

М.В. БОНДАР,¹ М.С. БРОДИН,¹ Н.А. МАТВЄЄВСЬКА,² Т.Г. БЕЙНИК²

¹ Інститут фізики НАН України

(Просп. Науки, 46, Київ 03028; e-mail: jbond@iop.kiev.ua)

² Інститут монокристалів НАН України

(Просп. Науки, 60, Харків 61001)

ПЕРКОЛЯЦІЙНІ ПОРОГИ ТА ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ ПЛІВОК НА ОСНОВІ БІНАРНИХ СУМІШЕЙ СФЕРИЧНИХ ЧАСТИНОК, ПОКРИТИХ КВАНТОВИМИ ТОЧКАМИ

УДК 535.37

У статті проаналізовані експериментальні результати дослідження плівок на основі бінарних сумішей чистих субмікронних сфер SiO_2 (SP) та вкритих квантовими точками CdS (NP) з різними величинами покриття та співвідношення концентрацій SP:NP. Дослідження часів седиментації водних суспензій SP, NP та їх сумішей, а також аналіз їх спектрів поглинання та фотолюмінесценції дозволило виявити два перколяційних порога екситонів: квазидвовимірний (2D) та об'ємний (3D). Перший виникає на поверхні NP частинок у масиві квантових точок CdS при критичній величині покриття, коли хвильова функція екситонів охоплює всю поверхню NP частинок. Другий — у площині плівок при пороговій концентрації NP частинок у бінарній суміші. Фазовий перехід виникає тільки за умови, коли система одночасно знаходиться вище обох порогів, що добре проявляється у відповідних оптичних спектрах зразків.

Ключові слова: квантові точки, плівки, люмінесценція.

1. Вступ

Важливою рисою перколяційного переходу у двофазній системі є різка зміна її певної характеристики (електро- або теплопровідності, транспортних коефіцієнтів, пружності та інших) при критичній концентрації однієї із фаз. Наприклад, у діелектричній матриці (скло або полімер) із металевими вклученнями або у суміші провідних і непровідних частинок, різко виникає провідність при критичній величині проводящої фази [1, 2]. Причина полягає у виникненні певної фрактальної структури — перколяційного (нескінченного, infinite) кластера (ПК) зв'язаних провідних частинок, коли їх густина у матриці досягає критичної. Утворення ПК на сьогодні вважається добре вивченим процесом і базується на понятті фізичного

кластера обмеженого розміру, де кожна частинка безпосередньо контактує з певною кількістю найближчих сусідів [1–14]. Дві частинки вважаються зв'язаними, якщо вони мають контакт через свої поверхні або зв'язані через ланцюжок інших частинок кластера [1, 3, 6]. Природа зв'язку визначається у кожному конкретному випадку. Найбільш просто уявити кластер із провідних частинок, коли збудження на одній із них охоплює увесь його об'єм за час, менший часу власного життя.

При малій концентрації перколяційної фази її частинки переважно є мономерами (monomers) і лише незначна їх кількість утворює димери (dimers), тримери (trimers), тетрамери (tetramers) та інші. При зростанні концентрації збільшується кількість кластерів обмежених розмірів до тих пір, коли, при пороговій концентрації, не утворюється ПК і у системі не виникає фазовий перколяційний перехід. Таким чином, утворення кластерів

© М.В. БОНДАР, М.С. БРОДИН,
Н.А. МАТВЄЄВСЬКА, Т.Г. БЕЙНИК, 2017

868

ISSN 0372-400X. Укр. фіз. журн. 2017. Т. 62, № 10

обмежених розмірів у твердотільній матриці без взаємодії між частинками є задачею статистичної фізики і ймовірність такого процесу пропорційна кількості частинок перколяційної фази в об'ємі матриці [1].

На сьогодні надійно встановлено, що у системі розмірності 2D або 3D, може існувати тільки один перколяційний поріг або одна порогова концентрація, якщо немає кросоверу [15, 16]. Тим не менш, у кінці 80-х років ХХ ст. було встановлено, що певні механізми можуть приводити до утворення двох і більше порогів перколяції. Наприклад, в іонних напівпровідниках AgI або LiI з інкапсульованими сферичними супермікронними частинками Al_2O_3 або SiO_2 , інтерфейсні шари навколо останніх на 2-3 порядки збільшують провідність структури [16]. Вона починає стрімко зростати при певній концентрації інертної фази, $p \sim p_{c1}$, досягає максимуму, після чого зменшується до початкової величини при $p \sim p_{c2}$. Це явище, зафіксоване також в інших змішаних структурах, увійшло в наукову літературу під назвою системи з двома перколяційними порогоми [16]. Однак, ми вважаємо, що описане в [15, 16] явище є двоступеневою перколяцією і пов'язане лише з перебудовою внутрішньої структури зразка, а не із зміною його розмірності.

У запропонованій роботі на основі отриманих нами результатів буде показано, хоч і без належного математичного обґрунтування, що у системі дійсно можуть існувати два перколяційних пороги, але з різною розмірністю. Для цього ми дослідили оптичні спектри плівок, виготовлених на основі бінарних сумішей колоїдних частинок: чистих (bare) сфер SiO_2 субмікронних розмірів та вкритих квантовими точками (КТ) CdS, SiO_2/CdS (далі SP і NP, відповідно) з різними величинами покриття та співвідношеннями концентрацій SP і NP у плівках. Утворення кластерів обмежених розмірів та ПК у такій системі суттєво відрізняється від твердотільної системи тим, що залежить не тільки від концентрації частинок у суспензії, а й сили взаємодії між ними (парного потенціалу) і температури, підвищення якої може зруйнувати кластер. Через дослідження часу седиментації чистих суспензій SP і NP, а також сумішей SP–NP, ми встановили, що між NP–NP і SP–NP існує сильне притягування, яке формує кластери та ПК, а між SP–SP – електростатичне відштовхування. Існує кілька моделей, що пояснюють утворення перколяцій-

ного порога у колоїдній системі з такими типами взаємодії [5–12], однак вони враховують взаємодію або тільки між однаковими або різними типами частинок. Ми встановили, що у бінарних плівках SP–NP частинок, ПК може утворитися тільки з NP частинок; про те, на цей процес суттєво впливає взаємодія між SP–NP, яка приводить до підвищення перколяційного порога або критичної концентрації, що відзначалось у відомій роботі [13]. Інший важливий результат, отриманий нами, стосується виявлення двох перколяційних порогів екситонів у досліджених плівках: квазидвовимірної (2D) та об'ємної (3D), які добре проявились у спектрах фотолюмінесценції (ФЛ) та поглинання (СП). Встановлено, що між цими порогоми не існує кросоверу, і перколяція екситонів у плівці виникає, коли система одночасно знаходиться вище обох порогів. Ми сподіваємось, що отримані у цій роботі результати достатньо підтверджують модель двох порогів різної розмірності у неупорядкованих поруватих бінарних плівках і можуть бути корисними при вивченні гідратації молекул води або наночастинок на сферичних поверхнях протеїнів та в різноманітних біологічних середовищах.

2. Експериментальна частина

Технологія отримання КТ CdS з радіусом $R_0 \sim 2$ нм, чистих сфер SiO_2 з $R \sim 150$ нм та SiO_2 вкритих КТ (SiO_2/CdS) з $R_1 = R + R_0$ у водяних суспензіях була описана нами раніш в [17, 18]. Величина покриття поверхні (cover fraction) θ сфер SiO_2 КТ CdS становила: $\theta \sim 0,15$ або 0,5. Кількість КТ визначалась методом сканування сферичної поверхні і прямим підрахунком за допомогою програми AutoCAD. Визначення величини θ є досить нетривіальною задачею, якщо врахувати сферичну геометрію підкладки і КТ, а також поняття виключеного об'єму (excluded volume), тому більш детально вона описана у наступному розділі. Розподіл частинок SP, NP та КТ за розмірами визначався за допомогою динамічного розсіяння світла з використанням Brookhaven Zetasizer NANO 5S, а також електронного просвічуючого мікроскопа (transmission electron microscopy – TEM). Отримані розміри NP ($R \sim 165$ нм) та КТ ($R_0 \sim 2,4$ нм), а також дисперсія $\sim 10\%$ свідчать про досить вузький розподіл за розмірами та добру якість частинок. Дані величини корегувались з врахуванням відповідних гідродинамічних діаметрів SP та КТ,

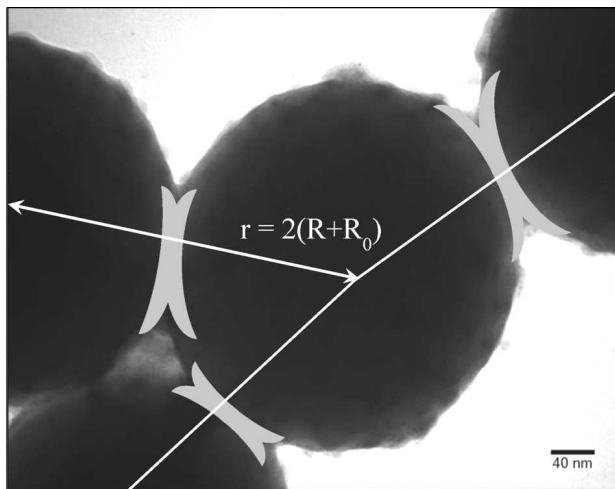


Рис. 1. ТЕМ-зображення кластера NP частинок (тетрамера) з КТ CdS на поверхні сфер SiO₂. Показані контактні площі між сусідніми NP частинками у вигляді сферичних шапочок (spherical caps), а також відстань між центрами сусідніми NP

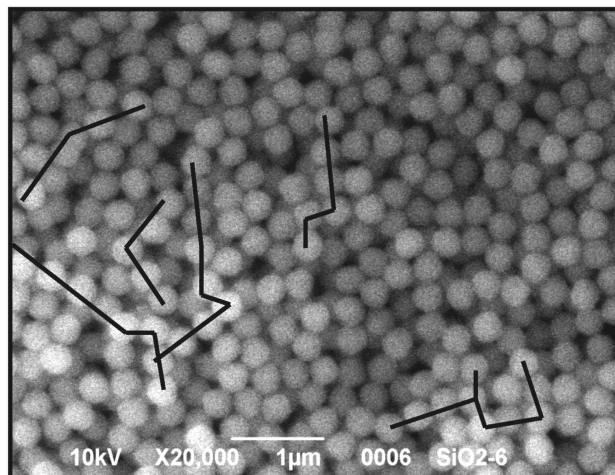


Рис. 2. ТЕМ-зображення поверхні бінарної плівки (SP:NP). Лініями показані кластери зв'язаних NP частинок

що важливо у випадку динамічного розсіяння світла. Це підтверджують також дані, отримані за допомогою ТЕМ: $R \sim 150$ нм та $R_0 \sim 2,2$ нм, відповідно. На рис. 1 показані поверхні NP частинок (з КТ CdS) зв'язаних у кластер (тетрамер).

Технологія приготування плівок на основі бінарних сумішей SP:NP також була описана нами у [17, 18]. Плівки товщиною $d \sim 6 \pm 1$ мкм виготовлялись на кварцових підкладках для записів СП

і ФЛ із наступним співвідношенням концентрацій $[n_1(\text{SP}) : n_2(\text{NP})] - 0,8 : 0,2, 0,6 : 0,4, 0,5 : 0,5, 0,4 : 0,6, 0,2 : 0,8$ (далі, плівки F1–F5, відповідно). Величини $n_1(\text{SP})$ і $n_2(\text{NP})$ можна визначити через функцію об'ємних частин (volume fraction) $P_{\text{NP,SP}}$ відносно загального об'єму SP і NP частинок ($P_{\text{SP}} + P_{\text{NP}} = 1$) і співвідношення їх розмірів $\alpha = R/R_1$; наприклад, $n_2(\text{NP}) = \alpha P_{\text{NP}} / (\alpha P_{\text{NP}} + (1 - P_{\text{SP}}))$, але оскільки $R \approx R_1$ ($\alpha \sim 1$), то можна вважати $n_1(\text{SP}) + n_2(\text{NP}) \sim 1$.

Вище згадувалось, що, на відміну від твердотільних матриць, у колоїдних суспензіях формування кластерів частинок відбувається за рахунок броунівської дифузії і залежить не тільки від їх концентрації, а й парного потенціалу. Утворені кластери під дією мікрогравітації осідають, тому визначивши час седиментації суспензії (повний осад на дно кювети), можна зробити певні висновки відносно сили взаємодії між SP–SP або NP–NP. Ми дослідили розбавлені водні SP та NP суспензії, а також їх суміш (50% : 50%) з приведеною густиною $\phi = (4/3)\pi R^3 \rho \sim 0,0035$. Час седиментації суспензії чистих SP виявився 6–7 днів, що зумовлено потенціалом відштовхування між частинками у середовищі з рН $\sim 5,2$. Для суспензії NP частинки час повного осаду був усього лиш $\sim 2,5$ дні, що є досить незвично. Покриття поверхні сфер SiO₂ КТ CdS робить її шорсткою, збільшуючи тертя між нею і суспензією, що повинно було б привести до збільшення часу седиментації у порівнянні з суспензією чистих SP частинок, однак це не так. Окрім цього, ми встановили, що седиментація суспензії NP частинок залежить від величини покриття і становить 4,5 дні для $\theta \sim 0,15$ та 2,5 дні для $\theta \sim 0,5$; пояснення цього дано у наступному розділі. Через взаємодію між SP та NP структура плівки стає високопоруватою з малим координаційним числом (z), як це видно із рис. 2.

На рис. 3 наведені смуги ФЛ плівки, отриманої із суспензії NP частинок з $\theta \sim 0,15$ і, для порівняння, смуга ФЛ плівки F1. Різниця форми та ширини (на напіввисоті) обох смуг ФЛ є першим доказом делокалізації екситонів у масиві (аггау) КТ CdS на поверхні, про що також піде мова нижче. На рис. 4 наведені СП (a, b) зразків плівок F1 і F5 з величиною $\theta \sim 0,5$, та СП (c) зразка з чистих SP частинок. СП (a, b) отримані після віднімання СП (c) звідки видно, що оптичні спектри ФЛ та СП цих зразків зумовлені екситонними переходами в

КТ CdS на поверхні сфер SiO₂. Зазначимо, що СП отримані за допомогою спектрометра “SPEKORD M40”, а спектри ФЛ – спектральної установки з роздільною здатністю не гірше, ніж 0,5 нм, при кімнатній температурі і збудженні He–Cd лазером з довжиною хвилі $\lambda_{ex.} = 325$ нм та потужністю ~ 10 мВт.

3. Отримані результати та їх обговорення

3.1. Утворення кластерів, взаємодія та поверхнева перколяція у сумішах SP–NP частинок

Перш, ніж проаналізувати отримані результати, розглянемо утворення ПК КТ CdS на поверхні сфери. Поверхнева перколяція на сфері або іншій випуклій поверхні є найбільш складною як теоретичною, так і експериментальною задачею незважаючи на відсутність крайових ефектів, пов’язаних з обмеженим розміром зразка. Тому теорія перколяції у цьому випадку не дає адекватного способу визначення моменту виникнення ПК на відміну від 2D- або 3D-геометрії. Добре відомо, що перколяція екситонів є результатом делокалізації їх хвильової функції у масиві КТ на поверхні, що можна віднести до квазі-2D перколяції. Позитивним моментом цієї геометрії є те, що знаючи густину КТ на поверхні сфери, можна розрахувати середню відстань між сусідніми КТ і зробити висновки відносно взаємодії між ними.

Однак, спочатку визначимо величину θ , що, як вже зазначалось, є досить нетривіальною задачею для такої геометрії. Вважаємо КТ абсолютно твердими сферичними частинками, які осаджуються на поверхню SiO₂ випадково і після “торкання” якої, КТ вже не рухаються і кожна наступна КТ сідає тільки на вільне місце. Процес осадження зупиняється коли наступна КТ вже не може сісти на сферичну поверхню без того, аби не перекритись з існуючими там КТ – це основні положення моделі випадкового послідовного поглинання [the random sequential adsorption model (RSA)] (див. [19] і літературу там). Тоді величину θ можна визначити таким чином: $\theta = N/N_0$, де N – кількість підрахованих КТ на поверхні сфери, N_0 – максимальна кількість КТ, яку можна розмістити на сферичній поверхні у формі гексагональної щільної упаковки [20]:

$$N_0 = \frac{2\pi\sqrt{3}}{3} B^3 [(1 + B^{-1})^2 - 0,77], \quad (1)$$

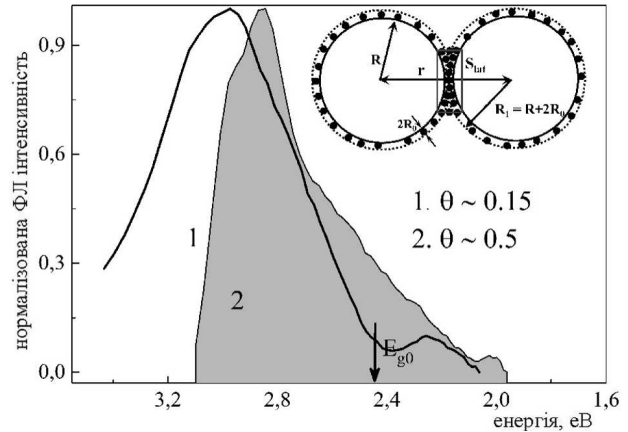


Рис. 3. Спектри ФЛ плівки з NP частинок з покриттям $\theta \sim 0,15$ (1) та плівки F1 (2); стрілкою показане положення енергії забороненої зони CdS: $E_{g0} \sim 2,44$ еВ; на вставці – контакт двох NP частинок

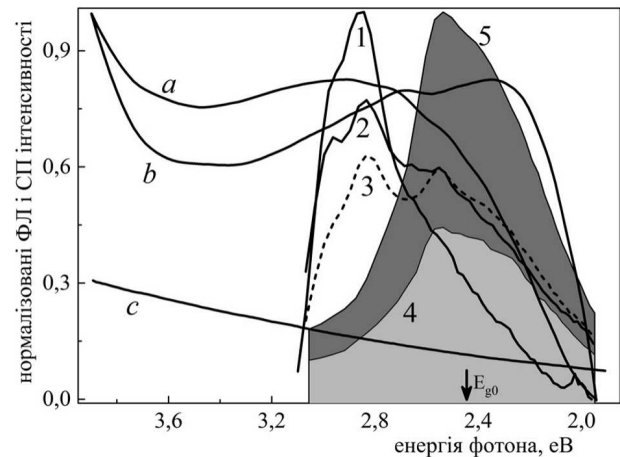


Рис. 4. Оптичні спектри СП (a, b, c) та ФЛ плівок: 1 – F1; 2 – F2; 3 – F3; 4 – F4; 5 – F5

де $B = R_0/R$. На відміну від виразу у [20], в рів. (1) додано член в квадратних дужках для виконання асимптотики: $N_0 \rightarrow 12$ при $R_0 \rightarrow R$. Незважаючи на це, рів. (1) дає завищені значення N_0 , оскільки не враховує випадковість покриття сферичної поверхні. Тому спочатку оцінимо доступну для покриття частину сферичної поверхні (θ_m), що можна зробити за допомогою RSA-моделі, яка викладена у багатьох роботах. Зокрема у [19] показано, що осадження сферичних частинок на сферичну поверхню припиняється при досягненні так званої блокувальної межі (the jamming limit), що відбувається при $\theta_m = \theta_0(1 + B)^2$, де B знаходиться

у діапазоні 0–0,7, а $\theta_0 \sim 0,547$ – блокадна межа для плоскої поверхні. Звідси випливає, що доступна для покриття КТ CdS площа поверхні сфер SiO_2 становить $S_m = 4\pi R^2 \theta_m$; тоді максимальне число КТ, яке можна розмістити на такій площі ϵ : $N_m = S_m / \pi R_0^2 = 4\theta_0 B^{-2} (1+B)^2$ і $\theta = N/N_m$. Взнявши до уваги перколяцію у різних ґраткових та безґраткових моделях, ми визначили величину перколяційного покриття як $\theta \sim \theta_m/2$, при якій ймовірність перколяції екситонів у масиві КТ на сферичній поверхні становить $\sim 1/2$, тобто є нижньою межею перколяційного порога. Оскільки у наших плівках $\theta \sim 0,5$, тобто $\theta > \theta_m/2$, то можна стверджувати, що при даній величині покриття, екситони у масиві КТ CdS делокалізовані і знаходяться вище порога перколяції.

Для того, щоб довести сказане вище, розглянемо масив КТ з густиною N та пуассонівським розподілом на поверхні сфери і розрахуємо величину $\langle \xi \rangle / 2R_0$, де $\langle \xi \rangle$ – середня відстань між центрами найближчих сусідніх КТ. Помістимо будь-яку КТ у полюсі сфери, тоді ймовірність $P(\sigma)$ знайти найближчу КТ в області полярного кута $(\sigma, \sigma + d\sigma)$ є [21]:

$$P(\sigma) = \frac{(N-1) \sin(\sigma) [1 + \cos(\sigma)]^N}{2^{N-1} [1 + \cos(\sigma)]^2}, \quad (2)$$

звідки середня (кутова) відстань становить:

$$\langle \sigma \rangle = \int_0^\pi \sigma P(\sigma) d\sigma. \quad (3)$$

Для великих значень N , $\langle \sigma \rangle \sim (\pi/N)^{1/2}$ і $\langle \xi \rangle = R\langle \sigma \rangle = R(\pi/N)^{1/2}$. Якщо кількість КТ на поверхні сфери є $N = \theta N_m$, то для $\theta \sim \theta_m/2$, $\langle \xi \rangle / 2R_0 \sim 1$. Тобто, для $\theta > \theta_m/2$, екситони у масиві КТ на поверхні NP частинок дійсно делокалізовані і знаходяться вище перколяційного порога.

Для пояснення того, чому час седиментації (осаду) є різним у суспензіях SP, NP і у бінарній суміші SP–NP частинок, необхідно розглянути процеси кластеризації частинок у цих середовищах. У суспензії NP частинок є один тип взаємодії між NP частинками; у бінарній суміші їх три: SP–SP, NP–NP і SP–NP. Час седиментації швидко зменшується, коли під дією мікрогравітації осідають не окремі частинки, а їх кластери, що утворились при зіткненні за рахунок броунівської дифузії. Ймовірність утворення SP-кластерів мала через високий

потенціал відштовхування між SP частинками, тому і швидкість седиментації мала. Взаємодія між NP–NP і SP–NP частинками, судячи з коротких часів седиментації, є суттєвою і залежить від θ , що якісно можна пояснити таким чином. Хоч SP і NP частинки є сферичними, але контакт між ними не є точковим, як це видно із рис. 1. При контакті відстань між центрами двох NP–NP або SP–NP частинок буде: $r = 2R(1+B)$, а оскільки $B \ll 1$, то контактна площа між ними має вигляд сферичного сегмента (spherical cap) з боковою поверхнею $S_{\text{lat}} = 2\pi Rh$, де $h = 2R_0$ – висота сегмента (див. вставку на рис. 3). Площа сферичного сегмента вибрана таким чином, щоб найбільша відстань між КТ на сегментах сусідніх NP частинок була $\sim 2R_0$. Дві NP частинки взаємодіють між собою за принципом “зубчатого колеса” утворюючи шар із КТ, число яких на сферичному сегменті не важко оцінити: $\sim 8\theta B$, звідки видно, що сила взаємодії між сусідніми NP частинками пропорційна θ . Ефективність утворення кластерів NP–NP і SP–NP частинок пропорційна частоті та ефективному коефіцієнту зіткнень (A), який у моделі полімерної флокуляції має вигляд $A = \theta(1-\theta)$ [22]. Припустимо, хоч і без належного обґрунтування, що у нашому випадку ця модель також працює. Тоді, при $\theta \sim 0,5$, $A \sim 0,25$ і ймовірність утворення NP–NP кластерів є максимальною, а час їх седиментації мінімальний. Зменшення величини θ до $\sim 0,15$, зменшує силу взаємодії між частинками і ймовірність утворення кластерів; як наслідок, збільшується час седиментації. З іншого боку, якщо величина покриття буде більшою за θ_m (другий моношар КТ), виникне стеричне відштовхування між NP–NP частинками у суспензії і час седиментації знову зростає.

Утворення кластерів у суміші SP–NP частинок має свої особливості: тут також ймовірність утворення SP-кластерів мала, а NP-кластерів велика. Але якщо “першою” (a tagged particle) частинкою у кластері буде NP і перша оболонка кластера сформується із NP частинок (максимум 12), то маса кластера ростиме швидко; якщо ж перша оболонка буде із SP частинок, то за рахунок відштовхування між ними, маса кластера буде меншою і він буде нестабільний відносно температури через меншу силу взаємодії між SP та NP частинками. Таким чином, за рахунок взаємодії між NP і SP частинками у суміші, останні будуть “відбирати” певну

кількість NP частинок із загального їх числа, тим самим підвищуючи поріг перколяції, що відзначалось у добре відомій роботі авторів [13].

3.2. Перколяційні переходи у бінарних плівках та їх прояви в оптичних спектрах

Тепер розглянемо утворення другого перколяційного порога екситонів у плівках із сумішей SP–NP частинок. Відмінність наших зразків від аналогічних щільноупакованих структур сферичних частинок, полягає у їх високій поруватості (рис. 2), яка зумовлена взаємодією між частинками (сила ван-дер-Ваальса та електростатична), що підвищує перколяційний поріг (n_{2c}). Однак, ПК утворює тільки певна доля (P_c) NP частинок, а інші знаходяться у кластерах обмежених розмірів. Автори [23] встановили зв'язок між P_c і координаційним числом $z(R)$, тобто числом контактів між вибраною частинкою і її найближчими сусідами в ПК біля і вище порога [23]:

$$P_c = \left[1 - \sqrt{[2 - 0,5z(R)]^5} \right]^{0,4}, \quad (4)$$

а моделювання показало, що вперше ПК зароджується при $z(R) \sim 2$ і при $z(R) = 4$ всі частинки NP входять в ПК ($P_c \sim 1$). Ця "розмазаність" величини P_c на порозі, як відомо, зумовлена обмеженими розмірами досліджуваних структур.

Як вже зазначалось вище, взаємодія між частинками у бінарних сумішах приводить до високої поруватості наших плівок і до формування ланцюжково-подібної структури NP-кластерів, як видно з рис. 1 і 2. На сьогодні не існує теорії, яка давала б залежність величини поруватості (p) і $z(R)$ від радіуса частинок R . Однак більшість експериментальних результатів, відомих із літератури, добре апроксимуються такими емпіричними виразами [24, 25]:

$$p(R) = k_0 + (1 - k_0) \exp(-aR^b), \quad (5)$$

$$z(R) = 1,126 \exp[3,2(1 - p(R))] + 0,86 \exp[3,5(p(R) - 1)], \quad (6)$$

де $k_0 \sim 0,4$ – поруватість вільної (або щільної) випадкової упаковки (loose random packing) сферичних частинок, $a \sim 0,36$ – величина, що залежить від $\rho(\text{SiO}_2) \sim 2,54$ г/см³ та сталою Гамакера

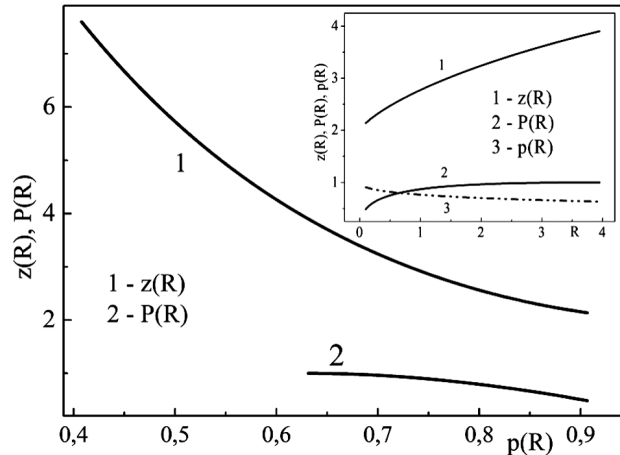


Рис. 5. Розраховані залежності $z(R)$ та $P(R)$ від $p(R)$; на вставці – залежності $z(R)$, $P(R)$ та $p(R)$ від величини R (мкм)

($H \sim 8 \cdot 10^{-20}$ Дж для SiO_2), $b = 0,47$. Таким чином, для $R \sim 0,15$ мкм, отримуємо: $p(R) \sim 0,82$, $z(R) \sim 2,1$ і $P_c \sim 0,43$. Залежність $z(R)$ і $P(R)$ від $p(R)$ зображена на рис. 5, звідки видно, що при зменшенні поруватості плівок, $z(R) \rightarrow z_0 \sim 6$, яке характерне для випадкової щільної упаковки сферичних частинок. Зменшення поруватості структури означає не тільки збільшення густини частинок в об'ємі плівки, а й зміну взаємодії між ними з ростом їх розміру (див. вставку на рис. 5). Знаючи величину $P_c \sim 0,43$, можна визначити число NP частинок у ПК: $n_{2c^*} = P_c n_{2c}$, а також їх абсолютну кількість, що дозволяє спрогнозувати момент утворення фазового переходу екситонів у такій складній та неупорядкованій структурі, як бінарні плівки сферичних частинок з адгезією.

Однак, зафіксувати момент утворення фазового переходу екситонів у 2D або 3D масивах напівпровідникових КТ досить складно, на відміну від, скажімо, бінарних сумішей провідних і непровідних частинок, де утворення ПК фіксують по різкому збільшенню провідності системи. Тому, оптичні спектри ФЛ та СП є надійними засобами встановлення перколяції екситонів у цих структурах. Проаналізуємо експериментальні докази наявності двох порогів у досліджених плівках і розпочнемо із квазідвовимірного (2D) порога. Для цього порівняємо смуги ФЛ плівки, утвореної із NP частинок з $\theta \sim 0,15$ та плівки F1 з $\theta \sim 0,5$, наведені на рис. 3. СП (a) цих плівок є однаковим і тому наведений

тільки на рис. 4. Із наших попередніх досліджень [17] відомо, що делокалізація екситонів у масиві КТ супроводжується зникненням їх просторового ефекту та червоним зсувом смуги ФЛ, однак тут цього не відбувається. Максимуми обох смуг ФЛ (основний першої і короткохвильовий другої), сформовані анігіляцією екситонів у КТ, майже збігаються між собою і зсунуті на ~ 500 меВ відносно забороненої зони об'ємного CdS, $E_{g0} \sim 2,44$ еВ, за рахунок квантово-розмірного ефекту. Скориставшись моделлю нескінченно глибокої потенціальної ями та методом ефективної маси [26], оцінимо середній радіус КТ CdS на поверхні NP частинок: $\langle R_0 \rangle \sim 2,1$ нм. Ця величина добре узгоджується з величиною, отриманою за допомогою ТЕМ та динамічного розсіяння світла. Однак ширини цих смуг (на напіввисоті) сильно різняться між собою. Добре відомо, що у розрідженому масиві КТ, де екситони локалізовані на окремих КТ, форма смуги ФЛ зумовлена дисперсією КТ за розмірами і сильно розширена. При делокалізації і появі перколяції екситонів, залежність від дисперсії втрачається і смуга ФЛ екситонів сильно звужується. Порівнявши дві смуги ФЛ на рис. 3 ми бачимо, що у зразках з $\theta \sim 0,5$ екситонна система знаходиться вище порога перколяції, хоч просторовий ефект не зник. Останнє пояснюється тим, що екситони на поверхні NP частинок рухаються у “моношарі” товщиною $\sim 2\langle R_0 \rangle$. Оскільки модель поверхневої перколяції не дає точних методів встановлення моменту її виникнення на замкненій поверхні, якою є сфера, то явище звуження ширини смуги екситонного випромінювання є найбільш надійним засобом встановлення перколяції екситонів у масиві КТ.

Тепер розглянемо утворення об'ємного (3D) перколяційного порога у плівках F1–F5. На рис. 4 наведені СП (a, b) плівок F1 та F5, а також смуги ФЛ F1–F5. Положення смуги ФЛ плівок F1 з мінімальною концентрацією NP, уже обговорювалось вище; тут зазначимо тільки, що її основний пік є дублетом, відстань між компонентами якого ~ 120 меВ. Ми спостерігали аналогічне розщеплення (~ 160 меВ) смуги ФЛ КТ CdS, вирощених у скляній матриці, де була описана його природа [17]. Ця смуга сформована, головним чином, мономерами NP частинок, а також невеликою кількістю їх кластерів із 2, 3, 4, ... частинок, в яких квантоворозмірний ефект екситонів зникає. Причина

останнього у тому, що хвильова функція екситонів у таких кластерах займає увесь їх об'єм, призводячи до зникнення просторового ефекту і енергія екситонів при цьому $\epsilon E \leq E_{g0}$ і саме вони формують довгохвильовий хвіст смуги ФЛ (рис. 4). Невеликий пік цієї смуги в області $\sim 2,0$ еВ дають молекули стабілізатора (РАА) а також Si=O зв'язки на SiO₂ поверхні. Із збільшенням концентрації NP частинок (плівки F2 і F3), інтенсивність основного піка смуги ФЛ починає падати незважаючи на те, що кількість КТ збільшується. Також збільшується інтенсивність другого піка смуги в області $E \sim E_{g0}$ – це наслідок збільшення кількості NP-кластерів у плівці. Врешті, при критичній концентрації NP частинок $n_{c2} \sim 0,6$ (плівка F4), смуга ФЛ в області квантових станів екситонів зникає і залишається тільки смуга в області $E \sim E_{g0}$ – ознака утворення ПК. За подальшого збільшення NP частинок (плівка F5), спостерігається ріст інтенсивності цієї смуги, що є наслідком збільшення кількості частинок в остові ПК і його загальних розмірів. Цей висновок підтверджується також СП (b), максимум якого зсувається у червоний бік у плівці F5, рис. 4.

4. Висновки

Таким чином ми встановили, що у неупорядкованій системі, якою є бінарні плівки на основі сферичних частинок, дійсно існують два перколяційні пороги при відповідних критичних концентраціях, які мають різну розмірність і між ними відсутній кросовер при збільшенні концентрації однієї із фаз. Головна умова появи фазового переходу – одночасне знаходження системи вище обох порогів. Ми стверджуємо, що поняття двох перколяційних порогів, яке нині є у літературі відноситься до двоступеневої перколяції і зумовлене перебудовою внутрішньої структури зразка за рахунок збільшення концентрації однієї із фаз і не пов'язане зі зміною його розмірності. На завершення покажемо, що взаємодія між частинками дійсно піднімає перколяційний поріг [13]. Для цього розглянемо схожу неупорядковану структуру, але без взаємодії між частинками – суміш провідних та непровідних макрочастинок, яка утворює випадкову щільну упаковку з коефіцієнтом заповнення $f \sim 0,6$ і поруватістю якої $1 - f \sim 0,4$. Добре відомо, що провідність і ПК у цій структурі виникають при пороговій концентрації провідячої фа-

зи $p_c \sim 0,29 \pm 0,02$ і структура кластерів обмежених розмірів є компактною [27]. У нашому випадку плівки є високопоруватими ($1 - f \sim 0,82$), а кластери ланцюжковоподібними (рис. 1 і 2), тому їх щільність у ПК повинна бути меншою, ніж у попередній системі і поріг повинен утворюватись при $n_{c2} < p_c$, однак це не так. Перша причина цього – взаємодія не тільки між NP–NP, а і NP–SP частинками, що призводить до утворення змішаних кластерів. SP частинки в ПК є так званими “червоними зв’язками (red bonds)” або блокуючими вузлами, які перешкоджають поширенню провідності або, як у нашому випадку, хвильової функції екситонів по ПК. Для обходу таких вузлів, необхідна більша кількість NP частинок у системі. Оскільки осадження КТ на сферичну поверхню є випадковим, то ПК КТ на поверхні NP частинок може утворитись тільки на одній напівсфері [28], а тому така частинка також може бути блокуючим вузлом в ПК, що також потребує більшої концентрації NP частинок у системі. Це основні фактори, які приводять до “підвищення” перколяційного порога у наших плівках. Відповідна стабілізація системи дасть можливість уникнути взаємодії між різними типами частинок і знизить поріг утворення фазового переходу, що може знайти відповідне використання у біологічних та хімічних системах, а також у структурах нанofізики та електроніки.

Робота виконана у рамках цільової комплексної програми фундаментальних досліджень НАН України “Фундаментальні проблеми створення нових наноматеріалів і нанотехнологій” проекту НАНО №2-16-Н.

1. D. Stauffer, A. Aharony. Introduction to Percolation Theory (Taylor and Francis, 1992) [ISBN: 0748400273].
2. N. Johner, C. Grimaldi, I. Balberg, P. Ryser. Transport exponent in a three-dimensional continuum tunneling-percolation model. *Phys. Rev. B* **77**, 174204 (2008).
3. I. Balberg, J. Jedrzejewski, E. Savir. Electrical transport in three-dimensional ensembles of silicon quantum dots. *Phys. Rev. B* **83**, 035318 (2011).
4. I. Balberg. Electrical transport mechanisms in three dimensional ensembles of silicon quantum dots. *J. Appl. Phys.* **110**, 061301 (2011).
5. A. Coniglio, U. De Angelis, A. Forlani, G. Lauro. Distribution of physical clusters. *J. Phys. A: Math. Gen.* **10**, 219 (1977).
6. A. Coniglio, U. De Angelis, A. Forlani. Pair connectedness and cluster size. *J. Phys. A: Math. Gen.* **10**, 1123 (1977).
7. G.H. Wu, Y.C. Chiew. Selective particle clustering and percolation in binary mixtures of randomly centered spheres. *J. Chem. Phys.* **90**, 5024 (1989).
8. E. Dickinson. Simple statistical thermodynamic model of the heteroaggregation and gelation of dispersions and emulsions. *J. Colloid Interface Sci.* **356**, 196 (2011).
9. Y.C. Chiew, E.D. Glandt. Percolation behaviour of permeable and of adhesive spheres. *J. Phys. A: Math. Gen.* **16**, 2599 (1983).
10. N. Seaton, E.D. Glandt. Aggregation and percolation in a system of adhesive spheres. *J. Chem. Phys.* **86**, 4668 (1987).
11. J. Wangts, I.L. McLaughlin, M. Silber. ????. *J. Phys. C: Cond. Matt.* **3**, 5603 (1991).
12. Y.C. Chiew, G. Stell, E.D. Gland. Clustering and percolation in multicomponent systems of randomly centered and permeable spheres. *J. Chem Phys.* **83**, 761 (1985).
13. A.L.R. Bug, S.A. Safran, G.S. Grest, I. Webman. Do interactions raise or lower a percolation threshold? *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1896 (1985).
14. K.S. Deepa, S.K. Nisha, P. Parameswaran, M.S. Sebastian, J. James. Effect of conductivity of filler on the percolation threshold of composites. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 142902 (2009).
15. B. Nettelblad, E. Mårtensson, C. Ömneby, U. Gäfvert, A. Gustafsson. Two percolation thresholds due to geometrical effects: experimental and simulated results. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36**, 399 (2003).
16. H.E. Roman. A continuum percolation model for dispersed ionic conductors. *J. Phys. C: Cond. Matt.* **2**, 3909 (1990).
17. E. Roman, A. Bunde, W. Dieterich. Conductivity of dispersed ionic conductors: A percolation model with two critical points. *Phys. Rev. B* **34**, 3439 (1986).
18. Н.В. Бондарь, М.С. Бродин, Н.А. Матвеевская. Фотолюмінесценція і конфайнмент екситонів в пористих неупорядкованих плівках. *ФТП* **50**, 369 (2016).
19. N.V. Bondar, M.S. Brodyn. Spectroscopy of semiconductor quantum dots. *Physics E* **42**, 1549 (2010).
20. М.В. Бондар, М.С. Бродин, Н.А. Матвеевська. Квантово-розмірний ефект та перколяція екситонів у поруватих і неупорядкованих плівках на основі сферичних елементів типу “ядро/оболонка”. *УФЖ* **60**, 649 (2015).
21. Z. Adamzyk. *Particles at Interfaces: Interactions, Deposition, Structure* (Academic Press, 2006) [ISBN: 9780123705419].
22. M. Alonso, M. Satoh, K. Miyanami. The effect of random positioning on the packing of particles adhering to the surface of a central particle. *Powder Technol.* **62**, 35 (1990).
23. D. Scott, Ch.A. Tout. Nearest neighbour analysis of random distributions on a sphere. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **241**, 109 (1989).
24. R. Hogg. Collision efficiency factors for polymer flocculation. *J. Colloid Interface Sci.* **102**, 232 (1984).

25. D. Bouvard, F.F. Lange. Relation between percolation and particle coordination in binary powder mixtures. *Acta Metal. Mater.* **39**, 3083 (1991).
26. R.M. German. Coordination number changes during powder densification. *Powder Tech.* **253**, 368 (2003).
27. C.L. Feng, A.B. Yu. Quantification of the relationship between porosity and interparticle forces for the packing of wet uniform spheres. *J. Colloid Interface Sci.* **231**, 136 (2000).
28. *Semiconductor Nanocrystals: From Basic Principles to Applications*, edited by A.L. Efros, D.L. Lockwood, L. Tsybeskov (Springer, 2003) [ISBN: 978-1441934024].
29. K.S. Deepa, M.T. Sebastian, J. James. Effect of interparticle distance and interfacial area on the properties of insulator-conductor composites. *App. Phys. Lett.* **91**, 202904 (2007).
30. A. Oleinikova, N. Smolin, I. Brovchenko, A. Geiger, R. Winter. Formation of spanning water networks on protein surfaces via 2D percolation transition. *J. Phys. Chem. B* **109**, 1988 (2005).

Одержано 20.06.16

N.V. Bondar, M.S. Brodyn, N.A. Matveevska, T. Beynik

PERCOLATION THRESHOLD
AND LUMINESCENCE IN FILMS OF BINARY
MIXTURES OF SPHERICAL PARTICLES
COVERED WITH QUANTUM DOTS

S u m m a r y

The results of experimental studies of films fabricated on the basis of binary mixtures consisting of bare submicron silica particles (SPs) and silica particles covered with CdS quantum dots (NPs) are reported. The performed analysis concerns various coverage degrees and various SP-to-NP concentration ratios. By analyzing the sedimentation time and the absorption and luminescence spectra of the NP and SP aqueous suspensions and their mixtures, two exciton percolation thresholds are revealed: quasi-two-dimensional (2D) and bulk (3D) ones. The former arises in an ensemble of CdS quantum dots on the SiO₂ surface at a critical coverage value, when the wave function of excitons spans over the whole surface of NPs. The latter occurs in the binary-film plane at the critical concentration of NPs in the binary mixture. The phase transition is found to take place only if the system is above the both thresholds, which is confirmed by the optical spectra of the specimens.