

PACS numbers: 64.60.ah, 71.35.-y, 73.20.Mf, 73.21.La, 73.22.Lp, 78.55.Et, 78.67.Hc

Образование связности (перколяции) экситонов в плотных и разреженных массивах квантовых точек в матрицах разной топологии

Н. В. Бондарь, М. С. Бродин, Ю. В. Ермолаева*

*Институт физики НАН Украины,
просп. Науки, 46,
03028 Киев, Украина*

**Институт монокристаллов НАН Украины,
просп. Ленина, 60,
61001 Харьков, Украина*

В первой части статьи объясняются различия между геометрической и квантовой перколяциями носителей заряда или экситонов в плотных и разреженных массивах квантовых точек II–VI-полупроводников, выращенных в 3D-матрицах или на сферических подложках. Показаны также различия в экспериментальных методах регистрации порога протекания экситонов в 3D-матрицах с металлическими и полупроводниковыми включениями. Во второй части представлены данные, которые показывают, что в массивах с квантовыми точками ZnO и CdS, выращенных на сферах диоксида кремния SiO₂, существуют два порога перколяции экситонов. Это явление напоминает то, которое наблюдалось в другой системе, а именно в ионных проводниках с небольшими включениями диэлектрической фазы. На основании полученных результатов дано обоснование физической природы этого явления.

У першій частині статті пояснюються відмінності між геометричною та квантовою перколяціями носіїв заряду або екситонів у щільних та розріджених масивах квантових точок II–VI-напівпровідників, вирощених у 3D-матрицях або на сферичних підложках. Показано також відмінності в експериментальних методах реєстрації утворення порогу протікання екситонів у 3D-матрицях з металевими та напівпровідниковими включеннями. У другій частині наведено дані, які показують, що в масивах з квантовими точками ZnO або CdS, одержаних на сферах діоксиду кремнію SiO₂, є два пороги перколяції екситонів. Це явище нагадує те, що спостерігалось в іншій системі, а саме в йонних провідниках з невеликими включеннями діелектричної фази. На основі одержаних результатів дано обґрунтування фізичної природи цього явища.

In the first part, a given reports provides an explanation of some differences between the geometrical and quantum percolations of the charge carriers or excitons in dense and diluted ensembles of quantum dots, which were synthesized within the 3D-matrix or over the spherical surface. Differences in experimental methods of registration of the percolation threshold of excitons within the 3D-matrixes with the metal or semiconductor contaminations are shown. In the second part, results are shown, which confirm that, for structures with the ZnO or CdS quantum dots grown at the spherical surface of SiO₂, there are two critical concentrations or two percolation thresholds. Such phenomenon is similar to another one, which has been observed in the ionic conductors containing the dielectric-phase inclusions. Based on obtained results, the explanation of nature of this phenomenon is provided.

Ключевые слова: II–VI-полупроводники, квантовые точки, перколяция экситонов.

(Получено 22 сентября 2013 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Теория перколяции является одной из моделей, позволяющей описать фазовый переход второго рода и установить момент появления глобальной связности в двухфазной системе. Выводы эти применимы к широкому классу явлений: от прохождения жидкости в пористой среде, распространения лесных пожаров и эпидемий до возникновения проводимости и намагниченности в полимерных и стеклянных матрицах с металлическими или полупроводниковыми включениями [1–3]. В макросистемах как, например, трещины в горных скалах, смеси горючих и негорючих материалов, биологические структуры, геометрическая теория перколяции позволяет достаточно точно установить порог разрушения породы, начало горения смеси или необратимые изменения в биосистеме. Выводы теории вполне применимы и к микросистемам на основе решётчатых структур (слабо и сильно легированные полупроводники, легированные стекла, и другие), гранулированных металлов, керамик типа металл–диэлектрик, гидрогенизированного микрокристаллического кремния. Здесь теория геометрической перколяции позволяет достаточно точно установить момент образования порога протекания носителей по замещающей компоненте, например, примесной, или появление проводимости при критической плотности (p_c) одной из фаз [3–5].

Перечисленные системы условно можно отнести к плотным, так как количество включений в них на единицу объёма матрицы превышает 20–30%. Это свидетельствует о том, что включения здесь выступают не в виде отдельных частиц, а образуют небольшие кластеры, случайно распределённые в пространстве матрицы по из-

вестному закону [2]. Назовём такие системы, системами с высоким перколяционным порогом, которые хорошо описываются теорией геометрической (классической) перколяции. Согласно этой теории, например, проводимость решёточных структур, будет зависеть от концентрации включений при $p > p_c$, по скейлинговому закону, $G = G_0 |p - p_c|^{t_0}$, где t_0 — универсальный показатель ($\cong 2$ для 3D), зависящий только от размерности пространства [1].

Однако существуют микросистемы, количество которых, с синтезом новых наноматериалов, увеличивается, где выводы геометрической перколяции существенно расходятся с данными эксперимента [6–9]. К ним, в первую очередь, относятся полимерные и стеклянные матрицы с металлическими включениями разной формы, углеродными нанотрубками, полупроводниковыми квантовыми точками (КТ), графеновыми стержнями. Количество включений, при котором возникает связность в таких образцах, очень малое, поэтому назовём их системами с низким и предельно низким порогом перколяции носителей или экситонов. Первый реализуется в образцах, где включения занимают $\leq 0,1$, а второй, $\leq 0,01$ от объёма матрицы. Значительное отклонение t_0 от 2, достигающее в этих материалах значений 4–10, было причиной, по которой геометрическая теория нуждалась в улучшении, в результате чего возник её квантовый аналог [1, 6, 7].

Следует отметить, что создание структур с предельно низкими порогами перколяции носителей, развивается сейчас быстрыми темпами [10–13]. Их преимущества вполне очевидны: если наполнитель имеет высокую стоимость, то чем меньше его в матрице, тем дешевле образец и его производство. Поэтому, поиск сред, где возможна реализация предельно низкого порога перколяции носителей заряда, с технологической точки зрения оправдан. Также следует отметить, что каждая матрица имеет свой предел растворимости наполнителя, когда его частички располагаются в ней более-менее равномерно и не образуют конгломератов, поэтому не в любой матрице можно достичь даже низкого порога перколяции. Особый интерес вызывают исследования физической природы образования низких и предельно низких порогов перколяции экситонов в таких структурах. В дальнейшем, последние условно будем называть разреженными.

В предлагаемой работе выполнен анализ некоторых различий геометрической и квантовой теории перколяции экситонов в плотных и разреженных массивах полупроводниковых КТ, выращенных в диэлектрических средах разной топологии: от объёмных матриц до образцов, где КТ расположены на сферической поверхности. А также выполнено сравнение квантовой теории в образцах с полупроводниковыми и металлическими включениями. На основе полученных результатов мы показали, что появление уровня протек-

кания экситонов хорошо описывается в рамках теории квантовой перколяции в разреженных массивах. В отличие от геометрической теории, в квантовой особое внимание уделяется взаимодействию носителей между КТ, разделёнными барьером (матрицей), не имеющими точек касания поверхности, поэтому движение носителей в таких массивах обусловлено туннелированием. Мы также обнаружили, что в образцах с КТ ZnO и CdS, существуют два порога перколяции или две величины критической концентрации КТ, что во многом напоминает ситуацию в ионных проводниках с небольшими вкраплениями диэлектрической фазы, обнаруженной в конце 70-х годов. На основе полученных данных предложено объяснение физической природы существования двух критических точек в исследованных системах и показано отличие этого явления от аналогичного в ионных проводниках.

2. НЕКОТОРЫЕ ЧЕРТЫ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ И КВАНТОВОЙ ПЕРКОЛЯЦИИ ЭКСИТОНОВ В ПЛОТНЫХ И РАЗРЕЖЕННЫХ 3D-МАССИВАХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК

Перед тем, как изложить характерные черты теории квантовой перколяции, которая даёт возможность объяснить образование уровня протекания носителей заряда или экситонов в разреженных массивах с металлическими или квантовыми точками, кратко остановимся на теории геометрической перколяции, так как она считается на сегодня хорошо изученной [2]. Поскольку, в рамках статьи невозможно рассмотреть все её аспекты, то остановимся только на двух из них, которые будут необходимы нам для объяснения квантового её аналога. Первый касается взаимодействия между отдельными включениями и их связыванием в кластеры конечных размеров; второй — объёмной части этих включений в пред- и послепороговом режимах. Наиболее просто это можно объяснить на простой кубической или квадратной решётке, узлы которой поначалу пусты, а затем случайным образом заполняются частицами в виде твёрдых сфер радиуса R . Мы рассматриваем задачу узлов, хотя аналогичное рассмотрение можно провести и для задачи связей [2, 3].

Период решётки (l) выбираем таким образом, чтобы $l = 2R$; отсюда следует, что частицы в двух соседних (по ребру куба, а не по диагонали) узлах решётки, будут ближайшими соседями с общей точкой касания поверхности, но не будут перекрываться. Это делает их автоматически связанными в минимальный кластер (димер), поэтому возбуждение, возникшее на одной частице, охватит весь кластер. Добавление частиц в систему ведёт к росту среднего числа частиц в кластере и среднего его размера $\xi(p) \propto |p - p_c|^{-\nu}$, известного

как корреляционная длина, где γ и ν — универсальные показатели, зависящие от размерности пространства [1, 2]. Параметром такого фазового перехода второго рода является величина $P_c(p) \cong \sum sn_s(p) \propto |p - p_c|^p$ — вероятность отдельному узлу принадлежать перколяционному кластеру.

Второй аспект теории, который мы здесь рассмотрим, связан с долей объёма (ϕ) наполнителя (или узлов решётки) на пороге перколяции. Это — важная величина, которая в отличие от вышеописанных может быть определена из эксперимента и которую часто не совсем правильно понимают, особенно в континуальной или безрешёточной модели. Каждая решётка, гране- или объёмно-центрированная, кубическая и другие, имеет свой коэффициент заполнения (f) — величину, которая определяет часть объёма, занимаемую её узлами (атомами) в 1 см^3 . Если эти узлы (атомы) постепенно и случайным образом заполнять (заменять) примесными атомами, то при некоторой плотности последних (p_c), образуется перколяционный кластер, и в структуре возникнет уровень протекания по примесной подрешётке [1, 2, 14]. Для каждой из основных решёток величина f имеет своё значение и, как показало компьютерное моделирование, значения p_c для них также отличаются между собой, однако их произведение $\phi_c = fp_c \cong 0,16 \pm 0,01$ является размерным инвариантом, зависящим только от размерности пространства. Это критерий Шера–Залена для решёточных систем, позволяющий найти критическую концентрацию примесных атомов на пороге протекания для любых основных решёток [14]. Таким образом, уровень протекания экситонов в решёточной модели возникает вследствие того, что определённая часть узлов основной решётки замещается примесными атомами, плотность которых превышает критическую величину $p \geq p_c$. Эта плотность тем больше, чем меньше плотность собственных узлов решётки.

Хотя перколяция на решёточных структурах, где координационное число — одинаковое для каждого узла, интенсивно исследуется в связи с транспортными свойствами разупорядоченных материалов, континуальная модель и топологически случайные сети, где координационное число меняется от узла к узлу, представляют больший интерес, так как в большинстве практических ситуаций мы имеем дело с нерегулярными и континуальными системами. Эта модель напрямую прилагается к характеристике и моделированию морфологии и эффективности транспортных свойств микроэмульсий, полимерных смесей, порошковых материалов и золь-гель переходов. Она предполагает, что матрица не играет существенной роли, главное чтобы она была изотропной. В её качестве могут выступать жидкость, стекло, полимер, вакуум и другие среды, со случайно распределёнными по объёму матрицы включениями с размерами от нескольких нанометров (полупроводниковые КТ) до мик-

рон (металлические включения). Отсутствие решётки является причиной того, что критерий Шера–Залена здесь не выполняется, и, как показал эксперимент, значение φ здесь может превышать 0,5 как в гранулированных металлах. В континуальной модели величина φ определяется как: $\varphi = (4/3)\pi R^3 \rho$, где ρ — плотность включений и обозначает приведённую плотность, которая может меняться в широком интервале, $0,16 \leq \varphi \leq 0,64$, где последняя величина — это часть объёма, занимаемая сферами с плотной случайной упаковкой [1–3, 14].

В безрешёточной модели перколяционный порог возникает вследствие заполнения включениями достаточно большой части объёма матрицы. При этом включения уже нельзя рассматривать как отдельные, поскольку большинство из них находятся в кластерах конечных размеров. Общим для обеих моделей является то, что в них не рассматриваются механизмы связывания отдельных включений в кластеры, а считается, что такая связь происходит автоматически, через касание (но не перекрывание) их поверхностей. В перколяционном кластере это обеспечивает делокализацию носителей или экситонов и расплывание их волновой функции на макроскопическое расстояние.

В структурах же с низким и предельно низким порогами перколяции при малой плотности включений они сохраняют свою индивидуальность, образуя лишь небольшое количество кластеров. Они распределены случайно по объёму матрицы, и корреляции в их местоположении отсутствуют. Поэтому возникает вопрос, каким образом в такой системе возникает уровень протекания носителей заряда или экситонов?

Несмотря на то, что квантовая теория далека от своего завершения, результаты, полученные на образцах полимерных матриц с металлическими включениями, позволяют понять некоторые её черты [1, 6–9]. Мы изложим здесь их кратко, а затем сравним с нашими собственными результатами, полученными на похожих системах с полупроводниковыми КТ. Такое сравнение даст возможность выявить общие места квантовой перколяции носителей в разных структурах и, насколько нам известно, будет выполнено впервые.

Начнём с особенностей взаимодействия двух металлических включений. Если две сферические частицы с радиусом R взаимодействуют между собой, не касаясь при этом своими поверхностями, то проводимость такой системы можно записать следующим образом [1]: $G_{ij}(r) = G_0 \exp[-2\chi(r_{ij} - 2R)]$, где G_0 — префактор, зависящий от геометрии включения и свойств матрицы, r_{ij} — расстояние между центрами включений и $1/(2\chi)$ — длина затухания взаимодействия или спада волновой функции носителей. Эта величина, которой не было в геометрической теории, как говорят «плохо

определена» и зачастую принимается постоянной $\cong 1$ нм, что является слабым местом квантовой теории, делающим её зависимой от материала матрицы (высоты барьеров на гетерограницах двух фаз, разности масс носителей во включениях и матрице и т.д.).

Перколяционный кластер принадлежит к классу фрактальных объектов с размерностью $d_f \cong 2,54 \pm 0,01$ для $3D$ [1, 2]. Вклад в проводимость дают не все его узлы, а только принадлежащие остову, в то время как узлы мёртвых концов, вклада в проводимость не вносят. Перколяционный переход является переходом металл–диэлектрик: при $p < p_c$, система находится на стороне диэлектрика, и её свойства определяются свойствами матрицы. Такой переход обычно фиксируют по резкому нарастанию проводимости в системе при $p \approx p_c$ [15–17], но саму структуру перколяционного кластера в таких образцах исследовать невозможно, и обычно это делается с помощью только компьютерного моделирования. Необъяснимым остаётся тот факт, что уровень протекания носителей в образцах с металлическими включениями, например, микросферы Ag в политетрафлюороэтилене (PTFE), возникает раньше для сфер с $D \cong 3,5$ мкм ($\varphi \cong 0,06$), чем для $D \cong 5$ мкм ($\varphi \cong 0,09$) [15, 16]. Отметим ещё одну деталь — эти микросферы не имеют дисперсии по размерам, поскольку образуются не в матрице, а добавляются в неё уже готовыми.

Теперь сделаем важное замечание. В работе [4], которая на сегодня является, по-видимому, наиболее серьёзным исследованием по теории протекания во фрактальных структурах утверждается, что *«... Вблизи порога, протекание происходит по фрактальному множеству, геометрия которого определяется исключительно законами критичности. Условие критичности приводит к независимости геометрических характеристик фрактала от микроскопических свойств среды. Данное явление может быть интерпретировано как универсальность фрактальной геометрии перколирующих множеств на пороге протекания»*. Это утверждение является правильным для теории геометрической перколяции, т.е. макросистем, рассмотрению которых и посвящена упомянутая статья. Но для микросистем, описываемых теорией квантовой перколяции, несмотря на сохранение условия критичности, универсальность фрактальной геометрии на пороге протекания обусловлена микроскопическими свойствами среды и поэтому возможно будет нарушаться.

Это нарушение, на наш взгляд, связано с нарушением универсальности показателей теории перколяции, которые не должны зависеть от черт выбранной модели. Для согласования экспериментальных данных и теоретических расчётов и для объяснения образования уровня протекания (проводимости) в разреженных средах (например, чёрный углерод в полимере, СВ-Р) [1, 6–8] вместо $t_0 \cong 2$

универсальный показатель выбирался в виде $t = t_0 + a/d - 1$, где a — расстояние между центрами 2-х сферических включений и $d \equiv 1/(2\chi)$. В случае наших образцов с КТ, описанных ниже, это выражение можно переписать как:

$$t(\phi) = t_0 + \frac{2R}{r_0} \phi^{-1/3} (1 - \phi^{1/3}) - 1, \quad (1)$$

где $r_0 \equiv d \equiv 1/(2\chi)$. Видно, что кроме зависимости от ϕ , универсальный показатель зависит также от параметра r_0 , определяющего меру локальной связности двух включений. В образцах с металлическими включениями определение значения r_0 , остаётся во многом произвольным и может меняться от образца к образцу в зависимости от способа его приготовления. В наших работах, как будет показано ниже, параметр r_0 рассчитывался, исходя из экспериментальных данных, и зависел от диэлектрических постоянных КТ и матрицы. Такая зависимость $t(\phi)$ нарушает универсальный характер показателей геометрической теории перколяции.

Перейдём к изложению наших результатов. Они были получены на 3D-системах, представляющих собой образцы боросиликатного стекла с диспергированными в них КТ ZnSe и CdS, радиусы которых были порядка боровского радиуса экситонов этих полупроводников ($R \sim a_0$) и суммарным объёмом КТ, $\phi < 0,1$. Все результаты по данным структурам изложены в наших работах [18–21]. Эти объекты, по сравнению с образцами с металлическими включениями, имели ряд особенностей: во-первых, состояние носителей (экситонов) здесь определялось квантово-размерным эффектом; во-вторых, дисперсия КТ по размерам составила $\cong 20\%$. Но, что более важно и что отличает их от образцов с металлическими включениями, это то, что переход металл–диэлектрик в этих системах происходит исключительно по полупроводниковой фазе и вторая, матричная, на первый взгляд, не влияет на свойства системы. До появления протекания экситоны находятся в КТ и их состояние обусловлено пространственным эффектом. После достижения порога и появления уровня протекания, происходит делокализация экситонов, и их волновая функция расплывается по остову перколяционного кластера.

Подчеркнём, что, как показано в наших работах, условие критичности определяется не только критической концентрацией КТ в матрице на пороге протекания или, что то же самое, величиной ϕ_c , но и критическим радиусом КТ (R_c). Прежде всего, обратим внимание на момент установления образования уровня протекания при критической концентрации второй фазы. Как уже было сказано, в образцах с металлическими включениями это фиксируется по резкому нарастанию проводимости в образце или изменению его диэлектрической проницаемости [20, 21]. В наших образцах с КТ ZnSe

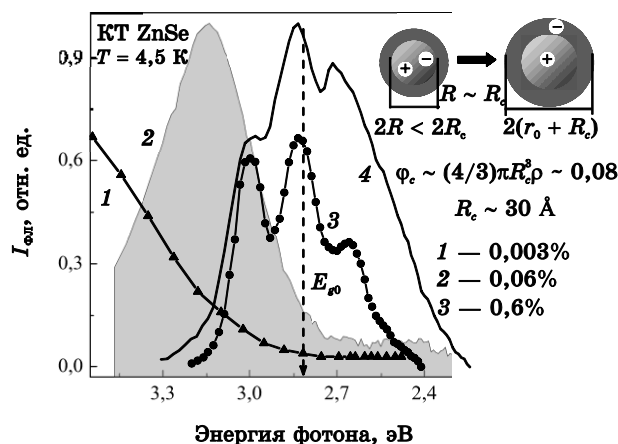


Рис. 1. Кривые поглощения матрицы (1) и ФЛ (0,003% — 2, 0,06% — 3, 0,6% — 4) образцов с КТ ZnSe, записанные при $T \approx 4,5 \text{ K}$. Изменение формы и спектрального положения кривых ФЛ — свидетельство образования уровня протекания экситонов. На вставке: схематическое изображение эволюции экситона на пороге перколяции при $R \approx R_c$.

и CdS такой переход фиксируется по изменению спектрального положения и формы полосы низкотемпературной фотолюминесценции (ФЛ), как показано на рис. 1 и 2 для, соответственно, образцов с КТ ZnSe и CdS. Насколько нам известно, явление протекания в таких системах зафиксировано впервые.

На обоих графиках показано, что такой переход происходит при величине $\varphi_c < 0,1$, что даёт основание отнести эти образцы к систе-

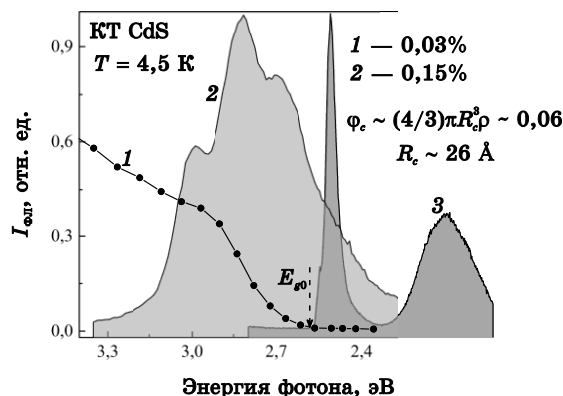


Рис. 2. Кривые поглощения образцов с КТ CdS (1) и ФЛ (0,03% — 2, 0,15% — 3), записанные при $T \approx 4,5 \text{ K}$. Как и на рис. 1, изменение формы и спектрального положения кривых ФЛ также свидетельствует об образовании уровня протекания экситонов в этих системах.

мам с низким порогом перколяции. Как видно из рисунков, на пороге перколяции происходит резкий сдвиг спектрального положения полос ФЛ в обеих системах и изменение их формы (кривые 2 \rightarrow 3), после чего, положение полос ФЛ перестаёт зависеть от количества ZnSe или CdS в образце и растёт только их интенсивность. Последнее является аналогом роста проводимости в образцах с металлическими включениями после достижения ими порога [15–17]. После делокализации экситонов и появления уровня протекания, форма полос ФЛ определяется материальными параметрами матрицы в случае с КТ ZnSe или совпадает с аналогичной формой полос ФЛ объёмного CdS. Таким образом, критичность в данных системах сохраняется, но она усиливается ещё и тем, что уровень протекания появляется не только при $\varphi \approx \varphi_c$, но и при $R \approx R_c$. После чего электрон из экситона захватывается в поляризационную оболочку, и пространственный эффект экситона разрушается, что показано схематически на вставке к рис. 1 [18, 19]. Полученные значения $R_c \cong 30 \text{ \AA}$ ZnSe и 26 \AA CdS близки, поскольку величины материальных параметров этих полупроводников и их диэлектрические постоянные мало отличаются.

Образование фрактального множества, каким есть перколяционный кластер КТ, зависит от микроскопических свойств среды и проявляется не только в наличии φ_c , но и R_c , при котором исчезает пространственный эффект экситонов, чего нет в системах с металлическими включениями. Это обусловлено тем, что диэлектрическая постоянная КТ (ε_0), больше чем у матрицы (ε_1), а величина $\varepsilon = \varepsilon_0/\varepsilon_1 > 1$ (для ZnSe и CdS, $\varepsilon_0 \cong 8,5\text{--}9$, $\varepsilon_1 \cong 2$). При обратном соотношении, $\varepsilon < 1$, поляризационная оболочка создавалась бы внутри КТ и для достижения порога требовалась бы большая величина φ_c , чем в первом случае. Изменяя значение ε_1 можно менять плотность КТ в матрице на пороге, что важно уже с чисто практической точки зрения.

Как упоминалось, мы рассчитали ширину поляризационной оболочки (r_0), которая является аналогом величины d в образцах с металлическими включениями и которая изображена серым цветом вокруг КТ на вставке к рис. 1. В такой оболочке находится электрон, захваченный изнутри КТ, и перекрытие оболочек на ближайших КТ обеспечивает туннелирование электронов и появление уровня протекания экситонов в системе. Приравняв кинетическую энергию электрона и глубину поляризационной ямы при $R \approx R_c$, получаем:

$$r_0 = R_c \left[1 - \frac{m_e^* e^2}{\pi^2 \hbar^2} \left(\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_1}{\varepsilon_0 \varepsilon_1} \right) R_c \right]^{1/2}, \quad (2)$$

и $r_0/R_c < 1$. Это выражение имеет оценочный характер, поскольку

при $R_c \rightarrow \infty$, т.е. стремлении КТ к плоскости, величина r_0 не даёт величину расстояния электрона над плоской поверхностью материала КТ. Значение, при котором выражение в квадратной скобке обращается в ноль, составляет $R_c \cong 67 \text{ \AA}$, при котором $\varphi_c \cong 1$ на пороге, что является вполне разумным результатом и может служить границей применения данного выражения. При значениях $R_c \cong 30 \text{ \AA}$ и 26 \AA , ширина поляризационной оболочки КТ составляет $r_0 \cong 23 \text{ \AA}$ для обеих систем. Основное значение таких расчётов в том, что помимо оценки значения параметра r_0 , который определяет взаимодействие между ближайшими КТ, обуславливает образование перколяционного кластера и возникновение глобальной связности в системе. Они, в отличие от систем с металлическими включениями, позволяют понять физическую природу данного параметра в зависимости от величины $\varepsilon = \varepsilon_0/\varepsilon_1$, что очень важно для многих двухфазных систем с диэлектрическим рассогласованием.

3. ПРОТЕКАНИЕ ЭКСИТОНОВ В СИСТЕМАХ НИЗКОЙ РАЗМЕРНОСТИ НА СФЕРИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЯХ С ДВУМЯ ПОРОГАМИ ПЕРКОЛЯЦИИ

Теоретические и экспериментальные исследования уровня протекания носителей заряда и экситонов в $2D$ -системах, на сегодня, выполнены наиболее полно, и в появляющихся новых работах по этой теме лишь уточняются результаты, полученные раньше [1, 2]. Причина столь интенсивного изучения $2D$ -систем очевидна — они наиболее простые в изготовлении и компьютерном моделировании. Однако нас интересуют более сложные системы, сочетающие в себе $2D$ -размерность и, в тоже время, имеющие сферическую поверхность, на которой размещены КТ полупроводников. Мы обнаружили, что такие системы обладают двумя порогами перколяции экситонов, вернее, двумя критическими значениями концентрации второй фазы: p'_c и p''_c . Если при $p \approx p'_c$ образуется порог протекания экситонов в системе, то при $p \approx p''_c$ такой порог разрушается. Насколько известно, это явление наблюдается только в таких системах и, хотя здесь критичность сохраняется, как упоминалось выше, микроскопические свойства среды играют важную роль.

Мы выяснили, что явление существования 2-х критических точек или концентраций диспергированной диэлектрической фазы ранее наблюдалось на других структурах, отличных от наших [22–24]. Они представляли собой ионные проводники, скажем LiI, в которые добавлялось небольшое количество микросфер Al_2O_3 , в результате чего, проводимость системы возрастала на 2–3 порядка [22]. Проводимость начинала быстро расти при концентрации второй фазы $p > p'_c$, достигала своего максимума и с дальнейшим увеличением концентрации также быстро падала, становясь практиче-

ски нулевой при $p \approx p_c''$, т.е. ниже собственной проводимости LiI. Физика этого явления считается на сегодня хорошо изученной [23]. Рост проводимости в такой системе происходит за счёт *образования тонких дефектных слоёв* вокруг диспергированной диэлектрической фазы Al_2O_3 . Увеличение концентрации частиц последней приводит к перекрытию слоёв и при некотором $p \approx p_c'$, образованию первого порога для носителей. Увеличение p и количества каналов в перколяционном кластере приводят к быстрому росту величины проводимости системы, которая достигает своего максимума. Однако дальнейшее увеличение количества диэлектрической фазы разрушает образовавшиеся каналы и при некотором $p \approx p_c''$, проводимость системы становится ниже, чем в исходной матрице.

Мы обнаружили, что в исследованных системах сценарий появления двух критических точек или перколяционных порогов (p_c' и p_c'') напоминает только что описанный. Наши образцы представляли собой сферы диоксида кремния (SiO_2) с радиусом $R_q \cong 300$ нм и выращенными на их поверхности КТ ZnO ($R_0 \cong 5$ нм) или CdS ($R_0 \cong 1,8$ нм). Методом горячего напыления из полученных гетеронаночастиц (ZnO или CdS)/ SiO_2 на поверхности стеклянных или кварцевых подложек формировались плёнки толщиной $\cong 5-10$ мкм со случайной плотной упаковкой гетеронаночастиц. Система ZnO/ SiO_2 хорошо нами изучена, и её результаты изложены в наших работах [25–27]. Первой её особенностью является то, что, из-за большого соотношения R_0/a_0 , где a_0 — боровский радиус экситона в кристаллическом ZnO ($\cong 2$ нм), квантование движения экситонов в КТ ZnO сохраняется в направлении, перпендикулярном к поверхности сфер SiO_2 . Вторая — та, что КТ ZnO покрывали $\cong 45\%$ площади поверхности сфер, поэтому экситоны в таких массивах находились выше порога геометрической перколяции. Мы показали, что квантовая перколяция экситонов в таких системах проявлялась бы при покрытии площади поверхности сфер SiO_2 , составляющем $\cong 17\%$. В результате, в спектре ФЛ этих образцов наблюдались две полосы, природа которых объяснена нами в [25–27].

Другой системой, ранее практически неисследованной, была система CdS/ SiO_2 , изготовленная по той же технологии, что и предыдущая. Радиус КТ CdS составлял $R_0 \cong 1,8$ нм, что, учитывая большой радиус экситона в кристаллическом CdS, $a_0 \cong 3$ нм, приводит к сильному размерному квантованию движения экситонов. Это проявляется в большом смещении их энергии основного состояния ($1S_e-1S_{3/2}$) в синюю сторону относительно ширины запрещённой зоны CdS и заметно на спектре пропускания образцов в виде особенности в области 400–410 нм на рис. 3 (точечная кривая).

Однако основная задача заключалась не в исследовании размерных эффектов экситонов, а в попытке выяснить особенности появления глобальной связности с увеличением концентрации КТ на

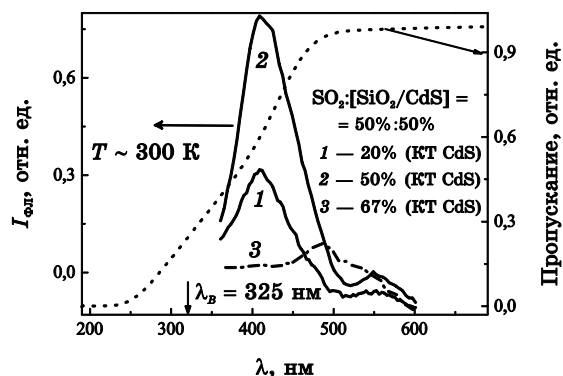


Рис. 3. Кривые пропускания (точечная) и ФЛ (1, 2, 3) образцов, представляющих собой смесь чистых сфер SiO_2 и CdS/SiO_2 (0,5:0,5) с разной плотностью КТ CdS (20, 50 и 67%).

поверхности сфер SiO_2 . Поэтому, были изготовлены два сорта образцов (далее — образцы 1 или 2). Образцы 1 — это плёнки из гетеронаночастиц CdS/SiO_2 с разной концентрацией КТ CdS на поверхности сфер, покрывавших 20, 50 и 67% их площади. Образцы 2 — также представляли собой плёнки из смеси чистых сфер SiO_2 и CdS/SiO_2 в соотношении 1:1, но с разной концентрацией КТ CdS на поверхности: 10, 20, 37, 50, 58 и 67%. Кривые ФЛ для некоторых образцов 2, записанные при $T \cong 300$ К и возбуждении He-Cd-лазером с $\lambda_B = 325$ нм, показаны на рис. 3. Похожие кривые ФЛ наблюдались и в образцах 1 в той же области длин волн. И в том, и в другом случаях, кривые ФЛ коррелировали по положению с особенностью в спектре пропускания. Кривые ФЛ образцов 1 имели более плохой вид и меньшую интенсивность, объяснение чему дано ниже.

На рисунке 4 показана зависимость интенсивности полос ФЛ образцов 1 и 2 от концентрации КТ CdS или площади поверхности сфер SiO_2 , которую они покрывают. Хорошо видно, что в образцах 1 интенсивность ФЛ непрерывно падает с ростом количества КТ на поверхности сфер. В то же время, в образцах 2, она сначала растёт, достигает максимума при $\cong 50\%$, а затем начинает быстро уменьшаться до значений, сравнимых со значениями в образцах 1.

Объяснить зависимость интенсивности ФЛ в образцах 1 можно просто, если воспользоваться вставкой на рис. 4, где изображены две сферы SiO_2 (темно-серые круги) и слои КТ CdS на их поверхности. Представим две сферы в виде жёстких шаров, касающихся друг друга только в одной точке своей поверхности. При этом слои КТ на их поверхностях перекрываются в местах, близких к точке контакта сфер, которые изображены черными ромбами. Очевидно, что плотность КТ в области этих ромбов будет примерно в два раза

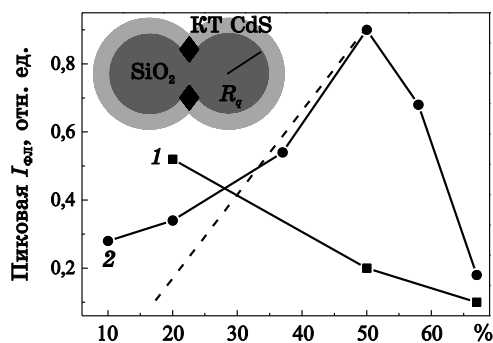


Рис. 4. Зависимость пиковой интенсивности кривых ФЛ образцов 1 и 2 от степени покрытия площади поверхности сфер SiO_2 . На схеме: две сферы SiO_2 (темно-серые) с $R_q = 300$ нм и слои вокруг них с КТ CdS. Черные ромбы — места наибольшего перекрытия слоев с КТ.

больше, чем на остальной поверхности сфер SiO_2 . Это приведёт к скоплениям КТ в этих местах, росту их размера и исчезновению пространственного эффекта экситонов. Как следствие, вырастет количество дефектных состояний, приводя к активизации безызлучательных процессов экситонов. Такие скопления КТ служат стоками для экситонов из остальной площади поверхности сфер, поэтому интенсивность ФЛ непрерывно падает с ростом плотности КТ CdS на поверхности, что и отражено на рис. 4 (кривая 1).

Что касается образцов 2, то ситуация здесь сложнее. Выше было сказано, что критерий Шера–Залена для безрешёточных систем, в общем случае, не выполняется, но имеется одно исключение. Он выполняется для смесей двух фаз одинакового размера, например, смесей проводящих и непроводящих шаров, когда глобальная связность возникает по проводящей фазе. Хорошо известно, что случайная плотная упаковка смеси сферических включений одного размера, занимает $\cong 0,64$ объёма матрицы. Протекание в такой системе возникает по проводящим сферам, когда их доля составит 25–30%. В этом случае получаем: $0,64 \cdot (0,27 \pm 0,02) \cong 0,16 \pm 0,02$, т.е. критерий Шера–Залена выполняется.

Если применить эти рассуждения к нашей системе смеси чистых сфер SiO_2 и гетеронаночастиц CdS/SiO_2 , то можно сделать следующий вывод. Поскольку обе фазы имеют одинаковую концентрацию, 0,5:0,5, то система находится выше второго порога перколяции носителей или экситонов, так как концентрация «проводящей» фазы, в роли которой выступает CdS/SiO_2 , превышает 0,3.

Однако для образования глобальной связности необходимо сначала образование первого порога перколяции экситонов в массивах КТ, расположенных на поверхности сфер. На рисунке 4 проведена прерывистая линия (условная) через ту область концентраций КТ

CdS, где начинается быстрый рост интенсивности ФЛ. На оси абсцисс она указывает на значение концентрации для первого порога $p'_c \cong 0,1-0,2$, при которой начинает проявляться квантовая перколяция экситонов в массиве КТ на сферической поверхности. В [25–27] мы рассчитали это значение для систем ZnO/SiO₂ и получили значение $p'_c \cong 0,17$, которое хорошо вписывается в определённый выше диапазон значений.

Таким образом, при покрытии поверхности сфер SiO₂ КТ, которое составляет $\cong 0,17$, возникает первый порог перколяции экситонов. Дальнейший рост интенсивности ФЛ происходит в результате увеличения количества КТ на поверхности, что продолжается пока КТ не покроют $\cong 0,5$ поверхности сфер. Несмотря на образование уровня протекания экситонов, их квантово-размерный эффект сохраняется, благодаря сохранению квантования их движения в направлении, перпендикулярном поверхности сфер SiO₂. При покрытии $> 0,5$, перколяционный путь начинает разрушаться в результате образования больших скоплений КТ в местах перекрытия сфер SiO₂ и создания там стоков для экситонов, как описывалось для случая образцов 1. Из-за этого интенсивность ФЛ начинает быстро падать и наблюдается смещение максимума кривой ФЛ, как показано на рис. 3.

В заключение работы отметим следующее. В первой её части обсуждены качественные различия между геометрической и квантовой перколяциями носителей заряда и экситонов в образцах с 3D-размерностью. Особое внимание уделено локальной, между отдельными включениями, и глобальной связности в системе металлических и полупроводниковых включений. Наличие 2-х перколяционных порогов носителей заряда, обнаруженное в конце 70-х годов в системе ионных проводников с добавлением диэлектрических включений, было обнаружено нами в совсем другой системе, а именно в массивах КТ ZnO и CdS, выращенных на поверхности сфер SiO₂. Такие образцы выращивались в виде плёнок со случайной плотной упаковкой. Показано, что, в отличие от системы ионных проводников, перколяционный порог носителей в наших образцах имеет другую природу и хорошо описывается в рамках теории квантовой перколяции. Разрушение уровня протекания в данной системе происходит путём образования скоплений КТ с ростом их концентрации на поверхности сфер SiO₂. В таких скоплениях, служащих стоком для экситонов, активируются безызлучательные процессы экситонов, приводящие к быстрому уменьшению интенсивности ФЛ и разрушению глобальной связности в системе.

Исследования выполнены при финансовой поддержке в рамках целевой комплексной программы фундаментальных исследований НАН Украины «Фундаментальные проблемы наноструктурных систем, наноматериалов, нанотехнологий» (проект № 14-10 (2013)).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. I. Balberg, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **42**: 064003 (2009).
2. D. Stauffer and A. Aharony, *Introduction to Percolation Theory* (London: Taylor and Francis Group: 1994).
3. S. Torquato, *Random Heterogeneous Materials: Microstructure and Acroscopic Properties* (Berlin: Springer: 2002).
4. Л. М. Зеленый, А. М. Милованов, *Успехи физ. наук*, **174**, № 8: 809 (2004).
5. А. И. Олемской, А. Я. Флат, *Успехи физ. наук*, **163**, № 12: 1 (1993).
6. S. Vionnet-Menot, C. Grimaldi, T. Maeder, S. Strässler, and P. Ryser, *Phys. Rev. B*, **71**: 064201 (2005).
7. G. Ambrosetti, C. Grimaldi, I. Balberg, T. Maeder, A. Danani, and P. Ryse, *Phys. Rev. B*, **81**: 155434 (2010).
8. N. Johnner, C. Grimaldi, I. Balberg, and P. Ryser, *Phys. Rev. B*, **77**: 174204 (2008).
9. I. Balberg and N. Binenbaum, *Phys. Rev. B*, **35**, No. 16: 8749 (1987).
10. S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. B. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, *Nature*, **442**: 282 (2006).
11. F. Irin, S. Das, F. O Atore, and M. J Green, *Langmuir*, **29**: 11449 (2013).
12. R. Murphy, V. Nicolosi, Y. Hernandez, D. McCarthy, D. Rickard, D. Vrbanic, A. Mrzel, D. Mihailovic, W. J. Blau, and J. N. Coleman, *Scripta Materialia*, **54**, Iss. 3: 417 (2006).
13. M. Jouni, G. Boiteux, and V. Massardier, *Polym. Adv. Technol.*, (2013).
14. Ю. Ю. Тарасевич, *Перколяция: теория, приложения, алгоритмы* (Москва: Едиториал УРСС: 2002).
15. K. S. Deera, S. Kumari Nisha, P. Parameswaran, M. T. Sebastian, and J. James, *Appl. Phys. Lett.*, **94**: 142901 (2009).
16. Q. Q. Yang and J. Z. Liang, *Appl. Phys. Lett.*, **93**: 131918 (2008).
17. K. S. Deera, M. T. Sebastian, and J. James, *Appl. Phys. Lett.*, **91**: 202904 (2007).
18. Н. В. Бондарь, *Физика низких температур*, **35**, № 3: 307 (2009).
19. N. V. Bondar and M. S. Brodyn, *Physica E*, **42**: 1549 (2010).
20. N. V. Bondar, *J. Lumines*, **130**, No. 1: 1 (2010).
21. Н. В. Бондарь, М. С. Бродин, *Физика низких температур*, **37**, № 12: 1288 (2011).
22. H. E. Roman, A. Bunde, W. Dieterich, *Phys. Rev. B*, **34**, No. 5: 3439 (1986).
23. A. Bunde, H. E. Roman, W. Dieterich, *Phys. Rev. Lett.*, **55**, No. 1: 5 (1985).
24. A. D. Brailsford, *Solid State Ionics*, **21**: 159 (1986).
25. М. В. Бондар, М. С. Бродин, Ю. В. Ермолаева, М. В. Добротворська, О. В. Толмачов, *Укр. фіз. журн.*, **55**, № 9: 1035 (2010).
26. N. V. Bondar, M. S. Brodyn, Yu. V. Yermolayeva, and A. V. Tolmachev, *Physica E*, **43**: 1882 (2011).
27. Н. В. Бондарь, *Физ. техн. полупровод.*, **45**, № 45: 481 (2011).