

ФАЗОВЫЙ ПЕРКОЛЯЦИОННЫЙ ПЕРЕХОД И ИЗЛУЧЕНИЕ ЭКСИТОНОВ В ПЛЕНКАХ С КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ CdS НА ПОВЕРХНОСТИ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Н. В. Бондарь^{1*}, М. С. Бродин¹, Н. А. Матвеевская²

УДК 535.37

¹ Институт физики НАН Украины,

03028, Киев, просп. Науки, 46, Украина; e-mail: jbond@iop.kiev.ua

² Институт монокристаллов НАН Украины, Харьков, Украина

(Поступила 15 сентября 2017)

Исследованы топологически не упорядоченные пленки на основе бинарных смесей наночастиц SiO_2 с квантовыми точками CdS на их поверхности с разной поверхностной и объемной концентрацией. Впервые обнаружен перколяционный переход экситонов в массиве квантовых точек CdS на квазидвумерной поверхности и на качественном уровне описаны особенности его образования. Обнаружен также перколяционный переход экситонов в пленке на основе бинарной смеси чистых наночастиц SiO_2 и покрытых квантовыми точками (SiO_2/CdS), аналогичный фазовому переходу металлических и диэлектрических макрочастиц. Показано, что перколяционный переход в такой системе происходит при критической концентрации наночастиц одного сорта ($n_c \sim 0.6$), что почти вдвое выше, чем в системе макрочастиц (~ 0.29). Это обусловлено взаимодействием между наночастицами (силами ван-дер-Ваальса и электростатической) и химической природой связывающего лиганда.

Ключевые слова: перколяционный переход, экситон, наночастица, квантовая точка, фотолуминесценция.

Topologically disordered films based on binary mixtures of SiO_2 nanoparticles with CdS quantum dots on their surfaces with different surface and volume concentrations are studied. For the first time, a percolation transition of excitons has been observed in the CdS quantum dots array on a quasi-two-dimensional surface and the features of its formation have been described qualitatively. A percolation transition of excitons in a film based on a binary mixture of pure SiO_2 and coated with quantum dots (SiO_2/CdS), which is analogous to the phase transition of metal and dielectric macroparticles, has also been observed. It is shown that the percolation transition in such a system occurs at a critical concentration of nanoparticles of one sort ($n_c \sim 0.6$), which is almost twice as high as in the macroparticle system (~ 0.29). This is due to the interaction between nanoparticles (van der Waals forces and electrostatic forces) and the chemical nature of the binding ligand.

Keywords: percolation transition, exciton, nanoparticle, quantum dot, photoluminescence.

Введение. Плотнупакованные бинарные смеси частиц разных форм, размеров и природы являются хорошими моделями для изучения различных электронных и экситонных процессов в разупорядоченных конденсированных средах. Структуры 2D- или 3D-размерности на основе таких смесей формируют не регулярные решетки, а топологически не упорядоченные сети. Несмотря на трудности их исследования, результаты, полученные на образцах бинарных плотноупакованных смесей проводящих и диэлектрических сферических частиц размерами $\gg 1$ мкм, позволили объяснить протекание электронных процессов в гранулированных металлах, работу оксидных топливных элементов, суперконденсаторов и электрические свойства различных пористых сред [1]. С практической точки зрения

PHASE PERCOLATION TRANSITION AND EMISSION OF EXCITONS IN FILMS WITH CdS QUANTUM DOTS ON A SURFACE OF SiO_2

N. V. Bondar^{1*}, M. S. Brodyn¹, N. A. Matveevskaya² (¹ Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, 46 Nauki Prosp., 03028, Kyiv, Ukraine; e-mail: jbond@iop.kiev.ua; ² Institute for Single Crystals of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkov, Ukraine)

наиболее важное свойство этих структур — образование в них фазового перколяционного перехода носителей заряда при критической концентрации частиц проводящей фазы $n_c \sim 0.29$, что проявляется в резком возрастании проводимости или изменении диэлектрической постоянной образца. Это следствие образования перколяционного кластера частиц проводящей фазы и большого координационного числа смеси макрочастиц, а также того, что их плотная упаковка формируется под действием сил гравитации и упругого отталкивания между ними. Поскольку $n_c < 0.5$, в такой системе в принципе могут сформироваться два независимых перколяционных кластера частиц каждой фазы. Это важный результат, который потребуются нам дальше. Аналитические данные для бинарной смеси макрочастиц могут быть получены и в случае, если различие их радиусов $\leq 1/3$ [2].

Свойства бинарных смесей наночастиц (НЧ) разных сортов субмикронных размеров ($\ll 1$ мкм) должны быть аналогичны вышеописанным, однако изучены они значительно хуже. В последнее время интерес к ним сильно вырос. Это связано с тем, что такие смеси могут стать материальной базой для фотовольтаических структур третьего поколения с пространственным разделением зарядов, используемых в солнечных ячейках, преобразователях солнечной энергии и в системах с каскадной передачей энергии [3—5]. Например, в фотоактивном слое солнечной ячейки на основе смеси квантовых точек (КТ) ZnSe и CdS после фотовозбуждения происходит пространственное разделение носителей заряда с захватом электронов в КТ CdS, а дырок в КТ ZnSe [6]. Для доставки носителей к соответствующим электродам в приложенном электрическом поле необходима минимальная критическая концентрация КТ каждого сорта, чтобы создать перколяционный путь для электронов и дырок. Однако может оказаться, что в этом случае $n_c > 0.5$ для обоих сортов КТ. Это может быть следствием действующих между КТ ван-дер-ваальсовой и/или электростатической сил. В результате формируется не плотная упаковка КТ, а пористая с малым координационным числом и большим значением n_c .

В настоящей работе представлены результаты исследования образования фазовых перколяционных переходов экситонов в пористых пленках на основе бинарных смесей НЧ двух сортов близких размеров с сильным взаимодействием между ними. В качестве НЧ выбраны чистые (непокрытые) сферы SiO_2 (S0) и сферы, покрытые КТ CdS (SiO_2/CdS) (S1) с разной степенью покрытия. Впервые обнаружен перколяционный переход экситонов в массиве КТ CdS на сферической поверхности SiO_2 . Отметим, что в отличие от структур 2D- или 3D-размерности на квазидвумерной поверхности это сделать довольно сложно. С помощью спектров фотолюминесценции (ФЛ) обнаружен перколяционный переход экситонов в пленке на основе смеси S0:S1 при концентрации S1 $n_c \geq 0.6$, что почти вдвое выше, чем для смеси макрочастиц разных сортов. Причина этого — сильное взаимодействие между НЧ в смеси благодаря связующему лиганду (в нашем случае полиакриловая кислота (ПАК)) с большой молекулярной массой M_0 .

Эксперимент. Методика получения чистых сфер SiO_2 радиусом $R \sim 150 \pm 10$ нм, КТ CdS, их осаждения на поверхность SiO_2 с образованием НЧ S1, а также пленок на основе смесей S0:S1 приведена в [7]. Поверхность сфер SiO_2 модифицирована слоем органических молекул толщиной ~ 1 нм, обеспечивающих ее перезарядку. Это предотвращает взаимодействие функциональных групп между собой и устраняет стерические препятствия для равномерного покрытия КТ поверхности SiO_2 . КТ CdS получены в водном растворе в присутствии стабилизатора ПАК с $M_0 \sim 2000$ г/моль и концентрацией 0.07 мас.%, что задает толщину оболочки (L) вокруг КТ и определяет минимальное расстояние между ними на поверхности SiO_2 . Для указанного значения M_0 рассчитанная толщина оболочки ПАК $L < 1$ нм. Для ее проверки измерен гидродинамический радиус КТ (R_{gr}) в водном растворе с помощью динамического рассеяния света (Brookhaven Zetasizer NANO 5S): $R_{\text{gr}} = R_0 + L \sim 2.8$ нм, где R_0 — средний радиус КТ CdS. В результате получено $L \sim 0.7$ нм, что хорошо согласуется с рассчитанным значением. С помощью динамического рассеяния света определена дисперсия КТ CdS по размерам в растворе: 12—14 %.

Исследованы две группы пленок толщиной ~ 1 мкм. Первая группа — две пленки, образованные на основе смеси $n_1(\text{S0}):n_2(\text{S1}) \approx 0.75:0.25$ с разным покрытием поверхности S1 КТ CdS: $\theta_1 \sim 0.15$ и $\theta_2 \sim 0.5$. Вторая группа — пленки, образованные смесями $n_1(\text{S0}):n_2(\text{S1}) \approx 0.8:0.2, 0.7:0.3, 0.5:0.5, 0.4:0.6, 0.2:0.8$ с $\theta_2 \sim 0.5$. Пленки получены методом распыления суспензии смесей НЧ заданной концентрации на подогретую кварцевую подложку с улучшенной адсорбцией первого слоя, модифицированной молекулами 3-аминопропилтриэтоксисилана. В качестве пленкообразующего вещества использована ПАК с $M = 100\,000$ г/моль. На рис. 1, а показано полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) изображение НЧ S1 с равномерно размещенными на ее по-

верхности КТ CdS, что дает возможность подсчитать количество КТ. На рис. 1, б приведено ПЭМ-изображение одиночной частицы S1 и кластера из пяти частиц S1, форма которого преимущественно цепочкоподобная благодаря сильному взаимодействию между НЧ, а также форма контактов между НЧ в кластере; площадь поверхности этих контактов можно рассчитать исходя из геометрических соображений. Зарегистрированные с помощью Shimadzu-2450 UV-VIS спектры поглощения пленок первой группы с покрытием θ_1 и θ_2 поверхности НЧ S1 (кривая 1) и пленок второй группы, для которых концентрация наночастиц S1 в смеси $n_2(S1) \geq 0.6$ (кривая 2), показаны на рис. 2. В пленках второй группы с $n_2(S1) < 0.6$ максимум и форма полосы поглощения совпадают с кривой 1. Кривая 3 является тестовой и получена на пленке из чистых сфер SiO₂ для доказательства отсутствия в ее спектре каких-либо полос поглощения в интересующей нас области энергий $E > E_{g0}$, где $E_{g0} = 2.48$ эВ — энергия запрещенной зоны CdS (показана стрелкой). Спектры ФЛ пленок первой и второй групп, записанные в режиме счета фотонов на спектральном комплексе с разрешением не хуже 5 Å/мм, показаны на рис. 3. Характерная черта этих спектров — красные сдвиги полос ФЛ при увеличении плотности КТ CdS на поверхности НЧ S1 или последних в бинарной смеси. Это свидетельствует о формировании фазового перколяционного перехода экситонов в массивах соответствующих размерностей.

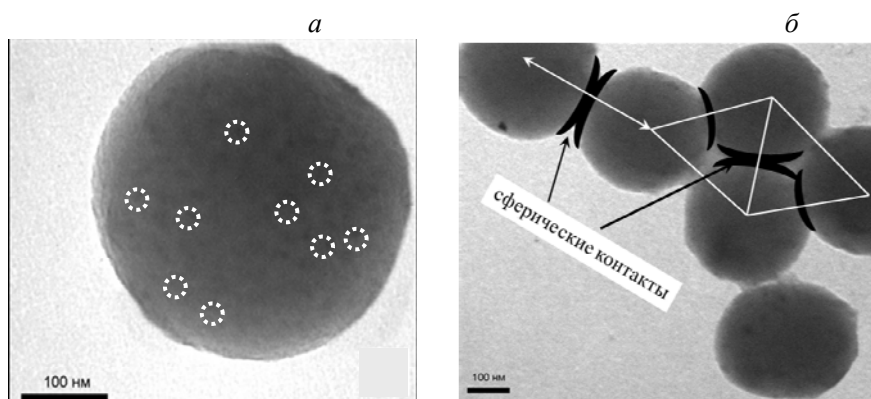


Рис. 1. ПЭМ-изображения наночастицы S1 с КТ CdS (белые кружки) на ее поверхности (а) и одиночной S1 и кластера из пяти S1 с контактами между ними в форме сферических шапочек (б)

Результаты и их обсуждение. Рассмотрим образование перколяционного перехода экситонов в пленках первой группы в массиве КТ CdS на квазидвумерной поверхности НЧ S1 с минимальной $\theta_1 \sim 0.15$. Последнее значение обеспечивает локализацию экситонов в КТ CdS из-за малого перекрытия их волновых функций на соседних КТ, поэтому максимумы спектров поглощения и ФЛ обусловлены $^1S_e - ^1S_{3/2h}$ -переходом экситонов в КТ с R_0 . Это дает возможность вычислить R_0 с помощью метода эффективной массы в предположении бесконечно глубоких потенциальных ям для электронов и дырок. Хорошо известно, что для эффективных масс электронов и дырок CdS потенциальная яма с $V \sim 2.5$ эВ является достаточной, чтобы считать ее бесконечно глубокой [8]. Кроме метода эффективной массы, для получения R_0 часто используют эмпирическое выражение из работы [9], которое также дает хорошие результаты. Для КТ CdS оно имеет вид:

$$2R_0 = (-6.6521 \cdot 10^{-8})\lambda^3 + (1.9557 \cdot 10^{-4})\lambda^2 - (9.2352 \cdot 10^{-2})\lambda + 13.29. \quad (1)$$

Определяя положение максимума спектра поглощения из рис. 2 (кривая 1), получаем $R_0 \sim 2.0 \pm 0.1$ нм, что хорошо согласуется с R_{gr} с учетом толщины оболочки ПАК. Полоса ФЛ этой пленки на рис. 3 (кривая 1) имеет полуширину на полувысоте ~ 600 мэВ. Столь большая величина — следствие дисперсии КТ CdS по размерам, распределение которых хорошо аппроксимируется функцией Гаусса с $\sigma_1 \sim 175$ мэВ. Методика расчета количества КТ на поверхности НЧ S1, основанная на RSA-модели (random sequential absorption) [10], приведена нами в [7]. Там показано, что КТ может быть покрыта только часть поверхность НЧ S1: $\theta_m = \theta_0(1 + R_{gr}/R)^2$, где $\theta_0 = 0.547$ — блокадная граница для плоской поверхности. Следовательно, при $\theta \sim \theta_m$ на поверхности НЧ S1 формируется квазимонослой КТ с максимальным количеством N_m . Просканировав поверхность НЧ S1 и подсчитав количество $N_{1,2}$,

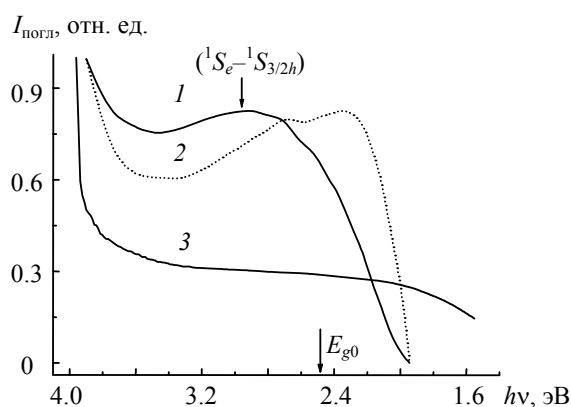


Рис. 2. Спектры поглощения пленок: 1 — первой группы; 2 — второй с $n_1(\text{S0}):n_2(\text{S1}) = 0.4:0.6$; 3 — тестового образца (пленка чистых сфер SiO_2)

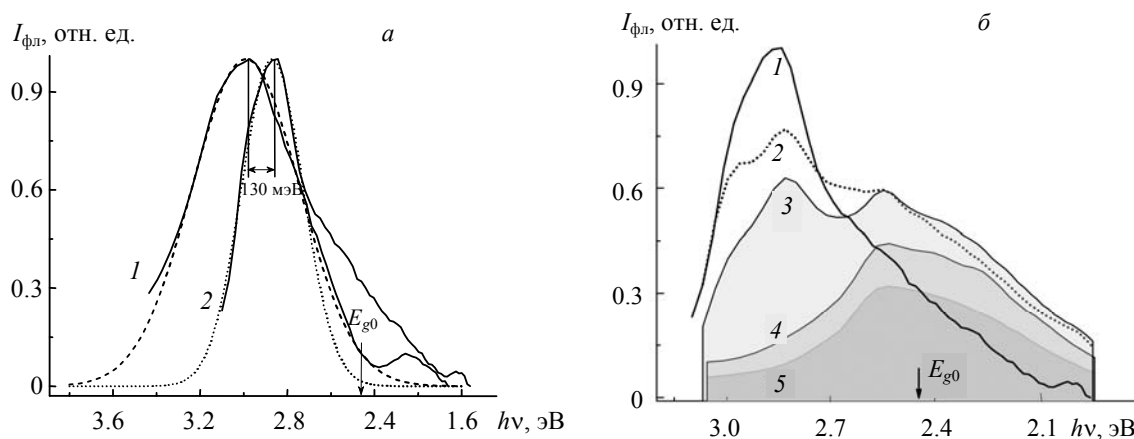


Рис. 3. Спектры фотолуминесценции пленок: а — первой группы с покрытием поверхности наночастиц S1 $\theta_1 \sim 0.15$ (1) и $\theta_2 \sim 0.5$ (2), пунктир — подгонка соответствующих полос ФЛ распределением Гаусса с $\sigma_1 \sim 175$ мЭВ и $\sigma_2 \sim 100$ мЭВ; б — второй группы с $n_1(\text{S0}):n_2(\text{S1}) \approx 0.8:0.2$ (1), $0.7:0.3$ (2), $0.5:0.5$ (3), $0.4:0.6$ (4) и $0.2:0.8$ (5)

получим $\theta_{1,2} = N_{1,2}/N_m$. На квазидвумерной поверхности сферы образуется перколяционный кластер экситонов при $\theta_* \sim \theta_m/2$ с вероятностью $\sim 1/2$. Для 2D-систем это считается нижней границей перколяции и находит отражение в красном смещении (~ 130 мЭВ) и сужении (~ 340 мЭВ) полосы ФЛ пленок первой группы с $\theta_2 \sim 0.5$ (рис. 3, а, кривая 2). Красное смещение и сужение полосы ФЛ обусловлены диффузией экситонов в массиве КТ на сферической поверхности НЧ S1. При этом экситоны достигают не самых больших КТ в массиве, а только с радиусом $R_1 \sim 2.3$ нм, вычислить который можно по положению кривой 2. Причина в том, что для этих КТ время туннельного прыжка экситонов на соседнюю КТ большего радиуса и время их излучательной рекомбинации сравниваются. Такое поведение полосы является доказательством фазового перколяционного перехода экситонов в массиве КТ на сферической поверхности и для КТ полупроводников, насколько нам известно, наблюдается впервые.

Рассмотрим формирование перколяционного перехода экситонов в 3D-размерности в пленках второй группы, образованных на основе смесей S0:S1 в зависимости от процентного соотношения с $\theta = \theta_2$. Наша задача — определить критическую концентрацию НЧ S1 в смеси, при которой формируется такой переход. Еще раз отметим, что в массиве непроводящих частиц со случайным распределением установить момент образования такого перехода сложно в отличие, например, от бинарной смеси металлических и диэлектрических частиц, где его обнаруживают по резкому нарастанию проводимости в системе при $n \sim n_c$ [1]. В исследуемых пленках перколяционный переход экситонов про-

является в характерном изменении формы и положения полос в спектрах поглощения и ФЛ при увеличении концентрации НЧ S1 в пленке. При малом их количестве ($n_2(S1) \sim 0.2$) (рис. 3, б, кривая 1) положения полос поглощения и ФЛ определяются квантоворазмерным эффектом экситонов в КТ CdS с R_0 и практически совпадают с такими же на рис. 3, а (кривая 2). Причина в том, что НЧ S1 в таких пленках находятся в виде одиночных НЧ или кластеров, содержащих несколько НЧ S1, соединенных с помощью ПАК. При увеличении количества S1 в пленках интенсивность коротковолновой полосы ФЛ (кривая 2), обусловленной квантовыми состояниями экситонов, уменьшается, но растет полоса ФЛ в области $E \sim E_{g0}$. Это связано с тем, что с увеличением количества НЧ S1 в пленке образуются кластеры НЧ S1, в которых пространственный эффект экситонов исчезает, как видно из формы полосы ФЛ пленок с $n_1(S0):n_2(S1) = 0.5:0.5$ (кривая 3). Наконец, в спектрах пленок с $n_1(S0):n_2(S1) = 0.4:0.6$ почти полностью исчезает полоса ФЛ, обусловленная квантовыми состояниями экситонов, и возрастает интенсивность полосы ФЛ, связанной с излучением экситонов в перколяционном кластере, сформированном S1 (кривая 4). При дальнейшем увеличении количества последних в пленках положение этой полосы ФЛ уже не зависит от них, поэтому полоса не меняет своего спектрального положения (кривая 5). Приведем качественное объяснение такого поведения спектра ФЛ исследуемых образцов.

Перколяционный переход в коллоидной суспензии частиц бинарной смеси рассматривался в работах [11, 12], где предполагалось, что он образуется при взаимодействии только между одинаковыми ($S0 \leftrightarrow S0$, $S1 \leftrightarrow S1$) или разными ($S0 \leftrightarrow S1$) НЧ суспензии. Исследовав процессы седиментации суспензий НЧ S0, S1 и смесей S0:S1, мы пришли к выводу, что НЧ S0 в суспензиях не взаимодействуют при столкновениях. Причина — большая отрицательная величина дзета-потенциала их поверхности, поэтому суспензия S0 полностью седиментирует (осаждается) только за ~6 дней главным образом под действием микрогравитации. Седиментация суспензии НЧ S1 аналогичной концентрации происходит за 2—3 дня. Это свидетельствует о том, что при каждом столкновении НЧ S1 образуют кластеры и чем больше их размеры, тем быстрее происходит седиментация. Смесь такой же концентрации S0:S1 осаждается за 4—5 дней. Это результат того, что в бинарной смеси существует взаимодействие не только $S1 \leftrightarrow S1$, но и $S1 \leftrightarrow S0$. ПЭМ-изображение поверхности пленок второй группы показывает, что она очень пористая. Первая причина в том, что при формировании пленки на подложке из-за сильного взаимодействия между НЧ, обусловленного силами ван-дер-Ваальса и/или электростатическими, образуется не плотная упаковка с большим коэффициентом заполнения, как у макрочастиц, а цепочкоподобная (нитевидная) с малым координационным числом. Сила взаимодействия зависит также от природы лиганда, в нашем случае это ПАК, от величины θ и площади поверхностных контактов, как показано на рис. 1, б. Это увеличивает критическое значение n_c , при котором формируется перколяционный кластер НЧ S1. Вторая возможная причина увеличения n_c — взаимодействие $S1 \leftrightarrow S0$. Если НЧ S0 встраивается внутрь кластера из S1, то она блокирует диффузию экситонов по такому кластеру. В результате необходима большая концентрация НЧ S1 в смеси для формирования перколяционного пути экситонов. Таким образом, данные причины приводят к значительному увеличению n_c по сравнению со значением для бинарной смеси макрочастиц. В исследуемых пленках, как это следует из рис. 3, б (кривая 4), перколяционный путь экситонов образуется при $n_c(S1) \sim 0.6$, что превышает 0.5. Таким образом, если бы фотоактивный слой (пленка) представлял собой бинарную смесь НЧ (или КТ) с пространственно разделенными электронами и дырками, то невозможно было сформировать два перколяционных пути для носителей, поскольку для каждого сорта НЧ (или КТ) потребовалась критическая концентрация $n_c > 0.5$. Для исследуемых пленок это возникает из-за большой молекулярной массы пленкообразующего вещества $M_0 = 100000$ г/моль. Для уменьшения значения n_c необходимо ослабить силу взаимодействия между НЧ с помощью подбора соответствующих коротких лигандов. Это позволит создать более плотную упаковку НЧ с меньшей критической концентрацией, при которой формируется перколяционный путь носителей.

Закключение. Исследование разупорядоченных пленок на основе бинарных смесей чистых сфер наночастиц SiO₂ и сфер, покрытых квантовыми точками CdS, позволило установить существование в таких пленках двух порогов перколяции экситонов. Это возможно только в том случае, если перколяционные переходы экситонов имеют разную размерность (в нашем случае квазидвумерную) на сферической поверхности SiO₂ и 3D — в пленке. Обнаруженная критическая концентрация наночастиц SiO₂/CdS пленки $n_c(S1) \sim 0.6$ для начала перколяции превышает аналогичную в бинарной смеси макрочастиц почти вдвое, что является следствием сильного взаимодействия между наночастицами и химической природы лиганда, связывающего их поверхности.

Работа выполнена в рамках целевой комплексной программы фундаментальных исследований НАН Украины “Фундаментальные проблемы создания новых наноматериалов и нанотехнологий” (проект НАНО № 2-17-Н).

- [1] **A. S. Ioselevich, A. A. Kornyshev.** Phys. Rev. E, **65** (2002) 021301—021311
- [2] **D. Bouvard, F. F. Lange.** Acta Metall. Mater., **39** (1991) 3083—3089
- [3] **N. Kholmicheva, P. Moroz, H. Eckard, G. Jensen, M. Zamkov.** ACS Energy Lett., **2** (2017) 154—160
- [4] **Dae Gwi Kim, S. Tomita, K. Ohshiro, T. Watanabe, T. Sakai, I-Ya Chang, K. Hyeon-Deuk.** Nano Lett., **15** (2015) 4343—4350
- [5] **C. R. Kagan, C. B. Murray, M. G. Bawendi.** Phys. Rev. B, **54** (1996) 8633—8643
- [6] **A. Dalui, A. Chakraborty, U. Thupakula, A. H. Khan, S. Sengupta, B. Satpati, D. D. Sarma, I. Dasgupta, S. Acharya.** J. Phys. Chem. C, **120** (2016) 10118—10128
- [7] **Н. В. Бондарь, М. С. Бродин, А. М. Бродин, Н. А. Матвеевская.** ФТП, **50** (2016) 369—376
- [8] **J. L. Marin, R. Riera, S. A. Cruz.** J. Phys. C: Condens. Matter, **10** (1998) 1349—1361
- [9] **W. William Yu, Lianhua Qu, W. Guo, Xiaogang Peng.** Chem. Matter, **15** (2003) 2854—2860
- [10] **Z. Adamzyk.** Particles at Interfaces: Interactions, Deposition, Structure, Academic Press, Amsterdam, Boston, Heidelberg (2006)
- [11] **E. Dickinson.** J. Colloid Interface Sci., **356** (2011) 196—210
- [12] **J. Wangts, I. L. McLaughlint, M. Silber.** J. Phys. C: Condens. Matter, **3** (1991) 5603—5613