

# Перколяция и люминесценция экситонов в двухфазных структурах $\text{SiO}_2/\text{ZnO}$ с большой плотностью и случайным распределением квантовых точек по сферической поверхности

© Н.В. Бондарь<sup>†</sup>

Институт физики Национальной академии наук Украины,  
03028 Киев, Украина

(Получена 14 июля 2010 г. Принята к печати 28 сентября 2010 г.)

Приведены результаты исследований структур, представляющих собой наноразмерные сферы кремнезема  $\text{SiO}_2$  с квантовыми точками  $\text{ZnO}$ , случайно распределенными по их поверхности и покрывающими  $\sim 0.45$  ее площади. Из-за большой поверхностной энергии сфер, образовавшиеся квантовые точки имеют вид дисков, в которых, несмотря на их большой радиус, сохраняется квантово-размерный эффект носителей. Методом эффективной массы рассчитана высота дисков, величина которой сопоставима с диаметром экситона объемного  $\text{ZnO}$ . Анализ оптических спектров показал, что при данной площади покрытия поверхности сфер экситоны в массиве квантовых точек находятся выше уровня протекания. Использование элементов теории перколяции и топологии образцов позволило получить количественные параметры, характеризующие это явление.

## 1. Введение

Сферические наночастицы с многослойной структурой типа „ядро–оболочка“, в которых ядро выступает в качестве подложки, а оболочка отвечает за функциональный отклик, интенсивно исследуются в настоящее время. Причина этого в том, что такие гетерочастицы могут стать структурообразующими элементами новых наноматериалов, поскольку обладают набором морфологических параметров для плотного компактирования, а также возможностью задавать их функциональные свойства, подбирая материал оболочки. На их основе могут быть созданы фотонные кристаллы с изменяемой шириной стоп-зоны, оптические изоляторы и нелинейные элементы [1–7]. В связи с этим возникает потребность в изучении особенностей образования полупроводниковых квантовых точек (КТ) на сферических подложках и их люминесценции при малых концентрациях осаждаемого материала. Это позволяет проследить эволюцию электронных (экситонных) состояний от локализованных в отдельных КТ на поверхности до появления уровня протекания в пространстве, топологически отличном от плоскости или объема.

Из многочисленных полупроводников  $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$  наиболее активно изучается возможность иммобилизации КТ  $\text{ZnO}$  на сферические подложки субмикронного размера (углерод,  $\text{SiO}_2$ , полистирол, бактерии, мицеллы [6,7]) с получением гетерочастиц „ядро–оболочка“, представляющих собой перспективные „строительные единицы“ для создания различных наноматериалов. Можно говорить о значительных преимуществах роста наночастиц на сферических, размером 40–500 нм, подложках по сравнению с обычными плоскими или объемными. Адсорбция составляющих полупроводника на поверхности нано- или субмикросфер должна протекать значительно легче за счет их большой поверхностной энергии и

кривизны, которые будут влиять на форму и размер КТ, „растягивая“ их по поверхности сферы. Этот факт не привлек должного внимания, хотя и отмечался в ряде работ [1–5], где размеры КТ  $\text{ZnO}$  (или  $\text{CdS}$ ) на сферах  $\text{SiO}_2$  на порядок превышали борковский радиус экситонов, однако в спектрах поглощения и люминесценции присутствовали полосы, обусловленные размерным эффектом носителей. Другая интересная, но практически не изученная проблема — это образование уровня протекания носителей на поверхности сферы при критической плотности КТ, когда движение носителей между последними происходит через туннелирование [8].

Раньше мы показали [9,10], что в трехмерном (3D) массиве КТ образование порога перколяции экситонов приводит к исчезновению их квантово-размерного эффекта и кардинальному изменению спектров поглощения и излучения. Образование уровня протекания экситонов в массиве КТ на поверхности сферы, хотя и приводит к делокализации их волновой функции, но квантовый эффект экситонов при этом не исчезает, что дает дополнительную возможность использовать это явление в материалах нанопластики. Отмеченные проблемы были исследованы на примере двухфазных систем типа  $\text{SiO}_2/\text{ZnO}$  с большой плотностью поверхностных КТ  $\text{ZnO}$  и результаты приведены в предлагаемой работе.

## 2. Детали синтеза гетерочастиц $\text{SiO}_2/\text{ZnO}$ и их оптические спектры

Монодисперсные, сферической формы частицы кремнезема  $\text{SiO}_2$  с диаметром  $D = 2R = 200$  нм (дисперсия по размерам  $< 7\%$ ) были синтезированы основным гидролизом тетраэтилортосиликата в среде абсолютного этанола оптимизированным методом Stober [7]. Значение  $D$  получаемых сфер  $\text{SiO}_2$  регулировалось соотношением реагентов, температурой и скоростью ведения процесса. Покрываются КТ  $\text{ZnO}$  на сферах кремнезема были

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

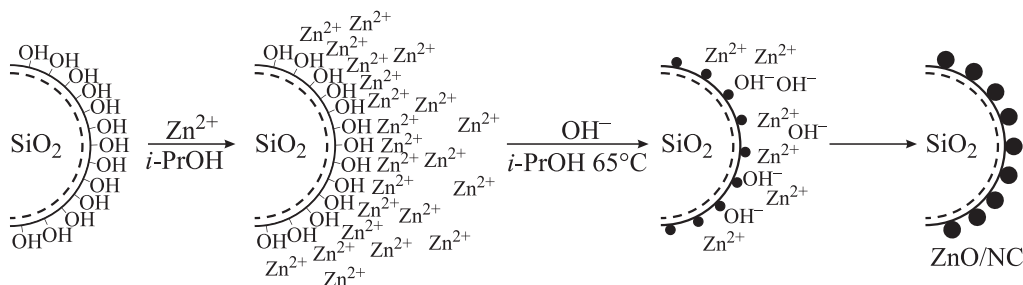


Рис. 1. Общая схема формирования квантовых точек ZnO на сферической SiO<sub>2</sub>-нанотемплате.

получены темплатным синтезом в обменной реакции между ацетатом цинка ( $ZnAc_2 \times 2H_2O$ , чда) и NaOH (чда) в среде пропан-2-ола при температуре 65°C в присутствии сфер кремнезема. Синтезированные гетерочастицы SiO<sub>2</sub>/ZnO выделяли из реакционной смеси посредством центрифугирования с последующим промыванием осадка пропан-2-олом. Для исследований использовали пленки, полученные высушиванием осадка на кварцевых подложках.

Электронно-микроскопические исследования гетерочастиц SiO<sub>2</sub>/ZnO проводились на просвечивающем электронном микроскопе ПЭМ-125 с ускоряющим напряжением 100 кВ. Исследования состава поверхности образцов проводились методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на спектрометре XSAM-800 Kratos. Фотоэлектроны возбуждались MgK $\alpha$ -излучением ( $h\nu = 1253.6$  эВ). Разрешение спектрометра 1 эВ, точность определения энергии связи — 0.2 эВ. Учет эффекта подзарядки и калибровка спектров осуществлялись по положению линии C1s-оболочки ( $E_b = 285$  эВ) от углеводородных соединений, адсорбированных поверхностью образцов. Состав поверхности образца определялся по отношению площадей линий C1s, O1s, Zn3p, Si2p — остовных оболочек с учетом коэффициентов чувствительности. Толщина анализируемого слоя ~ 5 нм.

Метод получения гетерочастиц SiO<sub>2</sub>/ZnO со структурой „ядро–оболочка“ основан на темплатном синтезе КТ ZnO на поверхности сферической наноразмерной подложки (нанотемплаты) в водно-спиртовом растворе и включает следующие стадии:

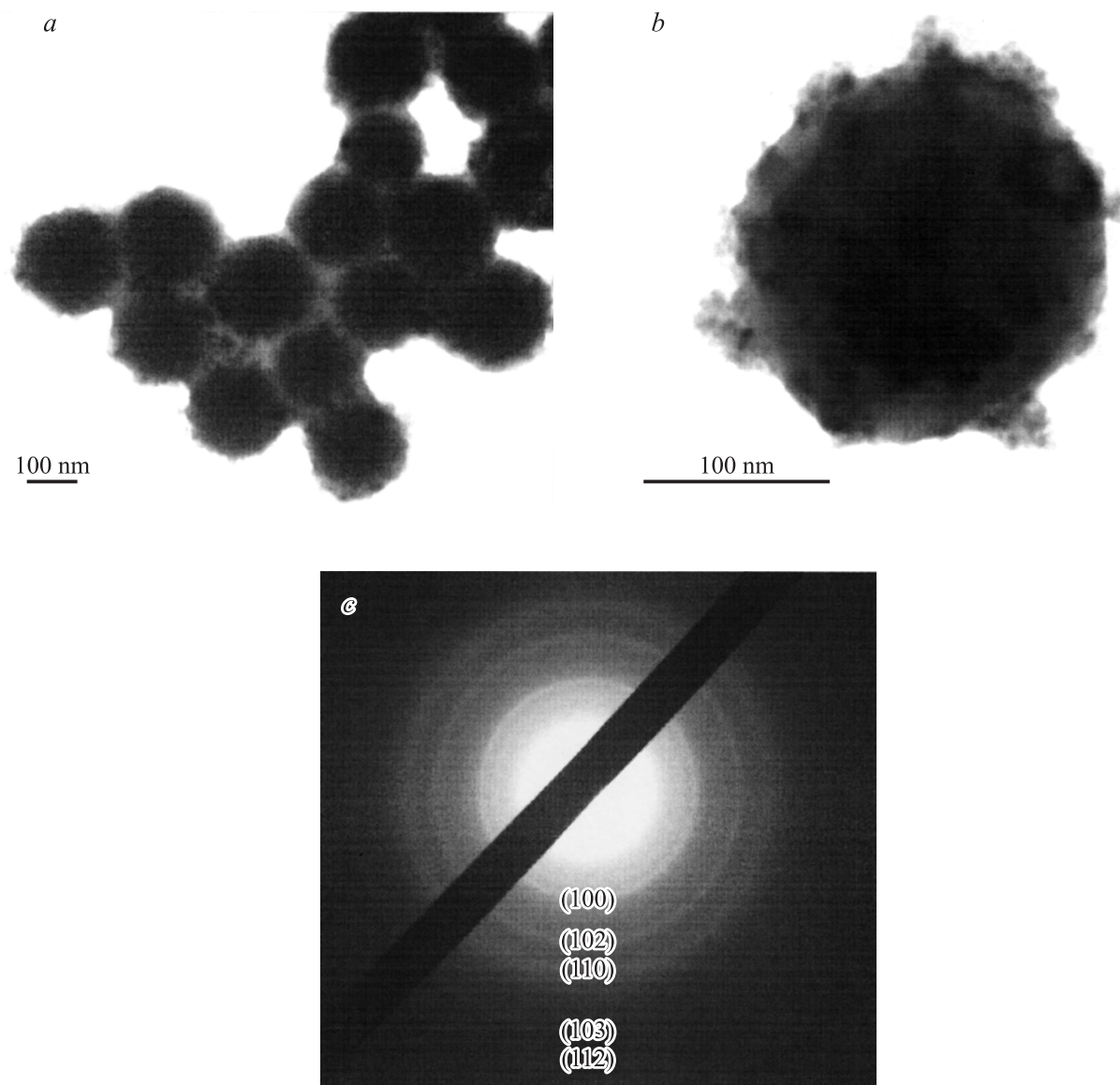
- 1) диффузия ионов прекурсоров ( $Zn^{2+}$ ,  $OH^-$ ) к поверхности темплата и их адсорбция на поверхности;
- 2) химические превращения на поверхности темплата;
- 3) возникновение центров кристаллизации (критических зародышей);
- 4) рост последних.

Общая схема формирования ансамбля КТ ZnO на поверхности сферы SiO<sub>2</sub> показана на рис. 1. Для обеспечения преимущественного гетерогенного зарождения новой фазы в растворе над гомогенным необходимо, чтобы нанотемплата содержала активные центры на поверхности (поверхностные функциональные группы). На поверхности сферы SiO<sub>2</sub> роль активных центров

выполняют силанольные группы Si–OH, которые в растворе при pH > 7 находятся в диссоциированной форме Si–O<sup>−</sup> и тем самым обеспечивают адсорбцию ионов  $Zn^{2+}$  из раствора и являются центрами зародышеобразования фазы ZnO. Большая кривизна поверхности нанотемплата SiO<sub>2</sub> в большей степени препятствует пассивации поверхностных центров водородными связями.

Для формирования равномерного покрытия КТ ZnO с малой дисперсией по размерам необходимо обеспечение регулируемого соотношения скоростей образования и роста кристаллических зародышей, которое в нашем случае регулировалось концентрацией и типом используемых соединений-прекурсоров. В работе [7] были установлены и оптимизированы параметры раствора ( $c[Zn^{2+}] = 3 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $c(NaOH) = 0.01$  мол/л,  $T = 65^\circ C$ ), обеспечивающие образование большого количества зародышей на поверхности сферы SiO<sub>2</sub> и подавление их роста, что определяет равномерное распределение КТ ZnO по поверхности темплата. В результате проведенных экспериментов установлено, что ведение процесса при такой низкой концентрации ионов  $Zn^{2+}$  обеспечивает селективный рост КТ на зародышах кристаллизации и практически полностью предотвращает образование и рост новых зародышей в растворе. Увеличение концентрации соединений-прекурсоров приводит к спонтанному образованию новых зародышей и их неконтролируемому росту как в растворе, так и на поверхности SiO<sub>2</sub>. На рис. 2, a, b приведены снимки, сделанные по методу просвечивающей электронной микроскопии, гетерочастиц SiO<sub>2</sub>/ZnO, полученных в оптимальных условиях. Микроснимки свидетельствуют об образовании равномерного покрытия из КТ ZnO „островковой структуры“. Электронная микродифракция (рис. 2, c), полученная с периферии частицы, свидетельствует о кристалличности покрытия ZnO с гексагональным типом кристаллической решетки на сферах кремнезема, что было подтверждено также рентгеноструктурным анализом.

Поскольку диаметр КТ ZnO, по данным электронной микроскопии, составляет  $2d \approx 10$  нм, они не должны проявлять квантово-размерных свойств, однако они все-таки показывают характерный для нанокристаллического состояния сдвиг полосы поглощения, объяснение чего дано далее. Для снижения дефектности кристаллической структуры КТ ZnO и удаления примесей, таких как



**Рис. 2.** Электронно-микроскопические изображения: *a* — гетерочастицы SiO<sub>2</sub>/ZnO, *b* — одиночной гетерочастицы SiO<sub>2</sub>/ZnO, *c* — микродифракция с периферийного участка гетерочастицы.

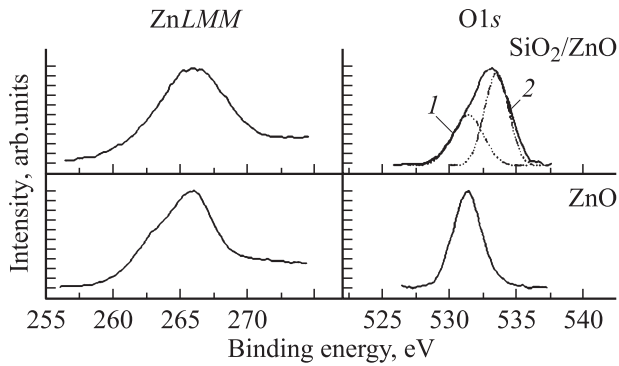
группы OH, которые, как известно, являются тушащими центрами, полученные гетерочастицы подвергали термической обработке в течение 2 ч при температурах 150, 300 и 450°C. Было установлено, что в таких условиях отжиг не влияет на морфологию нанокристаллических ZnO-покрытий и не инициирует агрегацию КТ на поверхности сфер SiO<sub>2</sub>.

Для определения состава поверхности гетерочастиц SiO<sub>2</sub>/ZnO, а также плотности заполнения поверхности нанотемплаты КТ ZnO использовался метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Нормированные спектр O1s-оболочки и оже-спектр ZnLMM приведены на рис. 3. Положение и форма оже-линии ZnLMM образца SiO<sub>2</sub>/ZnO практически совпадают с таковыми для эталонного образца ZnO с небольшим уширением, связанным с эффектами подзарядки. В спектре O1s-

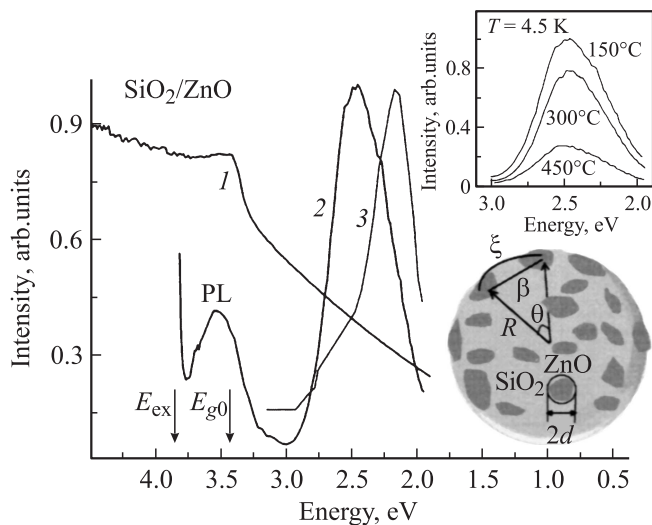
оболочки образца SiO<sub>2</sub>/ZnO можно выделить 2 линии: первая — с меньшей энергией связи ( $E_{b1} = 531.4$  эВ) соответствует ZnO, вторая — ( $E_{b2} = 533.4$  эВ) соответствует SiO<sub>2</sub>. Соотношение атомных концентраций  $n = c_{Zn}/c_{Si} = 1.4$  в поверхностном ( $\sim 5$  нм) слое гетерочастиц, определенное по соотношению интенсивности соответствующих линий, позволило оценить заполняемость оболочки  $P$  (или степень заполнения КТ ZnO поверхности сфер SiO<sub>2</sub>) по преобразованной формуле:

$$P = \frac{n\rho_{SiO_2}M_{ZnO}}{n\rho_{SiO_2}M_{ZnO} + \rho_{ZnO}M_{SiO_2}}, \quad (1)$$

где  $n = c_{Zn}/c_{Si}$  — отношение атомных концентраций,  $\rho_{SiO_2}$  и  $\rho_{ZnO}$  — плотность SiO<sub>2</sub> и ZnO,  $M_{SiO_2}$  и  $M_{ZnO}$  — молекулярная масса SiO<sub>2</sub> и ZnO (г/моль), откуда следует, что  $P \approx 0.45$ .



**Рис. 3.** Нормированные оже-спектры ZnLMM и спектры O1s-оболочки с поверхности образцов ZnO (эталон) и гетерочастиц SiO<sub>2</sub>/ZnO (отжиг 450°C).



**Рис. 4.** Спектры поглощения (1) и фотолуминесценции (2 — 77, 3 — 300 K) исследованных образцов SiO<sub>2</sub>/ZnO. На вставках — спектры фотолуминесценции полосы глубоких состояний при разных температурах отжига; схема сферы кремнезема SiO<sub>2</sub>, детектированной квантовыми точками ZnO.

На рис. 4 показаны спектры поглощения (СП, кривая 1) и фотолуминесценции (ФЛ, 2 — при 77 K и 3 — при 300 K) исследованных образцов. Для возбуждения и записи спектров ФЛ использовался He–Cd-лазер с  $\lambda = 325$  нм ( $E_{\text{ex}} = 3.84$  эВ, показано стрелкой) и спектрометр с разрешением не хуже  $5 \text{ \AA}/\text{мм}$ , а регистрация производилась по обычной схеме счета фотонов. На кривой СП наблюдается пик в области  $\sim 3.52$  эВ, смещенный на  $\sim 150$  мэВ относительно ширины запрещенной зоны объемного ZnO ( $E_{g0} = 3.37$  эВ, показано стрелкой), отсутствующий в образцах без ZnO. Это дает возможность связать его с основным состоянием ( $1S_e - 1S_{3/2}$ ) экситонов в КТ ZnO, а коротковолновый участок СП — с поглощением в сферах кремнезема. Подтверждением этому служит и спектр ФЛ, коротковолновая полоса которого также сдвинута относи-

тельно  $E_{g0}$  и коррелирует по положению с пиком СП. Полоса неоднородно уширена из-за дисперсии КТ ZnO по размерам, в результате чего ее коротковолновое крыло попадает на лазерную линию возбуждения. Кроме этой полосы наблюдается еще одна, в области  $\sim 2.5$  эВ, связанная с глубокими состояниями носителей и являющаяся двойной. Это видно при повышении температуры  $T$  до 300 K, когда происходит падение интенсивности первой полосы („зеленой“) с максимумом  $\sim 2.5$  эВ и проявление другой („красной“), в области  $\sim 1.9 - 2.1$  эВ. При  $T \approx 200$  K полоса ФЛ, обусловленная квантовыми состояниями экситонов, полностью исчезает. „Зеленая“ и „красная“ полосы ФЛ по сути являются „визитными карточками“ объемного ZnO и присутствуют во всех его низкотемпературных спектрах. На сегодняшний день источники, формирующие эти полосы, установлены: они связаны с рекомбинацией носителей, локализованных на вакансиях кислорода ( $V_O$ ) и цинка ( $V_{Zn}$ ), а также их комплексах [6,11]. В результате температурной обработки образцов интенсивность этих полос значительно снижается (см. вставку на рис. 4). Наличие в спектре ФЛ КТ ZnO одновременно полос, связанных с квантовыми и „объемными“ состояниями носителей, является довольно необычным явлением и редко наблюдается в КТ ZnO сферической формы, полученных в диэлектрических 3D матрицах [11].

### 3. Обсуждение полученных результатов

Отмеченные в конце предыдущего раздела особенности спектра ФЛ, а также результаты, полученные с помощью электронного микроскопа, позволяют предположить, что КТ ZnO не являются сферическими, а имеют форму квантовых дисков со средним радиусом  $d \approx 5$  нм. Такая форма и большие размеры КТ подтверждаются и спектрами ФЛ, где практически отсутствует излучение из области 3.2–3.3 эВ, характерное для сферических КТ ZnO малых радиусов,  $\sim 1.9 - 2.5$  нм, и обусловленное поверхностными состояниями КТ, которые являются доминирующим каналом излучательной рекомбинации в этом случае, исчезающим с увеличением размера КТ [6]. Учитывая небольшой радиус экситона в объемном ZnO,  $a_x \leq 2$  нм, в спектрах исследованных нами образцов квантово-размерный эффект экситонов не должен был бы проявиться или был бы очень слабым. Его наличие обусловлено малой высотой квантовых дисков ( $h$ ), „растянутых“ по поверхности сфер SiO<sub>2</sub> за счет их большой поверхностной энергии. Исходя из этого можно предположить, что существует определенная зависимость между  $R$  и  $h$ , особенно при малых концентрациях осажденного на сферическую поверхность полупроводника, однако обсуждение этого вопроса выходит за рамки данной статьи.

Для нахождения высоты  $h$  нужно решить уравнение Шредингера с гамильтонианом:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \nabla_h^2 - \frac{e^2}{\varepsilon|r_e - r_h|} + V_e(r_e) + V_h(r_h), \quad (2)$$

где  $m_e^* = 0.24m_0$ ,  $m_h^* = (1.8-2.2)m_0$  — эффективные массы электронов и дырок, а последние два члена представляют собой глубину их потенциальных ям. Определить профили и величины  $V_e(r_e)$  и  $V_h(r_h)$  в данных структурах сложно, так как с одной стороны, КТ граничат с кремнеземом, а с другой — с воздухом, поэтому величина  $V_e(r_e)$  будет сопоставима с энергией сродства для электронов. В результате можно принять величины разрывов зон для обоих носителей на границе раздела бесконечно большими. Для параболических и невырожденных зон волновая функция основного состояния экситонов выбирается с учетом геометрии КТ [12]:

$$\Psi_0(\rho) = f_e(\rho_e)g_e(z_e)f_h(\rho_h)g_h(z_h),$$

где  $\rho$  и  $z$  — координаты носителей в направлении соответственно радиуса и высоты:  $f_i(\rho) = J_0(\chi\rho/r)$ ,  $g_i(z) = \cos(\pi z/h)$ , ( $i = e, h$ ),  $J_0(x)$  — функция Бесселя нулевого порядка, а  $\chi = 2.4048$  — ее первый корень. Что касается энергии связи экситонов ( $E_X$ ), то ее величина в направлении радиуса КТ остается неизменной из-за их большого размера, что можно показать, используя результаты, полученные авторами [13] для квантовых проволок. В направлении высоты КТ вычисление  $E_X$  проведем таким же образом, как и для плоской квантовой ямы с эффективной толщиной  $h_{\text{eff}}$  в модели „дробного пространства“, учитывающей анизотропию электрон-дырочного взаимодействия [14]:

$$E_X = \frac{4\varepsilon_X}{\left\{2 - \exp\left[-\left(\frac{h_{\text{eff}}}{2a_X}\right)\right]\right\}^2}, \quad (3)$$

где  $h_{\text{eff}} = h_e^* + h_h^* = bh$ ,  $\varepsilon_X = 60$  мэВ — энергия связи экситона в ZnO,  $b$  — подгоночный параметр, зависящий от величин разрыва зон и масс носителей. В результате выражение для энергии  $1s$ -состояния экситона в КТ ZnO можно записать следующим образом:

$$E(d, h) = E_{g0} + \frac{\hbar^2}{2\mu} \left[ \left(\frac{\chi}{d}\right)^2 + \left(\frac{\pi}{h}\right)^2 \right] - E_X, \quad (4)$$

где  $\mu$  — приведенная масса экситона. Выбирая  $b \approx 1$  и соответствующие массы носителей, получаем  $h \approx 3$  нм и  $E_X \approx 80$  мэВ. Поскольку  $h < 2a_X$ , квантово-размерный эффект экситонов будет сохраняться в КТ такой формы, несмотря на их большой радиус.

Далее перейдем к рассмотрению вопроса, связанного с образованием уровня протекания экситонов. Размещение КТ на поверхности сферы является стохастическим процессом, в результате которого генерируется случайное (пуассоновское) и однородное их распределение

таким образом, что положение каждой КТ не зависит от положения другой. При малой концентрации КТ экситоны локализованы в них, но с ростом их количества образуются сначала кластеры КТ конечных размеров, а затем при критической плотности ( $\rho_c$ ) — перколяционный (бесконечный) кластер. Образование последнего может происходить либо в результате прямого контакта КТ, как в геометрической перколяции, либо в результате перекрытия волновых функций и туннелирования носителей между КТ, как в квантовой перколяции, что характерно для наших образцов. Поскольку связанное состояние экситонов, локализованных даже только на двух соседних КТ сложно определить из-за неоднозначности в степени перекрытия их волновых функций, то величину  $\rho_c$  находят только экспериментальным путем, в отличие от решеточных моделей, где ее можно рассчитать [8].

Тем не менее некоторые оценки можно сделать, для чего воспользуемся так называемой моделью пронизываемых дисков (fully penetrable disks) на плоскости, для которой надежно установлены параметры, характеризующие перколяционный порог. Критическая площадь, покрываемая дисками с радиусом  $d$  на пороге, определяется как

$$s_c = 1 - \exp(-\pi\rho_c d^2) \approx 0.676,$$

откуда  $\rho_c d^2 = 0.359$  [15]. Для покрытия такой же площади на сфере требуется  $N = 4\pi\rho$  дисков, поэтому в первом приближении (без учета кривизны дисков на сфере);  $s_{\text{csh}} \approx 1$ . Учитывая, что в нашем случае покрытие площади сфер SiO<sub>2</sub> составляет  $P \approx 0.45 < s_{\text{csh}}$ , становится очевидным, что большинство КТ сохраняет свою индивидуальность на поверхности, не объединяясь в конгломераты (рис. 2, *b*) и движение носителей между ними происходит путем туннелирования.

Для получения количественных оценок, характеризующих образование порога, примем, что радиус пронизываемых дисков равен  $d \approx 5$  нм, тогда их число на сфере SiO<sub>2</sub> с радиусом  $R$ , необходимое для образования уровня протекания экситонов, составит  $N_0 \approx 1760$ , а если учесть поправки авторов [16], то эту величину нужно увеличить на 1.26. Для равномерного же покрытия такой сферы понадобится  $\sim 1600$  дисков, и в то же время нужно всего  $\sim 140$  таких дисков для образования перколяционного порога на плоскости аналогичной площади. Учитывая величину покрытия  $P \approx 0.45$  и соотношение  $d/R \approx 0.05$ , находим реальное количество КТ ZnO на поверхности сфер:  $N \approx 700$ . Поскольку  $N_0 > N$ , единственный способ экситонам в наших образцах находится выше уровня протекания — это туннелирование между КТ в перколяционном кластере.

На рис. 4 изображена схема сферы SiO<sub>2</sub>, детектированная КТ ZnO. Для доказательства того, что при данной плотности и распределении последних на поверхности сфер действительно образуется перколяционный кластер, рассмотрим реальные КТ с твердой сердцевиной (hard-core) и оценим величину среднего расстояния ( $\xi$ )

между ближайшими соседними (the nearest neighbour) КТ. При экспоненциальном убывании интегралов перекрытия волновых функций экситонов

$$I_{nn'} \propto \exp[-q|r_n - r_{n'}|]$$

( $r_n$  — координата  $n$ -й КТ), эти функции локализованы на отдельных КТ, поэтому наибольшая вероятность взаимодействия остается только для ближайших соседей. Для топологического пространства, каким является поверхность сферы, расчеты  $\xi$  неизвестны, поэтому воспользуемся результатами авторов [17] для плоскости, а затем внесем поправки на сферичность. Среднее расстояние между центрами двух КТ на сфере определяется не хордой ( $\beta$ ), а геодезической кривой  $\xi$ , как видно из схемы. Задача нахождения среднего расстояния между ближайшими невзаимодействующими точками с плотностью  $\rho$ , расположенными на плоскости или в объеме с пуассоновским распределением, была решена Герцем больше века назад, а авторы [17], усовершенствовав это решение, получили результаты, позволяющие находить расстояние между ближайшими соседними сферами или дисками с учетом их реальных размеров и функции распределения последних. В основе этих результатов лежит тоже решение Герца, но с учетом доли пространства, которое данные объекты занимают на плоскости или в объеме матрицы. Если в модели проницаемых дисков их центры можно было сблизать на любое расстояние и находить критическую долю площади на пороге перколяции, то в данной модели расстояние между двумя дисками не может быть меньшим  $2d$  (полностью несжимаемые диски). Для таких дисков, занимающих долю площади поверхности, равную  $\varphi = \pi d^2 \rho$ , выражение для  $\beta$ , полученное в [17], имеет следующий вид:

$$\beta(d, \varphi) = 2d + \int_{2d}^{\infty} E(r, \varphi) dr. \quad (5)$$

Функция  $E(r, \varphi) dr$  определяет плотность вероятности найти ближайший диск на расстоянии от  $r$  до  $r + dr$  от заданного и имеет свойство:  $E(r, \varphi) dr = 0$  при  $r < 2d$ . При  $P \equiv \varphi \approx 0.45$  получаем  $\beta \approx 10.94$  нм и расстояние между поверхностями ближайших соседних КТ ZnO:  $\sim 0.94$  нм. Для оценки  $\xi$  необходимо найти средний угол ( $\theta$ ) между двумя радиусами, проведенными из центра сферы до центра каждого из двух дисков (см. схему на рис. 4). Плотность вероятности для точки на поверхности сферы лежит в телесном угле от  $\theta$  до  $\theta + d\theta$  и дается распределением Пуассона [18]:

$$Q_1(\theta) d\theta = 2\pi\rho\theta \exp[-\pi\rho\theta^2] d\theta,$$

а  $\langle \theta \rangle$  вычисляется как его первый момент:

$$\langle \theta \rangle = \int_0^{\infty} \theta Q_1(\theta) d\theta = \frac{1}{2\sqrt{\rho}} = \sqrt{\frac{\pi}{N}}. \quad (6)$$

С учетом этого величина  $\xi \approx 0.02R\langle \theta \rangle$ , откуда получаем:  $\xi \approx \beta$ , т.е. длины дуги и хорды при такой плотности КТ

на поверхности сфер SiO<sub>2</sub> практически совпадают. Их отличие становится заметным, когда КТ покрывают менее 10% поверхности сферы. Таким образом, полученное значение  $\xi$  свидетельствует о том, что процесс туннелирования носителей между КТ имеет высокую вероятность. Далее предлагается механизм этого явления. Так как КТ ZnO имеет большую величину диэлектрической проницаемости, чем воздух или вещество, которым они окружены, это приводит к поляризации электронами и дырками внутренней поверхности КТ. Наведенная там плотность заряда создает поляризационный потенциал, образующий на внешней стороне КТ так называемую „диэлектрическую ловушку“, в которую могут быть захвачены электроны, возбужденные в КТ, когда последние достигнут определенного размера [10,19]. Образование состояний электронов на внешней поверхности КТ и перекрытие их волновых функций между ближайшими соседями приводят к появлению перколяционного (бесконечного) кластера на поверхности сферы. Распыление волновой функции экситонов по поверхности сферы приводит к большой интенсивности „зеленой“ и „красной“ полос излучения в спектре ФЛ данных образцов, однако квантово-размерный эффект экситонов в направлении, нормальном к поверхности сферы, сохраняется.

## 4. Заключение

В заключение заметим, что полученные результаты позволяют объяснить причину сохранения пространственного эффекта экситонов в КТ ZnO, несмотря на их большие размеры, превышающие борковский радиус экситонов. Наличие большой поверхностной энергии сфер кремнезема является причиной того, что КТ растут в виде квантовых дисков, в которых квантово-размерный эффект экситонов сохраняется в направлении высоты последних. Показано, что состояние экситонной системы в массиве КТ со случайным их распределением, как и любой другой подобной двухфазной системы, определяется концентрацией КТ и механизмом взаимодействия экситонов между ними. Полученные результаты могут оказаться полезными при создании тех же фотонных кристаллов из таких „строительных“ блоков, как гетерочастицы SiO<sub>2</sub>/ZnO, поскольку позволяют понять особенности формирования спектра излучения таких структур при различной степени покрытия поверхности сфер кремнезема.

Автор выражает благодарность сотрудникам Института монокристаллов НАН Украины Ю.В. Ермолаевой, А.В. Толмачеву и М.В. Добротворской за предоставленные образцы и помощь в проведении исследований.

Работа выполнена в рамках проекта УНТЦ № 4357 „ZnO quantum dots ensembles on basis of ordered bulk structures of new type hetero-nanoparticles SiO<sub>2</sub>/ZnO/SiO<sub>2</sub>“.

## Список литературы

- [1] А.Н. Грузинцев, Г.А. Емельченко, В.М. Масалов, Е.Е. Екимов, К. Бартхоу, А. Метр (A. Maitre). ФТП, **43**, 209 (2009).
- [2] Г.А. Емельченко, А.Н. Грузинцев, М.Н. Ковальчук, В.М. Масалов, Э.Н. Самаров, Е.Е. Екимов, К. Бартхоу, И.И. Зверькова. ФТП, **39**, 1375 (2005).
- [3] А.Н. Грузинцев, Г.А. Емельченко, В.М. Масалов. ФТП, **43**, 1054 (2009).
- [4] Yingling Yanga, Hongwei Yana, Zhengping Fua, Beifang Yanga, Linsheng Xiaa, Zhen Wanda, Jian Zuob, Shijun Yub, Shengquan Fub, Fanqing Li. J. Luminecs, **124**, 228 (2007).
- [5] Olinda C. Monteiro, Ana Catarina C. Esteves, Tito Trindade. Chem. Matter., **14**, 2900 (2002).
- [6] Yu-Yun Penga, Tsung-Eong Hsieh, Chia-Hung Hsu. App. Phys. Lett., **89**, 2111 909 (2006).
- [7] Y.V. Yermolayeva, Y.N. Savin, A.V. Tolmachev. Sol. St. Phenomena, **151**, 264 (2009).
- [8] N. Johner, C. Grimaldi, I. Balberg, P. Ryser. Phys. Rev. B, **77**, 174 204 (2008).
- [9] N.V. Bondar, M.S. Brodyn. Phys. E, **42**, 1549 (2010).
- [10] N.V. Bondar. Low. Temper. Phys., **35**, 232 (2009).
- [11] V.A. Fonoberov, K.A. Alim, A.A. Balandin, Faxian Xiu, Jianlin Liu. Phys. Rev. B, **73**, 165 317 (2006).
- [12] S. Le. Goff, B. Stebe. Phys. Rev. B, **47**, 1383 (1993).
- [13] E.A. Muljarov, E.A. Zhukov, V.S. Dneprovskii, Y. Masumoto. Phys. Rev. B, **62**, 7420 (2000).
- [14] Н.В. Бондарь, В.В. Тищенко, М.С. Бродин. ФТП, **34**, 588 (2000).
- [15] J. Quintanilla. Phys. Rev. B, **43**, 061 108 (2001).
- [16] Ch.D. Lorenza, R.M. Ziff. Phys. A, **296** 1 (2001).
- [17] S. Torquato. Phys. Rev. E, **51**, 3170 (1995).
- [18] D. Scott, Ch.A. Tout. Mon. Not. R. astr. Soc., **241**, 109 (1989).
- [19] F. Rajadell, J.L. Movilla, M. Royo, J. Planelles. Phys. Rev. B, **76**, 115 312 (2007).

Редактор Т.А. Полянская

## Percolation and luminescence of excitons in two-phase structures of SiO<sub>2</sub>/ZnO with a large density and random distribution of quantum dots on the spherical surface

N.V. Bondar

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

**Abstract** The findings of investigation into of structures are defined as the nanospheres silica (SiO<sub>2</sub>) particles with ZnO quantum dots which is randomly distributed over their surfaces, and are covered about 45% their of the area are shown. Due to of the large surface energy of spheres, ZnO quantum dots are in the form of the quantum dics in which is preserved of quantum effect in spite of their the large radii. By the effective-mass method is calculated the height dics that is comparable with an exciton diameter of the bulk ZnO. The analyses of optical spectra shown that at given of the covering area of spheres, excitons in array of quantum dots are above the percolation threshold. The use of elements of the percolation theory and topology of samples allow to have reseived of the quantitative parameters which are defined this an phenomenon.