

Свободные и связанные состояния экситонов в перколяционном кластере квантовых точек ZnSe в диэлектрической матрице

Н.В. Бондарь, М.С. Бродин

Институт физики НАН Украины, пр. Науки, 46, г. Киев, 03028, Украина

E-mail: jbond@iop.kiev.ua

Статья поступила в редакцию 20 сентября 2010 г., после переработки 13 апреля 2011 г.

Получены результаты исследований двухфазной системы (боросиликатное стекло с квантовыми точками ZnSe), которые позволили объяснить особенности механизма образования фазового перколяционного перехода экситонов в массиве квантовых точек при критической их концентрации и размере, а также вклад, вносимый в этот переход диэлектрическим рассогласованием ZnSe и матрицы. На примере данной двухфазной системы впервые обнаружены, кроме свободных (подвижных), связанные (неподвижные) состояния экситонов в таком сложном фрактальном объекте, как перколяционный кластер квантовых точек. Такие связанные (неподвижные) состояния напоминают экситоны второго типа в сверхрешетках или примесные состояния в объемных полупроводниках. Показано, что поляризация границы раздела двухфазной системы является основным источником этих неподвижных состояний, энергия которых сложным образом зависит от радиуса квантовых точек и среднего расстояния между ними в перколяционном кластере.

Отримано результати досліджень двофазної системи (боросилікатне скло з квантовими точками ZnSe), які дозволили пояснити особливості механізму утворення фазового переходу перколювання екситонів в масиві квантових точок при критичній їх концентрації та розмірі, а також вклад, що вноситься в цей перехід діелектричним розузгодженням ZnSe і матриці. На прикладі цієї двофазної системи уперше виявлено, окрім вільних (рухливих), зв'язані (нерухомі) стани екситонів в такому складному фрактальному об'єкті, як перколяційний кластер квантових точок. Такі пов'язані (нерухомі) стани нагадують екситони другого типу в надгратках або домішкові стани в об'ємних напівпровідниках. Показано, що поляризація межі розділу двофазної системи є основним джерелом цих нерухомих станів, енергія яких складним чином залежить від радіуса квантових точок і середньої відстані між ними в перколяційному кластері.

PACS: 78.67.Hc Квантовые точки;
78.55.Et Полупроводники II–VI групп.

Ключевые слова: перколяция, квантовые точки, ZnSe, экситоны.

1. Введение

Оптические свойства наноструктур, представляющих собой диэлектрическую матрицу (стекло, полимер, жидкость) с квантовыми точками (КТ) полупроводника, распределенными случайно по ее объему, зависят, в первую очередь, от размеров последних, их плотности и величины диэлектрического рассогласования (ДР) между материалами КТ и матрицы [1–6]. С увеличением концентрации полупроводника в матрице плотность и размер КТ растут одновременно, но первая величина имеет свой предел, выше которого между КТ возника-

ет взаимодействие, приводящее к делокализации носителей и появлению фазового перколяционного перехода экситонов. Интерес к его исследованию вызван тем, что, с одной стороны, делокализация носителей (экситонов) в массиве КТ нежелательна, так как, например, для достижения усиления и лазерной генерации в таких системах необходима большая плотность КТ при сохранении квантового эффекта, а с другой, она определяет транспорт носителей на постоянном токе или сопротивление образцов с КТ (толсто пленочные резисторы) [6]. Перколяционный переход экситонов в массивах КТ относится к критическому явлению второго

рода, что вызывает, помимо научного, практический интерес к этому явлению, поэтому требуется изучение механизма перколяции носителей в таких двухфазных системах в зависимости от плотности, размеров КТ и величины ДР. На наш взгляд, эти проблемы недостаточно отражены в текущей литературе, в особенности на уровне эксперимента.

Имеется вполне очевидная аналогия между диэлектрической матрицей (стекло или полимер) с КТ и полупроводником, легированным, скажем, донорной примесью, в запрещенной зоне которого образуются дискретные уровни энергии, превращающиеся в примесную зону с увеличением степени легирования. Однако две особенности отличают структуры с КТ от полупроводников с примесями — это квантово-размерный эффект экситонов и дисперсия КТ по размерам, вызывающая туннелирование экситонов между КТ с разными размерами. Если бы не это обстоятельство, то энергетический спектр носителей в таких системах был бы обусловлен размерным эффектом, а изменение спектра с увеличением плотности КТ можно было бы описать в рамках модели Лифшица [7]. В последней, как известно, основную роль играет отношение радиуса волновой функции в потенциальных ямах к среднему расстоянию между ними, и с уменьшением среднего расстояния возникает гибридизация волновых функций электронов (дырок) и, в конечном итоге, примесная зона [8]. С уменьшением среднего расстояния между КТ также возникает взаимодействие, которое приводит к исчезновению квантово-размерного эффекта экситонов или к их туннелированию между КТ с понижением энергии посредством излучения оптических или акустических фононов. Первое имеет место для КТ *одинаковых*, второе — *разных* размеров. Гибридизация волновой функции экситонов в данном случае происходит так же, как и в полупроводнике с примесями, но образование кластеров из двух и большего числа *одинаковых* КТ приводит к исчезновению квантово-размерного эффекта экситонов, поскольку размер волновой функции последних значительно увеличивается. При сближении такого же количества КТ *разных* размеров экситоны туннелируют на КТ наибольшего размера в этом кластере с наименьшей энергией основного состояния. Поэтому образование перколяционного перехода экситонов в такой системе, на первый взгляд, кажется невозможным. Однако, как впервые было показано нами в работах [4,5], в образцах с КТ ZnSe и CdS происходит делокализация носителей и образование перколяционного кластера при некоторых критических значениях плотности и размера КТ, и основную роль здесь играет ДР материалов матрицы и КТ.

Наличие большого ДР в двухфазной системе приводит к хорошо известной в электростатике поляризации поверхности раздела двух сред, в результате чего образуется внешний поляризационный слой, способный ло-

кализировать носители обоих знаков [1–3]. Это явление особенно важно в КТ II–VI полупроводников с большой величиной диэлектрической постоянной, полученных в стеклах, жидкостях, свободно посаженных на поверхности подложки, или в пористых средах [3]. При $\varepsilon = \varepsilon_1 / \varepsilon_2 > 1$ (< 1), где ε_1 и ε_2 — диэлектрические постоянные КТ и матрицы, может произойти захват носителей в поляризационную яму (диэлектрическую кулоновскую ловушку) на внешней (внутренней) поверхности КТ [1]. Это приводит к делокализации носителей, в результате чего исчезает размерный эффект экситонов и образуется перколяционный переход. При $\varepsilon \sim 1$ потребовалась бы большая концентрация полупроводника для образования такого перехода, что привело бы к исчезновению индивидуальных КТ и образованию их конгломератов. Исследование свойств КТ в зависимости от среды, в которую они помещены, вызывает большой практический интерес, например в бионанотехнологиях, где КТ, используемые в качестве меток, находятся в среде с большей величиной диэлектрической постоянной или в так называемых high-k и low-k диэлектриках, используемых в качестве изолирующих прокладок и накопителей носителей в различных интегральных схемах и блоках памяти.

При исследовании образцов стекол с КТ CdS и ZnSe нами был обнаружен фазовый перколяционный переход экситонов при малой доле объема ($\ll 1$), занимаемого КТ в матрице [4,5], и получены критическая плотность и размер КТ, при которых образуется перколяционный (бесконечный) кластер последних. Использование элементов теории перколяции дало возможность обосновать полученные результаты. В предлагаемой работе, которая служит продолжением предыдущих исследований [4,5], на примере КТ ZnSe в боросиликатном стекле впервые обнаружено существование в перколяционном кластере наряду с подвижными состояниями (свободными экситонами) связанных, напоминающих состояния экситонов на примесях в объемном полупроводнике. Проанализированы особенности образования таких экситонов на границе КТ–матрица, а также оценена энергия связи этих состояний в зависимости от величины ДР и размера КТ.

2. Детали эксперимента

Методика изготовления образцов боросиликатного стекла легированных ZnSe с концентрациями x равными 0,003, 0,03, 0,06, 0,36, 0,6 и 1%, а также результаты спектроскопических исследований были изложены раньше [4,5] и здесь для наших задач использованы некоторые из них. На рис. 1,а показаны кривые поглощения матрицы (1) и низкотемпературной фотолюминесценции (ФЛ) четырех образцов, интенсивность кривых которых нормирована на интенсивность кривой образца с $x = 0,03\%$ (максимальную) [5]. Напомним, что кривые 2, 3 и средняя полоса кривых 4 и 5 сформированы

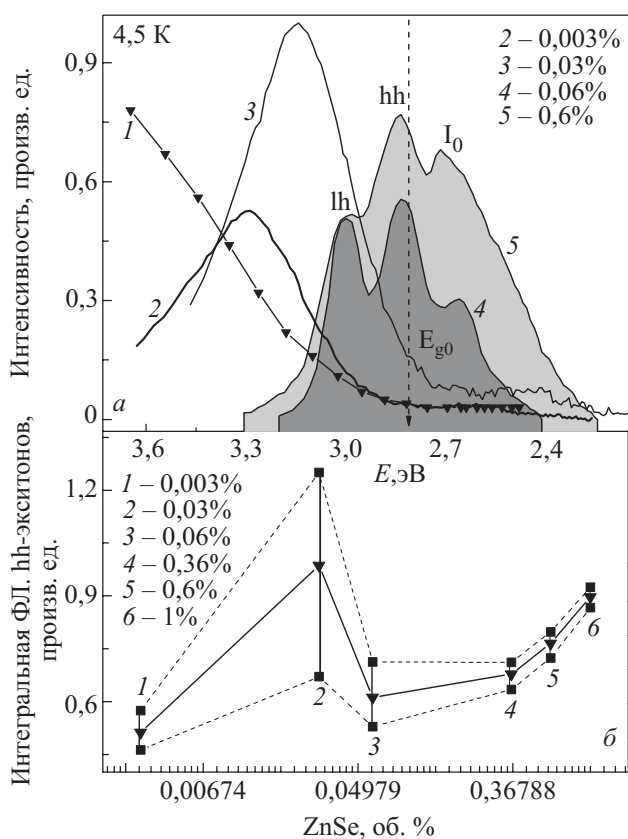


Рис. 1. Спектры поглощения матрицы (I) и фотолюминесценции образцов с различной концентрацией ZnSe, нормированные на интенсивность кривой 3, стрелкой показано $E_{g0} = 2,823$ эВ — край запрещенной зоны объемного ZnSe (a). Зависимость средней интенсивности фотолюминесценции (непрерывная кривая) и ее флуктуации (прерывистые кривые) на каждой группе образцов указанной концентрации ZnSe (b).

рекомбинацией тяжелых (hh) экситонов, а коротковолновая полоса последних — легких (lh) экситонов. В [4,5] было показано, что изменение формы кривой ФЛ образцов с $x > 0,03\%$ вызвано делокализацией экситонов и образованием перколяционного перехода. Делокализация проявляется в резком уменьшении интенсивности экситонной ФЛ в области $0,03\% < x < 0,06\%$, что показано на рис. 1,б, где приведена зависимость средней интегральной интенсивности hh-экситонов от концентрации ZnSe (сплошная линия), а также диапазон ее флуктуации для каждой группы образцов (прерывистые линии).

В [4,5] отмечалось, что делокализация носителей в таких системах может и не привести к перколяции, т.е. расплыванию волновой функции носителей на макроскопическое расстояние. Однако если это происходит, то должно определенным образом проявиться в спектрах поглощения и ФЛ образцов. Первым признаком является смещение спектра поглощения образцов с $x = 0,06\%$ к E_{g0} (не показано на рис. 1, см. [4]), вторым — образование полос свободных hh- и lh-экси-

тонов, как в объемных образцах (причина расщепления одиночной полосы свободных экситонов на hh- и lh-полосы объяснена в [4,5]). Наличие этих полос служит доказательством образования перколяционного кластера экситонов в массиве КТ, в противном случае в спектре ФЛ этих образцов наблюдалась бы только длинноволновая полоса (I_0) с максимумом $E < E_{g0}$. Здесь следует отметить, что обнаружение этой полосы является наиболее важной частью данной работы. Как будет показано ниже, состояния, которые ее формируют, связаны с поверхностью КТ. На рис. 2 показана зависимость величины $\Delta = E_{lh, hh, I_0} - E_{g0}$, где E_{lh, hh, I_0} — максимумы соответствующих полос, от концентрации ZnSe (радиуса R КТ), откуда видно, что с увеличением R максимумы полос смещаются по направлению к E_{g0} , однако величина смещения I_0 составляет ~ 107 мэВ, что значительно превосходит первые две. Это можно объяснить тем, что механизмы, формирующие отмеченные полосы ФЛ, имеют разную природу. Еще раз обратим внимание на рис. 1,б, где отмечены флуктуации интенсивности полос ФЛ в каждой группе образцов, наиболее сильные из которых наблюдаются в образцах с $x = 0,03\%$, где экситоны находятся в предпороговом состоянии. В [4,5] этот факт объяснялся флуктуациями количества кластеров КТ конечного размера, однако это, по-видимому, является недостаточным условием для возникновения таких флуктуаций. Как показывают математические модели [9,10], волновые функции неупорядоченной системы, находящейся близко к порогу (переходу Андерсона), имеют самоподобную мультифрактальную структуру, в результате чего испытывают сильные флуктуации интенсивности. Несмотря на значительное число теоретических работ [10], экспериментальные доказательства этого факта были получены только на 2D образцах. В последних неупорядоченную систему разбивают на малые ячейки и измеряют интенсивность сигнала в каждой из них, а затем по полученным дан-

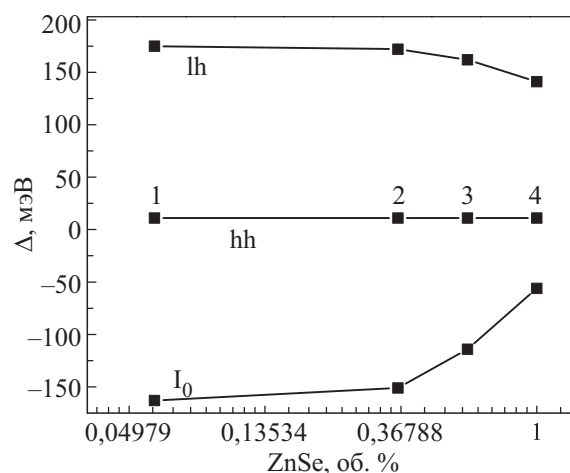


Рис. 2. Зависимость величины $\Delta = E_{lh, hh, I_0} - E_{g0}$ от концентрации ZnSe в матрице.

ным находят фрактальную размерность D_2 , которая оказывается меньше евклидовой (d) для этого образца. Неравенство $D_2 < d$ означает, что объем, занимаемый волновой функцией на пороге перколяции, бесконечно мал по сравнению с объемом образца. Возможно, эти соображения можно объяснить флуктуации интенсивности ФЛ на пороге перколяции, обнаруженные в образцах с $x = 0,03\%$ и показанные на рис. 1,б, однако более подробно это будет исследовано в дальнейшем.

3. Обсуждение результатов

3.1. Образование делокализованных состояний носителей в массиве КТ ZnSe и влияние матрицы на этот процесс

Вначале выясним, почему делокализация носителей (экситонов) в данной двухфазной системе является пороговым процессом. Хорошо известно, что поляризация границы раздела двух сред с разными диэлектрическими постоянными приводит к образованию потенциала самовоздействия $V_p(r)$, который совместно с потенциалом конфайнмента U_0 дает вклад в увеличение энергии носителей в КТ [1–3]. При $\varepsilon > 1$ $V_p(r)$ имеет характер отталкивания с внутренней и притяжения с внешней стороны КТ, образуя там узкую потенциальную яму (слой) или так называемую «диэлектрическую ловушку». Возбужденные в КТ электроны и дырки могут быть захвачены в последнюю, в результате чего исчезает квантово-размерный эффект экситонов. Захват носителей в такую ловушку зависит от их энергии в КТ, которая определяется U_0 на гетерогранице КТ–матрица для электронов и дырок, их эффективными массами $m_{e,h}$, ε и R . Авторы [1], впервые обратившие внимание на возможность такого захвата, обнаружили, что с уменьшением U_0 радиальные плотности электронов и дырок смещаются к границе КТ и при некотором $U \sim U_c$ происходит захват дырок, как более тяжелых частиц, во внешний поверхностный слой. В [2,3] это явление анализировалось в зависимости от ε , где показано, что происходит захват электронов при некотором пороговом значении $\varepsilon_1(\varepsilon_2)$, которое тем больше (меньше), чем больше U_0 . Таким образом, делокализация одного или обоих носителей на пороге должна проявиться в резком уменьшении перекрытия их волновых функций (силы осциллятора) и, как следствие, интенсивности экситонной ФЛ [3]. Подтверждением этому являются результаты, показанные на рис. 1,б (сплошная кривая), которые, насколько нам известно, служат первым доказательством обнаружения явления делокализации экситонов в массиве КТ при достижении ими критического размера. Такая же зависимость была обнаружена нами и в образцах с КТ CdS [4,5].

Авторы теоретических работ [1–3] рассматривали явление захвата носителей в диэлектрическую ловушку в зависимости от U_0 , m_e/m_h или ε_1 , что трудно реализовать в эксперименте. В последнем, как правило, меняют размер КТ и плотность ρ путем легирования матрицы или ее термической обработкой, а также получают КТ одного состава в матрице с разными ε_2 (стекло, полимер, воздух, жидкость или вакуум). Поэтому рассмотрим на качественном уровне захват носителей в зависимости от этих величин. Поляризационный потенциал $V_p(r) = V_p^1 + V_p^2$, созданный зарядом e , находящимся в квантовой точке с R и ε_1 , помещенной в матрицу с ε_2 , имеет вид [2]:

$$\begin{cases} V_p^1(r < R) = \frac{e^2}{2R} \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon_1} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{n+1}{1+n(\varepsilon+1)} \left(\frac{r_{e,h}}{R} \right)^{2n}, \\ V_p^2(r > R) = -\frac{e^2}{2R} \frac{(\varepsilon - 1)}{\varepsilon_2} \left(\frac{R}{r} \right)^2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{n}{1+n(\varepsilon+1)} \left(\frac{R}{r_{e,h}} \right)^{2n}, \end{cases} \quad (1)$$

где $r_{e,h}$ — координаты электронов и дырок. Решение уравнения Шредингера с U_0 и $V_p^1(r < R)$ дает спектр носителей в КТ и энергию связи экситонов с учетом ДР, которая увеличивается за счет поляризации кулоновского взаимодействия [2]. Сингулярность $V_p(r)$ при $r = R$ устраняется введением переходного слоя δ при $R - \delta/2 < r < R + \delta/2$, в котором потенциал аппроксимируется линейной зависимостью. Член $V_p^2(r > R)$ определяет глубину внешней поляризационной ямы в зависимости от R , ε_2 и δ . При расчетах δ выбирают равным постоянной решетки материала КТ (в нашем случае $\sim 5 \text{ \AA}$), поскольку обычно в этой области сосредоточены оборванные связи внешних атомов КТ и поверхностные дефекты, устранить которые полностью никогда не удастся. На рис. 3 показаны $V_p^1(r < R)$ и $V_p^2(r > R)$, рассчитанные нами для разных R и ε , откуда видно уменьшение первого и увеличение второго с ростом R и ε . На рис. 1,а видно резкое изменение формы кривой ФЛ в образцах с концентрацией ZnSe $0,03\% < x < 0,06\%$, что, по нашим оценкам, соответствует $R_c \sim 30 \text{ \AA}$ и обусловлено захватом электронов в диэлектрическую ловушку. При таком размере кинетическая энергия электронов в КТ и глубина поляризационной ямы становятся сопоставимыми. Таким образом, если существует большое ДР между КТ и матрицей, то квантово-размерный эффект экситонов в таких системах можно наблюдать только в ограниченном диапазоне размеров КТ. Спектры низкотемпературной ФЛ этих структур остаются наиболее доступным способом обнаружения явления делокализации носителей и определения R_c в этих системах, поскольку величины U_0 , m_e/m_h и ε для них, как правило, неизвестны, поэтому рассчитать R_c довольно трудно. Зная R_c , оценим ширину поляризационного слоя b . В КТ размером R поляризационная яма имеет глубину

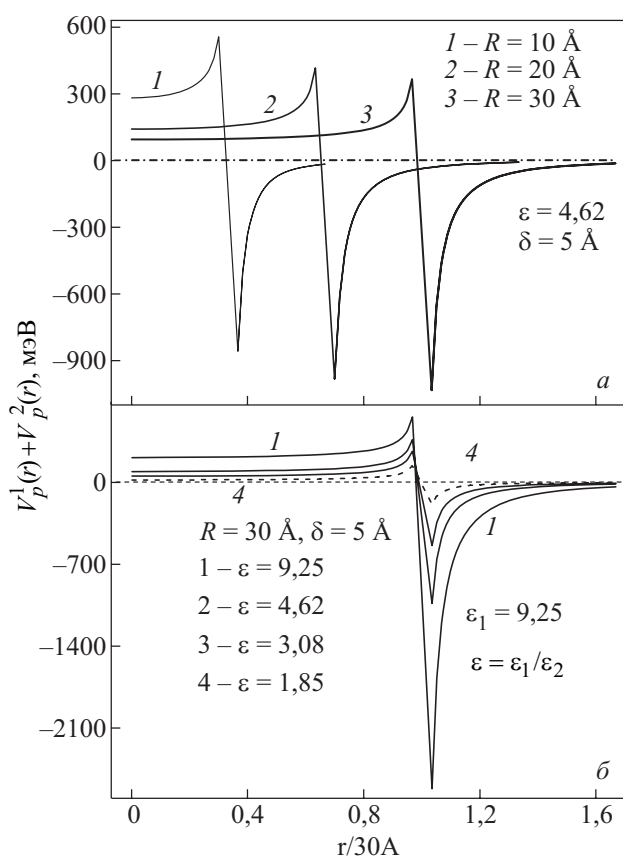


Рис. 3. Рассчитанная величина поляризационного потенциала $V_p(r)$ для разных радиусов квантовых точек (а) и величин $\epsilon = \epsilon_1/\epsilon_2$ и $R = 30\text{\AA}$ (б); в обоих случаях значение переходного слоя $\delta = 5\text{\AA}$.

$V_0(\delta, \epsilon) = E_{1s}(R, \epsilon) + V_p^2(R, \epsilon)$, где $E_{1s}(R, \epsilon)$ — энергия основного состояния носителя в КТ. При $R \rightarrow \infty$ $E_{1s}(R, \epsilon) \rightarrow 0$ и $V_p(r)$ переходит в потенциал плоского слоя: $V(r, \epsilon) = -\epsilon^2 Q / 4r$, где $Q = (\epsilon - 1) / (\epsilon + 1)$. Поскольку $V_p^2(r > R)$ затухает как $\sim 1/r^4$, т.е. быстрее, чем $V(r, \epsilon)$, то волновая функция носителя сосредоточена в слое $r - R \ll R$, где $V_p^2(r > R) \sim -e^2 Q / [4\epsilon_2 (r - R_c)]$ [2]. Таким образом, связанное состояние носителя в поляризационной яме образуется, когда $E_{1s}(R_c) \sim -e^2 Q / [4\epsilon_2 (r - R_c)]$, откуда получаем $b \sim 10\text{\AA}$. Эту же величину можно получить, оценив размер ямы, в которой образуется связанное состояние носителя с массой, равной эффективной массе носителя в стеклообразном полупроводнике ($m_c \sim 0,5m_0$) и энергией $E_{1s}(R_c)$: $b^2 E_{1s}(R_c) \approx \pi^2 \hbar^2 / 8m_e$. Критическая концентрация КТ ZnSe на пороге протекания, $\rho_c \sim 7 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-3}$, составляет небольшую долю объема матрицы ($\phi_c \sim 0,08$), которую они занимают [4,5]. Отсюда среднее расстояние между поверхностями ближайших КТ ZnSe, образующих перколяционный кластер, составляет $\sim 20\text{--}25\text{\AA}$ [4,5], поэтому подвижные (свободные) состояния экситонов в такой системе формируются за счет перекрытия поляризационных слоев и непосредственного контакта между поверхностями КТ

нет. Это отличает такие структуры от тех, в которых, скажем, проводимость возникает при непосредственном контакте поверхностей дискретных включений и величина ρ_c близка к «геометрическому» перколяционному порогу [8].

Необходимо отметить, что обсуждаемое явление захвата носителя из КТ во внешнюю поляризационную яму сходно с другим, а именно захватом и образованием связанных состояний внешнего носителя (электрона) над сферической поверхностью полупроводниковой КТ или жидкого (гелиевого) кластера [11]. Оба случая имеют пороговый характер и похожий конечный результат, однако в отличие от первого, для второго случая, скажем электрона над поверхностью сферического кластера жидкого гелия, существует отработанная схема расчета величины R_c , но поскольку это слабополяризующая среда, то вопрос о применимости этой схемы расчета величины R_c в нашем случае остается открытым.

3.2. Связанные (неподвижные) состояния экситонов в перколяционном (бесконечном) кластере квантовых точек

Как уже упоминалось, обнаружение неподвижных (связанных) состояний в перколяционном кластере КТ является наиболее важной частью данной работы. Эти состояния, формирующие полосу I_0 кривых 4 и 5 с максимумом $E < E_{g0}$, показаны на рис. 1,а: они образованы экситонами, в которых, по нашему предположению и на основании работ [1,3], один или оба носителя могут быть захвачены во внешнюю поляризационную яму. На сегодняшний день остается не вполне ясным, какой их двух вариантов имеет большую вероятность для реализации, что широко дискутируется в литературе [3]. Поэтому будем различать экситоны первого и второго типов и на качественном уровне рассмотрим влияние величины ДР на энергию основного состояния этих образований. Рассмотрим схему на рис. 4, где изображены две КТ с центрами на расстоянии L друг от друга: электрон захвачен в поляризационную яму, а дырка находится внутри КТ. Собственно говоря, такое расположение носителей напоминает экситон в сверхрешетке второго типа, скажем ZnSe-ZnTe [12], где носители пространственно разделены, но связаны кулоновским притяжением. В данном же случае картина усложняется наличием сферической поверхности и ее поляризацией, которая сильно модифицируется по сравнению с тем, когда оба носителя находятся внутри КТ. Дырка наводит положительный заряд (+) на внутренней поверхности КТ, поскольку находится в среде с большей диэлектрической постоянной. Электрон, попадая в среду с $\epsilon_2 < \epsilon_1$, также наводит (+) на внешней поверхности КТ, однако не на всей, а только на той ее части, которую он «видит», на остальной наводится заряд (-). Похожая ситуация на-

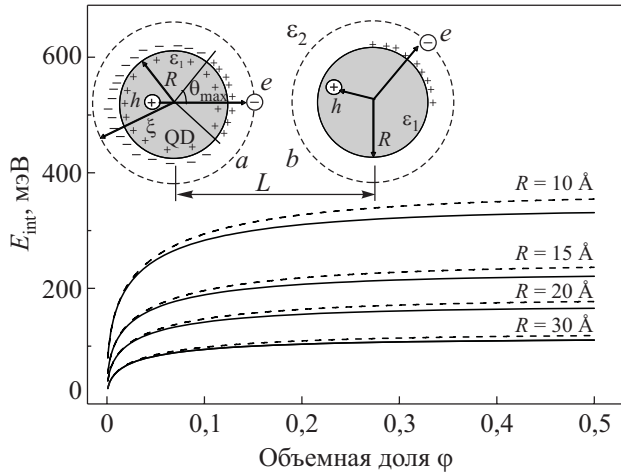


Рис. 4. Зависимость величины E_{int} от объемной доли (ϕ) квантовых точек ZnSe в матрице с учетом (сплошная кривая) и без учета (прерывистая) размера соседней квантовой точки. Показана схема двух квантовых точек (a и b) на расстоянии L , в которых электроны захвачены в поляризационную яму, а дырки находятся внутри квантовых точек, а также соответствующие поляризации, наводимые ими.

блюдается в электролитах [13], где коллоидная частица, помещенная в солевой раствор, поляризуется внешним ионом, наводящим на ее поверхности определенную плотность заряда: $\sigma_{\text{pol}} = -[(\epsilon_1 - 1)\mathbf{E}_1 - (\epsilon_2 - 1)\mathbf{E}_2] \cdot \mathbf{n}_{12}$, где $\mathbf{E}_{1,2}$ — напряженности электрического поля в соответствующих средах и \mathbf{n}_{12} — единичный вектор направлены по нормали к поверхности. Используя выражения для $\mathbf{E}_{1,2}$, а также сферические электростатические потенциалы КТ и матрицы, получаем [13]:

$$\sigma_{\text{pol}}[\cos(\theta)] = \frac{e^2(\epsilon_2 - \epsilon_1)}{4\pi\epsilon_2(R+b)^2} \times \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{R}{R+b}\right)^{n-1} \frac{(2n+1)n}{\epsilon_1 n + (n+1)\epsilon_2} P_n[\cos(\theta)], \quad (2)$$

где $P_n[\cos(\theta)]$ — полиномы Лежандра n -й степени, а θ — угол между прямыми, соединяющими центр КТ с электроном и точкой на поверхности КТ (см. рис. 4). Точка на поверхности КТ, где поляризация, наведенная электроном, меняет знак, определяется θ_{max} , при этом выражение, стоящее под знаком суммы в уравнении (2), равняется нулю. Очевидно, что при $R/(R+b) \gg 1$ $\theta_{\text{max}} = \pi/2$, а при $R/(R+b) \rightarrow 1$, $\theta_{\text{max}} \rightarrow 0$, в других случаях уравнение (2) необходимо решать численно. Используя полученные R_c и b , находим: $\theta_{\text{max}} \sim 45,5^\circ$, откуда можно оценить площадь поверхности КТ, поляризуемой электроном, которую необходимо учитывать при вычислении кулоновского взаимодействия между электроном и дыркой.

Второй тип экситонов может образоваться следующим образом. Поскольку внутренняя поверхность КТ поляризована положительно, то эти две поляризации (внутренняя дырочная и внешняя электронная) будут усиливать друг друга, а с противоположной стороны от электрона — компенсировать (см. рис. 4). Это может привести к выталкиванию дырки из КТ и захвату ее во внешнюю потенциальную яму, однако из-за ее большой массы она будет локализована на меньшем расстоянии от центра КТ, чем электрон. Локализованные таким образом на поверхности КТ электрон и дырка снова могут образовать экситон с большей энергией связи, чем в объемном ZnSe (из-за меньшей величины ϵ_2), напоминающий связанный на примеси экситон в объемном ZnSe. В настоящее время не известны расчеты энергии основного состояния экситонов обоих типов, поэтому полоса I_0 , по-видимому, является первым доказательством существования одного из них.

Чтобы понять в самих общих чертах, какие факторы влияют на энергию основного состояния таких экситонов, снова обратимся к схеме рис. 4. Электростатическая энергия двух КТ с R_1 и R_2 , внутри которых находятся заряды с одинаковыми или разными по знаку величинами, помещенных в среду с меньшей диэлектрической постоянной на расстоянии L друг от друга, имеет вид [14]:

$$E_{\text{el}}(R, L) = \frac{e^2}{\epsilon_2 L} + \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_2)}{2\epsilon_1 \epsilon_2} \left(\frac{e^2}{R_1} + \frac{e^2}{R_2} \right) + \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{2\epsilon_2 + \epsilon_1} \left(\frac{e^2 R_1^3 + e^2 R_2^3}{2\epsilon_2 L^4} \right), \quad (3)$$

первый член представляет собой электростатическое взаимодействие между двумя зарядами на разных КТ, второй — между зарядом внутри КТ и наведенной им плотностью поверхностного заряда и третий — между зарядом в первой КТ и наведенной плотностью поверхностного заряда на второй (и наоборот). Энергия взаимодействия этих двух подсистем определяется как $E_{\text{int}} \equiv E_{\text{el}}(R, L) - E_{\text{el}}(R, L \rightarrow \infty)$ и имеет вид [14]:

$$E_{\text{int}} = \frac{e^2}{\epsilon_2 L} + \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{2\epsilon_2 + \epsilon_1} \frac{e^2 R_1^3 + e^2 R_2^3}{\epsilon_2 L^4}. \quad (4)$$

На рис. 4 приведены величины $E_{\text{int}}(L, R)$, полученные для $\rho = \text{const}$ и разных значений $\phi = [(4\pi/3)\rho R^3]$ и R . Среднее расстояние между ближайшими соседями вычисляется по формуле $L = \int r H_p(r, \phi) dr$, где все величины объяснены в наших работах [4,5]. Используя $\phi_c \sim 0,08$ и $R_c \sim 30 \text{ \AA}$, получаем $E_{\text{el}}(L, R) \sim 94 \text{ мэВ}$. Прерывистая кривая дает $E_{\text{int}}(L, R)$, когда $R_2 \rightarrow 0$ (соответствующее выражение можно найти в [14]), откуда следует, что из-за экранировки зарядов, чем больше размеры КТ и меньше их доля в объеме матрицы, тем меньше энергия взаимодействия носителей,

находящихся на расстоянии L . Добавление электронов к двум КТ изменит энергию основного состояния такой структуры. Здесь необходимо учесть несколько факторов: кулоновское взаимодействие электронов и дырок на КТ, находящихся по разные стороны гетерограницы, его изменение благодаря изменившейся поляризации поверхности, а также влияние на это взаимодействие электронов и дырок на соседней КТ. Энергия основного состояния такого экситона совпадает с максимумом полосы I_0 (~ 2.66 эВ) в образцах с $x = 0,06\%$, а его энергия связи, отсчитанная от E_{g0} , составляет ~ 160 мэВ, уменьшаясь с ростом размера КТ (рис. 1, кривая 5).

Если же полоса I_0 сформирована экситонами второго типа, то здесь можно оценить верхний предел энергии основного состояния таких экситонов для плоской поверхности, т.е. когда $R \rightarrow \infty$. Если экситон локализован в матрице, над плоской поверхностью ZnSe, на расстоянии значительно меньшем, чем его борковский радиус, то он является двумерным с энергией связи $E = 2\mu\tilde{e}^4/\hbar^2$, где $\tilde{e}^2 = 2e^2/(\epsilon_1 + \epsilon_2)$ и μ — приведенная масса экситона [15]. Принимая $m_e \sim m_h \sim 0,5m_0$, получаем $E \sim 470$ мэВ, эта величина будет уменьшаться с переходом поверхности из плоской в сферическую. Такие экситоны, как и связанные на примесях в объеме, очень неустойчивы к повышению температуры образца, что обусловлено их природой, поэтому интенсивность полосы I_0 падает с ростом температуры значительно быстрее, чем интенсивность lh- и hh-полос свободных экситонов.

4. Заключение

В заключение отметим, что на основе анализа экспериментальных данных, полученных в образцах с КТ ZnSe, определены особенности образования перколяционного перехода экситонов и роль матрицы в этом процессе. Показано, что такой переход является примером квантовой перколяции экситонов в массиве КТ и основными своими чертами напоминает аналогичный в массиве КТ Si [8]. Впервые на примере исследованных образцов показано, что наряду со свободными (подвижными) состояниями в перколяционном (бесконечном) кластере КТ существуют связанные (неподвижные) состояния экситонов, доказательством чему служит экспериментально обнаруженная полоса их излучения. Объяснена физическая природа этих состояний, обусловленная поляризацией границы раздела КТ–матрица, а также показано, что их энергия основного состояния сложным образом зависит от радиуса КТ и величины среднего расстояния между ближайшими соседями.

1. L. Bányai, P. Gilliot, Y.Z. Huand, and S.W. Koch, *Phys. Rev.* **B45**, 14136 (1992).
2. J.L. Movilla, F. Rajadell, and J. Planelles. *J. Appl. Phys.* **103**, 014310 (2008).
3. F. Rajadell, J.L. Movilla, M. Royo, and J. Planelles. *Phys. Rev.* **B76**, 115312 (2007).
4. N.V. Bondar and M.S. Brodyn, *Phys.* **E42**, 1549 (2010).
5. Н.В. Бондарь, *ФНТ* **35**, 307 (2009) [*Low Temp. Phys.* **35**, 232 (2009)].
6. N. Johner, C. Grimaldi, I. Balberg, and P. Ryser, *Phys. Rev.* **B77**, 174204 (2008).
7. А.Л. Эфрос, *УФН* **126**, 41 (1978).
8. I.V. Antonova, M. Gulyaev, E. Savir, J. Jedrzejewski, and I. Balberg, *Phys. Rev.* **B77**, 125318 (2008); M. Dovrat, Y. Goshen, J. Jedrzejewski, I. Balberg, and A. Sa'ar, *Phys. Rev.* **B69**, 155311 (2004).
9. S. Faez, A. Strybulevych, J.H. Page, A. Lagendijk, and B.A. van Tiggelen, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 155703 (2009).
10. V. Blavatska and W. Janke. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 125701 (2008).
11. M. Rosenblit and J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **101**, 9982 (1994).
12. Н.В. Бондарь, *ФНТ* **30**, 233 (2004) [*Low Temp. Phys.* **30**, 171 (2004)].
13. R. Messina. *J. Chem. Phys.* **117**, 11062 (2002).
14. P. Linse. *J. Chem. Phys.* **128**, 214505 (2008).
15. Ю.Е. Лозовик, В.Н. Нишанов, *ФТТ* **18**, 3267 (1976).

Free and bound states of excitons in percolation cluster of ZnSe quantum dots in dielectric matrix

N.V. Bondar and M.S. Brodyn

Two-phase systems (borosilicate glasses with ZnSe quantum dots) were studied. The results obtained provided an insight both into the mechanism of the formation of a phase percolation transition of excitons in the array of quantum dots at the critical concentration and radii and the contribution of dielectric mismatch between ZnSe and matrix to the transition. Using the above two-phase system as an example, it was found for the first time that such a complex fractal object as the percolation cluster of quantum dots had not only free (mobile) states but bound (immobile) ones well. This bound (immobile) states resemble the type-II excitons in superlattices or the impurity states in bulk semiconductors. It is shown that the polarization of the two-phase system interface is the main source of these immobile states whose energy is dependent on size of quantum dots and their average separation.

PACS: 78.67.Hc Quantum dots;
78.55.Et II–VI semiconductors.

Keywords: percolation, quantum dots, ZnSe, excitons.