# Фотолюминесценция и энергия экситонов в перколяционном кластере квантовых точек ZnSe как фрактальном объекте

© Н.В. Бондарь<sup>¶</sup>, М.С. Бродин

Институт физики Национальной академии наук Украины, 03028 Киев, Украина

(Получена 12 октября 2011 г. Принята к печати 18 октября 2011 г.)

Представлены результаты исследований образцов с квантовыми точками ZnSe с плотностью, соответствующей порогу перколяции экситонов и значительно превышающей его, когда квантовые точки образуют конгломераты. Впервые обнаружено излучение экситонов из перколяционного кластера связанных квантовых точек как фрактального объекта. Анализ структуры спектров фотолюминесценции образцов показал, что они определяются вкладом экситонных состояний, находящихся в разных структурных элементах перколяционного кластера, таких как остов (хребет), мертвые концы и внутренние пустоты. Предложена качественная модель, объясняющая зависимость энергии экситонов в этих структурных элементах от концентрации квантовых точек в матрице.

#### 1. Введение

В двухфазной системе возникает фазовый перколяционный переход носителей (экситонов), когда плотность одной из фаз, выступающей в виде металлических или полупроводниковых частиц, достигает критического значения ( $\rho_c$ ) [1–8]. Образовавшийся перколяционный кластер (ПК) связанных частиц обеспечивает расплывание волновой функции носителей на макроскопическое расстояние. В основе образования ПК лежит так называемая геометрическая или квантовая перколяция.

В первом случае, характерном для биологических и коллоидных систем, гранулированных металлов, смесей проводящих и непроводящих частиц, пористых веществ и решеточных систем, взаимодействие между частицами происходит через контакт их поверхностей. Величина критического объема ( $\varphi_c$ ), занимаемого частицами в матрице, здесь совпадает с геометрическим перколяционным порогом [9].

В другом случае взаимодействие между частицами дискретных включений происходит посредством туннелирования носителей или экситонов, поэтому для вычисления  $\varphi_c$  требуется микроскопический подход. Здесь возникает необходимость в вычислении среднего расстояния между ближайшими соседями в ПК, которое в геометрической перколяции считается заданным. Расчет вероятности туннелирования носителей в ПК в свою очередь предполагает знание величин разрывов зон проводимости и валентной на границе раздела частицаматрица, а также, что очень важно, величины рассогласования между диэлектрическими проницаемостями материалов частиц и матрицы. Поэтому, в отличие от систем с геометрической перколяцией, исследование систем с квантовой перколяцией находится на начальной стадии и здесь имеется ряд неразрешенных проблем [10,11]. Понимание физических процессов, протекающих в этих системах, позволит лучше понять свойства таких реальных структур, как толстопленочные резисторы с различными металлическими или полупроводниковыми наполнителями, сенсорные системы, лазерные среды, где усиление и генерация связаны с плотностью полупроводниковых квантовых точек (КТ) [10].

В настоящее время изучение структурных и фрактальных свойств ПК связанных частиц различных форм ограничено в основном компьютерным моделированием [12]. В безрешеточных системах, о которых здесь пойдет речь, экспериментальным доказательством образования ПК является возникновение проводимости образца, скажем, полимерной матрицы с металлическими частицами при некоторой их плотности  $\rho_c$ . Примечательным в этом случае оказывается то, что при большом межфазовом диэлектрическом рассогласовании, чем меньше радиус частиц, тем меньше значение  $\rho_c$  или  $\varphi_c$ , при котором появляется перколяционный порог носителей [1-4]. Эксперименты по проводимости образцов позволяют установить момент появления ПК связанных металлических частиц, но из них невозможно получить какуюлибо информацию о самой структуре ПК, т.е. о его остове (backbone), мертвых концах (dangling ends) и внутренних пустотах. Как известно, ПК является фрактальным объектом, поэтому не может быть однородным и сплошным, и на размерах  $\xi \sim |\varphi - \varphi_c|^{-\nu}$ , где  $\varphi$  — часть объема матрицы, занятого КТ,  $\nu \approx 0.88$  критический показатель, характеризуется фрактальной размерностью  $d_f \approx 2.54$  [7,8,12]. Его остов, имеющий размерность  $d_f^b \approx 1.86$ , дает основной вклад в удельную проводимость образца [7]. Внутренние пустоты с размерами  $\xi$  и мертвые концы ПК, соединенные с остовом одиночными связями, не вносят вклада в проводимость системы [12] и в эксперименте не проявляются, поэтому образцы с металлическими частицами непригодны для исследования структуры ПК.

На наш взгляд, наиболее подходящими объектами для таких исследований являются КТ полупроводников в прозрачной стеклянной или полимерной матрице, с концентрациями немного выше порога, когда КТ еще не образуют конгломератов. В данной работе представлены результаты исследований низкотемпературной фотолю-

<sup>¶</sup> E-mail: jbond@iop.kiev.ua

минесценции (ФЛ) KT ZnSe, выращенных в стеклянных матрицах. Показано, что структура спектров ФЛ образцов определяется вкладом экситонных состояний, находящихся в разных структурных элементах ПК, таких как остов, где образуются свободные состояния экситонов, мертвые концы и внутренние пустоты. Предложена качественная модель, позволяющая объяснить зависимость энергии экситонных состояний в ПК от плотности и размеров КТ.

### 2. Детали эксперимента

Технология получения КТ ZnSe золь-гель методом и оптические спектры образцов описаны нами в [13–15], где на основе анализа полученных результатов было установлено образование перколяционного перехода экситонов в массиве КТ, а также предложен механизм этого перехода в двухфазной системе с межфазовым диэлектрическим рассогласованием. Однако в этих работах не обращалось внимания на проявление структурных элементов ПК в спектрах ФЛ данных образцов, поэтому в предлагаемой работе это будет основной целью.

Кратко напомним главные результаты работ [13–15]. На рис. 1, а показаны спектр поглощения матрицы (штриховая линия) и полосы ФЛ исследованных образцов, нормированные на величину интенсивности полосы 2. При количестве ZnSe  $x \approx 0.003$  и 0.03% экситоны находятся ниже, а при  $x \ge 0.06\%$  выше перколяционного порога. Полосы 1 и 2 образованы излучением тяжелых (hh) экситонов; аналогичные полосы легких (lh)экситонов находятся значительно выше по энергии, поэтому недоступны для записи на нашем спектральном приборе. Напомним, что экситонные состояния hh и lh образовались в результате расщепления вырожденной валентной зоны ZnSe в точке **k** = 0. Как видно из рис. 1, увеличение содержания ZnSe в матрице приводит к красному смещению максимума полосы (кривые 1 и 2) и росту интенсивности, что является результатом увеличения среднего радиуса (R<sub>0</sub>) и плотности КТ в матрице. При критическом количестве ZnSe в матрице,  $x_c \approx 0.045\%$ , спектр ФЛ резко меняет свой вид (кривая 3 на рис. 1,a). С дальнейшим увеличением ZnSe положение полос в спектре ФЛ перестает меняться (кривые 4 и 5), но интенсивность продолжает расти. В [13-15] отмечалось, что причиной резкого изменения формы и положения полос спектра ФЛ (кривые 3-5) является образование перколяционного перехода экситонов в матрице. В результате этого становится возможным наблюдать кривые ФЛ *lh*-экситонов (коротковолновая полоса кривых 3-5). Однако более важным в данном случае является образование полосы I<sub>S</sub>, природа которой не рассматривалась в предыдущих работах. Далее показано, что, в отличие от полос ФЛ *lh*- и *hh*-экситонов, полоса  $I_S$  сформирована излучением экситонов, находящихся не в остове ПК, а в его мертвых концах и внутренних пустотах ПК.

При больших плотностях КТ начинают образовывать конгломераты, и пространственный эффект экситонов



**Рис. 1.** Спектры фотолюминесценции образцов с квантовыми точками ZnSe. Концентрация ZnSe: a - x = 0.003 (1), 0.03 (2), 0.06 (3), 0.36 (4), 0.6% (5); b - x = 16.8%. *а*: штриховая кривая — спектр поглощения чистой матрицы. *а,b* — разный масштаб по оси энергий.

практически исчезает. На рис. 1, b показан спектр ФЛ образцов с  $x \approx 16.8\%$  ZnSe, записанный непосредственно вблизи края запрещенной экситонной зоны,  $E_{g0} = 2.803 \, \mathrm{sB}$ , и напоминающий аналогичный спектр ФЛ объемного ZnSe. В результате исчезновения пространственного эффекта экситонов происходит сильное сужение спектра ФЛ (ср. энергетический масштаб на рис. 1, а и b), поскольку дисперсия КТ по размерам перестает играть здесь заметную роль. Тем не менее небольшое расщепление валентной зоны ZnSe сохраняется за счет разных коэффициентов термического расширения матрицы и ZnSe, поэтому возможно наблюдать полосы lh- и hh-экситонов, расстояние между которыми уменьшилось на 2 порядка по сравнению с аналогичным расстоянием на рис. 1, а. Остальные полосы спеектра ФЛ, обозначенные как  $I_2$ ,  $I_1^x$  и  $I_1^y$ , образованы мелкими донорными и акцепторными примесями в ZnSe.

На рис. 2 показана зависимость положения максимумов полос ФЛ *lh*, *hh* и *I*<sub>S</sub> от количества ZnSe в матрице. Смещение ( $\Delta$ ) максимумов этих полос отсчитано от  $E_{g0}$ , так что  $\Delta = 0$  соответствует  $E_{g0}$ . Из рисунка видно, что непосредственно после образвоания ПК максимум *I*<sub>S</sub> смещен на  $\Delta \approx 160$  мэВ относительно  $E_{g0}$  (показано



**Рис. 2.** Зависимость спектрального положения максимумов полос экситонов *lh*, *hh* и  $I_s$  от количества ZnSe в матрице.  $\Delta = 0$  соответствует  $E_{g0} = 2.803$  эВ — энергии запрещенной экситонной зоны объемного ZnSe.

вертикальной стрелкой на рис. 1, *a*) и с дальнейшим увеличением количества ZnSe смещается в синюю сторону, в отличие от красного смещения максимумов полос *lh* и *hh*. При бо́льших значениях *x* полоса *I<sub>S</sub>* исчезает, а полосы *lh* и *hh* практически сливаются. Большую интенсивность полосы *I<sub>S</sub>* невозможно объяснить наличием донорно-акцепторных пар в KT ZnSe. По оценкам авторов [16], в KT полупроводников II–VI сферической формы с ~  $4 \cdot 10^3$  атомами их количество на одну KT составляет 1–2 пары. Это является слишком малой величиной для формирования такой интенсивной полосы, как *I<sub>S</sub>*, поэтому источник, который ее формирует, необходимо искать в самой структуре ПК.

## Обсуждение полученных результатов

В начале этого раздела проанализируем форму кривых 3-5 на рис. 1, a и покажем, что две коротковолновые полосы ФЛ этих кривых сформированы излучением свободных экситонов в остове ПК, а I<sub>S</sub> — экситонными состояниями в мертвых концах и внутренних пустотах ПК. Для этого рассмотрим схему на рис. 3, дающую представление об особенностях образования ПК в исследованных образцах. На рис. 3, а показано случайное двумерное распределение КТ ZnSe в матрице с дисперсией размеров и плотностью немного меньше критической,  $\rho < \rho_c$ . В этом предпороговом режиме почти все КТ сохраняют свою индивидуальность (черные круги) и квантово-размерный эффект экситонов. Существование дисперсии КТ приводит к тому, что радиусы некоторых из них превышают критический (для нашего случая  $R_c \approx 30$  Å), что приводит к исчезновению пространственного эффекта экситонов в них [13]. Как мы уже показали [13–15], это происходит посредством захвата одного или обоих носителей в экситоне во внешнюю поляризационную яму (диэлектрическую ловушку). Последняя показана на рис. 3, *а* серой оболочкой вокруг некоторых КТ с  $R > R_c$  [13–15]. Этот режим характеризуется наличием одиночных КТ, а также кластеров небольших размеров, включающих несколько КТ.

При  $\varphi \ge \varphi_c$  образуется ПК связанных КТ ZnSe, показанный на рис. 3, *b*, и квантово-размерный эффект экситонов исчезает в большинстве КТ, что является условием образования ПК. На рис. 3, *b* показана предполагаемая структура ПК: его остов (хребет), обозначенный прямой сплошной линией, мертвые концы, обведенные сплошными кривыми, а также внутренние пустоты, показанные штриховыми кривыми. Компьютерное моделирование показывает, что на момент своего образования ПК имеет рыхлую структуру с большим количеством мертвых концов и внутренних пустот [7,12]. В результате на сам остов приходится лишь малая часть от общего количества КТ, но именно эта часть дает вклад в удельную проводимость образца. В нашем случае эта часть формирует свободные (делокализованные) состо-



**Рис. 3.** Схематическое изображение образца с квантовыми точками ZnSe (черные кружки) в допороговом (*a*) и послепороговом (*b*) режимах. Светло-серые круги вокруг квантовых точек — поляризационные оболочки,  $R_c \approx 30$  Å — критический радиус КТ (см. текст). *b*: прямая линия — остов ПК, сплошными линиями обведены мертвые концы, штриховыми — внутренние пустоты.

яния экситонов. Определим соотношение между общим количеством КТ в ПК и в его остове. Возьмем сферу радиусом r и центром на любой КТ, тогда количество последних в ней будет [8,12]

$$N \sim \left(\frac{2r}{L}\right)^{d_f},\tag{1}$$

где *L* — среднее расстояние между КТ в ПК. Величину *L* выбирают в виде [1–4]

$$L = D + d_0 = \left(\frac{\pi D^3}{6\varphi}\right)^{1/3},$$
 (2)

где  $D = 2R_c$  и  $d_0$  — расстояние между поверхностями соседних КТ. Количество КТ в остове ПК определяется как [12]

$$N_0 \sim \left(\frac{2r}{L_0}\right)^{d_f^o},\tag{3}$$

где  $L_0$  — среднее расстояние между соседними КТ в остове ПК, обеспечивающее делокализацию волновой функции экситонов (получено в наших работах [13–15]). Распространенная ошибка состоит в отождествлении величин L и  $L_0$  [1–4], приводящем к неправильной оценке  $N/N_0$ . Зная N,  $L_0$  и выбрав соответствующие фрактальные размерности [7], получаем  $N/N_0 \sim 200$ , откуда видно, что на момент образования ПК его основная часть сосредоточена в мертвых концах. Средний размер внутренних пустот в остове кластера при  $\varphi \ge \varphi_c$  можно оценить как  $\xi \approx L_0 |\varphi - \varphi_c|^{-0.88} \approx 2.5 \cdot 10^3$  Å, где  $\varphi_c \approx 0.08$  [13]. Большой размер этих пустот объясняет рыхлую структуру ПК.

Наличие мертвых концов и внутренних пустот в ПК на момент его образования приводит к появлению большого числа центров безызлучательной рекомбинации экситонов, как в объемных полупроводниках с большой концентрацией внутренних дефектов решетки. Это объясняет, почему интенсивность ФЛ полос экситонов lh и hh на рис. 1, a, больше чем  $I_S$ , хотя количество КТ в остове ПК значительно меньше. При небольшом повышении температуры [13-15] интенсивность полосы  $I_S$  быстро падает, в отличие от полос lh и hh, подтверждая, что I<sub>S</sub> сформирована экситонными состояниями, находящимися на периферии ПК. С увеличением количества КТ ZnSe в матрице интенсивности полос lh, hh и  $I_S$  растут (кривые 4, 5 на рис. 1, b), однако последняя растет быстрее. Причина такого роста заключается в быстром уменьшении размеров и количества внутренних пустот в остове ПК. На рис. 4 показаны рассчитанные зависимости среднего размера кластера КТ,  $R_S(x)$ , в допороговом режиме и  $\xi(\phi)$  в послепороговом. В образцах с большим содержанием ZnSe значение  $\xi$  падает на 2-3 порядка по сравнению со значением вблизи порога, что делает ПК более плотным, уменьшая его рыхлость и количество центров безызлучательной рекомбинации. Другая причина быстрого роста интенсивности полосы Is состоит в том, что увеличение КТ в образце



**Рис. 4.** Рассчитанные зависимости среднего радиуса  $(R_S)$  кластера конечных размеров квантовых точек в образцах в допороговом режиме и размер пустот ПК  $(\xi)$  в послепороговом режиме от количества ZnSe в матрице или от объема  $(\varphi)$ , занимаемого квантовыми точками.

увеличивает количество мертвых концов ПК, поскольку на начальном этапе к ПК присоединяются одиночные кластеры конечных размеров.

Далее проанализируем на качественном уровне причины зависимости спектрального положения полос ФЛ на рис. 1, *a* (кривые 3–5) от плотности КТ ZnSe в матрице. В наших работах [13,15] показано, что положение двух коротковолновых полос ФЛ, находящихся по энергии выше  $E_{g0}$  и образованных излучением *lh*- и *hh*-экситонов, обусловлено в данном случае давлением матрицы на КТ из-за разных коэффициентов теплового расширения ZnSe и стекла. Следствием уменьшения этого давления на внутреннюю часть КТ с увеличением  $R_0$  является красное смещение максимумов этих полос, показанное на рис. 2.

Более интересной в данном случае является зависимость положения полосы  $I_S$  от количества и размеров КТ в матрице, также показанная на рис. 2. Как уже упоминалось, ее максимум, в отличие от полос *lh*- и hh-экситонов, смещается в синюю сторону. Определим величину такого смещения,  $\Delta = E_{g0} - I_S$ ; на момент образования ПК она составляет  $\Delta \approx 160$  мэВ. Эта величина соответствует средней энергии связи экситонного состояния в мертвых концах ПК по отношению к энергии свободных экситонов его остова. Отмеченные энергии, хотя и по-разному, зависят от плотности КТ в ПК и определяются количеством ближайших соседей, окружающих любую выделенную КТ. Для одиночной КТ, без учета влияния соседей, эта величина ( $\Delta_0$ ) будет больше, чем  $\Delta$ . Теперь нетрудно понять в общих чертах зависимость  $\Delta(x)$ , показанную на рис. 2. В остове ПК число ближайших соседей, окружающих любую выделенную КТ, находится в пределах  $n_1 < n < n_2$ , где  $n_1 \approx 2.7$  минимальное количество КТ, связанных с выделенной (или минимальное количество связей на одну КТ) и необходимых для образования порога перколяции экситонов [9,12],  $n_2 \approx 12$  — максимальное число КТ радиуса *R*<sub>0</sub>, покрывающих поверхность одной КТ аналогичного размера (случайная плотная упаковка). Таким образом, энергия экситона в выделенной КТ зависит от количества ближайших соседей, которые ее окружают: чем их больше, тем энергия экситонного состояния выше. При достижении перколяционного порога энергия экситонов в любой КТ в остове ПК перестает зависеть от количества соседей. Это находит свое подтверждение в том, что положение полос lh- и hh-экситонов не зависит от количества КТ в матрице, поскольку они сформированы экситонами в остове ПК. Красное смещение *lh*-полосы обусловлено большей чувствительностью *lh*-экситонов к давлению матрицы из-за большего их размера по сравнению с *hh*-экситонами.

В мертвых концах ПК на момент его образования плотность КТ небольшая, поэтому экситоны локализованы в этих местах, а их энергия попадает в запрещенную зону ПК при условии, что разрешенная зона последнего формируется КТ его остова. Форма длинноволнового участка кривых 3-5, очевидно, отражает распределение мертвых концов ПК по размерам: чем больше количество КТ в таком конце, тем выше энергия экситонного состояния в нем. С ростом числа КТ в матрице увеличивается количество соседей, окружающих любую КТ в мертвых концах ПК, и величина  $\Delta$  уменьшается, что приводит к смещению максимума полосы I<sub>S</sub> в синюю сторону, как показано на рис. 2. К сожалению, на сегодня отсутствуют расчеты величин  $\Delta$  и  $\Delta_0$  на микроскопическом уровне, но можно оценить верхнюю границу этих величин для плоского случая, т.е. когда  $R_0 \to \infty$ и граница раздела двух сред становится плоской. Как показано в [16], в таком одномерном потенциале должен существовать по крайней мере один уровень электрона, энергия которого определяется как

$$\varepsilon_x = \frac{1}{2} \frac{m_e^* e^4}{4\hbar^2 \varepsilon_2} \left( \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right)^{1/2},\tag{4}$$

где  $m_e^* = 0.5m_0$  — эффективная масса электрона в матрице,  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  — диэлектрические проницаемости ZnSe (9.25) и вещества матрицы (~2), а расстояние до электрона от плоской поверхности ZnSe [17]

$$b = \frac{3}{2} \frac{2\hbar^2 \varepsilon_2}{m_e^* e^2} \left( \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} \right).$$
(5)

Подставляя соответствующие значения, получим  $\varepsilon_x \approx 340 \text{ мэВ}$  и  $b \approx 16 \text{ Å}$ . Дырка, находясь в КТ, наводит на внутренней ее стороне поляризационный заряд того же знака, что и ее собственный, поэтому будет отталкиваться от поверхности, однако кулоновское вза-имодействие с электроном стабилизирует экситон возле поверхности; с учетом этого получим  $\varepsilon_x \approx 400 \text{ мэB}$ . Таким образом, величина  $\varepsilon_x > \Delta$ ,  $\Delta_0$  является верхней границей последних. В случае сферических поверхностей, как в КТ, величина b становится значительно больше, что обеспечивает перекрытие волновых функций экситонов на различных КТ и образование ПК.

## 4. Заключение

В заключение отметим, что в ходе исследований образцов стекол с малыми плотностями КТ ZnSe, немногим выше квантового перколяционного порога, впервые обнаружено излучение полупроводникового фрактального кластера связанных КТ. Подтверждением этого служит анализ спектров ФЛ данных образцов. Структура спектра и зависимость положения отдельных его полос от плотности КТ в матрице свидетельствует о том, что он сформирован экситонами, находящимися в остове, мертвых концах и внутренних пустотах ПК. Предложена качественная модель, объясняющая эту зависимость и эволюцию спектра ФЛ при большой концентрации ZnSe в двухфазной системе с большим диэлектрическим рассогласованием.

#### Список литературы

- [1] K.S. Deepa, M.T. Sebastian, J. James. Appl. Phys. Lett., **91**, 202 904 (2007).
- [2] K.S. Deepa, S. Kumari Nisha, P. Parameswaran, M.T. Sebastian, J. James. Appl. Phys. Lett., 94, 142 902 (2009).
- [3] J.I. Hong, L.S. Schadler, R.W. Siegel. Appl. Phys. Lett., 82, 1956 (2003).
- [4] Q.Q. Yang, J. Z. Liang. Appl. Phys. Lett., 93, 131918 (2008).
- [5] Jing Li, Jang-Kyo Kim. Compos. Sci. Technol., 67, 2114 (2007).
- [6] N. Johner, C. Grimaldi, I. Balberg, P. Ryser. Phys. Rev. B, 77, 174 204 (2008).
- [7] V. Blavatska, W. Janke. Phys. Rev. Lett., 101, 135701 (2008).
- [8] И.М. Соколов. УФН, **150**, 221 (1986).
- [9] I. Balberg. J. Phys. D, 42, 064 003 (2009).
- [10] I. Balberg, E. Savir, J. Jedrzejewski, A.G. Nassiopoulou, S. Gardelis. Phys. Rev. B, 75, 235 329 (2007).
- [11] I. Balberg, E. Savir, J. Jedrzejewski. J. Non-Cryst. Sol., 338–340, 102 (204).
- [12] D. ben-Avraham, Sh. Havlin. *Diffusion and Reactions in Fractals and Disordered Systems* (Cambridge University Press, Cambridge, 2000); B. Nigro, G. Ambrosetti, C. Grimaldi, T. Maeder, P. Ryser. Phys. Rev. B, 83, 064 203 (2011).
- [13] N.V. Bondar, M.S. Brodyn. Physica E, 42, 1549 (2010).
- [14] Н.В. Бондарь, М.С. Бродин. ФТП, 44, 915 (2010).
- [15] Н.В. Бондарь. ФНТ, 35, 307 (2009).
- [16] V.A. Fonoberov, K.A. Alim, A.A. Balandin. Phys. Rev. B, 73, 165 317 (2006).
- [17] Б.В. Перепелица. ФТП, 3, 2328 (1969).

Редактор Л.В. Шаронова

## Photoluminescence and energy of excitons in the percolation cluster of ZnSe quantum dots as a fractal object

N.V. Bondar, M.S. Brodyn

Institute of Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, 03028 Kiev, Ukraine