

Образование кластеров и перколяционного порога в двухфазной системе со случайным распределением квантовых точек ZnSe

Н.В. Бондарь

Институт физики НАН Украины, пр. Науки, 46, г. Киев, 03028, Украина
E-mail: jbond@iop.kiev.ua

Статья поступила в редакцию 12 ноября 2008 г., после переработки 4 декабря 2008 г.

При исследовании двухфазной системы, представляющей собой боросиликатное стекло с квантовыми точками ZnSe, обнаружена особенность, связанная с образованием в ней фазового перколяционного перехода носителей. При концентрациях квантовых точек, близких к порогу, выявлены изменения интенсивности полосы излучения, обусловленные микроскопическими флуктуациями плотности квантовых точек — явление, напоминающее критическую опалесценцию, когда возникают аналогичные флуктуации плотности чистого вещества возле точки фазового перехода. Вычислено среднее расстояние между квантовыми точками с учетом доли объема, который они занимают на пороге. Предполагается, что диэлектрическое рассогласование материалов матрицы и ZnSe играет существенную роль в процессе делокализации носителей (экситонов), приводя к появлению «диэлектрической ловушки» на поверхности раздела и образованию там поверхностных состояний экситонов. При критической концентрации квантовых точек пространственное перекрытие состояний приводит к туннелированию носителей и появлению перколяционного перехода в такой системе.

При дослідженні двофазної системи, яка являє собою боросилікатне скло з квантовими точками ZnSe, виявлена особливість, пов'язана з утворенням в ній фазового перколяційного переходу носіїв. При концентраціях квантових точок, близьких до порогу, виявлено зміни інтенсивності смуги випромінювання, що обумовлено мікроскопічними флуктуаціями щільності квантових точок — явище, яке нагадує критичну опалесценцію, коли виникають аналогічні флуктуації щільності чистої речовини біля точки фазового переходу. Вирахована середня відстань між квантовими точками з врахуванням частини об'єму, який вони займають на порозі. Передбачається, що діелектрична непогодженість матеріалів матриці і ZnSe відіграє суттєву роль в процесі делокалізації носіїв (екситонів), що призводить до появи «діелектричної пастки» на поверхні розділу і утворенню там поверхневих станів екситонів. При критичній концентрації квантових точок просторове перекриття станів призводить до тунелювання носіїв і появи перколяційного переходу в такій системі.

PACS: 73.21.La Квантовые точки;
78.67.-n Оптические свойства низкоразмерных, мезоскопических и наномасштабных материалов и структур;
78.55.Et II–VI полупроводники.

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

I. Введение

Двухфазные системы, в которых первая фаза (матричная) является непрерывной и изотропной, а вторая представляет собой металлические или полупроводниковые частицы, поры, вкрапления (или обе фазы представляют собой смесь проводящих и непроводящих

частиц), широко представлены в различных областях физики и технологии: тепло- и электропроводность, распространение волн или жидкостей в пористых средах, химические реакции в однородных средах, агрегация частиц в микроэмульсиях и коллоидах [1,2]. Благодаря современным технологиям роста к этому классу прибавились системы, представляющие собой

прозрачные диэлектрические (стеклянные или полимерные) матрицы с квантовыми точками (КТ) различных полупроводников, рассмотрению которых и будет посвящена настоящая работа.

Свойства таких двухфазных систем, в особенности оптические, электрические и транспортные, в значительной степени зависят от плотности частиц второй фазы, и если она небольшая, то взаимодействием между частицами можно пренебречь. Если второй фазой является массив КТ, то это дает возможность исследовать размерный эффект и другие характеристики носителей (экситонов), пренебрегая взаимодействием между КТ [3]. Для использования этих структур в приборах нанoeлектроники требуются большие плотности КТ, что неизбежно ведет к взаимодействию между последними, разрушая конфайнмент носителей и возможность управлять их энергией. Принято считать, что исчезновение конфайнмента (делокализация носителей) связано с перколяционным переходом, образующимся при критической плотности КТ, что является одной из причин, привлекающих повышенный интерес к таким структурам [3]. Помимо этого, различные стеклянные и полимерные матрицы с КТ, являясь частью двухфазных систем, служат хорошими моделями для изучения различных аспектов явления перколяции. Последняя в таких структурах зависит не только от плотности КТ и дисперсии их размеров, но и от разницы диэлектрических постоянных обеих фаз и особенностей взаимодействия между КТ.

Существуют разные способы создания перколяционного перехода в массиве КТ. Кроме увеличения плотности последних, к матрице прикладывают внешнее давление, приводящее к уменьшению расстояния между КТ [4–6], или внешнее электрическое поле [7–10]. В эксперименте образование порога можно зафиксировать, например, с помощью оптических спектров поглощения (пропускания) или фотolumинесценции (ФЛ), которые при этом резко меняют свою форму и положение. Однако на практике достичь условий появления порога достаточно сложно, поскольку, с одной стороны, необходимо создать достаточную плотность КТ для взаимодействия между ними, а с другой — КТ не должны образовывать конгломераты прежде, чем исчезнет конфайнмент носителей (экситонов). Авторы [8–10], исследовавшие транспортные свойства массива КТ Si, показали, что при небольшой их плотности интенсивность ФЛ обусловлена экситонами, локализованными в одиночных КТ. Фотопроводимость образцов при этом оставалась минимальной и резко возрастала при повышении плотности КТ, достигая своей максимальной величины при образовании порога перколяции. В других отмеченных работах [4–6] явление перколяции носителей скорее предполагалось, чем действительно наблюдалось в эксперименте.

В реальных двухфазных системах частицы второй фазы (КТ), как правило, сферической формы. Они случайным образом распределены по объему матрицы и имеют непроницаемую твердую сердцевину (hard-core) радиусом R [2]. Теория перколяции описывает геометрический фазовый переход в такой системе, возникающий в результате прямого контакта между поверхностями частиц. Например, движение жидкости в пористой среде при возникновении порога возможно только при непосредственном перекрытии пустот. Другим примером использования теории служит описание макроскопической проводимости $G = G_0(x - x_c)^t$ ($t = 2$ — критический показатель, зависящий от размерности пространства) в композитных материалах для концентрации проводящей фазы, близкой к геометрическому перколяционному порогу [9–12]. Если же частицы дискретной фазы взаимодействуют не через прямой контакт, то проводимость и оптические свойства таких систем отклоняются от универсального поведения и для их описания необходим иной подход. Успешным здесь оказалось использование модели твердых сфер, окруженных проницаемыми оболочками, перекрытие которых приводит к взаимодействию между сферами, а в применении к КТ такое взаимодействие происходит через туннелирование носителей [8,9]. Однако наличие последнего не дает возможности однозначно определить связанное состояние, скажем, двух КТ, не говоря уже о кластере КТ конечных размеров и перколяционном кластере, что, в свою очередь, затрудняет вычисление пороговой величины критической концентрации КТ. Полученная авторами [10] оценка доли объема КТ на пороге перколяции с учетом размера оболочки для этой модели оказалась значительно ниже, чем предсказывает обычная геометрическая модель. Природа оболочки взаимодействия и возможная роль матрицы в ее образовании остаются невыясненными, поэтому авторы [10] приняли толщину оболочки одинаковой для всех КТ и равной расстоянию, на котором соседние КТ можно считать «электрически связанными». Помимо этого, остаются также невыясненными: 1) поведение системы непосредственно вблизи перколяционного порога, 2) роль, которую играет распределение кластеров КТ по размерам, 3) зависимость размера оболочек взаимодействия от радиуса КТ (если такая имеется) и разницы диэлектрических постоянных материалов матрицы и КТ. Другая сторона проблемы касается образования делокализованных состояний экситонов в массиве КТ с дисперсией размеров. При наличии последней возбуждение может перескакивать с КТ меньшего размера на КТ большего (но с меньшей энергией основного состояния), оставаясь локализованным, как это обычно происходит в связанных одиночных квантовых ямах разной ширины [12].

Решение перечисленных вопросов на примере КТ ZnSe — цель данной работы.

2. Детали эксперимента

Исследованы спектры поглощения и ФЛ образцов боросиликатного стекла, легированного ZnSe, полученные золь-гель методом. Процесс синтеза чистых боросиликатных стекол и содержащих КТ ZnSe был описан ранее в [13]. Согласно рентгенографическим измерениям, средние размеры КТ для отмеченного диапазона концентраций составили $R_0 = 20\text{--}48 \text{ \AA}$, что сопоставимо с боровским радиусом экситонов в объемном ZnSe ($\sim 35 \text{ \AA}$). Для каждой концентрации было получено по несколько образцов в одинаковых условиях. С увеличением содержания ZnSe отмечалось изменение цвета образцов от розового при x_1 до красно-коричневого при x_3 , характерного для кристаллического ZnSe, после чего цвет не менялся. Для возбуждения спектров ФЛ использовали He–Cd-лазер с $\lambda = 325 \text{ нм}$ (3,84 эВ) и средней мощностью $\sim 10 \text{ мВт}$, что давало в максимуме поток $j_p \approx 10^{20}$ фотонов/($\text{см}^2 \cdot \text{с}$). Чтобы избежать фотопотемнения образцов, использовали ослабляющие фильтры, в результате чего количество генерируемых электрон-дырочных пар в КТ было меньшим единицы и все спектры ФЛ были воспроизводимыми. Во время эксперимента образцы помещали в гелиевый криостат, обеспечивающий изменение T в пределах 4,5–300 К, а регистрация спектров ФЛ осуществлялась по обычной схеме счета фотонов.

На рис. 1 приведены спектры ФЛ исследованных образцов с концентрациями: $x_{1-6} = 0,003$ (полоса 1), 0,03 (2), 0,06 (3), 0,36 (4), 0,6 (5), 1% (не показана на рисунке), а внизу прерывистыми стрелками показаны положения края поглощения образцов с x_2 и x_3 (положение аналогичных спектров образцов x_4 и x_5 практически совпадали с x_3). Спектры ФЛ чистых боросиликатных стекол не имели какой-нибудь заметной структуры в области 3,3–2,2 эВ. Спектр поглощения образца с x_1 получить не удалось, во-первых, из-за малой концентрации ZnSe (слабый сигнал), а во-вторых, из-за того, что он попадает в область сильного поглощения матрицы. При малых концентрациях КТ, как в образцах с x_1 и x_2 , они не взаимодействуют между собой, поэтому форма и полуширина полосы ФЛ обусловлены распределением КТ по размерам, которое хорошо описывается функцией Лифшица–Слезова (полоса 1, прерывистая линия) [13].

Увеличение концентрации ZnSe в образцах приводит к росту плотности КТ и их среднего размера R_0 , что отражается в соответствующих изменениях оптических спектров. В образцах с x_2 происходит красное смещение спектров поглощения и ФЛ (полоса 2), а также сужение полосы ФЛ на полувысоте до 200 мэВ.

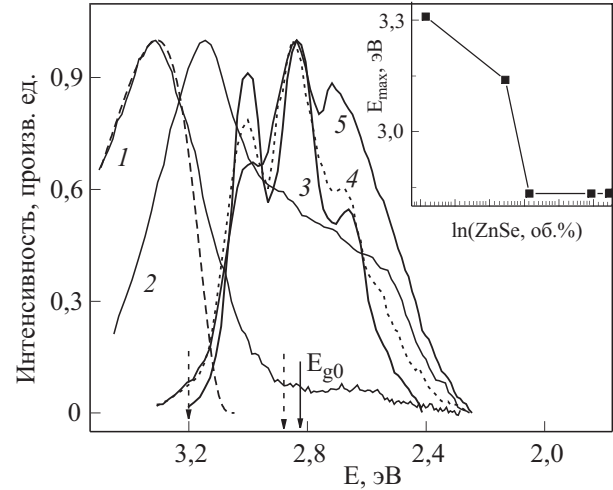


Рис. 1. Оптические спектры квантовых точек ZnSe в боросиликатном стекле при $T = 4,5 \text{ К}$ и следующих концентрациях: $x_1 = 0,003\%$ (кривая 1), $x_2 = 0,03\%$ (2), $x_3 = 0,06\%$ (3), $x_4 = 0,36\%$ (4), $x_5 = 0,6\%$ (5); кривая 1 (прерывистая) аппроксимирована распределением Лифшица–Слезова; двумя прерывистыми стрелками показаны края поглощения образцов с x_1 и x_2 , сплошной — энергия запрещенной зоны E_{g0} объемного ZnSe [13]; на вставке — зависимость положения максимума полосы ФЛ hh-экситонов от концентрации ZnSe.

В образцах с x_3 , кроме такого же смещения края поглощения, наблюдается значительная перестройка формы полосы ФЛ (полоса 3), на контуре которой появляются три пика. Характерной особенностью этой кривой является то, что два ее пика находятся выше энергии запрещенной зоны объемного ZnSe ($E_{g0} = 2,823 \text{ эВ}$, на рис. 1 показано сплошной стрелкой), а третий — ниже этой величины. Форма полос 4 и 5 уже не зависит от концентрации ZnSe, за исключением того, что коротковолновый пик этих полос начинает убывать по интенсивности, одновременно смещаясь в красную сторону, и происходит рост интенсивности третьего пика. Полосы 1, 2 и 3–5 отличаются не только по форме, но и по зависимости их интенсивностей от температуры, что показано на рис. 2, где приведены данные для полос 1 и 3. Высокая температурная устойчивость полосы 1 значительно превосходит устойчивость полосы 3, которая быстро исчезает уже при $T > 20 \text{ К}$ (так же ведут себя полосы 4 и 5). На вставке к этому рисунку показана зависимость интенсивностей полос 1–3 от температуры в широком диапазоне.

Как уже упоминалось, для каждой концентрации x_{1-6} было выращено по несколько образцов, для каждого из которых записывался спектр низкотемпературной ФЛ, и диапазон ее изменения показан на рис. 3,а. Отметим, что интенсивность ФЛ менялась не только от образца к образцу, но и зависела от координаты лазерного пятна возбуждения на поверхности образца. Из рис. 3,а видно, что максимальные флуктуации интенсивности ФЛ наб-

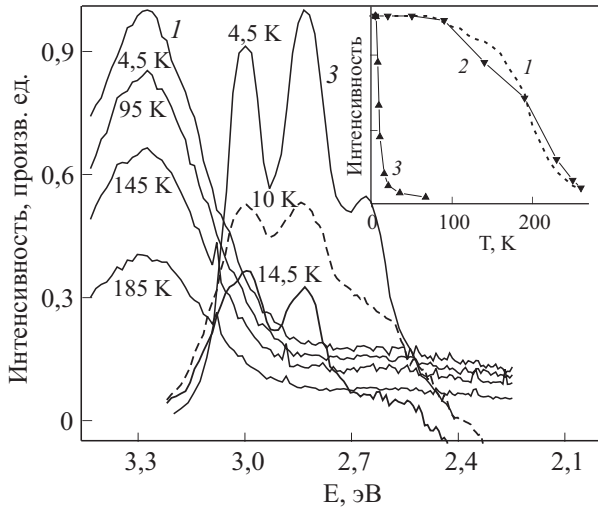


Рис. 2. Зависимости интегральных интенсивностей ФЛ полос 1 и 3 от температуры; на вставке — зависимости полос 1, 2 и 3 от температуры в широком диапазоне [24].

людались в образцах с x_2 и составляли ~50% от средней величины, в то же время в образцах с $x \geq 0,36\%$ они не превышали 5–7%. В образцах с x_1 форма полосы ФЛ практически не менялась от образца к образцу, однако в образцах с x_2 ситуация иная. В тех из них, где интенсив-

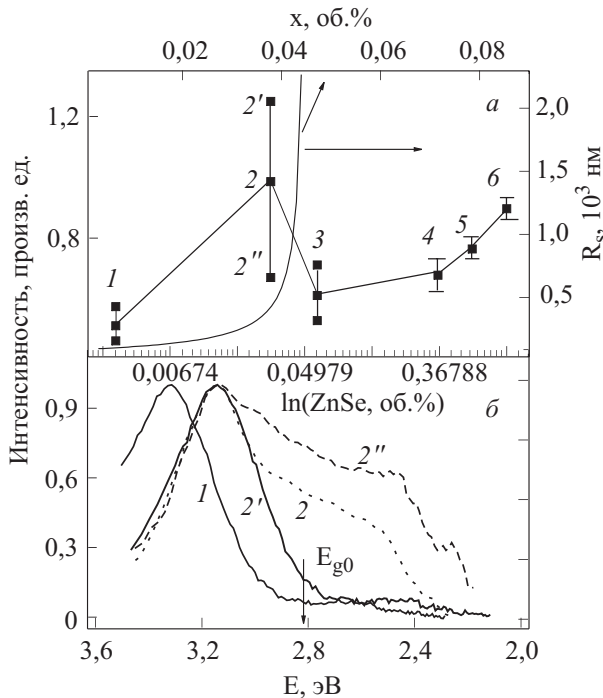


Рис. 3. Зависимость интенсивности и формы полос ФЛ в образцах с x_1 – x_6 от концентрации ZnSe: *a* — диапазон изменения интенсивности ФЛ в образцах с указанной концентрацией; среднее значение интенсивности соединено линией; показана зависимость величины R_s от концентрации ZnSe; *b* — зависимость формы кривых 1 и 2 в соответствующих образцах от числа кластеров; кривые 2', 2 и 2'' соответствуют 2', 2 и 2'' на графике *a*.

ность полосы ФЛ была высокой (точка 2' на рис. 3,а), ее форма (кривая 2' на рис. 3,б) совпадала с аналогичной для образца с x_1 , т.е. описывалась распределением Лифшица–Слезова. Однако в образцах, где наблюдалось уменьшение интенсивности ФЛ из области с $E > E_{g0}$ (квантовые состояния), у полосы ФЛ появлялся длинноволновый хвост (полоса 2), который затем превращался в еще одну полосу в области $E > E_{g0}$ в образцах с самой низкой интенсивностью ФЛ (точка 2'' на рис. 3,а и кривая 2'' на рис. 3,б). Флуктуации интенсивности ФЛ, но уже без изменения формы полос, наблюдались также и в образцах с x_{3-5} . Как показано ниже, такое поведение ФЛ в образцах с x_2 вызвано локальными изменениями плотности КТ, в результате которых образуются кластеры КТ конечных размеров.

3. Обсуждение полученных результатов

3.1. Общая характеристика оптических спектров исследованных образцов

Используя экспериментальные данные, оценим величину R_0 в образцах с x_1 и x_2 и энергию связи экситонов с и без учета скачка диэлектрической проницаемости на границе раздела КТ–матрица. При наличии диэлектрического рассогласования, $\epsilon_1 > \epsilon_2$, где ϵ_1 и ϵ_2 — диэлектрические постоянные КТ и матрицы (стекла), выражение для основного состояния экситонов в рамках однозонной модели имеет следующий вид [14,15]:

$$E_{ls}(R) = E_{g0} + \frac{\hbar^2}{2R^2} \left[\frac{\pi^2}{m_e^*} + \frac{\phi_1^2}{m_h^*} \right] - \frac{e^2}{\epsilon_1 R} \left(\frac{\epsilon_1 + \epsilon_2}{\epsilon_2} - g(\epsilon) - 0,214 \right), \quad (1)$$

где $\epsilon = \epsilon_1/\epsilon_2$, $g(\epsilon) = 0$ при $\epsilon_1 = \epsilon_2$, $g(\epsilon) < 1$ при $\epsilon_1 > \epsilon_2$, $\phi_1 \approx 4,49$ — корень функции Бесселя. Последний член в уравнении (1) представляет собой энергию связи экситонов в КТ, который переходит в $1,786 e^2/\epsilon_1 R$ при $\epsilon_1 = \epsilon_2$. Используя полученные результаты, а также полагая $m_e^* = 0,2m_0$, $m_h^* = 0,6m_0$, $g(4,11) \approx 0,581$ ($\epsilon_1 = 9,25$, $\epsilon_2 = 2,25$), получим $R_0 \sim 23 \text{ \AA}$ (для x_1) и 27 \AA (для x_2), что хорошо согласуется с данными рентгеновских измерений. Поляризация кулоновского взаимодействия приводит к усилению энергии связи экситонов в этих образцах: 365 (120) и 311 (103) мэВ с и без учета диэлектрического рассогласования, что более чем на порядок превышает ее значение в объемном ZnSe (21 мэВ).

В работе [13] уже частично обсуждались причины резкого изменения формы кривых ФЛ в образцах с $x \geq 0,06\%$, здесь же проведем более полный анализ для объяснения изменения спектра ФЛ для всего диапазона концентраций. Как следует из рис. 1, спектральное

положение полос 3–5 почти не зависит от концентрации ZnSe, поэтому очевидно, что они сформированы экситонами не в квантовых состояниях. Несмотря на это, первые два коротковолновых пика этих полос находятся в области выше E_{g0} . Причина этого — давление матрицы на КТ, приводящее одновременно к расщеплению вырожденной валентной зоны ZnSe и образованию подзоны легких (lh) и тяжелых (hh) экситонов и к их смещению в область $E > E_{g0}$. Давление возникает в результате различных температурных коэффициентов линейного расширения стекла и ZnSe [13]. В ZnSe с кубической симметрией элементарных ячеек такое расщепление возникает относительно легко даже при небольшом их сжатии или растяжении, что отмечалось нами при исследовании пленок ZnSe/GaAs или квантовых ям ZnS/ZnSe/ZnS, созданных на подложках GaAs [16].

Таким образом, можно заключить, что полосы 1 и 2, а также центральный пик полос 3–5 сформированы рекомбинацией hh-экситонов, при этом полосы 1 и 2 смещены в результате конфинмента. Смещение же полосы lh-экситонов в образцах с x_1 и x_2 из-за малой массы lh-дырки составляет значительную величину, поэтому эта полоса находится вне возможностей нашего спектрального прибора. Однако данную полосу можно наблюдать в образцах с $x \geq 0,06\%$ (коротковолновый пик) как результат образования порога перколяции. Третий пик полос 3–5, очевидно, обусловлен поверхностными и/или примесными состояниями, поэтому здесь мы его обсуждать не будем.

Другое доказательство образования делокализованных состояний экситонов в образцах с x_{3-5} можно получить, сравнивая температурную зависимость интенсивности ФЛ полос 1 (2) и 3, что показано на рис. 2. Высокая температурная устойчивость интенсивности полос 1 и 2 объясняется большой энергией связи экситонов, локализованных в КТ. В образцах же с $x \geq 0,06\%$ экситоны делокализованы и имеют большой радиус. Из выражения $I \sim I_0 \exp(-\varepsilon_x/kT)$ можно грубо оценить энергию связи hh-экситонов и их радиус: $\varepsilon_x \sim 4-6$ мэВ и $a_x \sim 100$ Å, что, как будет показано ниже, сравнимо с расстоянием между КТ в массиве. Делокализация экситонов делает их подвижными, а в результате малой энергии связи даже незначительное повышение температуры приводит к их развалу и быстрому уменьшению интенсивности ФЛ в этих образцах.

3.2. Эволюция экситонных состояний двухфазной системы с квантовыми точками ZnSe вблизи порога перколяции

Для качественного описания полученных выше результатов, а также состояния системы вблизи порога условимся, что все КТ в массиве имеют одинаковые размеры $\sim R_0$. Это значительно упростит рассмотре-

ние и не повлияет на конечные выводы. При низкой плотности КТ ρ и больших расстояниях между ними излучательные свойства системы определяются, в основном, одиночными КТ, т.е. одиночными кластерами, не связанными между собой. С увеличением плотности растет вероятность образования кластеров, состоящих из нескольких КТ, связанных между собой ближайшими связями. Вследствие этого основное состояние экситонов охватывает весь объем кластера (исчезает размерный эффект), а их энергия, с учетом давления матрицы, становится порядка или меньше E_{g0} . На рис. 4 схематически изображена двухфазная система вблизи перколяционного порога, представляющая собой матрицу со случайно распределенными КТ, где показаны как одиночные кластеры КТ, так и состоящие из 2, 3, 4 КТ и т.д. Чем больше последних образуется, тем меньше интенсивность ФЛ из области квантовых состояний экситонов, которая формируется одиночными КТ.

С учетом этого обсудим результаты, показанные на рис. 3. В образцах с x_1 , по нашим оценкам, плотность КТ составляет меньше 10^{16} см⁻³, поэтому среднее расстояние между ними больше 300 Å и полоса ФЛ формируется, в основном, одиночными КТ. Незначительные изменения интенсивности ФЛ, отмеченные в этих образцах, вызваны, скорее всего, безызлучательными переходами экситонов в КТ, поэтому форма полосы 1 на рис. 3,б (та же, что и на рис. 1) почти не меняется от образца к образцу и от точки к точке по поверхности, отражая распределение КТ по размерам.

Другая ситуация наблюдается в образцах с x_2 , где плотность КТ больше и количество кластеров меняется от образца к образцу. В тех из них, где кластеров мало, интенсивность полосы ФЛ из области кванто-

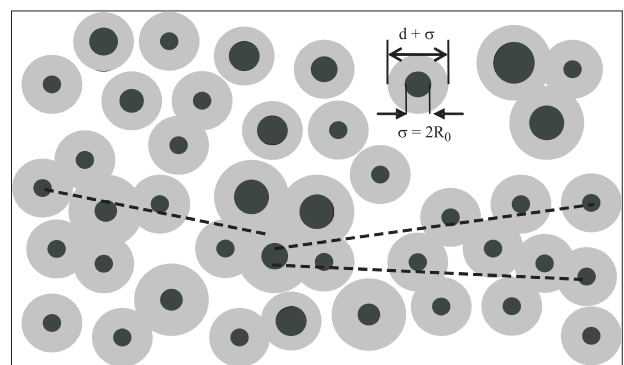


Рис. 4. Схематическое изображение двухфазной системы со случайным распределением квантовых точек ZnSe (темные диски) и дисперсией размеров, окруженных проницаемыми оболочками (серые диски). Схема отражает состояние системы ниже порога перколяции. Показаны одиночные кластеры КТ, а также содержащие 2, 3, 4 КТ и т.д. Прерывистой линией показан путь образования перколяционного кластера.

вых состояний большая (точка 2' на рис. 3,а), а ее форма, как и в предыдущем случае, отражает распределение КТ по размерам (кривая 2' на рис. 3,б). Рост числа кластеров приводит к уменьшению интенсивности полосы ФЛ из области квантовых состояний (точки 2 и 2" на рис. 3,а) и ее увеличению из области $E \sim E_{g0}$, что вызывает изменение формы ФЛ (кривые 2 и 2" на рис. 3,б). Это позволяет заключить, что массив КТ в образцах с x_2 находится в предпороговом состоянии, где образуются флуктуаций плотности КТ, что напоминает явление критической опалесценции — образование флуктуаций плотности чистого вещества возле точки фазового перехода. Данный вывод подтверждается и компьютерным моделированием на кубической решетке, выполненным авторами [17], которые показали, что среднее число кластеров $\langle N_s \rangle$ и средний квадрат флуктуации $\Delta = \langle N_s^2 \rangle - \langle N_s \rangle^2$, где N_s — число кластеров с s узлами, имеют резкий пик при $\rho \approx \rho_c$, в то время как вдали от порога указанные величины являются малыми, т.е. имеется сходство с явлением критической опалесценции. Наконец, в образцах с $x \geq x_3$ образуется перколяционный (бесконечный) кластер, и форма спектра ФЛ резко меняется. Изменения интенсивности ФЛ, обнаруженные в этих образцах (точки 4–6 на рис. 3,а), связаны, главным образом, с вероятностью распада делокализованных экситонов из-за их размеров. По мере увеличения количества ZnSe в матрице флуктуации ФЛ уменьшаются, поскольку уменьшаются расстояние между КТ и радиус экситонов. Выше отмечалось, что похожие флуктуации интенсивности ФЛ наблюдали также авторы [9,10] в массивах КТ Si.

В нашем случае, как и в решеточных моделях [18], существует распределение кластеров КТ по размерам, которое описывается определенной функцией $n_s(x)$, где s — число КТ в кластере. Однако здесь важно не распределение кластеров по размерам, а их количество, поскольку исчезновение размерного эффекта носителей в кластерах с $s \geq 2$ делает их, в этом смысле, одинаковыми. Несмотря на это, можно оценить размеры образовавшихся кластеров КТ. Из решеточных моделей известно, что средний размер кластера при подходе к порогу снизу растет очень резко: $R_s(x) \sim \sim R_0 |x - x_c|^{-\nu}$, где $\nu \sim 0,88$ — критический показатель, который зависит только от размерности пространства [10,11,18]. На рис. 3,а показана зависимость $R_s(x)$, где в качестве минимального кластера был выбран средний размер КТ. Видно, что для образцов с x_1 величина R_s меньше, чем расстояние между КТ. Здесь следует отметить одну особенность, связанную с возможностью образования так называемого «ложного» перколяционного кластера. Поскольку размерный эффект экситонов исчезает даже в минимальном кластере КТ, может случиться так, что ниже порога все КТ окажутся

разделенными на конечное число кластеров. В системе исчезнет размерный эффект экситонов, но пороговое состояние не образуется. Это, в частности, можно было бы проверить, приложив к образцу электрическое поле — ток появится только в случае наличия макроскопических путей для носителей, т.е. перколяционного кластера.

3.3. Связывание квантовых точек в кластеры и роль матрицы в образовании фазового перколяционного перехода

Выше было показано, что изменение формы и спектрального положения полос ФЛ образцов можно объяснить появлением кластеров КТ различных размеров. Их образование напрямую зависит от среднего расстояния (L_0) между ближайшими КТ, т.е. от вероятности туннелирования носителей через потенциальный барьер. Задача определения L_0 между ближайшими невзаимодействующими точками с плотностью ρ , распределенными по закону Пуассона, была решена Герцем больше века назад [18]. С учетом этого решения авторы [19] получили аналитическое выражение для вычисления L_0 между ближайшими непроницаемыми сферами в зависимости от доли объема, который они занимают: $\eta = 4/3\pi R_0^3 \rho$. Полученная ими функция $H_p(r, \eta)$ дает плотность вероятности найти ближайшую сферу на расстоянии от r до $r + dr$ от заданной и имеет свойство $H_p(r, \eta) = 0$ при $r < 2R_0$. Величина L_0 вычисляется, как первый момент этой функции:

$$L_0 = \int r H_p(r, \eta_c) dr,$$

и ниже это выражение используется для получения среднего расстояния между КТ. В общем случае величины L_0 и η зависят от дисперсии КТ по размерам [19], однако если $\eta < 0,1$ (см. ниже), то такой зависимостью можно пренебречь, рассматривая массив КТ как однородный, в котором КТ имеют размер $\sim R_0$.

Для нахождения величины η вспомним, что изменения в оптических спектрах наблюдаются в диапазоне $0,03\% < x < 0,06\%$. Поскольку этот диапазон довольно узкий, положим, что критическая концентрация ZnSe, при которой происходят эти изменения, составляет $x_c \sim 0,045\%$, где, по нашим оценкам, плотность КТ $\rho_c \sim 7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, а $R_0 \sim 30 \text{ \AA}$, откуда $\eta_c \sim 0,08$. Используя выражение для $H_p(r, \eta_c)$ из [19], получим $L_0 \sim \sim 80 \text{ \AA}$, тогда среднее расстояние между поверхностями КТ (ширина барьера) составит $L_0 - 2R_0 \sim 20 \text{ \AA}$ (с учетом дисперсии КТ по размерам $\sim 24,87 \text{ \AA}$).

Поскольку образование кластеров КТ зависит от перекрытия оболочек взаимодействия, следует рассматривать КТ как единый объект, представляющий собой твердую сердцевину и проницаемую оболочку диаметром $\sigma + d$, где $\sigma = 2R_0$, $d/2$ — толщина оболочки, рис. 4.

Величина $q = \sigma/(\sigma + d)$ — коэффициент проницаемости: при $q = 0$ и 1 имеем соответственно полностью проницаемые или непроницаемые сферы [2,8,10]. Обозначим долю объема, занимаемого КТ на пороге перколяции с учетом оболочки, $\eta_c^* = (\pi r_c/6)(\sigma + d)^3$. Зависимость $\eta_c^* = f(q)$ уменьшается от 0,35 при $q = 0$ (полностью проницаемые сферы) до минимума $\eta_c^* \sim 0,32$ при $q \sim 0,65$, обозначающего, что перколяционный кластер становится цепочкоподобным и для его образования необходимо меньшее количество связей на КТ, чем обычно (см. [9–11] и литературу там). Если предположить, что последнее реализуется в нашем случае, то толщина оболочек взаимодействия должна составлять $d/2 \sim 18 \text{ \AA}$. Из этого следует, что при среднем расстоянии между поверхностями КТ $\sim 20\text{--}25 \text{ \AA}$ оболочки действительно перекрываются, позволяя КТ соединяться в кластеры.

Разброс КТ по размерам может разрушить картину, приведенную выше, поскольку, как отмечалось во Введении, возбуждение будет перескакивать между КТ с разными радиусами, оставаясь локализованным. Однако даже если бы не было дисперсии, то при наличии диэлектрического рассогласования образование делокализованных состояний в нашей системе с малой плотностью КТ маловероятно. Выше упоминалось, что рассогласование приводит к поляризации кулоновского взаимодействия, росту энергии связи экситонов в КТ и, соответственно, к уменьшению их радиуса. Последнее вызывает уменьшение размера волновой функции основного состояния и ее перекрытия на соседних КТ. Несмотря на это, делокализация экситонных состояний в таких системах все же происходит, поэтому ниже на качественном уровне дается объяснение этого явления.

В соответствии с результатами авторов [21] диэлектрическое рассогласование приводит не только к усилению энергии связи экситонов, но и к появлению внешних поверхностных экситонных состояний на границе раздела КТ–матрица. За счет сил изображения на поверхности КТ со стороны матрицы образуется так называемая «кулоновская или диэлектрическая ловушка», которая и является оболочкой взаимодействия, рассмотренной выше [22]. Для захвата носителей в последнюю необходима конечная высота потенциальных барьеров и плавное изменение диэлектрической проницаемости на границе раздела. В настоящее время нет данных о величинах разрывов зон на границе боросиликатное стекло–ZnSe, но если эти разрывы конечны, то электрону легче попасть в ловушку из-за меньшей массы, хотя $e\text{--}h$ взаимодействие будет держать дырку возле границы КТ. Выполнение другого условия обеспечивается наличием внешних атомов с оборванными связями и других дефектов поверхности КТ. По оценкам авторов [22,23],

переход от квантовых к поверхностным экситонным состояниям должен сопровождаться уменьшением интенсивности ФЛ, что действительно наблюдается в наших образцах с $x \geq x_3$ (рис. 3,а) и исчезновением размерного эффекта экситонов. Однако образование таких состояний, по-видимому, возможно только для КТ больших радиусов, поскольку потенциал изображения сильнее отталкивает носители от границы КТ с малыми радиусами [22]. Исходя из этого можно предположить образование перколяционного кластера носителей в массиве КТ следующим образом, что частично уже упоминалось в нашей работе [24]. При увеличении количества ZnSe и достижении КТ определенного радиуса, образуются внешние поверхностные экситонные состояния и исчезает размерный эффект. Одновременно с этим увеличивается плотность КТ и уменьшается расстояние между ними. В результате пространственного перекрытия внешних поверхностных состояний на соседних КТ в обеих подсистемах легких и тяжелых экситонов образуется фазовый перколяционный переход. Появление последнего сопровождается изменением цвета образцов (уменьшается ширина запрещенной зоны экситонов) и соответствующими изменениями формы оптических спектров. Теперь очевидна роль матрицы в образовании порога: меняя величину ее диэлектрической постоянной, можно избегать появления поверхностных состояний и влиять на образование порога, что особенно важно там, где необходимы большие плотности квантовых точек.

В заключение отметим, что в работе получены результаты, подтверждающие образование порога перколяции экситонов в массивах КТ ZnSe в боросиликатной матрице. Исследованы особенности поведения системы вблизи порога перколяции, а также обнаружена критическая плотность КТ, при которой впервые появляется перколяционный кластер. Установлено, что в области ниже порога система состоит как из индивидуальных КТ, так и из кластеров, микроскопические флуктуации плотности которых вызывают флуктуации интенсивности ФЛ, что напоминает явление критической опалесценции. Высказано предположение, что диэлектрическое рассогласование материалов матрицы и КТ вносит вклад в образование перколяционного кластера экситонов в таких системах. Для подавления образования порога и увеличения плотности КТ в матрице она должна иметь равную или большую величину диэлектрической проницаемости, чем материал КТ.

1. G. Schmid, *Nanoparticles, From Theory to Applications*, Wiley-VCH, New York (2004).
2. S. Torquato, *Random Heterogeneous Materials: Microstructure and Macroscopic Properties*, Springer, New York (2002).

3. D. Bimberg, M. Grundmann, and N.N. Ledentsov, *Quantum Dot Heterostructures*, Wiley, Chichester/NewYork (1999).
4. M.V. Artemyev, A.I. Bibik, L.I. Gurinovich, S.V. Gaponenko, and U. Woggon, *Phys. Rev.* **B60**, 1504 (1999); M.V. Artemyev, U. Woggon, H. Jaschinski, L.I. Gurinovich, and S.V. Gaponenko, *J. Phys. Chem.* **B104**, 11617 (2000).
5. S.K. Bosang, M.A. Islam, L.E. Brus, and I.P. Hermana, *J. Appl. Phys.* **89**, 8127 (2001).
6. O.I. Micic, S.P. Ahrenkiel, and A.J. Nozik, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 4022 (2001).
7. I. Balberg, E. Savir, and J. Jedrzejewski, *J. Non-Cryst. Solid* **338–340**, 102 (2004).
8. I. Balberg, E. Savir, J. Jedrzejewski, A.G. Nassiopoulou, and S. Gardelis, *Phys. Rev.* **B75**, 235329 (2007).
9. 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).
10. N. Johnner, C. Grimaldi, I. Balberg, and P. Ryser, *Phys. Rev.* **B77**, 174204 (2008).
11. P.S. Grinchuk, *Physica* **B338**, 252 (2003); N. Wagner, I. Balberg, and D. Klein, *Phys. Rev.* **E74**, 011127 (2006).
12. Yu.I. Mazur, Zh.M. Wang, G.G. Tarasov, Min Xiao, and G.J. Salamo, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 063102 (2005).
13. Н.В. Бондарь, В.Л. Возный, Г.М. Тельбиз, А.В. Швец, *Оптика и спектр.* **97**, 611 (2004).
14. Г.Б. Григорян, А.В. Родина, Ал.Л. Эфрос, *ФТТ* **32**, 3512 (1990).
15. J.M. Ferreyra and C.R. Proetto, *Phys. Rev.* **B57**, 9061 (1996).
16. V.V. Tishchenko, Y.S. Raptis, E. Anastassakis, and N.V. Bondar, *Solid State Commun.* **96**, 793 (1995); Н.В. Бондарь, В.В. Тищенко, М.С. Бродин, *ФТП* **34**, 588 (2000).
17. A. Coniglio, H.E. Stanley, and D. Stauffer, *J. Phys.* **A12**, L323 (1979).
18. D. Stauffer and A. Aharony, *Introduction to Percolation Theory*, Taylor & Francis, London (1992).
19. S. Torquato, B. Lu, and J. Rubinstein, *Phys. Rev.* **A41**, 2059 (1990); S. Torquato, *Phys. Rev.* **E51**, 3170 (1995); B. Lu and S. Torquato, *Phys. Rev.* **A45**, 5530 (1990).
20. R. Ogata, T. Odagaki, and K. Okazaki, *J. Phys: Condens. Matter* **17**, 4531 (2005).
21. L. Bányai, P. Gilliot, Y.Z. Huand, and S.W. Koch, *Phys. Rev.* **B45**, 14136 (1992).
22. J.L. Movilla, F. Rajadell, and J. Planelles, *J. Appl. Phys.* **103**, 014310 (2008).
23. F. Rajadell, J.L. Movilla, M. Royo, and J. Planelles, *Phys. Rev.* **B76**, 115312 (2007).
24. Н.В. Бондарь, М.С. Бродин, *ФНТ* **34**, 68 (2008).

Clustering and percolation threshold in diphase systems of random centered quantum dots of ZnSe

N.V. Bondar

The research of diphase systems, which are borosilicate glasses with ZnSe quantum dots, has uncovered a peculiarity responsible for by the formation of phase percolation threshold of carriers. For a quantum dot concentration close to the threshold, one can observe variations in emission band intensity due to microscope fluctuations in quantum dot density — the effect resembling the critical opalescence and occurring with similar fluctuations of pure material density in vicinity of the transition point. The average distance between the quantum dots is calculated with due account of the volume fraction occupied by these dots at the threshold. It is suggested that the dielectric mismatch of the matrix material and ZnSe is important in delocalization of carriers (excitons), resulting in the appearance of a «dielectric trap» at the phase boundary and the formation of surface states. For the critical concentration of quantum dots, the space overlapping causes the carriers to tunnel and the percolation threshold to appear in the system.

PACS: 73.21.La Quantum dots;
78.67.-n Optical properties of low-dimensional, mesoscopic, and nanoscale materials and structures;
 78.55.Et II–VI semiconductors.

Keywords: percolation, quantum dots, ZnSe, exciton.