

ЕКСИТОННІ ТА ПЕРКОЛЯЦІЙНІ ПРОЦЕСИ У ДВОФАЗНИХ СТРУКТУРАХ SiO_2/ZnO ТИПУ ЯДРО–ОБОЛОНКА З ВЕЛИКОЮ ЩІЛЬНІСТЮ ПОВЕРХНЕВИХ НАНОКЛАСТЕРІВ

М.В. БОНДАР,¹ М.С. БРОДИН,¹ Ю.В. ЄРМОЛАЄВА,²
М.В. ДОБРОТВОРСЬКА,² О.В. ТОЛМАЧОВ²

¹Інститут фізики НАН України
(Просп. Науки, 46, Київ 03028; e-mail: jbond@iop.kiev.ua)

²Інститут монокристалів НАН України
(Просп. Леніна, 60, Харків, 61001)

УДК 535.37
© 2010

У роботі наведено результати досліджень двофазних структур типу ядро–оболонка (SiO_2/ZnO) з великою щільністю нанокластерів ZnO на поверхні сферичних наночастинок SiO_2 . Обґрунтовано припущення, що в результаті значної поверхневої енергії останніх нанокластери ростуть у вигляді квантових дисків з діаметром >10 нм і висотою порядку борівського радіуса екситону в ZnO , яку оцінено в наближенні ефективної маси, і вона добре узгоджується з експериментальними даними. Вперше показано, що спектри фотолюмінесценції цих структур можуть бути зумовлені фазовим перколяційним переходом екситонів на сферичній поверхні наночастинок, який утворився внаслідок значної щільності нанокластерів ZnO . Це приводить до взаємодії останніх, але, на відміну від 3D, у даному випадку просторовий ефект екситонів не зникає. Хвильова функція екситонів набуває макроскопічних розмірів, приводячи до виникнення інтенсивної смуги глибоких станів, пов'язаних з вакансіями та комплексами кисню і цинку.

1. Вступ

Останнім часом активно досліджують низьковимірні багаточастикові структури типу сферичних ядер (підкладки), на поверхні яких розміщують нанокластери (НК) напівпровідників, що відповідають за функціональний відгук. Володіючи чудовим набором морфологічних параметрів для здійснення їх щільного компактування, в сукупності з можливістю задавати функціональні властивості шляхом підбору матеріалу оболонки, такі гетерочастинки є ідеальними структуроутворюючими елементами нових типів консолідованих наноматеріалів. Синтезовані ядра (в подальшому – наночастинок (НЧ)), такі як SiO_2 , вуглець, полістирол, TiO_2 мають діаметр порядку 100–500 нм і в результаті хімічної реакції при осадженні на їх поверхню відповідних складових напівпровідника, утворюється масив нанокластерів (НК) [3–6]. Оскільки

матеріал НЧ має більшу ширину забороненої зони, ніж НК, то це створює потенціальний бар'єр для носіїв заряду (екситонів), перешкоджаючи їм проникати в ядра і зумовлює просторовий ефект носіїв в НК. Із багатьох II–VI напівпровідників найбільш активно досліджується можливість іммобілізації НК ZnO на сферичні темплати субмікронного розміру, такі як SiO_2 , полістирол, бактерії, міцели з метою отримання гетерочастинок “ядро–оболонка”, які є перспективними “будівельними одиницями” консолідованих оптичних матеріалів [7]. Можна говорити про значні переваги росту НК на сферичних підкладках розміром 40–500 нм, у порівнянні зі звичайними макropідкладками, оскільки адсорбція наночастинок на поверхні нано- або субмікросфери повинна протікати значно активніше за рахунок великої поверхневої енергії і кривизни останньої, до того ж висока мобільність таких нанотемплат дозволить розширити області використання гетероструктур, створених на їх основі. Найбільший інтерес викликають упорядковані 2D або 3D масиви таких об'єктів з періодичною модуляцією показника заломлення на масштабах, зіставних із довжиною хвилі світла у видимому або інфрачервоному діапазонах, які можуть утворювати фотонні кристали [8].

У даній роботі наведено результати досліджень напівпровідникових структур, що являли собою НЧ SiO_2 (ядра) з синтезованими на їх поверхні НК ZnO , отримані сушінням осаду на кварцових підкладках у вигляді плівок. Незважаючи на активне дослідження цих структур [4, 6], залишається багато нез'ясованих питань. Наприклад, як показує експеримент, у випадку, коли радіуси НК ZnO у цих структурах (або схожих на них НК CdS [3]) значно перевищують борівський радіус екситону у кристалічному ZnO , їх оптичні спектри вказують на наявність розмірного

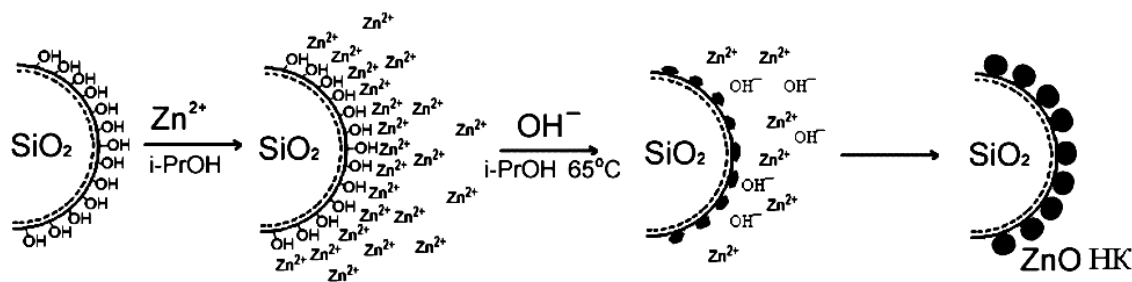


Рис. 1. Загальна схема формування НК ZnO на сферичній SiO₂ нанотемплаті

ефекту екситонів, причина збереження якого залишається незрозумілою. Інша проблема, яка раніше не досліджувалась у цих структурах – це утворення перколяційного переходу екситонів на сферичній поверхні. Добре відомо, що при критичній щільності НК в діелектричних або полімерних 3D матрицях виникає взаємодія між НК і утворюється рівень протікання екситонів, при якому в системі зникає квантовий ефект завдяки макроскопічному збільшенню розміру їх хвильової функції [9]. У даній роботі ця проблема вперше буде досліджена на прикладі гетерочастинок SiO₂/ZnO і буде показано, що утворення перколяційного переходу не приводить до зникнення квантового ефекту носіїв заряду, що може мати прикладне значення.

2. Експериментальна частина

2.1. Технологія створення структур SiO₂ZnO

Сферичної форми НЧ кремнезему SiO₂, діаметром $D = 2R = 200$ нм, з дисперсією за розмірами < 7% було синтезовано основним гідролізом тетраетилортосілікату в середовищі абсолютного етанолу оптимізованим нами методом Stober [7]. Діаметр отриманих сфер SiO₂ регулювали відношенням реагентів, температурою та швидкістю проведення процесу. Покриття НК ZnO на сферах кремнезему (гетерочастинок SiO₂/ZnO) було отримано темплатним синтезом в обмінній реакції між ацетатом цинку (ZnAc₂·2H₂O, чда) та NaOH (чда) в середовищі пропан-2-ола при температурі 65 °C в присутності сфер кремнезему. Для характеристики використовували плівки, отримані висушуванням заздалегідь синтезованих гетерочастинок на кварцових підкладках. Отримані зразки піддавались термічному нагріванню впродовж 2 год при різних температурах (150, 300 і 450 °C). Електронно-мікроскопічні дослідження гетерочастинок проводили на просвічуючому еле-

ктронному мікроскопі ПЕМ-125 з прискорюючою напругою 100 кВ. Дослідження складу поверхні зразків проводили методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії на спектрометрі XSAM-800 Kratos з роздільною здатністю 1 eV і точністю визначення енергії зв'язку 0,2 eV. Фотоелектрони збуджувались MgK_α-випромінюванням ($h\gamma = 1253,6$ eV). Врахування ефекту підзарядки і калібровку спектрів здійснювали по положенню лінії C1s-оболонки ($E_{зв.} = 285$ eV) від вуглецево-водневих сполук, адсорбованих поверхнею зразків. Склад поверхні зразка визначено по відношенню площ ліній C1s, O1s, Zn3p, Si2p основних оболонок з урахуванням коефіцієнтів чутливості. Товщина аналізованого шару ~5 нм. Хімічний стан атомів цинку з'ясували за допомогою аналізу форми та положення ZnLMM оже-лінії, чутливих до змін в найближчому оточенні атомів цинку. Метод отримання гетерочастинок SiO₂/ZnO зі структурою “ядро-оболонка” ґрунтується на темплатному синтезі НК ZnO на поверхні сферичної нанорозмірної підкладки (нанотемплати) в водно-спиртовому розчині і включає такі стадії: 1) дифузія іонів прекурсорів (Zn²⁺, OH⁻) до поверхні темплати і їх адсорбція на поверхні; 2) хімічні перетворення на поверхні темплати; 3) утворення центрів кристалізації (критичних зародків); 4) ріст критичних зародків. Загальну схему формування масиву НК ZnO на поверхні сфери SiO₂ наведено на рис. 1.

Для формування рівномірного покриття НК ZnO з малою дисперсією за розмірами необхідно забезпечити регульоване співвідношення швидкостей утворення та росту кристалічних зародків, яке в нашому випадку регулювалось концентрацією і типом використаних сполук-прекурсорів. Було встановлено та оптимізовано параметри розчину ($c[\text{Zn}^{2+}] = 3 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $c(\text{NaOH}) = 0,01$ моль/л, $T = 65$ °C), які забезпечують утворення великої кількості зародків на поверхні SiO₂ сфери і стримання їх росту, що визначає рівномірний розподіл НК ZnO по поверхні темплати. У результаті встановлено, що проведення про-

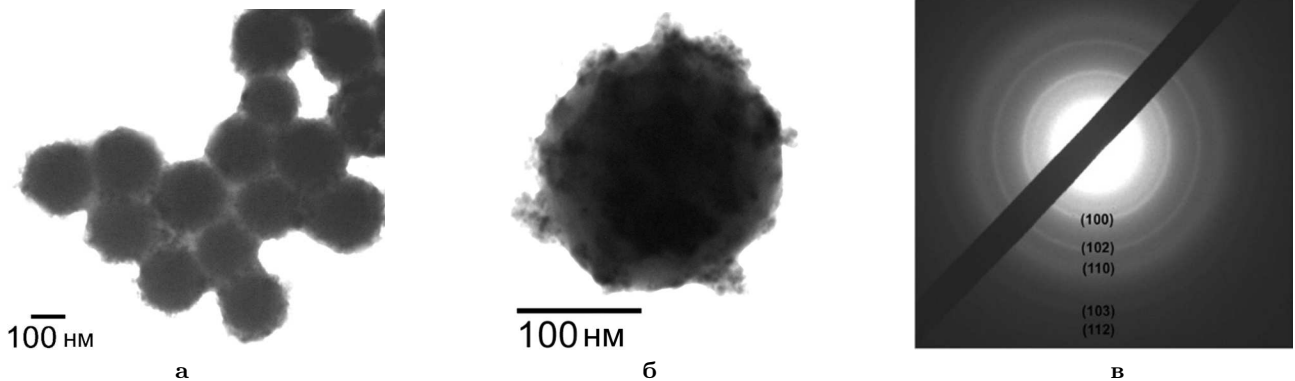


Рис. 2. Електронно-мікроскопічні зображення: *a* – гетерочастинок SiO_2/ZnO ; *б* – поодинокі SiO_2/ZnO гетерочастинок; *в* – мікродифракція з периферійної ділянки гетерочастинок

цесу при такій низькій концентрації іонів Zn^{2+} забезпечує селективний ріст НК на зародках кристалізації та практично повністю запобігає утворенню і росту нових зародків у розчині. На рис. 2, *a, б* наведено знімки просвічуючої електронної мікроскопії гетерочастинок SiO_2/ZnO , отриманих в оптимальних умовах.

Мікроснімки свідчать про утворення рівномірного покриття із наночастинок ZnO “острівкової структури”. Електронна мікродифракційна картина, отримана з периферії частинки (рис. 2, *б*), свідчить про кристалічне покриття ZnO з гексагональним типом кристалічної ґратки на сферах кремнезему, що було підтверджено також рентгеноструктурним аналізом [7]. Розмір НК ZnO за даними електронної мікроскопії становить ~ 10 нм. Для визначення складу поверхні гетерочастинок SiO_2/ZnO , а також щільності заповнення поверхні нанотемплати частинками ZnO було використано метод рентгенівської фотоелектронної спектроскопії. Нормовані спектри $\text{O}1s$ -оболонки і ZnLMM оже-спектри для синтезованих гетерочастинок та еталонного зразка ZnO наведено на рис. 3.

Положення і форма ZnLMM оже-лінії зразка SiO_2/ZnO практично збігаються з такими для еталонного зразка ZnO з незначним розширенням, пов'язаним з ефектами підзарядки. У спектрі $\text{O}1s$ -оболонки зразка SiO_2/ZnO можна виділити дві лінії: перша – з меншою енергією зв'язку ($E_{\text{зв.1}} = 531,4$ еВ), відповідає ZnO , друга – ($E_{\text{зв.2}} = 533,4$ еВ) – SiO_2 . Відношення атомних концентрацій $n = c_{\text{Zn}}/c_{\text{Si}} = 1,4$ у поверхневому шарі гетерочастинок (~ 5 нм), визначено за співвідношенням інтенсивностей відповідних ліній, дозволило оцінити суцільність оболонки (або ступінь заповнення НК ZnO поверхні сфер SiO_2): $Q \sim 0,45$ [7].

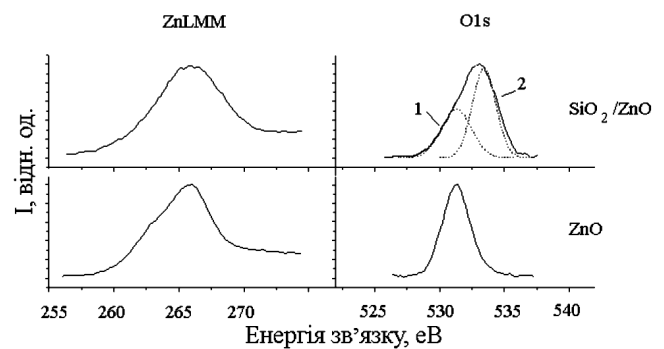


Рис. 3. Нормовані ZnLMM оже-спектри та спектри $\text{O}1s$ -оболонки з поверхні зразків ZnO (еталон) і гетерочастинок SiO_2/ZnO (відпал 450°C)

2.2. Оптичні спектри досліджених структур

На рис. 4 наведено оптичні спектри поглинання (СП) та фотолюмінесценції (ФЛ) досліджених структур SiO_2/ZnO . Для запису останніх використовували спектрометр із роздільною здатністю не гіршою за $5\text{\AA}/\text{мм}$, і спектри ФЛ збуджували He-Cd лазером з $\lambda = 325$ нм ($3,84$ еВ).

Для запобігання процесів фотопотемніння зразків потужність лазера регулювали за допомогою нейтральних фільтрів, і всі отримані спектри є відновлювальними, а їх реєстрація відбувалась за звичайною схемою лічби фотонів. На СП (крива 1) цих структур в області $E_1 \sim 3,5$ еВ спостерігали пік, відсутній у зразках без НК ZnO . Враховуючи, що ширина забороненої зони, радіус і енергія зв'язку екситону в об'ємному ZnO становлять: $E_{g0} \sim 3,37$ еВ при $T = 77$ К (позначено стрілкою на рисунку), $a_x \sim 2$ нм і $\varepsilon_x \sim 60$ меВ відповідно, можна припустити, що пік в СП, зсунутий в короткохвильовий бік відносно E_{g0} , зумовлений

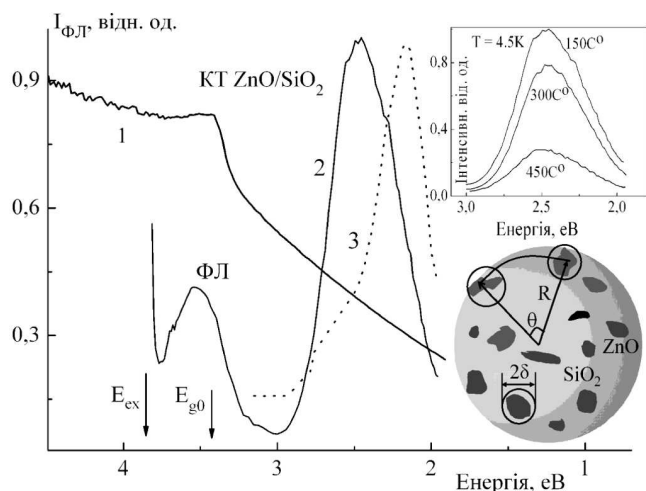


Рис. 4. Спектри поглинання (1) та фотолюмінесценції (2 – 77 К, 3 – 300 К) досліджених зразків SiO₂/ZnO. На вставці: залежність інтенсивності смуги глибоких станів від температури відпалу; схема структури SiO₂/ZnO: сфера з випадковим поверхневим розподілом нанокластерів ZnO (пояснення див. у тексті)

екситонами в середньому режимі квантування енергії. Поглинання, яке спостерігається в області $E > E_1$, зумовлене поглинанням в SiO₂. На рис. 4 також наведено спектри ФЛ, записані при $T = 77$ К (крива 2), 300 К (3) і збуджені He–Cd лазером (E_{ex} показана стрілкою). У спектрі ФЛ досліджених зразків спостерігаються дві смуги з максимумами $\sim 3,5$ еВ, що збігається з E_1 СП, та $\sim 2,5$ еВ. Кореляція в положеннях першої смуги спектра ФЛ та піка СП свідчить про те, що вона утворена рекомбінацією екситонів у НК ZnO, а її синій зсув відносно E_{g0} становить ~ 130 меВ. Дисперсія розмірів НК, що за нашими оцінками становить 17%, приводить до розширення цієї смуги, у результаті чого вона своїм короткохвильовим крилом попадає на лазерну лінію збудження. Смуга ФЛ в області $\sim 2,5$ еВ насправді складається з двох смуг, як це видно під час запису спектра ФЛ при кімнатній T (крива 3); фактично при збільшенні T відбувається не зсув максимуму смуги, а прояв іншої в області $\sim 2,1$ – $1,9$ еВ. Походження цих двох смуг, “зеленої” і “червоної”, на сьогоднішній день є добре визначеним. Вони пов’язані з вакансіями кисню (V_O) та цинку (V_{Zn}) і їх комплексами [10–12]. У нашому випадку, за величиною інтенсивності випромінювання у цій ділянці спектра можна зробити висновок відносно міри локалізації хвильової функції екситонів у НК. Привертає також увагу факт відсутності випромінювання у ділянці спектра 3,2–3,3 еВ, яке майже завжди спостерігається у спектрах об’ємних зразків та НК ZnO

сферичної форми і зумовлене рекомбінацією екситонів у поверхневих станах НК, оскільки відношення поверхня–об’єм у НК значно збільшується зі зменшенням радіуса [10]. За даними електронного мікроскопа (ТЕМ) діаметри досліджених НК перевищують 10 нм, тому це відношення у даному випадку не є визначальним. Головну роль тут відіграють внутрішні, а не поверхневі стани екситонів. Довготривала термічна обробка зразків скляних або полімерних матриць з НК приводить до збільшення радіуса останніх за рахунок освальдівського дозрівання і зменшення їх щільності в матриці, що проявляється в червоному зсуві СП і ФЛ. На вставці на рис. 4 показано спектри ФЛ наших зразків, оброблених при $T = 150, 300$ і 400 °С. Оскільки у даному випадку НК ZnO знаходяться на сфері SiO₂, то термічна обробка не приводить до збільшення їх радіусів (поверхнева дифузія відсутня), тому спектральне положення СП, смуги ФЛ ($\sim 3,5$ еВ) і її інтенсивність залишаються без змін (не показано на вставці). Однак інтенсивність смуги ФЛ, яка зумовлена глибокими станами, значно зменшується, якісне пояснення чого відображено в наступному розділі.

3. Обговорення результатів та дискусія

Виходячи із отриманих даних з’ясуємо, чому при розмірах НК ZnO, що значно перевищують розмір екситону в об’ємному ZnO, зберігається квантовий ефект, про що свідчить короткохвильова смуга ФЛ, зсунута відносно E_{g0} (рис. 4). Очевидно, що в силу специфіки росту НК на сферичній поверхні і наявності поверхневої енергії НЧ SiO₂, НК ZnO ростуть у вигляді квантових дисків (КД), а не сфер, радіус яких $[(\delta)$ див. схему] у декілька разів перевищує значення a_x , але їх висота (h) збіжна з останнім, що і зберігає квантовий ефект екситонів, незважаючи на значні розміри НК. Іншими словами, наявність поверхневої енергії сфери SiO₂ приводить до “розтягування” НК ZnO по поверхні, утворюючи КД. Як відомо, поверхнева енергія сфери залежить від її R , тому висота утворених НК ZnO також буде залежати від останнього, але, як відомо, ця задача ніде досі не розглядалась. Оцінимо значення h виходячи із отриманих експериментальних результатів. Для цього необхідно знайти розв’язок рівняння Шредінгера з ефективним гамільтоніаном:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \nabla_h^2 - \frac{e^2}{\varepsilon |r_e - r_h|} + V_e(r_e) + V_h(r_h), \quad (1)$$

де $m_e^* = 0,24m_0$, $m_h^* = 1,8 - 2,2m_0$ – ефективні маси електрона і дірки, а останні два члени являють собою глибину їх потенційних ям, що утворились внаслідок розривів, відповідно, зони провідності та валентної. Хвильову функцію екситону можна вибрати у вигляді: $\Psi_0 = f_e(\rho_e)g_e(z_e)f_h(\rho_h)g_h(z_h)$, де ρ і z – координати носіїв в напрямку, відповідно, радіуса і висоти НК: $f_i(\rho) = J_0(\chi\rho/\delta)$, $g_i(z) = \cos(\pi z/h)$, ($i = e, h$), $J_0(x)$ – функція Бесселя нульового порядку, $\chi = 2,4048$ – її перший корінь. Величини розривів зон провідності та валентної на межі поділу НК ZnO і матриці невідомі для цих структур, тому вважаємо, що потенційні ями для носіїв є нескінченно глибокими. Звідси положення першого піка СП можна визначити, виходячи з розв'язку рівняння Шредінгера таким чином [13]:

$$E(\delta, h) = E_{g0} + \left[\frac{\hbar^2}{2m_e^*} + \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \right] \left[\left(\frac{\chi}{\delta} \right)^2 + \left(\frac{\pi}{h} \right)^2 \right] - \varepsilon_x. \quad (2)$$

Враховуючи, що $E_{g0} \sim 3,37$ еВ (при $T = 77$ К) і радіус НК $\delta \sim 5$ нм, отримуємо: $h \sim 3,4$ нм, що менше за діаметр екситону у кристалічному ZnO і свідчить про те, що просторовий ефект екситонів у таких структурах не зникає навіть при значному збільшенні радіуса КД.

Нааявність у спектрі ФЛ “об’ємної” смуги глибоких станів може бути результатом утворення рівня протікання екситонів завдяки значній поверхневій концентрації НК ZnO. Утворення і розподіл останніх по сферичній поверхні SiO₂ є випадковим процесом, так що положення кожного із НК на поверхні не залежить від інших. Такі двофазні системи з пуассонівським 3D розподілом однієї із фаз, до яких відносяться, наприклад, напівпровідникові НК в матрицях, композитні та пористі матеріали, останнім часом інтенсивно досліджуються як теоретично, так і експериментально [9]. У цих системах при збільшенні щільності (ρ) НК і зменшенні середньої відстані між ними, починають утворюватись кластери НК обмежених розмірів, на зразок найближчих вузлів кристалічної ґратки, а при критичній щільності ρ_c виникає перколяційний (безкінечний) кластер як результат взаємодії між НК і делокалізації екситонів, хвильова функція яких набуває макроскопічних розмірів. На відміну від геометричної перколяції, де кластери обмежених розмірів утворюються внаслідок безпосереднього контакту поверхонь НК, в цьому випадку останні взаємодіють між собою через тунелювання носіїв (екситонів), яке відбувається в резуль-

таті перекриття їх хвильових функцій на окремих НК [9].

Добре відомо, що утворення рівня протікання екситонів відбувається між найближчими сусідніми НК, тому найбільш важливо визначити середню відстань між останніми (ξ) при заданій ρ [14, 15]. Задачу знаходження ξ для системи невазаємодіючих точок із пуассонівським розподілом і щільністю ρ було вперше вирішено Герцем більше 100 років тому [14], а для реальних НК з твердою серцевиною розглянуто в [16]. На основі цих розрахунків нами в [9] було обґрунтовано появу фазового перколяційного переходу екситонів у зразках боросилікатних матриць з НК ZnSe і CdS при $\rho = \rho_c$. При зміні топології простору (перехід від об’єму до поверхні сфери) знаходження ξ ускладнюється, оскільки, на відміну від 3D, в цьому випадку не існує розрахунків ξ , яка буде очевидно геодезичною лінією. Останню можна визначити через кут (θ) між двома радіусами R , проведеними від центра сфери SiO₂ до НК (див. вставку на рис. 4). Автори [17] показали, що середнє значення $\langle \theta \rangle$ можна знайти використавши пуассонівський розподіл цієї величини: $P_1(\theta)d\theta = 2\pi\rho\theta \exp(-\pi\rho\theta^2)d\theta$ для площини, або для сфери $P_1(\theta)d\theta = (N/2)\theta \exp[-(N/4)\theta^2]d\theta$:

$$\langle \theta \rangle = \int_0^{\infty} \theta P_1(\theta)d\theta = \frac{1}{2\sqrt{\rho}} = \sqrt{\frac{\pi}{N}}. \quad (3)$$

Величина ξ визначається як $\xi \approx 0,02R/\langle \theta \rangle$. Останнє співвідношення у (3) записано з урахуванням щільностей НК для площини і сфери: $4\pi\rho = N$. Знаючи площу поверхні SiO₂, ступінь її покриття ($Q \sim 0,45$) і середню площу НК ($\pi\delta^2$), знаходимо $N \sim 7 \cdot 10^3$, звідки $\xi \sim 7,7$ нм, тобто, середня відстань між сусідніми НК на поверхні сфери порядку їх діаметра, тому вони формують конгломерати. Однак це тільки оцінка, оскільки для більш точного аналізу необхідно враховувати реальні розміри дисків, що, як відомо, до цього часу не розглядалось. Це, в свою чергу, свідчить, що хвильові функції екситонів на поверхні сфери SiO₂ перекриваються і система знаходиться значно вище за поріг протікання завдяки великій щільності НК, і перколяційний кластер є в значній мірі суцільним, а не ниткоподібним, як у 3D структурах [9]. Делокалізація екситонів на поверхні сфер SiO₂ приводить до появи об’ємних “зеленої” та “червоної” смуг ФЛ, які в поодиноких НК ZnO малих розмірів майже ніколи не спостерігаються [10]. У таких НК, крім випромінювання із квантових станів з $E > E_{g0}$, спостерігаються смуги в області 3,4–3,2 еВ, тобто по-

верхневих станів НК та донорно-акцепторних пар, які в нашому випадку відсутні. Зі збільшенням розмірів НК випромінювання із цих станів стає неефективним і замість них починає зростати смуга ФЛ із області 2,1–1,9 еВ, яка є, по-перше, подвійною, а по-друге, характерною для об'ємного ZnO і зумовлена рекомбінацією носіїв на вакансіях кисню V_O та цинку V_{Zn} і їх комплексах [10]. Її інтенсивність значно посилюється, коли хвильова функція екситонів делокалізується і розширюється не тільки по поверхні сфер SiO₂, але й охоплює значну кількість останніх, що попадають у лазерну пляму збудження. Термічна обробка зразків при різних температурах приводить до значного покращання стехіометрії НК, зменшуючи кількість дефектів, і інтенсивність цієї смуги зменшується (див. вставку на рис. 4). Однак термічна обробка не впливає на смугу ФЛ із квантових станів, оскільки її спектральне положення залежить тільки від висоти НК, яка визначається розміром сфер SiO₂, тобто їх поверхневою енергією.

На завершення зазначимо, що в роботі на якісному рівні показано утворення НК ZnO у вигляді квантових дисків на поверхні сфер SiO₂, де квантування енергії екситонів зберігається у напрямку висоти дисків, не зникаючи навіть при значних радіусах НК. Із отриманих результатів також випливає, що утворення фотонного кристала може носити пороговий характер, оскільки для утворення об'ємних періодичних шарів ZnO необхідне виникнення перколяційного переходу екситонів в масиві НК ZnO на поверхні сфер SiO₂. Збереження квантового ефекту екситонів при одночасному утворенні їх перколяційного переходу може бути ефективно використано при транспорті носіїв заряду в плівках у латеральному напрямку.

1. L.P. Balet, S.A. Ivanov, A. Piryatinski, M. Achermann, and V.I. Klimov, *Nano Lett.* **4**, 1485 (2004).
2. A. Piryatinski, S.A. Ivanov, S. Tretiak, and V.I. Klimov, *Nano Lett.* **7**, 108 (2007).
3. O.C. Monteiro, A.C.C. Esteves, and T. Trindade, *Chem. Matt.* **14**, 2900 (2002).
4. B. Liu, G.Q. Xu, L.M. Gan, C.H. Chew, W.S. Li, and Z.X. Shen, *J. Appl. Phys.* **89**, 1059 (2001).
5. Y. Yang, H. Yan, Z. Fu, B. Yang, L. Xia, Z. Wang, J. Zuo, Sh. Yu, Sh. Fu, and F. Li, *J. Lumin.* **124**, 228 (2007).
6. P.K. Sharma, R.K. Dutta, M. Kumar, P.K. Singh, and A.C. Pandey, *J. Lumin.* **129**, 605 (2009).
7. Y.V. Yermolayeva, Y.N. Savin, and A.V. Tolmachev, *Sol. St. Phenom.* **151**, 264 (2009).

8. M.V. Dobrotvorskaya, V.L. Karbovskii, T.I. Korshikova, and A.V. Tolmachev, *Nanosist. Nanomater. Nanotechnol.* **6**, 829 (2008).
9. H.-L. Xia and F.-Q. Tang, *J. Phys. Chem. B* **107**, 9175 (2003).
10. N.V. Bondar, *Fiz. Nizk. Temp.* **35**, 307 (2009); N.V. Bondar and M.S. Brodyn, *Phys. E* **42**, 1549 (2010).
11. V.A. Fonoberov, K.A. Alim, A.A. Balandin, F. Xiu, and J. Liu, *Phys. Rev. B* **73**, 165317 (2006).
12. A. Janotti and C.G. Van de Walle, *Phys. Rev. B* **76**, 165202 (2007).
13. A. Teke, Ü. Özgür, S. Dopan, X. Gu, H. Morkoç, B. Nemeth, J. Nause, and H. O. Everitt, *Phys. Rev. B* **70**, 195207 (2004).
14. S. Le Goff and B. Stebe, *Phys. Rev. B* **47**, 1383 (1993).
15. N. Johnner, C. Grimaldi, I. Balberg, and P. Ryser, *Phys. Rev. B* **77**, 174204 (2008).
16. S. Torquato, *Phys. Rev. E* **51**, 3170 (1995); A. Scardicchio, C.E. Zachary, and S. Torquato, *Phys. Rev. E* **79**, 041108 (2009).
17. B. Lu and S. Torquato, *Phys. Rev. A* **45**, 5530 (1992).
18. D. Scott and C.A. Tout, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **241**, 109 (1989).

Одержано 03.06.10

ЭКСИТОННЫЕ И ПЕРКОЛЯЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ДВУХФАЗНЫХ СТРУКТУРАХ SiO₂/ZnO ТИПА ЯДРО–ОБОЛОЧКА С БОЛЬШОЙ ПЛОТНОСТЬЮ ПОВЕРХНОСТНЫХ НАНОКЛАСТЕРОВ

Н.В. Бондарь, М.С. Бродин, Ю.В. Ермолаева, М.В. Добротворская, А.В. Толмачев

Резюме

В работе приведены результаты исследований двухфазных структур типа ядро–оболочка SiO₂/ZnO с большой плотностью нанокластеров ZnO на поверхности сферических гетерочастиц SiO₂. Обосновано предположение, что, благодаря значительной поверхностной энергии последних, нанокластеры растут в виде квантовых дисков с диаметром >10 нм и высотой порядка боровского радиуса экситона в ZnO, которая оценивалась в приближении эффективной массы и хорошо согласуется с экспериментальными данными. Впервые показано, что спектры фотолуминесценции этих структур могут быть обусловлены фазовым перколяционным переходом экситонов на сферической поверхности гетерочастиц, который является следствием значительной плотности нанокластеров ZnO. Это приводит к их взаимодействию, однако, в отличие от 3D, в данном случае пространственный эффект экситонов не исчезает. Волновая функция экситонов приобретает макроскопические размеры, приводя к появлению интенсивной полосы глубоких состояний, связанных с вакансиями и комплексами кислорода и цинка.

EXCITON AND PERCOLATION PROCESSES
IN TWO-PHASE CORE-SHELL SiO₂/ZnO STRUCTURES
WITH A LARGE DENSITY OF SURFACE NANOCLUSTERS

*N.V. Bondar*¹, *M.S. Brodyn*¹, *Yu.V. Yermolayeva*²,
*M.V. Dobrotvorskaya*², *A.V. Tolmachev*²

¹Institute of Physics, Nat. Acad. of Sci. of Ukraine
(46, Nauky Ave., Kyiv 03028, Ukraine;
e-mail: jbond@iop.kiev.ua),

²Institute for Single Crystals, Nat. Acad. of Sci. of Ukraine
(60, Lenin Ave., Kharkiv 61001, Ukraine)

S u m m a r y

We report the results of studies of two-phase core-shell (SiO₂/ZnO) structures with a large density of ZnO nanoclusters

on the surface of spherical SiO₂ nanoparticles. It is proved that, due to the large surface energy of the latter, nanoclusters grow in the form of quantum disks with diameter exceeding 10 nm and with height of the order of the Bohr radius of an exciton in ZnO. The height was estimated in the effective mass approximation and agrees well with experimental data. It is first shown that the photoluminescence spectra of these structures can be caused by the phase percolation transition of excitons on the spherical surface of nanoparticles which is realized due to a large density of ZnO nanoclusters. This results in the interaction of the latter, but the space effect of excitons does not vanish in this case, unlike the 3D one. The exciton wave function acquires macroscopic dimensions resulting in the appearance of an intense band from deep levels related to vacancies and complexes of oxygen and zinc.