

Кристаллы KCl с примесью серебра: от точечных дефектов к ориентированным микрокристаллам AgCl в кристаллической матрице

© П.Г. Баранов, Н.Г. Романов, В.А. Храмцов, А.Г. Бадалян, Р.А. Бабунц

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Nikolai.Romanov@pop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 27 апреля 2000 г.)

В кристаллах KCl, выращенных с примесью 2–3 mol.% серебра, методом оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР) впервые однозначно доказано образование кристаллов AgCl, внедренных в решетку KCl и сохраняющих ориентацию матрицы. Получены спектры ОДМР автолокализованных дырок, мелких электронных центров и автолокализованных экситонов, типичные для кристаллов AgCl, а также ряд спектров ОДМР, существенно отличающихся от них. Изменения в спектрах ОДМР, наблюдаемые в образцах, выколотых из разных частей кристалла KCl:AgCl, связаны, вероятно, с изменением размеров внедренных кристаллов AgCl от достаточно больших микрокристаллов до нанокристаллов.

Работа была частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 00-02-16950) и программой "Физика твердотельных наноструктур" (грант № 99-3012).

В настоящее время широкое распространение получило исследование твердотельных систем пониженной размерности. Создание одиночных и периодически повторяющихся потенциальных ям путем комбинации материалов, имеющих различные энергии запрещенной зоны и пространственные размеры, ограничивающие движение электронов и дырок, позволило получить новые твердотельные структуры с уникальными оптическими и электронными свойствами. Особый интерес для развития физики низкоразмерных структур и создания новых материалов представляют полупроводниковые нанокристаллы, внедренные в твердотельные матрицы (обычно стекла или органические материалы). В последние годы был создан целый ряд таких систем с использованием различных материалов и технологий (см., например, [1] и ссылки в этой работе).

Недавно появились сообщения об образовании нанокристаллов галогенидов серебра в щелочно-галоидных кристаллических матрицах [2,3], в частности AgCl в KCl, в процессе выращивания щелочно-галоидных кристаллов с большой (порядка 1–3 mol.%) концентрацией примесного серебра. Энергия запрещенной зоны AgCl, равная 3.237 eV [4], намного меньше, чем для KCl (≈ 8.7 eV), поэтому нанокристаллы AgCl могут рассматриваться как система квантовых точек. Галогениды серебра занимают промежуточное положение между ионными и полупроводниковыми кристаллами и обладают уникальными свойствами, способствующими их широкому применению в фотографии [4].

Структура, процессы образования и рекомбинации точечных дефектов в щелочно-галоидных кристаллах с примесью серебра широко исследовались методами оптической спектроскопии и магнитного резонанса и являются в настоящее время хорошо изученными. Известно, что при введении незначительной концентрации

серебра в них присутствуют как одиночные примесные ионы Ag^+ , так и пары таких ионов. Под действием УФ или рентгеновского излучения в таких кристаллах образуется целый ряд связанных с серебром дефектов: нейтральные атомы серебра в катионном и анионном положении в решетке, ионы Ag^- в анионном положении, ионы Ag^{2+} , атомы серебра с расположенной рядом анионной вакансией (лазерно-активные A_F -центры), парные дефекты Ag_2^+ [5,6]. Поэтому исследование свойств кластеров серебра, образующихся в KCl при увеличении концентрации примеси, представляют особый интерес.

Важно также отметить, что имеется обширная информация об объемных кристаллах AgCl. Под действием УФ света электроны из валентной зоны возбуждаются в зону проводимости. Оставшаяся в валентной зоне дырка может самозахватиться, образуя Ag^{2+} -автолокализованную дырку (self-trapped hole (STH)). Свободные электроны могут быть захвачены с образованием мелких электронных центров (shallow electron (SE) centers). Захват электрона автолокализованной дыркой приводит к образованию автолокализованного экситона (self-trapped exciton (STE)), в котором электрон находится на очень делокализованной $1s$ -орбитали. Структура STH, STE и мелких электронных центров детально изучены методами оптического детектирования и импульсными методами ЭПР и двойного электронно-ядерного резонанса [7–9]. Было показано, что STE состоит из сильно делокализованного электрона (боровский радиус $15.1 \pm 0.6 \text{ \AA}$), захваченного сильно локализованной STH [8]. Было определено пространственное распределение волновой функции мелкого электронного центра, который, как полагают, играет важную роль в процессе образования скрытого изображения. Предложенная модель центра предполагает, что электрон слабо связан двумя близкими ионами серебра, расположенными

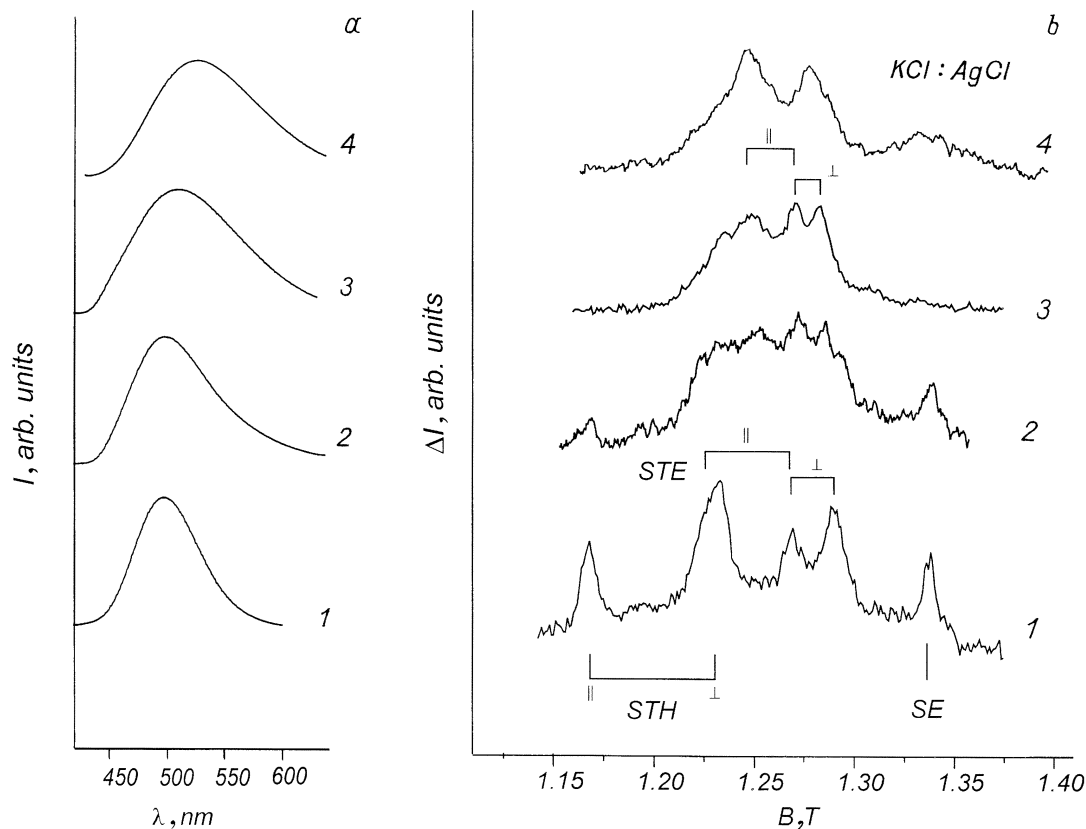


Рис. 1. Спектры люминесценции (а) и ОДМР (b) в четырех образцах (1–4), выколотых из разных частей кристалла KCl:Ag (2% AgCl в расплаве), выращенных с градиентом концентрации серебра. Спектры зарегистрированы при $T = 1.6$ К по интенсивности люминесценции при следующих условиях: $T = 1.6$ К; $\nu = 35.2$ GHz; $P = 100$ mW; $f_{\text{mod}} = 80$ Hz; $B \parallel [001]$. В нижней части рисунка b отмечены положения линий ОДМР автолокализованных дырок (STH), мелких электронных центров (SE) и автолокализованных экситонов (STE) в объемных кристаллах AgCl. Для спектра ОДМР 3 показаны сигналы, приписанные в работе [3] STE в нанокристаллах AgCl. Значки || и \perp относятся к центрам, оси которых ориентированы параллельно и перпендикулярно магнитному полю B соответственно.

ми в катионном узле решетки AgCl (split-interstitial silver pair). Волновая функция этого центра является очень диффузной [9]. Вследствие эффекта Яна–Теллера STH (Ag^{2+} -центры) имеют тетрагональную симметрию с осью, направленной вдоль одной из кристаллических осей типа $\langle 100 \rangle$. Существование в объемном AgCl как сильно локализованных (STH), так и делокализованных (STE, SE) центров с известным пространственным распределением волновой функции, а также наличие эффекта Яна–Теллера, делает исследования размерных эффектов в наноструктурах на основе AgCl весьма перспективными.

В настоящей работе исследован оптически детектируемый магнитный резонанс (ОДМР) автолокализованных дырок, мелких электронных центров и автолокализованных экситонов в микро- и нанокристаллах AgCl в KCl:Ag с градиентом концентрации серебра.

Кристаллы KCl:AgCl выращивались по методу Стокбаргера. Концентрация серебра в расплаве составляла 1–3 mol.%. ОДМР на частоте 35 GHz регистрировался при температуре 1.6 К по люминесценции, возбу-

ждаемой УФ светом дуговой дейтериевой или ртутной лампы с соответствующими светофильтрами. Люминесценция анализировалась с использованием монохроматора или набора светофильтров. Поступающая в резонатор ОДМР-спектрометра микроволновая мощность модулировалась на частоте 80–10 000 Hz, и с помощью синхронного детектора регистрировались вызванные СВЧ-полем изменения интенсивности люминесценции. Образцы размером $2 \times 2 \times 4$ mm выкалывались из различных частей выращенного кристалла. В отличие от галогенидов серебра щелочно-галогидные кристаллы типа NaCl легко колются по плоскостям $\{100\}$, что облегчает ориентацию образцов. Для сравнения спектры ОДМР регистрировались также в объемных кристаллах AgCl. Спектры ЭПР исследовались в области температур 4–300 К в X-диапазоне (9.3 GHz) с использованием серийного спектрометра фирмы JEOL.

На рис. 1 показаны спектры люминесценции (а) и зарегистрированные по этой люминесценции спектры ОДМР (b) в четырех образцах (1–4), выколотых из разных областей кристалла KCl:AgCl (2 mol.% AgCl в

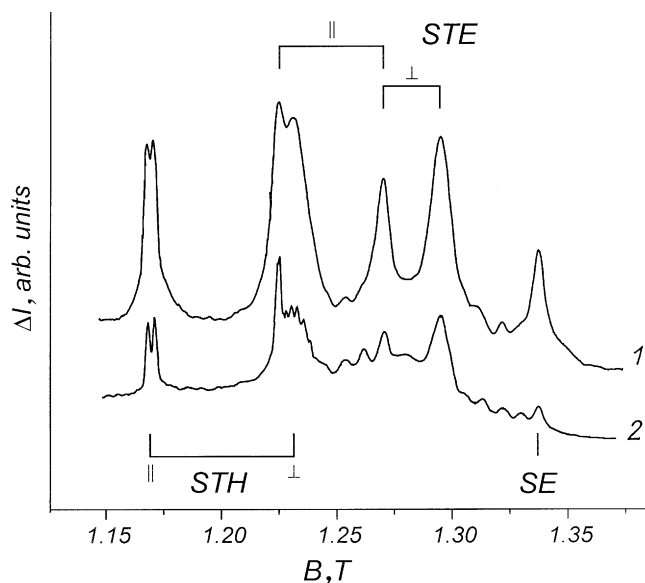


Рис. 2. 1 — спектр ОДМР в объемном кристалле AgCl, зарегистрированный по интенсивности люминесценции при тех же условиях, что и спектры ОДМР в KCl:AgCl, приведенные на рис. 1; 2 — спектр ОДМР при пониженной СВЧ мощности (−10 dB). Отмечены сигналы ОДМР STH, SE и STE. Значки || и ⊥ относятся к центрам, оси которых ориентированы параллельно и перпендикулярно магнитному полю соответственно. $T = 1.6$ K; $\nu = 35.2$ GHz; $f_{\text{mod}} = 80$ Hz; $B \parallel [001]$.

расплаве). Люминесценция возбуждалась светом дейтериевой лампы, прошедшим через светофильтр УФС-1 (250–400 nm). Спектры ОДМР регистрировались по изменению интенсивности люминесценции в области 440–600 nm при ориентации оси кристаллов [001] параллельно магнитному полю B и модуляции СВЧ-мощности (100 mW) на частоте 80 Hz. Как видно из рисунка, для разных образцов наблюдаются существенные изменения как в спектрах люминесценции (уширение и сдвиг полосы люминесценции в красную область), так и в спектрах ОДМР.

Для сравнения на рис. 2 приведены спектры ОДМР, зарегистрированные в объемном кристалле AgCl при тех же условиях (спектр 1) и при меньшей СВЧ мощности (спектр 2). Повышенная СВЧ-мощность использовалась при регистрации ОДМР в KCl:AgCl для увеличения чувствительности. На рисунке отмечены сигналы ОДМР, принадлежащие STH, SE и STE. Поскольку тетрагональная ось STH и STE направлена вдоль одной из кристаллических осей $\langle 100 \rangle$, существуют три вида центров. Значками || и ⊥ обозначены линии ОДМР центров с осями ян-теллеровского искажения, параллельными и перпендикулярными магнитному полю B соответственно. Параметры этих спектров ОДМР совпадают с хорошо известными по многочисленным публикациям (см., например, [7] и ссылки в этой работе).

Спектр ОДМР образца 1 на рис. 1, *b* полностью соответствует ОДМР, наблюдаемому в объемных кристаллах

AgCl (кривая 1 на рис. 2). Он имеет ту же угловую зависимость и характеризуется теми же параметрами: $g_{\parallel} = 2.14$, $g_{\perp} = 2.04$ для STH; $g = 1.88$ для SE и $D = -730$ MHz для STE. На рис. 1, *b* (кривая 1) отмечено положение линий ОДМР STE, STH и SE. В этом образце, как и в объемном AgCl, наблюдался также так называемый нерезонансный фоновый сигнал (non-resonant background), связанный с СВЧ-нагревом свободных носителей, соответствующий увеличению интенсивности люминесценции и слабо зависящий от магнитного поля. Таким образом, можно с уверенностью утверждать, что в кристаллах KCl образуются достаточно большие микрораскаты AgCl, сохраняющие свойства объемного материала и ориентацию кристалла-матрицы.

В спектре ОДМР образца 3 присутствуют линии, соответствующие сигналам ОДМР, которые в работе [3] были приписаны триплетным STE в нанокристаллах AgCl. Эти линии обозначены на рисунке для двух ориентаций тетрагональной оси центров. Угловые зависимости ОДМР при вращении образца в плоскостях (100) и (110) свидетельствуют об аксиальной симметрии с осью типа $\langle 100 \rangle$ и могут быть описаны триплетным спин-гамильтонианом с параметрами ($g_{\parallel} = 1.99$, $g_{\perp} = 1.96$, $|D| = 335$ MHz), существенно отличными от параметров STE в объемном AgCl. В этом образце при ориентации [111] || B нам удалось наблюдать запрещенные переходы $\Delta m = \pm 2$, которые подтверждают триплетную природу спектров. Нерезонансный фоновый сигнал в этом образце практически отсутствовал. Спектр ОДМР образца 2, выколотого из промежуточной области исходного кристалла, является суперпозицией спектров 1 и 3 (кривая 2 на рис. 1, *b*). В образце 3, кроме отмеченных линий ОДМР, при регистрации спектров по люминесценции в области длин волн 540–600 nm наблюдались дополнительные анизотропные сигналы ОДМР, подобные спектру ОДМР образца 4 (кривая 4 на рис. 1, *b*). Этот спектр ОДМР характеризуется аксиальной симметрией с осью $\langle 100 \rangle$ и имеет максимум спектральной зависимости при 540 nm.

Спектры ОДМР, зарегистрированные в образце 2 со спектральным разрешением, приведены на рис. 3. На вставке показан спектр люминесценции и отмечены длины волн, на которых записывался ОДМР. При увеличении длины волны регистрации люминесценции от 490 до 540 nm пропадают типичные для объемного AgCl сигналы STE, STH и SE, что свидетельствует о сложной структуре полосы излучения. Спектры люминесценции и ОДМР в KCl:AgCl изменяются при хранении образцов в темноте при комнатной температуре и в результате термических воздействий. Так, спектр ОДМР образца 3, записанный через два месяца после спектра 3 (рис. 1, *b*), соответствовал приведенному на рис. 1, *b* спектру 4. После закалки этого образца от 550°C до комнатной температуры в спектре ОДМР наблюдалась только широкая бесструктурная линия.

Поскольку STE представляет собой сильно делокализованный электрон, захваченный сильно локализованной STH, обменное расщепление между нижним три-

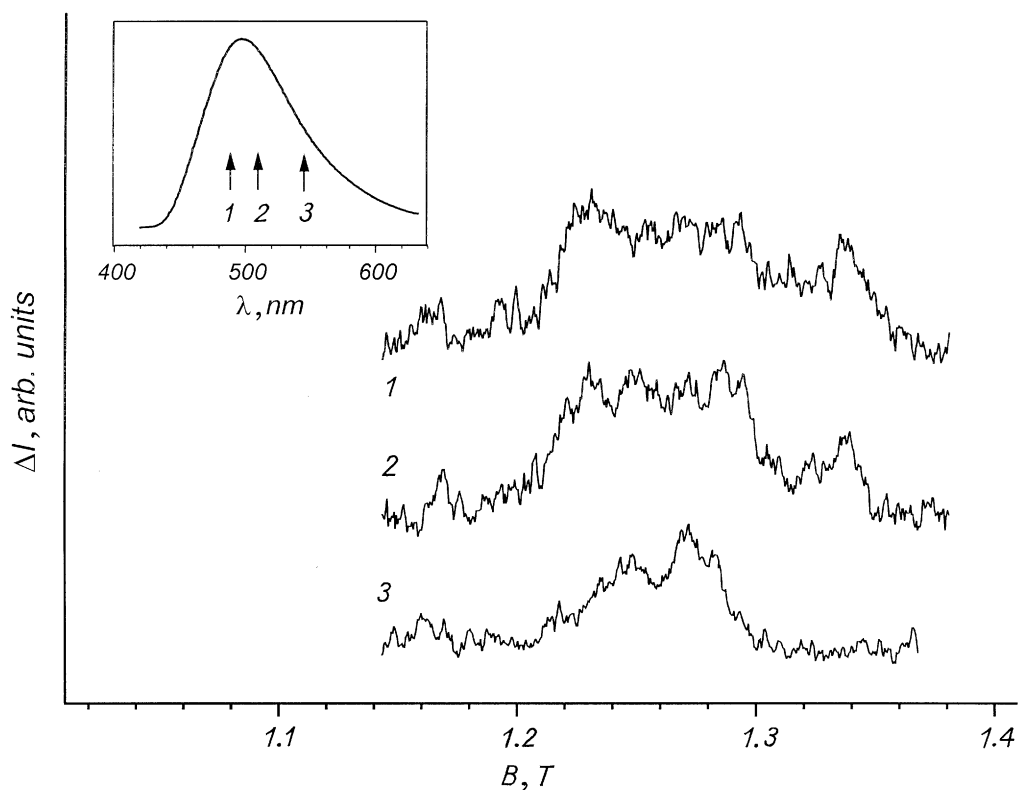


Рис. 3. Спектр люминесценции (вставка) и спектры ОДМР, зарегистрированные в KCl:AgCl (образец 2) со спектральным разрешением на трех длинах волн, отмеченных стрелками (1, 2, 3) на вставке. Условия записи те же, что и для спектров, приведенных на рис. 1.

плетным и верхним синглетным состояниями STE мало. Величина синглет-триплетного расщепления может быть мерой пространственной протяженности волновой функции электрона и, следовательно, дать информацию о размерных эффектах в нанокристаллах. В спектрах ОДМР объемных кристаллов AgCl нам удалось наблюдать многоквантовые переходы с поглощением до семи микроволновых квантов (эффективная частота $7 \times 35 = 245$ GHz), что позволило определить величину синглет-триплетного расщепления STE с высокой точностью: $J = -161.0 \pm 0.1$ GHz [10]. В спектрах ОДМР KCl:AgCl (образец 1) многоквантовые переходы были зарегистрированы только для триплетного состояния STE, синглет-триплетные переходы не наблюдались. Возможно, это связано с увеличением обменного расщепления в микрокристаллах.

В работах [2,3] вывод об образовании фазы AgCl в кристаллах KCl с большой (2–3 mol.%) концентрацией примесного серебра следует из исследования спектров оптического поглощения и люминесценции, а также данных атомно-силовой микроскопии (atomic force microscope), которые не дают такой прямой информации о природе этой фазы, которую способен дать ЭПР. В исследованных в работе [3] образцах KCl:AgCl (2%) средний размер видимых на микрофотографиях включений, приписанных нанокристаллам AgCl, составлял

около 5–10 nm. Полученные в этой работе спектры ОДМР, приписанные нанокристаллам, существенно отличны от спектров объемных кристаллов AgCl. Это наблюдение представляет большой интерес, но не может служить прямым доказательством принадлежности спектров ОДМР кристаллам AgCl. Нельзя исключить того, что в спектрах ОДМР KCl:AgCl могут присутствовать сигналы связанных с серебром точечных дефектов. В настоящей работе впервые удалось наблюдать в кристаллах KCl:AgCl спектры ОДМР SHN, SE и STE, которые можно рассматривать как "отпечаток пальцев" кристаллов AgCl, т.е. образование кристаллов AgCl, внедренных в решетку KCl, действительно однозначно доказано, что подтверждает блестящую идею авторов [2,3]. Изменения в спектрах ОДМР, наблюдаемые в образцах, выколотых из разных частей выращенного кристалла KCl:AgCl, связаны, вероятно, с изменением размеров внедренных кристаллов AgCl от достаточно больших микрокристаллов до нанокристаллов. Выяснение закономерностей таких изменений и их зависимости от размеров кристаллов AgCl и внешних воздействий требует дополнительных исследований и проводится в настоящее время. Следует отметить отсутствие плавного перехода от спектра ОДМР (1) к спектрам (3, 4) (рис. 1), что может указывать на существование некоторого порогового эффекта.

Таким образом, исследование ОДМР кристаллов $\text{KCl}:\text{AgCl}$, выращенных с градиентом концентрации серебра, показало наличие примесных кластеров серебра разных размеров: от точечных дефектов в виде отдельных ионов и пар ионов серебра до микрокристаллов, сохраняющих основные свойства объемного AgCl и имеющих ту же ориентацию, что и кристалл-матрица. В промежуточной области концентраций наблюдались, по-видимому, нанокристаллы AgCl , которые можно рассматривать как самоорганизованные квантовые точки (self-organized quantum dots). Система $\text{KCl}:\text{AgCl}$ представляет уникальную возможность исследовать ориентированные микро- и нанокристаллы в прозрачной кристаллической матрице. Важно, что свойства объемных материалов AgCl и $\text{KCl}:\text{Ag}$ хорошо изучены, а для исследования может быть применен такой эффективный метод как ОДМР. В объемном AgCl имеются как весьма диффузные объекты, STE и SE, так и сильно локализованные ян-теллеровские центры (STH). Это делает изучение размерных эффектов в микро- и нанокристаллах AgCl особенно перспективным.

Список литературы

- [1] U. Woggon. In: Springer tracks in modern physics. Vol. 136 (1997). 251 p.
- [2] H. Stolz, H. Vogelsang, W. von der Osten. Handbook of Optical Properties: Optics of Small Particles, Interfaces, and Surfaces. Vol. II. CRC Press, Boca Raton, FL (1997). P. 31.
- [3] H. Vogelsang, O. Husberg, U. Köhler, W. von der Osten, A.P. Marchetti. Phys. Rev. **B61**, 1847 (2000).
- [4] H. Kanzaki. Photographic Science and Engineering **24**, 219 (1980).
- [5] N.I. Melnikov, P.G. Baranov, R.A. Zhitnikov. Phys. Stat. Sol. (b) **46**, K73 (1971); *ibid.* **59**, K111 (1973).
- [6] А.Г. Бадалян, П.Г. Баранов, Р.А. Житников. ФТТ **19**, 1847 (1977); *ibid.* С. 3575.
- [7] O.G. Poluektov, M.C.J.M. Donckers, P.G. Baranov, J. Schmidt. Phys. Rev. **B47**, 16, 10 226 (1993).
- [8] M.T. Bennebroek, A. Arnold, O.G. Poluektov, P.G. Baranov, J. Schmidt. Phys. Rev. **B53**, 15 607 (1996).
- [9] M.T. Bennebroek, A. Arnold, O.G. Poluektov, P.G. Baranov, J. Schmidt. Phys. Rev. **B54**, 16, 11 276 (1996).
- [10] N.G. Romanov, P.G. Baranov. Semicond. Sci. Technol. **9**, 1080 (1994).