

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ МОНОКРИСТАЛІВ

Матвієнко Оксана Олегівна

УДК 539.216:678.747:548.5-022.532

**ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ
НАНОКОМПОЗИТНИХ ПЛІВОК НА ОСНОВІ ФОТОЧУТЛИВИХ
ПОЛІМЕРІВ ТА НАПІВПРОВІДНИКОВИХ НАНОЧАСТИНОК**

05.02.01 – матеріалознавство

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків-2021

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Інституті монокристалів НАН України.

Науковий керівник:

кандидат технічних наук,
старша наукова співробітниця
Крижановська Олександра Сергіївна,
Інститут монокристалів НАН України

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук, професор
Саввова Оксана Вікторівна
Харківський національний університет
міського господарства імені О.М. Бекетова,
професорка кафедри хімії
та інтегрованих технологій

кандидат технічних наук, професор
Авраменко В'ячеслав Леонідович,
Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»,
завідувач кафедри технології пластичних мас
і біологічно активних полімерів

Захист відбудеться «22» вересня 2021 р. о 14 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.169.01 при Інституті монокристалів НАН України, 61072, м. Харків, пр. Науки, 60.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Інституту монокристалів НАН України (м. Харків, пр. Науки, 60) та на веб-сайті інституту за посиланням: www.isc.kharkov.ua.

Автореферат розісланий «20» серпня 2021р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради,
кандидат фізико-математичних наук

М.В. Добротворська

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми обумовлена потребою у створенні нових типів емісійних матеріалів на основі напівпровідникових наночастинок (НЧ), які визначають спектрально-люмінесцентні характеристики, для використання у технології високоефективних світловипромінюючих діодів (PQDLED – Polymer-Quantum Dot Light Emitting Diodes) видимого діапазону оптичного спектру. Поширена архітектура PQDLED з емісійним шаром на основі консолідованого ансамблю напівпровідникових НЧ на інтерфейсі інжекційних шарів не дає достатнього світлового виходу люмінесценції, що обумовлено обмеженням товщини шару через струмову ефективність. Сьогодні широкого розвитку набувала технологія з використанням у якості активного шару полімер-неорганічного нанокompозиту (ПНН) на основі напівпровідникових НЧ. Такий тип матеріалу дозволяє поєднати плівкоутворюючі властивості, гнучкість, хімічну стабільність, електротранспортні властивості полімерної матриці та унікальні розмірно-залежні оптичні та люмінесцентні властивості напівпровідникових НЧ, такі як високий квантовий вихід та вузька лінія люмінесценції, малий час релаксації електронного збудження, перекриття всього видимого діапазону оптичного спектру.

Головними параметрами входження ПНН як активного шару є баланс носіїв заряду та високий зовнішній квантовий вихід люмінесценції. У даному випадку безвипромінювальний перенос енергії між НЧ та полімером є виключно важливим ефектом, який, головним чином, залежить від фазового стану ПНН. Під фазовим станом ПНН мається на увазі морфологічна структура у вигляді ізольованих включень НЧ у матрицю полімеру, або пов'язаних взаємопроникних утворень полімер-НЧ. Перехід одного стану в інший залежить від багатьох факторів. Основними з яких є термодинамічний (величина міжфазної взаємодії між полімером та НЧ), кінетичний (концентрація, температура) та технологічний (способи введення нанонаповнювача у полімерну матрицю, технологія формування). Загалом більшість полімер-НЧ композицій термодинамічно несумісні, їхні морфологічні характеристики та властивості визначаються міжфазними взаємодіями. Класичні уявлення фазової поведінки полімер-колоїдних розчинів не дозволяють спрогнозувати та пояснити хід залежності люмінесценції від концентрації та пояснити концентраційні межі тушіння фотолюмінесценції.

На момент початку досліджень на якісному рівні було показано, що підвищення світлового виходу люмінесценції шляхом збільшення концентрації НЧ у нанокompозиті не є ефективним. Максимальний світловий вихід фотолюмінесценції спостерігався при концентрації НЧ до 50 мас.%. Це обумовлено складною ієрархією фазового стану ПНН, яка до цього досліджувалась лише з позиції посилення механічних властивостей наповнених полімерних композитів. Було лише відомо, що для нанокompозиту з олігомера трифениламіна (TPD) та НЧ CdSe/ZnS з інтерфейсним модифікатором триоктилфосфіноксид (ТОРО), отриманого методом spin-coating, притаманний вертикальний фазовий розподіл з самоасоціацією НЧ у щільнопакований моношар на поверхні органічної плівки [1*]. На сьогодні такі поодинокі дані не були узагальнені, тому залишається питанням і вимагає

детальнішого дослідження закономірності механізму формування та встановлення оптимального фазового стану ПНН у двовимірному обмеженні як активного шару PQDLED структури в залежності від типу полімеру, інтерфейсного модифікатора НЧ та концентрації. Характеризація розподілу НЧ у полімерній матриці загалом представлена лише на основі суб'єктивних інтерпретацій електронно-мікроскопічних зображень, тому стає актуальним й пошук методів кількісного визначення міжфазної енергії полімер/НЧ взаємодії.

Вищевказане й визначило основні напрямки експериментальних досліджень даної дисертаційної роботи.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконувалась згідно індивідуального плану аспіранта та планів науково-дослідницьких робіт Інституту монокристалів НАН України, а саме відповідно до Державної цільової науково-технічної програми «Розроблення і освоєння мікроелектронних технологій, організація серійного випуску приладів і систем на їх основі» на 2008-2012 рр. за проектом «Створення принципово нових матеріалів, у тому числі наноматеріалів, компонентів для мікроелектроніки» (шифр «Прометей-2», 2008-2011 рр, номер держреєстрації 0108U004820).

Метою дисертаційної роботи є визначення механізму та встановлення закономірностей формування полімер-неорганічних нанокompозитних тонких плівок на основі фоточутливих полімерів та напівпровідникових наночастинок, що відповідають максимальному світловому виходу люмінесценції.

Для досягнення поставленої мети в дисертаційній роботі вирішувалися такі **основні задачі**:

- визначення та оптимізація параметрів процесу утворення ПНН плівок полівінілкарбазолу (PVK)-CdZnSeS, полідиоктилфлуорену (PFO)-CdZnSeS товщиною 80-100 нм методом spin-coating з сумісного розчину як активного шару у структурі PQDLED;
- встановлення особливостей фазового розподілу ПНН у двовимірному обмеженні в залежності від концентрації, хімічної структури полімерної матриці (PVK, PFO) та інтерфейсного модифікатора НЧ (триоктилфосфіноксид ТОРО, піридин РУ, алкілдендрон AD, ціанодендрон CD);
- оцінка параметрів міжфазної енергії полімер/НЧ взаємодії для кожного типу фазового стану досліджуваних ПНН;
- дослідження впливу фазового розподілу, взаємної концентрації компонентів, типу інтерфейсного модифікатора НЧ на світловий вихід фотолюмінесценції ПНН; визначення оптимального складу ПНН з найвищим світловим виходом люмінесценції;
- виготовлення багатошарової електролюмінісцентної структури з емітером на основі встановленого оптимального складу ПНН;
- у модельному експерименті на основі поліфеніленвінілену (МЕН-PPV) та НЧ ZnO встановити особливості фазового розподілу, оптичні, електрооптичні властивості в залежності від хімічної структури інтерфейсного модифікатора НЧ (перилену, бромфталевого ангідриду, нафтілфосфонові кислоти).

Об'єкт дослідження – процес формування полімер-неорганічних нанокompозитних тонких (80-100 нм) плівок на основі фоточутливих полімерів та напівпровідникових наночастинок.

Предмет дослідження – закономірності фазового розподілу, оптичні та електрооптичні характеристики полімер-неорганічних нанокompозитних плівок товщиною до 100 нм на основі напівпровідникових наночастинок діаметром 3-6 нм (CdZnSeS, ZnO) та фоточутливих полімерів (PVK, PFO та МЕН-PPV).

Методи дослідження. Отримання всіх досліджуваних у роботі нанокompозитних плівок відповідних товщин та планарних гетероструктур на їх основі здійснювалось методом spin-coating з розчинів. Мультишар з НЧ для діодної структури формувався на інтерфейсі дірковотранспортного шару методом Ленгмюра-Шефера (методом горизонтального ліфту). Властивості ПНН досліджувались методами: спектроскопії оптичного поглинання (вимірювання спектрів поглинання), люмінесцентної спектроскопії (вимірювання спектрів люмінесценції), атомно-силової мікроскопії (АСМ, дослідження морфології поверхні нанокompозитної плівки), просвітлюючої електронної мікроскопії (ПЕМ, дослідження розподілу НЧ в полімерній плівці), рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС, вивчення елементного складу плівок). Контактні металеві електроди наносились шляхом вакуумного напылення.

В дисертаційній роботі отримані такі **нові наукові результати**:

1. Запропоновано шляхи керування фазовим станом емісійних шарів на основі полімер-неорганічних нанокompозитів (варіювання концентрації наночастинок і підлаштування хімічної структури інтерфейсу наночастинок до структури матриці), які забезпечують однорідний розподіл наночастинок у об'ємі нанокompозитів, що дозволяє збільшити квантову ефективність фотолюмінесценції нанокompозиту.

2. Оптимізовано умови формування (склад, концентрація наночастинок) полімер-неорганічних нанокompозитів товщиною 80-100 нм, одержаних методом spin-coating, за яких реалізується максимальний квантовий вихід фотолюмінесценції ($\phi_{\text{відн.}}$): PVK-CdSeZnS/CD ($C_{\text{нч}} = 54$ об.%, $\phi_{\text{відн.}} \approx 37\%$), PFO-CdSeZnS/TOPO ($C_{\text{нч}} = 50$ об.%, $\phi_{\text{відн.}} \approx 33\%$).

3. Встановлено граничну концентрацію НЧ у нанокompозиті PVK-CdSeZnS/TOPO ($C_{\text{нч}} = 39$ об.%), яка відповідає максимальному квантовому виходу фотолюмінесценції ($\phi_{\text{відн.}} \approx 18\%$) та характеризується формуванням щільнопакованого моношару НЧ на поверхні полімерної плівки. Зі збільшенням концентрації НЧ у нанокompозиті $C_{\text{нч}} > 39$ об.% відносна міжфазна енергія взаємодії між НЧ зростає в 2,5 рази, що проявляється перегрупуванням двовимірних кластерів НЧ у трьохвимірні агрегати з тушінням люмінесценції за механізмом Декстера.

4. Встановлено відмінності механізмів самоасоціації кластерів з НЧ при вертикальному фазовому розподілі нанокompозитів PVK-CdSeZnS/TOPO та PVK-CdSeZnS/AD: для PVK-CdSeZnS/TOPO характерно формування кластерів з полімерним прошарком між НЧ у 2 нм, для PVK-CdSeZnS/AD полімерний прошарок між НЧ у кластері відсутній, що обумовлено перекриттям довгих ланцюгів інтерфейсного модифікатора з витісненням полімеру.

5. Встановлено закономірності формування фазового стану полімер-неорганічних нанокompозитів PVK-CdSeZnS, PFO-CdSeZnS трьох типів фазового розподілу в залежності від хімічної структури інтерфейсного модифікатора НЧ (ТОРО, РУ, АД, СД): латеральний (PVK-CdSeZnS/РУ, відносна міжфазна енергія взаємодії між матрицею та НЧ $\varepsilon_{np}=3-5$), вертикальний (PVK-CdSeZnS/ТОРО, PVK-CdSeZnS/АД, PFO-CdSeZnS/СД, $\varepsilon_{np}=1-2$), та однорідний (PVK-CdSeZnS/СД, PFO-CdSeZnS/ТОРО, PFO-CdSeZnS/АД $\varepsilon_{np}=2,0-5,0$).

Практичне значення роботи.

✓ Запропоновано спосіб керування фазовим станом полімерного матеріалу на основі напівпровідникових НЧ, який дозволяє методом spin-coating отримати тонкі (до 100 нм) плівки полімер-неорганічного нанокompозиту у трьох типах фазового розподілу: однорідного, латерального, вертикального. Фазовий стан нанокompозитного матеріалу задає модель ефективного транспорту електронних збуджень та носіїв заряду з подальшою рекомбінаційною люмінесценцією чи фотоіндукованим розподілом зарядів, що може бути застосовано в технології виготовлення багатошарової структури LED або сонячного елемента відповідно.

✓ Запропоновано та реалізовано спосіб формування емісійного шару на основі напівпровідникових НЧ методом Ленгмюра-Шефера та створено PQDLED структуру. Встановлено, що активний шар на основі бішарової плівки з наночастинок забезпечує максимальне значення ефективності за струмом $1,3 \text{ Кд/А}$, яскравості – $2,2 \cdot 10^3 \text{ Кд/м}^2$ (захищено Патентом на корисну модель України № 82982).

✓ Оптимізовано технологію та розроблено лабораторний технологічний регламент на виготовлення монохромного матричного світлодіодного пристрою на основі полімерного нанокompозиту з наночастинами CdZnSeS.

Особистий внесок здобувача. У дисертаційній роботі узагальнено результати досліджень, виконаних безпосередньо автором або за його визначальною роллю. Автору належить аналіз стану проблеми та вибір об'єктів дослідження, формулювання мети, завдань та основних напрямків досліджень, проведення основних експериментів, узагальнення результатів та формулювання висновків. Зокрема автором було встановлено закономірність та оптимізовано технологію формування полімер-неорганічних нанокompозитних плівок на основі напівпровідникових НЧ CdZnSeS товщиною 80-100 нм методом spin-coating [2, 10, 12]; досліджено оптичні та фотолюмінісцентні властивості полімер-неорганічних нанокompозитних плівок трьох типів фазового стану в залежності від хімічної структури полімерної матриці [1-4, 7, 10-15, 17] та інтерфейсного модифікатора НЧ [1, 6, 8, 18]; встановлено особливості фазового розподілу системи PVK-CdZnSeS/ТОРО та визначено оптимальну концентрацію НЧ, що забезпечує максимальний світловий вихід люмінесценції нанокompозиту [1-4, 11-14]; виготовлено багатошарові структури світловипромінюючих діодів з емісійним шаром на основі полімер-неорганічного нанокompозиту PFO-CdZnSeS/ТОРО, досліджено їхні електрооптичні характеристики [1, 5, 15]; запропоновано оригінальний спосіб та оптимізовано умови формування емісійного шару

світловипромінюючого діода на основі напівпровідникових наночастинок методом Ленгмюра-Шефера [5, 9].

Морфологія полімер-НЧ нанокомпозитних плівок визначена спільно з к.х.н. О.М. Вовком та П.В. Матейченко, елементний склад – к.ф.-м.н. М.В. Добротворською, оптичні та електрооптичні характеристики - д.ф.-м.н. Ю.М. Саввіним. Формування емісійного шару світловипромінюючого діода на основі напівпровідникових наночастинок методом Ленгмюра-Шефера проведено спільно з к.т.н. О.С.Крижановською.

Публікації й апробація роботи. По темі дисертації опубліковано 1 розділ у колективній монографії, 7 статей у профільних наукових виданнях, отримано 1 патент України на корисну модель.

Основні результати роботи були представлені на 3^d International Conference “Crystal Materials”, 31 May – 03 June 2010, Kharkiv, Ukraine, 11th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials “EURODIM 2010”, 12 –16 July 2010, PÉCS, Hungary; Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology, 6–10 September 2010, The Crimea, Ukraine; II Міжнародній науковій конференції “Наноструктурированные материалы-2010. Беларусь-Россия-Украина” (НАНО–2010), 19–22 октября 2010, Київ, Україна; Multifunctional nanomaterials (NanoEuroMed 2011): Materials of the Mediterranean – East-Europe meeting, 12–14 may 2011, Uzhgorod, Ukraine; V Міжнародній школі-семінарі молодих вчених «Рост Кристаллов», 3 – 7 жовтня 2011, Київ, Україна; Functional Materials: International Conference, 3-8 October 2011, Partenit, The Crimea, Ukraine; II Всеукраїнській конференції молодих вчених "Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології", 16-18 листопада 2011, Київ, Україна; Міжнародній школі-семінарі «Функциональные материалы для науки и техники (ФМНТ-2012)», 10-13 вересня 2012, Харків, Україна; E-MRS Fall Meeting, 17-21 September 2012, Poland, Warsaw; Конференции стран СНГ, 1-5 жовтня 2012, Харків, Україна; III Міжнародній науковій конференції: Наноструктурные материалы – 2012: Россия-Украина-Беларусь “НАНО-2012”, 19-22 листопада 2012, Санкт-Петербург, Росія; 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy “ICCGE-17”, 11-16 August 2013, Warsaw, Poland.

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається зі вступу, п’яти розділів, висновків і списку посилань, містить 43 рисунка, 9 таблиць, 163 посилань і має загальний обсяг 130 сторінок.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі дана загальна характеристика дисертаційної роботи, обґрунтовано актуальність напрямку досліджень, сформульовано мету і задачі, зроблено перелік основних отриманих результатів, що мають новизну і практичну цінність, відзначено особистий внесок автора, наведено відомості щодо апробації результатів роботи та публікацій, у яких висвітлено основні результати роботи.

Перший розділ є літературним оглядом, в якому розглянуто основні аспекти формування високоефективної PQDLED структури. Огляд включає формулювання

основних вимог до складових активного шару на основі нанокompозиту: полімерної матриці, напівпровідникових наночастинок, інтерфейсного модифікатора з орієнтацією на оптичні, електрооптичні властивості. Проаналізовано існуючі методи та технологічні умови формування тонких нанокompозитних плівок та багатшарових структур на їх основі. Особливу увагу приділено експериментальним даним про фазовий стан ПНН плівок з інкорпорованими наночастинами. Для кількісної характеристики фазового стану ПНН плівок розглянуто теоретичну модель полімеру, як ансамбля взаємодіючих комірок (Polymer Reference Interaction Site Model, PRISM [2*, 3*]) з акцентуванням на визначення енергії міжфазної взаємодії через морфологічну функцію радіального розподілення $g(r)$ та потенціал середньої сили $\beta W(r)$. На основі узагальнення літературних даних зроблено обґрунтування необхідності визначення умов керування фазовим станом нанокompозитного емісійного шару для одержання високоефективного електролюмінесцентного матеріалу. Сформульовано основні напрямки досліджень.

Другий розділ містить опис експериментальних методик і використаної науково-дослідної апаратури. Описана методика синтезу напівпровідникових НЧ CdZnSeS/ТОРО з люмінесценцією у 530-573 нм (квантовий вихід $\phi_{\text{вдн}} \approx 30\%$) та НЧ ZnO з інтерфейсними модифікаторами на основі перилену та нафтил фосфонової кислоти. Описані технології щодо модифікації поверхні НЧ CdZnSeS наступними інтерфейсними лігандами: піридин РУ, алкілдендрон АД, ціанодендрон CD. Описано методи та устаткування для формування тонких ПНН плівок та багатшарової світловипромінюючої структури на їх основі (метод spin-coating, метод Ленгмюра-Шефера). Наведено методики та устаткування для визначення складу зразків за допомогою рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, характеру розподілу НЧ у полімері – просвітлюючою електронною мікроскопією. Описано метод розрахунку морфологічної функції радіального розподілення НЧ у полімері як кількісної характеристики фазового стану нанокompозиту. Наведено методики та устаткування для реєстрації спектрів поглинання та люмінесценції. Розраховані товщини плівки та критичний радіус ферстерівського переносу енергії між полімером та НЧ на основі спектральних даних досліджуваних зразків.

У третьому розділі приведені результати оптимізації технології формування тонких ПНН (80-100 нм) методом spin-coating із сумісного розчину. Досліджено еволюцію фазового стану ПНН PVK-CdZnSeS/ТОРО плівок, в залежності від концентрації НЧ. Встановлено, що в діапазоні концентрацій НЧ у нанокompозиті $C_{\text{нч}} = 4 \div 39$ об.% для ПНН характерний вертикальний фазовий розподіл з ієрархією двовимірних первинних кластерів розмірами 10-20 нм (що складаються з індивідуальних НЧ, роз'єднаних полімерним прошарком у 2 нм) у протяжні області 100-200 нм та наступного формування суцільного моношару на поверхні полімерної плівки (рис.1а, б), двовимірної густини упаковки НЧ у кластері ($\rho_{\text{нч}} = 0,03$ НЧ/нм²). Концентрація CdZnSeS/ТОРО $C_{\text{нч}} > 39$ об.% спонукає до «злиття» первинних кластерів з витисненням полімерного прошарку між НЧ та формуванням трьохмірних щільноупакованих агрегатів (рис. 1в), утворених інтерфейсним контактом наночастинок ($\rho_{\text{нч}} = 0,06$ НЧ/нм²).

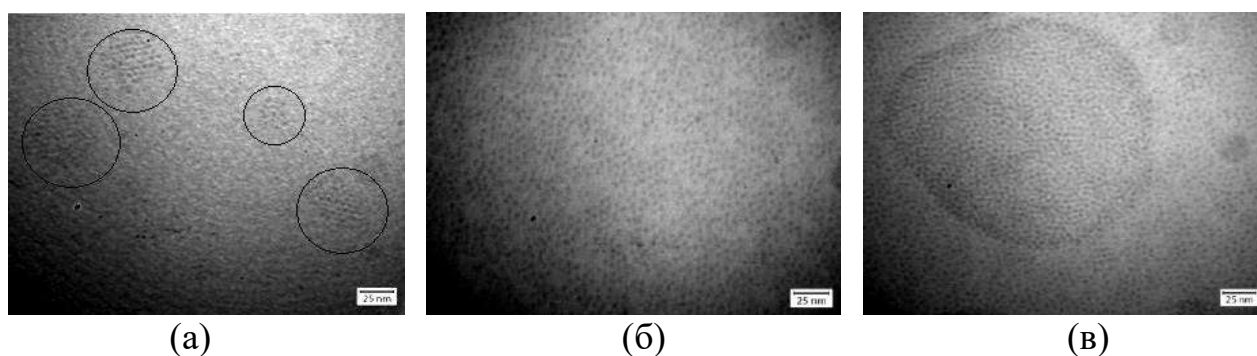


Рис.1. ПЕМ-зображення нанокompозитних плівок PVK-CdZnSeS/TOPO товщиною 80-100 нм при концентрації НЧ: (а) 4 об. %; (б) 39 об.%; (в) 46 об.%.

Висновок щодо формування шару з НЧ/ТОРО на поверхні PVK був підтверджений даними РФЕС (табл.1). До складу приповерхневої області нанокompозитної плівки (глибина аналізу 5 нм) входять Cd, Se, Zn, S у стані CdSe ($E_{\text{зв}}\text{Cd}3d_{5/2} = 405.2 \text{ eV}$, $E_{\text{зв}}\text{Se}3d = 54.2 \text{ eV}$), ZnS ($E_{\text{зв}}\text{S}2p = 162.1 \text{ eV}$), що належать НЧ, Р ($E_{\text{зв}}\text{P}2s = 190.1 \text{ eV}$) від ТОРО. Положення лінії нітрогену ($E_{\text{зв}}\text{N}1s = 400.2 \text{ eV}$) відповідає зв'язку N–C в структурі PVK.

Таблиця 1. Атомні концентрації елементів у поверхневому шарі PVK-CdZnSeS/TOPO, отримані методом РФЕС.

$C_{\text{НЧ}}$, об. %	C, ат. %	O, ат. %	Zn, ат. %	S, ат. %	Cd, ат. %	Se, ат. %	N, ат. %	P, ат. %	In, ат. %	$\text{Zn}/(\text{Zn}+\text{N})$ *100%
4	80.9	5.8	3.2	4.3	1.6	1.8	2.6	2.0	0	55
18	79.1	4.0	4.2	7.3	1.6	1.8	2.1	1.8	0	67
39	74.7	4.4	5.6	8.8	2.0	2.6	1.8	2.1	0	76
54	74.7	4.6	5.5	6.3	2.6	3.4	0.8	1.8	0	88
100	72.1	8.9	3.5	5.1	1.5	1.8	-	2.2	3.1	-

Зростання атомного відношення $\text{Zn}/(\text{Zn}+\text{N})$ зі збільшенням концентрації НЧ свідчить, що переважна кількість НЧ знаходиться у приповерхневій області плівки.

При $C_{\text{НЧ}} = 54$ об.% спостерігається критично низьке значення для N, що свідчить про відсутність полімеру на поверхні нанокompозиту. Відсутність елементів підкладки (In, Sn) визначає цілісність плівки, отриманої методом spin-coating.

Дослідження морфології полімерної плівки PVK та ПНН PVK-CdZnSeS/TOPO при концентрації наночастинок $C_{\text{НЧ}} = 18$ об.% за допомогою атомно-силової мікроскопії (рис.2.) показало, що для PVK-CdZnSeS/TOPO характерна більша шорсткість поверхні, ніж для недопованої полімерної плівки PVK. Середньоквадратична шорсткість досягає 3-5 нм, що відповідає порядку діаметру НЧ і може обумовлюватись наночастинками на поверхні плівки.

Таким чином, представлені вище результати дозволяють зробити висновок, що у нанокompозитній системі PVK-CdZnSeS/TOPO у процесі spin-coating, розчин

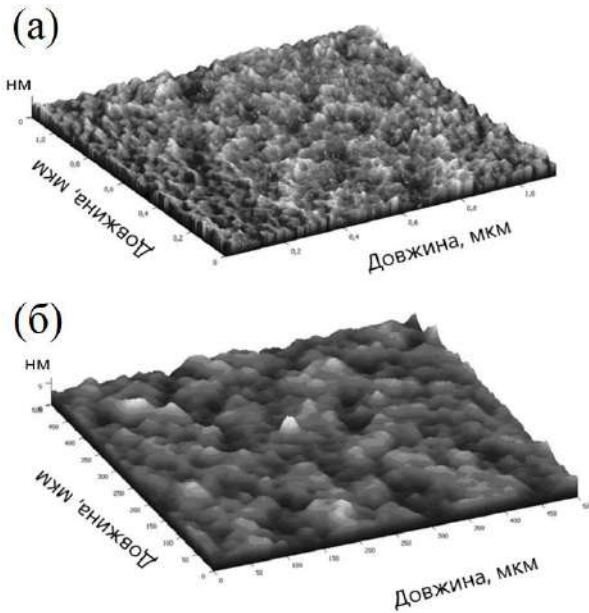


Рис.2. АСМ-зображення фрагменту поверхні плівки PVK (товщиною 80 нм) та ПНН PVK-CdZnSeS/TOPO ($C_{\text{HЧ}} = 17$ об.%, товщина 80 нм) на ІТО підкладці.

CdZnSeS/TOPO в діапазоні концентрацій НЧ $C_{\text{HЧ}} = 4 \div 39$ об.% ε_{np} становить 0,5-2, при концентрації $C_{\text{HЧ}} > 39$ об.% $\varepsilon_{\text{np}} = 0,1-0,5$. Для PFO-CdZnSeS/TOPO ($C_{\text{HЧ}} = 3,6 \div 50$ об.%) $\varepsilon_{\text{np}} = 2,0-5$. Відмінності хімічної природи головного ланцюга полімеру та інтерфейсного модифікатора НЧ задають значення міжфазної енергії взаємодії полімер/НЧ та визначають характер фазового розподілу ПНН.

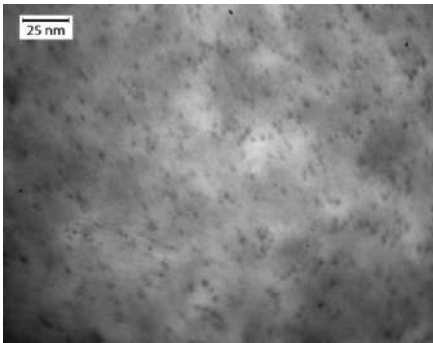


Рис.3. ПЕМ-зображення ПНН PFO-CdZnSeS/TOPO ($C_{\text{HЧ}} = 42$ об.%)

Трактування поведінки фазового розподілу ПНН PVK-CdZnSeS/TOPO та PFO-CdZnSeS/TOPO плівок добре узгоджується з оптичними дослідженнями. Для обох систем продемонстровано ефект переносу енергії фотозбудження від макромолекул матриці на НЧ за механізмом Ферстера. Процес переносу енергії у композиті проявляється тушінням інтенсивності люмінесценції матриці (PVK ($\lambda_{\text{max}}=410$ нм) або PFO ($\lambda_{\text{max}}=460$ нм)) зі зростанням інтенсивності люмінесценції НЧ ($\lambda_{\text{max}}=570$ нм) при збудженні у смузі поглинання полімеру.

Розраховано критичний радіус переносу енергії для PVK-CdZnSeS/TOPO ($R_{0,\text{PVK}} = 5,3$ нм), для PFO-CdZnSeS/TOPO ($R_{0,\text{PFO}} = 5,9$ нм). Показано, що максимальний перенос енергії збудження від матриці PVK на НЧ, як наслідок, максимальна інтенсивність люмінесценції нанокompозиту відбувається при концентрації НЧ в плівці $C_{\text{HЧ}} = 39$ об.% (рис. 5a).

полімерного напівпровідника, що змащує поверхню підкладки, утворює тонку плівку, а НЧ/ТОРО дифундують до поверхні цієї плівки.

Встановлено, що нанокompозитна плівка PFO-CdZnSeS/TOPO стійка відносно утворення кластерів та агрегатів у концентраційному діапазоні ($C_{\text{HЧ}} = 3,6 \div 50$ об.%) і характеризується однорідним розподілом НЧ у матриці PFO, рис. 3.

Просторовий розподіл НЧ у полімерній плівці насамперед обумовлений міжфазною енергією взаємодії полімер/НЧ. На основі емпіричних досліджень фазового стану PVK-CdZnSeS/TOPO та PFO-CdZnSeS/TOPO плівок у вигляді залежностей функції радіального розподілу $g(r)$ та потенціалу середньої сили $\beta W(r)$ (рис. 4.) і теоретичної інтерпретації PRISM [2*, 3*] було оцінено значення відносної міжфазної енергії взаємодії полімер/НЧ (ε_{np}). Для PVK-

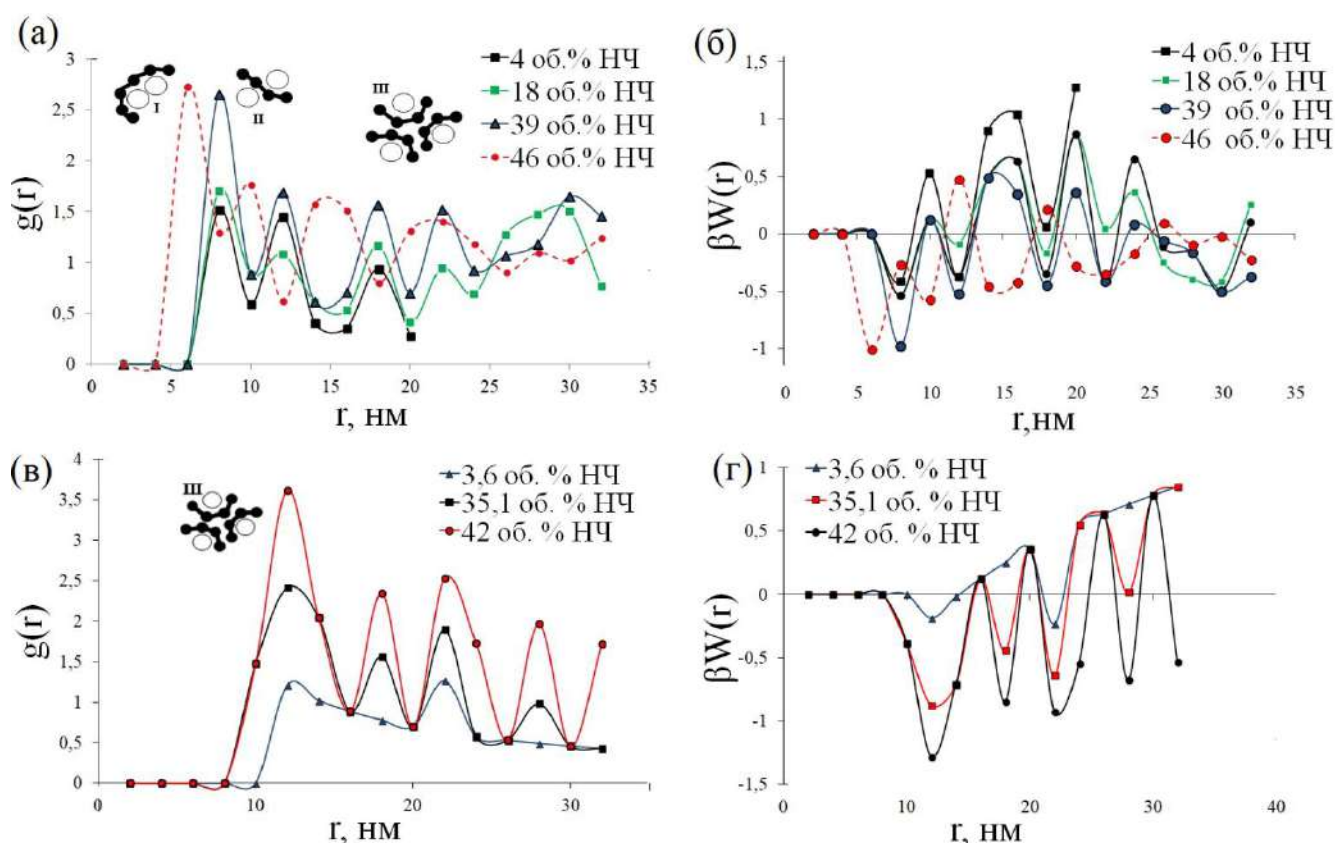


Рис. 4. Морфологічна функція радіального розподілення НЧ $g(r)$ та потенціал середньої сили $\beta W(r)$ отримані на основі ПЕМ для PVK-CdZnSeS/TOPO (а, б) та PFO-CdZnSeS/TOPO (в, г) в залежності від концентрації НЧ.

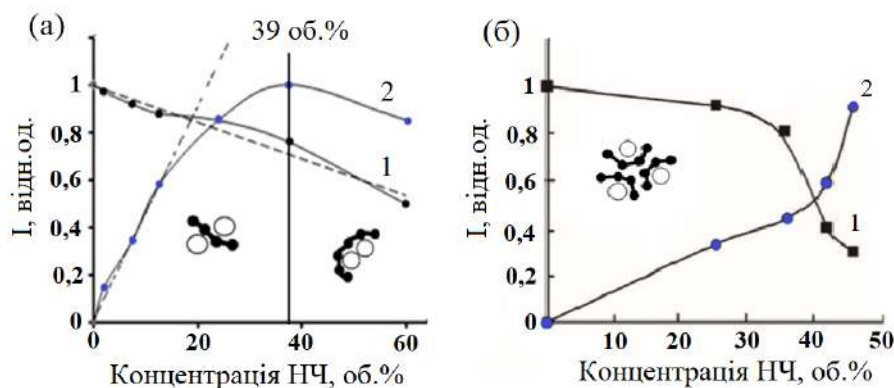


Рис.5. Концентраційна залежність PL полімерної матриці (1) та НЧ (2) для PVK-НЧ/ТОРО (а) та PFO-НЧ/ТОРО (б)

Тушіння люмінесценції обумовлено агрегатами (рис. 1в), у яких електронні збудження делокалізуються по множині НЧ з наступною безвипромінюючою деградацією енергії збудження. Зменшення концентрації незалежних акцепторів (НЧ) при збільшенні концентрації агрегатів з щільноупакованих НЧ є основною причиною тушіння люмінесценції ПНН. Для PFO-CdZnSeS/TOPO наносистеми концентраційне тушіння люмінесценції не виявлено включно до $C_{\text{нч}} = 50$ об.%. Виявлена кореляція між морфологією та люмінесцентними характеристиками нанокompозитних плівок.

У четвертому розділі розглянуто особливості фазового розподілу ПНН плівок в залежності від типу інтерфейсного модифікатора НЧ. Встановлено, що збільшення

концентрації модифікатора піридину РУ на інтерфейсі НЧ з 50 до 80 % відносно ТОРО пригнічує вертикальний фазовий розподіл НЧ у PVK матриці, фазовий стан PVK-CdZnSeS ($C_{\text{НЧ}} = 18$ об. % НЧ) еволюціонує від утворення трьохвимірних агрегатів (40-70 нм) до протяжних областей (від 200 нм) з латеральним розподілом по товщині композитної плівки (рис.6 а, б). З аналізу $g(r)$ для ПНН PVK-CdZnSeS в залежності від відносної концентрації ТОРО/РУ виявлено співіснування двох типів агломератів: первинних кластерів, які притаманні PVK-CdZnSeS/ТОРО при концентрації НЧ до 39 об.%, та більш щільноупакованих трьохвимірних агрегатів прямої інтерфейсної взаємодії НЧ/РУ–РУ/НЧ (рис.6 в) Інтерфейсний модифікатор РУ забезпечує термодинамічну спорідненість НЧ до макромолекул матриці PVK, в протилежність ТОРО. Однак короткі молекули піридину (0,7 нм) не забезпечують достатній стеричний бар'єр між НЧ для протидії силам тяжіння між НЧ. Заміщення ТОРО на РУ збільшує відносну міжфазну енергію полімер-НЧ взаємодії в 3 рази.

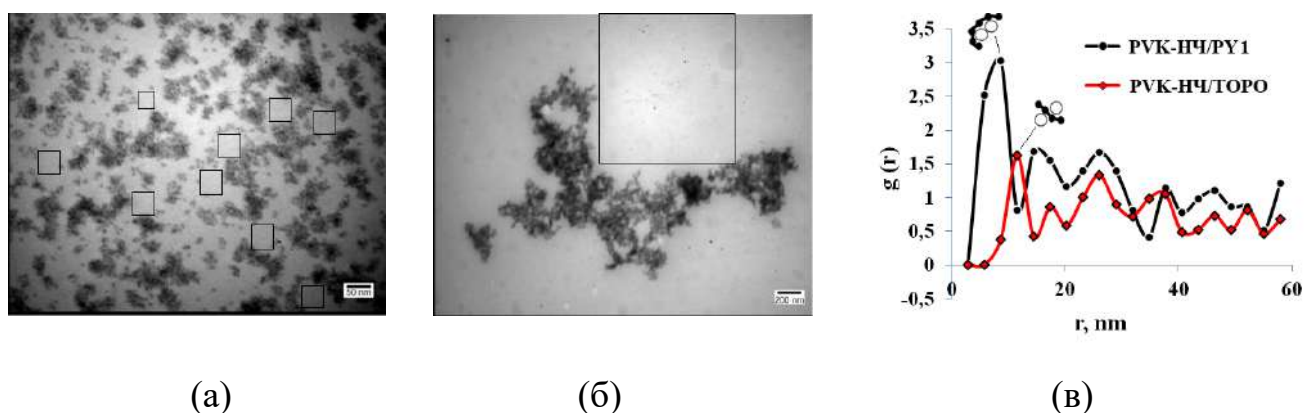


Рис. 6. ПЕМ-зображення ПНН: а) PVK-CdZnSeS/PY1 (54% РУ); б) PVK-CdZnSeS/PY3 (80% РУ) при $C_{\text{НЧ}} = 18$ об.%; в) Морфологічна функція радіального розподілення для PVK-CdZnSeS/ТОРО та PVK-CdZnSeS/PY1.

Для кількісної характеристики фазового стану з агрегованими включеннями з НЧ був використаний метод «довжини вільного простору» (free-space length, L_f [4^{*}]). У нанокompозиті PVK-CdZnSeS/РУ при $C_{\text{НЧ}} = 18$ об. % зі збільшенням концентрації інтерфейсного модифікатора РУ ступінь агрегації НЧ зростає: L_f збільшується від 45 нм (PVK-CdZnSeS/PY1) до 800 нм (PVK-CdZnSeS/PY2) та вище 1 мкм (PVK-CdZnSeS/PY3). Трактуювання фазового розподілу PVK-CdZnSeS/РУ у повному узгодженні з оптичними характеристиками - зі збільшенням концентрації РУ на поверхні НЧ спостерігається посилення ефекту тушіння люмінесценції, рис.7.

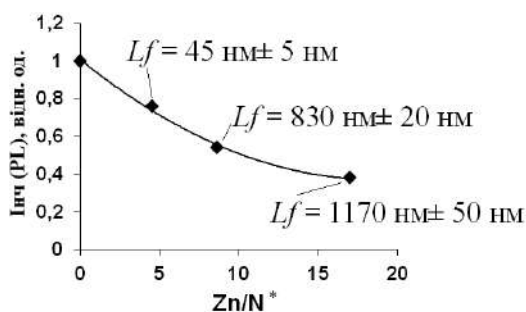


Рис. 7. Залежність відносної інтенсивності люмінесценції НЧ ($\lambda_{\text{ex}} = 348$ нм) нанокompозиту PVK-CdZnSeS/РУ-ТОРО в залежності від співвідношення РУ/ТОРО на поверхні НЧ (концентрація CdZnSeS 18 об.%;* – дані РФЕС).

З метою зменшення ε_{np} , та пригнічення сили взаємодії між НЧ у якості інтерфейсного модифікатора НЧ були обрані довголанцюгові молекули дендронів (алкілдендрон AD та ціанодендрон CD). AD та CD мають схожість за хімічною структурою, але відрізняються природою термінальних груп. Обидва мають спряжені зв'язки у ланцюгах, що забезпечує провідність заряду до НЧ, що є важливим критерієм для використання НЧ у складі ПНН активного шару. Встановлено, що для PVK-CdZnSeS/AD характерний вертикальний фазовий розподіл з формуванням бішарової структури (рис. 8 а), за аналогією з фазовим розподілом PVK-CdZnSeS/TOPO (рис. 1 а, б). Схожість обумовлена наявністю у хімічній структурі інтерфейсного модифікатора TOPO та AD аліфатичних фрагментів, що призводить до низької хімічної спорідненості НЧ до матриці PVK. На основі $g(r)$ встановлена відмінність у структурі самоасоційованих кластерів з НЧ на поверхні органічної плівки для PVK-CdZnSeS/TOPO та PVK-CdZnSeS/AD систем: для останнього між НЧ відсутній полімерний прошарок (відстань між НЧ 4,6-5,3 нм, що менше за подвійну товщину інтерфейсного модифікатора 14 нм), рис.8с. Термінальні алкільні групи модифікатора при достатньому зближенні НЧ перекриваються ланцюгами, перешкоджаючи ефективному взаємопроникненню полімерних ланцюгів в області між НЧ. У процесі плівкоутворення матриця витискує НЧ на поверхню, де вони групуються у кластери з подальшим утворенням моношару. CD-модифіковані НЧ, маючи електрон дефіцитні біфенільні одиниці, забезпечують сильний зв'язок зі збагаченими електронами карбозольними боковими ланцюгами PVK за рахунок диполь-дипольних та π - π взаємодій.

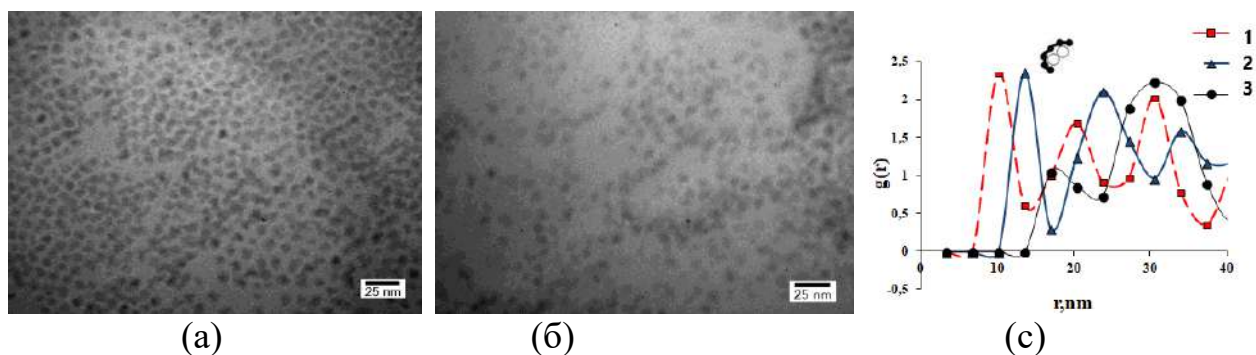


Рис.8 ПЕМ-зображення PVK-CdZnSeS/AD (а) та PVK-CdZnSeS/CD (б) при концентрації НЧ 39 об.%. Функція радіального розподілення (с) НЧ з TOPO (1), AD (2) та CD (3) інтерфейсним модифікатором у PVK матриці.

Суміщення органічних ланцюгів можна вважати як локальне збільшення концентрації інтерфейсного модифікатора, що призводить до збільшення вільної енергії системи, яка, у випадку низької хімічної спорідненості аліфатичних ланцюгів AD з PVK, компенсується за рахунок вертикального фазового розподілу.

Показано, що хімічна спорідненість між макромолекулами PVK та стабілізуючим інтерфейсним модифікатором CD (ефективна полярна π - π взаємодія між карбозольними та ціаноареновим кільцями) – вагома передумова однорідного розподілу НЧ по усьому об'єму полімерної плівки (рис.6б).

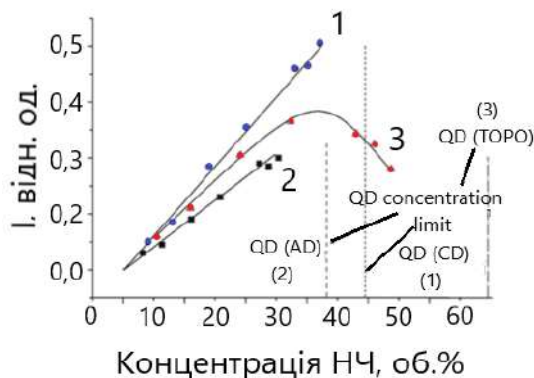


Рис. 9. Концентраційна залежність інтенсивності люмінесценції для ПНН PVK-CdZnSeS з інтерфейсним модифікатором CD (1) AD (2) TOPO (3) ($\lambda_{ex} = 348$ нм).

Встановлено, що для PVK-CdZnSeS/AD та PVK-CdZnSeS/CD у всьому досліджуваному діапазоні концентрацій $C_{HЧ} = 4 \div 54$ об.% тушіння люмінесценції відсутнє, що обумовлено стеричним бар'єром між НЧ більше 4,5 нм. За таких умов перенос енергії за механізмом Декстера неможливий. Встановлено, що квантовий вихід фотолюмінесценції – більший при однорідному розподілу НЧ у ПНН порівняно з вертикальним розподілом НЧ, табл.2. Оптимальними за складом, визначено, є нанокompозити складу PVK-CdZnSeS/CD, PFO-CdZnSeS/TOPO, PFO-CdZnSeS/AD.

Таблиця 2. Порівняльні значення світлового виходу люмінесценції композитів «полімерна матриця/НЧ CdZnSeS»

Матриця	Найвищий зареєстрований вихід люмінесценції композитів ($\phi_{відн.}$, %) та відповідна гранична концентрація ($C_{HЧ}$, об.%)			
	Тип інтерфейсного модифікатора НЧ			
	TOPO	PY	AD	CD
PVK 	$\phi_{відн.} = 18\%$ $C_{HЧ} = 39$ об.%. Вертикальний фазовий розподіл	$\phi_{відн.} = 5\%$ $C_{HЧ} = 18$ об.%. Латеральний фазовий розподіл	$\phi_{відн.} = 14\%$ $C_{HЧ} = 46$ об.%. Вертикальний фазовий розподіл	$\phi_{відн.} = 37\%$ $C_{HЧ} = 54$ об.%. Однорідний фазовий розподіл
PFO 	$\phi_{відн.} = 33\%$ $C_{HЧ} = 50$ об.%. Однорідний фазовий розподіл	- Вертикальний фазовий розподіл	$\phi_{відн.} = 26\%$ $C_{HЧ} = 50$ об.%. Однорідний фазовий розподіл	$\phi_{відн.} = 15\%$ $C_{HЧ} = 50$ об.%. Вертикальний фазовий розподіл

Досліджено особливості фазового розподілу НЧ ZnO діаметром 3,5 нм у полімерній матриці МЕН-PPV в залежності від структури інтерфейсного модифікатора. Встановлено, що НЧ ZnO модифіковані оболонкою з метанолу (Nat)

у матриці МЕН-PPV утворюють трьохвимірні агрегати з інтерфейсним НЧ-НЧ контактом. Інтерфейсний модифікатор на основі нафтилфосфонові кислоти ініціює вертикальний фазовий розподіл ПНН, з полімерним прошарком між НЧ 6 нм. Показано, що найкраща фазова сумісність спостерігається за модифікації на основі перилену. Морфологічні характеристики корелюють з оптичними та електрооптичними властивостями системи. Однорідний розподіл НЧ у композитній плівці спонукає до зменшення тушіння, часу життя люмінесценції та збільшення ефективності переносу заряду.

У п'ятому розділі встановлено технологічні параметри виготовлення електролюмінісцентних гетероструктур на основі ПНН. Фоточутливі полімери PVK і PFO мають достатньо велику відстань між енергетичними HOMO і LUMO рівнями, тому здатні забезпечити перенос енергії електрозбудження на НЧ, з подальшою емісією останніх у заданому спектральному діапазоні. Вихідний спектр електролюмінесценції ПНН складає емісія матриці і пряме електронне збудження люмінесценції НЧ, як центрів захвату і рекомбінації носіїв заряду. Виготовлено та досліджено багатошарову PQDLED-структуру

ITO/PEDOT:PSS/PFO+CdZnSeS/TOPO/Al, з використанням НЧ ($\lambda = 530$ нм, півширина смуги 15 ± 2 нм.) Для оптимізації за струмом до структури були включені дірково-транспортний на основі поліетилендіокситіюфена,

допованого полістиролсульфонатом (PEDOT:PSS), товщиною 40 нм і електронно-транспортний 2-(4-трет-бутилфеніл)-5-(4-т-біфеніліл)-1,3,4-оксодіазол (Bu-PBD), товщиною 20-30 нм шари, які зменшують відповідні потенційні бар'єри на межі ITO/ПНН і ПНН/Al (рис.10). Виявлено, що вольт-амперні

характеристики (ВАХ) мають типовий діодний (параболічний вид залежності) характер, з симетричними гілками відносно вісі електричного потенціалу, що обумовлено використанням електродних матеріалів з близькими значеннями роботи виходу. Напрямок струму суттєво не впливає на електричні властивості структури LED. Електролюмінісцентний спектр також не залежить від полярності потенціалу на електродах (рис.11). Це є свідомством механізму, за яким НЧ не приймають участі безпосередньо в транспорті носіїв заряду і виступають у ролі пасток електронів та дірок з подальшою їхньою випромінювальною рекомбінацією.

Для LED структури на основі нанокмполітного емітера ITO/PEDOT:PSS/PFO+CdZnSeS/Bu-PBD/Al за концентрації НЧ у діапазоні $15,2 \div 50$ об.% НЧ проявляється одночасна емісія полімеру ($\lambda = 440$ нм) та НЧ ($\lambda = 575$ нм) (рис. 11в). В цьому випадку зміна координат кольорності задається варіацією НЧ у матриці. Досліджено залежність параметрів електролюмінесценції від концентрації НЧ у матриці полімеру на основі ITO/PEDOT:PSS/PFO+CdSeZnS-TOPO ($\lambda = 575$ нм)/PBD/Al, табл.3.

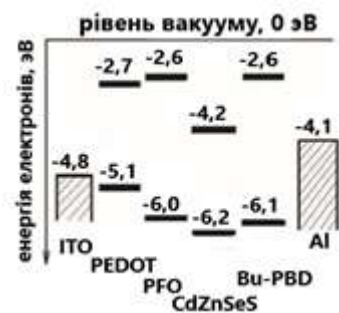


Рис. 10. Енергетична діаграма LED з емісійним шаром на основі гетероструктури CdSeZnS/PFO

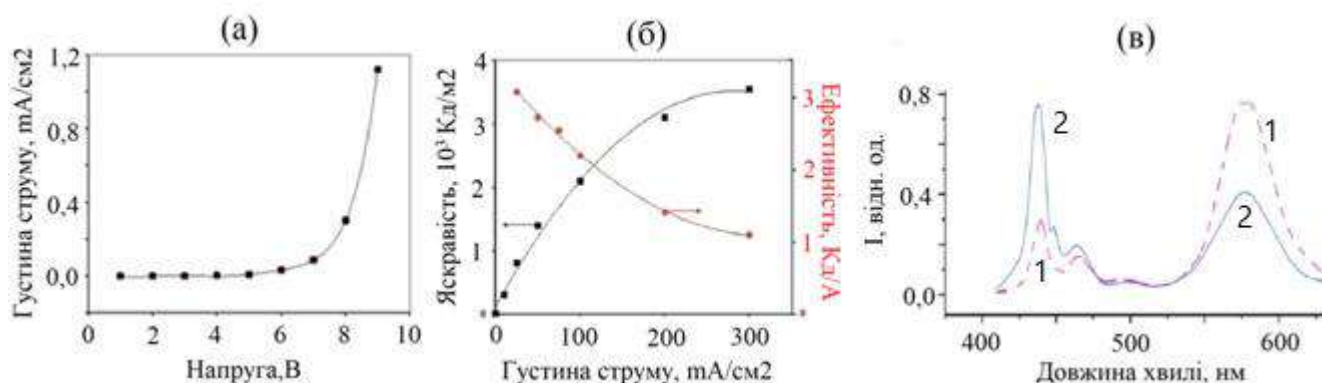


Рис. 11. Вольт-амперна характеристика (а) та залежність яскравості і ефективності за струмом ЕЛ від щільності струму (б) для структури ITO/PEDOT:PSS/PFO+НЧ/ Bu-PBD/Al (в) спектр електролюмінесценції структури ITO/PEDOT:PSS/PFO/НЧ/ Bu-PBD /Al (1) та ITO/PEDOT:PSS/PFO+НЧ/ Bu-PBD /Al (2).

Таблиця 3. Порівняльні значення електролюмінесцентних характеристик структур ITO/PEDOT:PSS/PFO+НЧ/ Bu-PBD /Al в залежності від концентрації НЧ у ПНН.

Концентрація НЧ у ПНН, об.% (положення на рис. 10)	Координати у кольоровому трикутнику	Яскравість, Кд/м²	Ефективність за струмом, Кд/А	Вихідна Напруга, В
15,2	X=0,26, Y=0,3 блакитний	$1,5 \times 10^3$	0,8	11
35,1	X=0,28, Y=0,24 фіолетовий	$1,3 \times 10^3$	0,7	10
50	X=0,43, Y=0,45 помаранчевий	910	0,7	10

Встановлено, що мінімальний електричний потенціал, для якого зафіксовано прояв електролюмінесценції становить 10 В. Визначено, що при щільності струму біля 100 мА/см² (при напрузі на електродах 11 В) середній термін життя LED без інкапсуляції становить 50 хв.

Запропоновано і досліджено спосіб формування емітера на основі надтонкого шару CdZnSeS/TOPO, розміщеного на інтерфейсі дірково- та електронтранспортного шарів за технологією Ленгмюра-Шефера. Оптимізовано значення концентрації вихідного розчину НЧ (3,8-4,0 мг/мл), що забезпечила формування однорідного бішару. Встановлено, що використання моношару НЧ та трьох і більше шарів не доцільно через неоднорідність утворюваної плівки. Оптимізована за складом світловипромінююча структура з загальною архітектурою ITO/PEDOT:PSS/PFO/CdZnSeS/Bu-PBD/Al характеризується наступними показниками: яскравість $2,2 \cdot 10^3$ Кд/м², ефективність по струму 1,3 Кд/А при

напрузі на електродах 10 В, сумарна площа двох комірок $0,12 \text{ см}^2$, координати кольорності $X = 0,44$, $Y = 0,52$.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі встановлено закономірності фазового розподілу полімер-неорганічних нанокомпозитних плівок на основі полімерів PVK, PFO та напівпровідникових наночастинок CdZnSeS в залежності від концентрації та типу інтерфейсного модифікатора НЧ. Встановлено вплив фазового стану нанокомпозиту на світловий вихід люмінесценції. Отримано наступні наукові й практичні результати:

1. Встановлено умови отримання методом spin-coating (концентраційний діапазон НЧ, комбінація складу полімер/інтерфейсний модифікатор) нанокомпозитних плівок (80-100 нм) PVK-CdZnSeS у трьох станах фазового розподілу: вертикальний (PVK-CdZnSeS/TOPO, PVK-CdZnSeS/AD), латеральний (PVK-CdZnSeS/PY), однорідним (PVK-CdZnSeS/CD); нанокомпозитних плівок PFO-CdZnSeS/TOPO з однорідним розподілом.

2. Виявлено, що в нанокомпозиті PVK-CdZnSeS/TOPO в діапазоні концентрації НЧ $4 \div 39$ об.% відбувається самоорганізація НЧ у двовимірні кластери розмірами від 10 до 20 нм з полімерним прошарком між НЧ 2 нм, що локалізуються в приповерхневій області полімерної матриці. При концентрації НЧ вище 39 об.% спостерігається утворення трьохвимірних агрегатів з витисненням полімерного прошарку між НЧ. На основі експериментальних розрахунків морфологічної функції радіального розподілення та потенціалу середньої сили визначено, що для PVK-CdZnSeS/TOPO зі збільшенням концентрації НЧ з 4 до 39 об.% енергія взаємодії між НЧ зростає від 0,4 кВТ до 1 кВТ, та наносистема переходить із фазового стану з відносною енергією взаємодії між матрицею та НЧ $\epsilon_{np} = 1-2$ (формування двовимірних кластерів) до фазового стану з $\epsilon_{np} = 0,1-1$ (утворення трьохвимірних агрегатів).

3. Досліджено ефект переносу енергії фотозбудження від матриці до НЧ, розраховано критичний радіус ефективного переносу енергії за механізмом Ферстера (R_0) для PVK-CdZnSeS/TOPO (5,3 нм) та PFO-CdZnSeS/TOPO (5,9 нм). Показано, що концентраційна залежність відносної інтенсивності люмінесценції для PVK-CdZnSeS/TOPO в діапазоні концентрацій 4-39 об.% лінійно зростає. Визначена оптимальна концентрація НЧ (39 об.%), яка відповідає максимальній інтенсивності люмінесценції та характеризується формуванням щільнопакованого моношару наночастинок на поверхні полімерної матриці. При концентрації вище 39 об.% відбувається делокалізація електронного збудження на агрегати НЧ з наступним переносом енергії за механізмом Декстера, що призводить до тушіння люмінесценції.

4. Для нанокомпозиту PFO-CdZnSeS/TOPO лінійне зростання інтенсивності люмінесценції відбувається в усьому досліджуваному інтервалі концентрацій (до 50 об. %), що обумовлене рівномірним розподілом НЧ у нанокомпозиті за рахунок сильної міжмолекулярної взаємодії полімер-НЧ, $\epsilon_{np} = 2,0-5,0$.

5. Встановлено залежність фазового стану нанокомпозиту PVK-CdSeZnS від складу комбінованого інтерфейсного модифікатора TOPO/PY. Еволюція фазового стану від вертикального (утворення двовимірних кластерів при концентрації TOPO

100%) до латерального (протяжних ниткоподібних агрегатів довжиною від 200 нм до 1 мкм при концентрації РУ 50-80%) обумовлена збільшенням відносної енергії міжфазної взаємодії між НЧ у 3 рази. Збільшення концентрації РУ у складі комбінованого інтерфейсного модифікатора призводить до тушіння люмінесценції за рахунок переносу збудження в агрегаті за механізмом Декстера. Протяжні ниткоподібні агрегати, притаманні нанокompозиту PVK-CdSeZnS/PY, задовольняють умову неперервності неорганічної фази, забезпечуючи достатню довжину екситонної дифузії, що є перспективним у технологіях виготовлення структур сонячних елементів.

6. Показано, що використання довголанцюгових інтерфейсних модифікаторів AD та CD у нанокompозиті PVK-CdSeZnS дозволяє розширити концентраційний люмінесцентний діапазон, порівняно з ТОРО. Встановлено, що нанокompозиту PVK-CdSeZnS/AD в досліджуваному концентраційному інтервалі $4 \div 54$ об.% притаманний вертикальний фазовий розподіл наночастинок з $\epsilon_{np} = 1-2$, за яким відбувається утворення двовимірних агрегатів шляхом перекриття молекул модифікатора. У нанокompозиті PVK-CdSeZnS/CD спостерігається однорідний розподіл наночастинок ($\epsilon_{np} = 2,0-5,0$). Зростання інтенсивності люмінесценції в системах PVK-CdSeZnS/AD та PVK-CdSeZnS/CD спостерігається до концентрацій 46 і 54 об.% відповідно.

7. Досліджено вплив типу інтерфейсного модифікатора на фазовий стан МЕН-PPV-ZnO плівок: однорідний фазовий розподіл (ZnO/перилен, латеральний – ZnO/бромфталевий ангідрид та ZnO/нафтілфосфонова кислота. Показано, що використання даних модифікаторів призводить до зниження часу гасіння люмінесценції та збільшенню ефективності переносу заряду, що перспективно для структур сонячних елементів.

8. Визначено фізико-хімічні умови формування однорідної щільнопакованої бішарової плівки на основі НЧ. Адаптовано метод Ленгмюра-Шефера до переносу тонких плівок НЧ з поверхні водної субфази на тонкий шар PFO для одержання активного матеріалу світловипромінюючого діоду.

9. Одержані експериментальні зразки світловипромінюючих структур з емітером на основі полімер-неорганічного нанокompозиту ITO/PEDOT:PSS/PFO+CdSeZnS/Bu-PBD/Al, які демонструють яскравість $1,5 \cdot 10^3$ Кд/м², ефективність 0,8 Кд/А при напрузі 11 В. Визначено, що при густині струму 100 мА/см² середній час дії приладу без інкапсуляції складає 40-50 хв.

Основні наукові результати дисертації опубліковані в наступних роботах:

1. Саввин Ю.Н. Полимерные нанокompозитные пленки: получение, структура и применение в QD-LED устройствах / Ю.Н. Саввин, **О.О. Матвиенко** // Кристаллические материалы для оптики и электроники / Коллективная монография [под ред. акад. В.М. Пузикова]. Харьков: НТК «Институт монокристаллов», 2012. – С. 68-125. (ISBN 978-966-02-6636-0).

2. Optical properties of thin hybrid films on the base of poly (n-vinylcarbazole) and «core-shell» quantum dots CdSe/ZnS / **О.О. Tygai**, Yu.N. Savin, A.S. Kryzhanovska, O.M. Vovk // The Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron

Techniques (Poverkhnost'. Rentgenovskie, Sinkhrotronnye i Neitronnye Issledovaniya). – 2011. – №12. – P. 1–5.

3. Morphology and luminescence properties of nanocomposites films on the base of poly(n-vinylcarbazole) and semiconductor nanocrystals CdSe/ZnS / **O.O. Matvienko**, Yu.N. Savin, O.S. Kryzhanovska, O.M. Vovk, M.V. Dobrotvorska // Functional Materials. –2011. – №18(4). – P. 452–456.

4. **Matvienko O.O.** Self-organizing of a nanosystem based on the polyvinylcarbazol (PVC) and semiconductor CdSe/ZnS nanocrystals in double-layer structure in the course phase separation at a spin-coating / **O.O. Matvienko**, Yu.N. Savin, O.S. Kryzhanovska // Metallofizika I Noveishie Tekhnologii. – 2011. – №33. – P. 65–74.

5. Hybrid bulk and planar heterojunctions with electroluminescent quantum dots CdZnSeS and poly(dioctylfluorene) / O.O. Matvienko, O.S. Kryzhanovska, Yu.N. Savin, O.M. Vovk, N.V. Pogorelova, V.V. Vashchenko // Functional Materials. –2012. – №19 (4) – P. 533–538.

6. Influence of ZnO nanocrystals surface modification on structure and photovoltaic properties of MEH-PPV/nc-ZnO nanocomposite films / N.V. Babayevskaya, Yu.N. Savin, **O.O. Matvienko**, V.V. Varchenko, A.P. Kryshthal, M.F. Prodanov, Yu.A. Gurkalenko, V.V. Vashchenko, V.P. Seminozhenko // Functional Materials. –2013. – №20 – P. 438–444.

7. Dispersion and aggregation of quantum dots in polymer-inorganic hybrid films / **O.O. Matvienko**, Yu.N. Savin, A.S. Kryzhanovska, O.M. Vovk, M.V. Dobrotvorska, N.V. Pogorelova, V.V. Vashchenko // Thin Solid Films. – 2013. – №537 – P. 226-230.

8. Impact of dendritic interface modifiers on phase behavior of polyvinylcarbazol-CdSe/ZnS nanocomposite films/ **O.O. Matvienko**, M.F. Prodanov, N.Yu. Gorobets, V.V. Vashchenko, O.M. Vovk, N.V. Babayevskaya, Yu.N. Savin // Colloid and Polymer Science. –2014. – №292 – P. 707–713.

9. Патент на корисну модель № 82982 Україна, МПК 2013.01, H01L 33/00. Спосіб виготовлення світловипромінюючого діода на основі нанокompозитної полімер-неорганічної планарної гетероструктури / **Матвієнко О.О.**, Саввін Ю.Н., Крижановська О.С., Погорєлова Н.В., Ващенко В.В., Семіноженко В.П.; власник Інститут монокристалів НАН України. – заявл. у 201301629 від 11.02.2013; опубл. 27.08.2013, Бюл. №16.

10. Hybrid polymer-inorganic films on the basic of poly(N- vinylcarbazole) and quantum dots CdSe/ZnS as an emitting layers in LEDs. Preparation, optical and electroluminescent properties / **O.O. Tugai**, Yu.N. Savin, O.S. Kryzhanovska, V.V. Vashchenko, N.V. Pogorelova // 3^d International Conference “Crystal Materials”, 31 May – 03 June 2010: book of abstracts.– Ukraine, Kharkiv.– P. 79.

11. The optical and electroluminescent properties of hybrid films on the base of poly(N-vinylcarbazole) versus quantum dot CdSe/ZnS concentration / Yu.N. Savin, **O.O. Tugai**, O.S. Kryzhanovska, V.V. Vashchenko, N.V. Pogorelova // 11th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials (EURODIM 2010), 12–16 July 2010: book of abstracts.– Pécs, Hungary.– P.B123.

12. Nanostructured organic-inorganic composites incorporating quantum dots CdSe/ZnS. Preparation, optical and electroluminescent properties / Yu.N. Savin,

O.O. Tugai, O.S. Kryzhanovska, V.V. Vashchenko, N.V. Pogorelova // Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and Nanobiothechnology, 6-10 September 2010: book of abstracts.– Beregove, Crimea.– P. B123.

13. Органо-неорганические тонкопленочные композиты на основе квантовых точек CdSe/ZnS, инкорпорированные в полимерную матрицу ПВК. Оптические и электролюминесцентные свойства / **О.О. Тугай**, Ю.Н. Саввин, А.С. Крыжановская, В.В. Ващенко, Н.В. Погорелова // II Международная научная конференция “Наноструктурированные материалы-2010. Беларусь-Россия-Украина” (НАНО-2010), 19–22 октября 2010: тезисы докладов. – Украина, Киев.– С. 201.

14. Structure and spectral properties of polymer (PVK)- nanocrystal (CdSe/ZnS) composite films / **O.O. Matvienko**, Yu.N. Savin, O.S. Kryzhanovska, O.M. Vovk // Mediterranean-East Europe meeting (NanoEuroMed 2011), 16-18 November 2011: book of abstracts.– Uzhhorod, Ukraine.– P. 134.

15. The spatial organization of CdSe/ZnS core-shell nanoparticles in polymer-inorganic nanocomposites / **O.O. Matvienko**, Yu.N. Savin, O.S. Kryzhanovska, O.M. Vovk, M.V. Dobrotvorska // The European Materials Research Society Fall Meeting (E-MRS-2012), 17-21 September 2012: book of abstracts.– Warsaw, Poland.– P. H3P17.

16. Наногибридные материалы с квантовыми точками CdSe/ZnS как активный слой в структуре электролюминесцентного диода / **О.О. Матвиенко**, Ю.Н. Саввин, А.С. Крыжановская, О.М. Вовк // III Международная научная конференция “Наноструктурированные материалы-2012. Россия-Украина-Беларусь” (НАНО-2012), 19–22 ноября 2012: тезисы докладов. – Санкт-Петербург, Россия.– С. 346.

17. Эволюция фазового состояния нанокомпозитных пленок на основе Поливинилкарбазола (ПВК) и нанокристаллов CdZnSeS в зависимости от типа лигандной оболочки / **Матвиенко О.О.**, Ю.Н. Саввин, О.М. Вовк, М.В. Добротворская, М.Ф. Проданов, В.В. Ващенко // Конференция стран СНГ по росту кристаллов, 1-5 октября 2012: тезисы докладов. – Харьков, Украина.– С. 220.

18. The phase state of polymer nanocomposite versus the surface modification of quantum dots / **O.O. Matvienko**, Yu.N. Savin, M.F. Prodanov, V.V. Vashchenko, O.M. Vovk, M.V. Dobrotvorska // 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-17), 11-16 August 2013: Book of Abstracts.– Warsaw, Poland. P. 250.

Перелік цитованої літератури

1* Large-Area Ordered Quantum-Dot Monolayers via Phase Separation During Spin-Casting / S. Coe-Sullivan, J. Steckel, W. Woo, et al. // *Adv.Funct.Mater.* – 2005. – V. 15. – P. 1117-1124

2* Structure, surface excess and effective interaction in polymer nanocomposites melts and concentrated solutions / J. Hooper, K. Schweizer, et al. // *J. Chem. Phys.* – 2004. – V. 121. – N14.– P. 6986-6997.

3* Nanoparticle Dispersion and Aggregation in Polymer Nanocomposites: Insights from Molecular Dynamics Simulation / J. Liu, Y.Gao, D. Cao, et al. // *Langmuir.* – 2011. – V. 27. – P. 7926-7933.

4* A quantitative method for measuring nanocomposite dispersion / H. Khare, D. Burris // *Polymer* – 2010. – V. 51. – P. 719-729.

АНОТАЦІЯ

Матвієнко О.О. Закономірності формування та властивості нанокompозитних плівок на основі фоточутливих полімерів та напівпровідникових наночастинок. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.02.01. – «Матеріалознавство». – Інститут монокристалів НАН України, Харків, 2021.

Дисертація присвячена розробці технології отримання нових емісійних матеріалів для структур світловипромінюючих діодів – полімер-неорганічних нанокompозитів на основі наночастинок CdSeZnS та фоточутливих полімерів (PVK, PFO). В залежності від енергії міжфазної взаємодії полімер/НЧ, яка варіювалась спорідненістю хімічних структур полімерної матриці і інтерфейсного модифікатора НЧ отримано плівки з трьома типами фазового розподілу: вертикальним (PVK-CdSeZnS/TOPO, PVK-CdSeZnS/AD, PFO-CdSeZnS/CD), латеральним (PVK-CdSeZnS/PY), однорідним (PVK-CdSeZnS/CD, PFO-CdSeZnS/TOPO, PFO-CdSeZnS/AD). Проведена порівняльна характеристика нанокompозитів у площині фазовий стан/світловий вихід люмінесценції. Встановлено, що максимальний світловий вихід характерний для нанокompозиту з однорідним фазовим розподілом. Оптимізовано склад та концентрацію полімер-неорганічних нанокompозитів товщиною 80-100 нм, отриманих методом spin-coating, з максимальним світловим виходом люмінесценції ($\varphi_{\text{відн.}} \approx 35\%$): PVK-CdSeZnS/CD ($C_{\text{нч}} = 54$ об.%), PFO-CdSeZnS/TOPO ($C_{\text{нч}} = 50$ об.%).

Одержано оптимізовану нанокompозитну світловипромінюючу діодну структуру ITO/PEDOT:PSS/PFO+CdSeZnS-TOPO/Bu-PBD/Al (яскравість $1,5 \cdot 10^3$ Кд/м², ефективність 0,8 Кд/А при напрузі 11 В).

Ключові слова: полімер-неорганічний нанокompозит, плівка, напівпровідникові наночастинок, інтерфейсний модифікатор, світловипромінюючий діод, фазовий стан, вихід люмінесценції, спін-коатінг.

АННОТАЦИЯ

Матвиенко О.О. Закономерности формирования и свойства нанокompозитных пленок на основе фоточувствительных полимеров и полупроводниковых наночастиц. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.02.01 – материаловедение. – Институт монокристаллов НАН Украины, Харьков, 2021.

Диссертация посвящена разработке технологии получения полимер-неорганических нанокompозитных пленок с максимальным световым выходом для применения в структуре светоизлучающих диодов в качестве эмиссионного материала.

Обнаружено отличия фазового распределения наночастиц CdZnSeS/TOPO в двух полимерных пленках толщиной 80-100 нм. Установлено, что для

нанокompозита PVK-CdSeZnS/TOPO в диапазоне концентраций $C_{\text{нч}} = 4 \div 39$ об.% происходит самоорганизация НЧ в двумерные кластеры размерами от 10 до 20 нм с полимерной прослойкой между НЧ 2 нм, расположенные в приповерхностном слое полимерной пленки. Установлено значение оптимальной концентрации наночастиц $C_{\text{нч}} = 39$ об.%, которое соответствует максимальному выходу фотолюминесценции и формированию плотноупакованного монослоя наночастиц на интерфейсе полимерной пленки. При концентрации НЧ выше $C_{\text{нч}} > 39$ об.% наблюдается формирование трехмерных плотноупакованных агрегатов НЧ с вытиснением полимерной прослойки из области между НЧ.

В диапазоне концентраций $C_{\text{нч}} = 3,6 \div 50$ об.% для PFO-CdSeZnS/TOPO тушение люминесценции не обнаружено, что обусловлено однородным распределением наночастиц в матрице. На основе экспериментально рассчитанных морфологических функций радиального распределения и потенциала средней силы дана оценка относительной межфазной энергии взаимодействия НЧ-полимер: для PVK-CdSeZnS/TOPO $\varepsilon_{\text{нр}}=1-2$ ($C_{\text{нч}} = 4 \div 39$ об.% НЧ), $\varepsilon_{\text{нр}}=0,1-1$ ($C_{\text{нч}} > 39$ об.%) для PFO-CdSeZnS/TOPO $\varepsilon_{\text{нр}}=5-8$ ($C_{\text{нч}} = 3,6 \div 50$ об.% НЧ).

Исследовано эффект переноса энергии фотовозбуждения от матрицы к НЧ, рассчитано критический радиус эффективного переноса энергии по механизму Ферстера (R_0) для нанокompозитов PVK-CdSeZnS/TOPO (5,3 нм) и PFO-CdSeZnS/TOPO (5,9 нм). Показано, что концентрационная зависимость относительной интенсивности люминесценции для PVK-CdSeZnS/TOPO в диапазоне концентраций $C_{\text{нч}} = 4 \div 39$ об.% НЧ линейно возрастает. При концентрации $C_{\text{нч}} > 39$ об.% происходит делокализация электронного возбуждения на агрегаты НЧ с последующим переносом энергии за механизмом Декстера, что приводит к тушению люминесценции.

Манипуляцией химической структурой интерфейсного модификатора (пиридин PY, алкилдендрон AD, цианодендрон CD) на поверхности CdZnSeS получено три типа фазового распределения: латеральный (PVK-CdSeZnS/PY, $\varepsilon_{\text{нр}}=3-5$), вертикальный (PVK-CdSeZnS/TOPO, PVK-CdSeZnS/AD, PFO-CdSeZnS/CD, $\varepsilon_{\text{нр}}=1-2$) и однородный (PVK-CdSeZnS/CD, PFO-CdSeZnS/TOPO, PFO-CdSeZnS/AD, $\varepsilon_{\text{нр}}=5-8$). Исследовано эволюцию фазового состояния нанокompозита PVK-CdSeZnS от состава комбинированного интерфейсного модификатора TOPO/PY. Эволюция фазового состояния от вертикального (образование двумерных кластеров при относительной концентрации TOPO 100 %) до латерального (формирование протяжных нитевидных агрегатов от 200 нм до 1 мкм при относительной концентрации PY 50–80 %) обусловлена увеличением относительной энергии межфазного взаимодействия между НЧ в 3 раза. Увеличение концентрации PY в составе комбинированного интерфейсного модификатора способствует тушению люминесценции за счет переноса энергии фотовозбуждения по механизму Декстера. Показано, что использование длинноцепочечных интерфейсных модификаторов AD, CD в композите PVK-CdSeZnS позволяет расширить концентрационный люминесцентный диапазон, по сравнению с TOPO. Для PVK-CdSeZnS/AD в диапазоне концентраций $C_{\text{нч}} = 4 \div 54$ об.% НЧ характерно вертикальное фазовое разделение НЧ с формированием двумерных агрегатов путем совмещения молекул

интерфейсного модификатора. В PVK-CdSeZnS/CD системе наблюдается однородное распределение НЧ. Возрастание интенсивности люминесценции в PVK-CdSeZnS/AD, PVK-CdSeZnS/CD имеет место до концентраций НЧ $C_{\text{НЧ}} = 46 \text{ об.}\%$, $C_{\text{НЧ}} = 54 \text{ об.}\%$ соответственно.

Изготовлено светоизлучающую диодную структуру ИТО/PEDOT:PSS/PFO+CdSeZnS-TOPO/Bu-PBD/Al (яркость $1,5 \cdot 10^3 \text{ Кд/м}^2$, эффективность 0,8 Кд/А при напряжении 11 В).

Ключевые слова: полимер-неорганический нанокомпозит, пленка, полупроводниковые наночастицы, интерфейсный модификатор, светоизлучающий диод, фазовое состояние, выход люминесценции, CdSeZnS, спин-коатинг.

SUMMARY

Matvienko O.O. Regularities of formation and properties of nanocomposite films based on photosensitive polymers and semiconductor nanoparticles. – Manuscript.

Thesis for degree of Candidate of Technical Sciences in specialty 05.02.01 – Material Science. – Institute for Single Crystals National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv, 2021.

Thesis is devoted to the development of the preparation technology of new polymer-quantum dots light emitting diodes based on polymer-quantum dots nanocomposites (PQDNCs) as an emitter layer.

The spatial organization mechanisms of CdZnSeS QD PQDNCs thin films with two type of conjugated polymers polyvinylcarbazole (PVK) and polydioctylfluorenyl (PFO) has been demonstrated. The morphological radial distribution function and potential of mean force of the QD in PVK/QD and PFO/QD in the QD loading from 3,6 to 54 vol.% were investigated. Three types of PQDNCs films phase state (vertical, lateral and uniform) were obtained by the effect of different interface modifiers: pyridine PY and dendritic phosphonic acid possessing alkyl- (AD) or cyano- (CD) terminal groups. It is demonstrated that the nanoparticle-polymer interaction define the nanocomposite phase state. It was shown that PVK-CdZnSeS/TOPO, PVK-CdZnSeS/AD, PFO-CdZnSeS/CD favors to phase segregation of QD in the nanocomposite with formation of two-dimensional aggregates are localized near surface layer of polymer film. In contrast, PFO-CdZnSeS/TOPO, PVK-CdZnSeS/CD, PFO-CdZnSeS/AD provides the homogeneous QD distribution through the film thickness with higher photoluminescence quantum yield (~35%).

The ITO/PEDOT:PSS/PFO+QD/Bu-PBD/Al (brightness $1,5 \cdot 10^3 \text{ Cd/m}^2$, current efficiency 0,8 Cd/A at voltage 11 V) PQDLED structures are obtained.

Key words: polymer-inorganic nanocomposite, film, quantum dot, interface modifier, light emitting diodes, phase state, luminescence quantum yield, CdSeZnS, spin-coating.