

Эволюция экситонных состояний в двухфазных системах с квантовыми точками полупроводников II–VI вблизи перколяционного порога

© Н.В. Бондарь[¶], М.С. Бродин

Институт физики Национальной академии наук Украины,
03028 Киев, Украина

(Получена 5 февраля 2009 г. Принята к печати 26 октября 2009 г.)

В результате проведенных исследований двухфазных систем (боросиликатные матрицы с квантовыми точками ZnSe или CdS) обнаружена особенность, связанная с образованием в них фазового перколяционного перехода носителей (экситонов). Это проявилось в качественных изменениях оптических спектров обеих систем, а также в флуктуациях интенсивности полос излучения вблизи порога, обусловленных микроскопическими флуктуациями плотности квантовых точек. Вычислено среднее расстояние между квантовыми точками с учетом их конечных размеров и доли объема, который они занимают на перколяционном пороге, и показано, что образование кластеров квантовых точек происходит посредством туннелирования носителей между ними. Предложен механизм образования перколяционного порога носителей, в котором диэлектрическое рассогласование материалов матрицы и квантовых точек играет существенную роль в процессе делокализации носителей (экситонов), приводя к появлению „диэлектрической ловушки“ на внешней поверхности раздела и образованию там поверхностных экситонных состояний. Получены критические концентрации квантовых точек, при которых пространственное перекрытие таких состояний приводит к появлению перколяционного перехода в обеих системах.

1. Введение

Современные технологии роста позволяют получать двухфазные структуры, в которых частицы одной фазы, например, полупроводниковые или металлические квантовые точки (КТ), статистически распределены по объему другой, матричной фазы. При малой плотности КТ их взаимным влиянием друг на друга можно пренебречь, поэтому характерные свойства таких структур определяются эффектом размерного квантования энергетического спектра электронно-дырочных пар (экситонов) в одиночных КТ [1,2]. С увеличением плотности последних между ними возникает взаимодействие, ведущее к исчезновению размерного эффекта экситонов и возможности управлять их энергией. Остается открытым вопрос о том, как это происходит в таких структурах. Считается, что указанное явление может быть связано с образованием фазового перколяционного перехода носителей в массиве КТ, однако особенности этого перехода до сих пор остаются предметом дискуссий [1–3]. Для использования этих структур в различных приборах опто- и нанoeлектроники необходимы большие плотности КТ. Отсюда возникает потребность в исследовании основных характеристик такого перехода для эффективного управления им, что привлекает повышенный интерес к этим структурам. Стекланные или полимерные матрицы с полупроводниковыми КТ служат хорошими моделями для изучения различных аспектов этого перехода, который в таких системах зависит не только от плотности и дисперсии размеров КТ, но и от разницы диэлектрических проницаемостей обеих фаз [1–10].

Перколяционный (бесконечный) кластер связанных КТ образуется при их критической плотности (ρ_c), когда расстояние между КТ уменьшается настолько, что становится возможным взаимодействие между ними. Взаимодействие между КТ может возникнуть и в результате приложения к матрице внешнего давления, которое приведет к уменьшению среднего расстояния между КТ [4–6], или внешнего электрического поля [7–10]. В эксперименте образование перколяционного перехода легко фиксируют, например, по изменениям в спектрах поглощения, низкотемпературной фотолюминесценции (ФЛ) или фотопроводимости. Для исследования явления перколяции носителей необходимо достичь условий образования порога в массиве, когда, с одной стороны, требуется определенная плотность КТ для взаимодействия между ними, а с другой стороны, необходимо их более или менее равномерное распределение по объему матрицы без образования конгломератов. Поэтому имеется незначительное количество работ, где такой переход действительно наблюдался. Авторы [8–10], исследовавшие транспорт носителей в массиве КТ Si, показали, что при небольшой их плотности ФЛ образцов была обусловлена экситонами, локализованными в одиночных КТ. Фотопроводимость образцов при этом оставалась минимальной и резко возрастала при увеличении плотности КТ, достигая своей максимальной величины на пороге перколяции. В других работах [4–6] явление перколяции носителей в массиве КТ скорее предполагалось, чем действительно наблюдалось в эксперименте.

Трудности расчета оптических или транспортных свойств реальных двухфазных структур заключаются в том, что частицы (КТ) в них имеют непроницаемую твердую сердцевину (hard-core) с радиусом R (т.е. имеют конечный размер, а не являются точками) и стати-

[¶] E-mail: jbond@iop.kiev.ua

стически распределены по объему матрицы [2]. Теория перколяции позволяет адекватно описать геометрический фазовый переход в такой системе в случае прямого контакта между поверхностями частиц. Примером может служить описание макроскопической проводимости в композитных материалах для концентраций проводящей фазы, близкой к геометрическому перколяционному порогу [10,11]. Если же перколяционный переход происходит без прямого контакта между частицами, то для описания проводимости и оптических свойств таких систем необходим иной подход. Успешным здесь оказалось использование модели твердых сфер, окруженных проницаемыми оболочками, перекрытие которых приводит к квантовому взаимодействию посредством туннелирования носителей [8,9]. Однако данный тип взаимодействия не позволяет однозначно определять связанное состояние, скажем, двух КТ, не говоря уже о кластере конечных размеров и бесконечном кластере, что 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 в [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 порога перколяции, 2) роль, которую играет распределение кластеров КТ по размерам, 3) зависимость толщины оболочек взаимодействия от радиуса КТ (если такая имеется) и от соотношения диэлектрических проницаемостей материалов матрицы и КТ. Другая сторона проблемы касается образования делокализованных состояний экситонов в массиве КТ с дисперсией размеров. При наличии дисперсии возбуждение будет перескакивать с КТ меньшего размера на КТ большего размера, оставаясь локализованным, как это обычно происходит в связанных одиночных квантовых ямах разной толщины [12]. Решение перечисленных вопросов на примере двухфазных структур с КТ ZnSe и CdS является целью данной работы.

2. Детали эксперимента

В работе исследовались двухфазные структуры, представляющие собой боросиликатное стекло, легированное ZnSe или CdS. Изначально предполагалось, что, поскольку эти системы близки между собой по некоторым параметрам (диэлектрические проницаемости, боровские радиусы экситонов, эффективные массы носителей), фазовый перколяционный переход носителей в них должен происходить при сравнимых концентрациях КТ. Процесс синтеза чистых боросиликатных стекол и содержащих КТ ZnSe или CdS был описан нами раньше [13]. Были исследованы образцы боросиликатного стекла, легированного ZnSe с концентрациями

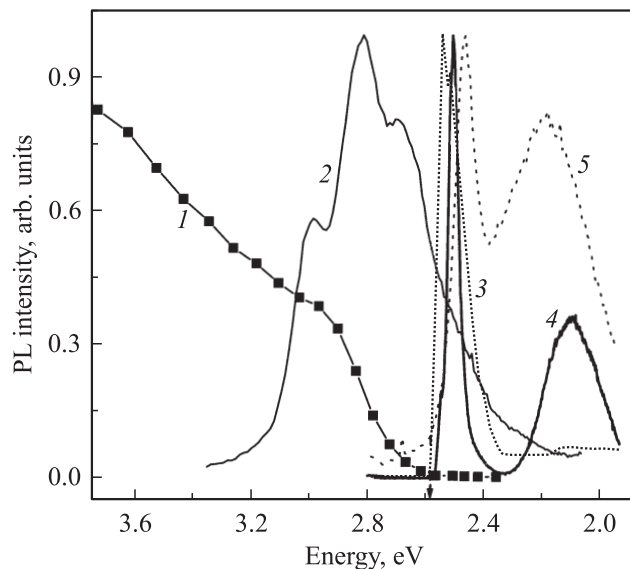


Рис. 1. Спектр поглощения при 300 К (1) и спектры фотолюминесценции при 4.5 К (3–5) образцов боросиликатного стекла, легированного CdS. Концентрация CdS $x = 0.03$ (1, 2), 0.09 (3), 0.15 (4), 0.6% (5). Стрелкой показана энергия запрещенной зоны объемного CdS ($E_{g0} = 2.583$ эВ).

$x = 0.003, 0.03, 0.06, 0.36, 0.6, 1\%$ и CdS с $x = 0.03, 0.09, 0.15, 0.3\%$, полученные золь–гель методом. Для первой системы было выращено по несколько образцов для каждой указанной концентрации (см. далее). В обеих системах с увеличением степени легирования происходило изменение цвета образцов, а в области $x \approx 0.05\%$ они становились похожими на объемные ZnSe или CdS. Согласно рентгенографическим измерениям, средние радиусы КТ в обеих системах находились в диапазоне $R_0 \approx 20–48 \text{ \AA}$, что сопоставимо с боровскими радиусами экситонов в кристаллических ZnSe ($\sim 37 \text{ \AA}$) и CdS ($\sim 30 \text{ \AA}$).

Запись спектров поглощения проводилась на спектрофотометре фирмы „Beckman“ с разрешением не хуже 1 нм, а для записи спектров ФЛ использовался спектрофотометр ДФС-12 с разрешением не хуже 5 $\text{\AA}/\text{мм}$. Возбуждение образцов осуществлялось излучением He–Cd-лазера с длиной волны 325 нм и максимальной плотностью потока фотонов $J_p \approx 10^{20} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Для уменьшения плотности возбуждения использовались ослабляющие фильтры, в результате среднее количество генерируемых электронно-дырочных пар в КТ было меньшим единицы. Мы не наблюдали фотопотемнения образцов даже при длительном их облучении, поэтому все спектры ФЛ были воспроизводимыми.

На рис. 1 приведены спектры поглощения и ФЛ образцов боросиликатного стекла, легированных CdS, а вертикальной стрелкой отмечена энергия запрещенной зоны ($E_{g0} = 2.583$ эВ). Прежде всего отметим, что спектр поглощения образца чистого боросиликатного стекла не имел какой-либо заметной структуры в области 3.3–2.2 эВ (рис. 2, кривая 1). Раньше мы уже

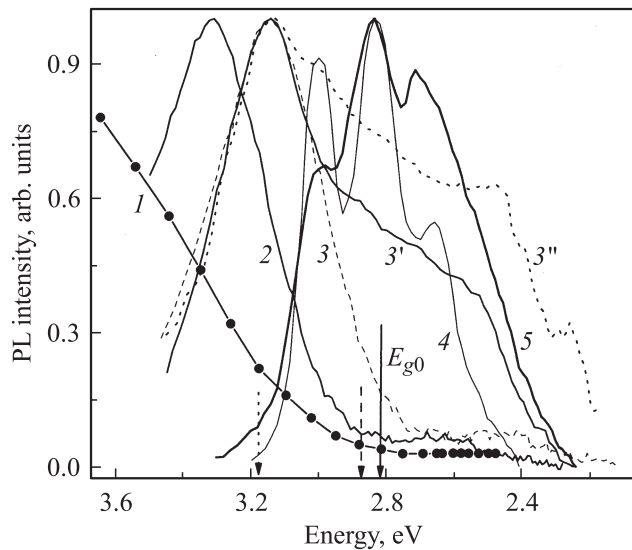


Рис. 2. Спектр поглощения матрицы (боросиликатное стекло) (1) и спектры фотолуминесценции (PL) при 4.5 К образцов, легированных ZnSe в концентрациях $x = 0.003$ (2), 0.03 (3, 3', 3''), 0.06 (4), 0.6% (5). Стрелками показаны энергии максимумов поглощения образцов с $x = 0.03\%$ (пунктирная), $x = 0.06\%$ (штриховая) и энергии запрещенной зоны объемного ZnSe ($E_{g0} = 2.823$ эВ).

показали [13], что коротковолновое смещение спектра поглощения (ср. кривые 1 на рис. 1 и 2) и спектр ФЛ (рис. 1, кривая 2) в образцах с $x = 0.03\%$ обусловлены сильным размерным квантованием энергии экситонов в КТ CdS, а также объяснили природу источников, формирующих оба спектра. В данной работе мы проанализируем причины резкого изменения оптических спектров в образцах с большим содержанием CdS. Из рис. 1 видно, что при концентрациях CdS $0.03 < x \leq 0.09\%$, кроме красного смещения максимумов спектра поглощения [13] (не показано на рисунке) и ФЛ (в область E_{g0}), происходит качественная перестройка формы спектра ФЛ (кривая 3). С дальнейшим увеличением концентрации CdS, $x > 0.09\%$, спектры поглощения и ФЛ этих образцов (кривые 4, 5) уже не зависели от содержания CdS. Последние отмеченные изменения в оптических спектрах образцов трудно объяснить размерным эффектом экситонов в КТ.

Похожие изменения в оптических спектрах наблюдаются и в образцах, легированных ZnSe. На рис. 2 показаны энергии максимумов в спектрах поглощения образцов с $x = 0.03$ и 0.06% (максимумы в спектрах образцов с большими x практически совпадали с максимумом в случае $x = 0.06\%$), а также низкотемпературные спектры ФЛ образцов с разным x . Спектр поглощения образца с $x = 0.003\%$ не удалось получить из-за слабого сигнала (малая концентрация ZnSe) и из-за того, что сигнал от ZnSe попадает в полосу поглощения самой матрицы (кривая 1). В результате сильного размерного эффекта экситонов максимум спектра ФЛ в образцах с $x = 0.003\%$ смещен в коротковолновую

область (кривая 2) на величину ~ 490 мэВ по отношению к энергии запрещенной зоны объемного ZnSe ($E_{g0} = 2.823$ эВ, сплошная стрелка). С увеличением степени легирования образцов, т.е. среднего размера КТ, обнаружено красное смещение максимумов спектров поглощения и ФЛ (спектр 3), обусловленное размерным эффектом экситонов, и их сужение на полувысоте в результате уменьшения разброса размеров КТ. В образцах с $x = 0.06$ и 0.6%, помимо красного смещения максимума спектра поглощения, происходит качественная перестройка формы полос ФЛ (спектры 4 и 5), на контуре которых появляются три пика. Характерной особенностью является то, что два пика находятся выше по энергии, а третий ниже E_{g0} . Кроме этого, как видно из рисунка, форма и положение отмеченных полос уже не зависят от концентрации ZnSe и, как показано далее, определяются влиянием матрицы и качеством поверхности КТ.

Увеличение степени легирования образцов приводит к увеличению не только размеров, но и количества КТ в матрице, поэтому еще одной важной задачей, до настоящего времени мало исследованной [7], является получение информации об излучательных свойствах таких разупорядоченных систем в зависимости от плотности КТ. Предполагается, что с увеличением плотности КТ интенсивность ФЛ из области состояний квантовых точек также должна увеличиваться, однако это верно, только если КТ будут приблизительно равномерно распределены по объему матрицы. Если это не так, то вблизи перколяционного порога излучательные свойства рассматриваемых систем будут определяться не только количеством КТ, но и микроскопическими пространственными флуктуациями их плотности, что приведет к изменениям интенсивности полосы излучения и ее формы. С целью проверки этого было дополнительно выращено по несколько образцов с каждой отмеченной концентрацией ZnSe, для каждого из которых записывался спектр ФЛ. Результаты показали, что флуктуации интенсивности ФЛ существуют в образцах всех концентраций, но особенно они сильны в образцах с $x = 0.03\%$, где были обнаружены также и значительные изменения формы полосы ФЛ.

Зависимость величины интегральной интенсивности ФЛ полосы hh -экситонов от количества ZnSe и диапазоны флуктуаций этой величины показаны на рис. 3 штриховой линией. Видно, что максимальные флуктуации интенсивности ФЛ наблюдаются в образцах с $x = 0.03\%$ и составляют почти 50% от средней величины, в то время как в образцах с $x = 0.003$ и $\geq 0.36\%$ они не превышают нескольких процентов. В образцах с $x = 0.003\%$ интенсивность ФЛ незначительно менялась от образца к образцу и форма полосы ФЛ оставалась практически без изменений (рис. 2, спектр 2). На рис. 2 показаны полосы ФЛ 3, 3' и 3'' образцов с $x = 0.03\%$, нормированные интенсивности которых соответствуют точкам 2, 2' и 2'' на рис. 3. Видно, что полоса 3 с максимальной интенсивностью в области квантовых переходов при

~ 3.15 эВ совпадает по форме с полосой ФЛ образца с $x = 0.003\%$. В образцах, на которых наблюдается меньшая интенсивность ФЛ в этой области (точки 2', 2'' на рис. 3), в спектре ФЛ появляется длинноволновой хвост, на контуре которого проявляется еще одна полоса (рис. 2, спектры 3' и 3''). Флуктуации интенсивности ФЛ, но уже без изменения формы полос, наблюдались также и в образцах с большими x , уменьшаясь по мере увеличения содержания ZnSe.

Спектры ФЛ 2, 3 на рис. 1 в образцах с КТ CdS и 3, 4 на рис. 2 в образцах с КТ ZnSe различаются между собой не только по форме и спектральному положению, но их интенсивность по-разному зависит от температуры T ,

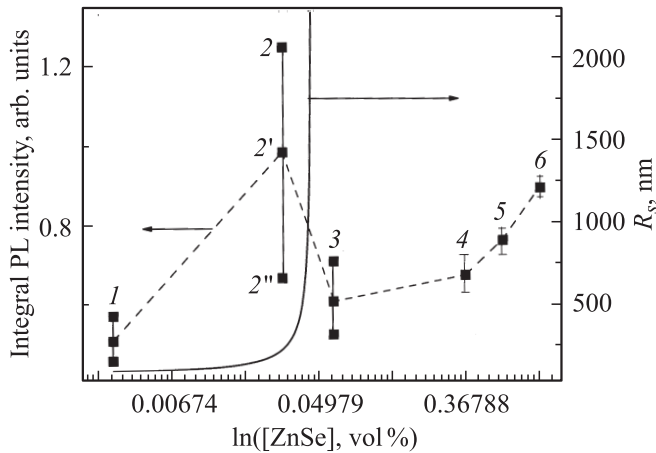


Рис. 3. Зависимость интегральной интенсивности фотолюминесценции полосы hh -экситонов и ее флуктуаций, а также размера кластера квантовых точек (R_s) от концентрации ZnSe в образцах с $x = 0.003$ (1), 0.03 (2, 2', 2''), 0.06 (3), 0.36 (4), 0.6 (5), 1% (6).

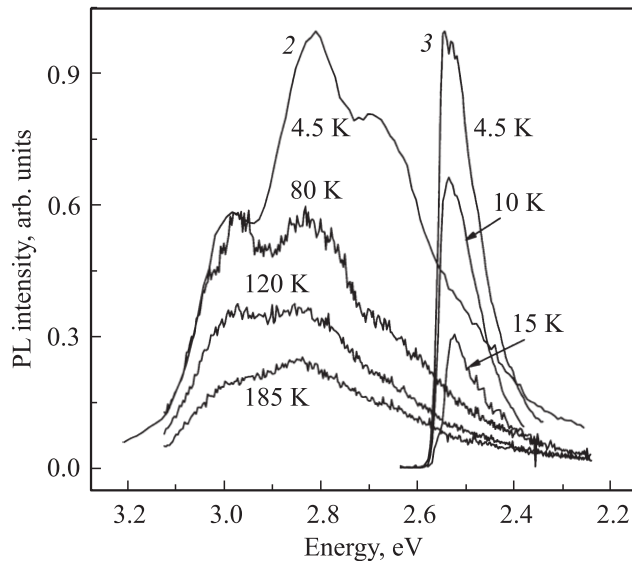


Рис. 4. Сравнение температурной зависимости интенсивности полос фотолюминесценции в образцах, легированных CdS с $x = 0.03$ (2) и 0.09% (3) (см. спектры 2, 3 на рис. 1).

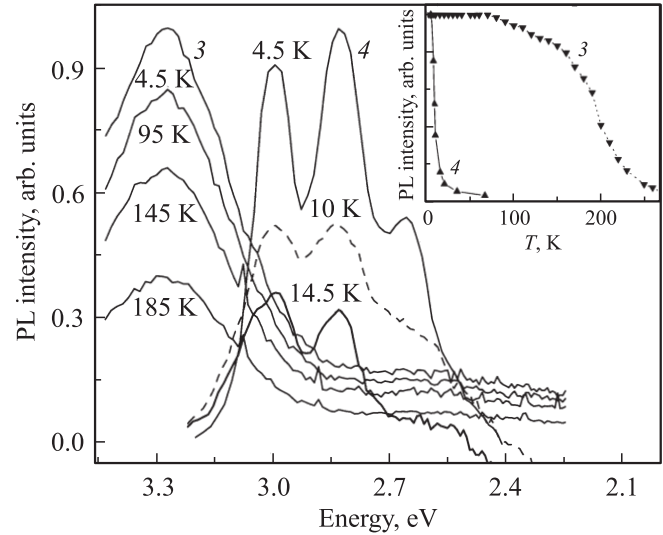


Рис. 5. Сравнение температурной зависимости интенсивности полос фотолюминесценции в образцах, легированных ZnSe с $x = 0.03$ (3) и 0.06% (4) (см. спектры 3, 4 на рис. 2). На вставке показаны зависимости интегральной интенсивности этих полос от температуры.

что показано на рис. 4 и 5 соответственно. Высокая температурная устойчивость полос 2 (рис. 4, КТ CdS) и 3 (рис. 5, КТ ZnSe) значительно превосходит устойчивость полос 3 и 4 соответственно, которые быстро затухают уже при $T \approx 16$ К (так же ведут себя полосы 4 и 5 в КТ CdS и полоса 5 в КТ ZnSe см. рис. 1, 2). Отмеченное поведение полос 3 в КТ CdS и 4 в КТ ZnSe с ростом T можно объяснить изменением внутренних параметров экситонов, происшедшим в результате образования фазового перколяционного перехода экситонов в данных системах.

3. Обсуждение полученных результатов

3.1. Общая характеристика оптических спектров исследованных образцов

Теперь мы покажем, что различное температурное поведение полос ФЛ 2, 3 в образцах с КТ CdS и 3, 4 в образцах с КТ ZnSe можно объяснить изменением параметров экситонов, которое происходит в результате их делокализации. Оценим энергию связи и борковский радиус экситонов в образцах с $x = 0.03$, 0.09% CdS и $x = 0.003$, 0.03 и 0.06% ZnSe с учетом 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 проницаемости КТ радиуса R и матрицы (стекла), выражение для энергии основного состояния экситонов в

рамках однозонной модели имеет следующий вид [14,15]:

$$E_{1s}(R) = E_{g0} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2R^2} \left[\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_{hh}^*} \right] - \frac{e^2}{\epsilon_1 R} \left(\frac{\epsilon_1 + \epsilon_2}{\epsilon_2} - 0.214 \right). \quad (1)$$

Это выражение описывает режим сильного размерного квантования энергии электронов и дырок, который реализуется в нашем случае, поскольку боровские радиусы экситонов в обеих системах существенно больше размеров КТ в образцах с малой концентрацией полупроводника, что следует из экспериментальных данных и из расчета. Помимо этого, данный режим усиливается также за счет диэлектрического рассогласования между КТ и матрицей. Последний член в уравнении (1) представляет собой энергию связи экситонов (E_x) в КТ и переходит в хорошо известное выражение ($1.786e^2/\epsilon_1 R$) при $\epsilon_1 = \epsilon_2$ [15]. Используя данные для образцов с ZnSe, а также значения эффективных масс электронов и тяжелых дырок $m_e^* \approx 0.17m_0$, $m_{hh}^* \approx 0.6m_0$, диэлектрических проницаемостей $\epsilon_1 \approx 9.25$, $\epsilon_2 \approx 2.25$, находим: $R_0 \approx (21 \pm 4)$ и (25 ± 4) Å для $x = 0.003$ и 0.03% соответственно. Поляризация кулоновского взаимодействия усиливает энергию связи экситонов в этих образцах: $E_x \approx 400(150)$ и $379(123)$ мэВ с учетом (без учета) диэлектрического рассогласования, что более чем на порядок превышает ее значение в объемном ZnSe (21 мэВ). Такие же расчеты можно провести и для образцов, легированных CdS. Используя величину смещения первого максимума в спектре поглощения относительно E_{g0} (~ 405 мэВ), значения эффективных масс $m_e^* \approx 0.2m_0$, $m_h^* \approx 0.8m_0$, диэлектрической проницаемости $\epsilon_1 \approx 8.42$, получим $R_0 \approx (21 \pm 5)$ Å для образцов с $x = 0.03$, а также $E_x \approx 410(163)$ мэВ с учетом (без учета) диэлектрического рассогласования (в объемном CdS эта величина составляет ~ 30 мэВ). Разброс значений R_0 в обеих системах обусловлен разбросом значений эффективных масс носителей, ϵ_1 и ϵ_2 , но тем не менее полученные результаты неплохо согласуются с рентгенографическими данными.

Если полосы 3 и 4 на рис. 4 и 5 соответственно сформированы делокализованными экситонами, то с увеличением температуры затухание их интенсивности может быть аппроксимировано выражением: $I(T) \propto I_0 \exp(-E_x/kT)$. Отсюда можно оценить энергию связи и радиус таких экситонов в образцах с $x = 0.09\%$ CdS и 0.06% ZnSe: $E_x \approx 4-6$ мэВ и $a_x = (e^2/2)E_x \approx 100-110$ Å. Как показано далее, последняя величина сравнима с расстоянием между КТ на пороге перколяции в обеих системах. Далее, делокализация экситонов делает их подвижными, а в результате малой энергии связи даже незначительное повышение температуры приводит к их развалу и быстрому затуханию интенсивности ФЛ в этих образцах.

В [13] уже частично обсуждались причины резкого изменения формы полос ФЛ в обеих системах при

$x > 0.05\%$, здесь же проведем анализ с целью установить причины, влияющие на форму спектров ФЛ этих систем после преодоления порога перколяции. Более простыми для анализа являются изменения спектров ФЛ образцов, легированных CdS с $x \geq 0.09\%$ (рис. 1). Полосы ФЛ 3–5 на рис. 1 являются типичными для объемных образцов CdS и находятся в области 2.547 и 2.52 эВ, т.е. смещены относительно E_{g0} на энергии свободного экситона и экситона, связанного на нейтральном доноре. Из рис. 1 видно, что в области 2.2–2.0 эВ появляется полоса, связанная с донорно-акцепторной рекомбинацией носителей, интенсивность которой растет по мере увеличения степени легирования образца. Указанные полосы ФЛ слабо зависят от поляризации возбуждения, в отличие от аналогичных полос в объемных образцах CdS. Это, возможно, объясняется вырождением валентной зоны в КТ CdS малых размеров из-за давления матрицы, поскольку в объемных образцах такое вырождение снято внутренним кристаллическим полем.

Труднее анализировать изменения в образцах, легированных ZnSe с $x \geq 0.06\%$, где спектральное положение полос ФЛ 4 и 5 (рис. 2) также почти не зависит от концентрации ZnSe. Несмотря на исчезновение размерного эффекта носителей в этих образцах, первые два коротковолновых пика в указанных полосах ФЛ 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. Давление возникает в результате различных температурных коэффициентов линейного расширения стекла и ZnSe [13]. В ZnSe кубической симметрии такое расщепление появляется относительно легко даже при небольшом сжатии или растяжении, что отмечалось нами при исследовании пленок ZnSe/GaAs и квантовых ям ZnS/ZnSe/ZnS, выращенных на подложках GaAs [16]. Таким образом, можно заключить, что полосы 2 и 3, а также центральный пик полос 4 и 5 на рис. 2 сформированы рекомбинацией hh -экситонов, при этом полосы 2 и 3 смещены в результате конфайнмента. Смещение же полосы lh -экситонов в образцах с $x = 0.003$ и 0.03% из-за малой массы lh -дырок составляет значительную величину, поэтому она находится вне возможностей нашего спектрального прибора. Однако данную полосу можно наблюдать в образцах с $x \geq 0.06\%$ (коротковолновой пик) как результат фазового перехода. Третий пик полос 4, 5, очевидно, обусловлен поверхностными и(или) примесными состояниями и здесь обсуждаться не будет.

3.2. Эволюция экситонных состояний в двухфазной системе с квантовыми точками вблизи перколяционного порога

Опишем поведение экситонов вблизи порога на примере системы КТ ZnSe, поскольку для нее имеется

больше данных. Условимся, что все КТ в массиве имеют размеры $\sim R_0$, что значительно упрощит рассмотрение и не повлияет на конечные выводы. При малой плотности КТ излучательные свойства системы определяются в основном одиночными КТ, т.е. не связанными между собой. С увеличением плотности КТ образуются кластеры конечных размеров, в которых КТ связаны между собой, и основное состояние экситонов охватывает весь объем кластера. Это приводит к исчезновению размерного эффекта экситонов, и их энергия становится величиной $\lesssim E_{g0}$. Чем больше кластеров образуется в массиве КТ, тем меньше интенсивность ФЛ в области экситонного излучения КТ.

Приняв это во внимание, обсудим результаты, показанные на рис. 2 и 3. В образцах с $x = 0.003\%$, по нашим оценкам, плотность КТ составляет $< 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и среднее расстояние между ними $> 300 \text{ \AA}$, поэтому здесь преобладают одиночные КТ. Незначительные изменения интенсивности ФЛ в этих образцах (рис. 3) вызваны, скорее всего, безызлучательными процессами экситонов в отдельных КТ, поэтому форма полосы 2 на рис. 2 почти не меняется от образца к образцу и от точки к точке по поверхности.

Иная ситуация наблюдается в образцах с $x = 0.03\%$, где плотность КТ больше и количество кластеров конечных размеров флуктуирует от образца к образцу. В тех из них, где кластеров мало, интенсивность ФЛ из области состояний КТ большая (точка 2 на рис. 3) и форма ее полосы такая же, как и в предыдущем случае (полоса 3 на рис. 2). В других образцах, где число кластеров больше, наблюдается уменьшение интенсивности ФЛ из области состояний КТ (точки 2' и 2'' на рис. 3) и увеличение в области E_{g0} , что вызывает изменение формы спектра ФЛ (рис. 2, полосы 3' и 3''). Это позволяет заключить, что из-за образования микроскопических флуктуаций плотности КТ, носители (экситоны) в образцах с $x = 0.03\%$ находятся в неустойчивом (предпороговом) состоянии. Данное явление напоминает критическую опалесценцию, когда образуются флуктуации плотности чистого вещества возле точки фазового перехода. Этот вывод подтверждается и компьютерным моделированием на кубической решетке, выполненным авторами [17] и показавшим, что среднее число кластеров $\langle N_s \rangle$ и их 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 возле порога, в то время как вдали от него указанные величины являются малыми. Наконец, в образцах с $x \geq 0.06\%$ образуется перколяционный (бесконечный) кластер, что приводит к резкому изменению формы полосы ФЛ. Флуктуации интенсивности ФЛ, обнаруженные в этих образцах (точки 4–6 на рис. 3), связаны главным образом с вероятностью распада делокализованных экситонов из-за больших размеров. По мере увеличения количества ZnSe в матрице эти флуктуации уменьшаются, а интенсивность ФЛ растет. Отметим, что похожие флуктуации интенсивности полосы ФЛ вблизи порога наблюдали также авторы [9,10] в массивах КТ Si.

Поскольку исчезновение размерного эффекта носителей в кластерах с $s \geq 2$ делает их в этом смысле одинаковыми, изменения формы полос ФЛ 3' и 3'' (рис. 2) определяются только количеством образовавшихся кластеров, но не их распределением по размерам. Несмотря на это, можно оценить размеры образовавшихся кластеров. Из решеточных моделей известно, что средний размер кластера при подходе к порогу растет очень резко: $R_s(x) \propto R_0|x - x_c|^{-\nu}$, где $\nu \approx 0.88$ — критический показатель, зависящий от размерности пространства [10,11]. На рис. 3 показана зависимость $R_s(x)$, где в качестве минимального кластера был выбран средний размер КТ ZnSe в образцах с $x = 0.003\%$.

Отметим еще одну особенность, связанную с возможностью образования так называемого „ложного“ перколяционного кластера. Поскольку размерный эффект экситонов исчезает уже в минимальном кластере КТ, может возникнуть ситуация, когда ниже порога все КТ окажутся объединены в конечное число кластеров. В системе исчезнет размерный эффект экситонов, но пороговое состояние достигнуто не будет. Это, в частности, можно было бы проверить, приложив к образцу электрическое поле — ток появится только в случае наличия связанных путей, уходящих на бесконечность, т.е. перколяционного кластера.

3.3. Особенности образования кластеров квантовых точек конечных размеров и перколяционного перехода в двухфазной системе

Теперь определим некоторые количественные величины, характеризующие образование кластеров КТ конечных размеров и перколяционного кластера в обеих системах. Образование кластеров напрямую зависит от среднего расстояния (L_0) между ближайшими КТ и вероятности туннелирования носителей через потенциальный барьер, разделяющий КТ. Задача нахождения L_0 между ближайшими не взаимодействующими точками с плотностью ρ , распределенными по закону Пуассона, была решена Герцем больше века назад [18]. На основе этого решения авторы [19] нашли аналитическое выражение, позволяющее вычислять L_0 между ближайшими непроницаемыми сферами с учетом их размера и доли объема, которую 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, в результате среднее расстояние между КТ вычисляется как $L_0 = \int r H_p(r, \eta) dr$. В общем случае величины L_0 и η зависят от дисперсии КТ по размерам [19], однако, если $\eta < 0.1$ (см. далее), такой зависимостью можно пренебречь, рассматривая массив КТ как однородный.

Для нахождения величины η учтем, что изменения в оптических спектрах обеих систем наблюдаются в диапазоне $0.03 < x < 0.06\%$ для КТ ZnSe и $0.03 < x < 0.09\%$ для КТ CdS. Поскольку эти диапа-

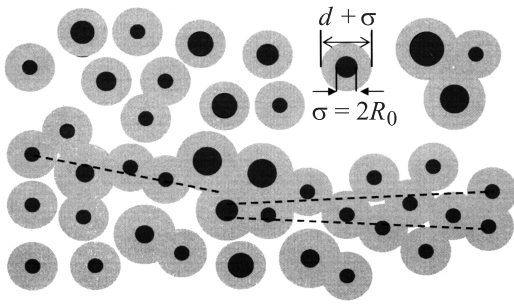


Рис. 6. Схема образования перколяционного кластера в массиве квантовых точек с дисперсией размеров.

зоны довольно узкие, положим, что критическая концентрация x_c , при которой происходят изменения, составляет соответственно ~ 0.045 и $\sim 0.06\%$ для образцов, легированных ZnSe и CdS. По нашим оценкам, плотность КТ ZnSe (CdS) для этих концентраций составляет: $\rho_c \approx 7 \cdot 10^{17}$ ($8 \cdot 10^{17}$) см^{-3} , а $R_0 \approx 30 \text{ \AA}$ (26 \AA), откуда $\eta_c \approx 0.08$ (0.06). Используя выражение для $H_p(r, \eta_c)$ из [19], получим $L_0 \approx 80 \text{ \AA}$ и среднее расстояние между поверхностями КТ (ширина барьера) $L_0 - 2R_0 \approx 20 - 25 \text{ \AA}$ для обеих систем (с учетом дисперсии КТ по размерам эти величины изменяются незначительно). Заметим, что, если бы использовалось выражение $L_0 = C(\rho_c)^{-1/3}$, где C — константа, было бы $L_0 \approx 145 \text{ \AA}$.

Так как образование кластеров КТ происходит посредством перекрытия оболочек взаимодействия, то необходимо рассматривать КТ как единый объект с диаметром $(\sigma + d)$, представляющий собой твердую сердцевину и проницаемую оболочку, где $\sigma = 2R_0$, $d/2$ — толщина оболочки. Если величину $q = \sigma/(\sigma + d)$ определить в качестве коэффициента проницаемости, то при $q = 0$ или 1 будем иметь соответственно полностью проницаемые или непроницаемые сферы (рис. 6). Доля объема, занимаемая КТ на пороге с учетом оболочки, дается соотношением $\eta_c^* = (\pi\rho_c/6)(\sigma + d)^3$. На графике величина η_c^* уменьшается от 0.35 при $q = 0$ (полностью проницаемые сферы) до минимума $\eta_c^* \approx 0.32$ при $q \approx 0.65$. Последнее означает, что перколяционный кластер становится цепочкоподобным (chain-like) и для его образования необходимо меньшее количество связей на КТ (см. работы [9–11] и цитируемую там литературу). Если предположить, что это происходит и в нашем случае, то получаем толщину оболочек взаимодействия в обеих системах $\sim 18 \text{ \AA}$. Таким образом, при среднем расстоянии между поверхностями КТ $\sim (20 - 25) \text{ \AA}$ оболочки действительно перекрываются, в результате чего образуются кластеры КТ.

Дисперсия КТ по размерам [20] и диэлектрическое рассогласование материалов КТ и матрицы являются двумя факторами, которые могут разрушить картину, приведенную выше. Действие первого уже отмечалось во Введении. Что касается второго фактора, то он приводит к поляризации кулоновского взаимодействия, вызывая рост энергии связи экситонов в КТ и уменьшение

их радиуса (a_0). В результате уменьшается перекрытие волновых функций основного состояния на соседних КТ как $\exp[(-L_0/a_0)]$, что делает процесс делокализации экситонов маловероятным. Однако делокализованные экситонные состояния в таких системах все же образуются, и далее на качественном уровне дается объяснение этого.

В соответствии с результатами работы [21], диэлектрическое рассогласование приводит не только к усилению связи экситонов, но и к образованию внешних поверхностных экситонных состояний на внешней границе раздела КТ–матрица. За счет сил изображения там образуется так называемая „кулоновская, или диэлектрическая ловушка“ [22], которая и будет оболочкой взаимодействия, рассмотренной выше. Для захвата в нее носителей необходимо выполнение двух условий: наличие конечной высоты потенциальных барьеров и плавное изменение диэлектрической проницаемости на границе раздела. В настоящее время неизвестны разрывы зон на границе КТ ZnSe или CdS и матрицы, но при конечных их значениях электрону легче попасть в ловушку из-за меньшей его массы, хотя электрон-дырочное взаимодействие будет держать дырку у границы раздела. Выполнение второго условия обеспечивается наличием внешних атомов с оборванными связями и других дефектов поверхности КТ.

По оценкам авторов [22,23], переход от внутренних к поверхностным экситонным состояниям должен сопровождаться уменьшением интенсивности ФЛ. Этот момент отражен на рис. 3, где показано уменьшение интенсивности ФЛ в зависимости от концентрации в диапазоне $0.03 < x < 0.06\%$, после чего при больших x снова наблюдается ее рост. Образование таких состояний, по-видимому, возможно только в КТ больших радиусов, поскольку потенциал изображения сильнее отталкивает носители от границы в КТ с малыми радиусами [22]. Исходя из этого можно представить образование перколяционного кластера носителей в массиве КТ обеих систем следующим образом. При увеличении количества ZnSe или CdS и достижении КТ определенного радиуса происходит захват одного или обоих носителей на внешней поверхностные состояния, что приводит к исчезновению размерного эффекта экситонов. Одновременно с этим растет плотность КТ и уменьшается расстояние между ними. В результате происходит пространственное перекрытие внешних поверхностных состояний на соседних КТ и образуется фазовый перколяционный переход. Предложенный сценарий позволяет лучше понять роль матрицы в образовании последнего. Меняя ее диэлектрическую проницаемость, можно управлять образованием порога в таких системах, что особенно важно там, где необходимы большие плотности квантовых точек.

4. Заключение

В заключение отметим, что в работе получены результаты, подтверждающие образование фазового перколяционного перехода экситонов в массивах КТ ZnSe

и CdS в диэлектрической матрице. Не исключено, что такой переход можно наблюдать и в похожих системах с КТ ZnTe, CdSe, CdTe, а также их твердых растворов. Были получены критические концентрации КТ для обеих систем КТ, ZnSe и CdS, при которых образуются фазовые переходы, и исследована особенность поведения экситонов вблизи порога, в частности обнаружены характерные флуктуации интенсивности ФЛ, обусловленные микроскопическими флуктуациями плотности КТ, напоминающие явление критической опалесценции. Показано, что, в отличие от других, в системах с диэлектрическим рассогласованием матрица играет особую роль в образовании перколяционного перехода, приводя к разрушению внутренних квантовых состояний и формированию внешних поверхностных состояний носителей (экситонов) при достижении КТ определенных размеров.

Список литературы

- [1] G. Schmid. *Nanoparticles, From Theory to Applications* (Wiley-VCH, N. Y., 2004).
- [2] S. Torquato. *Random Heterogeneous Materials: Microstructure and Macroscopic Properties* (Springer, N. Y., 2002).
- [3] D. Bimberg, M. Grundmann, N.N. Ledentsov. *Quantum Dot Heterostructures* (Wiley, Chichester/N. Y., 1999).
- [4] M.V. Artemyev, A.I. Bibik, L.I. Gurinovich, S.V. Gaponenko, U. Woggon. *Phys. Rev. B*, **60**, 1504 (1999); M.V. Artemyev, U. Woggon, H. Jaschinski, L.I. Gurinovich, S.V. Gaponenko. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 11 617 (2000).
- [5] S.K. Bosang, M.A. Islam, L.E. Brus, I.P. Hermana. *J. Appl. Phys.*, **89**, 8127 (2001).
- [6] O.I. Micic, S.P. Ahrenkiel, A.J. Nozik. *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 4022 (2001).
- [7] I. Balberg, E. Savir, J. Jedrzejewski. *J. Non-Cryst. Sol.*, **338–340**, 102 (2004).
- [8] I. Balberg, E. Savir, J. Jedrzejewski, A.G. Nassiopoulou, S. Gardelis. *Phys. Rev. B*, **75**, 235 329 (2007).
- [9] I.V. Antonova, M. Gulyaev, E. Savir, J. Jedrzejewski, I. Balberg. *Phys. Rev. B*, **77**, 125 318 (2008); M. Dovrat, Y. Goshen, J. Jedrzejewski, I. Balberg, A. Sa'ar. *Phys. Rev. B*, **69**, 155 311 (2004).
- [10] N. Johner, C. Grimaldi, I. Balberg, P. Ryser. *Phys. Rev. B*, **77**, 174 204 (2008).
- [11] P.S. Grinchuk. *Physica B*, **338**, 252 (203); N. Wagner, I. Balberg, D. Klein. *Phys. Rev. E*, **74**, 011 127 (2006).
- [12] Yu.I. Mazur, Zh.M. Wang, G.G. Tarasov, Min Xiao, G.J. Salamo. *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 063 102 (2005).
- [13] Н.В. Бондарь, В.Л. Возный, Г.М. Тельбиз, А.В. Швец. *Опт. и спектр.*, **97**, 611 (2004); Н.В. Бондарь, М.С. Бродин. *ФНТ*, **34**, 68 (2008); Н.В. Бондарь, М.С. Бродин, Г.М. Тельбиз. *ФТП*, **40**, 962 (2006).
- [14] Г.Б. Григорян, А.В. Родина. *Ал.Л. Эфрос. ФТТ*, **32**, 3512 (1990).
- [15] J.M. Ferreyra, C.R. Proetto. *Phys. Rev. B*, **57**, 9061 (1996).
- [16] V.V. Tishchenko, Y.S. Raptis, E. Anastassakis, N.V. Bondar. *Sol. St. Commun.*, **96**, 793 (1995); Н.В. Бондарь, В.В. Тищенко, М.С. Бродин. *ФТП*, **34**, 588 (2000).
- [17] A. Coniglio, H.E. Stanley, D. Stauffer. *J. Phys. A*, **12**, L323 (1979).
- [18] D. Stauffer, A. Aharony. *Introduction to Percolation Theory* (Taylor & Francis, London, 1992).
- [19] S. Torquato, B. Lu, J. Rubinstein. *Phys. Rev. A*, **41**, 2059 (1990); S. Torquato. *Phys. Rev. E*, **51**, 3170 (1995); B. Lu, S. Torquato. *Phys. Rev. A*, **45**, 5530 (1990).
- [20] R. Ogata, T. Odagaki, K. Okazaki. *J. Phys: Condens. Matter*, **17**, 4531 (2005).
- [21] L. Bányai, P. Gilliot, Y.Z. Huand, S.W. Koch. *Phys. Rev. B*, **45**, 14 136 (1992).
- [22] J.L. Movilla, F. Rajadell, J. Planelles. *J. Appl. Phys.*, **103**, 014 310 (2008).
- [23] F. Rajadell, J.L. Movilla, M. Royo, J. Planelles. *Phys. Rev. B*, **76**, 115 312 (2007).

Редактор Л.В. Шаронова

Evolution of exciton states in two-phase systems with quantum dots of II–VI semiconductors close to percolation threshold

N.V. Bondar, M.S. Brodyn

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