донорных и акцепторных центров, создаваемых кратковременным оптическим возбуждением. Спектры фотолюминесценции (1) и послесвечения (2) в объемном кристалле ZnO с примесью Li и квантовых точках $\text{ZnO}/\text{Zn}(\text{OH})_2$ представлены на рис. 3. В обоих спектрах фотолюминесценции наблюдаются широкая полоса, обусловленная донорно-акцепторной рекомбинацией, и узкая экситонная линия. Для нанокристаллов виден сдвиг рекомбинационной люминесценции и экситонной линии в область высоких энергий из-за увеличения ширины запрещенной зоны вследствие эффектов конфинмента. Пунктирной линией отмечено положение экситонной люминесценции в объемном кристалле ZnO.

В спектрах послесвечения наблюдались только широкие полосы люминесценции, обусловленные рекомбинацией донорно-акцепторных пар. В настоящей работе обнаружено сильное тушение послесвечения в магнитном поле при температуре 2 K, что позволило зарегистрировать спектры ЭПР рекомбинирующих центров по интенсивности послесвечения. Спектры ОДМР, зарегистрированные в объемных кристаллах ZnO:Li по интенсивности послесвечения через 5 min после прекращения УФ-облучения, показаны на рис. 4, *a*.

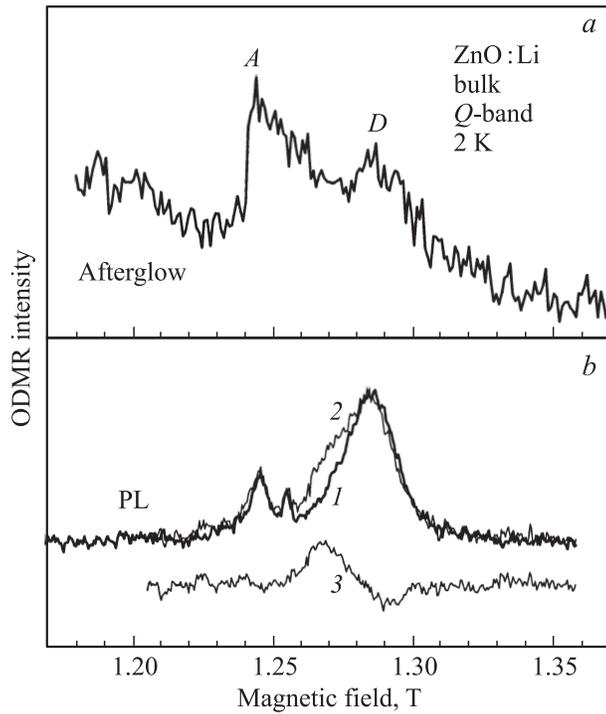


Рис. 4. Спектры ОДМР, зарегистрированные в Q -диапазоне (35.2 GHz) при $T = 2$ K по интенсивности послесвечения (*a*) и фотолюминесценции (*b*) в объемных кристаллах ZnO:Li. Спектр 1 на части *b* получен при микроволновой мощности $P = 10$ mW и частоте модуляции $f = 170$ Hz, спектр 2 — при $P = 100$ mW и $f = 5$ kHz. Спектр 3 представляет собой разность между спектрами 2 и 1.

На рис. 4, *b* приведены спектры ОДМР в том же кристалле, зарегистрированные по интенсивности фотолюминесценции. Спектры 1 и 2 зарегистрированы при разных условиях: спектр 1 получен при микроволновой мощности $P = 10$ mW и частоте модуляции $f = 170$ Hz, спектр 2 — при $P = 100$ mW и $f = 5$ kHz.

Во всех спектрах ОДМР линия в высоких полях принадлежит донорам (*D*) с мелкими уровнями и раньше наблюдалась в спектрах ЭПР, зарегистрированных по традиционной методике. Следует отметить, что g -фактор мелких доноров в объемных кристаллах ZnO отличается слабой анизотропией и по результатам различных измерений имеет величину в пределах 1.953–1.957 [21]. Низкополевые линии принадлежат глубоким акцепторам (*A*), по-видимому, литию в позиции цинка [22], в котором дырка локализована главным образом на p -орбите одного из ионов O^{2-} , расположенного в ближайшем окружении Li. Эти линии характеризуются анизотропным g -фактором, параметры которого были определены из угловых зависимостей спектров ОДМР. При этом g -фактор имеет симметрию, близкую к аксиальной, с осью, направленной вдоль связи кислород–литий даже для ориентаций связи, не совпадающей с осью c кристалла. Для аксиального центра с осью симметрии вдоль оси c кристалла

$g_{\parallel} = 2.0028$, $g_{\perp} = 2.0253$, для неаксиального центра $g_z = 2.004$, $g_x = 2.0223$, $g_y = 2.0254$ [22,21], ось z направлена вдоль линии связи. В полученных нами спектрах ОДМР присутствовали преимущественно сигналы неаксиальных центров. Уширение сигналов ОДМР из-за обменных взаимодействий между донорами и акцепторами в рекомбинирующих парах рассматривалось в [23]. При увеличении микроволновой мощности и частоты модуляции в спектрах ОДМР ZnO:Li появляется линия между сигналами ОДМР доноров и акцепторов, принадлежащая обменно-связанным донорно-акцепторным парам, для которых характерны меньшее расстояние между партнерами и более короткое время рекомбинации. Эта линия показана кривой 3 на рис. 4, *b*.

В спектре 2 на рис. 4, *b*, зарегистрированном по фотолюминесценции при большей мощности и более высокой частоте модуляции, наряду с сигналами доноров и акцепторов появляется сигнал ОДМР обменно-связанных донорно-акцепторных пар, который показан на разностном спектре 3. Таким образом, установлено, что донорно-акцепторные пары, участвующие в туннельной рекомбинации, приводящей к длительному послесвечению, в объемных кристаллах ZnO принадлежат мелким донорам и глубоким акцепторам; в кристалле с примесью лития такими акцепторами являются ионы лития, замещающие ионы цинка.

Особый интерес для применений представляют квантовые точки на основе нанокристаллов ZnO, допированные алюминием, который является основной донорной примесью. Подобные квантовые точки были приготовлены в университете г. Вюрцбурга (Германия) для введения их в полимеры с целью разработки нового поколения органических-неорганических солнечных элементов. Квантовые точки ZnO:Al были исследованы нами ранее методами высокочастотного ЭПР и ДЭЯР [19]. Были обнаружены мелкие доноры алюминия в этих структурах, а также связанные с натрием глубокие поверхностные акцепторы, ранее идентифицированные в работе [18]. Также был определен размер квантовых точек по величине g -фактора мелких доноров, который оказался равным 5.6 nm. Одной из существующих проблем является выяснение природы рекомбинирующих центров, ответственных за люминесценцию и прямо связанных с разделением зарядов при оптическом возбуждении квантовых точек.

Кратковременное облучение нанокристаллов ZnO:Al УФ-светом при 2 K приводит к длительному послесвечению, которое может наблюдаться в течение нескольких часов при гелиевой температуре. Спектры ОДМР на частоте 35.2 GHz, зарегистрированные в нанокристаллах ZnO:Al диаметром 5.6 nm по интенсивности послесвечения через 1 h после прекращения УФ-облучения (1) и по интенсивности фотолюминесценции (2), приведены на рис. 5, *a*. На рис. 5, *b* показан спектр ОДМР, зарегистрированный на частоте 94 GHz по послесвечению в тех же нанокристаллах. В этих спектрах присутствуют сигналы мелких доноров (shallow donor — SD) и

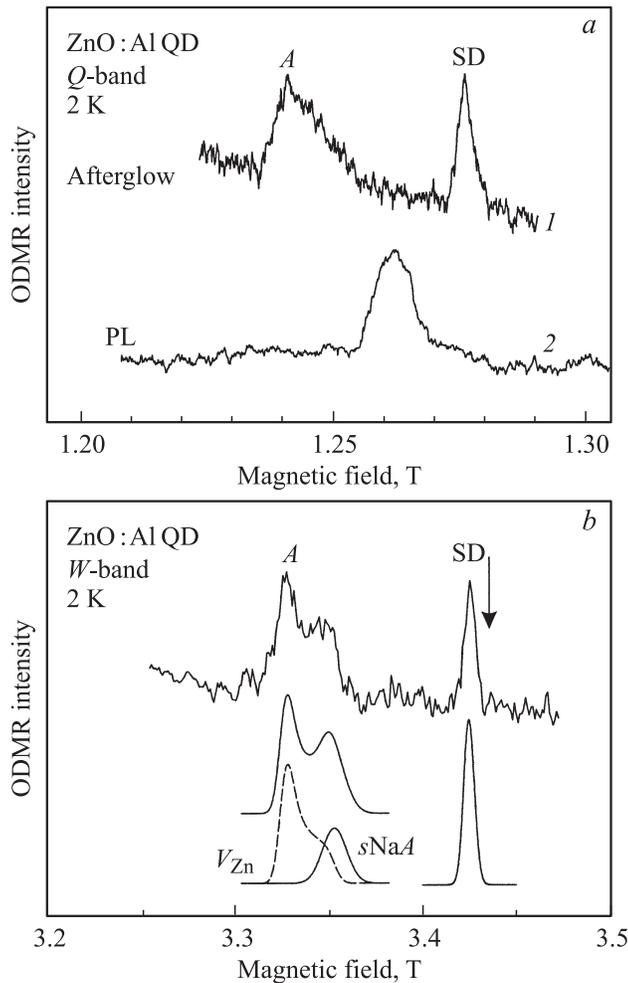


Рис. 5. *a*) Спектры ОДМР, зарегистрированные в *Q*-диапазоне (35.5 GHz) при $T = 2$ К в квантовых точках ZnO:Al (quantum dots — QD) диаметром 5.6 nm по интенсивности послесвечения через 1 h после прекращения УФ-облучения (1) и по интенсивности фотолюминесценции (2). Отмечены сигналы мелких доноров (SD) и акцепторов (A). *b*) Спектр ОДМР, зарегистрированный в *W*-диапазоне (94 GHz) по послесвечению в тех же нанокристаллах при 2 К. Стрелкой показано положение линии ЭПР мелких доноров в объемных кристаллах ZnO для ориентации магнитного поля, перпендикулярной оси *c* кристалла. Внизу показаны спектры ЭПР, симулированные для мелких доноров и двух типов глубоких акцепторов — вакансий цинка V_{Zn} и поверхностных акцепторов, связанных с Na (surface acceptor — $sNaA$).

акцепторов (acceptor — A), участвующих в рекомбинации. Увеличение разрешения при повышении частоты до 94 GHz позволило установить, что в рекомбинации участвуют акцепторы двух типов, идентифицированные нами как вакансии цинка и поверхностные акцепторы, связанные с примесным натрием [18]. Внизу показаны спектры ЭПР, симулированные для мелких доноров и двух типов глубоких акцепторов — вакансий цинка V_{Zn} и поверхностных акцепторов, связанных с Na (surface Na acceptor — $sNaA$).

Стрелкой на рис. 5, *b* отмечено положение линии мелких доноров в объемных кристаллах ZnO для перпендикулярной ориентации магнитного поля относительно оси *c*. Вследствие эффектов конфинмента *g*-фактор мелких доноров зависит от размера нанокристалла и приближается к *g*-фактору свободного электрона при уменьшении размера. С использованием экспериментально полученной зависимости *g*-фактора от размера нанокристалла (см. работу [19] и ссылки в ней) измерения ОДМР по послесвечению могут быть применены для диагностики размеров нанокристаллов ZnO.

Спектр ОДМР, зарегистрированный по фотолюминесценции нанокристаллов, принадлежит обменно-связанным парам мелкий донор–акцептор [16,18], поскольку *g*-фактор наблюдаемой линии равен среднему *g*-фактору донора и акцептора. Расстояние между донором и акцептором должно быть достаточно малым, чтобы обменное взаимодействие, обусловленное перекрытием волновых функций донора и акцептора, было большим, чем другие члены спинового гамильтониана, который может быть записан в виде

$$H = g_D \mu_B \mathbf{B} S_D + g_A \mu_B \mathbf{B} S_A + J S_D S_A, \quad (3)$$

где первые два члена описывают зеемановские энергии для изолированных донора и акцептора с электронными спинами $S_D = S_A = 1/2$ и *g*-факторами g_D и g_A соответственно. *J* является изотропным обменным взаимодействием между электроном на доноре и дыркой на акцепторе. Для достаточно больших величин *J*, удовлетворяющих соотношению $|J| \gg |g_D - g_A| \mu_B B$, возникает одиночная линия ЭПР с $g_{DA} = (g_D + g_A)/2$.

В спектре ОДМР, зарегистрированном по послесвечению, сигнал обменно-связанных пар не наблюдался, по-видимому из-за большого расстояния между донором и акцептором, приводящего к малой вероятности донорно-акцепторной рекомбинации. При ОДМР, зарегистрированном по фотолюминесценции, регистрируются спектры быстро рекомбинирующих партнеров, находящихся на близких расстояниях друг от друга и, следовательно, связанных обменными взаимодействиями. Ранее обменно-связанные донорно-акцепторные пары удалось наблюдать и обычным методом ЭПР в квантовых точках малого размера [18], в тех случаях, когда радиус квантовой точки был меньше боровского радиуса мелкого донора. Следует отметить, что наблюдение обменно-связанных донорно-акцепторных пар в спектрах ОДМР, зарегистрированных по ФЛ, свидетельствует о том, что рекомбинируют пары с расстоянием между партнерами меньше боровского радиуса мелкого донора алюминия, составляющего примерно 1.5 nm, что значительно меньше радиуса исследованных квантовых точек ZnO:Al, составляющего 2.8 nm. Таким образом, в таких квантовых точках глубокие акцепторы типа вакансий цинка могут находиться на расстояниях, меньше 1.5 nm от позиции мелкого донора.

4. Заключение

Метод регистрации ЭПР по туннельному послесвечению использован для идентификации центров, участвующих в спин-зависимой рекомбинации в широкозонных структурах $KCl:AgCl$ и ZnO и в нанокристаллах ZnO . Длительное туннельное послесвечение возбуждалось кратковременным УФ-облучением образца при температурах жидкого гелия. Наблюдалось магнитное тушение послесвечения при низких температурах вследствие бoльцмановской поляризации спинов рекомбинирующих центров и гигантское увеличение интенсивности послесвечения, стимулированное переориентацией спинов этих центров при электронном парамагнитном резонансе. С целью увеличения чувствительности и спектрального разрешения разработана и использована новая методика регистрации спектров на высокой частоте 94 GHz.

В результате исследований показано, что облучение структуры $KCl:AgCl$ при низкой температуре 2 K УФ-светом с энергией кванта, существенно меньшей ширины запрещенной зоны матричного кристалла KCl , приводит к образованию в кристалле KCl стабильных электронных и дырочных центров в виде атомарных центров серебра Ag^0 в катионных позициях и автолокализованных дырок в виде молекулярных ионов Cl_2^- , которые рекомбинируют туннельным образом, что вызывает длительное послесвечение. Нагревание этих кристаллов до температуры порядка 220 K с последующим обратным охлаждением до 2 K приводит к изменению природы акцепторов, при этом дoноры не изменяются. Дырки перезахватываются ионами Ag^+ с образованием дырочных центров Ag^{2+} . Использование высокой частоты (94 GHz) позволило полностью разделить спектры ОДМР электронных и дырочных центров.

В объемных кристаллах $ZnO:Li$, облученных кратковременным УФ-облучением, обнаружено магнитное тушение послесвечения при низких температурах, что дало возможность зарегистрировать ОДМР по интенсивности послесвечения и идентифицировать дoнорные и акцепторные центры, участвующие в туннельной рекомбинации и представляющие собой мелкие дoноры и глубокие акцепторы в виде ионов лития, замещающих ионы цинка. Сигналы ОДМР мелких дoноров алюминия и двух типов акцепторов были получены в квантовых точках на основе ZnO , легированных дoнорами алюминия, при этом благодаря использованию высокой частоты (94 GHz) удалось разрешить спектры ОДМР глубоких акцепторов. Сделан вывод, что глубокими акцепторами являются поверхностные центры натрия, ранее идентифицированные методами высокочастотного ЭПР и двойного электронно-ядерного резонанса, и вакансии цинка. В спектрах ОДМР, зарегистрированных по фотolumинесценции в квантовых точках $ZnO:Al$, обнаружены обменно-связанные дoнорно-акцепторные пары. С использованием метода ОДМР разработана простая методика определения размеров квантовых точек по

величине g -фактора мелких дoноров, поскольку эта величина зависит от размера квантовой точки вследствие эффекта конфинмента.

Список литературы

- [1] П.Г. Баранов, Ю.П. Вещунов, Н.Г. Романов. ФТТ **22**, 3732 (1980).
- [2] C.J. Delbecq, Y. Toyozawa, P.H. Yuster. Phys. Rev. B **9**, 4497 (1974).
- [3] C.J. Delbecq, P.H. Yuster. Phys. Status Solidi B **68**, K 21 (1975).
- [4] N.G. Romanov, Yu.P. Veshchunov, V.A. Vetrov, P.G. Baranov. Phys. Status Solidi B **107**, K 119 (1981).
- [5] Н.Г. Романов, В.А. Ветров, П.Г. Баранов. ФТТ **24**, 3014 (1982).
- [6] Н.Г. Романов, В.А. Ветров, П.Г. Баранов. ФТТ **25**, 1364 (1983).
- [7] P.G. Baranov, N.G. Romanov. Appl. Magn. Res. **2**, 361 (1991).
- [8] U. Rogulis, S. Schweizer, J.-M. Spaeth. Physica B **308–310**, 66 (2001).
- [9] А.Г. Бадалян, П.Г. Баранов, Р.А. Житников. ФТТ **19**, 1847 (1977).
- [10] А.Г. Бадалян, П.Г. Баранов, Р.А. Житников. ФТТ **19**, 3575 (1977).
- [11] H. Vogelsang, O. Husberg, U. Köhler, W. von der Osten, A.P. Marchetti. Phys. Rev. B **61**, 1847 (2000).
- [12] П.Г. Баранов, Н.Г. Романов, В.А. Храпцов, Р.А. Бабунц. ФТТ **42**, 2166 (2000).
- [13] D.G. Thomas, J.J. Hopfield, W.M. Augustyniak. Phys. Rev. **140**, A 202 (1965).
- [14] D. Zwingel. J. Lumin. **5**, 385 (1972).
- [15] D.M. Hofmann, A. Hofstaetter, F. Leiter, H. Zhou, F. Hennecker, B.K. Meyer, S.B. Orlinskii, J. Schmidt, P.G. Baranov. Phys. Rev. Lett. **88**, 045 504 (2002).
- [16] П.Г. Баранов, Н.Г. Романов, Д.О. Толмачев, S.B. Orlinskii, J. Schmidt, C. de Mello Donega, A. Meijerink. Письма в ЖЭТФ **84**, 474 (2006).
- [17] S.B. Orlinskii, J. Schmidt, P.G. Baranov, D.M. Hofmann, C. de Mello Donega, A. Meijerink. Phys. Rev. Lett. **92**, 047 603 (2004).
- [18] S.B. Orlinskii, H. Blok, J. Schmidt, P.G. Baranov, C. de Mello Donega, A. Meijerink. Phys. Rev. B **74**, 045 204 (2006).
- [19] S.B. Orlinskii, J. Schmidt, P.G. Baranov, V. Lorrmann, I. Riedel, D. Rauh, V. Dyakonov. Phys. Rev. B **77**, 115 334 (2008).
- [20] R. Helbig. J. Cryst. Growth **15**, 25 (1972).
- [21] B.K. Meyer, H. Alves, D.M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Straßburg, M. Dworzak, U. Haboeck, A.V. Rodina. Phys. Status Solidi B, **241**, 231 (2004).
- [22] O.F. Schirmer. J. Phys. Chem. Solids **29**, 1407 (1968).
- [23] R.T. Cox, D. Block, A. Herve, R. Picard, C. Santier. Solid State Commun. **25**, 77 (1978).