

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ $A^2B^6$ И НАНОЛЮМИНОФОРОВ. ОБЗОР

© 2012 В. Г. Корсаков, М. М. Сычев, В. В. Бахметьев

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
Московский пр. 26, 190013 Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию: 13.04.2011 г.

**Аннотация.** Проведен анализ основных проблем синтеза эффективных нанолюминофоров на основе легированных полупроводников  $A^2B^6$ . Показано, что повышение яркости свечения фотолюминофоров с частицами нанометровых размеров возможно в результате образования поверхностных центров свечения, количество которых существенно превышает содержание объемных центров. Наибольшая эффективность излучения достигается для нанолюминофоров типа ядро/оболочка с образованием квантовой ямы на границе раздела узкозонного и широкозонного полупроводников, например, для системы  $Zn_xCd_{1-x}S/ZnS$ . Приводятся примеры синтеза нанолюминофоров различного состава золь/гель методом и их цветовые координаты. При использовании нанолюминофоров в новых системах светодиодов на квантовых точках (QD-LED) большое влияние на эффективный перенос носителей оказывает морфология полимерного композита. Оптимизация структуры межфазного слоя и применение нанокристаллов типа ядро/оболочка приведет к росту квантового выхода.

**Ключевые слова:** полупроводники  $A^2B^6$  нанолюминофоры, квантовые точки, размерные эффекты, золь/гель метод, цветовые координаты, спектры излучения.

### ВВЕДЕНИЕ. ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ СИНТЕЗА И ПРИМЕНЕНИЯ НАНОКРИСТАЛЛОВ И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ПОЛУПРОВОДНИКОВ $A^2B^6$

Наночастицы полупроводников  $A^2B^6$  (прежде всего, сульфидов и селенидов цинка и кадмия) в последние десятилетия привлекают большое внимание. Причинами этого интереса являются, как размерно-зависящие (и таким образом регулируемые фото- и электролюминесцентные свойства), так и перспективы применения в электролюминесцентных источниках света (ЭЛИС) [1, 2], в новых типах светодиодов на квантовых точках (QD-LED) [3, 4], в солнечных элементах [5, 6], фотокатализе [7], в биологии и медицине [8].

Высокая яркость свечения лучших образцов нанолюминофоров обусловлена тем, что на большой поверхности адсорбируется значительно больше активаторов, чем при распаде твердых растворов при отжиге крупных частиц. Кроме того, при изготовлении излучающих пленок концентрация люминофора в полимерном связующем может быть больше, чем для крупных частиц. Использо-

вание нанодисперсных люминофоров позволяет создавать гибкие и сверхтонкие светоизлучающие материалы вплоть до «светящейся бумаги». При этом может быть снижено возбуждающее напряжение до 5—10 В. Литературные данные показывают, что работы в области нанолюминофоров переходят из стадии лабораторных исследований к конструированию высокоэффективных устройств на их основе, причем это относится как к излучателям с предпробойной электролюминесценцией, так и к устройствам типа светодиодов [9]. Миурой [10] изготовлен электролюминесцентный излучатель на основе цинк сульфидных ультрадисперсных люминофоров. Толщина излучающего слоя составляет 1 мкм, примерно такую же толщину имеют два диэлектрических (изолирующих) слоя. Общая толщина излучателя составляет около 3 мкм, что близко к размерам тонкопленочных источников света, создаваемым по вакуумным технологиям.

Нанокристаллы полупроводников  $A^2B^6$  можно получить различными методами, включая распыление [11], со-испарение [12], золь-гель метод [13—14], пиролиз аэрозолей водных растворов комплексов цинка и кадмия с серосодержащими

лигандами [15], твердотельные реакции [16], конденсация из газовой фазы [17], химическое осаждение [18], радиолиз [19], микроволновое облучение [20—22], облучение растворов ультразвуком [23]. Во всех этих работах было найдено, что размер и свойства наночастиц зависят от конкретного метода получения и экспериментальных условий. Самофаловой [24] проведен детальный анализ преимуществ и недостатков физических и химических методов получения тонких пленок полупроводников, который показал, что более перспективными являются методы, при которых образование пленки происходит в результате химической реакции, например, золь-гель методы, ионное наслаивание, электрохимический метод и пиролиз аэрозолей.

Поэтому, несмотря на обилие методов, нанолуминофоры синтезируют, в основном, золь-гель методами, включающими различные варианты — от осаждения из водных коллоидных растворов в присутствии стабилизаторов до «обращения мицеллы». Осаждение нанокристаллов осуществляют из растворов высокочистых солей в бидистиллированной и деионизованной воде или органических растворителях.

### СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛОВ ПОЛУПРОВОДНИКОВ $A^2B^6$ ЗОЛЬ/ГЕЛЬ МЕТОДАМИ

Большая часть работ по синтезу нанокристаллических полупроводников  $A^2B^6$  относится к само-

активированным люминофорам и к внутрицентральной системе  $ZnS:Mn$ .

Нами нанолуминофоры состава  $ZnS:Mn$  были получены осаждением сульфидом натрия из водных растворов ацетатов цинка и марганца. Для предотвращения коагуляции наночастиц в раствор добавляли стабилизаторы: полифосфат натрия, тиомочевину или триэтиламин, блокирующий активные центры на поверхности наночастиц. Поскольку стабилизаторы, оставаясь в нанолуминофоре, могут оказывать отрицательное влияние на его свойства, была исследована возможность получить активированные наночастицы без стабилизаторов. В этом случае вначале осаждали частицы сульфида марганца (ПР  $\sim 10^{-36}$ ). Коллоидные частицы  $MnS$  служили центрами кристаллизации при последующем осаждении  $ZnS$  (ПР  $2.2 \cdot 10^{-22}$ ). В результате образовывались наночастицы, состоящие из ядра  $MnS$  и оболочки  $ZnS$ . Схема синтеза наночастиц «ядро  $MnS$  — оболочка  $ZnS$ » показана на рис. 1.

Полученные образцы имели структуру сфалерита и средний размер кристаллитов 1,4...1,8 нм. Зависимость яркости фотолюминесценции этих нанолуминофоров от времени выдержки геля и условий термообработки приведена на рис. 2. Вакуумный отжиг при 200 °C позволил в 2,5 раза повысить яркость люминесценции.

В спектрах фотолюминесценции (рис. 3) образцов наблюдаются два максимума: 500...520 нм,

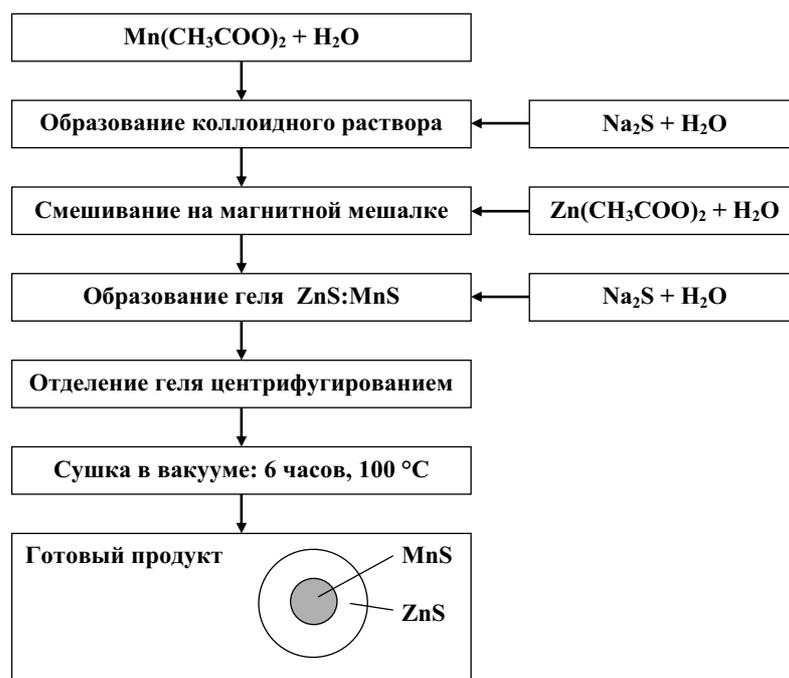
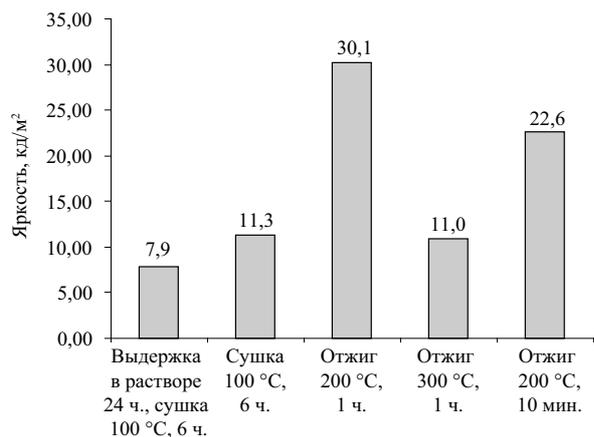


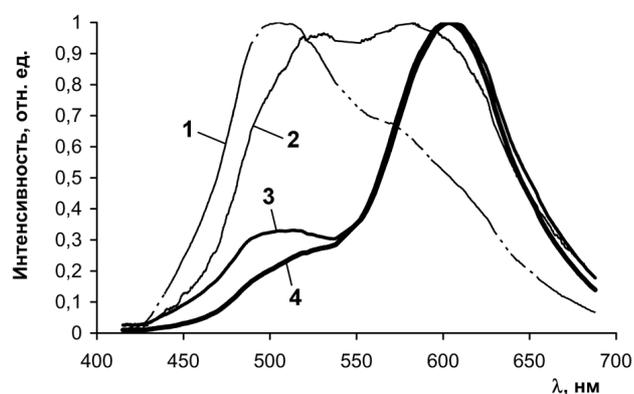
Рис. 1. Схема синтеза наночастиц  $ZnS:MnS$  со структурой ядро/оболочка



**Рис. 2.** Зависимость яркости фотолюминесценции нанолюминофоров ZnS:Mn, полученных без стабилизатора путем осаждения оболочки ZnS на коллоидные частицы MnS, от выдержки геля в растворе и от условий термообработки

соответствующий самоактивированной фотолюминесценции ZnS (преобладает у образца, осажденного с тиомочевинной), и 580...600 нм, относящийся к внутрицентровому излучению ионов марганца (более интенсивный для образцов типа ядро/оболочка).

Эти результаты показывают возможность получения эффективных нанолюминофоров осаждением из водных растворов. Однако чаще нанолюминофоры осаждают из неводных растворов, что позволяет расширить круг органических стабилизаторов. Например, люминофоры ZnS:Mn с частицами 3,6 нм [25] и [26] были осаждены сероводородом из спиртовых растворов ацетатов в присутствии стабилизаторов метакрилоксипропил-триметоксисилана полиоксиэтилена или сорбитана моноолеат



**Рис. 3.** Спектры фотолюминесценции нанолюминофоров ZnS:Mn синтезированных со стабилизатором (тиомочевинной) (1,2) и без стабилизатора (3,4) при различных условиях термообработки: 1,3 — сушка при 100 °С, 2,4 — вакуумный отжиг при 200 °С

(Твин-80). Нанокристаллы ZnS:Mn хорошего качества получили также соосаждением ацетатов цинка и активатора в метаноле [27]. В качестве стабилизатора использовали полиакриловую или метакриловую кислоты. Осадок редиспергировали в тетрагидрофуране и смешивали с ПММА.

В некоторых случаях при синтезе нанокристаллов полупроводников  $A^2B^6$ , в т. ч. сульфида цинка, используют полимерные полифосфаты. Тогда получают нанокристаллы, покрытые «толстым» (по отношению к размеру кристаллов сульфида цинка) слоем полифосфатов [28]. Для этого в исходный раствор полифосфата натрия (ПФNa) вносят растворы ацетатов Zn и Mn, осаждают раствором  $Na_2S$ , промывают водой и метанолом и сушат в вакууме.

Кроме отдельных наночастиц люминофоров получали также пленки наночастиц ZnS:Mn, содержащие 1—8 ат. % Mn [29], и нанопленки полупроводников ZnS и твердых растворов Se/Zn/S, которые осаждались из растворов металлоорганических соединений путем испарения растворителя [30] и пиролизом тиомочевинных координационных соединений [31, 32].

Для самоактивированных пленок, полученных распылением растворов тиомочевинных координационных соединений на нагретую до 350—500 °С подложку, максимум излучения наблюдается в области 510—520 нм [33]. Разложением этой широкой полосы выделены 3 элементарных составляющих с максимумами 450—480 (однократно заряженная вакансия  $V_{Zn}^{\bullet}$ ), 520 (вакансия серы  $V_S^{\bullet}$ ), 575—590 и 640—650 нм.

Хотя цинксульфидные люминофоры, активированные медью, хорошо изучены и применяются как электро- и катодолюминофоры, имеется лишь несколько работ по нанолюминофорам, допированным медью [34—36]. Введение меди как активатора в решетку наноразмерного ZnS золь-гель методом вызывает затруднения из-за предпочтительного осаждения  $Cu_2S$  по сравнению с ZnS [36]. Производство растворимости  $Cu_2S$  ( $2,5 \cdot 10^{-48}$ ) гораздо меньше, чем у ZnS ( $2,2 \cdot 10^{-22}$ ), что исключает равномерное распределение сульфида меди в ZnS при осаждении ионами  $S^{2-}$ . Тем не менее, в работе [37] были оптимизированы условия коллоидно-химического осаждения и получены нанолюминофоры ZnS:Cu,NaI с яркой фотолюминесценцией. Для предотвращения флуккуляции и дальнейшего роста частиц в раствор добавляли поливинилпирролидон (PVP). Размер кристаллитов составил около 2 нм (расчет по уравнению Дебая-Шеррера [38]), что было подтверждено методом просвечи-

**Таблица 1.** Концентрации Cu и Cl в нанокристаллах ZnS, найденные методом адсорбционной спектроскопии и химическим анализом

Концентрация хлора в решетке ZnS (в скобках — введенного при синтезе)	Концентрация меди в решетке ZnS (в скобках — введенной при синтезе)
0,0352 (0,5)	0,00055 (0,01)
0,0612 (1,0)	0,00937 (0,05)
0,1421 (2,5)	0,02300 (0,1)
0,2536 (5,0)	0,13500 (0,5)
0,5852 (10)	0,31000 (1,0)
1,2380 (20)	0,53000 (1,5)

вающей электронной микроскопии. Концентрацию  $\text{Cu}^+$  в наночастицах ZnS определяли методом атомно-адсорбционной спектроскопии, а содержание галогенид-ионов — химическим анализом.

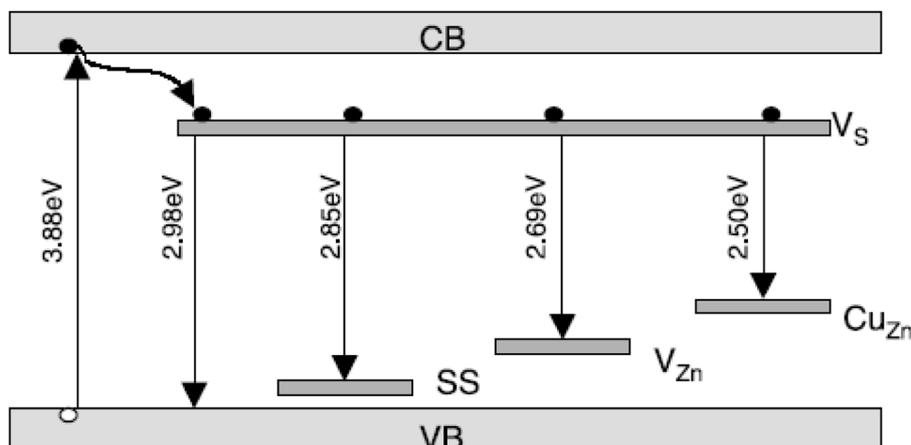
Из табл. 1 [37] видно, что содержание меди в наночастицах достигает 0,53 ат. % при равновесной растворимости меди в сульфиде цинка около 0,3 ат. %. Конечно, данные о равновесной растворимости меди недостаточно надежны. По диаграмме состояния системы ZnS —  $\text{Cu}_2\text{S}$  растворимость  $\text{Cu}_2\text{S}$  в сульфиде цинка достигает ~ 1,0 мол. % при 1100 °C и резко падает с понижением температуры. Сопряженным раствором является сульфид меди, насыщенный сульфидом цинка (до 25 мол. % при 1100 °C), который также распадается при охлаждении (уже при 700 °C остается несколько процентов ZnS в  $\text{Cu}_2\text{S}$  [39]). Медь, как акцепторная

примесь, стабилизирует кубическую модификацию ZnS при росте кристалла [39—41] и в электролюминофорах находится по крайней мере, в двух состояниях: в виде фазы  $\text{Cu}_x\text{S}$ , создающей распределенные гетеропереходы, и в виде центров свечения. Суммарное содержание  $\text{Cu}^+$  в наночастицах ZnS явно возрастает, что объясняется большой величиной и высокой реакционной способностью поверхности наноразмерных материалов.

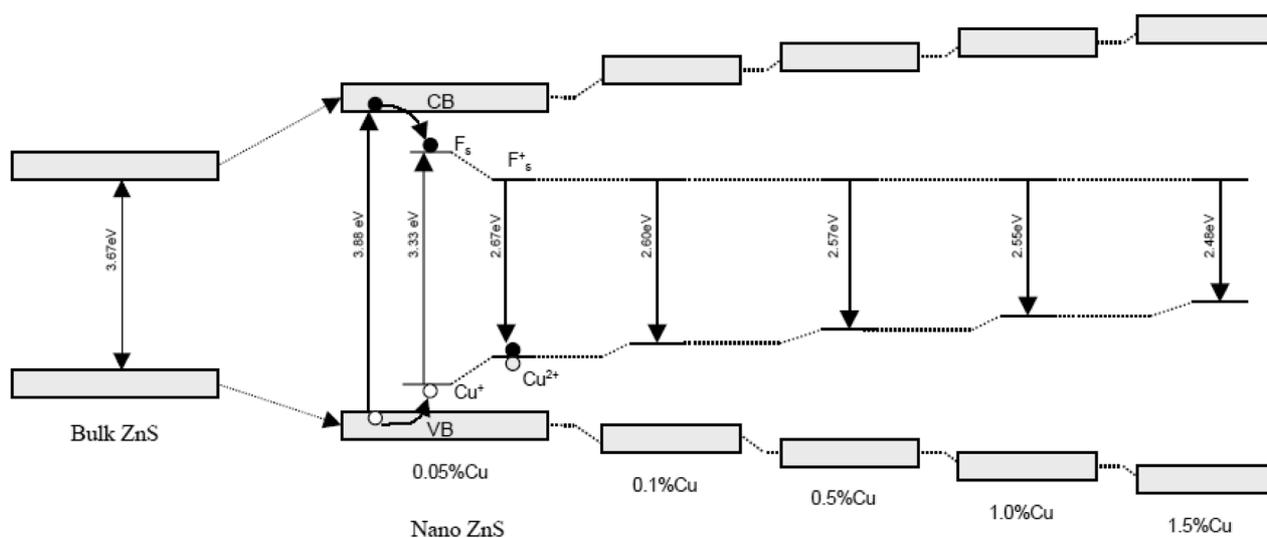
Интересно отметить, что и в электролюминофорах, полученных высокотемпературным синтезом, медь концентрируется в областях, близких к поверхности наночастиц  $\text{Cu}_2\text{S}$ , выделившихся при распаде твердых растворов. В области, локализованной на границе кристаллита, содержание меди достигает 0,61 %, монотонно снижаясь в объеме до 0,15 % [42].

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) неактивированного ZnS стехиометрического состава имеют максимум при 434 нм (который связан с вакансиями серы ( $V_S$ )) и широкую полосу при 464 нм с «хвостом», достигающем 600 нм. Асимметричность кривой указывает на сложность спектра, и его разложили (Lorentzian) на четыре группы эмиссии с пиковыми положениями в 415, 434, 464 и 495 нм. Переходы, соответствующие этим группам, показаны на рис. 4.

Интенсивность голубой эмиссии самоактивированного ZnS зависит от стехиометрического отношения  $x = [\text{Zn}^{2+}/\text{S}^{2-}]$ , причем максимум интенсивности достигается при  $x = 0,5$ , т.е. при двойном избытке серы. Отношение концентраций сульфида натрия к сульфиду цинка при осаждении влияет также на средний размер наночастиц ZnS [26]. При дефиците  $\text{S}^{2-}$  средний диаметр частиц 3,1 нм, а при избытке  $\text{S}^{2-}$  средний диаметр 4,5 нм. Необходимо



**Рис. 4.** Схема энергетических уровней возможных процессов эмиссии в неактивированных наночастицах ZnS. SS — поверхностные состояния,  $V_S$  — вакансии серы,  $V_{Zn}$  — вакансии цинка,  $\text{Cu}_{Zn}$  — неконтролируемая примесь меди



**Рис. 5.** Влияние содержания активатора (меди) на ширину запрещенной зоны и положение уровня активатора в нанолюминофорах ZnS:Cu, F

отметить, что при синтезе нанолюминофоров золь-гель методом при комнатной температуре и атмосферном давлении в присутствии стабилизаторов, как правило, получают частицы размерами не более 2—4 нм. Только после отжига при  $T = 300\text{—}450\text{ }^\circ\text{C}$  размеры частиц увеличиваются до 7—10 нм.

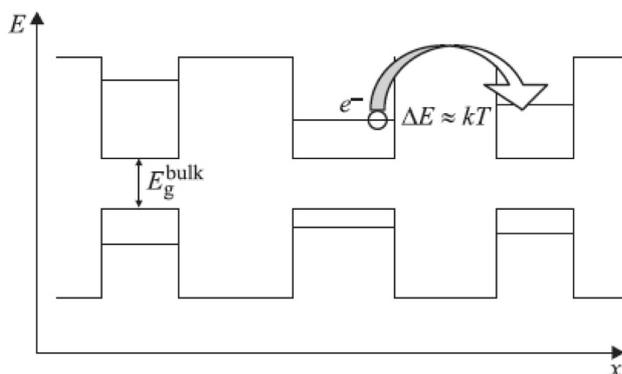
Ширина запрещенной зоны ( $E_g$ ) частиц ZnS размером  $\sim 2$  нм сфалеритной структуры при эффективной массе электрона  $\approx 0.25 m_e$  и дырки  $\approx 0.59 m_e$  составляет почти 3,88 эВ, т.е. максимум возбуждения при 3,88 eV (319 нм) является результатом перехода зона (валентная)  $\rightarrow$  зона (проводимости). Даже при широкой вариации содержания галогенидов (от фтора до иода, 0,035—1,23 ат. %), не обнаружено существенных изменений в спектрах по сравнению с неактивированным ZnS. Это показывает, что активирование наночастиц ZnS галогенами, как донорной примесью, не изменяет полосы самоактивированной эмиссии, относящейся к вакансиям  $V_S$ .

Это противоположно поведению галогенов в крупных частицах ZnS, в которых катионные вакансии ( $V_{Zn}$ ) образуются в решетке для нейтрализации заряда и вызывают эмиссию примерно при 470 нм [43]. Такая эмиссия в нанодисперсном ZnS, активированном галогенид-ионами, отсутствует, т.е. эмиссия, относящаяся к вакансиям серы, является более эффективной в наночастицах ZnS. Это anomalous поведение может быть объяснено доминированием  $V_S$  центров на поверхности наночастиц, количество которых значительно больше по сравнению с внутренними ионами допанта.

В отличие от микрокристаллов ZnS-люминофоров, введение галогенов не привело также к самоактивированной эмиссии, связанной с вакансиями цинка  $V_{Zn}$ . Однако эмиссионные характеристики нанолюминофоров изменились при активации  $Cu^+$  вследствие переноса носителей с вакансионных центров на центры активатора, как это показано на рис. 5. Введение галогена в качестве соактиватора повышает растворимость ионов  $Cu^+$  в решетке ZnS, и поэтому возрастает эффективность донорно-акцепторного типа эмиссии. При повышении уровня активирования от 0,05 до 1,5%  $Cu^+$  размеры частиц уменьшаются, а полоса в спектрах возбуждения, вызывающая синюю люминесценцию основы люминофора (ZnS), смещается от 319 нм к 306 нм, что является проявлением квантового размерного эффекта.

При увеличении содержания  $Cu^+$  голубые медные центры ( $Cu_{Zn}-Cu_i^+$ ), которые доминируют при низких концентрациях  $Cu^+$ , трансформируются в зеленые медные центры ( $Cu_{Zn}$ ), которые, как считают, расположены вблизи поверхностных областей наночастиц и могут приводить к более высокой интенсивности эмиссии наночастиц по сравнению с частицами микронных размеров.

При исследовании нанокристаллических пленок CdS, полученных методом Ленгмюра-Блоджетт [44], было обнаружено, что в локально связанных нанокластерах различного размера возможно перераспределение неравновесных носителей заряда из больших нанокластеров в меньшие (рис. 6). Это частично компенсирует уменьшение энергии опти-



**Рис. 6.** Схема транспорта носителей в локально связанных нанокластерах различных размеров.  $E_g^{\text{bulk}}$  — ширина запрещенной зоны объемного кристалла

ческих переходов, связанное с температурным смещением уровней энергии размерного квантования электронов и дырок в нанокластерах.

Свойства наночастиц и тонких пленок полупроводников  $A^2B^6$  зависят от состава исходных компонентов (прекурсоров). Например, структура и свойства твердых растворов  $CdS - ZnS$ , полученных пиролизом аэрозолей водных растворов тиомочевинных координационных соединений (ТКС) кадмия и цинка, могут содержать в качестве примесей либо галоген, либо кислород в зависимости от состава комплексов. Такие «наследственные» дефекты обуславливают кристаллическую структуру, электрические и люминесцентные свойства пленок [45]. В зависимости от типа лигандов сульфид кадмия может выделяться в модификациях вюртцита или сфалерита.

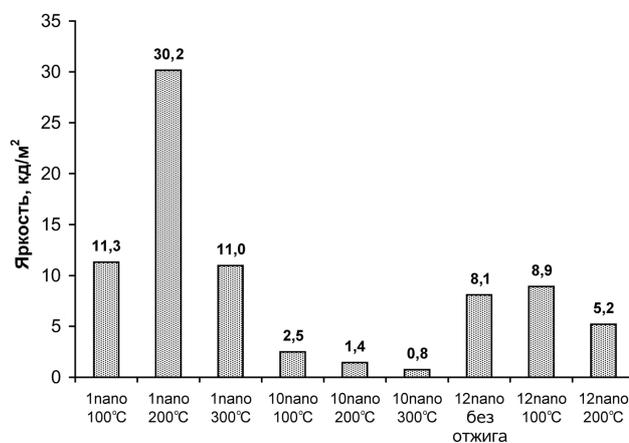
Необходимо еще раз отметить, что основное преимущество нанолуминофоров заключается в огромной поверхности, на которой может адсорбироваться активатор и создаваться центры свечения. Однако поверхность является и главным дефектом, содержащим центры тушения люминесценции. Поэтому перспективы получения нанолуминофоров с высокой яркостью связаны с применением методов химии твердых веществ для стабилизации наночастиц, при которых защищаются реакционно-способные функциональные группы на поверхности. При этом содержание стабилизатора может быть в сотни раз меньше необходимо для создания монослойного покрытия. Поскольку поверхность халькогенидных наночастиц является (с позиций физической химии твердого тела [46]) анионным комплексом, то защита может быть достигнута введением органических оснований. Этому подходу в литературе уделяется сравнитель-

но мало внимания, хотя имеются отдельные работы, в которых для защиты функциональных групп использовали глицин (аминоуксусную кислоту [47]).

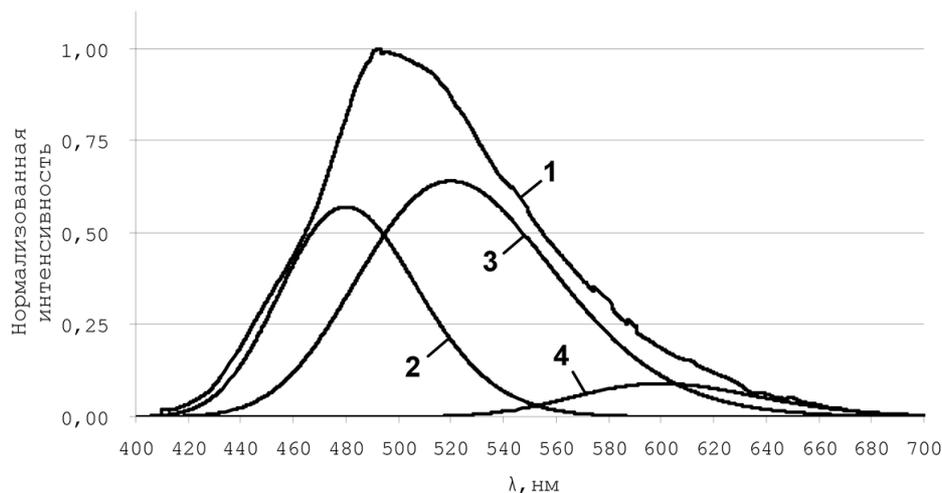
### АКТИВНЫЕ ЦЕНТРЫ ПОВЕРХНОСТИ И СТАБИЛИЗАЦИЯ ПЕРВИЧНЫХ НАНОЧАСТИЦ ЛЮМИНОФОРОВ

Высокое содержание центров тушения люминесценции на поверхности может полностью нивелировать эффект, достигнутый в результате повышения концентрации активатора в нанолуминофорах. Это необходимо учитывать при выборе стабилизаторов при осаждении наночастиц. Снижать содержание центров тушения можно путем модифицирования поверхности или создания частиц со структурой типа ядро/оболочка. При модифицировании определяющую роль играют функциональный состав и донорно-акцепторные свойства поверхности и реагентов. Например, в работе [48] рассматривается роль функциональных групп органических полимеров в межфазном слое, таких как карбоксильные группы на внутренней поверхности пористых пленок полимера.

Нами исследовано влияние состава донорно-акцепторных центров поверхности на свойства нанолуминофоров  $ZnS:Mn$ , осажденных из ацетатных растворов без диспергатора и с использованием диспергаторов, которые позволяют получить устойчивые коллоидные растворы, не разделяющиеся центрифугированием. На рис. 7 образец «1nano» — осаждение без диспергатора; «10nano» — диспергатор — полифосфат натрия; «12nano» — диспергатор — полиакрилат аммония (промышленный жидкий диспергатор марки



**Рис. 7.** Зависимость яркости фотолуминесценции нанолуминофоров от температуры вакуумного отжига и от используемого диспергатора (обозначения в тексте)



**Рис. 8.** Разложение на элементарные полосы спектров образца «12 нано», исходного и отожженного при 200 и 300 °С (одинаковые спектры): 1 — исходный спектр, 2 — полоса с максимумом 480 нм ( $V_{Zn}''$ ), 3 — полоса с максимумом 520 нм ( $V_S''$ ), 4 — полоса с максимумом 600 нм ( $Mn^{2+}$ )

«RHODOLINE DP 1120»). Образцы синтезировались с концентрацией марганца 1 мольн. %.

Среди образцов, отожженных при разных температурах, наиболее высокую яркость имеет образец, отожженный в течение 1 ч при 100 °С. Образец «12нано» при любых условиях термообработки имеет гораздо более высокую яркость, чем образцы, осажденные с полифосфатом натрия, хотя и меньшую, чем образцы, осажденные без диспергатора, с более крупными частицами.

Разложение спектров показало, что в спектрах наиболее яркого из нанолюминофоров с наноразмерными частицами «12нано» присутствует слабая «марганцевая» полоса — рис. 8. В спектре образца «10нано» она исчезает после отжига при температуре 200 °С. Это может свидетельствовать о том, что кристаллическое поле в наночастицах является слишком слабым для интенсивной люминесценции иона марганца. Альтернативой может служить механизм, связанный с тем, что наночастицы являются квантовыми системами, у которых донорные и акцепторные дискретные уровни в запрещенной зоне вырождаются, что приводит к передаче носителей между этими многочисленными уровнями без излучения в оптической области.

Полосы внутрицентрового излучения марганца видны в спектрах более крупнокристаллического образца «1нано», осажденного без диспергатора.

В любом случае, самоактивированная люминесценция наночастиц ZnS связана с вакансиями серы и цинка, что неудивительно при огромной поверхности наночастиц ZnS. Это позволяет расширить вывод работы [37]: активирование наноча-

стиц ZnS марганцем или соактивирование галогенами, как донорной примесью не изменяет полосы самоактивированной эмиссии.

Для синтезированных образцов индикаторным методом были исследованы донорно-акцепторные свойства поверхности и проведена их идентификация в соответствии с предложенной нами моделью [49]. В табл. 2 приведены яркость фотолюминесценции, относительная интенсивность полос, выделенных в спектрах, и содержание на поверхности нанокристаллов донорных и акцепторных центров. Высокие коэффициенты линейной корреляции между интенсивностью полосы 520 нм ( $V_S''$ ) и содержанием на поверхности центров с  $pK_a$  14,2 (0,93) подтверждают природу этих центров (группа Zn—OH, находящаяся рядом с вакансией серы). Суммарная интенсивность полос 480 нм ( $V_{Zn}'$ ) и 620 нм ( $V_{Zn}''$ ) коррелирует с содержанием центров с  $pK_a$  -4,4, т.е. содержание активных центров с  $pK_a$  -4,4 связано с общим содержанием вакансий цинка независимо от их заряда.

Яркость фотолюминесценции нанолюминофоров хорошо коррелирует с содержанием центров с  $pK_a$  -4,4 ( $V_{Zn}$ ) (коэффициент корреляции 0,89) и показывает обратную корреляцию с содержанием центров с  $pK_a$  14,2 ( $V_S$ ) (коэффициент корреляции -0,99). Отсюда можно было бы предположить, что для повышения яркости свечения следует увеличивать содержание серы в нанолюминофоре путем отжига в парах серы или в атмосфере сероводорода. Однако это опровергается данными по осаждению нанолюминофоров при различных стехиометрических отношениях катионов цинка и сульфид-

**Таблица 2.** Сопоставление оптических характеристик и поверхностных свойств наноломинофоров, осажденных с использованием разных диспергаторов и отожженных при разных температурах

Образец	1nano, отжиг 100 °С	1nano, отжиг 300 °С	12nano, без отжига	12nano, отжиг 200 °С	10nano, отжиг 300 °С	Корреляции ( $pK_a/R^2$ )
Диспергатор	Нет		Полиакрилат аммония		Полифосфат натрия	
Яркость, кд/м <sup>2</sup>	11,3	11,0	8,1	5,2	0,7	-4,4/0,89 14,2/-0,99 $\Sigma Q_{pK_a}$ -0,66
Относительная интенсивность полос в спектре фотолюминесценции						
480 нм: $V'_{Zn}$	0,099	0	0,445	0,445	0,055	-4,4/0,09
520 нм: $V''_S$	0,170	0,100	0,475	0,475	0,789	14,2/0,93
600 нм: Mn	0,331	0,314	0,080	0,080	0,000	
620 нм: $V''_{Zn}$	0,399	0,501	0	0	0,156	-4,4/0,42
$\Sigma$ 480+620 нм: $V_{Zn}$	0,498	0,501	0,445	0,445	0,211	-4,4/0,98
Содержание центров с различными значениями $pK_a$ , мкмоль/г						
$pK_a$ -4,4: $V_{Zn}$	7,47	8,78	5,74	6,81	0,25	
$pK_a$ -0,9	0,44	3,88	0,42	1,13	1,0	
$pK_a$ -0,3	3,75	2,66	1,64	1,3	2,9	
$pK_a$ 2,5	2,19	9,27	20,6	4,44	5,5	
$pK_a$ 5,0	8,25	2,22	6,62	2,88	5,1	
$pK_a$ 7,3		0,67	2,0	1,04	0,49	
$pK_a$ 14,2: $V_S$		5,32	9,8	16,3	31,8	
$\Sigma Q_{pK_a}$		32,8	46,82	33,9	47,04	

ионов. По этим данным наиболее яркие образцы получаются при недостатке осадителя ( $Na_2S$ ) и избытке цинка в растворе. Поэтому необходимы дополнительные исследования для установления механизмов и достижения максимальной яркости свечения наноломинофоров.

На рис. 9 показаны цветовые координаты наиболее ярких из синтезированных нами наноломинофоров. При синтезе образцов №3 и №4 без стабилизатора оболочка ZnS осаждалась на предварительно осажденные коллоидные частицы MnS. При синтезе остальных образцов цинка, активаторы и сенсбилизаторы соосаждались одновременно с сульфидом цинка. Видно, что удалось получить серию образцов с различными цветами свечения от зеленого до оранжевого, а образец №3 обладает белым цветом свечения, что важно для практического применения в источниках света.

Стабилизация наночастиц поверхностной модификацией или капсуляцией в инертной матрице необходима при любом синтезе. Развито несколько подходов для получения золь-гель методом наночастиц и пленок, содержащих стабилизированные излучающие нанокристаллы [48, 50, 51].

Часто для стабилизации поверхности выбирают либо неорганические материалы (оксид кремния или в сочетании с оксидом алюминия, диоксидом титана или циркония) или модифицированные кремнеземы, сшитые с органическими полимерами. Силаны, содержащие аминокгруппы, как компоненты кремнеземной матрицы, особенно перспективны, так как они обеспечивают необходимую механическую гибкость и способность инкорпорировать нанокристаллы.

В работах [50—53] показана роль взаимодействия на поверхности раздела наночастица/стаби-

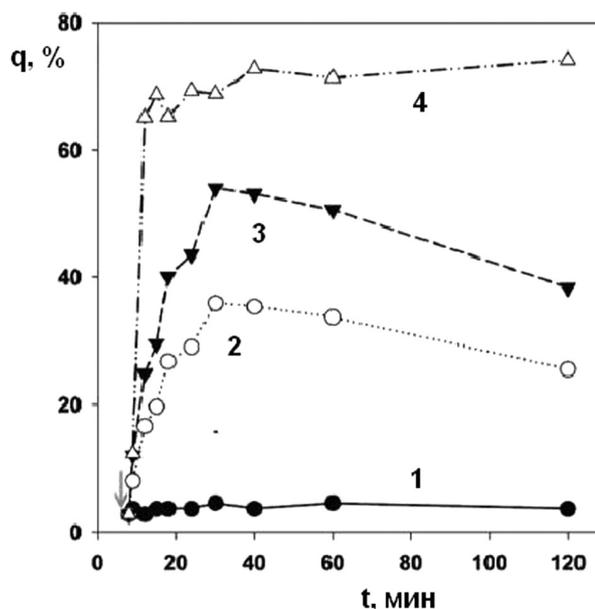


из чистого ZnS (~1—2 нм) должен иметь значительно большую ширину запрещенной зоны, чем ядро, что приводит к локализации генерируемых экситонов у ядер ZnS, активированных Mn. Полученные золь-гель методом покрытия могут быть также модифицированы полностью или частично путем взаимодействия с силанами для улучшения адгезии с полимерным связующим. При этом можно достигнуть высокого и регулируемого коэффициента преломления и низкого теплового расширения.

В работе Байе и др. [4] приводятся результаты синтеза яркого голубого люминофора со структурой ядро/оболочка на основе твердого раствора  $Cd_{1-x}Zn_xS$ . Ядра с постоянным составом и размерами были получены путем введения серы, растворенной в 1-октадечене, в смесь растворов олеата кадмия и цинка при температуре 300 °С. На эти ядра была нанесена ZnS-оболочка путем второй инъекции серы, растворенной в трибутилфосфине. Полученные нанолуинофоры показали высокий квантовый выход фотолюминесценции (до 80%) и узкую спектральную полосу ( $fwhm < 25$  нм), что связано с образованием слоя ZnS путем диффузии ионов цинка из ядер  $Cd_{1-x}Zn_xS$  в слой серы, которая наносится при второй инъекции. Рис. 11 показывает, что при нанесении оболочки путем введения растворов серы в суспензию первичных ядер квантовый выход фотолюминесценции возрастает примерно в 50 раз. Насколько сложным был проведенный синтез иллюстрируют слова авторов о том, что они впервые продемонстрировали существенное количество (3 грамма!) высокоэффективного нанолуинофора.

Таким образом, первичные частицы нанолуинофоров, полученные золь-гель методами, требуют стабилизации поверхности для снижения вероятности безизлучательных переходов. Наиболее высокие результаты по яркости и квантовому выходу получены при нанесении на сформированные ядра сульфида кадмия или твердых растворов сульфида кадмия и цинка нанослоев полупроводника с более широкой запрещенной зоной, что создает на поверхности раздела квантовую яму, исключаящую потерю носителей.

Ширину запрещенной зоны CdSeS можно изменять между уровнем энергии нанокристаллов CdSe и нанокристаллов CdS. При этом квантовая эффективность фотолюминесценции была повышена до 85% и стабильность достигнута без дополнительной процедуры нанесения покрытий. Когда эти высококачественные нанокристаллы были включены в традиционную структуру OLED, эмиссия полученного устройства имела почти



**Рис. 11.** Изменение квантового выхода фотолюминесценции ( $q$ , %) нанолуинофоров типа ядро/оболочка состава  $Cd_{1-x}Zn_xS/ZnS$  от времени синтеза ( $t$ , мин) при нанесении оболочки ZnS путем инъекции в реактор раствора серы при различных температурах: 1- без инъекции, 2—4 две инъекции раствора серы при температурах 250 (2), 280 (3) и 310 °С

идентичное положение максимума и ширину по сравнению со спектрами фотолюминесценции.

Чтобы изготовить QD-LED суспензия, содержащая 2% масс CdSeS в хлорбензоле, была смешана с раствором полимера с дырочной проводимостью (поли(9,9-диоктилфторид-со-N-(4-бутилфенил)-дифениламин)) в толуоле. Полученный раствор был нанесен на центрифуге на стеклянную подложку с проводящим слоем оксида олова/индия (ITO), с последующим осаждением 20 нм 3-(4-дифенил-4-фенил-1-5-тертбутилфенил-1,2,4-триазола и 25 нм три(8-гидроксихин-олината алюминия). После этого на пленку были окончательно нанесены 0,7 нм LiF и 20 нм Al катода.

Квантовая эффективность QD-LED составила около 0,005% при 189 мА/см<sup>2</sup>, а яркость 13 кд/м<sup>2</sup> при этой плотности тока. Такие низкие квантовые выходы электролюминесценции определяются тем, что неорганические нанокристаллы имеют весьма низкую энергию ионизации. Поэтому дырочный или экситонный перенос от органического дырочного слоя к излучающему слою нанокристаллов имеет большой энергетический барьер. Кроме того, большое влияние на эффективный перенос носителей оказывает морфология нанокристаллического полимерного композита. Если структура меж-

фазного слоя ЭЛ устройства будет оптимизирована, то, по мнению авторов, использование нанокристаллов CdSeS высокого качества приведет к росту квантового выхода.

Эти достижения технологии QD-LED будут также прогрессировать путем коллоидно-химического синтеза квантовых точек и развития новых методов изготовления тонких пленок, содержащих QD.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По приведенным литературным данным можно заключить, что одним из перспективных методов повышения характеристик фото и электролюминофоров и источников света на их основе (ЭЛИС и QD-LED) является использование нанолюминофоров. Получены нанолюминофоры с яркой фотолюминесценцией (квантовый выход до 85%) и первые образцы светодиодов на квантовых точках с квантовым выходом менее 0,01. Однако до сих пор высокая фотолюминесценция получена для нанолюминофоров, синтезированных при высоких температурах (300 °C) с использованием растворов серы и селена в токсичных растворителях. Сложные условия синтеза позволили получать образцы нанолюминофоров высокого качества только в количестве нескольких граммов.

Сравнительно низкие яркости и квантовые выходы электролюминесценции изготовленных QD-LED объясняется большим влиянием морфологии нанокристаллического полимерного композита на эффективный перенос носителей. Если структура межфазного слоя будет оптимизирована, то использование нанокристаллов CdSeS высокого качества приведет к росту квантового выхода. Это возможно при оптимизации состава и поверхностных свойств нанокристаллов на основе их химического модифицирования с контролем донорно-акцепторных свойств поверхности. Это позволяет использовать теоретические методы планирования и оптимизации состава и структуры композитов на основе разрабатываемых нами термодинамических моделей [55]. В формировании свойств функциональных полимерных нанокompозитов определяющую роль играет строение межфазных слоев, которое зависит от размеров и донорно-акцепторных свойств поверхности твердотельного компонента.

Наиболее перспективными по простоте и высокому выходу являются золь/гель методы получения первичных нанокристаллов полупроводников  $A^2B^6$  и их твердых растворов. Последующее покрытие первичных частиц нанослоями широкозонных полупроводников создает на поверхности

раздела квантовую яму, препятствующую потере носителей и позволяющее получить люминофоры с высоким квантовым выходом и яркой электролюминесценцией.

*Работа выполнена в Санкт-Петербургском государственном технологическом институте (техническом университете) при поддержке гранта МНТЦ № 3920.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Boudghene A., Hamzaoui S., Bouderbala M. et al. // Appl. Energy 1999. V. 64. P. 207.
2. Zhai Q., Li J., Lewis J. S., et al. // Thin Solid Films. 2002. V. 414. P. 105—107.
3. Yan L., Zhang J-Y., Cui Y., et al. // Applied Physics Letters. 2007. V. 91. P. 243—245.
4. Bae W. K., Nam M. K., Char K., et al. // Chem. Mater. 2008, V. 20 (16). P. 5307—5313.
5. Chandra A., Mishra M. // Energy Conver. 1985. V. 25. P. 387—390.
6. Menner R., Dimmler B., Mauch R. H., et al. // J. Cryst. Growth 1990. V. 86. P. 906—908.
7. Yitai Q., Yi S., Yi X., et al. // Mater. Res. Bull. 1995. V. 30. P. 601—604.
8. Олейников В. А., Суханова А. В., Набиев И. П. // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2. № 1—2. С. 160—173.
9. Klimov V. I. // Los Alamos Science. 2003. V. 28.
10. Miura N. // 14th International Workshop on Inorganic and Organic Electroluminescence & 2008 International Conference on the Science and Technology of Emisive Displays and Lighting. 2008.
11. Mandal S. K., Chaudhuri S., Pal A. K. // Thin Solid Films. 1992. V. 350. P. 209—211.
12. Thielsch R., Böhme T., Böttcher H. // Phys. Status Solidi. 1996. A 155. P. 157—160.
13. Bhattacharjee B., Ganguli D., Chaudhuri S., et al. // Thin Solid Films. 2002. V. 422. P. 98—102.
14. Bhattacharjee B., Ganguli D., Chaudhuri S., et al. // Mater. Chem. Phys. 2002. V. 78. P. 372—375.
15. Самофалова Т. В., Метелева Ю. В., Наумов А. В. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2007. Т. 9. № 2. С. 152—155.
16. Balaz P., Boldizarova E., Godocikova E., et al. // Mater. Lett. 2003. V. 57. P. 1585—1589.
17. Sanchez-Lopez J.C., Fernandez A. // Thin Solid Films. 1998. V. 317. P. 497—500.
18. Suyver J. F., Wuister S. F., Kelly J. J., et al. // Nano Lett. 2001. V. 8. P. 429—432.
19. Souici A. H., Keghouche N., Delaire J. A., et al. // Chem. Phys. Lett. 2006. V. 422. P. 25—26.
20. Jiang Y., Zhu Y. J. // Chem. Lett. 2004. V. 33. P. 1390—1391.
21. Zhao Y., Hong J.-M., Zhu J.-J. // J. Cryst. Growth. 2004. V. 270. P. 438—440.

22. Ni Y., Yin G., Hong J., et al. // Mater. Res. Bull. 2004. V. 39. P. 1967—1969.
23. Xu J.F., Ji W., Lin J.Y., et al. // Appl. Phys. 1998. A 66. P. 639—642.
24. Самофалова Т. В. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Воронеж, 2010. 17 с.
25. Lu S. W., Lee B. I., Wang Z. L., et al. // J. of Luminescence 2001. V. 92. P.73—78
26. Jin C., Yu J., Sun L., et al. // J. of Luminescence. 1996. V. 66—67. P. 315—318.
27. Yu H., Isobe T., Senna M. // J. Phys.Chem.Solids 1996. V. 57. № 4. P. 373—379.
28. Bol A. A. // Physical Review. 1998. V. 58. № 24. R 15997-R 16000.
29. Sohling U., Saenger D. U., Lu S., et. al. //J. of Sol-Gel Science and Technology 1998. V. 13. P. 685—689.
30. Sukhanova A., Devy J., Venteo L., et al. //Anal. Biochem. 2004. V. 324. № 1. P. 60—67.
31. Самофалова Т. В., Наумов А. В., Семенов В. Н. и др. // Вестник Воронежского государственного университета. Сер. Химия. Биология. Фармация. 2010. № 1. С. 33—39.
32. Наумов А. В., Самофалова Т. В., Семенов В. Н. и др. // Журнал неорганической химии. 2011. Т. 46. № 4. С. 666—672.
33. Ключев В. Г., Майорова Т. Л., Фам Тху Хан М. и др. // Конденсированные фазы и межфазные границы. 2009. Т. 11. № 1. С. 58—61.
34. Khosrav A. A., Kundu M., Jatwa L., et. al. // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 67. P. 2705—2706.
35. Wang M., Sun L., Fu X., et al. // Solid State Commun. 2000. V. 115. P. 493—496.
36. Sun L., Liu Ch., Liao Ch., et al. // J. Mater. Chem. 1999. V. 9. P. 1655—1657.
37. Manzoor K., Vadera S.R., Kumara N., et. al. // Materials Chemistry and Physics. 2003. V. 82. P. 718—725.
38. Вест А. Химия твердого тела. М.: Мир, 1988. Т. 1. С. 174.
39. Казанкин О. Н., Марковский Л. Я., Миронов И. А. и др. Неорганические люминофоры. Л.: Химия, 1975. 192 с.
40. Морозова Н. К., Кузнецов В. А. Сульфид цинка. Получение и оптические свойства / Под ред. М. В. Фок. М.: Наука, 1987. С. 199.
41. Phosphor handbook / Editors S. Shionoya, W. M. Yen. — CRC Press LLC, 1999. 921 p.
42. Kokin S. M., Mikov S. N., Puzov I. P. // J. App. Spec. 2001. V. 68. № 6. P. 962—966.
43. Thomas A. E., Russell G. J., Woods J. // J. Phys C. 1984. V. 17. P. 6219.
44. Багаев Е. А., Журавлев К. С., Свешникова Л. Л. // ФТП. 2006. Т 40. № 10. С. 1218—1223.
45. Самофалова Т. В., Наумов А. В., Семенов В. Н. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2010. Т. 12. № 3. С. 247—257.
46. Корсаков В. Г., Сычев М. М., Мякин С. В. Физическая химия твердого тела. СПб.: ПГУПС, 2008. 176 с.
47. Wang M., Sun L., Fu X., et al. // 2000. V. 115. P. 493—496.
48. Konishi M., Isobe T., Senna M. // J.of Luminescence. 2001. V. 93. P. 1—8.
49. Бахметьев В. В., Сычев М. М., Корсаков В. Г. // ЖПХ. 2010. Т. 83. № 11. С. 1770—1777.
50. Yang H., Szatkowski A., Bredol M. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2009. V. 51. P. 306—314.
51. Karar N., Chander H., Shivaprasad S. M. // Applied Physics Letters. 2004. V. 85. № 21. P. 5058—5060.
52. Haranath H. Chander N. Bhalla Sharma P., et al. // Applied Physics Letters. 2005. V. 86. № 20. Article ID 201904.
53. Stöber W. // J. Colloid Interface Sci. 1968. V. 26. № 5. P. 62.
54. Yang H., Santra S., Holloway P. H. // Nanosci J. Nanotechnol. 2005. V. 5. P. 1364.
55. Алексеев С. А., Сычев М. М., Цветкова М. Н. и др. // ЖПХ. 2007. Т. 80. № 11. С. 1908—1912.

*Корсаков Владимир Георгиевич* — д.х.н., профессор, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет); e-mail: vg\_korsakov@mail.ru

*Сычев Максим Максимович* — к.х.н., доцент, зав. кафедрой теоретических основ материаловедения, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет); тел.: (812) 4949397, e-mail: msychoy@yahoo.com

*Бахметьев Вадим Владимирович* — к.х.н., старший преподаватель кафедры теоретических основ материаловедения, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет); тел.: (812) 3138452, e-mail: vadim\_bakhmetyev@mail.ru

*Korsakov Vladimir G.* — grand PhD (chemistry science), professor, Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University); e-mail: vg\_korsakov@mail.ru

*Sychev Maxim M.* — PhD (chemistry science), associate professor, chief of theory of materials science chair, Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University); tel.: (812) 4949397, e-mail: msychoy@yahoo.com

*Bahmetev Vadim B.* — PhD (chemistry sciences), the senior teacher of theory of materials science chair, Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University); tel.: (812) 3138452, e-mail: vadim\_bakhmetyev@mail.ru