

ПРОЯВИ СТРУКТУРНИХ ЕЛЕМЕНТІВ ПЕРКОЛЯЦІЙНОГО КЛАСТЕРА ЯК ФРАКТАЛЬНОГО ОБ'ЄКТА У СПЕКТРАХ ВИПРОМІНЮВАННЯ ЗРАЗКІВ З КВАНТОВИМИ ТОЧКАМИ ZnSe

М.В. БОНДАР

УДК 535.37
© 2011Інститут фізики НАН України
(Проп. Науки, 46, Київ 03028; e-mail: jbond@iop.kiev.ua)

Під час дослідження зразків з квантовими точками ZnSe в діелектричній матриці з концентраціями нижче та вище порога перколяції екситонів, вперше виявлено випромінювання з перколяційного кластера квантових точок як фрактального об'єкта і встановлено, що різні структурні елементи такого кластера, а саме, остов (хребет), мертві кінці та внутрішні порожнини формують свої смуги спектра фотолюмінесценції зразків. Показано, що енергія екситонних станів кожного структурного елемента кластера зумовлена, головним чином, впливом найближчих сусідів, кількість яких є різною у хребті кластера і на його периферії, в результаті чого екситонні стани рознесені по енергії і можуть спостерігатись в експерименті.

1. Вступ

У двофазній системі, де одна із фаз є неперервною і ізотропною матрицею, а наповнювач виступає у вигляді дискретних включень різної форми, виникає фазовий перколяційний перехід носіїв (екситонів) при досягненні критичного об'єму включень [1–6]. Утворений при цьому перколяційний кластер включень забезпечує розповсюдження хвильової функції екситонів, яка на початку локалізована на окремих включеннях, на макроскопічну відстань, змінюючи властивості двофазної системи – відбувається добре відомий перехід метал–діелектрик. Практична зацікавленість у вивченні властивостей перколяційного кластера як фрактального об'єкта та поведінки носіїв заряду в ньому зумовлена тим, що його структура в цілому нагадує структуру реальних матеріалів, таких як аморфні плівки, сенсорні системи, карбонові нанотрубки та товстоплівкові резистори, що є ключовими елементами приладів нанофізики та оптоелектроніки [5, 6]. Хоча структура перколяційного кластера для ґраткових і континуальних (безґраткових) систем нині теоретично є добре вивченою [7–9], розуміння особливостей його утворення в безґраткових системах зали-

шається на низькому рівні. Основною проблемою в таких системах, до яких відноситься більша частина реальних матеріалів, у тому числі і досліджених в цій роботі, залишається визначення критичного об'єму наповнювача (φ_c), за якого виникає фазовий перехід носіїв заряду (екситонів). Причина в тому, що перехід може бути зумовлений або геометричною (класичною) перколяцією носіїв [6], коли взаємодія між включеннями відбувається безпосередньо через контакт їх поверхонь як у деяких гранульованих металах або композитних сумішах, або квантовою, коли зв'язок між включеннями виникає шляхом тунелювання носіїв заряду. В обох випадках, на відміну від ґраткових систем, значення φ_c може бути визначене тільки експериментальним шляхом [1–4].

Утворення перколяційного переходу у зразках з металевими наночастинками в діелектричній матриці легко фіксують в експерименті по різкому зростанню провідності зразка, коли об'єм наночастинок досягає значення φ_c [2–5]. Слід відзначити, чим менший радіус наночастинок, при значному діелектричному не погодженні між фазами, тим менше значення φ_c , при якому виникає перколяційний перехід [4]. Недоліком цього експерименту є те, що він не дає змоги отримати інформацію про структуру перколяційного кластера, а лише фіксує момент його появи. Перколяційний кластер, як відомо, є фрактальним об'єктом, тому не є однорідним і суцільним, а на розмірах $\xi \sim |\varphi - \varphi_c|^{-\nu}$, де $\nu \sim 0,88$ – критичний показник, характеризується властивістю самоподібності з фрактальною розмірністю $d_f \sim 2,54$ [7–9]. Його основою є остов або хребет з розмірністю $d_f^o \sim 1,86$, який дає головний внесок у провідність зразків. При $\varphi > \varphi_c$ перколяційний кластер має значну кількість внутрішніх порожнин з розмірами ξ і так звані “мертві” кінці (the dangling ends), з'єднані з остовом поодинокими зв'язками, які не дають ніякого внеску у провідність зразків [9]. У результаті порожнини і мертві кінці не проявляю-

ться в експерименті, залишаючись предметом теоретичних досліджень при комп'ютерному моделюванні, тому зразки з металевими наночастинками не придатні для вивчення структури перколяційного кластера. На наш погляд, для цього найбільш підходять зразки із квантовими точками (КТ) напівпровідників при концентраціях дещо вищих за поріг квантової перколяції, коли КТ ще не утворюють конгломерати.

У запропонованій роботі, на прикладі зразків з КТ ZnSe при концентраціях вище порога протікання екситонів показано, що структура перколяційного кластера проявляється у спектрах фотолюмінесценції (ФЛ), сформованих не тільки станами екситонів, що належать остову (хребту) кластера (вільні стани), але й тими, що знаходяться на периферії кластера або у внутрішніх порожнинах. На якісному рівні показано, що відмінність цих станів за енергією зумовлена різною кількістю найближчих сусідів, що оточують виділену КТ в остові перколяційного кластера і в мертвих кінцях або внутрішніх порожнинах. Сподіваємось, що наведені якісні результати привернуть увагу до цієї проблеми і отримають серйозне теоретичне обґрунтування.

2. Деякі експериментальні результати

Технологію отримання КТ ZnSe та їх параметри, а також оптичні спектри зразків опубліковано нами раніше [10–12], де на основі їх аналізу було встановлено факт утворення перколяційного переходу екситонів у масиві КТ і запропоновано механізм, що пояснює цей перехід в двофазній системі зі значним діелектричним непогодженням. Однак у відзначених роботах не висвітлено проблему впливу структури перколяційного кластера КТ на спектри випромінювання зразків з КТ, тому у цій роботі це основна наша мета.

Коротко нагадаємо основні результати. На рис. 1 наведено спектри поглинання матриці (переривчата крива) і ФЛ досліджених зразків (деталі див. в [10, 11]) з концентраціями ZnSe нижче ($x \sim 0,003\%$ і $0,03\%$) і вище ($x \geq 0,06\%$) порога перколяції екситонів. Криві 1 і 2 зумовлені рекомбінацією важких (hh) екситонів внаслідок розщеплення виродженої валентної зони ZnSe. Зі збільшенням останнього у матриці спостерігається їх червоний зсув і зростання величини інтенсивності як наслідок збільшення середнього радіуса КТ (R_0) і їх кількості в матриці відповідно. Криві легких (lh) екситонів знаходяться значно вище по енергії, ніж hh, що унеможливує їх запис на нашому спектральному приладі. При концентрації ZnSe

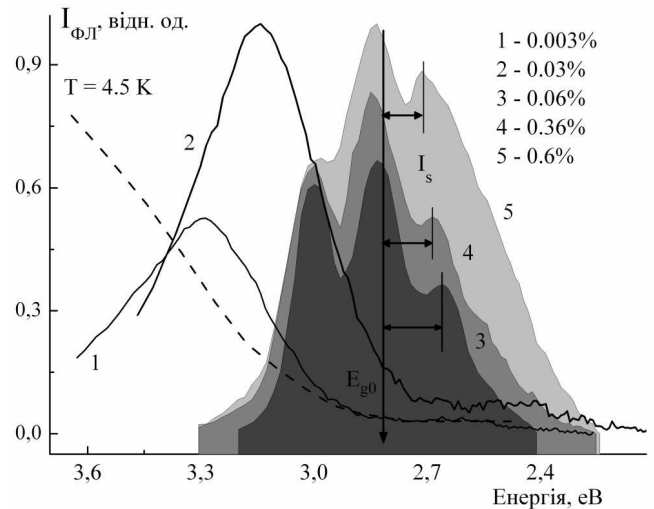


Рис. 1. Спектри фотолюмінесценції зразків із квантовими точками ZnSe при різних концентраціях останнього, отримані при збудженні He–Cd лазером ($\lambda = 325$ нм); переривчата крива – спектр поглинання матриці без квантових точок

у матриці $x_c \sim 0,045\%$, спектр випромінювання (криві ФЛ 1–3) різко змінює свою форму і його положення, а надалі перестає залежати від кількості ZnSe в матриці за винятком того, що інтенсивність смуг ФЛ продовжує зростати. Причина цієї різкої зміни – утворення перколяційного переходу екситонів у масиві квантових точок ZnSe у матриці [10–12]. Як наслідок, стає можливим спостерігати смуги ФЛ hh і lh екситонів, а також довгохвильову смугу I_s , природу якої не розглядали у попередніх роботах. На відміну від смуг lh і hh екситонів, утворених станами в остові (хребті) перколяційного кластера, вважаємо, що смуга I_s виникла внаслідок рекомбінації екситонів, захоплених у мертві кінці та внутрішні порожнини кластера. Якісне обґрунтування цього припущення та природи смуги I_s наведено у наступному розділі. Відзначимо, що спектральна залежність смуг lh, hh і I_s від щільності КТ ZnSe (ρ) у матриці є різною: на відміну від перших двох, положення яких майже не залежать від ρ , максимум смуги I_s зазнає значного синього зсуву по відношенню до смуги hh екситонів, що показано на рис. 2, а також спостерігається зростання її інтенсивності.

Крім того, із рис. 1 і 2 також видно, що на момент утворення перколяційного кластера максимум смуги I_s зсунутий на $\Delta \sim 160$ меВ відносно краю забороненої зони кристалічного ZnSe ($E_{g0} = 2,82$ еВ, показано стрілкою). Ділянка спектра, де розташована смуга I_s , у кристалічному ZnSe, як правило, відповідає донорно-акцепторним парам (ДАП) та ексито-

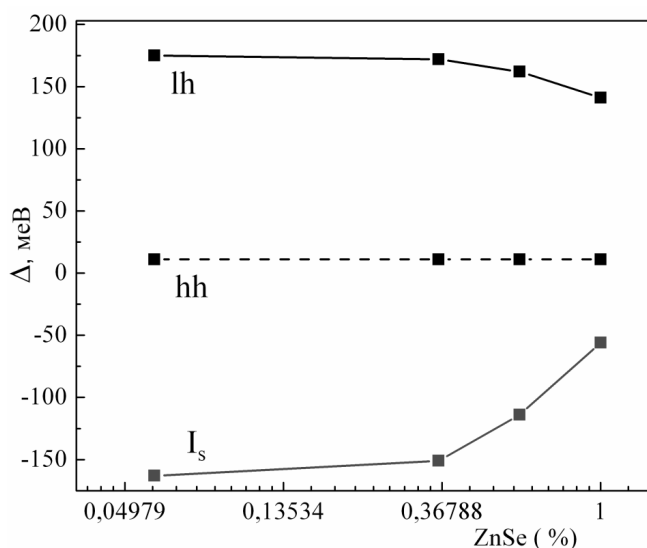


Рис. 2. Залежність максимумів смуг lh, hh екситонів, а також I_s від концентрації ZnSe (щільності квантових точок) у матриці

нам, що зв'язані на різних домішкових центрах. За оцінками авторів [13] в КТ II–VI напівпровідників з $\sim 4 \cdot 10^3$ атомами, кількість ДАП становить 1–2 пари, що є надзвичайно малою величиною аби сформувати таку інтенсивну смугу, тому очевидно, що джерело походження цієї смуги потрібно шукати в будові перколяційного кластера і нижче дається якісне пояснення цього припущення.

3. Обговорення отриманих результатів

Перш ніж перейти до обговорення природи смуги I_s , розглянемо схему на рис. 3, яка дає загальне уявлення про утворення та особливості фазового перколяційного переходу в нашій системі в цілому. На рис. 3,а наведено схему, що зображує випадкове розміщення КТ ZnSe з дисперсією розмірів у матриці із концентрацією, меншою за ту, при якій утворюється рівень протікання екситонів у системі. У цьому випадку більшість КТ зберігають свою індивідуальність (чорні кола) і квантово-розмірний стан для екситонів. Однак, внаслідок існування дисперсії розмірів КТ, радіус деяких з них перевищує критичний (в нашому випадку, $R_c \sim 30 \text{ \AA}$ [10]), що приводить до зникнення просторового ефекту екситонів у них і захопленню одного або обох носіїв у зовнішню поляризаційну яму (діелектричну пастку), позначену сірою оболонкою навколо КТ. Оскільки таких КТ мало, то вони утворюють поодинокі кластери або такі, що складаються з декількох КТ. При $\varphi \geq \varphi_c$ утворюється перколяційний

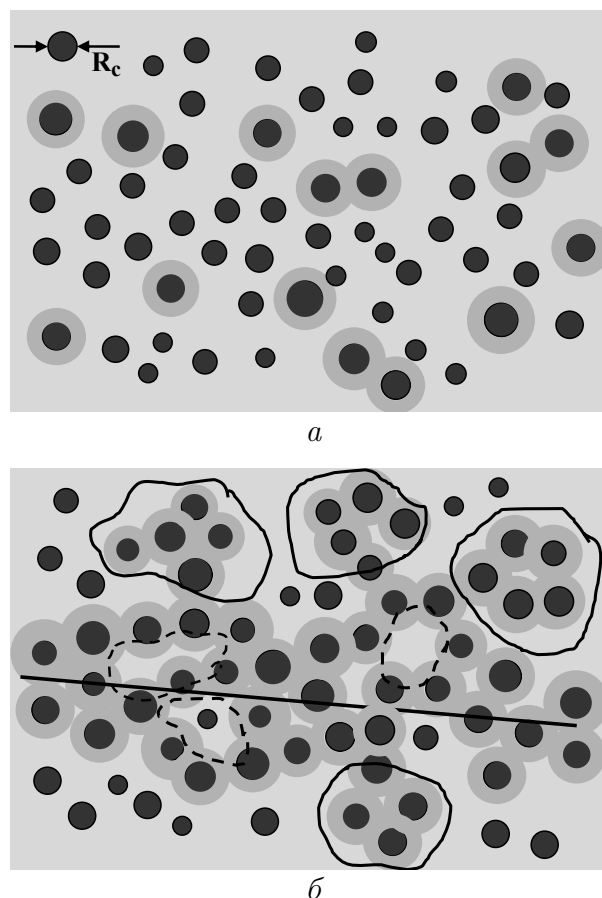


Рис. 3. Схематичне зображення допорогового (а) і післяпорогового (б) станів екситонів у масиві квантових точок: чорні кола – квантові точки з просторовим ефектом екситонів, а точки з сірою оболонкою – без квантового ефекту, коли один з носіїв захоплений у зовнішній поляризаційний шар

кластер зв'язаних КТ ZnSe, рис. 3,б. У цьому випадку просторовий ефект екситонів зникає у більшості КТ, що є умовою його утворення, однак завдяки дисперсії розмірів поодинокі КТ з $R_0 < R_c$ все ще залишаються. Як зазначалось, перколяційний кластер КТ ZnSe має фрактальну будову і на відстанях ξ характеризується самоподібністю. Як відомо, при $\varphi > \varphi_c$ величина ξ визначає розмір внутрішніх порожнин кластера.

Утворений перколяційний кластер має надзвичайно пухку структуру з великою кількістю мертвих кінців і порожнин, тому на сам остов приходиться лише невелика частина КТ [8, 9]. Щоб це показати, виберемо будь-яку точку у кластері і окреслимо навколо неї сферу радіуса r , тоді кількість КТ у ній буде: $N \sim (2r/L)^{d_f}$, де L – середня відстань між КТ в перколяційному кластері. Величину L важко визначити

точно, тому її вибирають у вигляді [5]:

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

де $D = 2R_c$ і d_0 – відстань між поверхнями КТ. Кількість КТ в остові кластера має вигляд

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

де L_0 – середня відстань між найближчими сусідами в остові кластера, визначена нами в [10, 11], звідки $L/L_0 \sim 1,7$. Оцінимо співвідношення N/N_0 в ділянці перколяційного кластера з розміром лазерної плями збудження ($r \sim 50$ мкм), що є природним у нашому випадку; вибираючи відповідні фрактальні розмірності [9], отримуємо $N/N_0 \sim 200$, звідки видно, що основна частина перколяційного кластера зосереджена в його мертвих кінцях. Розмір внутрішніх порожнин перколяційного кластера можна оцінити так: $\xi \sim L_0 |\varphi - \varphi_c|^{-0,88} \sim 2,5 \cdot 10^3$ Å, де $\varphi_c \sim 0,08$ [10, 11]. Останні, як і мертві кінці кластера, утворюють велику кількість безвипромінювальних центрів, в результаті чого інтенсивність смуги I_s є меншою, ніж hh , сформованої остовом кластера. Це знаходить своє підтвердження і в залежності інтенсивності смуги I_s від температури: при незначному підвищенні вона затухає набагато швидше, ніж смуга hh екситонів [10, 11]. При збільшенні щільності КТ ZnSe в матриці збільшується одночасно їх кількість в остові перколяційного кластера і його мертвих кінцях. В останніх вона збільшується значно швидше, оскільки до перколяційного кластера приєднуються кластери КТ обмежених розмірів, що приводить до більш швидкого росту смуги I_s в порівнянні зі смугами hh або hh екситонів. Водночас зменшуються розміри ξ і, відповідно, кількість безвипромінювальних каналів екситонів. У результаті спостерігається значне зростання інтенсивності ФЛ смуг hh і I_s , рис. 1 (крива 5), що підтверджує висловлене припущення.

Мабуть, найбільш складним завданням цього розділу є пояснення спектрального положення смуги I_s відносно величини E_{g0} або максимуму смуги hh екситонів. Із рис. 1 і 2 видно, що в перколяційному кластері, який щойно утворився, відстань $\Delta = E_{g0} - I_s \sim 160$ меВ, зменшується зі збільшенням кількості КТ у матриці; назвемо величину Δ – енергією зв'язку екситонного стану в мертвому кінці кластера по відношенню до енергії екситонів у його остові. Неважко зрозуміти залежність величини Δ від концентрації

КТ в матриці, показану на рис. 2. В остові перколяційного кластера кожна КТ оточена сусідніми КТ, мінімальна кількість яких $n_1 \sim 2,7$, а максимальна – $n_2 \sim 12$: перша величина є не що інше, як мінімальна кількість зв'язків на КТ, необхідних для виникнення порога протікання екситонів; друга – максимальна кількість КТ радіуса R_0 , яка необхідна, щоб покрити поверхню однієї КТ аналогічного розміру. Таким чином, енергія екситонного стану у виділеній КТ, крім іншого, залежить також від кількості сусідів, які її оточують – чим їх більше, тим енергія вища – ситуація, характерна для КТ в остові кластера. І навпаки, у виділених КТ, що знаходяться в мертвих кінцях кластера, сусідів мало ($n < n_1$), тому рівні енергії екситонів на таких КТ попадають в заборонену зону перколяційного кластера. Збільшення кількості КТ у матриці, загалом позначається на будові мертвих кінців кластера, щільність КТ в яких росте і у кожній виділеній КТ, кількість сусідів збільшується, в результаті чого величина Δ зменшується, рис. 2. На жаль, на сьогодні відсутні роботи, в яких були б виконані теоретичні розрахунки енергії екситонного стану в конфігурації, коли дірка знаходиться в КТ, а електрон захоплений у зовнішню поляризаційну яму і зв'язаний з нею кулонівською взаємодією, а також вплив на цей стан сусідніх КТ. Цей вплив проявиться у тому, що величина Δ почне зменшуватись, що і спостерігається в нашому випадку.

Однак деякі якісні оцінки можна зробити, наприклад, визначити енергію зв'язку (ε_x) екситона при умові $R_0 \rightarrow \infty$, тобто енергію плоского стану, коли електрон знаходиться в матриці (склі) і зв'язаний з поверхнею ZnSe силами зображення. Як показано в [14], в такому одновимірному потенціалі існує щонайменше один рівень енергії електрона:

$$\varepsilon_x = \frac{1}{2} \frac{m_e^* e^4}{4\hbar^2 \varepsilon_2} \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right)^2, \quad (3)$$

де $m_e^* = 0,5m_0$ – ефективна маса електрона у склі, $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ – діелектричні сталі ZnSe (9,25) і матриці (~ 2). Величина ε_x є верхньою межею по відношенню до сферичної поверхні. Відстань, на якій знаходиться електрон над поверхнею ZnSe, визначається як [14]:

$$b = \frac{3}{2} \frac{\hbar^2 \varepsilon_2}{m_e^* e^2} \left(\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} \right). \quad (4)$$

Підставляючи відповідні значення, отримуємо $\varepsilon_x \sim 340$ меВ і $b \sim 16$ Å. Дірка, яка знаходиться по інший бік цієї межі поділу, наводить поверхневу поляризацію того ж знака, що і її власний, і повинна відштовхуватись. Однак кулонівська взаємодія з

електроном стабілізує екситон, тому враховуючи цю взаємодію, отримуємо $\varepsilon_x \sim 400$ меВ. Таким чином, оскільки $\varepsilon_x > \Delta \sim 160$ меВ, то вона дійсно є верхньою межею екситона у сферичній КТ. Збільшення кількості останніх у матриці приводить до збільшення КТ як в остові кластера, так і на його периферії. Однак у першому випадку це приводить до простого росту інтенсивності смуги hh екситонів, а в другому – до збільшення сусідів у виділеній КТ в мертвому кінці, внаслідок чого зменшується величина Δ , що спостерігається на рис. 1 і 2, і в загальних рисах підтверджує якісну модель, запропоновану вище.

На закінчення відзначимо, що на основі дослідження зразків з КТ ZnSe в діелектричній матриці з концентраціями вище порога перколяції вперше було отримано спектри низькотемпературної ФЛ, форма яких зумовлена випромінюванням екситонів, які знаходяться в різних структурних елементах перколяційного кластера: остові, мертвих кінцях та внутрішніх порожнинах. Експериментально встановлено, що енергія екситонів в окремі КТ, яка знаходиться в різних елементах кластера залежить від кількості сусідів, які її оточують, однак теоретичні розрахунки такої залежності на сьогодні відсутні. Ми сподіваємось, що отримані якісні результати привернуть увагу до цієї проблеми, оскільки вона є цікавою не тільки з теоретичної, а також і з суто практичної точки зору.

1. K.S. Deepa, M.T. Sebastian, and J. James, Appl. Phys. Lett. **91**, 202904 (2007).
2. K.S. Deepa, S.K. Nisha, P. Parameswaran, M.T. Sebastian, and J. James, Appl. Phys. Lett. **94**, 142902 (2009).
3. J.I. Hong, L.S. Schadler, and R.W. Siegel, Appl. Phys. Lett. **82**, 1956 (2003).
4. Q.Q. Yang and J.Z. Liang, Appl. Phys. Lett. **93**, 131918 (2008).
5. Jing Li and Jang-Kyo Kim, Com. Scien. Tech. **67**, 2114 (2007).
6. N. Johnner, C. Grimaldi, I. Balberg, and P. Ryser, Phys. Rev. B **77**, 174204 (2008).
7. V. Blavatska and W. Janke, Phys. Rev. Lett. **101**, 125701 (2008).
8. И.М. Соколов, УФН **150**, 221 (1986).
9. D. ben-Avraham and Sh. Havlin, *Diffusion and Reactions in Fractals and Disordered Systems* (Cambridge University Press, Cambridge, 2000).
10. N.V. Bondar and M.S. Brodyn, Physica E **42**, 1549 (2010).
11. Н.В. Бондарь, М.С. Бродин, ФТП **44**, 915 (2010).

12. Н.В. Бондарь, ФНТ **35**, 307 (2009).
13. V.A. Fonoberov, K.A. Alim, and A.A. Balandin, Phys. Rev. B **73**, 165317 (2006).
14. Б.В. Перепелица, ФТП **3**, 2328 (1969).

Одержано 20.06.11

ПРОЯВЛЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПЕРКОЛЯЦИОННОГО КЛАСТЕРА КАК ФРАКТАЛЬНОГО ОБЪЕКТА В СПЕКТРАХ ИЗЛУЧЕНИЯ ОБРАЗЦОВ С КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ ZnSe

Н.В. Бондарь

Резюме

При исследовании образцов с квантовыми точками ZnSe в диэлектрической матрице, с концентрациями ниже и выше порога перколяции экситонов, впервые обнаружено излучение перколяционного кластера квантовых точек как фрактального объекта и установлено, что разные структурные элементы этого кластера, а именно, остов (хребет), мертвые концы и внутренние пустоты формируют свои полосы спектра фотолюминесценции образцов. Показано, что энергия экситонных состояний каждого структурного элемента кластера обусловлена, главным образом, влиянием ближайших соседей, количество которых разное в хребте кластера и на его периферии, в результате чего экситонные состояния разнесены по энергии и могут наблюдаться в эксперименте.

FRactal Manifestations of Percolation-Cluster Structural Element in Emission Spectra of Samples with ZnSe Quantum Dots

N.V. Bondar

Institute of Physics, Nat. Acad. of Sci. of Ukraine
(46, Nauky Ave., Kyiv 03028, Ukraine;
e-mail: jbond@iop.kiev.ua)

Summary

Radiation by a percolation cluster of quantum dots has been detected for the first time, while studying dielectric specimens with ZnSe quantum dots, the concentration of which is both lower and higher than the corresponding percolation threshold. Different structural elements of the percolation cluster, such as the cluster backbone, dangling ends, and internal voids, were found to form their own bands in the specimen emission spectra. The excitonic state energy of each structural element was found to be mainly governed by the influence of the nearest neighbor elements, the amounts of which in the cluster backbone and the dangling ends are different. As a result, the corresponding excitonic states are resolved by energy and can be observed experimentally.