

Учреждение Российской академии наук  
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе

на правах рукописи

Толмачев Данил Олегович

**Исследование наноструктур методами электронного пара-  
магнитного резонанса и оптически детектируемого магнит-  
ного резонанса.**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург

2010

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук  
Физико-Техническом институте им. А.Ф. Иоффе. РАН

Научный руководитель :	Член-корреспондент РАН, доктор физико-математических наук, Конников Самуил Гиршевич Учреждение Российской академии наук Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН
	Кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Романов Николай Георгиевич Учреждение Российской академии наук Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН
Официальные оппоненты:	Доктор физико-математических наук, профессор Закревский Владимир Александрович Учреждение Российской академии наук Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН
	Кандидат физико-математических наук, доцент Ильин Владимир Алексеевич Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет
Ведущая организация:	Санкт-Петербургский государственный политехнический университет.

Защита диссертации состоится “21” октября 2010г. в 16:30 часов на заседании диссертационного совета Д 002.205.01 Физико-Технического института им. А.Ф. Иоффе по адресу: 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФТИ им. А.Ф. Иоффе.

Автореферат разослан “17” сентября 2010г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
кандидат физико-математических наук



Петров А.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

Исследования наноструктур занимают в последние годы ведущее место в физике твердого тела и физике полупроводников благодаря их уникальным свойствам и перспективам практического применения. В диссертации представлено исследование трех классов наноструктур методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), оптической спектроскопии и оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР).

Полупроводниковые нанокристаллы, полученные методами коллоидной химии, интересны с научной и технологической точек зрения благодаря квантово-размерным эффектам и поверхностным свойствам. В таких системах возможна тонкая настройка электронных и оптических свойств, за счет варьирования размеров нанокристаллов. Большие ожидания связаны с применением органических–неорганических композитов для создания устройств, обладающих высокой стабильностью и проводимостью благодаря наличию неорганической составляющей. Комбинация сопряженных полимеров и неорганических наночастиц, в частности коллоидных нанокристаллов ZnO является привлекательным направлением развития органической оптоэлектроники и фотовольтаики и для создания устройств, обладающих высокой стабильностью и проводимостью благодаря наличию неорганической составляющей. Большая энергия связи экситона (60 мэВ), которая может стать еще больше в квантовых точках, благодаря эффектам конфинмента, является главной причиной выдающихся электронных и оптических свойств нанокристаллов ZnO.

В настоящее время основным фосфором для записи рентгеновской информации (X-ray storage phosphor) является BaFBr:Eu), однако рентгенологические системы на его основе обладают достаточно плохим разрешением из-за двойного лучепреломления света в кристаллитах. Ведутся интенсивные поиски новых материалов, которые позволили бы увеличить эффективность записи путем замены низкосимметричной кристаллической матрицы BaFBr на оптически изотропную. В настоящее время система CsBr:Eu<sup>2+</sup> считается наиболее перспективной альтернативой системе BaFBr:Eu<sup>2+</sup>. В то же время в щелочногалоидных кристаллах с двухвалентной примесью (Eu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> и др.) имеется тенденция к образованию примесных нанокластеров (нанокристаллов или фазы Сузуки) даже при комнатной температуре. Представляет интерес исследование рекомбинационных процессов в кристаллах с такими наноструктурами.

Полумагнитные (или магнитосмешанные) полупроводники — перспективный класс материалов, сочетающих в себе полупроводниковые и магнитные свойства. Особенно перспективны полумагнитные квантоворазмерные структуры – квантовые ямы и квантовые точки, изготовление которых стало возможно с помощью технологии молекулярной эпитаксии. Носитель–ионное обменное взаимодействие в приводит к возникновению ряда необычных для традиционных полупроводников явлений, например, гигантского расщепления зон, примесных и экситонных уровней во внешнем магнитном поле. Поэтому актуальной проблемой является изучение влияния спиновой поляризации примесных переходных ионов на свойства низкоразмерных структур на основе полумагнитных полупроводников.

Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) является основным при определении электронной структуры дефектов в конденсированных средах. Однако традиционный метод ЭПР плохо подходит для исследования систем пониженной размерности из-за недостаточной чувствительности и отсутствия селективности. Основными методами исследования систем пониженной размерности являются оптические методы. При использовании ОДМР информативность и высокое энергетическое разрешение ЭПР сочетаются с высокой чувствительностью и пространственной селективностью оптических методов, поэтому применение ОДМР для изучения низкоразмерных систем является актуальным и перспективным.

### **Цель работы**

Целью работы являлось развитие исследований рекомбинационных процессов в практически важных низкоразмерных структурах методами ЭПР и ОДМР .

В задачи работы входило:

Изучение рекомбинационных процессов в коллоидных нанокристаллах ZnO. Идентификация центров, участвующих в рекомбинации, методом ОДМР. Разработка методики диагностики размеров нанокристаллов.

Изучение рекомбинационных процессов, приводящих к туннельному послесвечению и фотостимулированной люминесценции в системах на основе кристаллов CsBr с примесью  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  - перспективных материалах для компьютерной радиографии. Изучение нанокристаллов и нанокластеров, образующихся в таких структурах в результате самоорганизованного роста, их взаимодействия с радиационными дефектами

Исследование методом ОДМР эпитаксиальных структур с квантовыми ямами и квантовыми точками CdMnSe/ZnSe. Исследование анизотропии спектров ОДМР и процессов передачи энергии.

**Научная новизна** работы заключается в следующем:

Впервые обнаружено длительное послесвечение в возбужденных светом квантовых точках ZnO, обусловленное спин-зависимой туннельной рекомбинацией электронных и дырочных центров. По интенсивности послесвечения зарегистрированы спектры ОДМР и идентифицированы участвующие в рекомбинации мелкие доноры и глубокие акцепторы.

Предложена методика диагностики размеров нанокристаллов по измеренному методом ОДМР  $g$ -фактору мелких доноров, который зависит от размеров нанокристаллов вследствие квантово-размерных эффектов. Эта методика позволяет проводить диагностику размеров нанокристаллов в практически важных системах с диспергированными нанокристаллами, которые невозможно изучать традиционным методом ЭПР.

Впервые проведено исследование методом ОДМР рекомбинационных процессов в перспективных материалах компьютерной радиографии CsBr:Eu и CsBr:Pb. Установлена природа рекомбинационных процессов. Обнаружен направленный перенос энергии спин-зависимой рекомбинации электронно-дырочных пар и автолокализованных экситонов в объемном ионном кристалле (матрице) к внедренным в матрицу в результате самоорганизованного роста низкоразмерным структурам. Доказана пространственная корреляция дефектов, возникающих при рентгеновском облучении, и примесных центров.

Впервые методом ОДМР исследованы самоорганизованные квантовые точки и субмонослойные квантовые ямы CdMnSe/ZnSe. Обнаружена тонкая структура изолированных ионов  $Mn^{2+}$ , возникающая вследствие пониженной размерности системы. В субмонослойных квантовых ямах Cd(Mn)Se/ZnSe методом ОДМР продемонстрирован спин-зависимый перенос энергии возбуждения от экситона к ионам  $Mn^{2+}$ .

**Положения, выносимые на защиту:**

В оптически возбужденных номинально чистых и легированных алюминием коллоидных нанокристаллах ZnO наблюдается спин-зависимая рекомбинация электронных и дырочных центров, приводящая к длительному туннельному послесвечению. В послесвечении участвуют мелкие доноры и глубокие акцепторы: атомы лития,

замещающих атомы цинка  $Li_{Zn}$ , вакансии цинка  $V_{Zn}$ ; и глубокие акцепторы расположенные вблизи интерфейса и связанные с натрием.

В спектре фотолюминесценции нанокристаллов ZnO, преобладает излучение обменно-связанных донорно-акцепторных пар.

Метод ОДМР по послесвечению может быть применен для диагностики размеров нанокристаллов ZnO, включая систему диспергированных нанокристаллов, к которой традиционный метод ЭПР не применим из-за недостаточной чувствительности.

В спектрах послесвечения и фотостимулированной люминесценции кристаллов CsBr:Eu и CsBr:Pb присутствует люминесценция наноструктур (нанокластеров европия в системе CsBr:Eu и нанокристаллов CsPbBr<sub>3</sub> в кристалле CsBr:Pb), которая возбуждается за счёт рекомбинации F-V<sub>K</sub> центров в матрице CsBr. Имеет место пространственная корреляция  $Eu^{2+}$  и дефектов, создаваемых рентгеновским излучением.

В квантовых точках и субмонослойных квантовых ямах CdMnSe/ZnSe наблюдается анизотропия спектров ОДМР марганца, связанная с появлением расщепления тонкой структуры одиночных ионов марганца из-за пониженной размерности структуры.

В квантовых ямах Cd(Mn)Se/ZnSe происходит передача энергии возбуждения от экситонов в квантовой яме к центрам  $Mn^{2+}$ .

### **Практическая ценность.**

В работе получены новые результаты при исследовании объектов и материалов, имеющих перспективы с точки зрения практического применения.

В работе развит метод ОДМР по послесвечению коллоидных нанокристаллов ZnO и предложена методика диагностики размеров нанокристаллов по спектрам ОДМР, зарегистрированным по туннельному послесвечению, обеспечивающая высокую чувствительность.

Исследована природа рекомбинационных процессов, приводящих к туннельному послесвечению и фотостимулированной люминесценции в перспективных для компьютерной радиографии структурах на основе щелочногалоидных кристаллов CsBr легированных ионами  $Eu^{2+}$ , которые, не уступая по своим дозиметрическим характеристикам коммерчески используемой системе BaFBr:Eu<sup>2+</sup>, обеспечивает существенно лучшее разрешение.

Получена новая информация о примесных ионах марганца и процессах передачи энергии в квантовых точках и квантовых ямах Cd(Mn)Se/ZnSe. Такие наноструктуры рассматриваются в качестве модельных объектов спинтроники.

## **Апробация работы**

Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на Всероссийских и международных конференциях: 13th Int. Symp. Nanostructures: Physics and Technology, St Petersburg, Russia, June 20-25, 2005; VII Всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и полупроводниковой опто - и наноэлектронике, Санкт-Петербург, 5-9 декабря 2005 г; X Международная Научная Молодежная Школа «Актуальные проблемы магнитного резонанса и его применений», Казань, 31 октября — 3 ноября 2006 г; Международная Зимняя Школа по Физике Полупроводников, г. Зеленогорск, 1-5 марта 2007 года; 15th Int. Symp. "Nanostructures: Physics and Technology" Novosibirsk, Russia, June 25-29, 2007; VIII Российская конференция по физике полупроводников, «Полупроводники-2007», г.Екатеринбург, 30.09.07-5.10.07; 4-ая Зимняя молодежная школа-конференция «Магнитный резонанс и его приложения», г.Санкт-Петербург, Россия, 03-07 декабря 2007 года; Magnetic Resonance Conference “Euromar-2008” St. Petersburg, Russia July 6-11, 2008; 16th Int. Symp. "Nanostructures: Physics and Technology" Vladivostok, Russia, July 15-19, 2008; 5-ая Зимняя молодежная школа-конференция «Магнитный резонанс и его приложения», г.Санкт-Петербург, Россия, 01-05 декабря 2008 года; 17th Int. Symp. "Nanostructures: Physics and Technology". Minsk, Belarus, June 22–26, 2009 p 314; 25th International Conference on Defects in Semiconductors St. Petersburg, Russia, July 20-24, 2009; 14<sup>th</sup> International Conference on II-VI compounds. St. Petersburg, Russia, August 23-28, 2009; XII International Young Scientists School «Actual problems of Magnetic Resonance and its Applications», Kazan, Russia, 5 – 9 October 2009; 6-ая Зимняя молодежная школа-конференция «Магнитный резонанс и его приложения», г.Санкт-Петербург, Россия, 30 ноября-04 декабря 2009 года

## **Публикации.**

Основные результаты диссертационной работы изложены в 18 печатных работах. Перечень работ приведен в конце автореферата.

## **Структура диссертации.**

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы. Список литературы содержит 71 наименование. Объем диссертации составляет 122 страницы, в том числе 41 рисунок и 1 таблицу.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** кратко обоснованы актуальность темы диссертационной работы, перечислены объекты исследования, представлена структура диссертации и изложены основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе**, сделан краткий литературный обзор по теме диссертации.

Первая часть главы посвящена методам электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР). ЭПР известен как один из наиболее мощных методов в экспериментальной физике дефектов в твердом теле. С его помощью можно получить надежную информацию о химической природе, спиновом и зарядовом состоянии парамагнитного центра, о симметрии его окружения и амплитудах волновых функций в местах расположения различных ядер [1,2]. Энергетическое разрешение ЭПР-спектроскопии достигает  $10^{-9}$  эВ, что более чем на три порядка превышает разрешение оптической спектроскопии. Однако, ограниченная чувствительность метода обычно недостаточна для изучения низкоразмерных структур с очень малым активным объемом. Оптические методы обладают намного большей чувствительностью и пространственной селективностью, но их энергетическое разрешение и возможность получить структурную информацию о дефекте на микроскопическом уровне не могут сравниться с методами радиоспектроскопии. Достоинства ЭПР и оптики удалось совместить в методе двойного оптико-магнитного резонанса - оптически детектируемом магнитном резонансе [3]. Принцип ОДМР состоит в регистрации вызванного электронным парамагнитным резонансом изменения в поглощении или излучении света. Методом ОДМР регистрируются спектры магнитного резонанса и сохраняются высокое разрешение и информативность ЭПР, при этом чувствительность сопоставима с чувствительностью оптических методов. ОДМР является одним из наиболее эффективных спектроскопических методов, позволяющих исследовать тонкие эффекты в низкоразмерных структурах [4].

Во второй части описаны свойства оксида цинка, перспективы использования нанокристаллов ZnO, рассказано о предыдущих исследованиях таких систем. Интерес к ZnO обусловлен возможными перспективами его применения в оптоэлектронике. ZnO – это прямозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны  $E_g \sim 3.3$  эВ при комнатной температуре. Его важной особенностью является большая энергия связи экситона порядка 60 мэВ. Комбинация сопряженных полимеров и неорганических наночастиц является привлекательным направлением органической оптоэлектроники [5], в



частности большие ожидания связаны с применением органически-неорганических композитов для создания устройств фотовольтаики, обладающих высокой стабильностью и проводимостью благодаря наличию неорганической составляющей [6]. Спектры ЭПР и двойного электронно-ядерного резонанса доноров и акцепторов в квантовых точках ZnO были исследованы недавно методами высокочастотного электронного спинового эха (ЭСЭ) [7,8,9], что позволило надежно установить их структуру.

В третьей части рассказано об исследовании нанокристаллов, образовавшихся в результате самоорганизованного роста в матрице ионных кристаллов, перспективных для применения в качестве рентгеновских запоминающих фосфоров. Фосфоры для записи рентгеновской информации с последующим считыванием путем лазерного возбуждения фотостимулированной люминесценции имеют существенные преимущества по сравнению с традиционными фотографическими пластинами и сцинтилляционные экранами. В настоящее время основным фосфором является BaFBr:Eu (подробнее см. в [10]), однако рентгенологические системы на его основе обладают достаточно плохим разрешением. Ведутся интенсивные поиски новых материалов, которые позволили бы увеличить эффективность записи путем замены низкосимметричной кристаллической матрицы BaFBr на оптически анизотропную. Наиболее перспективной считается система CsBr:Eu<sup>2+</sup>, которая не уступает по своим характеристикам коммерчески используемой системе BaFBr:Eu<sup>2+</sup>, при этом рентгеновские пластины на основе оптически изотропных кристаллов CsBr:Eu<sup>2+</sup> обладают хорошим разрешением при высокой чувствительности [11].

Разбавленные магнитные полупроводники демонстрируют много интересных полупроводниковых, оптических и магнитных свойств. Среди полумагнитных материалов одними из наиболее интересных объектов являются соединения A<sub>2</sub>B<sub>6</sub> в которых часть атомов II группы заменяется Mn [13]. Внедрение атомов Mn в полупроводниковые соединения A<sub>2</sub>B<sub>6</sub> изменяет их оптические и магнитные свойства из-за наличия обменного взаимодействия магнитного момента  $3d^5$  электронов локализованного Mn<sup>2+</sup> и электронами  $sp^3$  связи. Обменное взаимодействие  $sp - d$  оказывает влияние на физические явления, в которых участвуют электроны как из зоны проводимости так и из валентной зоны, например, гигантское зеемановское расщепление зоны проводимости и валентной зоны [18]

В конце первой главы сформулированы цели и задачи работы.

Во **второй главе** описана методика эксперимента.

В первой части приведено описание исследованных в работе образцов.

Коллоидные нанокристаллы ZnO были получены методами коллоидной химии, описанными в [7]. Они представляли собой нанокристаллы ZnO, покрытые одним-двумя монослоями Zn(OH)<sub>2</sub>. В работе исследовались как номинально чистые нанокристаллы, так и нанокристаллы ZnO, выращенные с примесью алюминия. Размеры нанокристаллов определялись методами рентгеновской дифракции и электронной микроскопии и составляли 3 - 10 нм. Разброс размеров нанокристаллов не превышал 10%. Исследовались как сухие порошки нанокристаллов, так и нанокристаллы, диспергированные в этиловом спирте.

Кристаллы CsBr:Eu и CsBr:Pb были выращены методом Бриджмена. Концентрация примеси варьировалась в пределах 0.1-0.5 мол % EuBr<sub>2</sub> или PbBr<sub>2</sub> в расплаве. Также в данной работе исследовались нелегированные кристаллы типа флюорита: CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub> легированный Eu, Mn или дважды легированный Cd and Er, и кристаллы BaFBr:Eu. Измерения проводились на образцах как после их длительного хранения при комнатной температуре, так и после термических обработок: закаливания от температуры 650 К до температуры жидкого азота, или отжига при температуре 450 К.

И последним типом объектов являются были структуры с квантовыми ямами и квантовыми точками Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Se/ZnSe выращенные методом молекулярно-пучковой эпитаксии на подложке GaAs (001). Образцы с квантовыми точками Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Se/ZnSe (x = 0.07) представляли собой слой CdMnSe номинальной толщиной 2.1 монослоя окруженный барьерными слоями ZnSe толщиной 30 нм. Самоорганизованные квантовые точки имеют форму блина с продольными размерами около 10 нм, намного превышающими их высоту. Образец с квантовыми ямами представлял собой восемь слоев Cd<sub>0.72</sub>Mn<sub>0.28</sub>Se номинальной толщиной 0.3 монослоя, разделенных барьерными слоями ZnSe, толщиной 10 монослоев.

В следующей части представлено описание и блок-схемы использованных в работе спектрометров ОДМР (35 и 94 ГГц) и ЭПР (9 ГГц). Приведены конфигурации установки ОДМР, позволяющие регистрировать спектры по фотолюминесценции, послесвечению и магнитному циркулярному дихроизму (МЦД).

**Третья глава** посвящена исследованию рекомбинационных процессов в коллоидных нанокристаллах ZnO. В нанокристаллах ZnO, подвергнутых кратковременному облучению ультрафиолетовым светом (УФ) с энергией квантов в области межзонного поглощения, обнаружено длительное туннельное послесвечение (ТП), наблюдавшееся при гелиевых температурах в течение нескольких часов после прекращения облучения. Его интенсивность уменьшается в сильных магнитных полях при низких температурах

(см. Рис. 1) из-за спиновой поляризации электронных и дырочных центров. Это свидетельствует о спин-зависимом характере рекомбинации. Это обстоятельство позволило оптически зарегистрировать ЭПР по возрастанию интенсивности послесвечения при переориентации спина одного из партнеров, участвующих в рекомбинации, в момент резонанса. Из спектра ОДМР, зарегистрированного по послесвечению в нанокристаллах ZnO диаметром 3.5 нм (Рис. 2) следует, что в рекомбинации участвуют мелкие доноры и глубокие акцепторы трех типов, указанных на рисунке. В спектрах ОДМР, зарегистрированных по фотолуминесценции, преобладают сигналы обменно-связанных донорно-акцепторных пар.

Повышение рабочей частоты до 94 ГГц приводит к увеличению разрешения по  $g$ -факторам и повышению чувствительности. Такие измерения, осуществленные с использованием квазиоптического микроволнового тракта, позволили идентифицировать рекомбинирующие центры в практически важных нанокристаллах ZnO:Al. В нанокристаллах ZnO из-за эффектов конфинмента происходит сдвиг  $g$ -фактора мелких доноров в сторону  $g=2$  при уменьшении размеров [7], поэтому регистрация ОДМР мелких доноров по послесвечению нанокристаллов ZnO дает возможность проводить диагно-

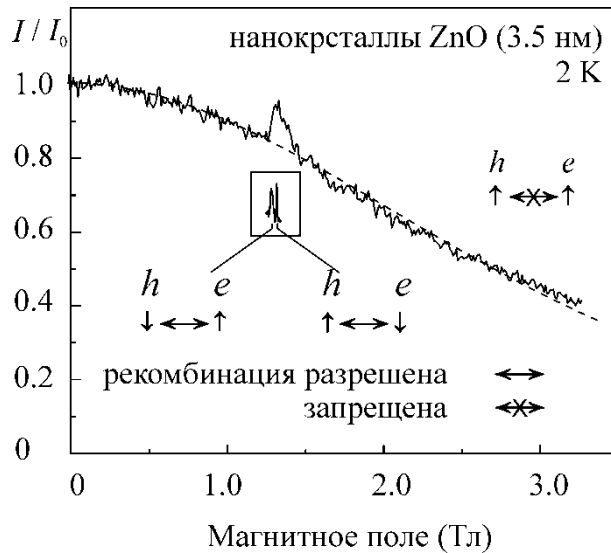


Рис. 1. Зависимость интенсивности туннельного послесвечения в нанокристаллов ZnO от магнитного поля в присутствии микроволнового поля 35.2 ГГц при температуре 2 К. Пунктирной линией показана расчетная зависимость магнитного тушения туннельного послесвечения.

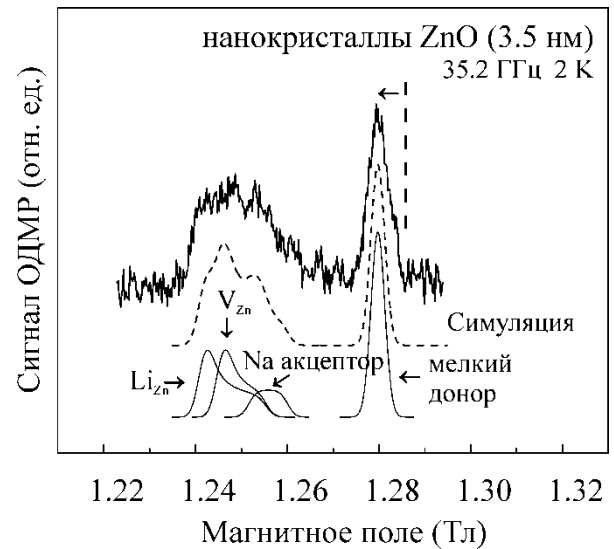


Рис. 2. Сигнал ОДМР на частоте 35.2 ГГц, зарегистрированный при 2 К по послесвечению нанокристаллов ZnO через два часа после прекращения УФ возбуждения. Внизу показаны симулированные спектры ОДМР мелких доноров и трех типов глубоких акцепторов, участвующих в рекомбинации. Вертикальной линией со стрелкой показан сдвиг линии ОДМР мелких доноров относительно объемного кристалла

стику их размеров. ОДМР был зарегистрирован в нанокристаллах ZnO, диспергированных в этиловом спирте. Зарегистрировать обычный ЭПР в такой системе невозможно из-за его недостаточной чувствительности.

**Четвертая глава** посвящена исследованию ионных кристаллов с примесными наноструктурами методами люминесценции, ЭПР и ОДМР. В кристаллах CsBr:Eu, и CsBr:Eu подвергнутых рентгеновскому облучению при низкой температуре (77 К) обнаружено длительное послесвечение, в спектре которого присутствуют широкие полосы, связанные с рекомбинацией в матричном кристалле и узкие полосы излучения наноструктур. Методом ОДМР показано, что широкие полосы в спектрах послесвечения обусловлены рекомбинацией F и  $V_K$  центров, созданных рентгеновским облучением в CsBr. При фотостимуляции электроны высвобождаются из возбужденных F-центров и могут быть либо перезахвачены другими электронными центрами кристаллической решетки, расположенными ближе к дырочным центрам, тем самым увеличивая интенсивность донорно-акцепторной рекомбинации, или захвачены автолокализованными дырками с формированием автолокализованного экситона. Для подтверждения того, что в спектре фотостимулированной люминесценции в ионных кристаллах присутствует полоса излучения автолокализованных экситонов, в диссертации представлены результаты исследования кристаллов типа флюорита методом ОДМР, регистрируемого по фотостимулированной люминесценции. Спектр ОДМР автолокализованных экситонов имеет характерную разрешенную структуру.

На Рис. 4 представлен спектр ОДМР, зарегистрированный по послесвечению кристалла CsBr:Eu. На том же рисунке приводятся симулированные сигналы ОДМР F - центров и  $V_K$  - центров для ориентации кристалла  $[100] \parallel B$  с использованием известных параметров спектров ЭПР для F - центров и  $V_K$  - центров в кристалле CsBr [14,15]. Видно, что си-

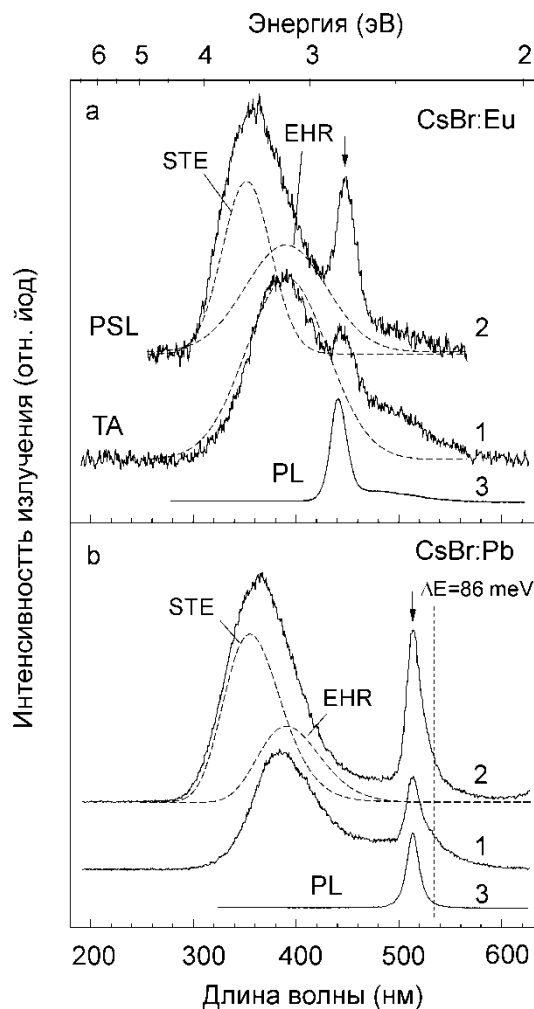


Рис. 3. Спектры фотолюминесценции (PL), туннельного послесвечения (ТА) и фотостимулированной люминесценции (PSL) в CsBr:Eu и CsBr:Pb, зарегистрированные при 77 К после рентгеновского облучения при 77 К.

мулированные спектры близки к экспериментально наблюдаемым. Аналогичные спектры наблюдаются в кристалле CsBr:Pb. Регистрация сигналов ЭПР рекомбинирующих в матрице F - и  $V_K$  - центров по интенсивности излучения нанокристаллов, встроенных в решетку матрицы, однозначно свидетельствует о том, что это излучение возбуждается рекомбинационными процессами в матрице.

На Рис. 5 показана зависимость сигнала МЦД F-центров в кристалле CsBr:Eu от магнитного поля в присутствии постоянного СВЧ излучения на частоте 35 ГГц, зарегистрированная на длине волны 650 нм. Наряду с линией ОДМР F-центров в спектре присутствуют сигналы ЭПР  $Eu^{2+}$ . Факт наблюдения запрещенных переходов  $\Delta M_S = \pm 2, \pm 3, \pm 4$   $Eu^{2+}$  подтверждает, что наблюдаемые сигналы принадлежат изолированным центрам  $Eu^{2+}$ .

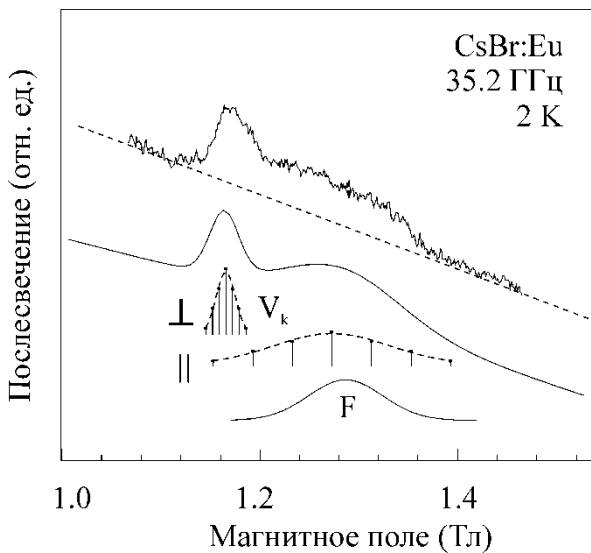


Рис. 4. Сигнал ОДМР на частоте 35 ГГц при 2 К, зарегистрированный по туннельному послесвечению кристалла CsBr:Eu. Ниже показаны симулированные спектры ОДМР F-центров и  $V_K$ -центров в CsBr для ориентации кристалла в магнитном поле  $B \parallel [100]$ .

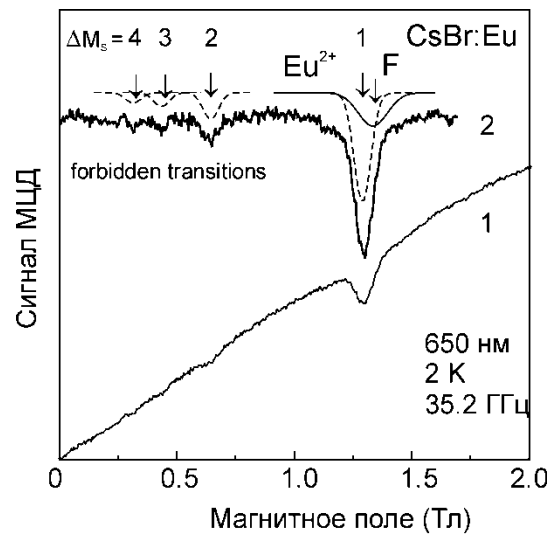


Рис. 5. 35.2 ГГц ОДМР, зарегистрированный при 2 К по МЦД F-центров (длина волны 650 нм) в кристалле CsBr:Eu после рентгеновского облучения при комнатной температуре. В верхней части показаны симулированные сигналы ОДМР  $Eu^{2+}$  и F-центров ( $g = 1.958$ ).

Наблюдение ЭПР  $Eu^{2+}$  в кристалле CsBr:Eu при регистрации МЦД в поглощении F-центров, возможное благодаря эффектам кросс-релаксации, говорит о том, что навеленные рентгеновским облучением F-центры и ионы  $Eu^{2+}$  пространственно коррелированы. Важным является тот факт, что возможность регистрации ЭПР  $Eu^{2+}$  по МЦД F-центров не зависит от того, были ли кристаллы закалены. Таким образом, пространственно скоррелированные электронные и дырочные центры рекомбинируют вблизи изолированного иона  $Eu^{2+}$ . Как следует из ЭПР исследований, концентрация изолирован-

ных ионов  $\text{Eu}^{2+}$  существенно увеличивается в результате закаливания. Поскольку фото-стимулированная люминесценция возбуждается в нанокластерах, связанных с  $\text{Eu}$ , то должен существовать механизм передачи энергии от индивидуальных ионов  $\text{Eu}^{2+}$  к нанокластерам.

В **пятой главе** представлены результаты исследования двух типов наноструктур на основе полумагнитных полупроводников  $\text{A}_2\text{B}_6$ : квантовых точек и субмонослойных квантовых ям  $\text{Cd}(\text{Mn})\text{Se}/\text{ZnSe}$ . Внедрение атомов  $\text{Mn}$  в полупроводниковые соединения  $\text{A}_2\text{B}_6$  изменяет их оптические и магнитные свойства из-за наличия обменного взаимодействия магнитного момента  $3d^5$  электронов локализованного  $\text{Mn}^{2+}$  и электронами  $sp^3$  связи. На вставке Рис. 6 показаны спектры фотолюминесценции экситонов в квантовых точках  $\text{Cd}(\text{Mn})\text{Se}/\text{ZnSe}$  в нулевом магнитном поле и в поле 2 Тл зарегистрированные в геометрии Фарадея при температуре 2 К. В магнитном поле происходит смещение полосы экситонной люминесценции в сторону меньших энергий из-за эффекта гигантского спинового расщепления зон [16]. Увеличение ее интенсивности было объяснено спин-зависимой Оже рекомбинацией экситонов с одновременным возбуждением иона  $\text{Mn}$  из основного состояния в нижнее возбужденное [17]. Под действием СВЧ излучения с частотой 35.2 ГГц наблюдается ослабление экситонной люминесценции.

Нами была обнаружена анизотропия спектров ОДМР ионов марганца в квантовых точках и субмонослойных квантовых ямах  $\text{CdMnSe}/\text{ZnSe}$ . На Рис. 6. показаны спектры ОДМР зарегистрированные по изменению интенсивности экситонной

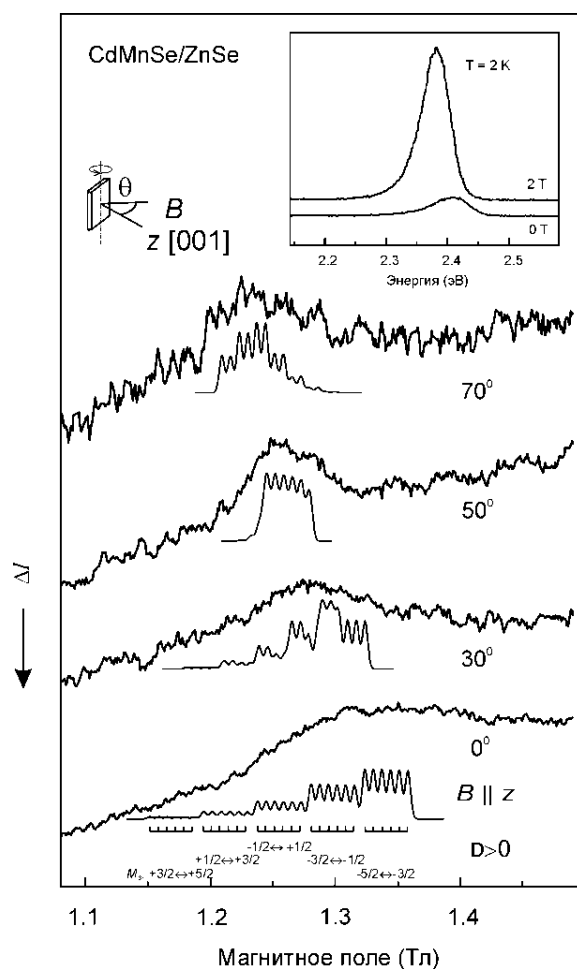


Рис. 6. Спектры люминесценции квантовых точек  $\text{CdMnSe}/\text{ZnSe}$  при  $B = 0$  и  $B = 2$  Т (вставка). Спектры ОДМР (35.2 ГГц), зарегистрированные по интенсивности люминесценции при различных ориентациях магнитного поля и спектры ЭПР  $\text{Mn}^{2+}$ , смоделированные с учетом фактора Больцмана.  $T = 2$  К

люминесценции квантовых точек при различных ориентациях магнитного поля относительно оси роста [001].  $g$ -фактор ионов  $Mn^{2+}$  изотропен и не может быть причиной столь явной анизотропии сигнала ОДМР.

Была предложена модель, объясняющая анизотропию спектров ОДМР наличием тонкой структуры с аксиальной симметрией. Согласно этой модели из-за значительного фактора Больцмана при 2 К и полях, соответствующих частоте 35 ГГц преимущественно населены нижние магнитные подуровни  $M_s = -\frac{5}{2}, -\frac{3}{2}$ , и в спектре ОДМР доминируют переходы  $M_s = -\frac{5}{2} \leftrightarrow M_s = -\frac{3}{2}$  и  $M_s = -\frac{3}{2} \leftrightarrow M_s = -\frac{1}{2}$ , как это показано на рис. 6, на котором приведены спектры, рассчитанные с помощью программы R-spectr [18] с учетом фактора Больцмана с параметром тонкой структуры  $D \approx 200 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ . Для субмонослойных квантовых ям  $D \approx 50 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ . Сделан вывод, что тонкая структура  $Mn^{2+}$  в квантовых точках и квантовых ямах Cd(Mn)Se/ZnSe обусловлена пониженной размерностью этих структур.

В субмонослойных квантовых ямах Cd(Mn)Se/ZnSe при ЭПР ионов  $Mn^{2+}$  наблюдалось резкое снижение интенсивности экситонной люминесценции с одновременным увеличением интенсивности фотолюминесценции, связанной с внутрицентровыми  ${}^4T_1 \leftrightarrow {}^6A$  переходами  $Mn^{2+}$ . Это свидетельствует о существовании спин-зависимого переноса энергии от экситона к ионам  $Mn^{2+}$ .

В **заклЮчении** представлены основные результаты диссертационной работы:

1. Впервые обнаружено длительное послесвечение в возбужденных светом квантовых точках ZnO, обусловленное спин-зависимой туннельной рекомбинацией электронных и дырочных центров (мелких доноров и глубоких акцепторов). Наблюдалось значительное увеличение интенсивности послесвечения при изменении ориентации спинов рекомбинирующих центров в условиях электронного парамагнитного резонанса, позволившее произвести их идентификацию. Показано, что в спектрах фотолюминесценции нанокристаллов ZnO доминирует излучение обменно-связанных донорно-акцепторных пар.
2. Предложен способ оценки размеров нанокристаллов по спектрам ОДМР, зарегистрированным по послесвечению. Продемонстрирована возможность регистрации ОДМР в системах диспергированных нанокристаллах ZnO, что было невозможно сделать традиционным методом. Данный метод является весьма перспективным для изучения материалов и структур для фотовольтаики, в которых коллоидные нанок-

ристаллы ZnO применяются в сочетании с полимерными органическими соединениями.

3. Рекомбинационные процессы, приводящие к туннельному послесвечению и фотостимулированной люминесценции в системах, перспективных в качестве рентгеновских запоминающих фосфоров, были изучены методами люминесценции, ЭПР и ОДМР. Рекомбинирующие центры были идентифицированы методом ОДМР, регистрируемого по туннельному послесвечению, фотостимулированной люминесценции, в том числе по люминесценции наночастиц. Данные системы представляют собой примесные ионные кристаллы, в которых могут образовываться самоорганизованные наноструктуры.
4. В кристаллах CsBr:Eu и CsBr:Pb, подвергнутых рентгеновскому облучению, был обнаружен, направленный перенос энергии спин-зависимой рекомбинации электронно-дырочных пар и автолокализованных экситонов в объемном ионном кристалле (матрице) к внедренным в матрицу в результате самоорганизованного роста низкоразмерным структурам, т.е. нанокристаллам CsPbBr<sub>3</sub> в кристалле CsBr:Pb и нанокластерам европия в системе CsBr:Eu. Сделано предположение о существовании механизма передачи энергии от индивидуальных ионов Eu<sup>2+</sup> к нанокластерам Eu..
5. В самоорганизованных квантовых точках Cd(Mn)Se/ZnSe ЭПР и в субмонослойных квантовых ямах Cd(Mn)Se/ZnSe методом ОДМР обнаружена тонкая структура изолированных ионов Mn<sup>2+</sup>, возникающая вследствие пониженной размерности системы.
6. В субмонослойных квантовых ямах Cd(Mn)Se/ZnSe ЭПР марганца регистрировался как по экситонной люминесценции квантовой ямы, так и по внутрицентральной люминесценции марганца. Был обнаружен спин-зависимый перенос энергии возбуждения от экситона к ионам Mn<sup>2+</sup>.

### СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. П. Г. Баранов, Н. Г. Романов, А. Г. Бадалян, Д. О. Толмачев, В. Л. Преображенский. *Обнаружение направленного переноса энергии электронно-дырочной рекомбинации от ионной кристаллической матрицы к самоорганизованным нанокристаллам.* // Письма в ЖЭТФ, 2005, т. 82, вып. 11, с. 822-826
2. Баранов П.Г., Романов Н.Г., Толмачев Д.О., Мелло Донега Ц., Маеринк А., Орлинский С.Б., Шмидт Я. *Гигантское изменение интенсивности туннельного послесвечения в возбужденных квантовых точках ZnO, индуцированное переориентацией*



- спинов электронно-дырочных пар в статическом и микроволновом магнитных полях. // Письма в ЖЭТФ, 2006, т. 84, вып. 7, с. 474-478
3. N. G. Romanov, A. G. Badalyan, D. O. Tolmachev, V. L. Preobrazhenski and P. G. Baranov, K. Nitsch, K. Polak and J. Rosa. *Recombination processes in systems based on ionic crystals with embedded self-organized nanocrystals.*// International Journal of Nanoscience **6**, №. 5 (2007) p. 311-314
  4. P. G. Baranov, N. G. Romanov, D. O. Tolmachev, R. A. Babunts, B. R. Namozov, Yu. G. Kusrayev, I. V. Sedova, S. V. Sorokin, S. V. Ivanov. *Evidence of  $Mn^{2+}$  fine structure in CdMnSe/ZnSe quantum dots caused by their low dimensionality*// Письма в ЖЭТФ, 2008, т. **88**, вып. 9, с. 724-728
  5. П.Г. Баранов, А.Г. Бадалян, Г.Р. Асатрян, И.В. Ильин, Н.Г. Романов, Р.А. Бабунц, Д.О. Толмачев, А.П. Бундакова, А.А. Солтамова, В.А. Солтамов // Утвержденный отчет по этапу Государственного Контракта № 02.513.12.3031 “Разработка методов высокочастотной радиоспектроскопии в 3 мм диапазоне (94-96 ГГц) с оптически детектируемым сигналом магнитного резонанса (ОДМР), регистрацией электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и разработка устройства для исследования и диагностики наноструктур на молекулярном уровне”, 2008, 65 С.
  6. Р. А. Бабунц, Н. Г. Романов, Д. О. Толмачев, А. Г. Бадалян, В. А. Храпцов, П. Г. Баранов, D. Rauh, V. Dyakonov. *Идентификация рекомбинирующих центров в широкозонных кристаллах и наноструктурах на их основе по спин-зависимому туннельному послесвечению* // Физика твердого тела, 2009, т. **51**, вып.12, с. 2296
  7. N. G. Romanov, D.O. Tolmachev, A. G. Badalyan, R. A. Babunts, P. G. Baranov, V. V. Dyakonov. *Spin-dependent recombination of defects in bulk ZnO crystals and ZnO nanocrystals as studied by optically detected magnetic resonance* //Physica B **404**, p. 4783-4786 (2009).
  8. D. O. Tolmachev, R. A. Babunts, N. G. Romanov, P. G. Baranov, B. R. Namozov, Yu. G. Kusrayev, S. Lee, M. Dobrowolska, and J. K. Furdyna. *Optically detected magnetic resonance in CdMnSe/ZnSe submonolayer quantum wells* // Phys. Status Solidi B **247**, No. 6, p. 1511–1513 (2010)
  9. D O Tolmachev, A G Badalyan, R A Babunts, V A Khramtsov, N G Romanov, P G Baranov and V V Dyakonov. *Recombination processes in systems based on doped ionic crystals with impurity-related nanostructures.*// J. Phys.: Condens. Matter **22** (2010) p. 295306.

10. N.G. Romanov, A.G. Badalyan, D.O. Tolmachev, V.L. Preobrazhenski, P.G. Baranov. *Recombination processes in systems based on ionic crystals with embedded self-organized nanocrystals*. // Proceedings of 13th Int. Symp. Nanostructures: Physics and Technology, St Petersburg, Russia, June 20-25, 2005, p. 22-23
11. Д.О.Толмачев, Н.Г.Романов, П.Г.Баранов, С.Г.Конников. *Исследования спин-зависимых рекомбинационных процессов в системах с квантовыми точками методом оптической регистрации ЭПР по послесвечению* // Тезисы X Международной Научной Молодежной Школы «Актуальные проблемы магнитного резонанса и его применений», Казань, 31 октября — 3 ноября 2006 г., с. 101-104
12. N. G. Romanov, P. G. Baranov, D. O. Tolmachev, C. de Mello Donegá, A. Meijerink, S. B. Orlinskii, and J. Schmidt. *ODMR investigation of tunneling recombination processes in ZnO nanocrystals* // Proceedings of 15th Int. Symp. "Nanostructures: Physics and Technology" Novosibirsk, Russia, June 25-29, 2007, p. 265-266
13. Д.О. Толмачев, Н.Г. Романов, С. Г. Конников, П.Г. Баранов. *Регистрация магнитного резонанса по туннельному послесвечению нанокристаллов ZnO* // Тезисы VIII Российской конференции по физике полупроводников, “Полупроводники-2007”, г.Екатеринбург, 30 сентября – 5 октября 2007, с. 319
14. P.G. Baranov, D.O. Tolmachev, N.G. Romanov, D. Rauh, V. Lorrman, V. Dyakonov, S.B. Orlinskii, J. Schmidt. *Radiospectroscopy of Al doped ZnO nanocrystals* // Proceedings of Magnetic Resonance Conference “Euromar-2008” St. Petersburg, Russia July 6-11, 2008, p. 22
15. N.G. Romanov, D.O. Tolmachev, A.G. Badalyan, R.A. Babunts, P.G. Baranov. *Optically detected magnetic resonance in systems with semiconductor nanocrystals*. // Proceedings of Magnetic Resonance Conference “Euromar-2008” St. Petersburg, Russia July 6-11, 2008, p. 201
16. N.G. Romanov, D.O. Tolmachev, P.G. Baranov, R.A. Babunts, B.R. Namozov, Yu.G. Kusrayev, I.V. Sedova, S.V. Sorokin, and S.V. Ivanov. *Evidence of  $Mn^{2+}$  fine structure in CdMnSe/ZnSe quantum dots caused by their low dimensionality* // Proceedings of 16th Int. Symp. "Nanostructures: Physics and Technology" Vladivostok, Russia, July 15-19, 2008, p. 191-192
17. N.G. Romanov, D. O. Tolmachev, P. G. Baranov, R. A. Babunts, B.R. Namozov, Yu.G. Kusrayev and J. K. Furdyna. *Spin-dependent phenomena in CdMnSe/ZnSe nanostructures as studied by optically detected magnetic resonance* // Proceedings of 17th Int. Symp. "Nanostructures: Physics and Technology". Minsk, Belarus, June 22–26, 2009, p. 314-315

18. D. O. Tolmachev, N.G. Romanov, P. G. Baranov, R. A. Babunts. *Evidence of Mn<sup>2+</sup> fine structure in CdMnSe/ZnSe quantum dots and quantum wells*. // Proceedings of XII International Young Scientists School «Actual problems of Magnetic Resonance and its Applications», Kazan, Russia, 5 – 9 October 2009, p. 95-98

### СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 А. Абрагам, Б. Блини. *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов*. Мир, Москва, 1973.
- 2 Дж. Вертц, Дж. Болтон. *Теория и практические приложения метода ЭПР*. Мир, Москва, 1975.
- 3 V.C.Cavenett. *Adv. Phys.*, 4 (1981), 475-538.
- 4 P. G. Baranov, N. G. Romanov. *Appl. Magn. Reson.*, 21 (2001), 165-193. and references therein.
- 5 G. N. Panin, T. W. Kang, A. N. Aleshin, A. N. Baranov, Y.-J. Oh and I. A. Khotina. *Appl. Phys. Lett.*, 86 (2005), 113114.
- 6 W. J. E. Beek, M. M. Wienk and R. A. J. Janssen. *Adv. Funct. Mater.*, 16 (2006).
- 7 S. B. Orlinskii, J. Schmidt, P.G. Baranov, D.M. Hofmann, C. de Mello Donega, and A. Meijerink. *Phys. Rev. Lett.*, 92 (2004), 047603.
- 8 S. B. Orlinskii, J. Schmidt, E.J.J. Groenen, P.G. Baranov, C. de Mello Donega, and A. Meijerink. *Phys. Rev. Lett.*, 94 (2005), 097602.
- 9 S. B. Orlinskii, H. Blok, J. Schmidt, P.G. Baranov, C. de Donega, and A. Meijerink. *Phys. Rev. B*, 74 (2006), 045204.
- 10 Sweizer, S. *Phys. stat. sol. (a)*, 187 (2001), 335.
- 11 P. Hackenschmied, G. Schierning, M. Batentschuk, A. Winnacker. *J. Appl. Phys.*, 93 (2003), 5109.
- 12 Furdyna, J. K. *J. Appl. Phys.*, 64 (1988), R29.
- 13 A. V. Komarov, S. M. Ryabchenko, O. V. Terletskii, I. I.Zheru, and R. D. Ivanchuk. *Sov.Phys. JETP*, 46 (1977), 318.
- 14 Y. Urda, T. Fujita, Y. Kazumata. *J. Phys. Soc. Japan*, 46 (1979), 889.
- 15 П.Г. Баранов, Ю.П. Вещунов, Н.Г. Романов. *ФТТ*, 20 (1978), 2622.
- 16 Yu. G. Kusrayev, B. R. Namozov, I. V. Sedova, and S. V. Ivanov. *Phys. Rev. B*, 76 (2007), 153307.
- 17 A. V. Chernenko, P. S. Dorozhkin, V. D. Kulakovskii, A. S. Brichkin, S. V. Ivanov, and A. A. Toropov. *Phys. Rev. B*, 72 (2005), 045302.
- 18 Грачев, В.Г. *ЖЭТФ*, 65 (1987), 1029.