

М.В. БОНДАР,¹ М.С. БРОДИН,¹ Н.А. МАТВЄЄВСЬКА²¹ Інститут фізики НАН України

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

² Інститут монокристалів НАН України

(Просп. Леніна, 60, Харків 61001)

КВАНТОВО-РОЗМІРНИЙ ЕФЕКТ ТА ПЕРКОЛЯЦІЯ ЕКСИТОНІВ У ПОРУВАТИХ І НЕУПОРЯДКОВАНИХ ПЛІВКАХ НА ОСНОВІ СФЕРИЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ ТИПУ “ЯДРО/ОБОЛОНКА”

УДК 535.37

У роботі наведено результати спектроскопічних досліджень поруватих та неупорядкованих плівок на основі сферичних елементів типу “ядро/оболонка” – наночастинок SiO_2/CdS (сфери SiO_2 вкриті квантовими точками CdS). Виявлено, що квантово-розмірний ефект екситонів у квантових точках на поверхні сфер залежить від розміру останніх і слабо від радіуса квантових точок. Це є наслідком того, що квантування руху екситонів відбувається у напрямку, нормальному до поверхні сфери, зберігаючись навіть при величині її покриття, вище рівня протікання екситонів. З метою встановлення перколяційного порога екситонів у площині плівок та визначення критичної концентрації наночастинок SiO_2/CdS , було досліджено ряд зразків на основі сумішей $[\text{SiO}_2(20-80)\% : \text{SiO}_2/\text{CdS}(80-20)\%]$. Вперше у цих структурах зафіксовано поріг протікання екситонів при кількості наночастинок SiO_2/CdS у суміші $\sim 60\%$, що вдвічі перевищує величину, яку дає модель твердих сфер. Наведено якісне обґрунтування цього явища.

Ключові слова: екситон, квантово-розмірний ефект, перколяція екситонів, квантова точка.

1. Вступ

Найважливою особливістю напівпровідникових квантових точок (КТ) є залежність енергії електронів та дірок, збуджених у них, від їх розміру – так званий квантово-розмірний ефект. На сьогодні він вважається добре вивченим у КТ відносно простих форм (сферичних, кубічних, трапецевидних та інших), вирощених у діелектричних або полімерних матрицях [1]. Тому основна увага зосереджена на дослідженні більш складних структур типу “ядро/оболонка” (core/shell), де ядром є КТ сферичної, гексагональної, кластерної або іншої форми, а оболонка завжди є сферичною [1]. Остання є напівпровідником з більшою шириною забороненої зони, ніж у КТ і відіграє подвійну роль: пасивує обірані зв'язки зовнішніх атомів КТ та служить потенціальним бар'єром для електронів і дірок. Така форма структури дозволяє значно збільшити її квантовий вихід за ра-

хунок заглушення оже-процесів шляхом збільшення їх часу релаксації, у порівнянні з випромінювальними, через модифікацію форми межі поділу двох фаз [2]. Такі структури дають можливість точніше розрахувати та порівняти енергію $1S$ -стану екситонів з експериментом завдяки тому, що глибини відповідних потенціальних ям в ядрі та оболонці можна легко оцінити, а величини їх матеріальних параметрів добре відомі. Вони є перспективними, оскільки служать основою біоміток, активних елементів світловипромінюючих діодів (LED), лазерів, поодиноких джерел фотонів (single photon sourced) для процесів квантової інформації, та елементів сонячних батарей [1]. Названі структури завдяки їх швидкому комерційному використанню інтенсивно досліджуються, але існує ще одна група структур типу “ядро/оболонка”, яка на сьогодні досліджена значно менше. В них ядро не є квантовим об'єктом, а відіграє роль підкладки, в той час, як оболонка утворена КТ II–VI напівпровідників, розміщених на його поверхні.

© М.В. БОНДАР, М.С. БРОДИН,
Н.А. МАТВЄЄВСЬКА, 2015

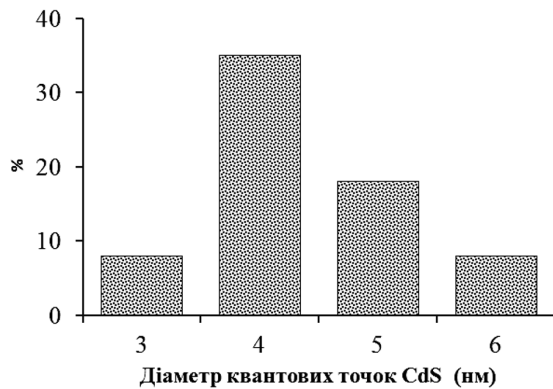


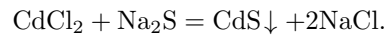
Рис. 1. Гістограма розподілу КТ CdS за розмірами

У роботі наведені результати досліджень саме таких структур, де роль ядра відіграють сфери діоксиду кремнію (SiO_2), поверхня яких вкрита КТ CdS з різними ступенями покриття та радіусами. Показано, що розмірний ефект екситонів у таких системах має свою специфіку залежності від радіуса КТ і зберігається навіть коли радіус останніх перевищує відповідний борівський удвічі. Також досліджувались плівки, отримані на кварцевих підкладках, із суміші чистих сфер SiO_2 та вкритих КТ CdS (SiO_2/CdS , у подальшому – наночастинки (НЧ)). Такі системи є мабуть єдиними мікроскопічними системами континуальної перколяції, де можливо розрахувати критичну концентрацію НЧ на порозі перколяції екситонів та порівняти її величину з експериментальною. Виявлено, що перколяційний поріг у цих системах виникає при концентрації НЧ SiO_2/CdS у суміші $\sim 60\%$, що удвічі перевищує величину, яку дає так звана модель твердих сфер [3]. Наведено якісне пояснення цього факту.

2. Експериментальні результати

Монодисперсні сфери SiO_2 діаметром $D \sim 300$ нм з дисперсією розмірів $\leq 7\%$ були отримані модифікованим методом Штобера [4] у результаті гідролізу тетраетилортосилікату з подальшою конденсацією у середовищі абсолютного етанолу. Синтез сфер SiO_2 проводився при температурі $T = 30$ °C з молярним співвідношенням реагентів $\text{TEOS} : \text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 12,5 : 47$. КТ CdS отримані по реакції обміну у водних розчинах у присутності стабілізатора (поліакрилової кислоти (ПАК)),

$V_w = 2000$ г/моль з концентрацією – 0,07 мас. %:



Макромoleкули стабілізатора ПАК формують на поверхні КТ CdS захисну оболонку, що перешкоджає їх агрегації. Використання в ролі стабілізатора ПАК призводить до формування КТ з $R_0 \sim 2$ нм, а макромoleкул полівінілпирролідону та желатину – з $R_0 \sim 7$ та 13 нм, відповідно, які мали сферичну форму. Величина середнього радіуса КТ CdS розраховувалась із даних просвічуючої електронної мікроскопії. Дані електроннограм свідчать про кристалічну структуру КТ CdS з кубічною симетрією кристалічної ґратки, а гістограма розподілу КТ CdS за розмірами – про високу ступінь однорідності їх розмірів, див. рис. 1.

Для отримання НЧ необхідно контролювати адсорбцію КТ CdS на поверхні сфер SiO_2 . Перед цим потрібно сформувані буферний шар, що має упорядковані функціональні групи для електростатичного зв'язування КТ CdS з поверхнею темплати. Модифікація поверхні SiO_2 моношаром біфункціональних органічних молекул, забезпечує перезарядку поверхні SiO_2 та знижує її високу поверхневу енергію. Утворення моношару модифікуючих органічних молекул на поверхні сфер запобігає небажаній взаємодії функціональних груп між собою, виключаючи появу стеричних перешкод для рівномірного розташування КТ на поверхні темплати. В ролі модифікуючої сполуки було вибрано 3-амінопропілтриетоксісилан $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, молекули якого утворюють із силанольними групами на поверхні SiO_2 ковалентний хімічний зв'язок та за рахунок аміногрупи забезпечують адсорбцію КТ CdS на поверхню сфери.

Особливістю темплат із сфер SiO_2 є залежність активності силанольних груп на поверхні сфер від їх кривизни, зі зменшенням радіуса яких кількість груп на поверхні зростає. Таким чином, при модифікації поверхні нанотемплат найбільше число активних центрів формується на поверхні сфер SiO_2 малого діаметра. Однак, із зменшенням розміру SiO_2 ($D < 100$ нм) збільшується ступінь їх агрегації у розчині, внаслідок росту надлишку поверхневої енергії, тому у роботі використовувались сфери SiO_2 з $D \sim 300$ нм. НЧ SiO_2/CdS отримані методом контрольованої адсорбції ізольованих

КТ CdS з водного розчину на поверхню сфер SiO₂ при температурі $T = 20 \pm 2$ °С. При підвищенні температури синтезу спостерігалось зменшення агрегативної стійкості одержаних суспензій НЧ SiO₂/CdS, їх злипання та коагуляція.

Для забезпечення рівномірного покриття поверхні сфер SiO₂ КТ CdS і запобіганню утворенню конгломератів на їх поверхні процес адсорбції проводився при дефіциті КТ. Експериментально встановлено, що протягом одного циклу адсорбції, тривалістю 2 години, заповнюється ~15% поверхні сфери SiO₂. Для збільшення щільності заповнення, цикл адсорбції повторювали до заповнення поверхні на ~50%. На рис. 2, а і б наведено мікрознімки НЧ з різним ступенем заповнення поверхні, який оцінювали як відношення площини поверхні сфери, заповненої КТ до загальної її поверхні. У процесі адсорбції КТ CdS рівномірно розподіляються по поверхні SiO₂, формуючи моношар з товщиною, що визначається R_0 . Отримані НЧ SiO₂/CdS не агломерують і мають сферичну форму та вузький розподіл за розмірами. У першій групі плівок товщиною ~6–8 мкм, на основі тільки НЧ SiO₂/CdS, поверхня сфер була заповнена КТ на ~20%, для запобіганню взаємодії між КТ, з $R_0 \sim 2$ –9,6 нм.

Друга група плівок такої ж товщини, отримана на основі суміші чистих сфер SiO₂ та НЧ SiO₂/CdS з заповненням поверхні SiO₂ КТ CdS ~50% і $R_0 \sim 2$ нм. Співвідношення SiO₂:(SiO₂/CdS) у суміші становило: 20:80, 30:70, 50:50, 60:40, 80:20. Плівки отримані методом пульверизації суспензії НЧ заданої концентрації на підігріту скляну підкладку. Для поліпшення адсорбції першого шару НЧ підкладки модифікували молекулами 3-амінопропілтриетоксисилану. У ролі агента, що формує плівку, використовувалась поліакрилова кислота $[-CH_2CH(COOH)-]_n$ з молекулярною масою 100 000 г/моль. Масу плівок контролювали гравіметричним методом і для усіх зразків зберігали сталюю: ~0,004–0,005 г.

Оскільки досліджені плівки є поруватими і неупорядкованими структурами, то величина розсіяного світла у них значна, що призводить до розмитості піків кривих у спектрах поглинання (СП) або пропускання (СПР). Тому визначити енергію 1S переходу екситонів досить складно. Як доказ на рис. 3 наведено тільки дві криві СПР плівок першої групи для зразків з $R_0 \sim 2$ і 7,5 нм.

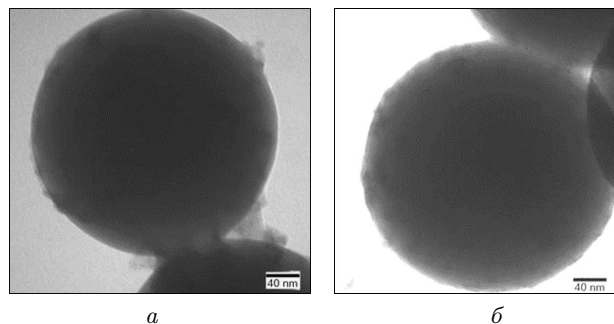


Рис. 2. ПЕМ-зображення НЧ SiO₂/CdS з різним ступенем заповнення сфери КТ CdS з $R_0 \sim 2$ нм: а – 20%, б – 50%

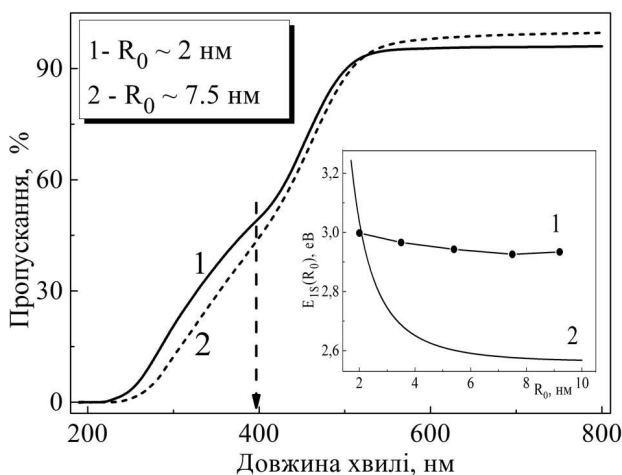


Рис. 3. Спектри поглинання двох зразків з КТ CdS: $R_0 \sim 2$ і 7,5 нм; на вставці: 1 – енергія 1S-стану екситонів у зразках з $R_0 \sim 2$ і 7,5 нм; 2 – крива залежності $E_{1S}(R_0)$ рівняння (3); $E_{g0} = 2,54$ eV – ширина забороненої зони об'ємного CdS

На обох кривих (1 і 2) в області ~400 нм спостерігається особливість, показана стрілкою, пов'язана із 1S-станом екситона в КТ CdS, однак більш точно визначити енергію стану неможливо. Тому на цих зразках були записані спектри дифузного відбиття (СДВ), які потім оброблялись по моделі Кубелки–Мунка $[F(R) = (1 - R)^n / 2R]$, звідки визначався край забороненої зони зразка з відповідним R_0 , рис. 4.

СП та ФЛ зразків другої групи наведені на рис. 5, звідки видно, що крива СП також має перегин в області ~400 нм, однак більш точно визначити положення енергії 1S-стану екситонів у КТ CdS тут також складно. Записані для цих плівок СДВ збігалися з аналогічними СДВ для першої групи

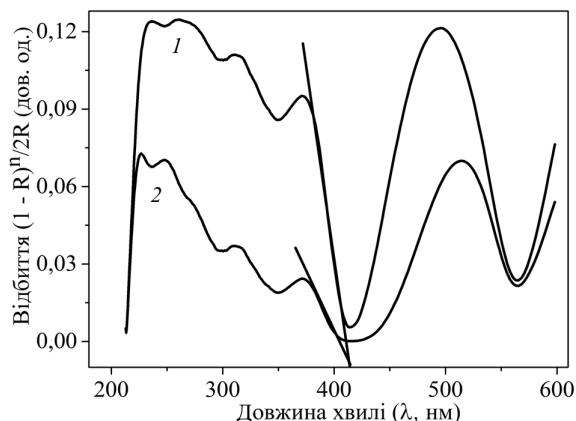


Рис. 4. Спектри дифузного відбиття плівок з $R_0 \sim 2$ нм (1) і 7,5 нм (2), після перерахунку по моделі Кубелки-Мунка з $n = 1$

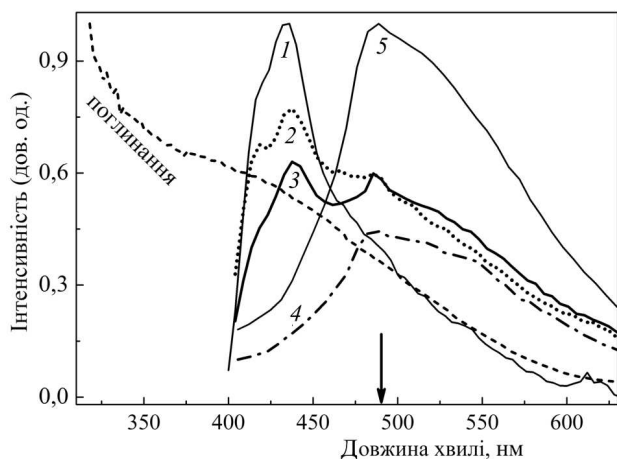


Рис. 5. Криві поглинання та ФЛ зразків другої групи з різними співвідношеннями $\text{SiO}_2 : (\text{SiO}_2/\text{CdS})$: 1 – [80 : 20]; 2 – [70 : 30]; 3 – [50 : 50]; 4 – [40 : 60]; 5 – [20 : 80]; стрілка – положення забороненої зони об'ємного CdS (~ 488 нм)

плівок з $R_0 \sim 2$ нм, тому крива 1 на рис. 4 є спільною для зразків обох груп.

Розміри, морфологію та елементний склад синтезованих зразків досліджували за допомогою просвічуючого електронного мікроскопа ПЕМ-125 із прискорювальною напругою 100 кВ та скануючого електронного мікроскопа JSM-6390 LV з енергодисперсійним спектрометром INCA Energy 350 та детектором дифракції зворотновідбитих електронів NKL Channel-5 EBSD. Зразки готувалися за стандартною методикою нанесенням колоїдних розчинів зразків на мідні плівки, покриті

тонким шаром вуглецю або на підкладки з нікелю з подальшим висушуванням при кімнатній температурі. Хімічну структуру зразків досліджували за допомогою спектрофотометра XPS-800 Kratos. Фотоелектрони збуджувалися $\text{MgK}\alpha$ – випромінюванням ($h\gamma = 1253,6$ eV), а їх кінетична енергія визначалася напівсферичним електростатичним аналізатором. Зразки для досліджень наносилися на поверхню підкладки з титану з товщиною аналізованого шару ~ 5 нм. Оптичні СПР, СП та СДВ отримані за допомогою спектрометра “SPEKORD M40”, а спектри ФЛ – спектральної установки з роздільною здатністю не гірше, ніж 0,5 нм, при кімнатній температурі і збуджені He–Cd лазером з довжиною хвилі $\lambda_{\text{ex.}} = 325$ нм та потужністю ~ 10 мВт.

3. Обговорення отриманих результатів

3.1. Особливість просторового ефекту екситонів у розріджених масивах квантових точок на сферичній поверхні

Перш ніж аналізувати отримані результати, розглянемо деякі особливості покриття поверхні сфери рівними за розмірами та симетричними об'єктами, наприклад, сферичними колами (шапочками (caps)). Цей аналіз необхідний для того, щоб, по-перше, обґрунтувати величини покриття сфер SiO_2 КТ CdS і визначити режим, в якому знаходиться екситонна система на поверхні сфери. По-друге, подібний аналіз раніш ніким не проводився для цих і аналогічних структур, які синтезуються переважно хіміками [5–12].

Розглянемо коло із сферичним (кутовим) радіусом R_0 на поверхні сфери з радіусом R , площа якого становить $S_0 = 2\pi R^2 [1 - \cos(R_0)]$. Необхідно визначити число однакових кіл (у нашому випадку КТ CdS), які можна розмістити на сфері SiO_2 так, щоб вони, не перекриваючись, вкрили її поверхню. На сьогодні задача не має завершеного математичного вирішення, однак відоме граничне значення відповідної величини покриття при $N \rightarrow \infty$ [13]:

$$\Sigma S_0 = N \frac{R^2}{2} \left[\frac{1}{2} \sin^{-1} \left(\frac{N}{N-2} \frac{\pi}{6} \right) - \cos(R_0) \right] < < \sqrt{3} \frac{\pi}{6} \approx 0,907, \quad (1)$$

яке становить $\sim 74\%$, тобто, менше величини покриття плоскої поверхні ($\sim 91\%$). Тепер, згідно з

отриманою оцінкою, зробимо деякі висновки. У досліджених плівках площі покриття сфер SiO_2 КТ CdS становлять $\sim 20\%$ і 50% , що нижче граничної межі. Тому можна вважати, що у зразках з 20% покриттям збуджені в КТ екситони зберігають свою індивідуальність і не взаємодіють між сусідніми КТ, а екситонна система на поверхні сфер знаходиться значно нижче перколяційного порога. У випадку, коли покриття поверхні сфери становить $\sim 50\%$, перекриття хвильових функцій екситонів на сусідніх КТ стає суттєвим і виникає рівень протікання, тому система знаходиться вище порога.

Потрібно зазначити, що при збереженні розмірного ефекту екситонів, визначити точний момент утворення перколяційного порога у масиві КТ та їх критичну концентрацію (або величину покриття площі поверхні) досить складно. Це простіше зробити у 3D структурах з КТ, де ми зафіксували утворення такого порога у спектрах ФЛ [14]. Як правило, це проявляється у зникненні розмірного ефекту екситонів та переходом системи до випромінювання із об'ємної фази, однак у даних зразках цього не відбувається. Тому у стаціонарних умовах збудження такий перехід може фіксуватись по зменшенні інтенсивності смуги ФЛ на порозі, але для цього необхідно точно контролювати кількість КТ CdS на поверхні сфери у різних зразках, що при даній технології зробити складно. Тому потрібні часові виміри затухання випромінювальної рекомбінації екситонів у зразках з різним ступенем покриття поверхні сфер SiO_2 .

Тепер аналізуємо квантово-розмірний ефект екситонів у розріджених масивах КТ CdS, що вкривають $\sim 20\%$ поверхні сфер SiO_2 . Крива 1 на вставці до рис. 3 є експериментальною залежністю енергії 1S-стану екситонів, $E_{1S}(R_0)$, яка отримана на зразках першої групи. Можна пересвідчитись, що хоч вона і зсунута у синій бік відносно забороненої зони об'ємного CdS ($E_{g0} \sim 2,54$ eV) за рахунок квантування руху екситонів, однак майже не залежить від R_0 . Для пояснення цього розглянемо розмірний ефект екситонів, який на сьогодні є добре вивченим явищем. При погодженні діелектричних сталей КТ і матриці, рішення рівняння Шредінгера, що визначає енергію 1S-стану екситонів у КТ сферичної форми, добре відоме у рамках однозонної моделі [1]:

$$E_{1S}(R_0) = E_{g0} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu R_0^2} - 1,786 \frac{e^2}{\epsilon_0 R_0} - 0,248 \epsilon_x, \quad (2)$$

де μ – приведена маса екситона, $\epsilon \sim 28$ меВ і $\epsilon_0 = 8,7$ – енергія зв'язку та діелектрична стала кристалічного CdS. Залежність $E_{1S}(R_0)$, рівняння (2), зображена на вставці до рис. 3 (крива 2). Необхідно відзначити, що це рішення для КТ CdS на поверхні сфери є наближеним, оскільки вони оточені різними середовищами: з одного боку, це сфера SiO_2 , з іншого – плівка стабілізатора ПАК на поверхні КТ. У результаті цього утворюється асиметрична потенціальна яма для електронів і дірок КТ CdS. Її глибину складно оцінити, оскільки навіть приблизно невідомі розриви валентної та зони провідності на межі поділу двох фаз – названих середовищ і КТ. Однак, ми використовуємо рівняння (2) для отримання наближених оцінок $E_{1S}(R_0)$, вважаючи потенціальну яму для екситонів нескінченно глибокою.

У зразках першої групи значення $E_{1S}(R_0)$ майже збігаються для обох зразків з $R_0 \sim 2$ і $7,5$ нм та з розрахованим, за рівнянням (2), значенням для $R_0 \sim 2$ нм. З подальшим збільшенням R_0 експериментальна величина $E_{1S}(R_0)$ починає суттєво відхилятися від розрахованої і розмірний ефект екситонів у КТ CdS на поверхні сфер перестає залежати від R_0 , проте зберігаючись навіть коли R_0 , значно перевищує борівський радіус екситонів у об'ємному CdS. Очевидна причина цього – у високій поверхневій енергії сфер SiO_2 . Хоч її величина і знижена за рахунок перезарядки органічними молекулами, однак залишається достатньою для спотворення форми КТ, яка у початковому стані є сферичною, а під її дією стає диско- або лінзоподібною [15]. Висота квантового диска або лінзи на поверхні сфери дещо збільшується при збільшенні R_0 , в силу чого зменшується енергія екситонів у такому диску, як це видно із експериментальною кривою на вставці до рис. 3. Незважаючи на це, досить сильний розмірний ефект екситонів зберігається у КТ у напрямку, нормальному до поверхні сфери. У цьому причина слабкої залежності, розмірного ефекту екситонів від R_0 КТ CdS на поверхні сфери. Однак відомо, що поверхнева енергія сфер залежить від власного розміру R , який визначає їх об'єм та кількість молекул у них. Тому розмірний ефект екситонів у КТ буде залежати скоріш від R сфер SiO_2 , тобто, розмірів підкладки, ніж від R_0 – це та особливість, що виділяє дані системи серед інших. Подальші дослідження цих ефектів дозволять точніше встановити цю залежність

і отримати вираз, що пов'язує $E_{1S}(R_{S_0})$ і розміри сферичних темплат, на яких вирощені КТ.

3.2. Утворення рівня протікання екситонів у плівках сумішею чистих сфер SiO_2 та НЧ SiO_2/CdS

Досліджуючи схожі структури з КТ ZnO ми дійшли висновку, що у цих системах існує два послідовні фазові перколяційні пороги екситонів: на поверхні сфер та у площині плівок, синтезованих на основі таких об'єктів [16]. Якщо плівка утворена виключно із НЧ SiO_2/CdS , то виникнення порога на поверхні сфер SiO_2 при критичному покритті її КТ CdS призведе до автоматичного розпливання хвильової функції екситонів і у площині плівки. Якщо покриття поверхні сфер недостатнє, як у першій групі плівок ($\sim 20\%$), то, незважаючи на те, що вони синтезовані тільки із НЧ, поріг протікання у цих плівках не виникне. У зразках другої групи, з покриттям $\sim 50\%$, кількість КТ CdS є достатньою для утворення порога на поверхні сфер. Виникнення другого порога екситонів залежить від концентрації НЧ і чистих сфер SiO_2 у плівках, про що піде мова нижче.

Структуру, яку ми розглядаємо, тобто суміш НЧ і чистих сфер SiO_2 , відносять до так званих моделей "кольорової перколяції" [17]. Для пояснення, розглянемо об'єм заповнений твердими сферами (випадкова щільна упаковка), частину з яких, непроводящі, зафарбуємо у білий колір, а іншу, проводящі, у чорний, і знайдемо критичну концентрацію чорних сфер, по яких виникає провідність у системі. Відомо, що кількість чорних або проводящих сфер у такій суміші на порозі протікання становить 25–30% [3]. Якщо чисті сфери SiO_2 вважати непроводящими, а НЧ SiO_2/CdS проводящими, то можна експериментально визначити кількість останніх на порозі протікання і дані порівняти з результати моделі кольорових сфер.

На рис. 5 наведені СП, про які мова йшла вище, та смуга ФЛ другої групи плівок, з покриттям $\sim 50\%$ і відповідними концентраціями чистих SiO_2 та НЧ. Смуга ФЛ зразків з малою кількістю НЧ, $\sim 20\%$, зсунута у синій бік на ~ 420 меВ за рахунок розмірного ефекту екситонів у КТ і складається з двох піків, відстань між якими ~ 120 меВ. Максимум короткохвильового піка збігається з $E_{1S}(R_0)$, визначеною з кривої 1 (рис. 4). Причина розщепле-

ння наразі не встановлена, однак аналогічне розщеплення, ~ 160 меВ, було виявлено нами у досліджених 3D-зразках КТ CdS , вирощених у боросилікатному склі, де дано відповідне пояснення його природи [18].

Тепер проаналізуємо, власне, залежність смуги ФЛ на рис. 5 від концентрації НЧ у суміші. При малій їх кількості, 20%, крива 1 доволі вузька і асиметрична з затягнутим довгохвильовим хвостом, природа станів якого скоріш за все пов'язана з молекулами ПАК і зв'язками $\text{Si}=\text{O}$ на поверхні. Із збільшенням НЧ у суміші інтенсивність короткохвильових піків смуги ФЛ падає і на її догохвильовому крилі з'являється чіткий пік з максимумом, який збігається з краєм забороненої зони об'ємного CdS E_{g0} , криві 2 і 3. При концентрації НЧ у суміші більше 50%, обидва короткохвильові піки смуги ФЛ зникають майже повністю і залишається широкий та асиметричний пік в області E_{g0} , який швидко росте із збільшення концентрації НЧ. Така поведінка смуги ФЛ вказує на те, що в області концентрацій НЧ $\sim 60\%$, у плівках виникає рівень протікання екситонів, супроводжуючись майже повним зникненням їх розмірного ефекту. Наведемо коротко обґрунтування цього явища.

При малій кількості НЧ у суміші, більшість з них є поодинокими і оточеними чистими сферами SiO_2 . Із збільшенням кількості НЧ, починають утворюватись їх кластери обмежених розмірів із 2, 3, 4, ..., в яких, у силу їх розмірів, зникає розмірний ефект екситонів. У результаті рекомбінації останніх у таких кластерах, енергія фотонів попадає в область E_{g0} , не даючи внеску у короткохвильові піки ФЛ. Це є причиною того, що інтенсивність при збільшенні кількості НЧ, починає падати (криві 2 і 3). Зрештою, при кількості НЧ $\sim 60\%$ у суміші, утворюється перколяційний кластер екситонів за рахунок розпливання їх хвильових функцій на макроскопічну відстань. Це приводить до зникнення квантово-розмірного ефекту і короткохвильових піків смуги ФЛ, крива 4. Із подальшим збільшенням НЧ у суміші, спостерігається ріст інтенсивності ФЛ як наслідок простого збільшення КТ у системі. Модель твердих сфер, що згадувалась вище, може пролити світло на утворення рівня протікання екситонів у нашій системі. При випадковій щільній упаковці, кожна вибрана сфера оточена 12 іншими, що є її координаційним числом. Щоб виникла глобальна зв'язність (провід-

ність) у системі по чорних сферах необхідно, щоб серед 12 було $\sim 2,8$ чорних [3]. У силу технології, наші плівки є поруватими і тому значно відхиляються від моделі щільної упаковки у тому розумінні, що координаційне число кожної НЧ у суміші є, очевидно, меншим за 12. Тому, для виникнення порога протікання екситонів по НЧ, необхідна більша їх кількість у суміші, ніж це дає модель твердих сфер. Це і є причиною того, що перколяційний перехід у наших системах спостерігається при кількості НЧ, $\sim 60\%$, що майже вдвоє перевищує величину, яку дає модель твердих сфер. Для кількісного пояснення цього явища, необхідно врахувати число контактів кожної НЧ на порозі, кількість КТ CdS у цих контактах та інші особливості цих систем, що буде зроблено у іншій роботі.

На закінчення відзначимо, що у роботі розкриті особливості розмірного ефекту екситонів у КТ напівпровідників, розташованих у іншому топологічному просторі, порівняно з 3D і 2D, а саме, на поверхні сферичних об'єктів. Вперше показано, що звичайна залежність енергії екситонів від радіусу КТ тут змінюється залежністю від розмірів підкладки, на якій вони вирощені, тобто розмірів сферичних темплат. Причина цього у високій поверхневій енергії сфер, яка деформує КТ таким чином, що квантування енергії екситонів зберігається тільки у напрямку, нормальному до поверхні. Інший результат, також отриманий вперше, це виявлення рівня протікання екситонів у суміші плівок чистих сфер SiO_2 і НЧ SiO_2/CdS при концентрації, яка вдвоє перевищує ту, що дає модель “кольорової перколяції” або модель твердих сфер. Причина цього – у поруватій та неупорядкованій природі плівок на основі сферичних об'єктів та зменшенні кількості контактів НЧ у порівнянні з твердими сферами випадкової щільної упаковки.

Робота виконана у рамках цільової комплексної програми фундаментальних досліджень НАН України “Фундаментальні проблеми наноструктурних систем, наноматеріалів, нанотехнологій”, проект НАНО 14-10-Н.

1. R.G. Chaudhuri and S. Paria, Chem. Rev. **112**, 2373 (2012).
2. G.E. Cragg and A.L. Efros, Nano Lett. **10**, 313 (2010).
3. S. Zallen, *The physics of amorphous solids* (WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004).

4. W. Stober and A. Fink, J. Colloid and Interface Science **26**, 62 (1968).
5. N. Arul Dhas, A. Zaban, and A. Gedanken, Chem. Matt. **11**, 806 (1999).
6. A.L. Rogach, D. Nagesha, J.W. Ostrander, M. Giersig, and N.A. Kotov, Chem. Matt. **12**, 2676 (2000).
7. O.C. Monteiro, A. Catarina C. Esteves, and T. Trindade, Chem. Matt. **14**, 2900 (2002).
8. M. Darbandi, R. Thomann, and T. Nann, Chem. Matt. **17**, 5720 (2005).
9. J. Yu, W. Liu, and H. Yu, Cryst. Growth & Design **8**, 930 (2008).
10. T. Aubert, S.J. Soenen, D.l Wassmuth, M. Cirillo, R. van Deun, K. Braeckmans, and Z. Hens, ASC Appl. Matt. & Interfaces, **6**, 11714 (2014).
11. Song-yuan Ch.L. Liu and S.A. Asher, J. Am. Chem. Soc. **116**, 6739 (1994).
12. Y. Fang, W.S. Loc, and W. Lu, J. Fang. Langmuir **27**, 14091 (2011).
13. T.W. Melnyk, O. Knop, W.R. Smithn, Can. J. Chem. **55**, 1745 (1977)
14. V. Bondar and M.S. Brodyn, Semiconductors **46**, 625 (2012).
15. S. Le, Goff and B. Stebe, Phys. Rev. B **47**, 1383 (1993).
16. N.V. Bondar, M.S. Brodyn, Yu.V. Yermolayeva, and A.V. Tolmachev, Phys. E **43**, 1882 (2011).
17. С.А. Иоселевич, А.А. Корнишев, Phys. Rev. E **65**, 021301 (2002).
18. N.V. Bondar, J. Lumin. **130**, 1 (2010).

Одержано 27.12.14

Н.В. Бондарь, М.С. Бродин, Н.А. Матвеевская

КВАНТОВО-РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ
И ПЕРКОЛЯЦИЯ ЭКСИТОНОВ В ПОРИСТЫХ
И НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ПЛЕНКАХ НА ОСНОВЕ
СФЕРИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ ТИПА
“ЯДРО/ОБОЛОЧКА”

Резюме

В работе приведены результаты спектроскопических исследований пористых и неупорядоченных пленок на основе сферических элементов типа “ядро/оболочка” – наночастиц SiO_2/CdS (сферы SiO_2 покрыты квантовыми точками CdS). Обнаружено, что квантово-размерный эффект экситонов в квантовых точках на поверхности сфер зависит от размера последних и слабо от радиуса квантовых точек. Это следствие того, что квантование движения экситонов происходит в направлении нормальному к поверхности сферы и сохраняется даже при величине ее покрытия, выше уровня протекания экситонов. В целях определения перколяционного порога экситонов в плоскости пленок и критической концентрации наночастиц SiO_2/CdS , был исследован ряд образцов на основе смесей $[\text{SiO}_2(20-80)\%:\text{SiO}_2/\text{CdS}(80-20)\%]$. Впервые в этих структурах зафик-

ксирован порог протекания экситонов при количестве наночастиц SiO₂/CdS в смеси ~60%, что вдвое превышает величину, которую дает модель твердых сфер. Дано качественное объяснение этого явления.

N.V. Bondar, M.S. Brodyn, N.A. Matveevskaya

QUANTUM-SIZE EFFECT AND EXCITON PERCOLATION IN POROUS AND DISORDERED FILMS ON THE BASIS OF SPHERICAL "CORE/SHELL" ELEMENTS

S u m m a r y

The results of spectroscopic researches of porous and disordered films fabricated on the basis of spherical elements of the "core/shell" type, SiO₂/CdS nanoparticles (SiO₂ spheres cov-

ered with CdS quantum dots) are reported. The quantum-size effect of excitons in the quantum dots located on the surface of spheres is found to depend on the sphere size and to weakly depend on the quantum dot radius, which results from the quantization of the exciton motion normally to the sphere surface. The quantization survives, even if the sphere coverage exceeds the exciton percolation threshold. To evaluate the latter in the film plane and to determine the critical concentration of SiO₂/CdS nanoparticles, a number of specimens on the basis of the mixtures 20–80% SiO₂ : 80–20% SiO₂/CdS are studied. The exciton percolation threshold is registered in those structures for the first time at a fraction of SiO₂/CdS nanoparticles in the mixture of about 60%, which is twice as high as the value predicted by the hard sphere model. A qualitative explanation of this phenomenon is proposed.