

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ МОНОКРИСТАЛІВ

*Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису*

Матвієнко Оксана Олегівна

УДК 539.216:678.747:548.5-022.532

ДИСЕРТАЦІЯ

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

Спеціальність 05.02.01 – Матеріалознавство

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

О.О. Матвієнко

Науковий керівник

Крижановська Олександра Сергіївна
кандидат технічних наук

Харків 2021

АНОТАЦІЯ

Матвієнко О.О. Закономірності формування та властивості нанокомпозитних 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 полімер-неорганічних нанокомпозитних плівок з максимальним світловим виходом для використання у структурі світло випромінюючих діодів у якості емісійного матеріала.

Виявлено відмінності фазового розподілу наночастинок CdZnSeS/TOPO у двох полімерних плівках товщиною 80-100 нм. Встановлено, що для нанокомпозиту PVK-CdZnSeS/TOPO у діапазоні концентрацій $C_{\text{НЧ}} = 4 \div 39$ об.% відбувається самоорганізація НЧ у двовимірні кластери розмірами від 10 до 20 нм з полімерним прошарком між НЧ 2 нм, розміщені у при поверхневому шарі полімерної плівки. Встановлено значення оптимальної концентрації наночастинок $C_{\text{НЧ}} = 39$ об.%, яке відповідає максимальному виходу люмінесценції і формуванню щільнопакованого моно шару наночастинок на інтерфейсі полімерної плівки. При концентрації НЧ вище $C_{\text{НЧ}} > 39$ об.%, спостерігається формування трьохвимірних щільнопакованих агрегатів НЧ з витисненням полімерного прошарку з області між НЧ.

У діапазоні концентрацій $C_{\text{НЧ}} = 3,6 \div 50$ об.% для PFO-CdZnSeS/TOPO тушіння люмінесценції не виявлено, що обумовлено однорідним розподілом наночастинок у матриці. На основі експериментально розрахованих морфологічних функцій радіального розподілення та потенціала середньої

сили дана оцінка відносної міжфазної енергії взаємодії НЧ-полімер: для PVK-CdZnSeS/TOPO $\varepsilon_{np}=1\text{-}2$ ($C_{H\cdot} = 4\text{--}39$ об.% НЧ), $\varepsilon_{np}=0,1\text{-}1$ ($C_{H\cdot} > 39$ об.%) для PFO-CdSeZnS/TOPO $\varepsilon_{np}=5\text{-}8$ ($C_{H\cdot} = 3,6\text{--}50$ об.% НЧ).

Досліджено ефект переносу енергії фото збудження від матриці до НЧ, розраховано критичний радіус ефективного переносу енергії за механізмом Ферстера (R_0) для нанокомпозитів PVK-CdZnSeS/TOPO (5,3 нм) та PFO-CdZnSeS/TOPO (5,9 нм). Показано, що концентраційна залежність відносної інтенсивності люмінесценції для PVK-CdZnSeS/TOPO у діапазоні концентрацій $C_{H\cdot} = 4\text{--}39$ об.% НЧ лінійно збільшується. При концентрації $C_{H\cdot} > 39$ об.% відбувається де локалізація електронного збудження на агрегати НЧ з наступним переносом енергії за механізмом Декстера, що призводить до тушіння люмінесценції.

Маніпуляцією хімічною структурою інтерфейсного модифікатора (піридин PY, алкілдендрон AD, ціанодендрон CD) на поверхні CdZnSeS одержано три типи фазового розподілу: латеральний (PVK-CdZnSeS/PY, $\varepsilon_{np}=3\text{-}5$), вертикальний (PVK-CdZnSeS/TOPO, PVK-CdZnSeS/AD, PFO-CdSeZnS/CD, $\varepsilon_{np}=1\text{-}2$) та однорідний (PVK-CdZnSeS/CD, PFO-CdSeZnS/TOPO, PFO-CdSeZnS/AD, $\varepsilon_{np}=5\text{-}8$). Досліджено еволюцію фазового стану нанокомпозиту PVK-CdZnSeS від складу комбінованого інтерфейсного модифікатора TOPO/PY. Еволюція фазового стану від вертикального (утворення двовимірних кластерів при відносній концентрації TOPO 100%) до латерального (формування протяжних ниткоподібних агрегатів від 200 нм до 1 мкм при відносній концентрації PY 50-80 %) обумовлена зростанням відносної енергії міжфазної взаємодії між НЧ у 3 рази. Збільшення концентрації PY у складі комбінованого інтерфейсного модифікатора сприяє тушінню люмінесценції за рахунок переносу енергії фото збудження за механізмом Декстера. Показано, що використання довголанцюгових інтерфейсних модифікаторів AD, CD у композиті PVK-CdZnSeS дозволяє розширити концентраційний люмінесцентний діапазон, у порівнянні з TOPO.

Для PVK-CdZnSeS/AD у діапазоні концентрацій $C_{\text{нч}} = 4 \div 54$ об.% НЧ характерний вертикальний розподіл НЧ з формуванням двовимірних агрегатів шляхом суміщення молекул інтерфейсного модифікатора. В PVK-CdZnSeS/CD системі спостерігається однорідний розподіл НЧ. Зростання інтенсивності люмінесценції у PVK-CdZnSeS/AD, PVK-CdZnSeS/CD має місце до концентрацій НЧ $C_{\text{нч}} = 46$ об.%, $C_{\text{нч}} = 54$ об.% відповідно.

Виготовлено 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).

Наукова новизна отриманих результатів полягає в наступних вперше встановлених положеннях:

1. Запропоновано шляхи керування фазовим станом емісійних шарів на основі полімер-неорганічних нанокомпозитів (варіювання концентрації наночастинок і підлаштування хімічної структури інтерфейсу наночастинок до структури матриці), які забезпечують однорідний розподіл наночастинок у об'ємі нанокомпозитів, що дозволяє збільшити квантову ефективність фотолюмінесценції нанокомпозиту.
2. Оптимізовано умови формування (склад, концентрація наночастинок) полімер-неорганічних нанокомпозитів товщиною 80-100 нм, отриманих 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 нанокомпозиті PVK-CdSeZnS/TOPO ($C_{\text{нч}} = 39$ об.%), яка відповідає максимальному квантовому виходу фотолюмінесценції ($\phi_{\text{відн.}} \approx 18\%$) та характеризується формуванням щільнопакованого моноліту НЧ на поверхні полімерної плівки. Зі збільшенням концентрації НЧ у нанокомпозиті $C_{\text{нч}} > 39$ 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 нанокомпозитів 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 нанокомпозитів PVK-CdSeZnS, PFO-CdSeZnS трьох типів фазового розподілу в залежності від хімічної структури інтерфейсного модифікатора НЧ (TOPO, PY, AD, CD): латеральний (PVK-CdSeZnS/PY, відносна міжфазна енергія взаємодії між матрицею та НЧ $\varepsilon_{np}=3-5$), вертикальний (PVK-CdSeZnS/TOPO, PVK-CdSeZnS/AD, PFO-CdSeZnS/CD, $\varepsilon_{np}=1-2$), та однорідний (PVK-CdSeZnS/CD, PFO- CdSeZnS/TOPO, PFO-CdSeZnS/AD $\varepsilon_{np}=2,0-5,0$).

Практичне значення роботи:

- ✓ Запропоновано спосіб керування фазовим станом полімерного матеріалу на основі напівпровідниківих НЧ, який дозволяє методом spin-coating отримати тонкі (до 100 нм) плівки полімер-неорганічного нанокомпозиту у трьох типах фазового розподілу: однорідного, латерального, вертикального. Фазовий стан нанокомпозитного 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 напівпровідниківих 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 Кд/А, яскравості – $2,2 \cdot 10^3$ Кд/м² (захищено Патентом на корисну модель України № 82982).

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

За темою дисертації здобувачем у співавторстві опубліковано 1 розділ у колективній монографії, 7 статей у профільних наукових виданнях, отримано 1 патент України на корисну модель та 9 тез доповідей всеукраїнських та міжнародних конференцій.

Дисертаційна робота складається із вступу, п'яти розділів, висновків, списку цитованої літератури та 3 додатків. Повний обсяг дисертації складає 130 сторінок, ілюстрована 43 малюнками та 9 таблицями. Список цитованої літератури складається із 163 джерел.

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

ПЕРЕЛІК ОПУБЛІКОВАНИХ РОБІТ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Саввин Ю.Н. Полимерные нанокомпозитные 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 / O.O. 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. Kryshtal, M.F. Prodanov, Yu.A. Gorkalenko, 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 нанокомпозитної 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. и 201301629 від 11.02.2013; опубл. 27.08.2013, Бюл. №16.

які засвідчують апробацію матеріалів на конференціях:

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 Nanostrucrures 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.

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 of 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, whose saturated color emission across the visible spectrum.

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 $1,5 \times 10^3$ Cd/m², current efficiency 0,8 Cd/A at voltage 11 V) PQDLED structures are obtained.

The scientific novelty of the results obtained is the following first established provisions:

1. It is proposed the ways to regulation of the phase state of emitter layers based on the inorganic-polymer nanocomposite films (composition of chemical structures of polymer matrix and interface modifiers, QD concentration), that dispersed nanocomposite system is realized with the linear dependence of QD PL intensity in the maximal wide QD concentration range.
2. Conditions of formation by the spin-coating method of polymer-inorganic nanocomposites of 80-100 nm thickness with maximum luminescence yield ($\phi_{rel.}$): PVK-CdSeZnS/CD ($C_{QD}=54$ vol.%, $\phi_{rel.}= 37\%$), PFO- CdSeZnS/TOPO ($C_{QD}=50$ vol.%, $\phi_{rel.}= 33\%$) are optimized.
3. The critical value of QD concentration ($C_{QD}=39$ vol.%) in of PVK-CdSeZnS/TOPO nanocomposite was determined, which corresponds to the maximal photoluminescence yield ($\phi_{rel.}= 18\%$) and tend to the phase segregation at which two-dimensional QD monolayer are formed near PVK surface layer. QD concentrations $C_{QD}>39$ vol.% provides increasing the interfacial energy between particles in 2.5 and overloading of 2D-clusters into 3D-aggregates with PL quenching by the Dexter mechanism.
4. The differences in the self-association mechanisms of particle-size clusters during vertical phase separation of PVK-CdSeZnS/TOPO and PVK-CdSeZnS/AD nanocomposites are determined. The formation of 2D-clusters with polymer layer thickness in the interparticle space approximately 2 nm in PVK-CdSeZnS/TOPO nanocomposite are established.
5. Regularities of PVK-CdSeZnS, PFO-CdSeZnS polymer-QD nanocomposite phase state formation in three types of phase segregation (depending on the chemical

structure of the interface modifier (TOPO, PY, AD, CD) are established: lateral (PVK-CdSeZnS/PY, interphase energy between matrix and QD $\epsilon_{np}=3-5$), vertical (PVK-CdSeZnS/TOPO, PVK-CdSeZnS/AD, PFO-CdSeZnS/CD, $\epsilon_{np}=1-2$), and (PVK-CdSeZnS/CD, PFO- CdSeZnS/TOPO, PFO-CdSeZnS/AD, $\epsilon_{np}=2.0-5.0$).

The practical value of the work:

- ✓ The method of the polymer-inorganic nanocomposite phase state controlling has been developed. The method allows obtaining thin (up to 100 nm) films of polymer-inorganic nanocomposite in three types of phase separation: uniform, lateral, vertical by spin-coating. The phase state of the nanocomposite material provides a model of efficient transport of electron charges and charge carriers with subsequent recombination luminescence or photon-induced charge separation in the technology of manufacturing LED structures or solar cell accordingly.
- ✓ The method of an emitter layer on the basis of nanoparticles formation by the Langmuir-Schefer method and PQDLED structure is proposed and implemented. The active layer based on a QD bilayer provide maximum effectivity at a jet of 1.3 Cd/A, and brightness of 2.2×10^3 Cd/m² are established (protected by the Patent for utility model of Ukraine № 82982.)
- ✓ The technology optimized and laboratory procedures developed for the production of an experimental example of a monochromatic matrix light-emitting diode device based on a polymeric nanocomposite with CdZnSeS nanocrystals.

On the topic of the dissertation, the applicant in co-authorship has published 18 scientific works. Among them, there are 1 section in collective monograph, 7 articles in national and foreign professional scientific journals, 1 patent of Ukraine and 9 theses of Ukrainian and international conferences.

The dissertation consists of an introduction, 5 sections, conclusion, the list of the cited literature and appendix. The thesis contains 43 figures, 9 tables, 163 titles of quoted literature and has a total volume of 130 pages.

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

LIST OF PUBLISHED WORKS ON THE TOPIC OF THESIS FOR A CANDIDATE DEGREE:

1. Polymer nanocomposite films: fabrication, structure and applications in QD-LED devices / Yu.N. Savin, **O.O. Matvienko** // Crystalline materials for optics and electronics / Collective monograph [ed. by Acad. V.M. Puzikov]. Kharkov: "Institute for Single Crystals NAS of Ukraine", 2012. – C. 68-125. (ISBN 978-966-02-6636-0).
2. **Tygai O.O.** Optical properties of thin hybrid films on the base of poly(n-vinylcarbazole) and «core-shell» quantum dots CdSe/ZnS / **O.O. 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. **Matvienko O.O.** 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. **Matvienko O.O.** 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. Kryshtal, M.F. Prodanov, Yu.A. Gurkalenko, V.V. Vashchenko, V.P. Seminozhenko // Functional Materials. –2013. – №20 – P. 438–444.

7. **Matvienko O.O.** 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. **Matvienko O.O.** 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. Pat. № 82982 Ukraine, IPC, 2013.01, H01L 33/00. Process for the production of a light-emitting diode based on a nanocomposite polymer-inorganic planar heterostructure / **O.O. Matvienko**, Yu.N. Savin, A.S. Kryzhanovska, N.V. Pogorelova, V.V. Vashchenko V.P. Seminozhenko (Ukr.); applicant and patent owner Institute for Single Crystal of the National Academy of Sciences of Ukraine. 11.02.2013; publ. 27.08.2013, Bull. №16.

10. **Tugai O.O.** 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. **Tugai O.O.** 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 Nanostrucrures and Nanobiothechnology, 6-10 September 2010: book of abstracts.– Beregove, Crimea.– P. B123.

13. **Tugai O.O.** Organic-inorganic thin film composites based on CdSe/ZnS quantum dots incorporated into the PVK polymer matrix. Optical and electroluminescent properties / **Tugai O.O.**, Yu.N. Savin, O.S. Kryzhanovska, V.V. Vashchenko, N.V. Pogorelova // II International Scientific Conference "Nanostructured Materials-2010. Belarus-Russia-Ukraine" (NANO-2010), 19–22 October 2010: book of abstract. – Ukraine, Kyiv.– P. 201.

14. **Matvienko O.O.** 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. **Matvienko O.O.** 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. **Matvienko O.O.** Nanohybrid materials with CdSe/ZnS quantum dots as active layer in electroluminescent diode structure / O.O. Matvienko , Yu.N. Savin, O.S. Kryzhanovska, O.M. Vovk // III International Scientific Conference "Nanostructured Materials-2012. Belarus-Russia-Ukraine" (NANO-2010), 19–22 November 2010: book of abstract. – Ukraine, Kyiv.– P. 346

17. **Матвиенко О.О.** Phase state evolution of nanocomposite films based on Polyvinylcarbazole (PVK) and CdZnSeS nanocrystals as a function of ligand shell type / O.O. Matvienko , Yu.N. Savin, O.M. Vovk, M.V. Dobrotvorska, M.F. Prodanov, V.V. Vashchenko // CIS conference on crystal growth, 1-5 October 2012: book of abstract. – Kharkiv, Ukraine.– P. 220.

18. **Matvienko O.O.** 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

ЗМІСТ

ЗМІСТ	2
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ.....	5
ВСТУП.....	6
РОЗДІЛ 1. ПОЛІМЕР-НЕОРГАНІЧНІ НАНОКОМПОЗИТНІ ПЛІВКИ. СПОСІБ ФОРМУВАННЯ, ФАЗОВИЙ СТАН ТА ЗАСТОСУВАННЯ (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД).....	14
1.1 Вимоги до компонентів полімер-неорганічних нанокомпозиту як емісійного шару PQDLED.....	16
1.1.1 Модифікація наночастинок	23
1.2 Методи одержання полімер-неорганічних нанокомпозитів.....	26
1.3 Фазовий стан нанокомпозитів на основі напівпровідникових наночастинок та фоточутливих полімерів	28
1.3.1 Залежність фазового стану нанокомпозиту від хімічної природи полімеру, модифікації поверхні наночастинок та взаємної концентрації.....	29
1.3.2 Теоретичні моделі фазової поведінки полімер-неорганічних нанокомпозитів.....	35
1.4 Оптоелектронні властивості полімер-неорганічних нанокомпозитів. Перспективи застосування	39
1.4.1 Електролюмінесцентні діодні структури з емісійним шаром на основі фоточутливих полімерів і напівпровідникових наночастинок.....	43
1.5 Висновки до розділу1.....	48
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА МЕТОДИКА I АПАРАТУРА.....	50
2.1 Методика отримання колоїдних розчинів наночастинок CdSeZnS.....	50
2.2 Методика модифікації наночастинок.....	52

2.3 Методика виготовлення полімер-неорганічного нанокомпозиту та PQDLED конструкції на його основі.....	52
2.3.1 Spin-coating.....	52
2.3.2 Метод Ленгмюра-Шефера.....	56
2.4 Метод електронної мікроскопії для визначення морфології отриманих матеріалів.....	58
2.4.1 Розрахунок МФРР.....	59
2.4.2 Визначення довжини вільного простору (L_f).....	60
2.5 Метод атомно-силової мікроскопії для дослідження поверхні зразків.....	60
2.6 Метод рентгенівської фотоелектронної спектроскопії для дослідження складу зразків.....	61
2.7 Метод оптичної спектроскопії та реєстрація люмінесценції одержаних матеріалів.....	62
2.8 Нанесення електродів.....	63
2.9 Вимірювання вольт-амперних та вольт-яскравісних характеристик люмінесцентного світлодіода.....	63
РОЗДІЛ 3. ДИСПЕРСІЯ ТА АГРЕГАЦІЯ НАНОЧАСТИНОК CdZnSeS/ТОРО У НАНОКОМПОЗИТНИХ ПЛІВКАХ НА ОСНОВІ ФОТОЧУТЛИВИХ ПОЛІМЕРІВ.....	65
3.1 Вплив хімічної структури полімерної матриці на фазовий стан полімер-неорганічного нанокомпозиту.....	65
3.2 Оптичні та люмінесцентні властивості полімер-неорганічних нанокомпозитів в залежності від фазового стану та концентрації наночастинок.....	78
3.3. Висновки до розділу 3.....	83

РОЗДІЛ 4. ВПЛИВ ХІМЧНОЇ МОДИФІКАЦІЇ ПОВЕРХНІ НАНОЧАСТИНОК НА ФАЗОВИЙ СТАН ПОЛІМЕР-НЕОРГАНІЧНОЇ НАНОКОМПОЗИТНОЇ ПЛІВКИ.....	85
4.1 Вплив концентрації РY у структурі комбінованого інтерфейсного модифікатора РY/ТОРО на фазовий стан нанокомпозиту PVK- CdZnSeS.....	86
4.2. Фазовий стан полімер-неорганічного нанокомпозиту на основі PVK та дендрон-модифікованих наночастинок CdZnSeS.....	92
4.3 Дослідження впливу модифікації поверхні наночастинок ZnO на фазовий стан нанокомпозитних плівок МEH-PPV/ZnO.....	96
4.4 Висновки до розділу 4.....	100
РОЗДІЛ 5. ЕЛЕКТРОЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ДІОДНІ СТРУКТУРИ З ЕМІСІЙНИМ ШАРОМ НА ОСНОВІ ФОТОЧУТЛИВИХ ПОЛІМЕРІВ І НАНОЧАСТИНОК CdZnSeS.....	102
5.1. Електролюмінесцентні діодні структури з емісійним шаром на основі нанокомпозиту з фоточутливого полімеру і наночастинок CdZnSeS	104
5.2. Електролюмінесцентні структури з емісійним шаром на основі консолідованих ансамблів наночастинок CdSeZnS.....	116
5.3 Висновки до розділу 5.....	124
ВИСНОВКИ.....	125
ПЕРЕЛІК ЦИТОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	128
ДОДАТКИ	

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, СКОРОЧЕНЬ

НЧ – наночастинка;

КТ – квантова точка;

ППН – полімер-неорганічний нанокомпозит;

PQDLED – світловипромінюючий діод з емітером на основі полімер-неорганічного нанокомпозиту;

PMMA – поліметилметакрилат;

MEH-PPV – полі-[2-метокси-5-(2-етилгексилоксі)-1,4-фениленвінілен];

PFO – полі(9,9'-діоктилфлуорен);

PVK – полівінілкарбозол;

TPD – трифениламін;

P3HT – полі-3-гексилтіофен;

PLQE – квантова ефективність фотолюмінесценції;

ITO – індій олово оксид (анод);

PEDOT:PSS - полі (3,4-етилендиокситіофен) полістиролсульфонат;

Alq₃ - тріс(8-гідроксихінолінат)алюміній;

PSF – полі(2,7-спірофлуорен);

TPBI – 1,3,5-тріс(N-фенілбензімідазол)бенzen

ВСТУП

Актуальність теми обумовлена потребою у створенні нових типів емісійних матеріалів на основі напівпровідниковых 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. Поширенна архітектура PQDLED з емісійним шаром на основі консолідованого ансамблю напівпровідниковых НЧ на інтерфейсі інжекційних шарів не дає достатнього світлового виходу люмінесценції, що обумовлено обмеженням товщини шару через струмову ефективність. Сьогодні широкого розвитку набуvalа технологія з використанням у якості активного шару полімер-неорганічного нанокомпозиту (ПНН) на основі напівпровідниковых НЧ. Такий тип матеріалу дозволяє поєднати плівкоуттворюючі властивості, гнучкість, хімічну стабільність, електротранспортні властивості полімерної матриці та унікальні розмірно-залежні оптичні та люмінесцентні властивості напівпровідниковых 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 нанокомпозиті 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 нанокомпозиту 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 щільнопакованій моношар на поверхні органічної плівки. 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 є 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 нанокомпозитних тонких плівок на основі фоточутливих полімерів та напівпровідниківих 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 АД, ціанодендрон СД);
- 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, нафтілфосфонової кислоти).

Об`єкт дослідження – процес формування полімер-неорганічних нанокомпозитних тонких (80-100 нм) плівок на основі фоточутливих полімерів та напівпровідниковых наночастинок.

Предмет дослідження – закономірності фазового розподілу, оптичні та електрооптичні характеристики полімер-неорганічних нанокомпозитних плівок товщиною до 100 нм на основі напівпровідниковых наночастинок діаметром 3-6 нм

(CdZnSeS, ZnO) та фоточутливих полімерів (PVK, PFO та МЕН-PPV).

Методи дослідження. Отримання всіх досліджуваних у роботі нанокомпозитних 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 нанокомпозитної 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 напилення.

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

6. Запропоновано шляхи керування фазовим станом емісійних шарів на основі полімер-неорганічних нанокомпозитів (варіювання концентрації наночастинок і підлаштування хімічної структури інтерфейсу наночастинок до структури матриці), які забезпечують однорідний розподіл наночастинок у об'ємі нанокомпозитів, що дозволяє збільшити квантову ефективність фотолюмінесценції нанокомпозиту.
7. Оптимізовано умови формування (склад, концентрація наночастинок) полімер-неорганічних нанокомпозитів товщиною 80-100 нм, одержаних методом spin-coating, за яких реалізується максимальний квантовий вихід фотолюмінесценції ($\phi_{\text{відн.}}$): PVK-CdSeZnS/CD ($C_{\text{нч}} = 54 \text{ об.\%}$, $\phi_{\text{відн.}} \approx 37\%$), PFO-CdSeZnS/TOPO ($C_{\text{нч}} = 50 \text{ об.\%}$, $\phi_{\text{відн.}} \approx 33\%$).
8. Встановлено граничну концентрацію НЧ у нанокомпозиті PVK-CdSeZnS/TOPO ($C_{\text{нч}} = 39 \text{ об.\%}$), яка відповідає максимальному квантовому виходу фотолюмінесценції ($\phi_{\text{відн.}} \approx 18\%$) та характеризується формуванням щільнопакованого монолітного нанокомпозиту НЧ на поверхні полімерної плівки. Зі збільшенням концентрації НЧ у нанокомпозиті $C_{\text{нч}} > 39 \text{ об.\%}$ 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.
9. Встановлено відмінності механізмів самоасоціації кластерів з НЧ при вертикальному фазовому розподілі нанокомпозитів 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.
10. Встановлено закономірності формування фазового стану полімер-неорганічних нанокомпозитів PVK-CdSeZnS, PFO-CdSeZnS трьох типів фазового розподілу в залежності від хімічної структури інтерфейсного

модифікатора НЧ (TOPO, PY, AD, CD): латеральний (PVK-CdSeZnS/PY, відносна міжфазна енергія взаємодії між матрицею та НЧ $\epsilon_{np}=3-5$), вертикальний (PVK-CdSeZnS/TOPO, PVK-CdSeZnS/AD, PFO-CdSeZnS/CD, $\epsilon_{np}=1-2$), та однорідний (PVK-CdSeZnS/CD, PFO- CdSeZnS/TOPO, PFO-CdSeZnS/AD $\epsilon_{np}=2,0-5,0$).

Практичне значення роботи.

- ✓ Запропоновано спосіб керування фазовим станом полімерного матеріалу на основі напівпровідниківих НЧ, який дозволяє методом spin-coating отримати тонкі (до 100 нм) плівки полімер-неорганічного нанокомпозиту у трьох типах фазового розподілу: однорідного, латерального, вертикального. Фазовий стан нанокомпозитного 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 напівпровідниківих 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 Кд/А, яскравості – $2,2 \cdot 10^3$ Кд/м² (захищено Патентом на корисну модель України № 82982).
- ✓ Оптимізовано технологію та розроблено лабораторний технологічний регламент на виготовлення монохромного матричного світлодіодного пристрою на основі полімерного нанокомпозиту з наночастинками 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 нанокомпозитних плівок на основі напівпровідниківих НЧ CdZnSeS товщиною 80-100 нм методом spin-coating [2, 10, 12]; досліджено оптичні та фотолюмінісцентні властивості полімер-неорганічних нанокомпозитних 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/TOPO та визначено оптимальну концентрацію НЧ, що забезпечує максимальний світловий вихід люмінесценції нанокомпозиту [1-4, 11-14]; виготовлено багатошарові структури світловипромінюючих діодів з емісійним шаром на основі полімер-неорганічного нанокомпозиту PFO-CdZnSeS/TOPO, досліджено їхні електрооптичні характеристики [1, 5, 15]; запропоновано оригінальний спосіб та оптимізовано умови формування емісійного шару світловипромінюючого діода на основі напівпровідниківих 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 напівпровідниківих 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.

РОЗДІЛ 1

ПОЛІМЕР-НЕОРГАНІЧНІ НАНОКОМПОЗИТНІ ПЛІВКИ. СПОСІБ ФОРМУВАННЯ, ФАЗОВИЙ СТАН ТА ЗАСТОСУВАННЯ. (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)

Сучасне матеріалознавство та нанооптоелектроніка перебувають у бурхливому науковому та технологічному розвитку, що обумовлено передусім успішним впровадженням технології нанокомпозитів як принципово нового класу функціональних матеріалів. Інтенсивні дослідження полімер-неорганічних нанокомпозитних емісійних матеріалів та розробка електролюмінісцентних пристрій нового покоління (polymer-quantum dot light emitting diode, PQDLED) ведуться у США, Європі, Кореї, Японії та направлені на збільшення потужності, квантового виходу, світлової ефективності, а також на зниження вартості кінцевого пристрою. Основні прогнози стосовно практичного використання PQDLED направлені на ринок надтонких, економічних, гнучких систем відображення інформації (дисплей, проекційні системи тощо) [19-21, 57]. Окрім того, полімер-неорганічні нанокомпозити (ПНН) на основі напівпровідниківих наночастинок (НЧ) знайшли широкий розвиток для технологій нових типів сонячних елементів [22-24], фоторефрактивних матеріалів для оптичної пам'яті тощо [25-26].

«Композит» визначається, відповідно ІUPAC технічним документам, як «мультикомпонентний матеріал, що має у своєму складі декілька різних (не газоподібних) фаз, в якому, принаймні, одна фаза є неприривною, та інтерфейс між ними може бути фізично ідентифікований». Іншими словами, композит – це деяка багатофазна багатокомпонентна система, у якій об'єднано декілька матеріалів, що відрізняються за складом чи формою, з метою одержання специфічних властивостей чи характеристик кінцевого матеріалу. При цьому окремі складові системи зберігають свою індивідуальність та властивості в тому ступені, що вони проявляють міжфазну границю і працюють в деякому

«синергетичному ансамблі», досягаючи покращення властивостей, не притаманних кожному компоненту окремо.

Макроскопічні композити, утворені шляхом введення наповнювача у полімерну матрицю, використовуються у комерційних полімерних матеріалах вже багато десятиліть, як метод підвищення експлуатаційних характеристик та зниження загальної собівартості матеріалу. На сьогодні особливий інтерес викликають композитні матеріали з наноскопічним наповненням [27-29, 65]. І це пов'язане не лише з мініатюризацією, а перед усім з можливістю створення складних структурованих систем за механізмом «зверху вниз»: з індивідуальних частин сформувати складний функціональний матеріал для технологій нових оптичних, електронних, оптоелектронних пристройів. Задача охоплює пошук механізму керування фізичними властивостями нанокомпозитів, які визначаються природою, формою, об'ємними характеристиками органічної та неорганічної складової, їх взаєморозміщення з чітко ідентифікованою функціональністю, а також фізичними процесами на інтерфейсі.

Полімерні нанокомпозитні матеріали з наночастинками (НЧ) характеризуються значним покращенням не лише механічних та технологічних, а й оптичних властивостей, навіть при низьких концентраціях нанонаповнювача. У літературі для визначення матеріалів, що складаються з полімера та НЧ найчастіше використовують поняття «нанокомпозит», «наногібрид», «наногібридний композит». Історично перший нанокомпозит (на основі клею (гумміарабіка) та НЧ), який проявив дихроїзм, відсутній у чистому полімері, був одержаний ще у XIX ст. [30]. Однак як окремий клас функціональних матеріалів нанокомпозити стали цікавими останні 20 років, паралельно з розвитком технологій синтезу, інтерфейсних модифікацій НЧ та нанотрубок [31-36].

Привабливим для дослідження є те, що властивості полімер-неорганічного нанокомпозиту значно відрізняються як від властивостей складових компонент окремо, так й від властивостей нанокомпозитів

ідентичного складу, але з більшими розмірами НЧ. Такими властивостями є розмірно-залежні показник заломлення, оптичне пропускання, люмінесценція, поява дихроїзму, юридизація, суперпарамагнетизм, підвищена каталітична активність тощо. Статистичні та динамічні властивості композитної системи – це результат взаємодії НЧ та полімеру [37-38].

Очевидним стало виникнення наукового інтересу до ПНН, що включають до свого складу π -спряжені органічні сполуки (фоточутливі полімери) та напівпровідникові НЧ. Адже виявилось, що така комбінація надзвичайно перспективна для створення масштабних мультифункціональних матеріалів з оптичними та електронними властивостями, які не спостерігались в інших існуючих матеріалах.

1.1 Вимоги до компонентів полімер-неорганічного нанокомпозиту як емісійного шару PQDLED

Органічні напівпровідники стали виграшною альтернативою кристалічним та аморфним неорганічним напівпровідникам, коли на пріоритетне місце висунулись вимоги одержання функціональних пристройів великої площини та відносно невеликої собівартості зі збереженням високої стабільності та ефективності вихідних характеристик. Основними перевагами можна назвати: високий коефіцієнт адсорбції, що передбачає можливість формування тонких плівок; невелика кількість дефектів; широка варіація структури та складу молекулярних сполук, можливість контролюваного та стабільного легування, що дозволяє зміщувати рівень Фермі молекулярної системи до транспортного стану (зони провідності), зменшуючи бар'єри на межі з електродами та прискорюючи інжекцію носіїв заряду з підвищенням ефективності роботи пристроя. Комбінація таких привабливих характеристик полімерів з унікальними властивостями НЧ дало поштовх до розвитку нового напрямку технології виготовлення високоефективних функціональних

матеріалів як органічні світловипромінюючі та фотовольтаїчні пристрої з використанням наночастинок.

В органічній електроніці широко застосовують полімери з π-спряженими зв'язками, такі як полі(9-вінілкарбазол) (PVK), полі(9-діоктил-9-флуорен) (PFO), полі(фениленвінілен) (PPV) та його похідні (зокрема полі(2-метокси, 5-етил-2'-гексилокси-пара-феніленвінілен) (МЕН-PPV)), політіофен та його похідні (зокрема, полі-3-гексилтіофен (РЗHT) тощо [39-48, 62, 64]. Вперше у 1957 році Х. Хьогл встановив, що PVK, сенсибілізований відповідними акцепторами електронів, проявляє достатньо високий рівень фотопровідності [49-50, 64]. Спряженна структура полімерної ланки з чергуванням простого та подвійного зв'язків забезпечує провідний шлях вздовж основного ланцюга полімеру завдяки перекриттю молекулярних р-орбіталей (рис.1.1). При цьому електрична провідність молекулярних структур зі спряженими зв'язками порівняна з провідністю неорганічних напівпровідників.

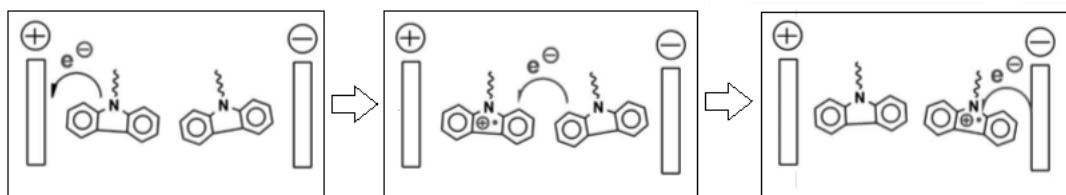


Рисунок. 1.1 - Схематичне зображення механізму транспорту заряду ланцюгом PVK [49].

Не менш репрезентативними фотопровідними полімерами є PFO [51-52] та МЕН-PPV [20, 23, 25, 42, 46, 53], які ю досі знаходяться у центрі глибокого дослідження для визначення загальної фотофізичної природи процесу випромінювання світла та можливих морфологічних ефектів. МЕН-PPV та його похідні гомологи звичайно є мезоморфними, з незначним розвитком кристалічності. На відміну від PFO, який – чітко кристалічний. Параметри обробки полімерних сполук впливають на структуру молекулярного

компактування мезофаз полімеру, однак кореляція між фотофізичними властивостями та морфологічними особливостями полімеру до кінця не вивчена [51, 55].

Таким чином, органічні напівпровідники як фотопровідниковий матеріал мають наступні переваги:

- легко утворюють відносно стабільні радикальні катіони (дірки);
- демонструють відносно високу рухливість носіїв заряду;
- за необхідністю легко легуються та вводяться заміщувачі;
- мають високу термічну, фотохімічну стабільність;
- мають відносно низьку собівартість та доступність.

Вперше можливість інкорпорування неорганічних напівпровідників НЧ у структуру світловипроміючого діода було досліджено у роботі [54]. Серед неорганічних НЧ для оптичних застосувань у полімерних нанокомпозитах використовують: напівпровідники [58-60, 118] – PbS, CdS, CdSe, CdTe, ZnS, InP, Si; оксиди металів [61,63, 66-67] – ZnO, TiO₂, SiO₂, оксиди заліза; вуглеводні матеріали [68, 69,116] – вуглеводні нанотрубки, фулірени, графіт, метали [100-101, 116] – Au, Ag, Cu, Ge, Pt, Fe, Co, Pt.

Напівпровідникові НЧ займають проміжне положення між атомами та твердим тілом та проявляють унікальні оптичні властивості. По-перше, це обумовлено поверхневим впливом, по-друге, відношенням делокалізації електронної хвильової функції до розміру частинки. У випадку з НЧ відношення числа атомів, розміщених на поверхні, до атомів у об'ємі є екстремально великим, і їм не можна нехтувати. Атоми (іони), розміщені на поверхні НЧ, грають ключову роль у формуванні електронних, хімічних та оптичних властивостей. Наприклад, для НЧ CdSe з діаметром 6 нм біля 30% атомів знаходяться на їх поверхні, а для НЧ з діаметром 2 нм – біля 90% атомів.

НЧ являють собою майже ідеальні «частинки у потенціальному ящику» – квантомеханічні системи для створення штучних атомів. Зокрема, колоїдні частинки нанометрових розмірів (1-20 нм) A₂B₆ та A₃B₅ напівпровідників викликають великий інтерес за рахунок режиму квантового обмеження, коли

розміри НЧ менші за радіус ексітона Бора у об'ємних матеріалах (для CdSe – менше 10 нм) [32]. У данному випадку НЧ розглядаються як квазі-нульмірні системи (квантові точки, КТ) з дискретними електронними та дірковими станами, зі зміненими відносно об'ємних напівпровідників властивостями. Цікавим є те, що КТ проявляють сильну залежність від розмірів оптичних переходів [70]. При зменшенні діаметра НЧ край смуги поглинання у відношенні до спектру поглинання об'ємного напівпровідника зміщується у короткохвильову область (рис. 1.2а). Водночас зміщується і смуга люмінесценції (рис. 1.2б).

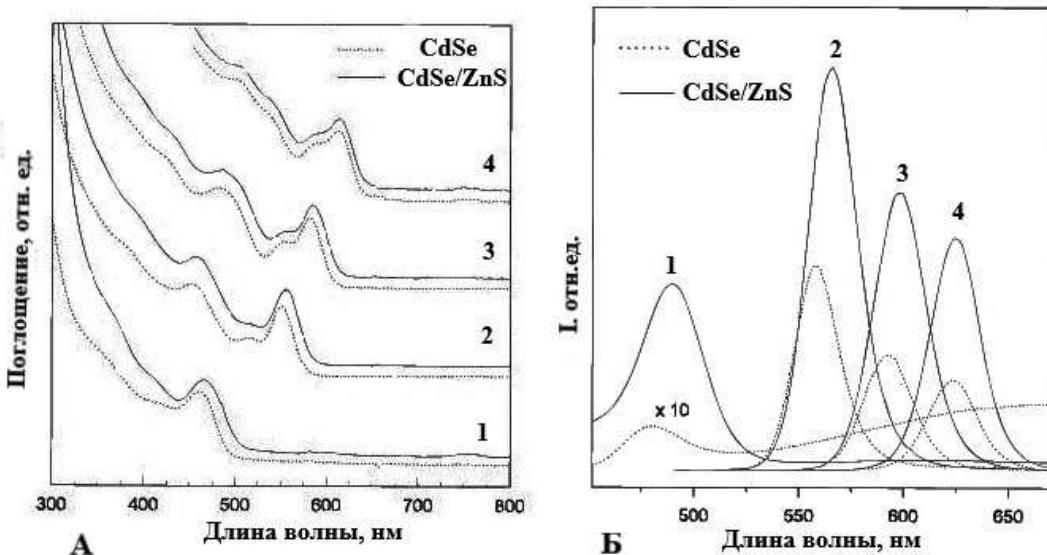


Рисунок. 1.2 - Спектри поглинання (А) и фотолюмінесценції (Б) сферичних CdSe и CdSe/ZnS наночастин. Діаметр CdSe ядер: (1) 2.3 нм, (2) 4.2 нм, (3) 4.8 нм, (4) 5.5 нм [70].

Керування розміром НЧ, який різко корелює зі спектрами поглинання та люмінесценції, дає можливість перекрити увесь видимий діапазон. НЧ CdS, CdSe, ZnSe проявляють ефекти у видимій області спектру, а PbS, PbSe, InAs – у близькій та середній областях ІЧ спектру (табл.1.1) [71-73, 79, 85-87, 118]. Використовуючи декілька типів напівпровідникових НЧ можна одержати фото- та електролюмінесценцію у всьому спектральному діапазоні: від УФ

(ZnO), через весь видимий (CdS, CdSe) до ближнього ІЧ (PbS, PbSe) діапазону з квантовою ефективністю від 50% до 90%.

Таблиця 1.1

Спектральні властивості деяких матеріалів напівпровідникових наночастинок

Оптичний діапазон емісії, нм	Матеріал НК
300 – 380	ZnS
380 – 460	CdS
360 – 500	ZnSe
480 – 660	CdSe
600 – 1000	CdTe
650 – 750	InP
700 – 1600	PbS
830 – 1350	InAs

Як показує аналіз літературних даних, найбільш доступними, ефективними та перспективними для використання у технології виготовлення нанокомпозитних матеріалів є нанокристали халькогенідів сферичної форми CdS CdSe, PbS, PbSe, а також гетероструктури ядро/оболонка. Зокрема напівпровідникові НЧ CdSe, вкриті оболонкою ZnS. Така оболонка на основі широкозонного напівпровідника ZnS дозволяє збільшити квантовий вихід люмінофора за рахунок запобігання безвипромінювальної дисипації енергії. Більш того, оболонка ZnS захищає ядро НЧ від окиснення, а зовнішню середу – від шкідливого впливу іонів Cd, що має неабияке значення для подальшого використання матеріалів на основі НЧ у побуті. Оптимальна товщина оболонки ZnS, яка забезпечує максимальний квантовий вихід люмінесценції, складає біля 1 нм (2 моноліт). Традиційно отримання НЧ на основі бінарних сполук II-IV (CdSe, ZnS) III-V (InP, ZnS) проводять виходячи з органометалічних прекурсорів у координуючих розчинниках [71-73, 79]

Високий квантовий вихід ($\geq 70\%$), високий коефіцієнт екстинції (у 10-100 разів перевищує коефіцієнт екстинції органічних барвників), широка смуга поглинання та вузька симетрична смуга люмінесценції, положення якої визначається розміром НЧ, велике значення Стоксового зсуву та достатня фотостабільність напівпровідникових НЧ ставлять їх у великій перевагі порівняно з органічними барвниками. Більш того широкий спектр поглинання напівпровідникових НЧ дозволяє проводити збудження одночасно декількох різних за розміром НЧ на одній довжині хвилі, тоді як кожна окрема наночастинка буде випромінювати відповідно до своєї характеристичної довжини хвилі, залежній від розміру НЧ та типу напівпровідника.

Наночастки на основі індію та силікону були розроблені як відносно малотоксична альтернатива кадмієвим НЧ при медико-біологічному застосуванні. Але синтетичні підходи до них є досить складними, імовірна цитотоксичність кадмієвих НЧ [74] при створенні світлодіодів не має вирішального значення і, до того ж, за квантовим виходом та напівшириною ($\Delta\nu_{1/2}$) смуг люмінесценції In- та Si-вмістні НЧ поступаються кадмієвим аналогам. Що стосується сполук кадмію, слід зазначити, що у випадку його селенідів існує достатня кількість добре відпрацьованих методів створення НЧ з люмінесценцією 520 нм та більше [75-76]. Основний загальний метод підгонки довжини хвилі люмінесценції CdSe, яка визначається розміром, полягає у варіюванні часу «зростання» НЧ після інжекції селенового прекурсору: менший час — менший розмір частинки, отже — коротша λ_{max} . Але, для отримання λ_{max} менше 500 нм час «зростання» ядер CdSe вимірюється секундам і зрозуміло, що це призводить до невідтворюваності характеристик продукту, ускладнює масштабування синтезу, а зручні безінжекційні методики або проточно-реакторні тут взагалі непридатні. Існують також методи синтезу квантових точок (КТ, напівпровідникові наночастинки), основаних на гідролізі відповідних прекурсорів. Взагалі, це зручні, відносно дешеві методи, придатні до синтезу у великому обсязі. Але, як правило, ці методи дають незадовільно великий розкид НЧ за розмірами, отже — досить

широкі смуги люмінесценції, понад 50 нм та відносно малий квантовий вихід фотолюмінісценції. Наявність глибоких пасток, сформованих дефектами на поверхні НЧ або рівнів захвату, що належать матриці, призводить до зниження ефективності прямої випромінювальної рекомбінації. Для того, щоб мінімізувати поверхневу енергію НЧ використовують методи модифікації поверхні НЧ та стабілізації матриці [77-78].

Досить новий надійний та відтворюваний в наших умовах є підхід до отримання КТ, побудованих з градієнтного три- або чотири-компонентного сплаву (Cd, Zn, Se, S), де ядро НЧ складається з чистого CdSe, а потім послідовно вкривається шарами CdS, CdS/ZnS, та нарешті – чистим ZnS [80-82]. В таких мультишарових структурах завдяки близьким параметрам решіток CdSe та CdS, на відміну від комбінації CdSe/ZnS, можна уникнути утворення значної кількості дефектів на поверхні селеніду, що в свою чергу позитивно відображається на спектрально-люмінесцентній ефективності багатошарової конструкції. Мультиінжекційний спосіб [83] досить трудомісткий і не завжди забезпечує добру відтворюваність результату.

За методом [81] до суміші солей Cd та Zn при робочій температурі впорскується розчин зразу обох халькогенідних прекурсорів – S та Se. За даними XPS, завдяки набагато більшій реакційній здатності кадмію по відношенню до селену спершу утворюється ядро збагачене на Cd та Se доля яких поступово зменшується при нарощуванні наночастки і на периферії утворюється шар з майже чистого ZnS (рис. 1.3).

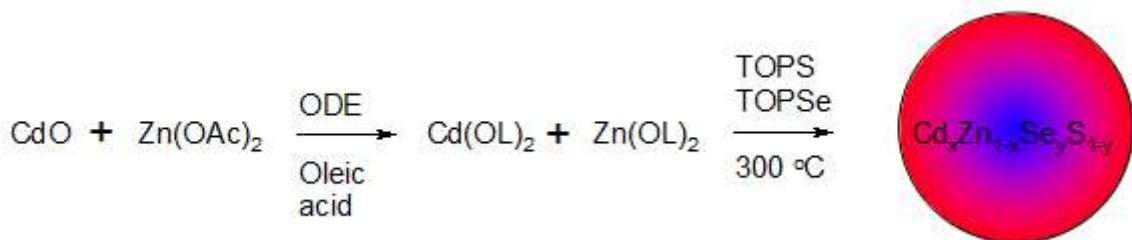


Рисунок.1.3 - Схематичне зображення механізму синтезу квантових точок типу «градієнтний сплав» [81].

Отримані методом градієнтного сплаву НЧ $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{SeS}$ досить стабільні при тривалому зберіганні (декілька місяців) і не вимагають додаткової стабілізації сульфідом цинку. НЧ характеризуються вузькою довжиною хвилі люмінесценції (18-20 нм) у широкому діапазоні оптичного спектру в залежності від співвідношення Cd-Zn у вихідних речовинах. Більша доля кадмію порівняно з цинком сприяє батохромному зсуву люмінесценції. [79, 81]. Автори стверджують, що за їх способом можна отримати квантові точки з емісією від 500 до 610 нм та квантовим виходом до 80 %. Варто зазначити, що варіювання довжини хвилі фотolumінесценції КТ, отримані цим методом, можна здійснювати за рахунок керування співвідношенням компонентів, а не тільки розміром ядра.

1.1.1. Модифікація наночастинок

Високий квантовий вихід люмінесценції НЧ при фотозбудженні є безумовною передумовою отримання високоякісних світлодіодів. Але важливим є також міжфазна енергія взаємодії між НЧ та полімерною матрицею (що безпосередньо впливає на формування фазового стану) і опір органічної стабілізуючої оболонки (інтерфейсного модифікатора) щодо інжекції носіїв заряду до напівпровідникового матеріалу. НЧ безпосередньо з синтезу вкриті органічним шаром, який складається з олійової кислоти, ТОРО, та невеликої кількості фосфонієвих кислот [31-34, 72-75, 79-80, 83, 85], які не містять делокалізованих електронів, отже – не спроможні до більш-менш ефективного траспорту заряду. Взаєморозміщення НМО (LUMO) енергетичних рівнів молекул полімеру та, відповідно, межі валентної зони та зони провідності НЧ у композитній системі є принципово важливим [88-89]. У електролюмінісцентних пристроях з емісійним нанокомпозитним шаром НЧ/полімер для ефективної люмінесценції необхідно, щоб рівень зони провідності та межа валентної зони НЧ були розміщені всередині НМО-LUMO рівнів органічного провідника. У той же час, у фотовольтаїчних

структурах, де НЧ виконують роль адсорбера зовнішнього випромінювання, валентна зона матеріалу НЧ має знаходитись нижче рівня енергії НОМО органічного напівпровідника для ефективного транспорту дірок до аноду багатошарової структури. Положення енергетичних рівнів як полімерної матриці, так і НЧ може бути контролювано змінено, наприклад, за допомогою хімічної модифікації полімерів, зміни геометричних розмірів НЧ або інтерфейсного модифікатору.

Таблиця 1.2

Хімічна, кристалічна структури, ширина забороненої зони НЧ [90]

Semiconductor	Bandgap, E_g [eV]	Crystal structure	Semiconductor	Bandgap, E_g [eV]	Crystal structure
CdS	2.53 ⁴	Zinc blend	PbSe	0.26 ⁴	Sodium chloride
CdSe	1.74 ⁴	Wurtzite	PbTe	0.29 ⁴	Sodium chloride
CdTe	1.50 ⁴	Zinc blend	HgS	0.50 ⁴	Zinc blend
ZnS	3.8 ⁴	Wurtzite	HgSe	0.30 ⁵	Zinc blend
ZnSe	2.58 ⁴	Zinc blend	HgTe	0.14 ⁵	Zinc blend
ZnTe	2.28 ⁴	Zinc blend	GaAs	1.43 ⁴	Zinc blend
PbS	0.37 ⁴	Sodium chloride	ZnO	3.35 ⁵	Hexagonal

Так, зміна ширини забороненої зони НЧ та, як наслідок, положення екситонного піку у його основному стані представляється виразом, до якого входять, як матеріальні параметри напівпровідника (електронна, діркова ефективні маси) так і розміри (радіус НЧ) (табл.1.2, рівняння 1.1) [90]:

$$\Delta E = \frac{h^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} - \frac{1,8 e^2}{\varepsilon R} \right), \quad (1.1)$$

де m_e^* та m_h^* - це ефективна маса електрона та дірки відповідно, h - константа Планка; ε - діелектрична проникність середовища; e - заряд електрона, R - радіус НЧ.

Інтерфейсний модифікатор НЧ має забезпечувати добру (не менш 10%) здатність до диспергування у неполярних розчинниках, таких, як толуол,

хлороформ тощо. В роботі [90] ТОРО та ОА замінили на 4-бромарил-вмісні ліганди, які з одного боку мали тіольну або фосфінові функцію до зв'язування з поверхнею наночастки, а з другого – ароматичний бром, який легко можна ввести за реакцією ароматичного нуклеофільного заміщення (схожий підхід описан в роботі [91]). У роботі [92] вивчалась стабільність дисперсій НЧ з використанням інтерфейсного модифікатора на основі аліфатичних амінів, алкіл(арил)фосфінів або – фосфін оксидів. Автори, зокрема дійшли висновку, що процес перепокриття завжди знижує квантовий вихід фотолюмінесценції. Проте при певному поборі стабілізуючого ліганда таке падіння ефективності фотолюмінесценції може буди ледве помітним.

У якості інтерфейсного модифікатора НЧ, завдяки специфічним оптичним, електронним властивостям, велику зацікавленість для використання викликають дендримери. У роботі [93] описаний метод синтезу НЧ CdSe, стабілізованих оліготиофеновими дендронами методом обміну ТОРО. Було показано перенос енергії та фотоіндукціонний перенос заряду за рахунок взаємодії між НЧ та інтерфейсним модифікатором. Перенос заряду у результаті фотозбудження представляється ідеальним для таких пристрій, як фотовольтаїчні елементи з об'ємним гетеропереходом, у якому розподіл заряду при фотозбудженні необхідний для високої ефективності [94, 95]. У випадку дендронів, що мають у своєму складі периферійні електроактивні карбозольні фрагменти, електрополімеризація останніх призводить до зворотнього переносу заряду від НЧ до периферійних фрагментів [96].

Отже, можливість керованої зміни ширини забороненої зони, високий квантовий вихід люмінесценції і майже монохроматичність емісії роблять напівпровідникові НЧ унікальними структурами з точки зору їх використання в світловипромінювальних пристроях. Однак використовувати плівки лише з щільнопакованих напівпровідниківих НЧ в оптоелектронних пристроях є не результативним, що обумовлено недостатньою електропровідністю таких плівок для безпосереднього їхнього використання. Більш того міцність плівки з НЧ та її адгезія до підкладки слабкі. Для формування нанокомпозитної

системи «гість-господар» важливим аспектом є ретельний відбір матеріалу полімерної матриці та типу НЧ, який би забезпечив умови переносу енергії від матриці до НЧ, що має місце при умові перекриття спектрів люмінесценції матриці зі спектром поглинання НЧ.

1.2 Методи одержання полімер-неорганічних нанокомпозитів

Загалом методи отримання нанокомпозитів можна розділити на два класи: фізичні та хімічні. Фізичні методи включають розчинні способи, а також інтеркаляцію НЧ у полімерний розчин (сплав), хімічні методи ж засновані на *in-situ* процесах.

Хімічний метод формування нанокомпозитного матеріалу базується на *in-situ* полімеризації і дозволяє у одну стадію золь-гель методом синтезувати НЧ у присутності полімеру чи мономеру (рис.1.3) [97-99]. При цьому полімер може знаходитись або у розчині, у якому відбувається синтез НЧ, або вводиться на більш пізній стадії.

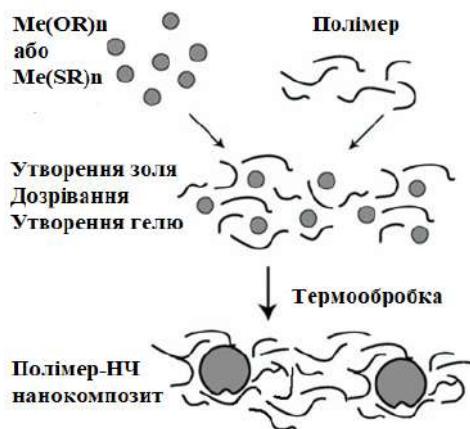


Рисунок.1.4 Модель утворення *in-situ* наночастинок золь-гель методом на основі реакції полімеризації [97].

Процес утворення НЧ протікає через стадію гідролізу та конденсації металоорганічних прекурсорів. Так, НЧ металів синтезуються відновленням

розвинних іонів металів або металокомплексів у полімерному розчині, а напівпровідники – комбінуванням розвинних металів або металокомплексів з відповідними протионами [100-105]. Цей метод дає можливість маніпулювати міжфазною взаємодією НЧ/полімер, та дозволяє отримати однорідний розподіл нанонаповнювача у полімерній матриці, запобігаючи агрегації наночастинок. Органічна матриця діє як стабілізатор розмірів зростаючих НЧ та забезпечує їхній контролльований ріст. Положення, де відбувається нуклеація та ріст НЧ можуть контролюватися відповідною інженерією органічної матриці (полімеру) шляхом варіації типу функціональних груп молекул, а також структури.

У залежності від обраної високомолекулярної сполуки, полімер може стабілізувати чи дестабілізувати дисперсію НЧ. У першому випадку преципітація полімеру та НЧ відбувається сумісно [106-107]. Якщо полімер стабілізує дисперсію НЧ, сумісна преципітація часто ініціюється додаванням розчинника, у якому полімер не розчинний [108]. Ефективним методом утворення НЧ оксидів металів у полімерній матриці є золь-гель метод, за яким нуклеація та ріст НЧ відбувається або у присутності полімерів або паралельно з утворенням полімеру з мономеру. Процес утворення НЧ протікає через етап гідролізу та конденсації металоорганічних прекурсорів [97-98]. НЧ металів були приготовлені відновленням розвинних іонів металів або металокомплексів у полімерному розчині, а напівпровідники – хімічною реакцією розвинних металів або метало комплексів з відповідними противіонами [100-101]. Метод дає можливість маніпулювати міжфазною енергією взаємодії НЧ/полімер і дозволяє отримати однорідний розподіл НЧ, однак квантова ефективність таких НЧ не достатня. У більшості випадків використання перспективних полімерів та мономерів у синтезі *in-situ* не можливий через специфічність хімічного складу органічних молекул.

Найпоширенішими є методи отримання ПНН, у якому НЧ та полімери синтезуються окремо й потім поєднуються у розчин у відповідному співвідношенні. Фізичні методи включають розчинний та розсплавний

способи одержання нанокомпозитів з інтеркаляцією НЧ у полімерний сплав (розвчин). Такі методи в основі своїй мають використання дисперсій частинок у рідкому стані: НЧ диспергуються у полімерному сплаві (чи розвчині) та нанокомпозитний матеріал формується методом екструзії (для сплаву) або методом поливу (для розвчину). У методі поливу зазвичай гідрофобні НЧ розчиняються у розвчині полімеру, який потім наносять на підкладку, у результаті чого після випарення розвчинника формується нанокомпозитна плівка. Завдяки простоті методи поливу, які включають метод центрифугування (spin-coating – полив сумісного розвчину полімер/НЧ на швидкообертачу підкладку) [109-112] та метод занурення (dip-coating) [113-114], Ленгмюр-Шефера [121], contact-printing [122] знайшли широке застосування. У цих методах синтез вихідних компонентів відбувається незалежно. Однак, пряме змішування нанонаповнювача з полімером потребує чіткого визначення типу полімеру, типу нанонаповнювача, контролюваних технологічних параметрів, адже неспрогнозована нанокомпозитна система отримана методом поливу може привести до неоднорідного розподілу НЧ у об'ємі полімерного матеріалу, або фазовому розподілу, неоднорідності товщини плівки, що відобразиться на оптичній прозорості, люмінесценції тощо [30-31, 115].

1.3 Фазовий стан нанокомпозитів на основі напівпровідниківих наночастинок та фоточутливих полімерів

З більш глибоким розумінням основних принципів, що задають характеристики кінцевого ПНН матеріалу, було виявлено ряд ключових проблем, пов'язаних з виготовленням полімерних нанокомпозитів. По-перше, необхідною умовою є можливість керування розподілом НЧ у полімерній матриці, що у свою чергу, потребує більш детального вивчення фундаментальних енергетичних взаємодій, контролюючих фазовий стан нанокомпозиту. Оскільки основними областями використання

нанокомпозитних матеріалів є тонкоплікові технології (сенсори, світлодіоди, тощо), особливу увагу слід приділити фазовому стану нанокомпозитних тонких плівок, з детальним вивченням умов керування агрегацією НК поблизу інтерфейсів. Під фазовим станом полімер-неорганічного нанокомпозиту мається на увазі його морфологічна структура у вигляді ізольованих включень одного компонента у матриці іншого або взаємопроникних утворень обох компонентів [116]. Очевидно, що міжфазні взаємодії між НЧ та полімером визначають тип фазового розподілу наносистеми. Від цього залежить можливість утворення тієї чи іншої структури непереривної провідної фази та, як наслідок, умов переносу заряду.

Вивчення кореляції фазовий стан-властивості полімер/НК системи, на основі базових понять міжмолекулярних взаємодій, допоможе адаптувати оптичні та транспортні властивості з підвищенням характеристик. Нанокомпозитні системи важко експериментально охарактеризувати і багато аспектів цих систем до сьогодні не визначені. У ранніх роботах фазовий стан наповнених полімерних нанокомпозитів досліджувався лише з позиції посилення механічних характеристик [117]. Більшість наповнених полімерних композитів термодинамічно не сумісні, їх властивості визначаються у основному міжфазними взаємодіями, керування якими дає можливість генерувати велику різноманітність морфологічних параметрів одержуваних матеріалів. Для кожного типу фазового стану ПНН існує ряд критичних надперехідних станів з аномальними змінами властивостей.

1.3.1 Залежність фазового стану нанокомпозиту від хімічної природи полімеру, модифікації поверхні наночастинок та взаємної концентрації

Логічно припустити, що покращення багатьох фізичних властивостей нанокомпозиту (світловий вихід люмінесценції, оптичне пропускання чи розсіювання, показник заломлення, люмінесцентні властивості тощо) можуть бути досяжні шляхом збільшення концентрації НЧ. У роботі [118] було

досліджено квантову ефективність фотолюмінесценції (PLQE) для нанокомпозитних систем на основі НЧ PbS/OA та трьох типів матриці МЕН-PPV, PMMA, PFO та полістирол (PS) (табл. 1.3, рис.).

Таблиця 1.3

Порівняльна характеристика квантової ефективності (PLQE), фазового стану нанокомпозитів на основі НЧ PbS/OA в залежності від типу полімеру та концентрації НЧ [118]

Нанокомпозит	Морфологія		PLQE	
	Концентрація КТ в композите вес.%			
	17	50	17	50
(МЕН–PPV)–PbS/олеат	Малые упорядоченные плотноупакованные области КТ	Однородное распределение КТ	12	3
(PMMA)–PbS/олеат	Малые упорядоченные плотноупакованные области КТ	Малые упорядоченные плотноупакованные области КТ	11	7
(PF)–PbS/олеат	Малые упорядоченные плотноупакованные области КТ	Малые упорядоченные плотноупакованные области КТ	9	8
(PS)–PbS/олеат	Крупные упорядоченные плотноупакованные области КТ	Малые упорядоченные плотноупакованные области КТ	6	5

Встановлено, що PLQE вище при концентрації НЧ до 50 мас.%. Винятком стала лише система PF-PbS/OA, для якої PLQE з ростом концентрації не змінився. Таку поведінку люмінесценції автори пояснюють різною полярністю полімерних матриць та відповідно різною силою полімер/НЧ взаємодії.

Уперше на особливості фазового стану ПНН, отриманих методом spin-coating звернув увагу Coe-Sullivan [111], досліджуючи систему на основі олігомера (димера) трифеніламіна-N, N'-дифеніл-N, N'-(3-метилфеніл)-1,1'-біфенил-4,4'-діамін (TPD) та напівпровідниковых НЧ CdSe/ZnS, модифікованих ТОРО. Виявилось, що для данної системи характерний фазовий розподіл з утворенням щільнопакованого моноліту НЧ на поверхні полімерної плівки (вертикальний фазовий розподіл [133]) з гексагональним пакуванням (рис.1.6).

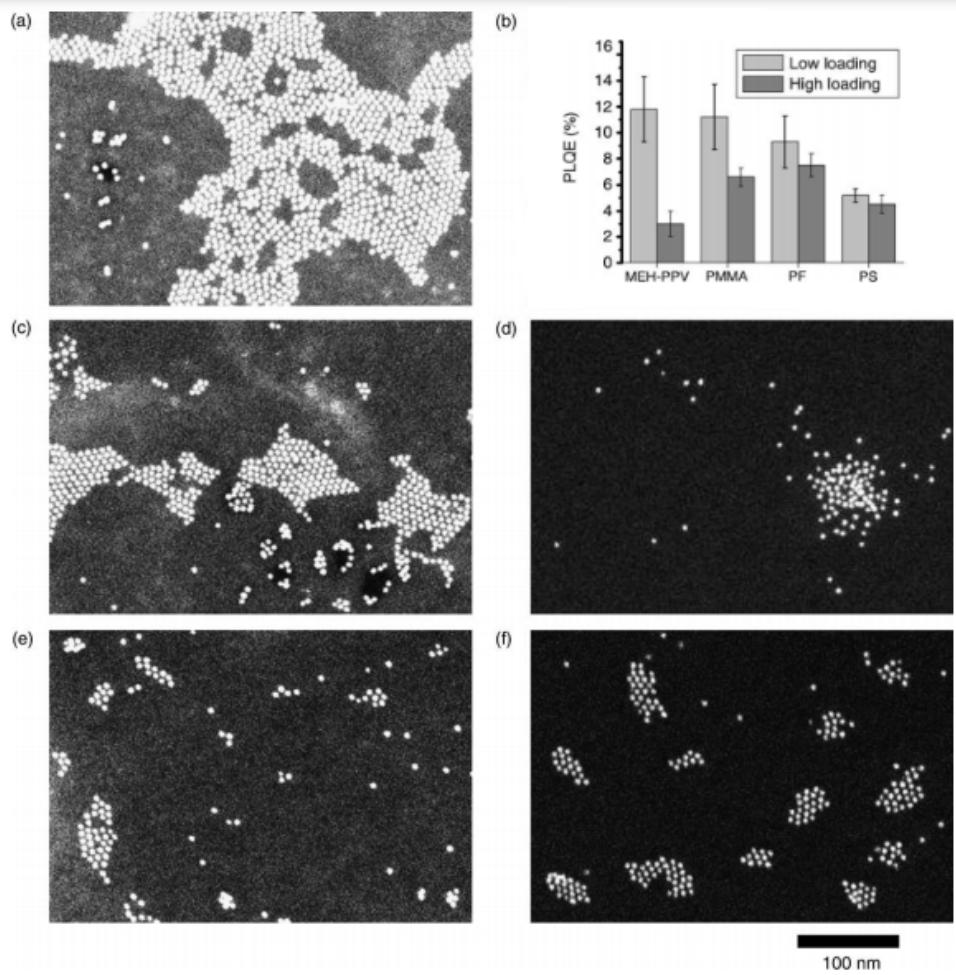


Рисунок. 1.5 - ПЕМ зображення ПНН PbS/OA у матриці PS (а-висока концентрація НЧ) МЕН-PPV (с - висока концентрація НЧ, d – низька концентрація НЧ), РММА (е – низька концентрація НЧ), PF (f – низька концентрація НЧ) та в-квантова ефективність фотолюмінесценції (PLQE) для зразків [118]

Зі збільшенням концентрації НЧ у ПНН зростає розмір самоорганізованих областей з НЧ (ступінь заповнення поверхні органічної плівки). Встановлено лінійну залежність товщини полімерної плівки від концентрації полімеру. Час випаровування розчинника впливає на товщину плівки та щільність пакування НЧ у моноліті. Чим швидше розчинник випаровується, тим менший середній розмір областей з НЧ. Проте за будь якого розчинника загальна площа області з НЧ є постійною. Схожа

самоорганізація НЧ у щільнопакованій моношар спостерігалась й у випадку, коли НЧ наносились окремим шаром на поверхню PVK методом spin-coating [123].

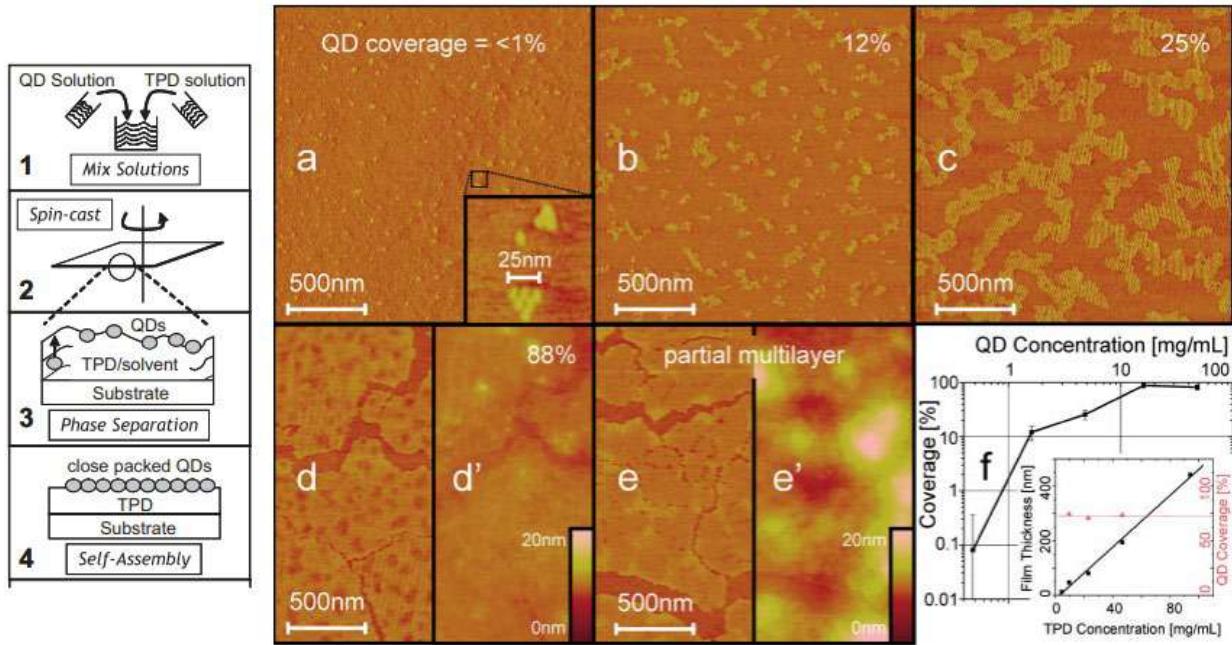


Рисунок.1.6 - Схематичне зображення технології одержання моношару НЧ методом spin-coating шляхом фазового розподілу (1-4); Морфологія ПНН TPD-CdSe/ZnS/TOPO в залежності від концентрації (а-е'); залежність ступеня заповнення поверхні наночастинками та товщини плівки від концентрації НЧ у нанокомпозиті (на вставці)

Аналіз літературних даних показав, що така поведінка характерна не для усіх ПНН. Так у [119-120] повідомлялось, що для нанокомпозиту CdSe/ZnS-PVK нанокомпозиту наночастинки розподілені неоднорідно по товщині плівки та висловлювалось припущення, що тущіння люмінесценції нанокомпозитного матеріалу за великої концентрації НЧ обумовлено агрегацією останніх.

У полімерній матриці на основі МЕН-PPV, який за хімічною структурою схожий до PFO, НЧ CdSe/TOPO розподілені рівномірно до 65 мас.% НЧ. За

більш високої концентрації відбувається агрегація наночастинок, обумовлена ван-дер-ваальсовими силами тяжіння між НЧ. Дослідження фотолюмінесценції показали, що для МЕН-PPV-CdS/ТОРО у діапазоні концентрацій 5-65 мас.% тушіння люмінесценції відсутнє, тоді як для МЕН-PPV-CdSe/ТОРО має місце тушіння, що пов'язують з різною ефективністю безвипромінювального переносу енергії [147]

Як зазначалося вище, фазовий стан ПНН перед усім залежить від відносної міжфазної енергії взаємодії між макромолекулами полімеру та НЧ, яку можна варіювати концентрацією НЧ, побором відповідної хімічної структури полімерного ланцюга матриці. Можна припустити, що хімічна модифікація поверхні НЧ інтерфейсним модифікатором не менш інтенсивно впливає на фазову поведінку ПНН. Інтерфейсний модифікатор на поверхні НЧ визначає ряд важливих властивостей НЧ, такі як фазовий стан ПНН (напрям фазового розподілу, здатність утворювати індивідуальні стани чи агрегати), фотостабільність, ефекти переносу енергії електронного збудження та заряду, ефективність фотоіндукованого розподілу заряду, фото- та електролюмінесцентні властивості [124-129, 134-135].

Аліфатичні інтерфейсні модифікатори (олеїнова кислота, ТОРО тощо) не маючи делокалізованих електронів, характеризуються менш ефективним транспортом заряду порівняно з ароматичними. У деяких випадках [130] приєднання молекул інтерфейсного модифікатора до поверхні НЧ може привести до появи нових поверхневих електронних станів (пасток), які визначають швидку безвипромінюючу дезактивацію екситонного збудження НЧ (тушіння люмінесценції НЧ). Відповідна модифікація поверхні НЧ може знизити ступінь агрегації НЧ у ПНН у результаті зниження сили взаємодії між НЧ і привести до утворення термодинамічно стабільної системи з індивідуально диспергованими НЧ. Однак, це можливо у випадку модифікації поверхні НЧ хімічно сумісними з матрицею лігандами.

Зв'язок НЧ з ОА (або ТОРО) є відносно слабким і молекули вихідного інтерфейсного модифікатора можуть бути заміщені іншими [124, 131].

Наприклад, разова поверхнева піридинова обробка НЧ дозволяє модифікувати приблизно 50 % поверхні НЧ, друга - ~70 %, третя - ~80 %. Після останньої обробки ступінь модифікації поверхні НЧ піридином не змінюється, тобто невелика кількість ОА (TOPO) на поверхні НЧ зберігається [132]. Оптичні характеристики розчинів НЧ CdSe/ZnS/OA до та після піридинової модифікації мають практично ідентичну поведінку (положення смуг у спектрі та їх максимуми), що є свідоцтвом збереження цілісності ядра НЧ (без окиснення, травлення). Тушиння люмінесценції розчинів CdSe/ZnS/PY обумовлено комплексоутворенням НЧ та PY, де позитивно заряджена дірка у валентній зоні НЧ стабілізується на PY. Агрегація НЧ CdSe/ZnS/PY відбувається на стадії випарення розчинника. Ступінь агрегації тим вища, чим вище ступінь заміщення TOPO на PY. У роботі [132] було досліджено еволюцію фазового стану ПНН на основі матриці РЗНТ та CdSe з різним ступенем модифікації PY (рис. 1.7)

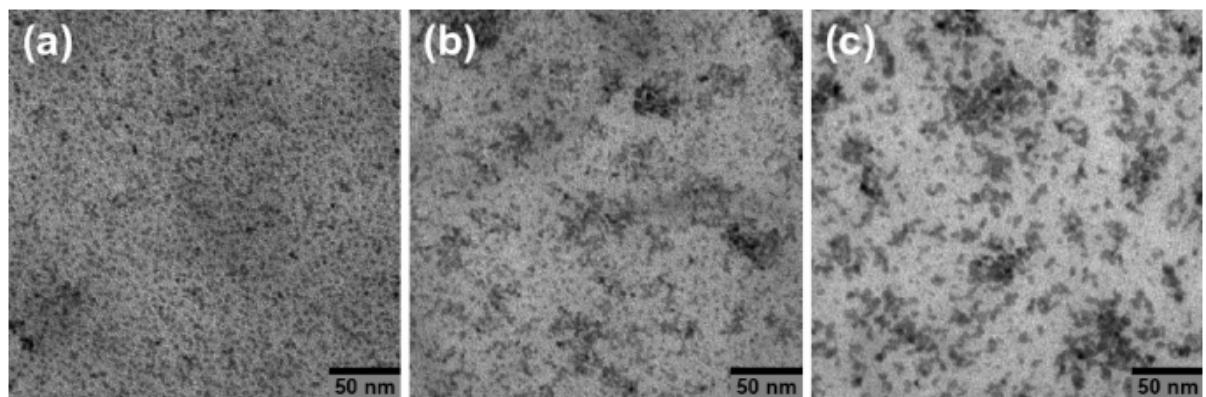


Рисунок.1.7 - ПЕМ-зображення плівок ПНН на основі РЗНТ та НЧ CdSe з комбінованим інтерфейсним модифікатором PY/TOPO у співвідношенні (a) 50/50, (b) 70/30, (c) 80/20.

1.3.2 Теоретичні моделі фазової поведінки полімер-неорганічних нанокомпозитів

У випадку полімер-неорганічних плівок важко вказати розподіл частинок, але можна задати функцію, яка статистично описує можливі відстані між частинками.

Основні принципи, що формують той чи інший тип фазової поведінки ПНН, були розглянуті на основі теоретичних моделей [136-143]. Полімери були розглянуті як атермальні ланцюги, що складаються з твердих сфер (мономерів), діаметром d , які взаємодіють між собою шляхом парного потенціала певного виду. Приймається, що вплив НЧ на конформаційні коливання полімерної матриці є не суттєвим. НЧ моделюються сферами, діаметром D . Парні взаємодії між полімерною матрицею та НЧ описуються потенціалом виду (U_{np}) [139]:

$$U_{np}(r) = -\varepsilon_{np} \times \exp[-(r-\sigma_{np}) / \alpha d] \quad (1.2)$$

де ε_{np} – енергія при прямому контакті полімер-НЧ. Параметр α у рамках моделі вільно зчленованого ланцюга (coarse-grained chain model) залежить від особливості будови мономерних ланок та сил, що діють між компонентами системи. $\sigma_{np} = (D+d)/2$. Для реальних матеріалів ε_{np} може змінюватись від «слабкої» (долі $k_B T$, T – температура системи) до сильної (декілька $k_B T$). α відображає різні типи міжмолекулярних взаємодій [139].

Низьке значення ($\alpha \sim 0,25$) відповідає переносу заряду або водневому типу зв'язку між компонентами. Середні величини ($\alpha \sim 0,25$) представляють дисперсійні типи сил. Більші значення ($\alpha > 1$) відповідають моделі, у якій полімер представляється гнучкими лінійними ланцюгами мономерів.

Для дослідження фазової поведінки нанокомпозитів за наявності взаємодії між полімером та НЧ було використано мікроскопічну теорію PRISM (Polymer Reference Interaction Site Model) [137]. Параметрами системи

приймались об'ємна концентрація НЧ у ПНН, відношення діаметру НЧ та розміру мономерної ланки D/d, енергія взаємодії між компонентами та параметр, що характеризує область дії сили та енергію взаємодії між НЧ. Для атермальних систем (макромолекули полімеру та НЧ не взаємодіють між собою) домінує ентропійний фактор, існує певний тип сил взаємодії між НЧ – тяжіння, обумовлене витиснювальними силами (depletion attraction), спонукаючи до агрегації НЧ та фазовому розподілу наносистеми. Такий тип взаємодії відбувається у результаті того, що густота мономерів на інтерфейсі НЧ має осцилюючу залежність від відстані до НЧ.

Домінування енталпійного фактору у ПНН – сильна взаємодія між НЧ та полімером, що призводить до формування тонкого шару полімеру, взаємодіючого з поверхнею НЧ. Загальний потенціал взаємодії між НЧ забезпечує формування тонкого полімерного прошарку між НЧ (формування локальних місткових структур НЧ –полімерний прошарок- НЧ).

Існують і проміжні типи фазового стану, коли полімер з достатньою енергією когезії, може утворювати зв'язок з однією НЧ, але енергії не достатньо для асоціації з множиною НЧ. У даному випадку кожна індивідуальна НЧ оточена термодинамічно стабільним полімерним шаром у декілька діаметрів мономера по товщині, який стерично стабілізує НЧ у матриці. Сила взаємодії між НЧ та полімером є необхідною умовою для досягнення відповідного ступеня змішування компонент системи.

За відносно слабкої взаємодії між НЧ та полімером має місце контактна агрегація та фазовий розподіл, обумовлений силою взаємодії, що викликана формуванням шару витіснення, як у випадку атермальних змішаних систем. Коли $\epsilon_{\text{пр}}$ зростає ($\approx 1 \text{ кВт}$) відбувається фазовий розподіл системи, за яким відбувається формування полімерного прошарку поблизу поверхні НЧ – стерична стабілізація НЧ та змішування нанокомпозитної системи. У такому випадку втрата у конформаційній ентропії полімерного ланцюга, обумовлена її адсорбцією до поверхні НЧ, компенсується збільшенням енталпії при утворенні контактів НЧ-полімер. Друга область фазового розподілу виникає

при відносно великих ϵ_{np} , де енталпія домінує відносно вільній енергії змішування. При цьому полімерні ланцюги сильно взаємодіють з НЧ, утворюючи міцно зв'язані шари з мінімальною відстанню між НЧ. У такому випадку реалізується фаза, за якою НЧ та макромолекули полімеру утворюють місткові кластери НЧ-тонкий полімерний прошарок-НЧ.

Область, у якій існує однорідний розподіл ПНН, зменшується зі збільшенням розмірів НЧ та відношення діаметрів сфер D/d (наночастинки та мономерної ланки полімеру). Це має сильний вплив на фазовий стан системи, особливо при значних ϵ_{np} . Область однорідного розподілу зменшується при збільшенні довжини полімерного ланцюгу, хоча ефект більш слабкий порівняно з впливом розміру НЧ. Якщо зростає енергія взаємодії між НЧ (ϵ_{nn}) область однорідного розподілу звужується і може взагалі щезнути. Однак для Ван-дер-Ваальсової взаємодії область однорідного розподілу існує завжди.

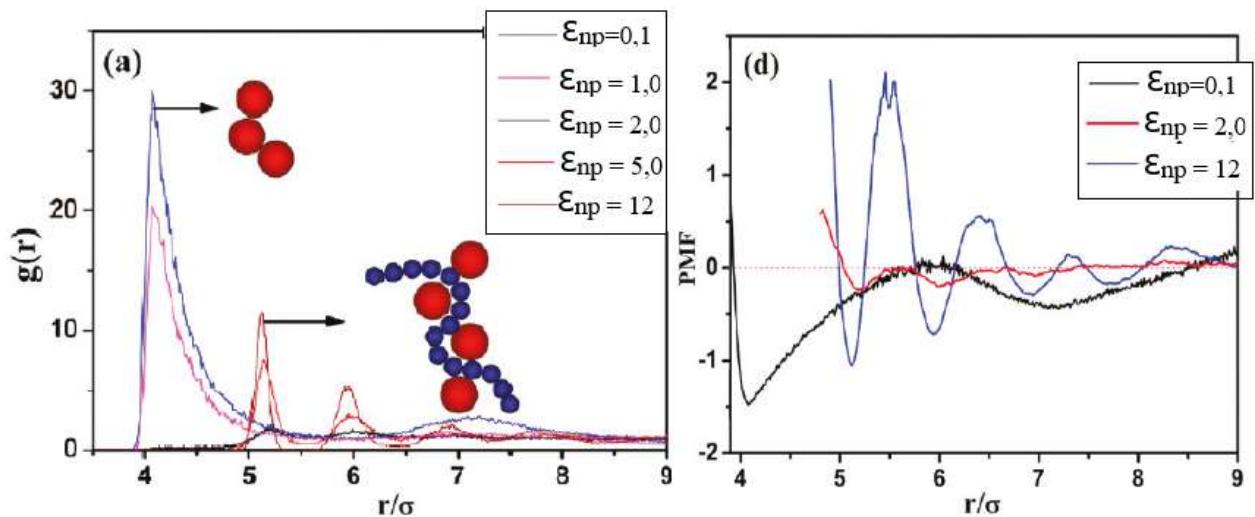


Рисунок. 1.8 - Криві функції радіального розподілення та потенціалу середньої сили для нанокомпозитів з різною енергією взаємодії.

Для дослідження просторового розподілу НЧ у полімерній матриці розглянуто різні за величиною енергії міжфазної взаємодії – від значень $\epsilon_{np} = 0,1$ до $\epsilon_{np} = 12$ при збереженні інших параметрів у константі. У якості характеристики фазового стану нанокомпозиту використані функції радіального розподілення

($g(r)$) та потенціал середньої сили PMF (рис. 1.8). Моделювання проведено за двох концентрацій 7,28 об.% та 24 об.%. У роботі було розраховано, що при $\epsilon_{np} = 2$, тобто при значенні міжфазної енергії взаємодії у 2 рази більшої за енергію когезії полімеру, кількість близьких сусідніх частинок навколо обраної НЧ мінімальне. При малих значеннях ϵ_{np} ($0,1 - 1$) функція $g(r)$ має максимум при $r = 4\sigma$, що відповідає прямому контакту між НЧ. З і збільшенням ϵ_{np} НЧ мають тенденцію до агрегації з полімерним прошарком з одного-двух шарів, що проявляється максимумами на більш дальніх відстанях. Таким чином, дисперсійний стан (однорідний фазовий розподіл) з індивідуальних НЧ може бути реалізований за середніх значеннях $\epsilon_{np} = 2-5$ (огляд можливих моделей фазового стану в залежності від значення міжфазної енергії взаємодії представлений на рис. 1.9).

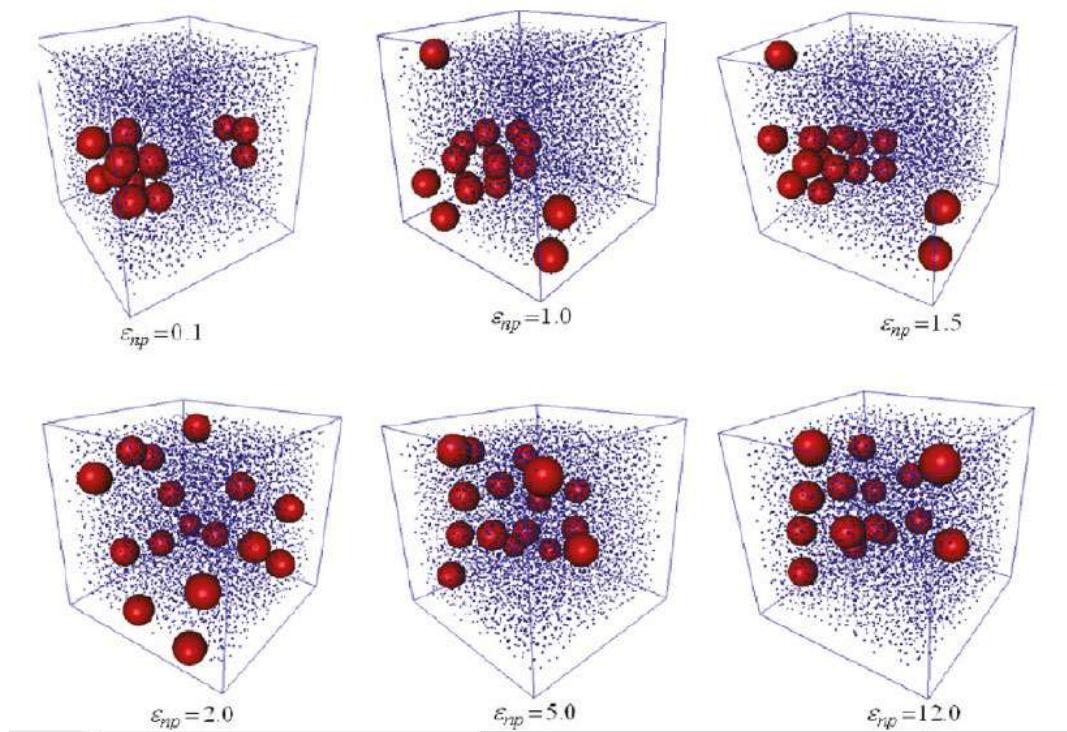


Рисунок. 1.9 - Моделі фазового стану ПНН для відповідної енергії міжфазної взаємодії

Якісним індикатором стабільності ПНН є параметр, що залежить від $g(r)$ – потенціал середньої сили ($\beta W(r)$):

$$\beta W(r) = -k_B T \ln g(r) \quad (1.3)$$

Потенціал середньої сили має значення ефективної взаємодії між двома частинками і є вільною енергією системи у цілому. При $\epsilon_{np} = 0,1$ $\beta W(r)$ має глобальний мінімум при $r = 4\sigma$, що означає пряму контактну агрегацію НЧ. При значенні $\epsilon_{np} = 2-12$ спостерігаються локальні мінімуми потенціальної енергії на віддалених відстанях та вони стають більш глибокими, що свідчить про утворення агрегатів НЧ з полімерним прошарком. Стійкі стани характеризуються мінімумами, а ступінь стійкості визначається глибиною відповідного мінімума, що виражається у одиницях енергії ($k_B T$).

Для високонаповнених та агрегованих фазових станів нанокомпозитів побудова МФРР є неможливою, у таких випадках для кількісної характеризації фазового розподілу НЧ у плівці використовують метод «довжини вільного простору» [84].

Таким чином, просторова організація НЧ у ПНН як функція взаємодії НЧ-полімер проявляється у трьох станах: 1) вертикальний фазовий розподіл; 2) одорідний розподіл НЧ у матриці; 3) латеральний фазовий розподіл.

1.4. Оптоелектронні властивості полімер-неорганічних нанокомпозитів. Перспективи застосування

ПНН мають ряд суттєвих переваг, порівняно з традиційними наповненими композитними матеріалами, а також з чисто органічними або чисто неорганічними матеріалами. Стабільність, кольорова насиченість, спектральний діапазон і квантова ефективність електролюмінесценції існуючих органічних світлодіодних пристрій можуть бути збільшені при

використанні наногібридних матеріалів в якості емісійних шарів [19-20, 23-25, 28, 34, 53, 58].

Базовими властивостями, якими мають володіти ПНН для оптоелектронних пристройів є великі значення коефіцієнтів оптичного поглинання, ефективний транспорт електронних збуджень та носіїв заряду, а також безвипромінювальний перенос енергії між матрицею та НЧ. Принципово важливим фактором для ПНН є відносне положення HOMO, LUMO енергетичних рівнів молекул матриці та стелі та дна відповідно валентної та провідної зон напівпровідникової наночастинки [144-146]. Відносне положення рівнів компонент нанокомпозитної системи визначається для матриці – типом органічного напівпровідника, для НЧ – матеріалом напівпровідника та розміром НЧ.

В електролюмінісцентному пристрої на основі ПНН зона провідності та валентна зона НЧ розміщені всередині зони органічного напівпровідника (тип 1 гетероструктури). У фотовольтаїчному пристрої валентна зона НЧ розміщена нижче рівня енергії HOMO органічного напівпровідника. Положення енергетичних рівнів у полімерній матриці та НЧ можуть бути змінені один відносно одного шляхом хімічної модифікації полімеру, зміни розміру НЧ, а також хімічної структури інтерфейсного модифікатора [147]. Ефект керування поверхневими електронними властивостями напівпровідників при адсорбції на їхній поверхні органічних молекул з відмінними від нуля електричними дипольними моментами добре відомий [148]. На прикладі нанокомпозитної системи PPV-InAs та різних типів інтерфейсних модифікаторів [149] показана можливість керування параметрами інтерфейсу. Як вихідні так і модифіковані ПНН дають практично однакові спектри поглинання. Це свідчить, що ширина забороненої зони НЧ не змінюється. У той же час модифікація TOP на MTP (на основі вимірювань УФЕС спектрів) призводить до зміщення HOMO рівня (валентної зони НЧ) у сторону зменшення енергії на 0.2 -0.3 еВ. Оскільки ширина забороненої зони НЧ залишається незмінною при модифікації, то й LUMO рівень у НЧ

зміщується на таку ж величину. Таким чином, шляхом зміни інтерфейсного модифікатора можна впливати на електрооптичні характеристики нанокомпозитної плівкової структури.

Діркова рухливість носіїв у консолідованому ансамблі з НЧ є малою величиною ($\mu_h = 10^{-12} \text{ см}^2/\text{В сек}$), тоді як електронна $\mu_e = 10^{-4} \text{ см}^2/\text{В сек}$, що призводить до неефективного електричному збудженню НЧ, дисбалансу носіїв у емісійному шарі та низької ефективності електролюмінесценції. У ПНН наночастинки неорганічних напівпровідників забезпечують ефективну люмінесценцію, а провідний полімер – ефективний транспорт носіїв [150-151].

У ПНН перенос енергії збудження між органічною матрицею та НЧ може відбуватися за двома принципово різними механізмами: Декстера та Ферстера [152-153]. Швидкість переносу енергії у обох випадках залежить від інтегралу перекриття спектру випромінювання донора та спектру поглинання акцептора. Механізм Декстера пов'язаний з переносом збудження через обмінні взаємодії з переносом електронів та є короткодіючим. Безвипромінювальний перенос енергії за механізмом Ферстера обумовлений диполь-дипольною взаємодією між донором та акцептором. Ферстерівський перенос енергії відбувається на більших відстанях ніж за Декстера. У процесах переносу енергії між спряженими полімерами та НЧ можуть одночасно приймати участь обидва механізми. Визначний вклад одного з них можна визначити, виходячи з кінетичних, енергетичних та просторових аргументів.

Ефективність переносу енергії від полімеру PSF до НЧ CdSe/ZnS визначена через ферстерівський радіус R_0 , за яким ймовірність безвипромінювального переносу енергії фотозбудження молекул донора дорівнює ймовірності релаксації шляхом внутрішньої випромінюванальної або безвипромінювальної конверсії [154]

$$R_0 = 0.211[k^2 n^{-4} \phi(D) J]^{1/6} \quad (1.4)$$

де k – орієнтаційний фактор, n – показник заломлення середовища, $\phi(D)$ – квантовий вихід люмінесценції донора, J – інтеграл перекриття спектрів донора та акцептора.

Для PSF-CdSe/ZnS, $R_0 = 6,2$ нм [154]. Дослідження концентраційної залежності інтенсивностей люмінесценції PSF та CdSe/ZnS[145] показало, що зі збільшенням концентрації НЧ інтенсивність люмінесценції матриці спадає з одночасним зростанням інтенсивності люмінесценції НЧ. Причина даного явища – безпосереднє збудження НЧ та перенос енергії з матриці на НЧ. Для ферстерівського переносу енергії від PSF до НЧ CdSe/ZnS, інтенсивність люмінесценції донора може бути представлена у вигляді:

$$1 - (I_{DA}/I_D) = \pi^{1/2} Y \exp(-Y^2) [1 - \operatorname{erf}(Y)] \quad (1.5)$$

де $Y = (2/3) \pi^{3/2} C_a R_0^3$, I_D – інтенсивність люмінесценції донора при відсутності акцептора, I_{DA} – інтенсивність емісії донора за наявності акцептора, C_a – концентрація НЧ. Виходячи із залежності тушиння люмінесценції донора від C_a можна визначити радіус ефективного переносу енергії $R_0 = 4-6$ нм.

У [155] продемонстровано, що константа переносу енергії є залежною від температури, а також можливість некогерентної безвипромінювальної взаємодії між електронними станами донора та акцептора у ПНН. Зроблено припущення, що екситони здатні мігрувати вздовж поверхні НЧ, перед тим як провзаємодіяти з ними. Тобто взаємодія НЧ – органічна матриця може бути слабкішою ніж прийнято у ферстерівській теорії.

1.4.1 Електролюмінесцентні діодні структури з емісійним шаром на основі фоточутливих полімерів і напівпровідникової наночастинок

Ключовими аспектами для створення високоефективних електролюмінесцентних світлодіодних пристрій на основі квантових точках є їх оптимальна архітектура, а також тип і структура напівпровідникової матеріалів для відповідних функціональних шарів пристрою. Існує дві принципово різні архітектури QD-LED пристрою – (а) з емісійним шаром, сформованим з нанокомпозитної (або) наногібридної плівки; (б) – з емісійним шаром, що складається з моношару (або) бішару, сформованого з консолідованим ансамбллю квантових точок [156-157], рис.1.10. В першому варіанті – емісійний шар складається з НЧ, диспергованих в органічній (полімерній) матриці. При цьому НЧ функціонують, як пастки мігруючих екситонів, утворених у матриці при інжекції до неї носіїв заряду з електродів. Збудження НЧ відбувається як за рахунок переносу зарядів, інжектованих з електродів електролюмінісцентного пристрою на НЧ, так і за рахунок переносу екситонів, утворених у органічній матриці.

В другому типі в емісійному шарі, що розміщений між дірковим та електронними інжекційними шарами, екситони утворюються безпосередньо у моношарі НК [19, 81]. Збудження НЧ у даному випадку відбувається за рахунок захвату наночастинками інжектованих носіїв та їх рекомбінації безпосередньо у об'ємі НЧ. Не зважаючи на те, що архітектура PQLED з емісійним шаром з консолідованим ансамблем НЧ мінімізує негативний вплив ефекту зарядки наночастинок при протіканні струму та втраті напруги, пов'язану з недостатньо ефективними транспортними характеристиками НЧ, однак світлового виходу при такій архітектурі недостатньо через обмеженість товщини шару з НЧ та струмову ефективність.

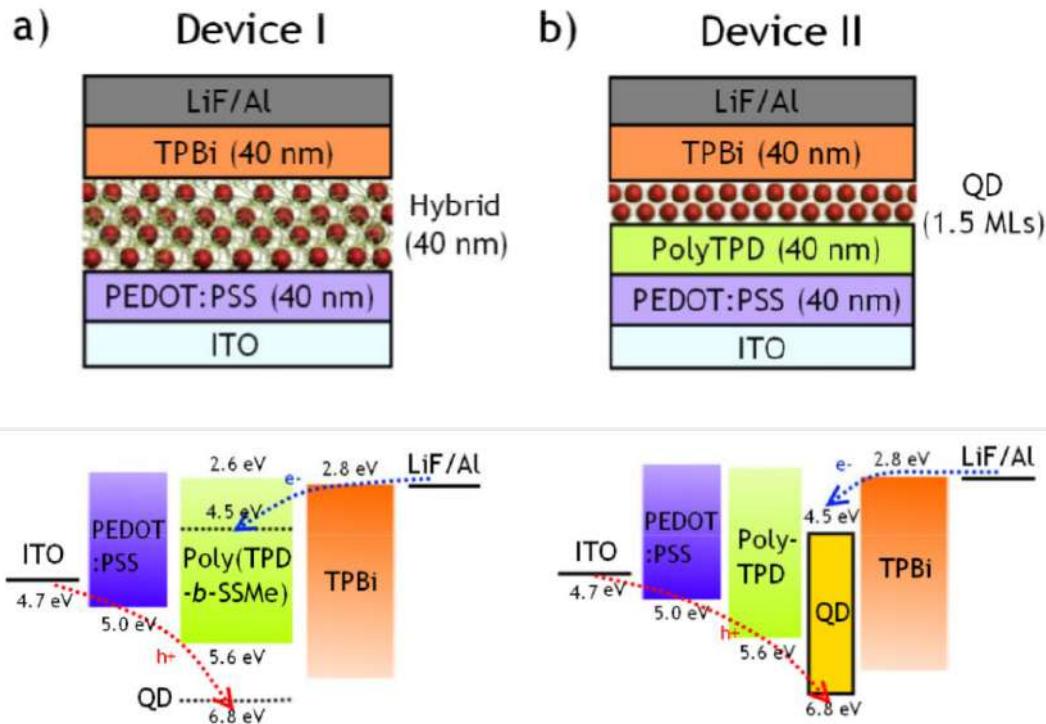


Рисунок. 1.10 - Два типи архітектур PQDLED з відповідними енергетичними діаграмами для: (а) об'ємного гетеропереходу, (б) моношару НЧ на інтерфейсі електронно-транспортного та дірково-транспортного шарів [81]

У перших роботах, присвячених структурам PQLED, повідомлялось про низьку ефективність електролюмінесценції, що обумовлено неефективною інжекцією зарядів у НЧ, а також їх недостатніми транспортними характеристиками [54]. Наприклад, плівки з консолідованих НЧ CdSe мають електронну рухливість порядком 10^{-14} см²/В сек, що обумовлено високою густинорою пасток 10^{18} см⁻³ [158]. Досліджено структуру ITO/PEDOT PSS/PVK+НЧ/Alq₃/Al. Показано, що у додаток до збудження люмінесценції НЧ через ферстериівський перенос енергії має місце збудження шляхом інжекції дірок з полімерної матриці. Небхідно враховувати також перекриття спектрів поглинання НЧ та спектру люмінесценції Alq₃, що також робить внесок у можливість екситонного переносу збудження від Alq₃ до НЧ через механізм Ферстера. Введення у матрицю НЧ не змінює форму вольт-амперних характеристик.

У [145] досліджено електролюмінісцентні характеристики PQLED зі структурою ITO/PEDOT PSS/PSF+НЧ (80 мас.%)/TPBI/Al. Зазначено, що характеристичні параметри PQLED залежать від балансу електронного та діркового струмів, що протікають через структуру. Якщо рухливість електронів та дірок значно відрізняються, це призводить до дисбалансу струмів та зміщенню емісійної зони або до анодної, або до катодної.

Для досягнення високої ефективності електролюмінесценції в моно- та поліхромних LED пристроях використовуються багатошарові структури. При цьому кожен шар, виконуючи задані функції, повинен дотримуватися певних вимог. Зокрема, дірково-інжекційний шар (HTL) повинен забезпечити умови для ефективної інжекції діркових носіїв з позитивно зарядженого електрода та мати структурну довершеність відносно концентрації структурних дефектів – пасток дірок, а також забезпечувати мінімальну шорсткість поверхні електрода для запобігання закороток в діодній багатошаровій структурі. Це досягається шляхом вибору органічного матеріалу аноду. Дірково-транспортний шар (часто, він також виконує функції електронно-блокуючого шару) повинен ефективно транспортувати дірки до емісійного шару й блокувати електрони, запобігаючи їх рекомбінацію на аноді. Електронно-транспортний шар повинен ефективно транспортувати дірки у емісійний шар, а також блокувати дірки від рекомбінації на катоді. Для ефективної інжекції дірок та електронів у емісійний шар НМО та LUMO рівні емісійного шару повинні бути близькими за енергією: відповідно до НМО рівня HTL та LUMO рівня ETL шарів. Матеріал аноду повинен мати високий іонізуючий потенціал, а матеріал катоду – можливо більш низьку роботу виходу. Крім того, оптична прозорість усіх органічних шарів має бути високою в області довжини хвилі люмінесценції приладу, та, хоча б один з електродів має бути прозорим на робочій довжині хвилі.

Ефективність електролюмінесценції (зовнішній квантовий вихід) визначається співвідношенням:

$$\eta_{EL} = \eta_{Pl} \eta_s \gamma \eta_{out}, \quad (1.6)$$

де η_{Pl} – квантовий вихід фотолюмінесценції, η_s – квантовий вихід генерації синглетних екситонів при електророзбудженні (для флуоресцентних випромінювань та НК $\eta_s=0.25$, $\eta_{out} \approx 1/(2n^2)$, де n – показник заломлення емісійного шару, γ – фактор балансу носіїв заряду в емісійному шарі, η_{out} – ефективність виходу люмінесцентного випромінювання з пристрою).

З рівняння (1.6) випливає, що ефективність функціонування електролюмінесцентного пристрою прямо пропорційна квантовому виходу фотолюмінесценції кожної з компонент в емісійному шарі та фактору балансу зарядів у цьому шарі. Квантовий вихід електролюмінесценції багатошарової структури PQLED майже у 2 рази вище одношарової [150].

Встановлено [158], що катод не впливає на спектр електролюмінесценції. Цікаво, що у спектрі фотолюмінесценції ПНН PFO+НЧ (60 мас.%) при збудженні на довжині хвилі 400 нм домінує смуга люмінесценції від PFO, тоді як у спектрах електролюмінесценції ITO/PEDOT PSS/PFO+НЧ (60 мас.%)/Al домінуючою є смуга люмінесценції НЧ. Оптичне збудження генерує синглетні екситони у матриці, які або рекомбінують, або переносяться до НЧ, де потім й відбувається їх рекомбінація. Інтенсивність фотолюмінесценції поступається інтенсивності електролюмінесценції. Квантовий вихід пристрою склав 0,5 % за струмом 0,1 мА/см² та напрузі на електродах 6,5 В.

Досліджено вплив концентрації НЧ на квантову ефективність PQLED [159]: зовнішній прикладений потенціал, квантова ефективність електролюмінесценції зростають зі збільшенням концентрації НЧ у матриці. Це обумовлено тим, що НЧ діють як пастки для електронів і для дірок, викликаючи збільшення випромінюючої рекомбінації на НЧ. Найвища квантова ефективність для ITO/PEDOT PSS/MEH-PPV+PbSe (1 мас.%)/Al

склала 0,83% (рис 1.11 А). Збільшення концентрації НЧ у ПНН значно зменшує густину струму, особливо у області низьких напруг на електродах.

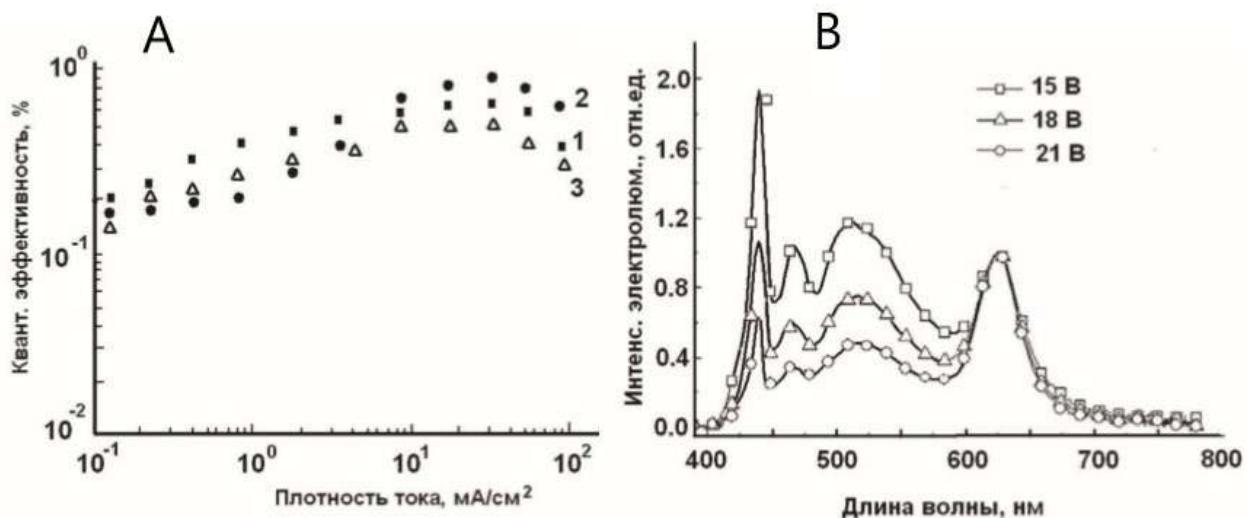


Рисунок.1.11 - (А) Залежність квантової ефективності PQDLED на основі PPV-PbSe/TORO від щільності струму для концентрацій НЧ: 1- 3 мас.%; 2- 6 мас.%, 3 -9 мас. %.

(В) Спектр електролюмінесценції PQDLED на основі PFO-CdSe/ZnS (при масовому співвідношенні 70/30) в залежності від прикладеної напруги.

Введення НЧ у нанокомпозит не повинно впливати на діркову провідність плівки. НЧ як пастки електронів відрізняються від пасток, утворених структурними дефектами. Такі дефекти збільшують вихідну напругу та зменшують ефективність електролюмінесценції.

Якщо НЧ діють як пастки для носіїв заряду, то збільшення товщини емісійного шару повинно привести до збільшення ймовірності захвату електронів та дірок. Збільшення товщини шару може покращити зарядовий баланс за рахунок збільшеної області делокалізації носіїв. Ефективність електролюмінесценції зростатиме зі збільшенням товщини емісійного шару. Однак для великих товщин спостерігається як зменшення густини струму так

і квантової ефективності. Оптимальною товщиною для емісійного шару було встановлено 80-100 нм.

У роботі [159] продемонстрована можливість отримання «білої» емісії шляхом варіації зовнішньої напруги та масового співвідношення полімер/НЧ. (рис.1.11 В).

Як наслідок, для одержання ефективної електролюмінесценції необхідно використовувати: 1) органічні напівпровідники і неорганічні люмінесцентні нанокристали з ймовірно більш високим квантовим виходом фотолюмінесценції; 2) необхідно використовувати органічні напівпровідники у якості дірково- та електрон-транспортних шарів, HOMO та LUMO рівні яких близькі до відповідних рівнів люмінесцентних НЧ, а також з можливо великими величинами електронної й діркової рухливостями, відповідно у матеріалах для ETL або HTL шарів.

1.5. Висновки до розділу 1

Аналіз літературних джерел свідчить про необхідність розробки нових типів матеріалів на основі полімер-неоранічних нанокомпозитів, перспективних для виготовлення високоефективних структур PQDLED. Ідея створення полімерних нанокомпозитних тонких плівок з напівпровідниковими наночастинками у тому, щоб подолати обмеження простих (однокомпонентних) матеріалів, в особливості, у спектральному відгуку (спектрах поглинання, люмінесценції) – шляхом інженерії зонної структури матеріалів; транспорті електронів та дірок – шляхом створення оптимізованих багатошарових конструкцій; екологічності та зменшення собівартості функціонального матеріалу.

Незважаючи на велику кількість робіт, присвячених ПНН та PQDLED на їх основі, дослідження нанокомпозитів з наночастинками знаходяться на початковому етапі. Зусилля дослідників направлені як на розвиток нових методів отримання, так і на аналіз фундаментальних процесів, які відбуваються на нанорівні у складній системі.

Особливу увагу слід приділити одному з суттєвих факторів для ПНН – фазовому стану нанокомпозитної системи. У технології тонких плівок пов’язаною проблемою є необхідність контролювати агрегацію наночастинок, що надважливо для зростаючої кількості областей застосування ПНН. Розвиток відношення структура-властивості на основі розуміння міжмолекулярних взаємодій та процесів дозволить адаптувати властивості матеріалу.

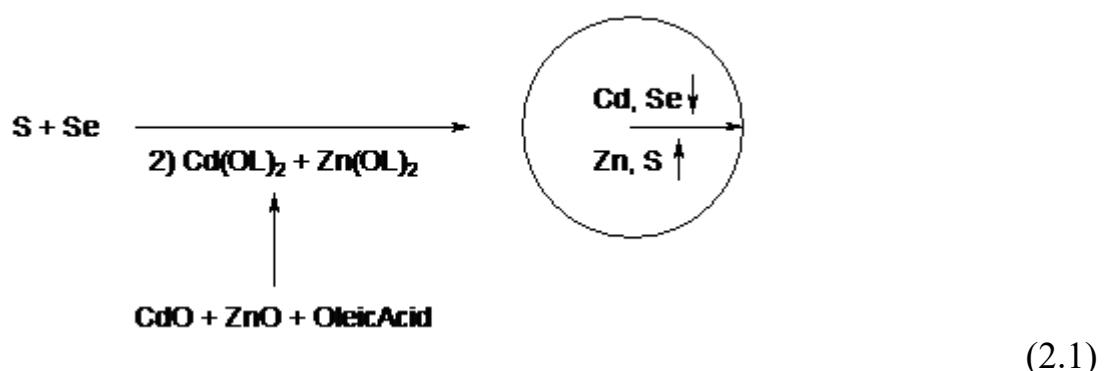
На сьогодні залишається питанням і вимагає детальнішого дослідження закономірності механізму формування та встановлення оптимального фазового стану ПНН у двовимірному обмеженні як активного шару PQDLED структури в залежності від типу полімеру, інтерфейсного модифікатора НЧ та концентрації. Характеризація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

РОЗДІЛ 2

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА МЕТОДИКА І АПАРАТУРА

2.1 Методика отримання колоїдних розчинів наночастинок CdSeZnS

Для отримання колоїдних розчинів НЧ CdZnSeS з середнім розміром 4-6 нм нами був обраний метод «градієнтного сплаву»[84], тобто з повільним зменшенням концентрації Cd та Se і зростанням Zn та S від центру до периферії (рівняння 2.1). НЧ з такою внутрішньою будовою є одним з найтехнологічніших типів, оскільки суттєво спрощують процедуру синтезу.



Селен (0,1 ммоль) та сірку (4 ммоль) перемішують у 3 мл триоктилфосфіну при 50 °C протягом 2-3 годин в атмосфері аргону до отримання прозорого гомогенного розчину. У тригорлуу колбу поміщають 0.4 ммоль оксиду кадмію, 4 ммоль оксиду цинку, 5.5 мл олеїнової кислоти та 20 мл октадецену. Заповнюють колбу аргоном, повільно нагрівають до 120 °C у вакуумі за 30 хв, витримують 2 години у вакуумі з періодичним заповненням аргоном. Далі нагрівають суспензію до 300 °C і витримують до утворення прозорого розчину. Нагрівають до 310 °C, швидко впорскують 3 мл запасного розчину селену та сірки. Температура знижується до 300 °C, реакційну масу перемішують, відбирають проби через 5 та 10 хвилин. Через 15 хв. з моменту впорскування, швидко охолоджують до 70 °C розбавляють 25 мл метанолом, перемішують, після розділення шарів нижній метанольний відкидають (за

допомогою шприцу). Повторюють таку процедуру ще раз. Потім розділяють реакційну суміш на 4 центрифужні пробірки, додають до кожної по 5 мл гексану, розчиняють на ультразвуковій бані, висаджують НЧ ізопропанолом (по 10 мл), відділяють осад на центрифузі (5000 об^{-1}), диспергують за допомогою ультразвуку у толуолі (по 5 мл на пробірку), знову осаджують ізопропанолом (по 10 мл на пробірку). Відділяють осад на центрифузі, повторюють диспергування в толуолі (або гексані). Відділяють нерозчинний шлам з толуольних дисперсій на центрифузі (9000 об^{-1}), декантують прозорий розчин в чистий флакон, закривають, продувають аргоном і зберігають в темному місці для подальших синтезів. Після обробки, виділення та очистки отримують НЧ у вигляді жовто-померанчової плівки, вихід 227 мг. Довжина хвилі люмінесценції 525 нм, напівширина смуги 31 нм, квантовий вихід 77 %. При повторенні синтезів отримують квантові точки в кількостях 125-230 мг, з довжиною хвилі люмінесценції в діапазоні 525-540 нм, напівшириною смуги 28-32 нм і квантовими виходами 49-77 %. Квантових вихід визначено відносно Родаміну С. Морфологія та спектри люмінесценція представлені на рис. 2.1. Спектри нормалізовані до 1.

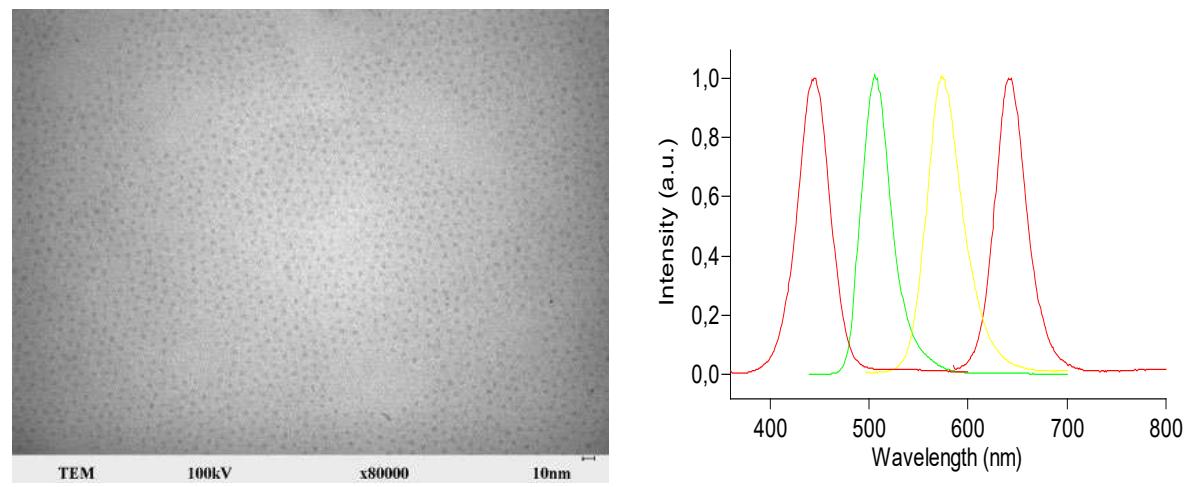


Рисунок. 2.1 - ПЕМ зображення та нормалізовані спектри люмінесценції дисперсій НЧ в толуолі.

2.2 Методика модифікації наночастинок

НЧ безпосередньо з синтезу вкриті органічним шаром, який складається з олеїнової кислоти, TOPO, та невеликої кількості фосфонієвих кіслот, які не містять делокалізованих електронів, отже – не спроможні до більш-менш ефективного траспорту заряду. Для дослідження були обрані інтерфейсні модифікатори: піридин PY, ціанодендрон CD та алкілдендрон AD [161]. В якості модельних наночастинок були взяті CdZnSeS, отримані за вищеописаною методикою.

Наважку CdZnSeS/TOPO ~ 8-10 мг диспергують у 5 мл «доброму» розчиннику (толуол, хлороформ), дегазують в атмосфері аргону, додають надлишок нового ліганду (35-45 мг), знову дегазують і нагрівають при перемішуванні в атмосфері аргону до 70 °C протягом 10-12 годин. Реакційну масу охолоджують до кімнатної температури, додають двократний об'єм етанолу, відділяють осад на центрифузі, повторно диспрегують у «доброму» розчиннику, переосаджують етанолом, диспергують, фільтрують крізь 0.25 мкм фільтр, переносять у тарований флакон, видаляють розчинник у струмені аргону, досушують осад у вакуумі, зважують і додають таку кількість «доброго» розчинника, щоб утворилася дисперсія з концентрацією 2 мг/мл. Розчин зберігають в темному місці.

2.3 Методика виготовлення полімер-неорганічного нанокомпозиту та PQDLED конструкції на його основі

2.3.1 *Spin-coating*

Функціональна підготовка підкладки. Скляну підкладку з струмопровідним покриттям на основі оксиду індія, легованого свинцем (ITO) (поверхневий питомий опір 25-30 ом см) розміром 25×25x1.2 мм³ встановлюють у тефлоновий тримач, розміщений у хімічній склянці та заливають водо-

спиртовим лужним розчином та витримують у ультразвуковій бані 3 хв. Підкладку промивають дистильованою водою та поміщають у чашу Петрі струмопровідним шаром зверху та сушать у сушильній шафі при температурі 60-80°C. Після чого підкладку розміщають у скляну ємкість (50 мл) з ізопропиловим спиртом, яку розміщають у ультразвуковій бані (пристрій CD-4820) та проводять УЗ-обробку протягом 3 хв. Після сушки на повітрі протягом 5 хв, очищення поверхні підкладки продовжують витримкою у ацетоні у скляному стакані, розміщенному в ультразвуковій бані. Залишають під дією ультразвукових хвиль протягом 3 хвилин з наступною сушкою протягом 5 хв.

Фінішний етап очищення – це обробка на повітрі під дією УФ випромінювання (лампа ПРК-2, потужність 150 вт, тривалість обробки 5 хв.).

Зберігання очищених підкладок рекомендовано у вакуумованому скланому ексикаторі.

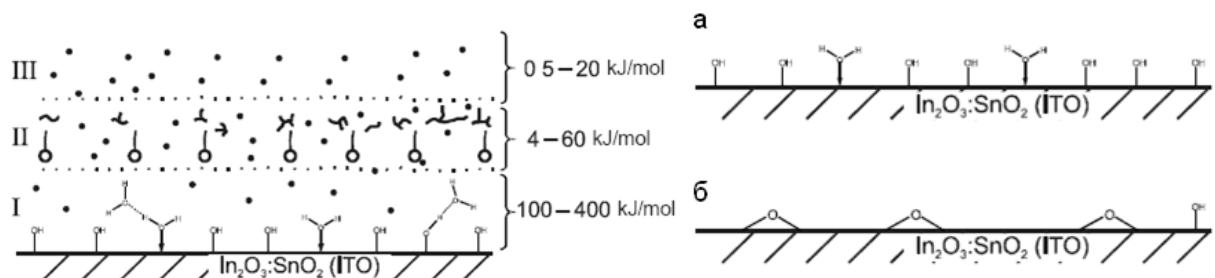


Рисунок. 2.2 - Органічні і неорганічні субстанції на поверхні ITO - електроду до очистки його поверхні (І – гідратний шар, ІІ – полярні і неполярні молекули органічного і неорганічного походження, ІІІ – адсорбовані молекули кисню повітря. Якісний склад шарів на ITO електродах після обробки в органічних розчинниках с послідувальною термообробкою (а); і після обробки під дією УФ випромінювання (б)) [123].

Така обробка в УЗ ванні зменшує поверхневий електричний опір ITO шару на 10-14% відносно початкового стану, що вказує на важливу роль і

ефективність ультразвукової обробки підкладок. Механізм зазначеної вище обробки полягає в розвитку кавітації у органічному розчині, що веде до деструкції неорганічних мікродомішкових часток і руйнування жирових домішок. Крім того, маючи, як і більшість органічних розчинників, низьке значення поверхневого натягу, ізопропіловий спирт більш ефективно, ніж інші розчинники дифундує в пори на поверхні ITO-електродів і розчиняє в них забруднення. Результати вимірювань поверхневого опору показали, що вплив УФ випромінювання на поверхню ITO-підкладок після УЗ обробки по дії може бути співставленним з тривалою обробкою в CCl_4 . [162].

Приготування розчинів. Для оптимізації структури PQDLED, окрім емісійного, включають шари, які блокують протікання електронів через LED і які покращують інжекцію дірок в емісійний шар (EL) [135]. В якості шарів, що блокують електрони (EBL) в роботі використаний Alq_3 .

1. Приготування водного розчину дірковотранспортного шару – поліетилендиолксітофен: полістиролсульфонат (PEDOT:PSS), концентрація 1,3 % (масова), розчинення відбувається при температурі 22 – 40°C. Одержаній розчин профільтрувати з використанням мембрани фільтру з діаметром пір 0,2 мкм, потім гомогенізувати розчин УЗ перемішуванням тривалістю 3 хв.
2. Приготування розчину полімеру у толуолі (або гексані) з концентрацією 10 мг/мл, об'єм розчину 3 мл, розчинення проводиться при температурі 22-40°C.
3. Приготування суспензії наночастинок CdZnSeS у толуолі (або гексані);
4. Приготування розчину трис(8-гідроксихинолін)алюмінія (Alq_3) у ацетоні, концентрація 0,6 мг/мл, об'єм розчину 3 мл , розчинення ведеться при температурі 22 – 40°C.

Розчини розміщують у ексикаторі у інертному середовищі (азоті)

Поступове нанесення плівок і утворення багатошарової діодної структури. Плівки органічних та нанокомпозитних шарів виготовлялись методом spin-coating. Метод отримання субтонких плівок був оснований на нанесенні розчину відповідної сполуки та концентрації крапельним засобом на

підкладку, яка швидко оберталась, в результаті чого мало місце розтікання розчину по поверхні підкладки з послідуочим випаровуванням розчинника з нанесеного шару. При послідовному нанесенні декількох шарів необхідно враховувати можливість розчинення попереднього шару при нанесенні наступного, якщо послідуочий шар розчиняється в розчиннику шару, що наноситься.

Методом spin-coating (центрифугування: нанесення відповідного об'єму розчину крапельним способом на швидкообертачу підкладку, що закріплена у тимчасі ротора пристрою) при швидкості обертання 4000 об/хв., об'єм розчину, що наноситься – 100 мкл наносять дірково-інжекційний шар PEDOT:PSS. Потім підкладку з утвореною плівкою висушують у атмосфері азоту при температурі 120°C протягом 20 хв.

Наступним наноситься шар емісійного нанокомпозитного матеріалу з сумісного розчину полімеру та НЧ у толуолі (або гексані), швидкість обертання 2800 об./хв., об'єм – 50 мкл.

Нанесення плівки Alq₃ відбувається із розчину у ацетоні (об'єм 100 мкл, концентрація 0.5 мг/мл) при швидкості обертання 3000 об./хв.

Термообробку проводять у атмосфері азоту при температурі 90°C протягом 40 хв.

Наповнення плівки катоду Al товщиною 200 нм проводять з використанням шаблонної маски методом термічного вакуумного випарювання.

Пост-обробка багатошарової плівкової структури емітеру. Термічна обробка PQDLED проводиться у сушильній шафі при температурі 50°C на протязі 60 хв. Даалі проводять обробку під дією електричної напруги при напрузі U = 1 вольт, тривалістю 10 хв.

2.3.2 Метод Ленгмюра-Шефера

Методика аналогічна п.2.3.1. окрім нанесення емісійного шару.

Методом spin-coating на попередньо очищений прозорий ITO електрод (Merk, поверхневий опір 30 Ом^{*}см²) наносять дірково-інжекційний шар - (PEDOT:PSS) (Sigma-Aldrich), товщиною 40 нм. Дірковотранспортний шар товщиною близько 50 нм на основі полі(діоктилфлуорену) (PFO) наносять на шар PEDOT:PSS методом центрифугування з розчину на основі толуолу (7,5 мг/мл). Для виготовлення емісійного шару нанокомпозитної планарної органо-неоганічної гетероструктури, спочатку формують стабільну однорідну щільнопаковану бішарову плівку на основі напівпровідниківих нанокристалів. Для цього на поверхню водної субфази (двічі дистильована вода) при безбар'єрному стиску (поверхневий тиск формування моношару з нанокристалів 20 мН/м) крапельним методом наноситься 0,05 мл толуольного розчину напівпровідниківих нанокристалів діаметром 7 нм, стабілізованих аліфатичними молекулами триоктилфосфін оксиду, з концентрацією 3,8 мг/мл. Перенос сформованого бімолекулярного шару з границі поділу вода/повітря на поверхню плівки PFO здійснюють методом Ленгмюра-Шефера шляхом прямого механічного контакту (методом горизонтального ліфту) [122]. При дослідженні і формуванні шарів з НК у ленгмюрівський ванні (НИОПІК, Москва, Росія) на поверхню водної субфази крапельним засобом наносився розчин QD у толуолі з концентрацією 2 мг/мл. Процес проводять при кімнатній температурі 20-25 °C. Далі методом центрифугування наносять електрон-транспортний шар: 2-(4-трет-бутилфеніл)-5-(4-ібіфеніліл)-1,3,4-оксадіазол (Bu-PBD) товщиною 30 нм, на який через металеву маску методом термічного вакуумного випарювання наносять плівку алюмінію (катод), товщиною 200 нм.

Оптимізовані параметри формування плівки методом spin-coating та оптоелектронні параметри використаних матеріалів представлені у табл.2.1 та 2.2.

Таблиця 2.1.

Оптимізовані параметри процесу формування органічної плівки заданої товщини методом spin-coating

Сполука	Розчинник	Концентрація, мг/мл	Швидкість обертання, об./хв	Товщина, нм
PVK	Толуол (гексан)	10	2800	80-100
PFO	Толуол (гексан)	7,5	3000	80-100
PEDOT:PSS	вода	1,3 мас.%	4000	40-50
Alq ₃	ацетон	0,5	3000	20

Таблиця 2.2

Оптоелектронні параметри органічних матеріалів та НК, використаних у QD-LED структурах.

Сполука	$\varepsilon_{\text{LUMO}}$, eV	$\varepsilon_{\text{HOMO}}$, eV	$\mu_{e,h}$, Vcm ⁻¹ s ⁻¹	Тип електропровідності
PVK	2.2	5.5	(2.5-5) 10 ⁻⁶	p
PEDOT	5.0	5.2		p
PFO	2.6	6.0	10 ⁻³ -10 ⁻⁵ (hole)	p
TPD	2.5	5.4	(0.6-1.0)x10 ⁻³	p
CdSe/ZnS	4.4	6.5	~10 ⁻⁴ (electron)	acceptor
PBD	2.6	6.1	(2-4)x10 ⁻⁴	n
BCP	3.2	6.7	~10 ⁻⁶	n
ITO	4.6-4.8 (WF)			p-electrode
Al	4.3(WF)	-	-	n-electrode
In	3.9(WF)	-	-	n-electrode

З урахуванням величин коефіцієнтів оптичного поглинання розраховані калібровочні залежності товщини плівок з електротранспортних (Alq_3), дірково-транспортних (PEDOT:PSS) і емісійних (PVK, QD) матеріалів від експериментально вимірюваної оптичної щільності (рис. 2.3)

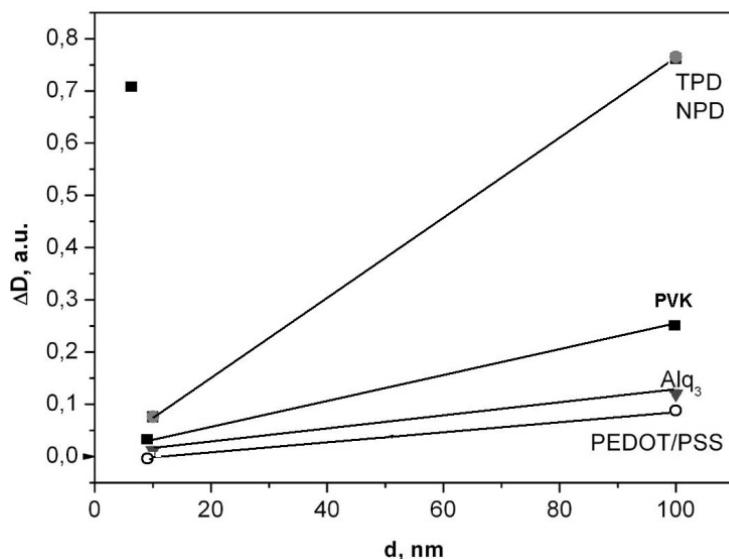


Рисунок. 2.3 - Калібровочна залежність оптичної щільності нанесених на кварцову підкладку плівок органічних напівпровідників від їх товщини.

2.4 Метод електронної мікроскопії для визначення морфології отриманих матеріалів

Морфологію отриманих НЧ CdZnSeS та нанокомпозитних плівок досліджували методом просвітлюючої електронної мікроскопії (ПЕМ) з використанням електронного мікроскопу ПЕМ-125 (Selmi, Україна) з прискорювальною напругою 100 кВ. Зразки готували за стандартною методикою: нанесенням розчинів НЧ на мідні пілівки, покриті плівкою вуглецю і видаленням надлишку розчину фільтровальним папером. Зразки поміщалися у електронний мікроскоп і досліджувалися в звичайному світлопольному режимі для визначення форми і розміру НЧ. Точність визначення розміру НЧ становила 0,5-1 нм в залежності від збільшення.

Оскільки оптимальна товщина зразка для ПЕМ дослідження не має перевищувати 100 нм, то для визначення морфології нанокомпозитних плівок у якості підкладок використовувалися свіжі сколи монокристалу KCl вкриті плівкою з Вуглецю. На KCl методом spin-coating наносилась нанокомпозитна плівка, далі зразок опускають у дистильовану воду органічною плівкою зверху, нанокомпозитна плівка відділяється від водорозчинного KCl і вилавлюється спеціальною мідною сіткою для подального дослідження.

Автор дякує к.х.н. О.М. Вовку (ІМК НАНУ) за допомогу у проведенні електронно-мікроскопічних досліджень зразків.

2.4.1 Розрахунок МФРР

Для одержання кількісної інформації про фрактальні характеристики морфології наповненого композитного матеріалу, на основі ПЕМ зображень були розраховані відповідні морфологічні функції радіального розподілу (МФРР, $g(r)$) та кореляційний потенціал середньої сили або вільна енергія взаємодії між НК (the potential of mean force, $\beta W(r)$)

МФРР характеризує порядок в розміщенні об'єктів матеріалу, який досліджується та задопомогою наявності максимумів на кривій МФРР, за їх положенням можна визначити найбільш вірогідну відстань між об'єктами, дальність кореляції в розміщенні об'єктів та оцінити їх численні значення.

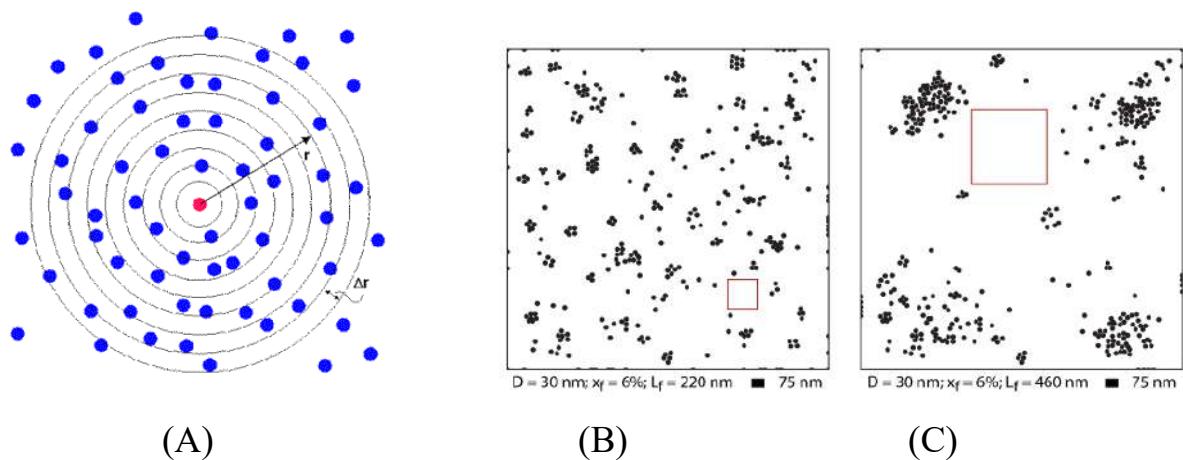


Рисунок. 2.4 - Схематичне зображення розрахунку МФРР та L_f [84].

МФРР ($g(r)$) для двумірних знимків розраховувались за наступним вираженням:

$$g(r) = n(r)/(p^*S_{\text{shell}}), \quad (2.2)$$

де $n(r)$ – середнє число частинок у кільці діаметром Δr на відстані r від вільно вибранної центральної частинки, p - середня щільність частинок у плівці; S_{shell} – площа кільця: $S_{\text{shell}} = \Delta r^2 \pi$ (рис.2.4 А).

Для розрахунку МФРР ПЕМ зображення інтерпретують так, щоб краще відділити НЧ, розміщені на одній площині та визначають відстань між центрами тяжіння усіх об'єктів на зображенні. Визначається середня кількість об'єктів зображення у кожному інтервалі відстаней, тобто у побудові є функція , яка показує середню кількість об'єктів у кожному інтервалі відстаней у заданому діапазоні. $\beta W(r)$ визначається із співвідношення 1.3

2.4.2 Визначення довжини вільного простору (L_f)

У випадку високонаповнених та агрегованих нанокомпозитів визначення МФРР є проблематичним, тому для кількісної характеризації фазового стану більш доцільним є визначення довжини вільного простору (L_f , free space length) – це площа ділянки незаповненого вільного від НЧ полімеру. Визначається як найбільша зона спостереження, для якої найбільш вирогідне число НЧ, що перетинаються дорівнює 0. Найменше значення L_f притаманне рівномірному розподілу НЧ, рис. 2.4 В, С [84].

2.5 Метод атомно-силової мікроскопії для дослідження поверхні зразків

Поверхню плівкових структур досліджували методом скануючої зондової мікроскопії (атомно-силової мікроскопії, ACM) (C3M SOLVER P47H

PRO, Росія) у безконтактному режимі з частотою 0,2 Гц. Аналіз шорсткості поверхні проводився уздовж горизонтальної лінії уздовж центру АСМ зображення з площею 30x30 мкм².

Автор дякує П.В. Матейченко за дослідження морфології поверхні зразків.

2.6 Метод рентгенівської фотоелектронної спектроскопії для дослідження складу зразків

Елементний склад поверхні зразків проводився методом рентгенівської фотоелектронної мікроскопії (РФЕС) (XPS-800 «Kratos»). Метод РФЕС [56] заснований на явищі фотоефекту з використанням рентгенівського випромінювання і дозволяє визначити енергію електронних рівнів на підставі вимірювання кінетичної енергії фотоелектронів. При вивчені багатокомпонентних зразків інтенсивність ліній від різних атомів пропорційна концентрації атомів даного сорту, виходячи з того, проводили кількісний аналіз. Точність кількісного аналізу цим методом становила близько 20 %.

Спектри зразків були отримані на над вакуумній установці XPS-800 «Kratos») з напівсферичним електростатичним аналізатором. Вакуум у камері становив 5×10^{-8} Па. Фотоелектрони збуджувалися MgK_α - випромінюванням ($h\nu = 1253,6$ еВ). Потужність рентгенівської трубки $15\text{ kV} \times 20\text{ mA}$. Розширення спектрометра (без використання монохроматора) становило 1.0 еВ, точність визначення енергії зв'язку 0,2 еВ, глибина аналізованого шару близько 5 нм. Шкалу енергії зв'язку спектрометра калібрували по лінії C1s-оболонки ($E_{\text{cb.}} = 285$ еВ). Спектри піддавалися математичній обробці: проводилось нормування, згладжування, віднімання постійного та змінюваного фону (метод Ширлі), видалення уширяючої дії рентгенівської лінії (ітераційної розгортки) та розклад складної лінії на складові її гаусіани. Склад поверхні зразків визначався за співвідношенням площи ліній C1s, O1s,

N1s, P2p, Cd3d, Se3d, S2p, In3d, Sn3d – основних оболонок з урахуванням коефіцієнтів чутливості.

Автор висловлює вдячність к.ф.-м.н. М.В. Добротворській (ІМК НАНУ) за проведення досліджень елементного складу зразків.

2.7 Метод оптичної спектроскопії та реєстрація люмінесценції одержаних матеріалів

Для реєстрації спектрів поглинання розчинів НЧ CdZnSeS та нанокомпозитних плівок був використаний спектрофотометр Specord M-40 (Німеччина) у діапазоні довжин хвиль $\lambda = 400\text{-}900$ нм з точністю вимірювання 0,1 нм (у видимій ділянці спектру). Джерело випромінювання - галогенна лампа 6В, 20ВТ. Керування усіма функціями приладу здійснюється через мікро-ЕОМ. Спектри поглинання зразків були зняти за кімнатної температури у кварцевій кюветі товщиною 1 см, або кварцевій підкладці 20x20 мм (плівки наносились методом spin-coating та піддавались термообробці протягом 2 годин при температурі 80°C).

Спектри люмінесценції реєструвалися на автоматизованому комплексі СДЛ-2 (ЛОМО, Росія) у режимі рахунку фотонів. У цій установці світло ксенонової лампи потужністю 150 Вт пропускається через монохроматор МДР-12 та системою лінз фокусується на зразок на площинку 2 мм. Люмінесценцію реєстрували під прямим кутом до збуджуючого світла з використанням другого монохроматора МДР-23. Умови запису підтримували постійними. Регістрацію спектрів проводили за кімнатної температури без корекції спектрів на чуттєвість апаратури. Відносна похибка вимірювання інтенсивності люмінесценції не перевищувала 10 %.

Квантові виходи люмінесценції визначалися відносним методом з використанням зразків порівняння з відомим виходом – композитні плівки з PVK (PFO) та барвника Родамін R6G у відповідній концентрації: квантовий

вихід =47 % (розраховано відносно розчину R6G у етанолі (квантовий вихід 94%)). Квантовий вихід ПНН розраховувався за виразом:

$$\Phi_{\text{відн.}} = \Phi_{\text{ет}} \frac{I * D_{\text{ет}}}{D * I_{\text{ет}}} \frac{n}{n_{\text{ет}}} \quad (2.3)$$

де $\Phi_{\text{ет}}$, $D_{\text{ет}}$, $I_{\text{ет}}$, $n_{\text{ет}}$ – квантовий вихід, поглинання на довжині хвилі збудження, показник заломлення та інтегральна інтенсивність люмінесценції еталонного зразка відповідно.

Автор висловлює вдячність Ю.М. Саввіну за допомогу у проведенні досліджень оптичних властивостей одержаних зразків.

2.8 Нанесення електродів

Катодні електроди були нанесені в вакуумній установці ВУП-5 шляхом вакуумного напилення плівки Al (робота виходу 4,25 еВ) через виготовлений шаблон. Товщина напиленого шару Al складала 100-150 нм. Активна область електролюмінісцентного діода мала площину 2,5x2,5 мм. До позитивного (ITO) та негативного електродів отриманої багатошарової структури приєднувалися контакти з тонких мідних пластинчатих провідників, шириною приблизно 2 мм та товщиною 0,5 мм.

2.9 Вимірювання вольт-амперних та вольт-яскравісних характеристик люмінесцентного світлодіода

Вольт-амперні характеристики отриманих структур досліджувалися за допомогою Вольтметру універсального цифрового В7-35: діапазон вимірюваних величин постійного струму при напругах 10-4-1000 В, силі струму 10-7-1 А.

Яскравість вимірювалась за допомогою люксметру-яркометру АРГУС-12 (споживча потужність 0,02 Вт, діапазон вимірювання освітленості $1 - 2 \cdot 10^5$ Лм, яскравості $1 - 2 \cdot 10^5$ Кд/м², розмір індикаторного блоку 125x65x30 мм. Для математичного моделювання вольт-амперних характеристик досліджуваних структур використовувалась прикладна програма Origin 7.5. Відхилення від середнього значення до 10% пов'язане із похибкою вимірювальних пристрій.

Автор висловлює вдячність Ю.М. Саввіну за допомогу у проведенні досліджень ВАХ одержаних багатошарових структур.

РОЗДІЛ 3. ДИСПЕРСІЯ ТА АГРЕГАЦІЯ НАНОЧАСТИНОК CdZnSeS/ТОРО У НАНОКОМПОЗИТНИХ ПЛІВКАХ НА ОСНОВІ ФОТОЧУТЛИВИХ ПОЛІМЕРІВ

Для одержання високоефективного електролюмінесцентного матеріалу на основі полімер-неорганічних нанокомпозитів необхідно більш глибоке розуміння механізмів взаємодії між НЧ та макромолекулами полімеру та найповніша інформація як про особливості самоорганізації полімер-неорганічних наносистем, так й про закономірності впливу концентрації компонентів на структуроутворення плівок. Однак, нажаль, на сьогодні немає однозначних думок за даною проблемою.

3.1 Вплив хімічної структури полімерної матриці на фазовий стан полімер-неорганічного нанокомпозиту

Для дослідження впливу хімічної структури матриці на фазовий стан нанокомпозитної системи з напівпровідниковими наночастинками CdZnSeS/ТОРО у якості модельних були обрані напівпровідниківі (спряжені) полімери, які найчастіше використовуються у технологіях OLED, PQDLED – PVK та PFO, що якісно відрізняються за своєю хімічною структурою макромолекул. Дослідження морфології нанокомпозитних плівок з інкорпорованими НЧ CdZnSeS проводились методом ПЕМ. Еволюцію морфології нанокомпозитних PVK - CdSeZnS/ТОРО, одержаних методом spin-coating, в залежності від концентрації нанонаповнювача можна спостерігати на рис.3.1 (а-г). Як видно, починаючи з мінімально вивченої концентрації НЧ у нанокомпозиті (4 об.% НЧ) дисперговані нанофаза (НЧ) утворює двовимірні первинні кластери розміром від 10 до 20 нм, що складаються з індивідуальних частинок з полімерним прошарком між НЧ товщиною у 2 нм (рис. 3.1а). При даній концентрації двовимірна щільність упаковки НЧ в кластері ($\rho_{нч}$) складає 0.03 НЧ/ nm^2 , а ступінь заповнення видимої області поверхні плівки

наночастинками у середньому складає 10%. Під «кластерами» ми маємо на увазі «скупчення» наночастинок, в котрих частинки розділені полімерним прошарком матриці.

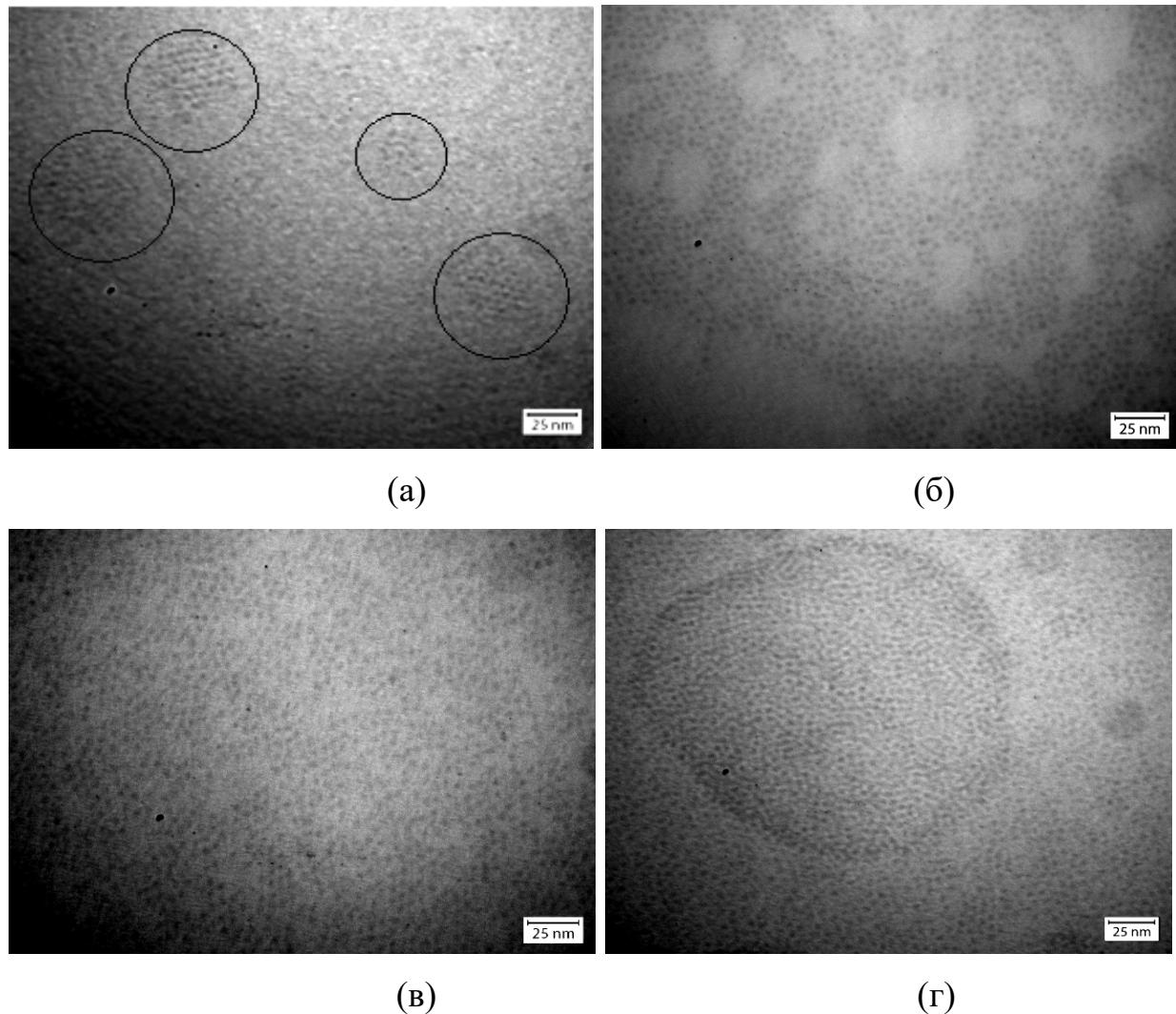


Рисунок. 3.1 - ПЕМ - зображення нанокомпозитних плівок PVK-CdZnSeS товщиною 80-100 нм при концентрації НЧ: *а* – 4 об. % НЧ, *б* – 18 об.% НЧ, *в* – 39 об.% НЧ, *г* – 46 об.% НЧ.

Зі збільшенням концентрації НЧ (18-39 об.%) в полімерній плівці відстань між кластерами зменшується, утворюючи протяжні області розмірами порядку 100-200 нм, що складаються з множини близько розміщених первинних кластерів з НЧ (рис.3.1б) с щільністю упаковки

$\rho_{\text{НЧ}}=0.03-0.04 \text{ НЧ}/\text{нм}^2$ та ступенем заповнення $\sim 60\%$. При концентрації НЧ 39 об.% формується суцільний моношар з НЧ (рис. 3.1 в) зі збереженням відстані між частинками приблизно 8 нм. Ступінь заповнення досягає $\sim 100\%$; $\rho_{\text{НЧ}} = 0.04 \text{ НЧ}/\text{нм}^2$.

Подальше збільшення концентрації нанонаповнювача в матриці полімеру призводить до наступного рівня структурної організації наночастинок: «злиття» первинних кластерів з формуванням трьохмірних щільнопакованих агрегатів (рис. 3.1 г), утворених прямим НЧ/НЧ інтерфейсним контактом, про що свідчить зменшення відстані між центрами частинок до 6 нм зі збільшенням $\rho_{\text{НЧ}}$ до $0.05 - 0.06 \text{ НЧ}/\text{нм}^2$.

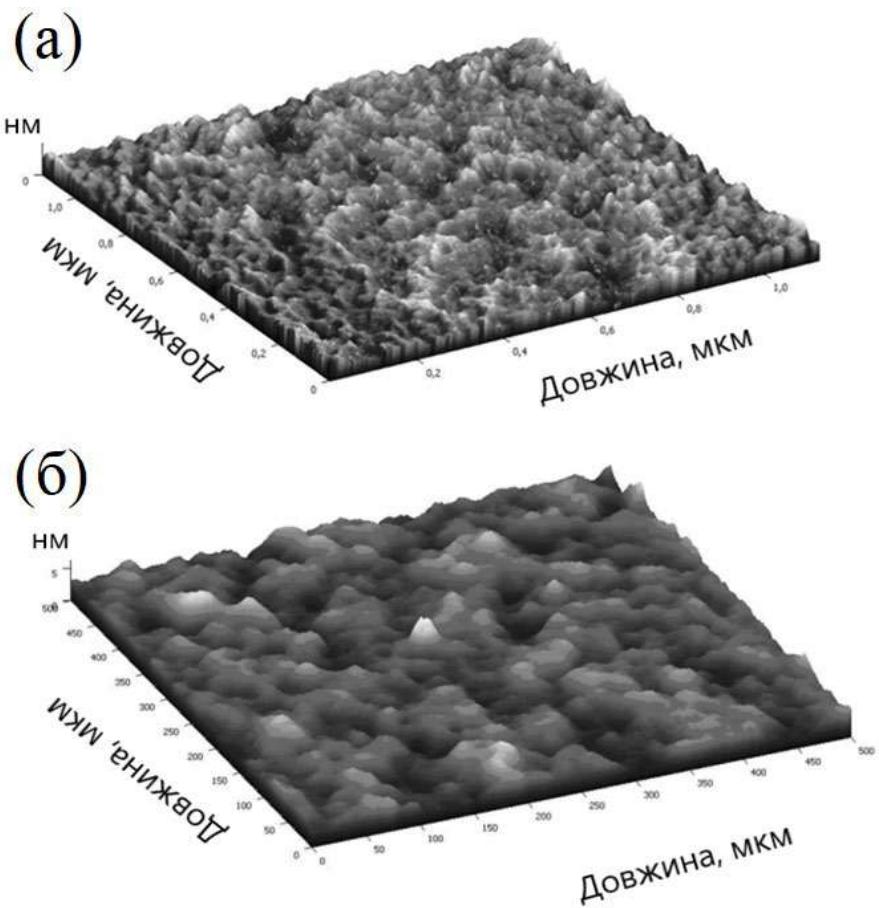


Рисунок. 3.2 - Зображення фрагменту поверхні нанокомпозитної плівки PVK-CdZnSeS/TOPO (а) і плівки PVK (б) на ITO підкладці, отриманого за допомогою атомно-силової мікроскопії.

Дослідження фазового стану нанокомпозитних плівок методом атомно-силової мікроскопії показали, що для плівок складу CdZnSeS/TOPO (рис. 3.2 а) характерна більша шорсткість поверхні, ніж для недопованих наночастинками плівок PVK (рис. 3.2б). Неоднорідність за товщиною досягає 3-4 нм, тобто порядку діаметру наночастинки.

Для одержання кількісної інформації про фрактальні характеристики морфології наповненого композитного матеріалу, на основі ПЕМ зображень були розраховані відповідні морфологічні функції радіального розподілу (МФРР, $g(r)$) та кореляційний потенціал середньої сили або вільна енергія взаємодії між НЧ ($\beta W(r)$). МФРР характеризує порядок в розміщенні об'єктів матеріалу, який досліджується. Максимуми на кривій МФРР визначають положення найбільш вірогідної відстані між об'єктами, дальність кореляції в розміщенні об'єктів та дозволяють оцінити їх численні значення.

На графіку функції $g(r)$ (рис 3.3 А) для нанокомпозитних плівок CdZnSeS-PVK в діапазоні концентрацій 4-39 об.% НЧ чітко виявляються максимуми, що відповідають відстаням між центрами НЧ $r_1=8$ нм, $r_2=12$ нм і $r_{3,4}=18$ и 22 нм. Виявлення першого максимуму r_1 на відстані 8 нм між центрами НЧ свідчить про те, що в даних концентраційних межах сусідні частинки відокремлюються полімерним прошарком у 2 нм (1 нм- товщина TOPO), складаючи при цьому первинний кластер – «повторювальна ланка», з якої потім формуються області з НЧ та більш щільнопаковані вторинні кластери (агрегати). Повторення положень максимумів від концентрації до концентрації НЧ у нанокомпозиті свідчить про наявність кореляції у розміщенні частинок, яка, очевидно, обумовлена взаємодією між сусідніми наночастинками.

Інтенсивності максимумів зростають зі збільшенням концентрації наночастинок у композиті, що обумовлено збільшенням середньої густини оточуючих частинок.

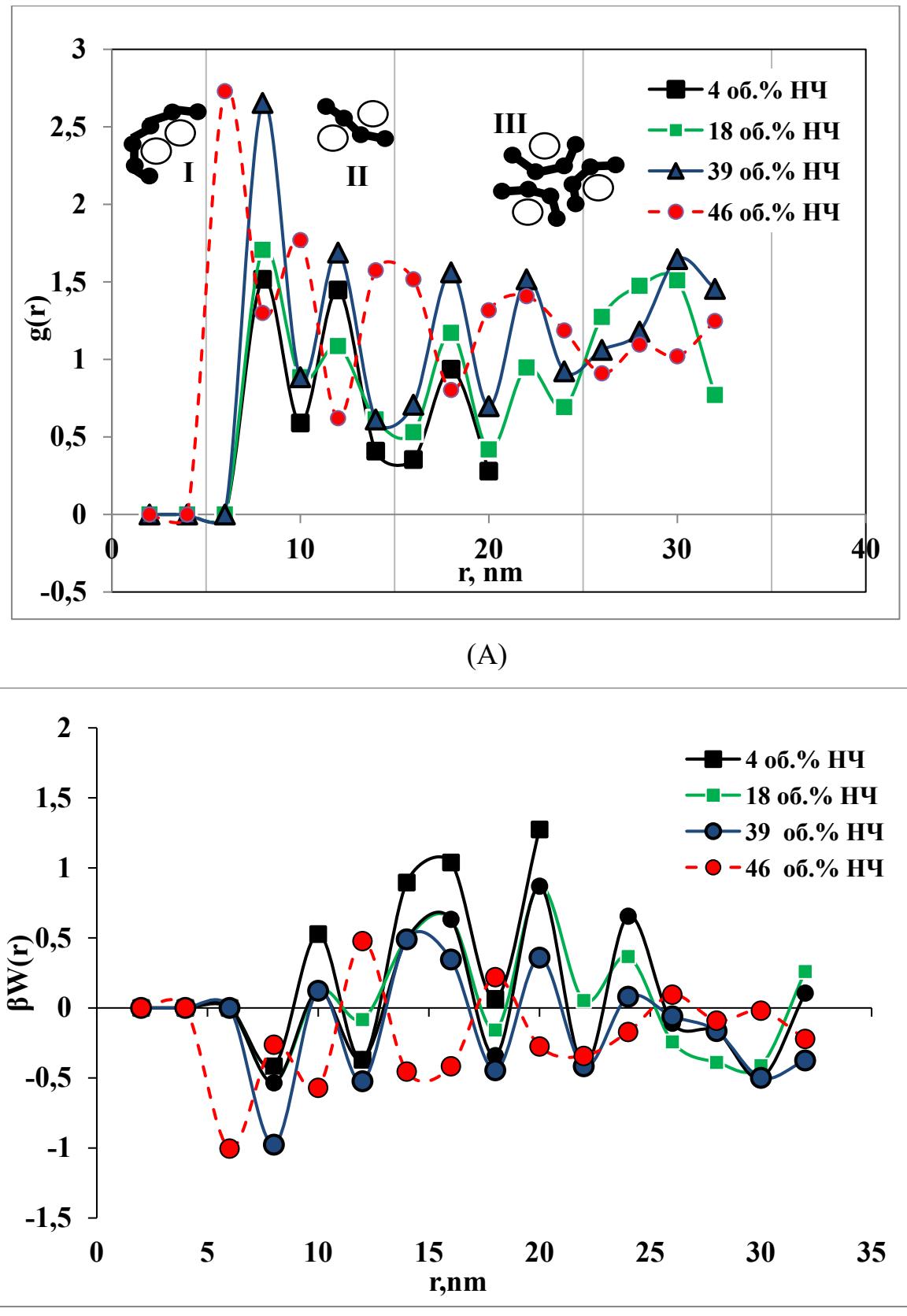


Рисунок. 3.3 - Двомірні функції радіального розподілу $g(r)$ (А) і потенціалу середньої сили $\beta W(r)$ (В), отримані з аналізу ПЕМ зображень для PVK-CdZnSeS/TOPO наносистеми з різною концентрацією НЧ.

Зокрема, $g(r)$ характеризується вузьким інтенсивним піком, який відповідає першим сусіднім частинкам, та поступово розширюючими піками меншої інтенсивності, які відповідають другим, третім тощо сусіднім частинкам навколо обраного центру. Уширення піку свідчить, що відстань між сусідніми наночастинками не однакова – має місце відносно великий розбій міжчастинкової НЧ-НЧ відстаней (на відстанях $r>22$ нм кореляція між НЧ згасає).

В нанокомпозитній системі PVK-CdZnSeS/TOPO з високим вмістом НЧ (46 об.%) перший максимум окрім найбільшої інтенсивності зміщується на відстань 6 нм (r_1). Таке зміщення максимуму свідчить про прямий інтерфейсний контакт НЧ/НЧ з витісненням прошарку полімеру з області між наночастинками, обумовлюючи утворення більш щільнопакованіх трьохвимірних кластерів (такі структурні утворення з НЧ ми інтерпретуємо як агрегати).

Потенціал середньої сили $\beta W(r)$ в концентраційних межах 4-39 об.% НЧ має осцилюючий характер (спостерігається чергування мінімумів та максимумів). Як показано на рис. 3.3 В, для PVK-CdZnSeS/TOPO нанокомпозитів спостерігається декілька мінімумів (перші два з котрих є основними при $r=8$ нм и 12 нм). Встановлено, що зростання концентрації наночастинок посилює енергію взаємодії між НЧ від 0,4 кВт до 1 кВт. При концентрації НЧ в нанокомпозитній плівці > 46 об.% глибина мінімуму зростає незначно, але відбувається його зміщення у бік менших відстаней між НЧ ($r=6$ нм), що відповідає інтерфейсному контактному розміщенню НЧ.

Така залежність фазового стану нанокомпозитних плівок PVK-CdSe/ZnS від концентрації НЧ свідчить про те, що, вірогідно, НЧ CdZnSeS з інтерфейсним модифікатором TOPO слабко взаємодіють з макромолекулами PVK (мають низьку термодинамічну спорідненість до матриці PVK) і нанокомпозитна система вцілому є термодинамічно та агрегативно нестійкою.

При одержанні плівок PVK-CdSe/ZnS/TOPO методом spin-coating з сумісного розчину полімеру та НЧ тільки незначна кількість НЧ може

диспергуватися в об'ємі матриці, а основна частина наночастинок утворює тонкий шар нанофази на поверхні органічної плівки або/та у міжструктурному просторі полімеру.

Вірогідно, при збільшенні концентрації НЧ у композиті вище 39 об.% частинки зближуються на відстані менші за розмір макромолекули полімеру, що приводить до витиснення прошарку полімеру між НЧ.

Висновок відносно формування планарних шарів НЧ поблизу поверхні ПВК (процесах фазового розподілу у змішаній системі НЧ/PVK при формуванні композитних плівок методом *spin-coating* із змішаних розчинів) підтверджується даними РФЕС (табл. 3.1). В склад приповерхневої області композитної плівки (глибина аналізуючого шару ≈ 5 нм) входять хімічні елементи Cd, Se, Zn и S в стані CdSe ($E_{cb,Cd}3d_{5/2} = 405.2\text{eV}$, $E_{cb,Se}3d = 54.2\text{eV}$) та ZnS ($E_{cb,S}2p = 162.1\text{eV}$), що належать НЧ. Положення лінії азоту ($E_{cb,N}1s = 400.2\text{ eV}$) відповідає зв'язку N–C у PVK.

Таблиця 3.1

Атомні концентрації елементів у поверхневому шарі PVK-CdSe/ZnS нанокомпозитних плівок, одержаних методом *spin-coating*

Концентрація НЧ в плівці, мас. %	C	O	Zn	S	Cd	Se	N	P	In	Zn/N	Zn/Cd
17	80.9	5.8	3.15	4.25	1.57	1.8	2.6	2	0	1.2	2
50	79.1	4.0	4.2	7.3	1.6	1.8	2.1	1.8	0	2	2.6
75	74.7	4.4	5.6	8.8	2.0	2.6	1.8	2.1	0	3.1	2.8
83	76.8	4.9	4.7	7.1	2.2	3.4	1.0	2	0	4.7	2.0
86	74.7	4.6	5.5	6.3	2.6	3.4	0.75	1.8	0	7.5	1.9
100	72.1	8.9	3.5	5.1	1.5	1.8	-	2.2	3.1	-	2.3

Аналізуючи дані РФЕС від концентрації НЧ у матриці PVK (рис. 3.4, крива 1) видно, що навіть при малій концентрації (4 об.%) НЧ в композиті 55%

НЧ знаходиться у при поверхневій області плівки (рис 3.4, крива 2). Поверхнева фракція НЧ досягає 100 % при 39 об. % НЧ. При більш високій концентрації НЧ у композиті (більше 39 об. % НЧ) відбувається насичення поверхневого шару наночастинками за рахунок ущільнення (під'єм кривої 1 після 30 об.% НЧ). А критично низька концентрація нітрогену N, яка виходить за межі чутливості метода, каже про відсутність полімеру на поверхні нанокомпозитної плівки (утворення більш щільнопакованих трьохмірних агрегатів шляхом витіснення полімерного прошарку з області між НЧ).

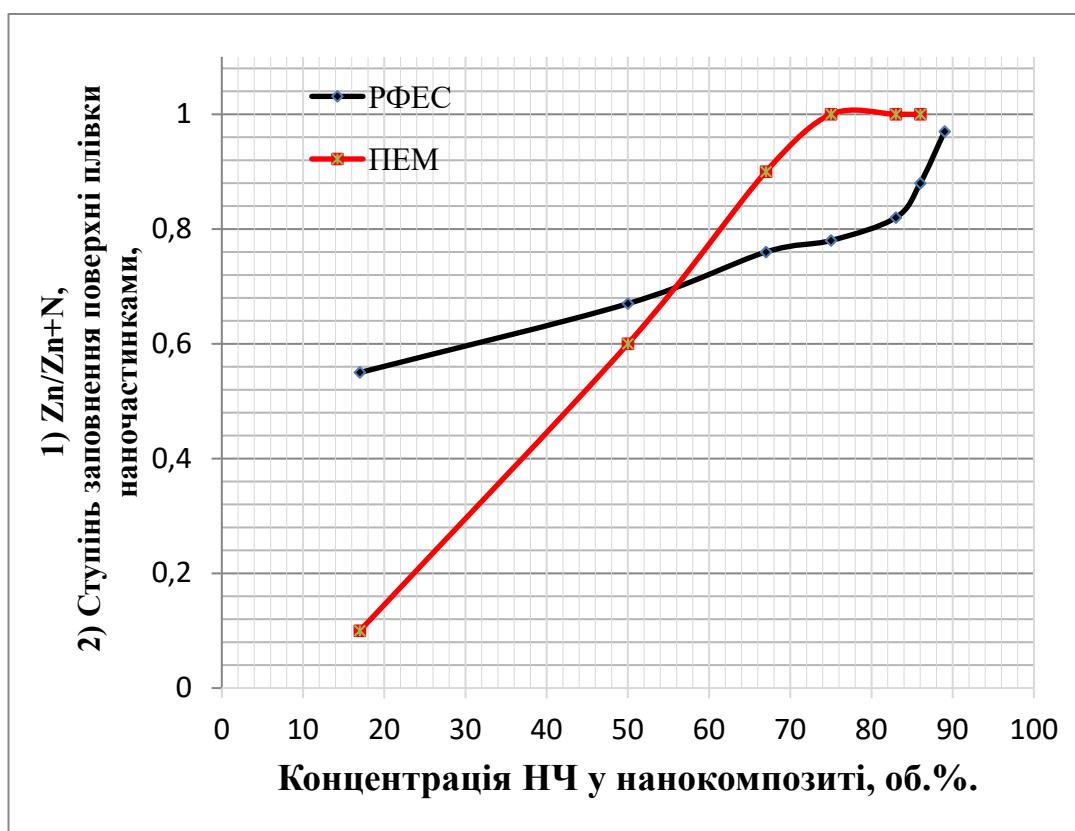


Рисунок.3.4 - Концентраційна залежність елементного складу $Zn/Zn+N$ (1) та ступеня заповнення поверхні плівок наночастинками з даних ПЕМ знімків (2).

Зміна співвідношення концентрацій Zn/N (3.1 для 39 об. % НЧ в плівці і 2,0 – для 18 об. %) корегує зі зміною ступеня заповнення поверхні плівки НЧ, визначеного з ПЕМ зображені (100% та 60% відповідно) (рис. 3.4). Високий вміст кисню та вуглецю характерно для всіх видів плівок, сформованих у

атмосфері повітря. Відсутність у спектрі ліній елементів підкладки (In та Sn) свідчить про те, що плівки, отримані з розчину методом spin-coating, є суцільними, без пор та розривів.

Таким чином, представлені вище результати дозволяють зробити припущення, що у нанокомпозитній системі PVK-CdZnSeS/TOPO відбувається процес фазового розподілу з утворенням бішарової структури, обумовлений мінімізацією міжфазної поверхневої енергії в утвореній системі – тверда органічна плівка/наночастинки. У процесі spin-coating, розчин органічного напівпровідника, що змащує поверхню підкладки, утворює тонку плівку, а НЧ/ТОРО дифундують до поверхні цієї плівки. Рухомою силою, яка спричинила фазовий розподіл є відмінність в інтенсивності взаємодії між НЧ та полімером: відносно сильна взаємодія макромолекул полімеру з поверхнею підкладки та слабке з НЧ з інтерфейсним модифікатором ТОРО. Ця незначна взаємодія полімеру з НЧ/ТОРО, та слабка спорідненість кристалічної фази до підкладки забезпечує умови для дифузії НЧ вздовж поверхні формуючою органічної плівки. Відносно слабка взаємодія між НЧ, яка екранується молекулами розчинника, стає помітним при випаровуванні розчинника та переході у твердий стан. Цей ефект ініціює витиснену флокуляцію НЧ у двовимірні, а потім і трьохвимірні (в залежності від концентрації НЧ у нанокомпозиті) кластери з утворенням моношару НЧ на поверхні полімерної плівки.

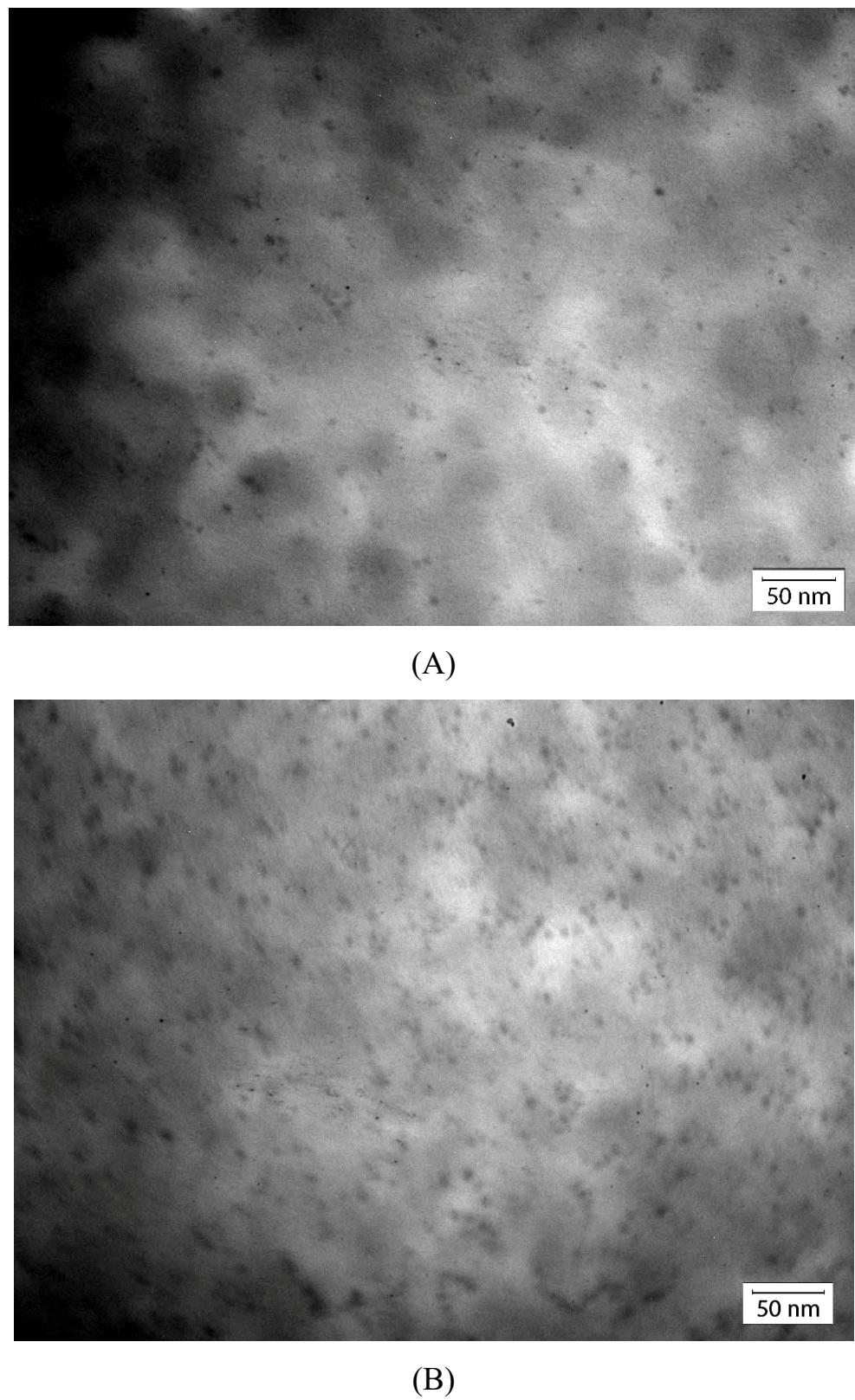


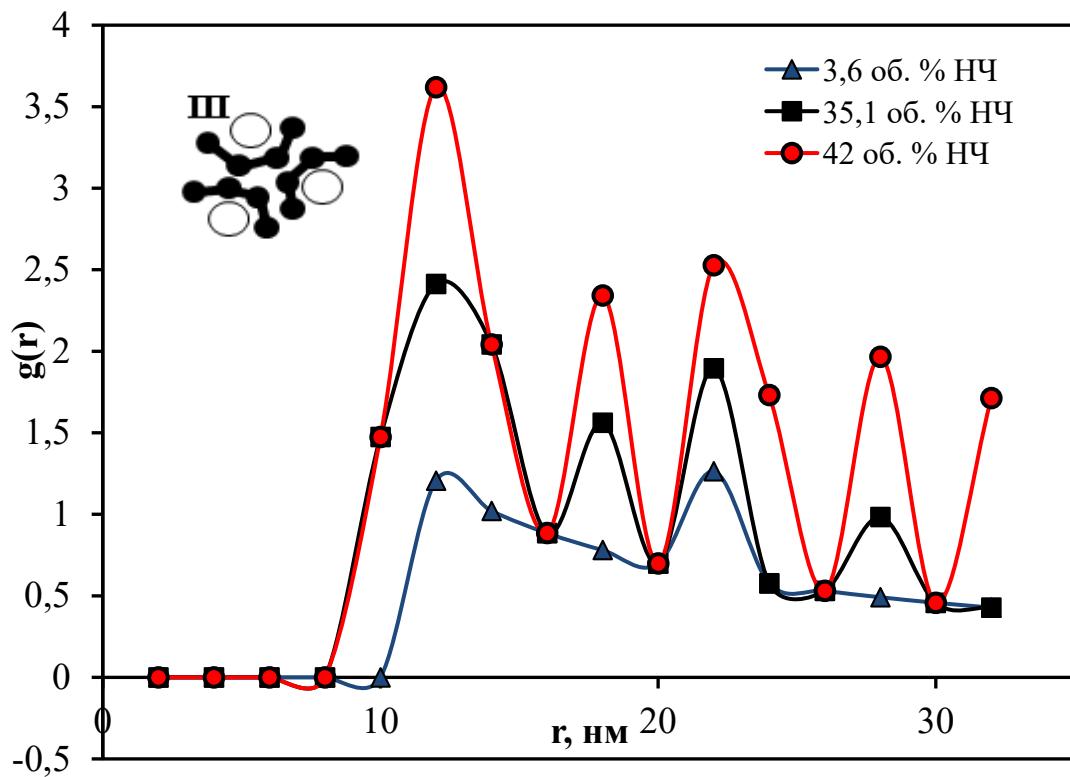
Рисунок. 3.5 - ПЕМ зображення нанокомпозитних плівок PFO-CdZnSeS/TOPO товщиною 80-100 нм з концентрацією НЧ: (а) – 3,6 об.%, (б) – 42 об.%.

У випадку композитної системи PFO-CdSe/ZnS/TOPO морфологія плівок суттєво відрізняється від розглянутої вище системи PVK-CdZnSeS/TOPO. Як видно з рис. 3.5 PFO-CdSe/ZnS/TOPO стійкий відносно утворення кластерів та агрегатів у всьому досліджуваному діапазоні концентрацій (3,6 – 42 об.%) та характеризуються однорідним розподілом НЧ у матриці PFO.

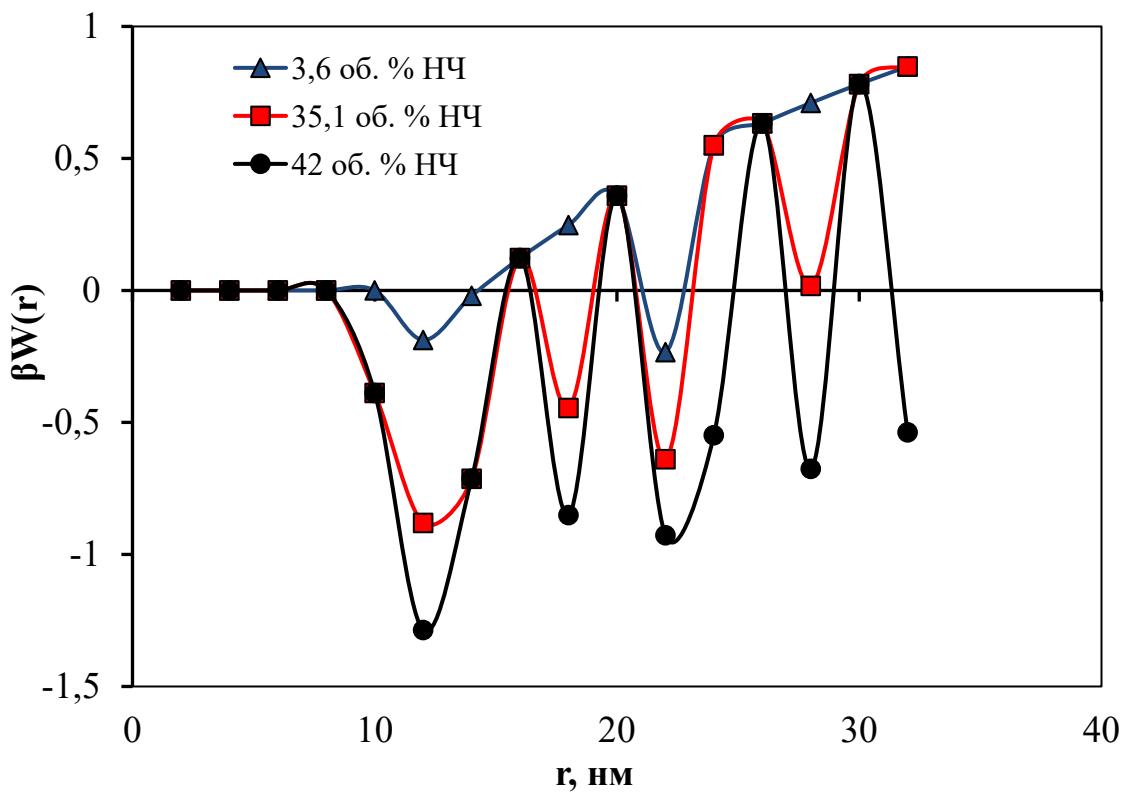
Відповідні залежності $g(r)$ та βW для PFO-CdZnSeS наносистем з різною концентрацією НК представлені на рис. 3.6. Функція $g(r)$ для системи PFO-CdZnSeS/TOPO характеризується широкими максимумами при $r_1=12$ нм, $r_2=18$, $r_3=22$ нм, що свідчить про хаотичний розподіл НЧ у полімерній матриці PFO, з полімерним проміжком між НЧ від 4 до 12 нм. Потенціал середньої сили (βW) характеризується мінімумами при $r=12$ нм та 18 нм, що на 4 нм далі, ніж у βW характерному для PVK. Це свідчить про збільшення полімерного проміжку між сусідніми НЧ. Значення мінімуму потенціалу також корегує з концентрацією наночастинок: зі зростанням концентрації НЧ від 3,6 об.% до 42 об.% збільшується від $0,2 k_B T$ до $1,25 k_B T$.

На основі співставлення розрахованих двовимірних $g(r)$ та βW для PVK-CdZnSeS/TOPO та PFO-CdZnSeS/TOPO з модельними теоретично розрахованими залежностями [136-143], встановлено, що така відмінність фазових станів даних композитів обумовлена різною величиною ϵ_{np} (параметру, що характеризує відношення енергії міжфазної взаємодії НЧ-полімер до енергії когезії полімеру). Для PVK-CdZnSeS/TOPO нанокомпозиту при концентрації частинок у плівці 4-39 об.% знаходиться у межах від 0,5 до 2, коли енергія міжфазної взаємодії полімер/НЧ практично однаакова з енергією когезії полімеру. Збільшення концентрації НЧ вище 39 об.% призводить до зменшення міжфазної енергії полімер/НЧ взаємодії, що відповідає значенню $\epsilon_{np}=0.1-0.5$ або $\epsilon_{np}/\epsilon_{pp}=2$.

У той же час нанокомпозитна система PFO-CdZnSeS/TOPO характеризується міжфазною енергією полімер/НЧ взаємодією у 5-8 разів більшою за енергію когезії полімер ($\epsilon_{np}=2-5$ або $\epsilon_{np}/\epsilon_{pp}=5-8$).



(A)



(B)

Рисунок. 3.6 - Функції $g(r)$ і $\beta W(r)$, одержані з аналізу ПЕМ зображень для PFO/ CdZnSeS/TOPO з різними концентраціями НЧ.

Варіювання полімер/наночастинки взаємодії можна пояснити на основі відмінності хімічної природи головного ланцюгу полімерів. Так, PVK має розгалужену хімічну будову, яка складається з аліфатичного основного ланцюгу та ароматичних хвостів. PFO, навпаки, має ароматичний головний ланцюг з аліфатичним ланцюгом. Ймовірно, саме така розрізненість у хімічній будові полімерів є основним фактором, який впливає на фазову поведінку нанокомпозитів, оскільки інші фактори, такі як тип наночастинок, концентрація, швидкість центрифугування, температура обробки тощо, зберігались постійними.

Згідно з [136-143], локалізація НЧ у органічній матриці, може бути представлена трьома модельними схемами (рис.3.3 А (I-III)), кожній з яких відповідає відповідний набір параметрів, що входять до значення потенціалу взаємодії полімер-наночастинка ($U_{PK}(r)$):

$$U_{PK}(r) = -\epsilon_{PK} \exp\left(-\frac{r - \sigma_{PK}}{\alpha d}\right) \quad (3.1)$$

де α – параметр, який визначається конформацією макромолекул полімеру, який залежить від природи полімеру; $\sigma=(D+d)/2$; D – діаметр макромолекули полімеру, d – діаметр НЧ; r – відстань між центрами НЧ. ϵ_{PK} – енергія взаємодії макромолекули полімеру та НЧ, яка описується рівнянням:

$$\epsilon_{PK} \approx E_{PK} d/2b \quad (3.2)$$

де E_{PK} – параметр потенціалу Леннарда-Джонса для елементарної частинки діаметром b , коли $b < d \ll D$.

Для моделі I (коли між НЧ присутній полімерний проміжок) характерні наступні значення параметрів: $\alpha = 0.25$, $\epsilon_{PK} = 2.25$, для (II) моделі (яка відповідає прямому контакту НЧ-НЧ) $\alpha=0.25$, $\epsilon_{PK}=2.2$. Та, нарешті, для моделі (III) (стерична стабілізація НЧ полімерами) $\alpha=1.0$, $\epsilon_{PK}=2.0$.

Очевидно, що моделі (І) и (ІІ) описують стан композитною системи для різних етапів фазового розподілу системи PVK-CdZnSeS/TOPO.

3.2 Оптичні та люмінесцентні властивості полімер-неорганічних нанокомпозитів в залежності від фазового стану та концентрації наночастинок

Спектральні характеристики композитних плівок у значному ступені залежать від ефективності переносу енергії фотозбудження від матриці (донора, PVK, PFO) на НЧ (акцептор, CdZnSeS).

Ефективність безвипромінюючого переносу енергії фотозбудження за індуктивно-резонансним механізмом (ферстеровский перенос енергії) залежить від інтегралу перекриття спектрів люмінесценції донору та спектрів поглинання акцептора та від відстані між ними. В таких донорно-акцепторних системах спектр люмінесценції є суперпозицією спектрів індивідуальних компонент системи. При цьому інтенсивність люмінесценції донора в присутності акцептора зменшується зі зростанням концентрації акцептора.

Інтенсивність люмінесценції донора можна визначити за співвідношенням:

$$\frac{I_{DA}}{I_D} = 1 - 3.71\sqrt{\pi} C_A R_0^3 \quad (3.3)$$

де I_{DA} - інтенсивність люмінесценції полімеру в донорно-акцепторній суміші; I_D - інтенсивність люмінесценції полімеру при відсутності НЧ; C_A - концентрація НЧ; R_0 – значення критичного радіусу переносу енергії від донора до акцептору.

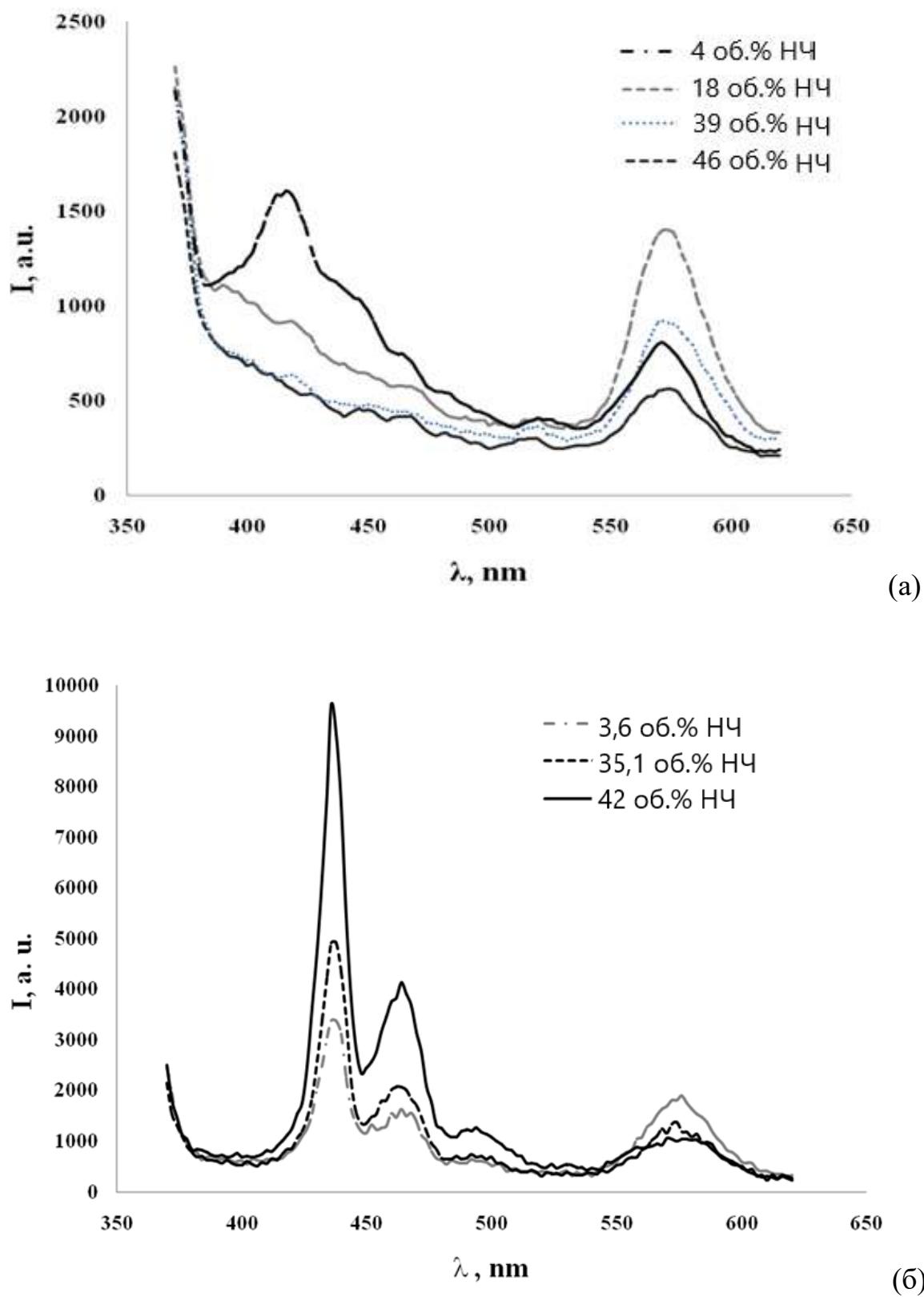


Рис. 3.7 Спектри фотолюмінесценції нанокомпозитних PVK- CdZnSeS/TOPO (а) і PFO-CdZnSeS/TOPO (б) плівок в залежності від концентрації НЧ.

У спектрі фотолюмінесценції толуольного розчину PVK проявляється інтенсивна смуга з максимумом на довжині хвилі $\lambda=380$ нм, обумовлена ексимерною люмінесценцією макромолекул полімеру. В тонких плівках максимум люмінесценції зміщено в довгохвильову область спектру (410 нм).

Спектр поглинання НЧ в значному ступені перекривається зі спектром люмінесценції PVK. Цей фактор є вирішальним для ефективного резонансного безвипромінювального переносу енергії фотозбудження від молекул донору (полімеру) до акцепторам (НЧ). В спектрі збудження нанокомпозитних плівок домінує смуга, що відповідає спектру збудження PVK. При збудженні фотолюмінесценції нанокомпозитних плівок на довжині хвиль 380нм – 420 нм емісія НЧ обумовлена, в основному, переносом енергії від матриці на наночастинки, в той час як при збудженні в більш довгохвильовій області – прямим збудженням НЧ.

Наглядним проявом процесу переносу енергії, в частності, у композитній полімер/НЧ плівці, є тушіння люмінесценції матриці: PVK ($\lambda_{max}=410$ нм) або PFO ($\lambda_{max}=460$ нм) з одночасним зростанням інтенсивності люмінесценції НЧ ($\lambda_{max}=560$ нм) при збудженні у смузі поглинання донора (полімеру) (рис.3.7).

Лінійний спад нормованої інтенсивності люмінесценції донора (полімеру) у нанокомпозитній плівці зі зростанням концентрації НЧ добре апроксимується функціональною залежністю (3.3). На основі (3.3) та експериментальних залежностей на рис. 3.7 для PVK-CdZnSeS/TOPO та PFO-CdZnSeS/TOPO розраховані значення критичних радіусів ефективного переносу енергії за механізмом Ферстера від макромолекул матриці на НЧ CdZnSeS (R_0 (PVK)= 5.3 нм, R_0 (PFO)= 5.9 нм).

Апроксимація експериментальних точок функціональною залежністю дозволяє визначити значення радіуса ефективного переносу енергії. Для визначення R_0 було досліджено зменшення стаціонарної люмінесценції нанокомпозитних плівок PVK як функції концентрації НЧ CdZnSeS. Отримане

значення $R_0 \approx 5.3$ нм знаходиться в значній відповідності з вище визначеним значенням $R_0 \approx 5.8$ нм, що розраховане на основі рівняння (1.5).

Концентраційна залежність відносної інтенсивності люмінесценції НЧ ($I_{\text{НЧ}}$) в нанокомпозитній плівці PVK з НЧ CdZnSeS (рис. 3.8, а) при малих концентраціях НЧ (до 39 об.%) має лінійний характер. Як видно з ПЕМ (рис. 3.1а-в), «скупчення» НЧ у квазідвомірні кластери у даному концентраційному діапазоні не впливають на спектральні характеристики люмінесценції НЧ. Максимум інтенсивності люмінесценції НЧ спостерігається за концентрації НЧ 39 об. %. При подальшому збільшенні концентрації відбувається тушіння інтенсивності люмінесценції НЧ. При цьому можна побачити (рис.3.1г) зміну конфігурації скupчень НЧ. Наночастинки утворюють не квазідвомірні, а трьохмірні структури (агрегати) з більш щільною, ніж у двомірних кластерах упаковкою наночастинок. Можна припустити, що в таких агрегатах електроні збудження делокалізуються по множині НЧ з наступною безвипромінюючою деградацією енергії збудження. Таким чином, зменшення концентрації незалежних акцепторів (НЧ) при збільшенні концентрації агрегатів з щільнопакованих НЧ є основною причиною тушіння їх люмінесценції.

Для того щоб мінімізувати або повністю виключити утворення агрегатів, які обумовлюють тушіння люмінесценції в нанокомпозитній плівці, та максимально збільшити концентрацію ізольованих НЧ, необхідно створити умови стеричної стабілізації НЧ (модель III). Такі умови можуть бути забезпечені, зокрема, шляхом підбору матеріалу інтерфейсного модифікатора НЧ, або заміною матриці. Так, в системі PFO-CdZnSeS/TOPО, коли спостерігається сильна полімер/НЧ взаємодія та, відповідно, рівномірний розподіл НЧ в матриці, зменшення інтенсивності люмінесценції НЧ до концентрації 42 об.% НЧ не спостерігається, що свідчить про відсутність центрів тушіння люмінесценції – агрегатів НЧ. Такий фазовий стан нанокомпозиту дозволяє збільшити квантовий вихід полімер-неорганічного емисійного матеріалу шляхом збільшення концентрації наночастинок.

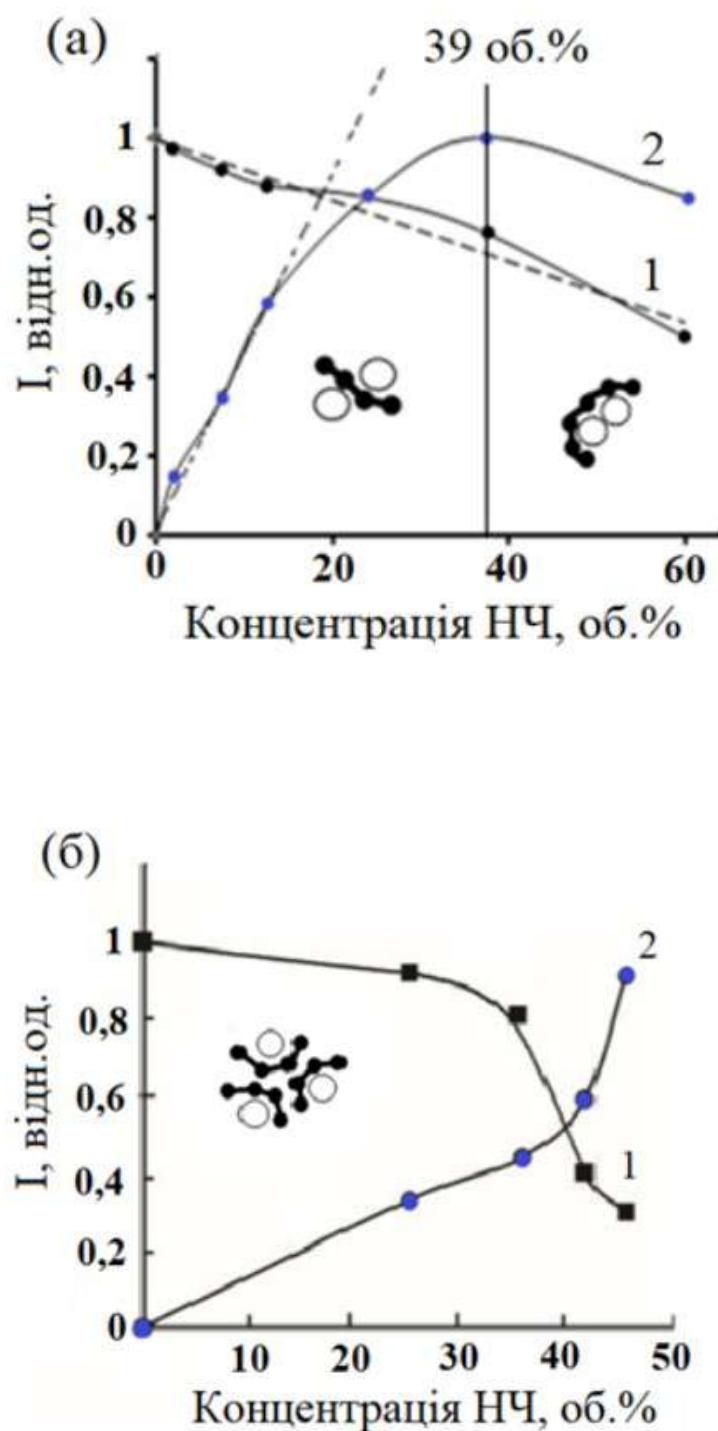


Рисунок. 3.8 - Концентраційна залежність фотолюмінесценції полімерної матриці (1) та НС (2) для PVK-НС/ТОРО (а) та PFO-НС/ТОРО (б)

Дослідження залежності спектрів поглинання нанокомпозитів PVK-CdZnSeS/TOPO від концентрації наночастинок CdZnSeS показали, що у діапазоні концентрацій 4-46 об.% має місце лінійне зростання поглинання зі збільшенням концентрації наночастинок.

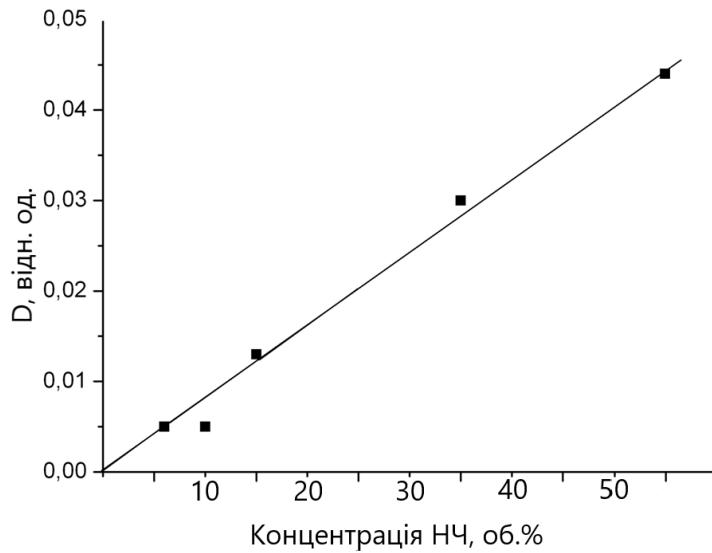


Рис. 3.9 Залежність оптичної густини нанокомпозитних плівок від концентрації НЧ у матриці PVK.

3.3. Висновки до розділу 3

Розглянуто дві нанокомпозитні системи на основі PVK-CdZnSeS/TOPO та PFO-CdZnSeS/TOPO, які різко відрізняються за фазовим станом та оптичними властивостями. Встановлено, що в наносистемі на основі ароматичного полімеру PVK та НЧ CdZnSeS/TOPO у процесі формування тонких плівок (80-100 нм) методом spin-coating, відбувається фазовий розподіл з утворенням бішарової структури з самоорганізацією НЧ. Виявлено, що у процесі формування PVK-CdZnSeS/TOPO плівки, починаючи з

мінімально вивченої концентрації НЧ в нанокомпозиті (4 об.%) спостерігається витиснена флокуляція НЧ у двомірні кластери розмірами від 20 нм до 1 мкм і більше в залежності від концентрації НЧ в матриці PVK зі збереженням відстані між центрами НЧ (8 нм). Визначена критична концентрація НЧ в нанокомпозиті (39 об.%), вище якої спостерігається утворення щільнопакованих трьохмірних агрегатів та зменшення відстані між НЧ (6 нм).

Виявлено, що структуроутворення «кластерного типу» не властиве PFO-CdZnSeS/TOPО наносистемі, для якої характерний рівномірний розподіл НЧ в плівці. Процес структуроутворення досліджуваних нанокомпозитних плівок розглянутий в рамках моделей Швейцера (теорія PRISM). За допомогою побудови морфологічної функції радіального розподілу та функції потенціалу середньої сили для досліджуваних наносистем, визначені концентраційні закономірності формування фазового стану нанокомпозитів.

Продемонстрований ефект переносу енергії фотозбудження від макромолекул матриці на НЧ за механізмом Ферстера. Розрахований критичний радіус переносу $R_{0,\text{ПВК}}=5.3$ нм, $R_{0,\text{ПФО}}=5.9$ нм. Показано, що максимальний перенос енергії збудження від матриці PVK на наночастинки, як наслідок, максимальна інтенсивність люмінесценції нанокомпозиту відбувається при концентрації НЧ в плівці 39 об.%. Для PFO-CdZnSeS/TOPО наносистеми концентраційне тушіння люмінесценції не виявлено включно до 42 об.%. Виявена кореляція між типом фазового стану та люмінесцентними характеристиками нанокомпозитних плівок.

Результати розділу опубліковані у роботах [1-4, 7, 12, 14, 17].

РОЗДІЛ 4. ВПЛИВ ХІМІЧНОЇ МОДИФІКАЦІЇ ПОВЕРХНІ НАНОЧАСТИНОК НА ФАЗОВИЙ СТАН ПОЛІМЕР-НЕОРГАНІЧНОЇ НАНОКОМПОЗИТНОЇ ПЛІВКИ

Як було показано у розділі 3, за рахунок низької ентропії змішування наночастинок CdZnSeS з інтерфейсним модифікатором TOPO та матриці PVK (рис.3.1) (що обумовлено незначною відносною міжфазною енергією полімер/НЧ взаємодією), нанокомпозит прагне до вертикального фазового розподілу з формуванням бішарової структури. Для дослідження впливу модифікації поверхні НЧ на фазовий стан нанокомпозиту були обрані наступні інтерфейсні модифікатори: коротколанцюговий піридин (PY), довголанцюгові алкілдендрон (AD) та ціанодендрон (CD) (рис. 4.1).

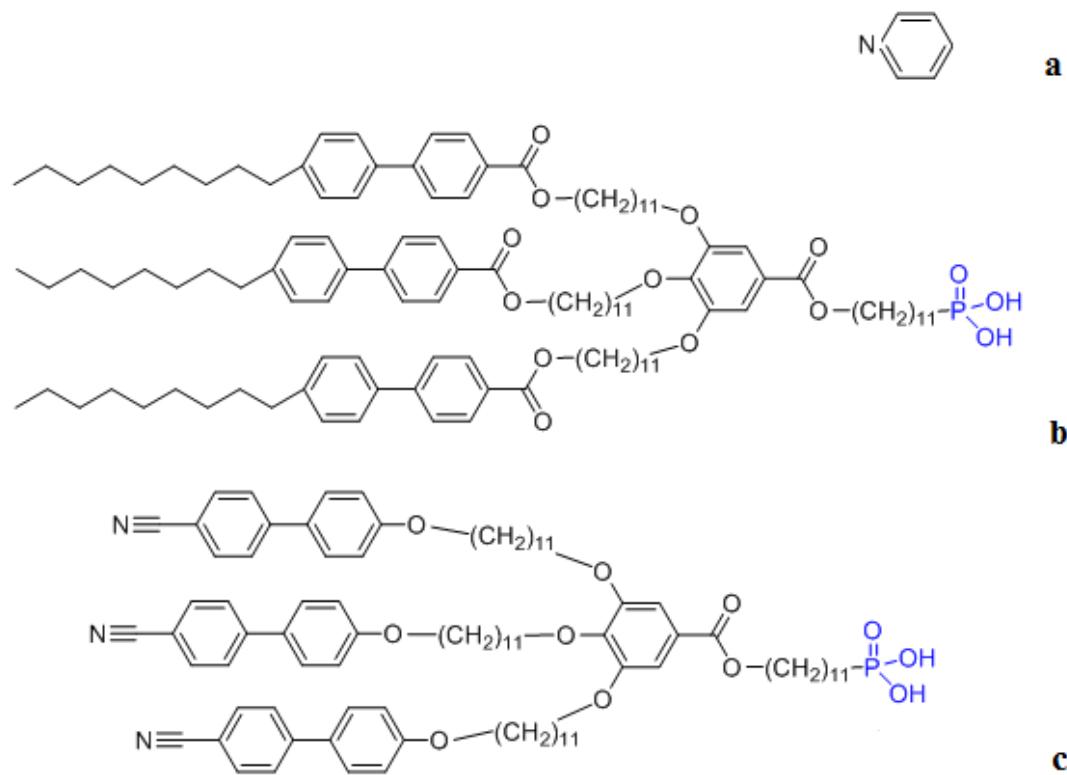


Рисунок. 4.1 - Хімічна структура молекул піридину (1), алкілдендрону (2) ціанодендрону (3)

4.1 Вплив концентрації РY у структурі комбінованого інтерфейсного модифікатора РY/ТОРО на фазовий стан нанокомпозиту PVK- CdZnSeS

У випадку інтеркалірування РY-модифікованих НЧ CdZnSeS з ароматичною поверхнею у матрицю PVK з аліфатичним головним ланцюгом та ароматичними бічними відгалуженням можна очікувати зростання відносної міжфазної енергії полімер/НЧ взаємодії та формування нанокомпозиту з однорідним розподілом НЧ.

Оскільки зв'язок НЧ CdZnSeS з інтерфейсним модифікатором ТОРО є відносно слабким, останні можуть бути заміщені іншим типом ліганду. Не дивлячись на те, що Нітроген у молекулі РY менш електронегативний за кисень у структурі ТОРО та слабкіше взаємодіє з атомом Zn, у чистому піридині відбувається зміщення рівноваги у бік комплексоутворення НЧ з молекулами РY, що й забезпечує можливість заміщення молекул ТОРО молекулами РY.

Перша поверхнева обробка НЧ дозволяє модифікувати ~50 % поверхні НЧ (CdZnSeS/PY1), друга ~70 % (CdZnSeS/PY2), третя - ~80 % (CdZnSeS/PY3). Після третьої та наступних обробок поверхні НЧ піридином концентрація РY у структурі комбінованого інтерфейсного модифікатора не змінюється, невелика кількість ТОРО на поверхні НЧ зберігається.

У випадку НЧ/ТОРО відстань між НЧ складає 2.2 нм (товщина ТОРО 1.1 нм), а відстань між РY-модифікованими НЧ зменшується до 1.4 нм, що відповідає товщині оболонки РY 0.7 нм. За таких умов наночастинки CdZnSeS/PY прагнуть до утворення агрегатів (рис.4.2).

З даних РФЕС (табл. 4.1) видно, що з кожною додатковою обробкою НЧ піридином спостерігається збільшення поверхневої атомної концентрації Нітрогену, що належить РY.

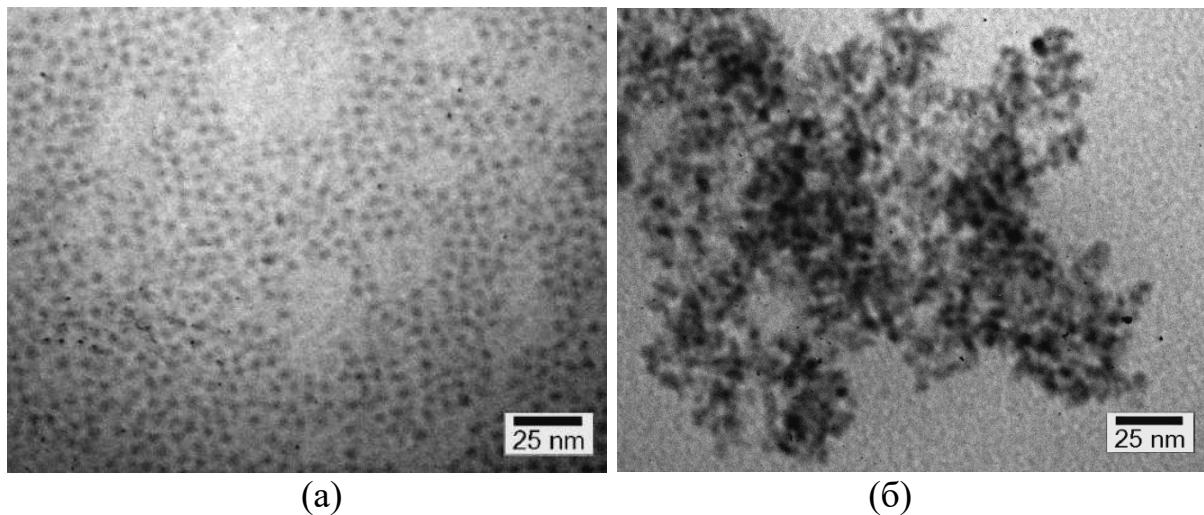


Рис. 4.2 ПЕМ-зображення наночастинок CdZnSeS/TOPO (а) та CdZnSeS/PY (б) ($D_{нч} = 5$ нм)

Таблиця 4.1

Атомні концентрації елементів, що спостерігаються на поверхні плівок CdZnSeS НЧ в залежності від концентрації РY у складі комбінованого інтерфейсного модифікатора

	C	O	Zn	S	Cd	Se	N	In	Zn/N	Zn/Se
CdSe/ZnS/ TOPO	79.5	2.9	8.0	8.3	0.6	2.7	0	0	-	3.0
CdSe/ZnS/ PY1	80.0	2.4	8.5	6.7	0.7	3.3	0.5	0	17	2.6
CdSe/ZnS/ PY2	75.9	2.6	8.8	6.8	0.7	3.6	1.6	0	5.5	2.4
CdSe/ZnS/ PY3	80.1	3.0	9.8	6.9	0.7	4.0	2.2	0	4.5	2.5

Оптичні характеристики розчинів НЧ до (CdZnSeS/TOPO) та після піридинової модифікації (CdZnSeS/PY) мають практично ідентичну поведінку (положення смуг та їх максимумів), що свідчить про збереження цілісності ядра НЧ (без окиснення, травлення, агрегації НЧ).

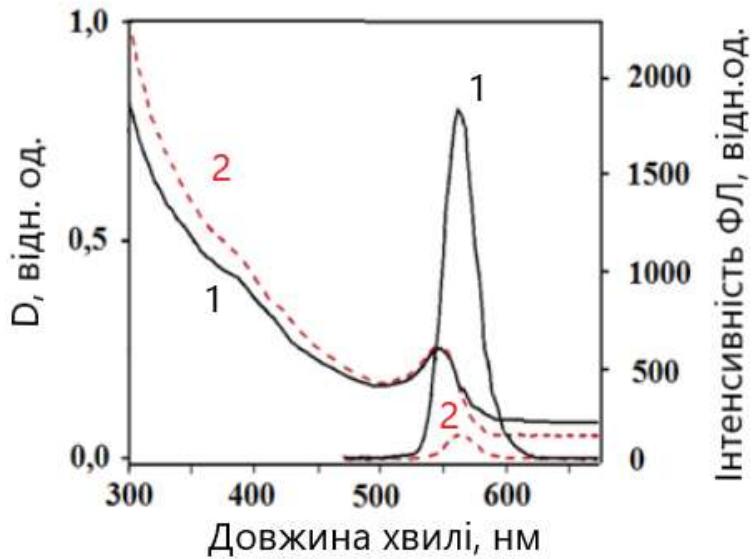


Рисунок.4.3 - Спектри поглинання та фотолюмінесценції наночастинок CdZnSeS/TOPO (1) та CdZnSeS /PY (2) ($\lambda_{\text{ex}}=348$ нм)

Тушіння люмінесценції розчинів CdZnSeS/PY обумовлено, як вже було відмічено, комплексоутворенням між НЧ та РY, де утворена позитивно заряджена дірка у валентній зоні НЧ стабілізується на піридині. Таким чином, агрегація CdZnSeS/PY НЧ, яка спостерігається, відбувається на стадії випарювання розчинника. Ступінь агрегації НЧ тим вище, чим більший ступінь заміщення молекул TOPO на РY.

Рис. 4.4 ілюструє еволюцію фазового стану нанокомпозиту PVK – CdZnSeS в залежності від концентрації РY у складі комбінованого інтерфейсного модифікатора. Не дивлячись на ароматичність поверхні РY-модифікованих НЧ, для PVK –CdZnSeS/PY нанокомпозиту характерна самоорганізація НЧ у трьохвимірні агрегати шляхом прямого інтерфейсного контакту НЧ та їх латеральний розподіл. Зі збільшенням концентрації РY у складі комбінованого інтерфейсного модифікатора НЧ від 54 до 80 % фазовий стан нанокомпозиту еволюціонує від утворення трьохвимірних агрегатів розмірами від 40 до 70 нм до утворення протяжних областей НЧ (ниткоподібних агрегатів) довжиною від 200 нм до 1 мкм.

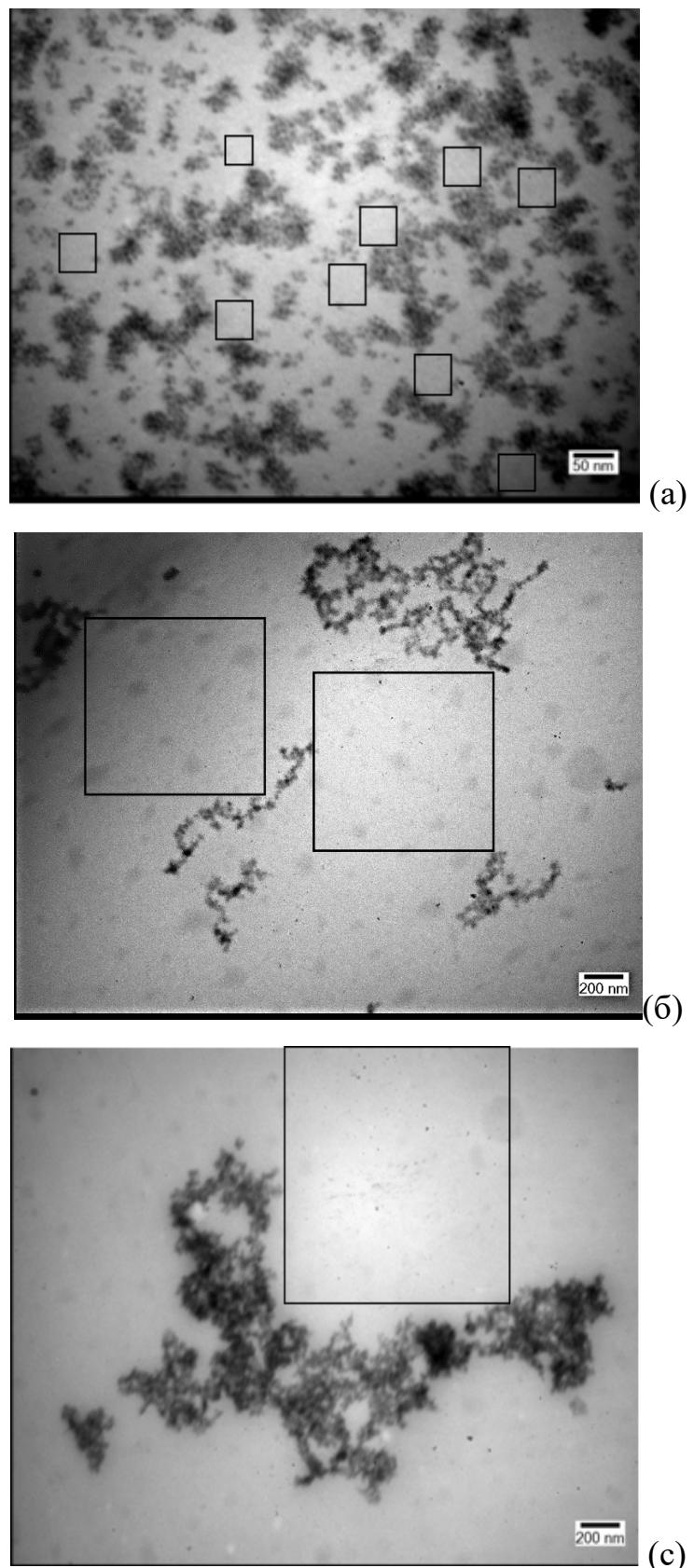


Рисунок. 4.4 - ПЕМ-зображення нанокомпозитів CdZnSeS/PY1, CdZnSeS/PY2, CdZnSeS/PY3

Для кількісної характеристики агрегованого фазового стану американськими вченими *H. Khare* та *D. Burris* був запропонований метод «довжини вільного простору» (free-space length, L_f), заснований на вимірюванні області вільної від частинок. Коли розподіл частинок наближається до однорідного, L_f набуває мінімального значення та, відповідно, чим вище агрегація наповнювача, тим більше значення L_f .

У нанокомпозиті PVK-CdZnSeS/PY при концентрації НЧ 18 об.% зі збільшенням концентрації піридину у структурі комбінованого інтерфейсного модифікатора НЧ зростає ступінь агрегації: L_f зростає від 45 нм (PVK-CdZnSeS/PY1) до 800 нм (PVK-CdZnSeS/PY2) и вище 1170 нм (PVK-CdZnSeS/PY 3) (рис.4.4).

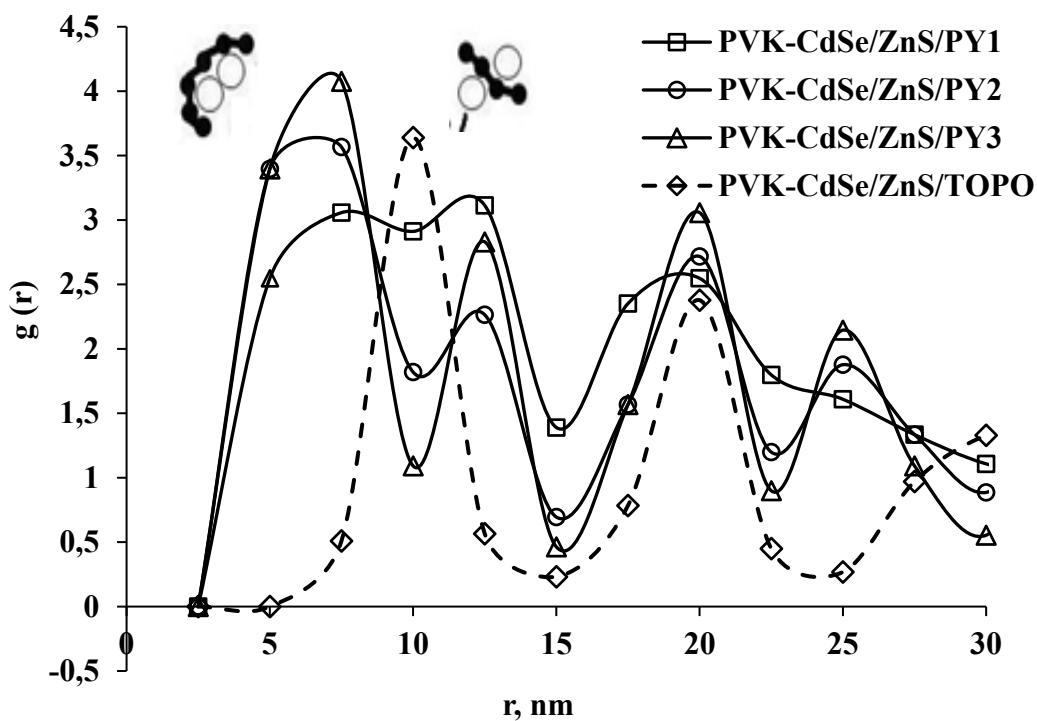


Рисунок. 4.5 - МФРР для PVK-CdZnSeS нанокомпозиту в залежності від концентрації PY у структурі комбінованого інтерфейсного модифікатора PY/TOPRO

Для характеристики розподілу НЧ у структурі агрегату на основі ПЕМ-зображень були побудовані відповідні функції радіального розподілу для досліджуваних нанокомпозитів (рис. 4.5). Морфологічна функція радіального розподілення НЧ у PVK-CdZnSeS/PY композитах при концентрації НЧ 18 об.% характеризується максимумами, що відповідають відстані між центрами НЧ 7 нм, 12.5 нм, 19.5 и 25 нм. Такий розподіл максимумів (радіус НЧ 2.5 нм, товщина піридинової оболонки 0.7 нм) свідчить про те, що агрегати, які спостерігаються при даній концентрації НЧ у композиті, утворюються шляхом прямого інтерфейсного контакту наночастинок. Така поведінка не властива нанокомпозиту PVK- CdZnSeS /TOPO, для якого за данної концентрації характерне утворення кластерів з полімерним прошарком між НЧ 2 нм.

Звертаючи увагу на вид МФРР для PVK-CdZnSeS/PY, можна помітити розмитість першого максимума: гнучкий перехід першого максимума у другий. Ймовірно, такий хід залежності за даної модифікації поверхні НЧ обумовлений співіснуванням 2 типів агрегованих станів НЧ: кластерів, утворених НЧ з інтерфейсним модифікатором TOPO з полімерним прошарком між ними та більш щільнопакованих трьохвимірних агрегатів НЧ/PY- НЧ/ PY. Зі збільшенням концентрації PY у складі інтерфейсного модифікатора НЧ інтенсивність максимума при 7 нм зростає, а при 10 нм зменшується, що, головним чином, пов'язано зі збільшенням кількості НЧ/PY- НЧ/PY агрегатів та зменшенням кількості кластерів.

Така поведінка фазового стану нанокомпозитних плівок PVK- CdZnSeS/PY свідчить про те, що НЧ з інтерфейсним модифікатором PY мають високу термодинамічну спорідненість до матриці PVK у порівнянні з CdZnSeS/TOPO. Однак за рахунок недостатнього стеричного бар'єру між НЧ, утвореному короткими молекулами PY, наночастинки зближуються силами лондонівського тяжіння на відстані менші «діаметру» макромолекул полімера, і останні витиснуються із області між частинками. Таким чином відбувається процес латерального фазового розподілу нанокомпозиту, за яким значення

відносної міжфазної енергії полімер/НЧ взаємодії менше відносної міжфазної енергії НЧ/НЧ взаємодії.

У повній відповідності з вищевикладеними уявленнями про фазовий стан PVK-CdZnSeS/PY нанокомпозитів проявляється зростання інтенсивності тушиння люмінесценції НЧ в залежності від ступеня модифікації їх поверхні (рис. 4.6)

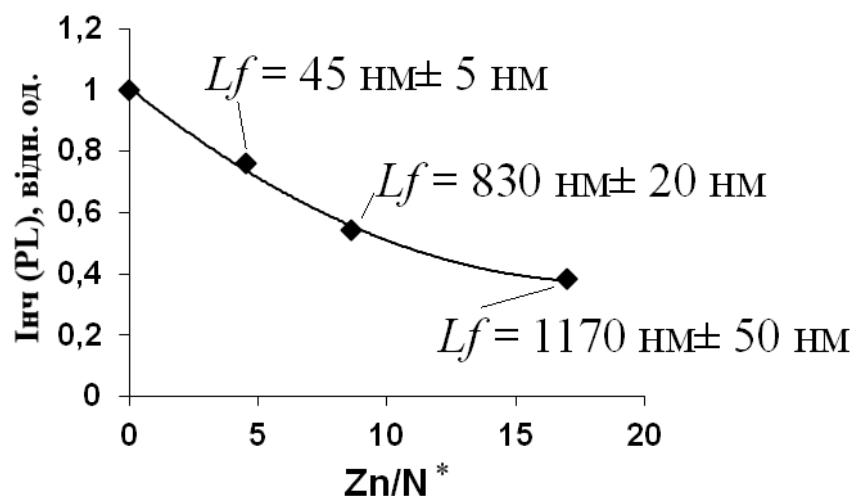


Рисунок. 4.6 - Залежність відносної інтенсивності фотолюмінесценції нанокомпозиту ($\lambda_{\text{ex}}=348$ нм, концентрація НЧ 18 об.%) PVK-CdZnSeS/PY в залежності від співвідношення РY/ТОРО на поверхні НЧ.

4.2. Фазовий стан полімер-неорганічного нанокомпозиту на основі PVK та дендрон-модифікованих наночастинок CdZnSeS.

Для зменшення значення відносної міжфазної енергії НЧ/НЧ взаємодії, а саме для подолання сил лондонівського тяжіння між НЧ, останні були модифіковані довголанцюзовими молекулами дендронів: алкілдендроном та ціанодендроном (рис. 4.1).

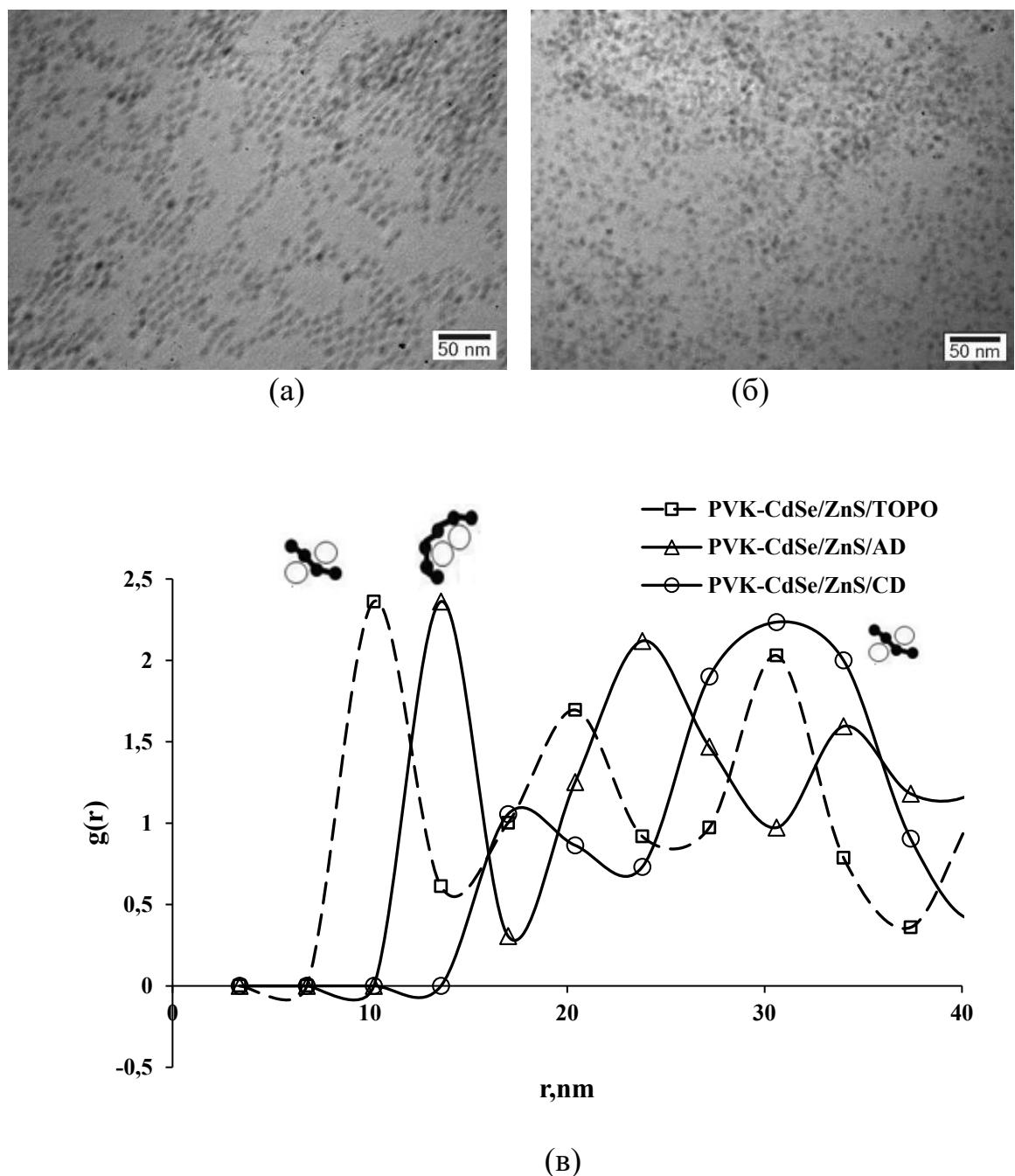


Рисунок. 4.7 - ПЕМ-зображення та МФРР (в): PVK-CdZnSeS/AD (а), та PVK-CdZnSeS/CD (б) нанокомпозитів при концентрації 18 об.% НЧ ($D_{НЧ} = 6.8$ нм).

Фазовий стан нанокомпозиту PVK-CdZnSeS/AD характеризується вертикальним фазовим розподілом (рис. 4.7 а), який спостерігався у системі PVK-CdZnSeS/TOPO з утворенням бішарової структури (рис. 3.1). Така схожість обумовлена тим, що стабілізуючий НЧ інтерфейсний модифікатор AD, так як і TOPO, має у своїй структурі аліфатичні хвости, що приводять до

низької хімічної спорідненості НЧ та полімерної матриці PVK. Матриця витискує НЧ на поверхню, де вони потім групуються у кластери з формуванням моношару.

Фазовий розподіл PVK-CdZnSeS/CD нанокомпозиту має протилежну картину (рис.4.7б). CD-модифіковані НЧ, маючи ароматичну поверхню, добре взаємодіють з матрицею PVK (енергія міжфазної полімер/НЧ взаємодії у 5-10 разів більше енергії когезії полімеру), при чому CD створює достатній стеричний бар'єр для подолання сил тяжіння між НЧ. Такі умови приводять до однорідного розподілу НЧ у полімерній плівці.

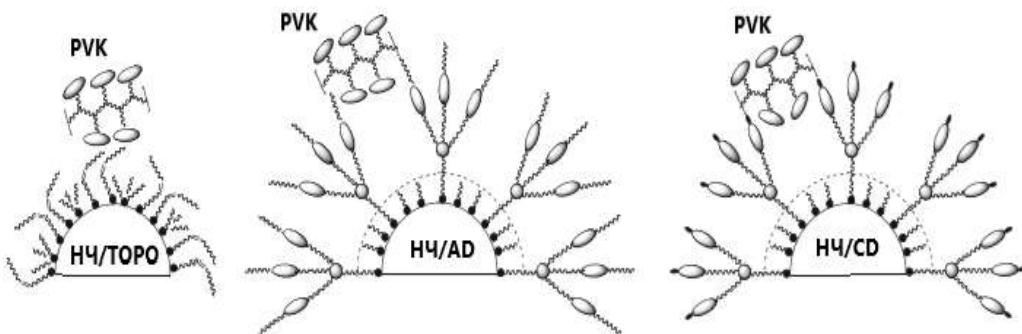


Рисунок. 4.8 - схематичне зображення просторової організації макромолекул матриці та інтерфейсного модифікатора

На рис. 4.7в приведені МФРР наночастинок у PVK-CdZnSeS/CD, PVK-CdZnSeS/AD нанокомпозитах та PVK-CdZnSeS/TOPO для порівняння. Поведінка $g(r)$ для нанокомпозитів на основі НЧ/ТОРО та НЧ/AD практично ідентичні, що й очікувалось згідно запропонованої інтерпретації механізму взаємодії НЧ та полімеру. Фазовий стан характеризується формуванням упорядкованої структури (у вигляді «скупчення» з НЧ при концентрації 18 об.%). Однак, в PVK-CdZnSeS/AD нанокомпозиті у порівнянні з PVK-CdZnSeS/TOPO між НЧ відсутній полімерний прошарок. При достатньому зближенні НЧ з інтерфейсним модифікатором на основі дендронів, ймовірно, відбувається перекриття захисних шарів між НЧ (відстань між НЧ становить 4,6-5,3 нм, що за розміром менше за подвійну товщину оболонки ($d_{\text{дендрона}}=7$

нм)), рис. 4.8. Таке суміщення інтерфейсних модифікаторів НЧ можна вважати як локальне збільшення концентрації ліганда, що призводить до зростання вільної енергії системи, яка, у випадку низької хімічної спорідненості аліфатичних молекул AD з PVK компенсується за рахунок витиснення НЧ на поверхню.

У випадку високої хімічної спорідненості ароматичних ланок молекул CD з макромолекулами PVK вільна енергія системи компенсується за рахунок розподілу НЧ у об'ємі матриці шляхом перекриття молекул CD з PVK. Однорідний розподіл НЧ/CD проявляється у широких максимумах $g(r)$ на відстані 17, 30 нм, що говорить про наявність полімерного прошарку між НЧ у 6-8 нм.

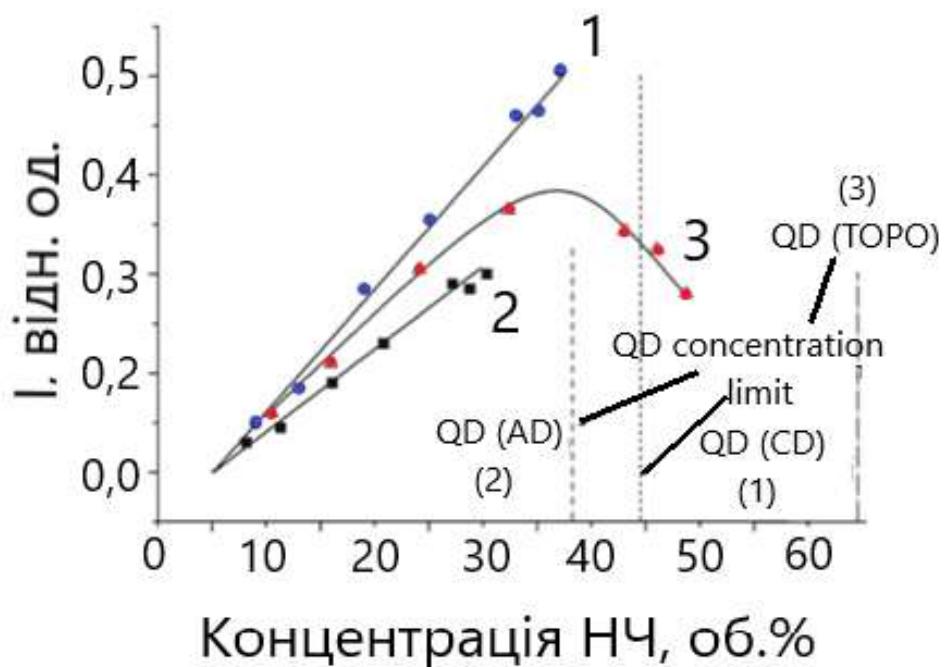


Рисунок. 4.9 - Залежність інтенсивності фотолюмінесценції нанокомпозитів PVK-CdZnSeS/CD (1), PVK-CdZnSeS/AD (2), PVK-CdZnSeS/TOPO(3) від концентрації НЧ. На вставці –

З кривих концентраційної залежності відносної інтенсивності люмінесценції НЧ у PVK-CdZnSeS/CD, PVK-CdZnSeS/AD нанокомпозитах

(рис. 4.9) видно, що в обох випадках у даних концентраційних інтервалах концентраційне тушіння люмінесценції відсутнє, тобто НЧ випромінюють незалежно одна від одної. Як зазначалося вище при дослідженні оптичних властивостей PVK-CdZnSeS/TOPO нанокомпозиту концентраційне тушіння люмінесценції відбувається за рахунок переносу енергії між НЧ за механізмом Декстера, однак такий перенос енергії для однорідно розподілених НЧ у PVK-CdZnSeS/CD нанокомпозиті та при вертикальному фазовому розподілі НЧ у PVK-CdZnSeS/AD нанокомпозиті (навіть за умови формування щільнопакованого моношару з НЧ) неможливий, що обумовлено відсутністю безвипромінюючих переходів у НЧ через стеричний бар'єр між НЧ у 4.5 нм та більше (перевищуючий зону дію механізму Декстера, 1-2 нм).

Оптичні збудження, у результаті яких генеруються екситони, релаксують у найнижчий енергетичний стан шляхом просторової міграції екситонів (стрибковий механізм). Екситон може розділитися на акцепторі у полімерній матриці з випромінюванням, шляхом фотолюмінесценції. Або, коли НЧ знаходяться у межах ферстерівського ефективного радіуса переноса, енергія безвипромінюально переноситься на НЧ з наступною їхньою люмінесценцією. Як наслідок, ефективність переносу енергії та відповідно інтенсивність люмінесценції НЧ вище у випадку однорідного розподілу НЧ у матриці (PVK-CdZnSeS/CD) порівняно з вертикальним фазовим розподілом наночастинок (PVK-CdZnSeS/AD) та обумовлено великою міжфазною полімер/НЧ поверхнею (великою межею розподілу фаз).

4.3 Дослідження впливу модифікації поверхні наночастинок ZnO на фазовий стан нанокомпозитних плівок МЕН-PPV/ZnO

Полімер-неорганічні нанокомпозити мають значну перспективу застосування у якості конверторів сонячного випромінювання. Об'ємний гетероперехід може бути отриманий поєднанням фоточутливого напівпровідникового полімеру як донора електронів та напівпровідниківих

наночастинок як електронних акцепторів. Широкозонний напівпровідник ZnO та полімер МЕН-PPV у поєднанні – цікава система як кандидат для формування високоякісного фотовольтаїчного елемента.

Отже фазовий стан нанокомпозиту і з цієї точки зору має неабияке значення. З метою одержання ефективного розподілу екситона та транспорту заряду у активному шарі необхідно досягти фазового стану нанокомпозиту, який характеризується оптимальним розподілом нанонаповнювача у плівці з формуванням глибоких проникнень (латеральний фазовий розподіл). Як вище було зазначено, одним з факторів керування поведінкою фазового розподілу є модифікація поверхні НЧ. Для отримання такого розподілу використовують коротколанцюговий інтерфейсний модифікатор (наприклад, піридин) – це дозволяє підвищити ефективність транспорту між полімером та НЧ та НЧ-НЧ, зменшити потенціальний бар'єр між матеріалами. Іноді для контролю агрегації протягом плівкоутворення вводять додатковий ліганд у реакційну суміш для покращення розчинності НЧ у полімерному розчині. Однак фоточутливий полімер не розчинний у цьому ліганді, тому необхідний додатковий контроль концентрації добавки.

У якості модельних систем було досліджено нанокомпозитні плівки МЕН-PPV/ZnO, фазовий стан яких варіювався типом інтерфейсного модифікатора. У якості інтерфейсного модифікатора були обрані довголанцюгові несиметричні периленові імідні барвники: бисімід N-(2-етилгексил)-N'-(6-фосфоногексил)-1,6,7,12-тетрахлорперилен-3,4,9,10-тетра карбонової кислоти (**PI1**) ($d=6\text{-}7$ нм) та N-(2-етилгексил)-1,6,7,12-тетрахлорперилен-3,4,9,10-тетракарбоновая кислота-3,4-ангидрид-9,10-імід (**PI2**) та для порівняння невеликі конъюгативні молекули без довгих алкільних ланцюгів -1-нафтілфосфонова кислота (**NPA**). Структури обраних інтерфейсних модифікаторів відрізняються довжиною спейсера, природою якірної групи та шириною спряженої π -електронної системи (рис. 4.10).

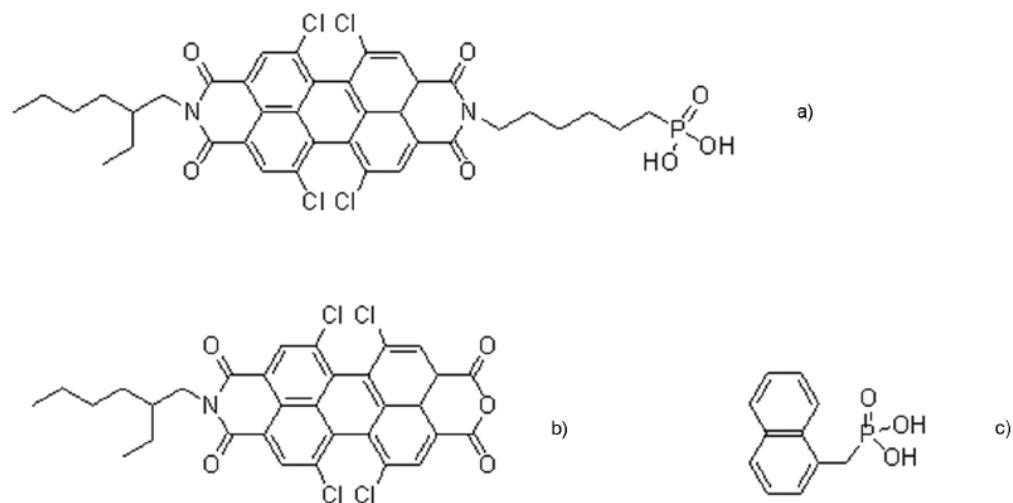


Рисунок. 4.10 - Хімічна структура інтерфейсних модифікаторів PI1 (а), PI2 (б), NPA(с)

Для того, щоб зменшити тенденцію НЧ з інтерфейсним модифікатором на основі вихідних ароматичних коротколанцюгових амінів (чи тіолів тощо) та покращити інжекцію фотоелектронного переходу від ліганда до ZnO та роботу виходу фотовольтаїчної структури, до складу інтерфейсних модифікаторів входять чотири атоми Хлору до якірної групи та розгалужені алкільні термінальні групи.

Оскільки фазовий стан нанокомпозиту відіграє ключову роль для ефективної диссоціації зарядів та оптимізації характеристик пристрою, були виявлені принципові відмінності у фазовій поведінці ПНН МЕН-PPV/ZnO в залежності від структури інтерфейсного модифікатора.

Для нанокомпозиту на основі МЕН-PPV та ZnO з вихідним інтерфейсним модифікатором (метанол) характерна фазова сегрегація: НЧ утворюють агрегати з близько розміщених наночастинок (рис. 4.11а). Відстань між агрегатами перевищує дифузійну довжину ексітона ($L_d = 10$ нм) у МЕН-PPV.

Для МЕН-PPV /ZnO(NPA) властивий вертикальний фазовий розподіл (рис. 4.11б) за яким формується моноліт з кластерів, які складаються з

наночастинок, які відокремлені між собою полімерним прошарком у 6 нм.(що менше Ld).

Введення інтерфейсного модифікатора PI2 призводить до формування стержнеподібних агрегатів, однорідно розподілених по товщині органічної плівки (латеральний фазовий розподіл) (рис. 4.11в). Однорідний фазовий розподіл зі збереженням індивідуальності НЧ спостерігається при використанні інтерфейсного модифікатора на основі PI1(рис. 4.11г).

Таку поведінку нанокомпозитів можна пояснити тим, що молекули PI1 та PI2 більші за розміром порівняно з NPA та забезпечують ефективну взаємодію з полімером, обмежуючи агрегацію наночастинок.

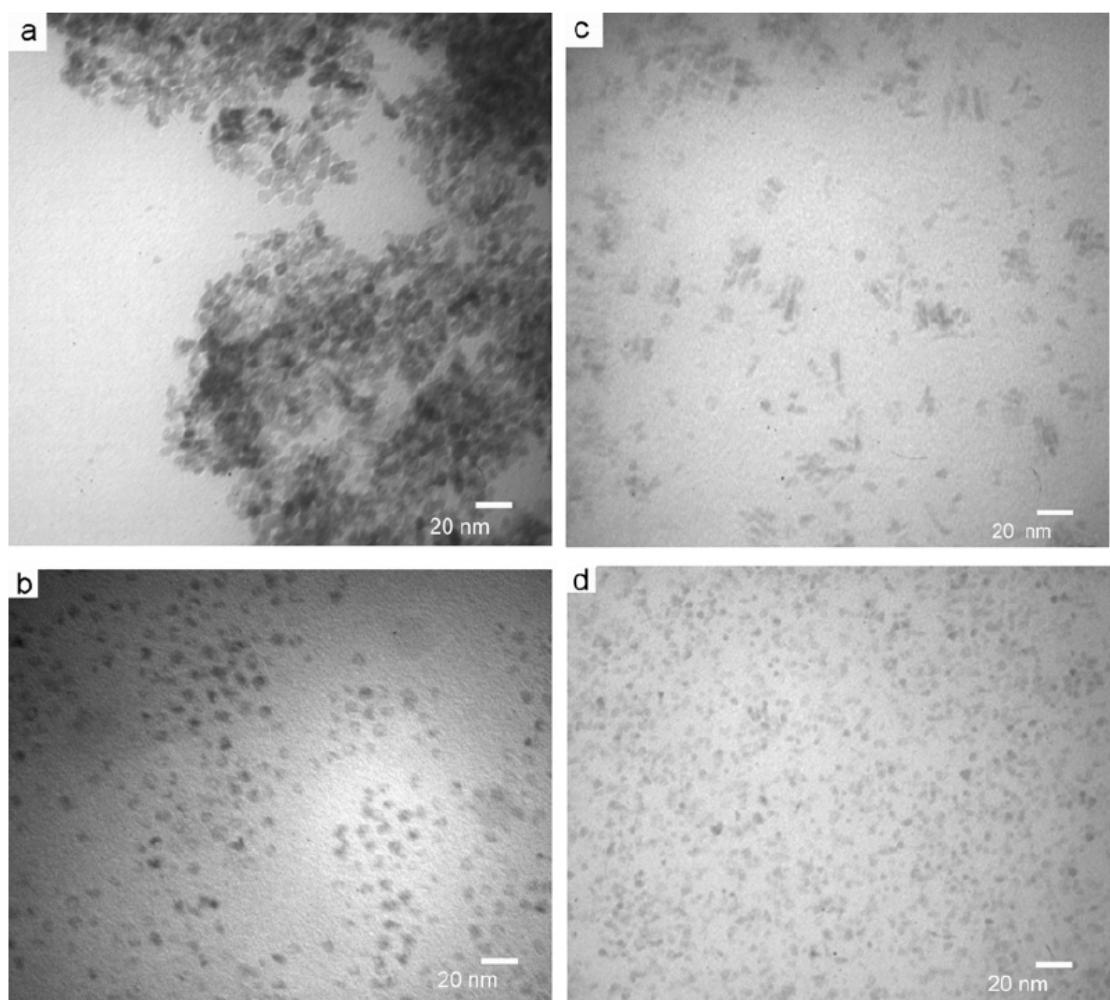


Рисунок. 4.11 - та ПЕМ-зображення ПНН МЕН-PPV та НЧ ZnO з інтерфейсним модифікатором: (а) метанол, (б) NPA, (в) PI1, (г) PI2. (при масовому співвідношенні МЕН-PPV/ZnO 1:2).

Таким чином, фазовий стан полімер-неорганічного нанокомпозиту можна контролювати за допомогою відповідного співвідношення та розмірів аліфатичних та ароматичних фрагментів у молекулах інтерфейсного модифікатора НЧ.

4.4 Висновки до розділу 4

Методом модифікації поверхні НЧ показана можливість керування фазовим станом нанокомпозитних плівок на основі напівпровідниківих наночастинок та фоточутливих полімерів. На основі PVK матриці та НЧ CdZnSeS шляхом варіювання хімічною структурою інтерфейсного модифікатора було одержано три типи фазового розподілу. З використанням інтерфейсного модифікатора на основі коротколанцюгового піридину було одержано латеральний фазовий розподіл нанокомпозитної системи. Використання довголанцюгових інтерфейсних модифікаторів на основі дендронів дозволило отримати два типи фазового стану: однорідний (ціанодендрон) та вертикальний (алкілдендрон), що дозволило розширити «випромінювальний діапазон» люмінесценції, за рахунок стеричного бар’єру утвореному між НЧ, відсутності агрегації та обмеженню дії переносу енергії за механізмом Декстера. Такі умови формування фазового стану полімер-неорганічного нанокомпозиту забезпечують максимальний квантовий вихід світловипромінюючої структури на його основі у якості активного шару.

На основі несумісних за хімічною природою полімерної матриці МЕН-PPV та НЧ ZnO модифікованих короткими інтерфейсними модифікаторами (метанолом та NPA) показано, що для даних систем властивий вертикальний фазовий розподіл з формуванням агрегатів, що обумовлено значною НЧ/НЧ та низькою НЧ/полімер міжфазною енергією взаємодії.

Таким чином, для PQDLED та фотовольтаїчних структур суттєве значення мають хімічна структура і фізичні властивості функціоналізуючої органічної оболонки (інтерфейсного модифікатора), яку необхідно

сформувати на поверхні напівпровідникової наночастинок. Модифікація поверхні НЧ може впливати як на розподіл наночастинок в об'ємі, або на поверхні органічної матриці, так і на процеси тунелювання носіїв в наночастинки, ймовірність випромінювань або безвипромінювань емісії НЧ і, таким чином, квантовий вихід електролюмінісценції світлодіоду або розподілу заряду у випадку структури сонячного елементу. Все вище сказане обумовлює актуальність і перспективність передбачуваних досліджень

Результати розділу опубліковані у роботах [6,8, 15, 18, 19].

РОЗДІЛ 5. ЕЛЕКТРОЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ДІОДНІ СТРУКТУРИ З ЕМІСІЙНИМ ШАРОМ НА ОСНОВІ ФОТОЧУТЛИВИХ ПОЛІМЕРІВ І НАНОЧАСТИНОК CdZnSeS

Один з новітніх і найбільш перспективних напрямків при створенні матеріалів для оптоелектроніки – нанокомпозитні плівкові матеріали на основі органічних напівпровідників і колоїдних напівпровідниковых наночастинок. Колоїдні напівпровідникові наночастинки, завдяки можливості керування порогом оптичного поглинання, високою ефективністю люмінесценції, вузькою смugoю емісії і високою фотостабільністю, є перспективними при використанні їх в якості люмінофорів і сенсиблізаторів в матеріалах і пристроях на їх основі, зокрема, в електролюмінісцентних діодах на квантових точках (polymer/quantum dot light emitting diode – PQD-LED). В нанокомпозитних органіко-неорганічних матеріалах органічні напівпровідники забезпечують транспорт носіїв заряду, а наночастинки – розмірно-залежні люмінесцентні властивості. Метод створення багатошарових плівкових структур для QD-LED пристройів з відповідних розчинників при майже кімнатних температурах дозволяє отримувати планарні світлодіодні пристрої, в тому числі на гнучких підкладках, з відносно низькою вартістю.

Підвищення квантового виходу електролюмінісценції в органічних світлодіодах може бути досягнуто за рахунок створення відповідної архітектури світлодіоду, фізичних параметрів органічних і неорганічних матеріалів, що використовуються, товщини відповідних шарів, концентрації і розподілу НЧ в органічній матриці, хімічній структурі і товщини органічних оболонок на поверхні НЧ, відносному положенні рівнів енергії органічних напівпровідників і нанонаповнювача. Існує дві принципово різні архітектури PQDLED (рис. 1.10). Так, електролюмінісцентні діодні структури з колоїдними НЧ можуть бути створені на основі органічних плівок з інкорпорованими НЧ (структурі з об'ємними гетеропереходами (рис. 1.10а).

У такій конструкції НЧ слугують як пастки мігруючих екситонів, утворених у матриці при інжекції до неї носіїв заряду з електродів. При цьому спектральні характеристики та зовнішній квантовий вихід електролюмінесценції PQDLED в значному ступені залежать від ефективності переносу енергії збудження з матриці (донора) на НЧ (акцептор). Транспорт дірок забезпечує органічна матриця, транспорт електронів – напівпровідникові НЧ, а люмінесценція обумовлена переносом енергії збудження від матриці на НЧ з випромінювальним розпадом екситонів. В такому випадку наночастинки виступають в ролі як центрів захвату носіїв заряду, контролюючи струм в електродюмінесценціальному діоді, так і емісійними центрами, геометричний розмір яких контролює максимум спектру люмінесценції. В той же час, оскільки органічні напівпровідники типово мають або тільки діркову, або електронну провідність, в таких нанокомпозитних плівках ймовірний дисбаланс інжектованих з електродів носіїв, що веде до зменшення ефективності люмінесценції в НЧ і цілком в PQDLED структурі.

В структурі PQDLED з моношаром НЧ, розміщеним на інтерфейсі органічних дірково-транспортного і електронно-транспортного шарів(рис. 1.10б), процес люмінесценції відокремлений від процесу транспорту носіїв, оскільки дифузійний транспорт електронів і дірок йде через відповідні органічні напівпровідниками *n*- і *p*- типами провідності, а рекомбінаційна люмінесценція - на наночастинках. Проблема отримання щільнопакованого моношару колоїдних НЧ, розміщеного на інтерфейсі шарів з *n*- і *p*-типами провідності може бути вирішена з використанням відносно нового нанотехнологічного методу, описаного вище – фазового розділу в системі з розчиненими органічними молекулами і колоїдними неорганічними наночастинками (з певним інтерфейсним модифікатором) при швидкому випарені органічного розчинника.

5.1. Електролюмінесцентні діодні структури з емісійним шаром на основі нанокомпозиту з фоточутливого полімеру і наночастинок CdZnSeS

Використання фоточутливих полімерів, таких як PVK і PFO з достатньо великою відстанню між їх енергетичними HOMO і LUMO рівнями в якості матриці з інкорпорованими наночастинками забезпечує перенос енергії електрозвуждення від полімеру на наночастинки і емісію НЧ в заданому спектральному діапазоні. Крім того, додатковий вклад в спектр електролюмінесценції композитного емісійного шару може вклсти як емісія безпосередньо самої матриці, так і пряме електронне збудження люмінесценції НЧ, як центрів захвату і рекомбінації носіїв заряду. В спектрах фотолюмінесценції толуольного розчину PVK проявляється інтенсивна смуга з максимумом люмінесценції на довжині хвилі $\lambda=380$ нм, що обумовлена ексимерною люмінесценцією макромолекул полімеру. В тонких плівках максимум люмінесценції зміщено в довгохвильову область спектру ($\lambda=410$ нм). Спектр поглинання НЧ CdZnSeS в значному ступені перекривається зі спектром люмінесценції PVK і PFO. Цей фактор є вирішальним для ефективного переносу енергії від полімеру до НЧ (рис. 5. 1).

Для отримання PQDLED з планарним гетеропереходом на основі полімер-неорганічної нанокомпозитної плівки був використаний полімерний напівпровідник *p*-типу провідності (PFO) ефективно випромінюючий в смузі з максимумом при $\lambda=420-440$ нм з квантовим виходом майже 50%. Використання цього полімеру в якості матриці з інкорпорованими НЧ забезпечувало перенос енергії електрозвуждення від матриці на наночастинки з подальшою їх емісією в заданому спектральному діапазоні. Крім того додатковий вклад в збудження емісії НЧ вносить пряме електронне збудження люмінесценції в НЧ внаслідок захвату електронів і дірок НЧ, як центрів захвату і рекомбінації інжектованих в емісійний шар носіїв заряду.

В емісійному шарі на основі полівінілкарбазолу (PVK) або PFO і сумарна концентрація НЧ визначена такою, щоб забезпечити мінімальну

інтенсивність електролюмінісценції від матриці. Для синтезованих типів НЧ виявлено, що відношення сумарної маси CdZnSeS/TOPO до маси полімеру в плівці не повинно перевищувати значення $m_{\text{НЧ}}/m_{\text{PFO}} < 1$. Верхній щабель концентрації був визначений таким $m_{\text{НЧ}}/m_{\text{PFO}} < 4$, щоб запобігти фазового розпаду в композитній плівці через утворенням агрегатів НЧ, що визивають гасіння люмінесценції.

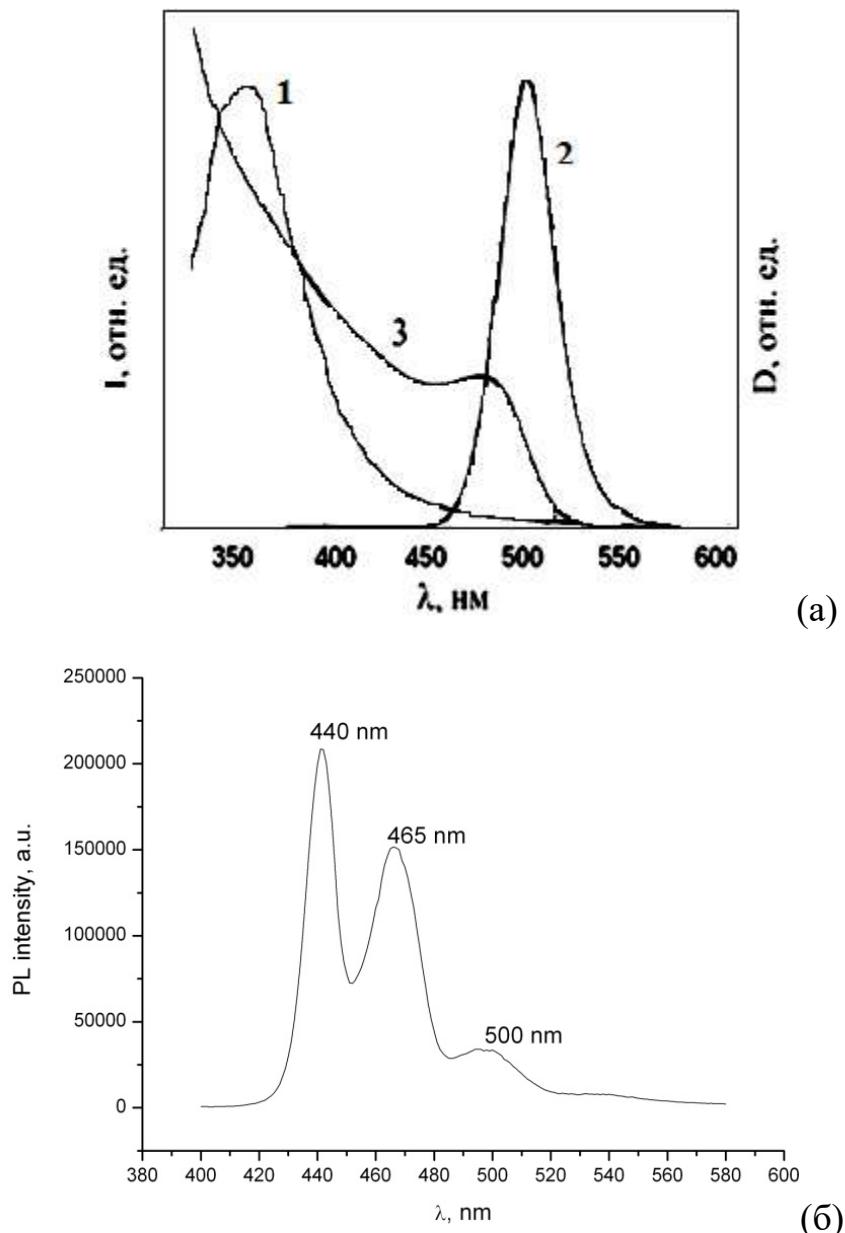


Рисунок. 5.1 - (а) Спектри фотолюмінесценції: 1 - розчину PVK; 2 – розчину НЧ CdZnSeS; 3 – оптичне поглинання розчину НЧ; (б) розчин PFO (усі розчини у толуолі).

Оптичне збудження генерує синглетні екситони у PVK (PFO) матриці, які або рекомбінують у полімерній матриці, або переносяться на НЧ, де потім відбувається їх рекомбінація. Виявлено, що інтенсивність електролюмінесценції НЧ перевищує інтенсивність фотолюмінесценції (рис.5.2). На основі цього зроблено висновок про те, що електролюмінесценція індукується у результаті захвату та рекомбінації екситонів безпосередньо на НЧ.

При збільшенні $t_{\text{кт}}/t_{\text{PVK}}$ вище цього значення має місце монотонне затухання люмінесценції НЧ у полімерній матриці. Передбачається, що ця залежність $I(\text{С}_{\text{НЧ}})$ обумовлена зміною характеру розподілу НЧ у полімерній матриці. В області відносно малих концентрацій НЧ розподілені випадковим образом. У цьому випадку інтенсивність люмінесценції обумовлена як прямим збудженням НЧ, так й їх збудженням у результаті переносу енергії за Фьорстером з PVK на НЧ та є сумою інтенсивностей незалежних НЧ.

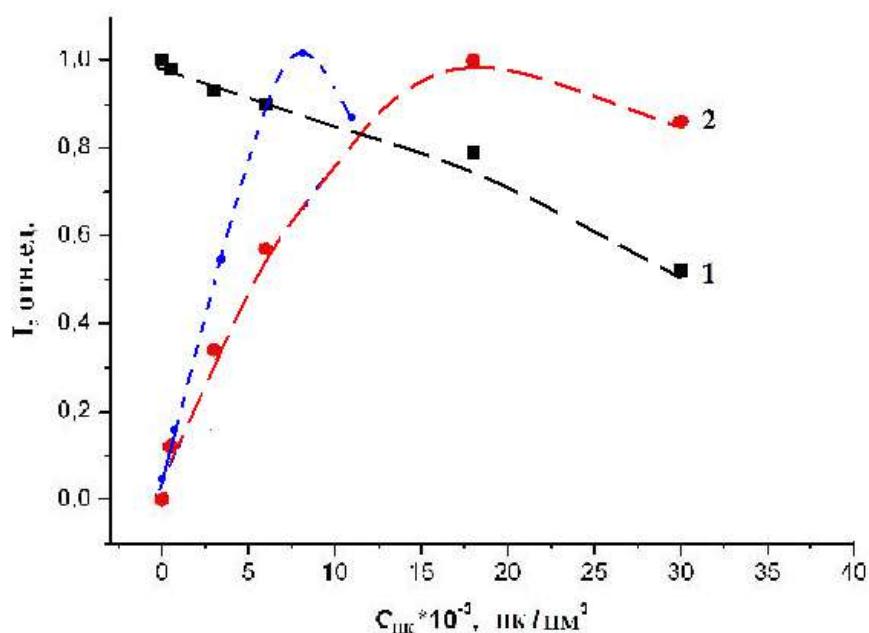


Рисунок. 5.2 - Залежність відносної інтенсивності люмінесценції PVK (1) и CdZnSeS (2) і електролюмінісценції CdZnSeS (3) в нанокомпозитних

плівках від концентрації НЧ в діодній структурі ITO/PEDOT:PSS/PVK+CdZnSeS/Al.

При збільшенні $m_{\text{КТ}}/m_{\text{PVK}}$ вище цього значення має місце монотонне затухання люмінесценції НЧ у полімерній матриці. Передбачається, що ця залежність $I(C_{\text{НЧ}})$ обумовлена зміною характеру розподілу НЧ у полімерній матриці. В області відносно малих концентрацій НК розподілені випадковим образом. У цьому випадку інтенсивність люмінесценції обумовлена як прямим збудженням НЧ, так й їх збудженням у результаті переносу енергії за Фьорстером з PVK на НЧ та є сумою інтенсивностей незалежних НЧ.

При концентрації $m_{\text{КТ}}/m_{\text{PVK}} \approx 4:1$ починають утворюватись агрегати, що складаються з близько розміщених НК CdZnSeS. В таких структурах, утворених зі сильнозв'язаних НЧ, електронні збудження можуть делокалізуватися вздовж агрегату, приводячи до нового стану, що описується суперпозицією хвильових функцій індивідуальних НЧ. Утворені агрегати, звичайно, не є люмінесцентними й їх присутність приводить до концентраційного гашення люмінесценції.

Інтенсивність електролюмінісценції на довжині хвилі $\lambda=540$ нм в діодній структурі ITO/PEDOT:PSS/PVK+НЧ/Al найбільша в діапазоні концентрацій 10-20 мас% . При такій концентрації середня відстань між НЧ перевищує довжину, що відповідає переколяційній межі для транспорту інжекційних носіїв. У результаті НЧ відіграють функцію виключно центрів люмінесценції, а не пасток електронів.

Виготовлені експериментальні зразки PQDLED зі структурою ITO/PEDOT:PSS/PFO+НЧ-ТОРО/Bu-PBD/Al на основі НЧ з електролюмінісценцією на $\lambda_2=530$ нм і напівшириною смуги 15 ± 2 нм. Склад, енергетична діаграма та спектр емісії електролюмінісцентної (ЕЛ) структури ITO/ PEDOT:PSS/PFO+CdZnSeS-ТОРО/Bu-PBD/Al представлено на рис. 5.2. З рис. видно, що дірково-транспортний (PEDOT:PSS) та електронно-транспортний (Bu-PBD) шари зменшують відповідні потенційні бар'єри на межі ITO/PFO та НЧ/Al, приводячи тим самим до зростання ймовірності

інжекції електронів з катоду, а дірок з ITO у емісійний шар. Інтенсивна ЕЛ спостерігалась при $\lambda=575$ нм, що відповідає емісії КТ. Крім того, має місце слабка за інтенсивністю емісія з максимумом при $\lambda=420$ нм, що пов'язана з люмінесценцією PFO.

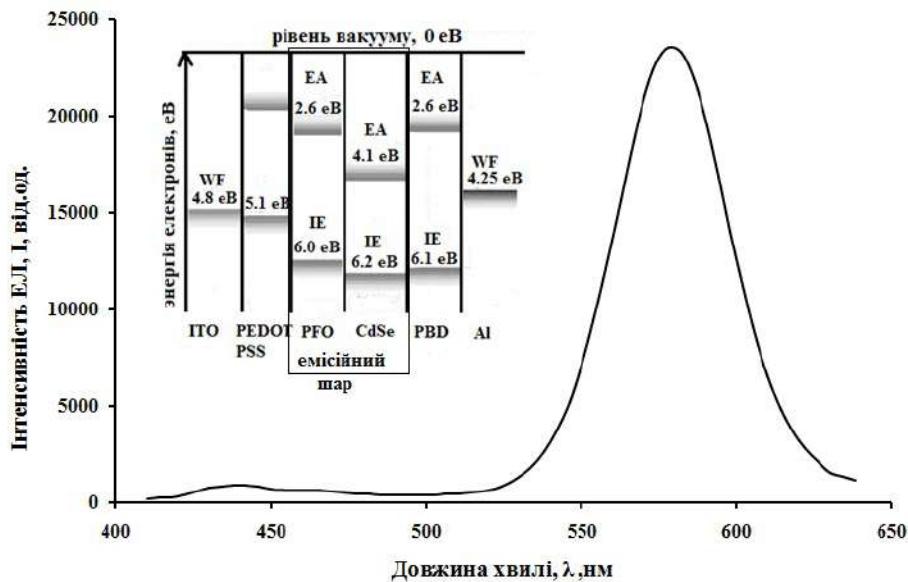


Рисунок. 5.3 - Спектр електролюмінесценції та на вставці – енергетична діаграма структури ITO/ PEDOT:PSS/PFO+CdZnSeS-TOPO/Bu-PBD/Al

Керування колірними характеристиками досягається за допомогою варіації концентрації НЧ в полімерної матриці. Через стани, коли реалізовано структури емісійного шару, в яких перенос енергії від матриці до наночастинок є неповним. Це приводить до одночасної емісії полімеру і НЧ,

Рис. 5.4.

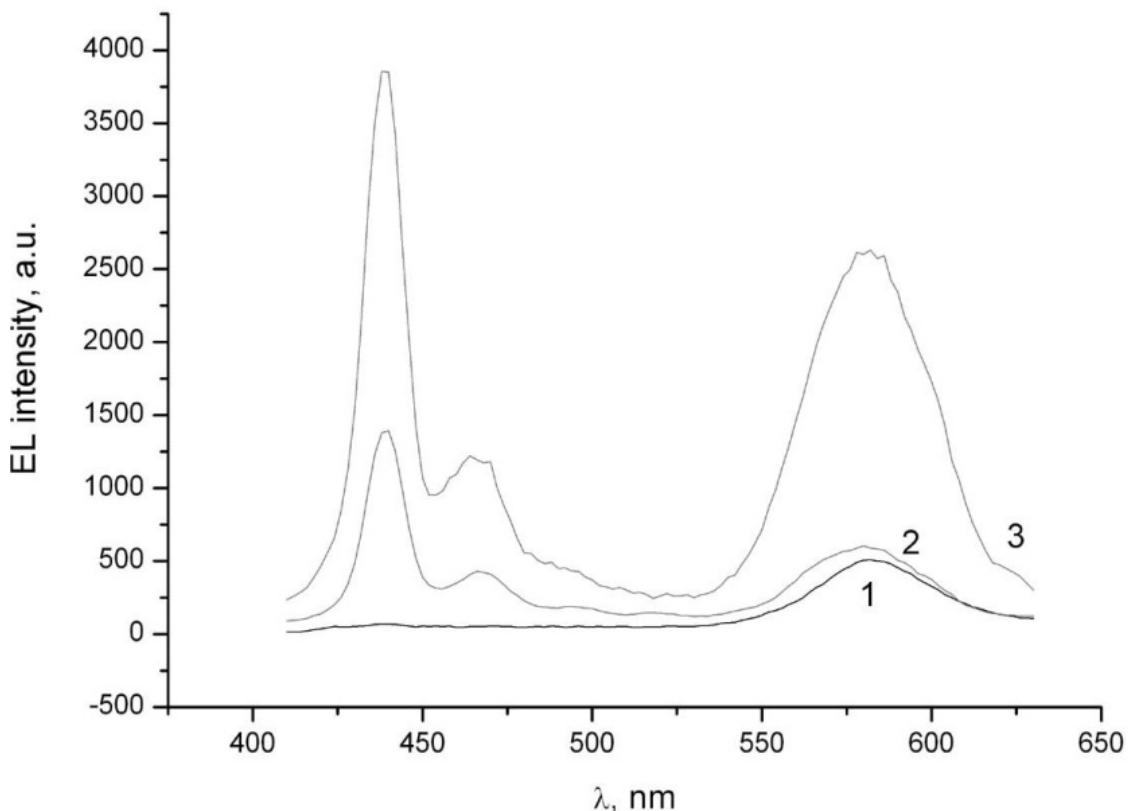


Рисунок. 5.4 - Спектр електролюмінесценції структури ITO/PEDOT:PSS/PFO+CdZnSeS-TOPO/Bu-PBD/Al в залежності від концентрації НЧ в емісійному шарі: 1) $m_{QD}/m_{PFO}=1.3$; 2) $m_{QD}/m_{PFO}=0.6$; 3) $m_{QD}/m_{PFO}=0.3$; електрична напруга $U=8$ В

Виявлено, що вольт-амперні характеристики мають типовий діодний (параболічний вид залежності) характер, з симетричними гілками відносно вісі електричного потенціалу, що обумовлено використанням електродних матеріалів з близькими значеннями роботи виходу (рис. 5.5)

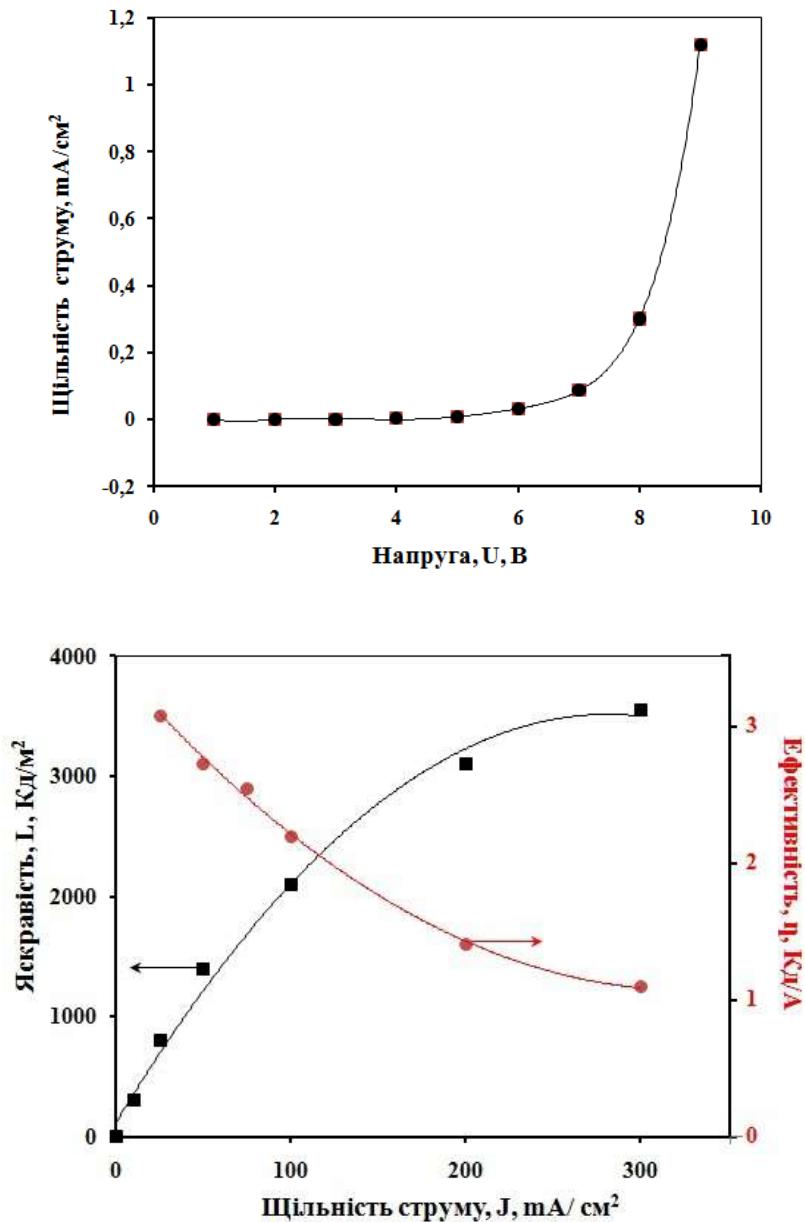


Рисунок. 5.5 - Вольт-амперна характеристика (а) та залежність люмінансу (яскравості) і ефективності (по струму) ЕЛ від щільності струму (б) для структури ITO/PEDOT:PSS/PFO+CdZnSeS-TOPO/Bu-PBD/Al

Вид вольт-амперної характеристики PQDLEDa свідчить, що транспорт носіїв через композитний матеріал PFO з інкорпорованими наночастинками є домінуючим фактором в забезпечені переносу електронів і дірок на центри рекомбінації носіїв (НЧ). Графік ВАХ має інверсійну симетрію відносно початку координат. Це означає, що напрямок протікання струму суттєво не

впливає на електричні властивості PQLEDa. Електролюмінесцентний спектр також не залежить від полярності потенціалу на електродах. Це є свідоцтвом механізму, за яким НЧ не приймають участі безпосередньо в транспорті носіїв заряду і виступають у ролі пасток електронів та дірок, на яких проходить процес їх випромінювальної рекомбінації.

Досліджено залежність параметрів електролюмінесценції від концентрації НЧ у матриці полімеру на основі ITO/PEDOT:PSS/PFO+CdZnSeS-TOPO/Bu-PBD/Al, табл. 5.1

Таблиця 5.1

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.%	Координати у кольоровому трикутнику	Яскравість, Кд/м ²	Ефективність за струмом, Кд/А	Вихідна Напруга, В
15,2	X=0,26, Y=0,3 блакитний	1,5x10 ³	0,8	11
35,1	X=0,28, Y=0,24 фіолетовий	1,3x10 ³	0,7	10
50	X=0,43, Y=0,45 помаранчевий	910	0,7	10

Встановлено, що мінімальний електричний потенціал, для якого зафіковано електролюмінісценцію становить приблизно 6,0 Вольт. Визначено, що при щільності струму біля 100 мА/см² (при напрузі на електродах 11 в) середній термін життя світлодіоду без інкапсуляції становить менш ніж 50-60 хвилин (рис.5.6).

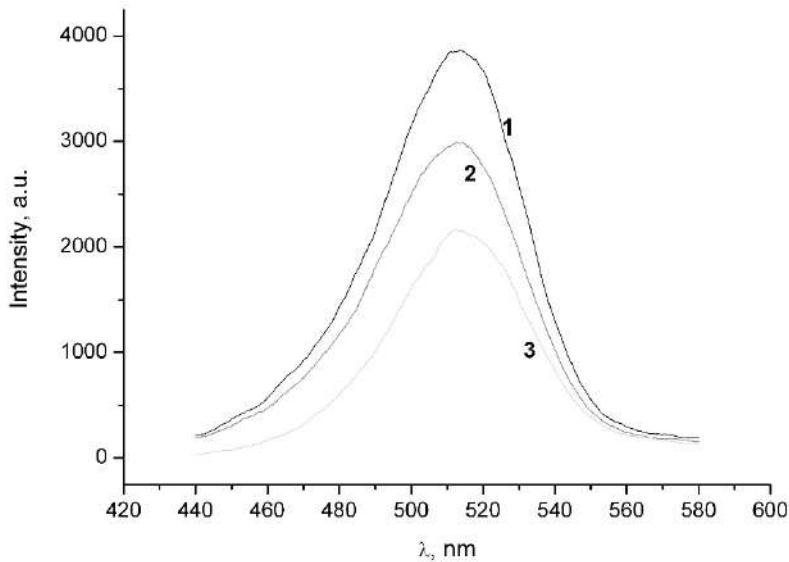


Рисунок. 5.6 - Залежність інтенсивності спектру електролюмінесценції PQDLEDa зі структурою ITO/PEDOT:PSS/PFO+НЧ/Al від часу функціонування (ефект деградації диодної структури), робоча напруга $U=12$ В).

При електричній напрузі $U = 22$ В має місце швидка (декілька хвилин) деградація властивостей структури і затухання люмінесценції. Цей ефект пов'язаний з окисленням Al електродів в процесі виділення тепла при функціонуванні світлодіоду.

Існує декілька методів одержання електролюмінесценції з білим випромінюванням на основі органічних світлодіодів OLED зокрема, на основі структур, які використовують у якості емісійного шару системи типу «гість-господар»; з використанням мультишарових структур, у яких кожен шар генерує емісію у певному спектральному діапазоні; мікрорезонаторні системи; конверсійні системи; одномолекулярні системи. Однак, найбільше розповсюдження отримали структури з емісійним шаром типу «гість-господар» (I), структури з мультишаровим емітером (II) і структури з композиційним емітером (III). У першому випадку – в органічну матрицю («господар»), яка є донором енергії, інкорпорують люмінесцентні компоненти

(наприклад, КТ, органічні люмінофори). Для таких систем при певних умовах характерний перенос енергії від донора (матриці) до люмінесцентного центру («гість»). При цьому ефект «білого» світла є результатом одночасної емісії матриці та допанда (НЧ). У другому випадку сумарна емісія складається з незалежної R-, G-, B-емісії кожного з трьох шарів в PQDLED структурі, що вміщують різні НЧ (наприклад, різні за розміром нанокристалли CdSe/ZnS). В останньому – з R-, G-, B-емісії НЧ, що локалізовані в одному емісійному шарі (наприклад, в одному моношарі) В емісійному шарі на основі PVK або PFO і трьох ансамблів квантових точок з емісією в червоній, зеленій і синій областях спектрального діапазону сумарна концентрація НК повинна забезпечити мінімальну інтенсивність електролюмінісценції від матриці і бути приблизно однаковою для усіх трьох типів квантових точок.

У відповідності з методом (III) створення «білого» світлодіоду, емісійний шар у PQDLED пристрой був виготовлений з розчину, що вміщував 3 типи ансамблів НЧ з максимумами люмінесценції відповідно ($\lambda_R=630$ нм, $\lambda_G=540$ нм, $\lambda_B=440$ нм) із відповідним відношенням мас $m_R:m_G:m_B$. Для отримання «білої» емісії інтенсивність R-, G- і B-компонент в спектрі електролюмінісценції повинна бути приблизно однакова. За умови однакового квантового виходу фотолюмінісценції маса R-, G-, B- типів НЧ має бути приблизна одного порядку. При суттєво різному квантовому виході фотолюмінісценції необхідне співвідношення мас має визначатися експериментально у межах нерівності $\sum_i m_i / m_{PFO} > 1$ для запобігання вкладу емісії від матриці. Виявлено, що відносно низькі квантові виходи «синіх» НЧ (НЧ CdZnSeS, $\lambda \approx 445$ нм, QE $\approx 18-20\%$) і червоних (CdZnSeS, $\lambda \approx 620-630$ нм, QE $\approx 20-25\%$), а також безвипромінювальний переніс енергії електронного збудження від «синіх» до «зелених» (CdZnSeS, $\lambda \approx 525-540$ нм, QE $\approx 50-70\%$) і «червоних» НЧ не дозволяє отримати сумарний спектр електролюмінісценції, що відповідає координатам кольоровості «білого» - X=0.33, Y=0.33 навіть при

значному (у 3-4 рази) збільшенні концентрації «синіх» НЧ в емісійному шарі (рис. 5.7).

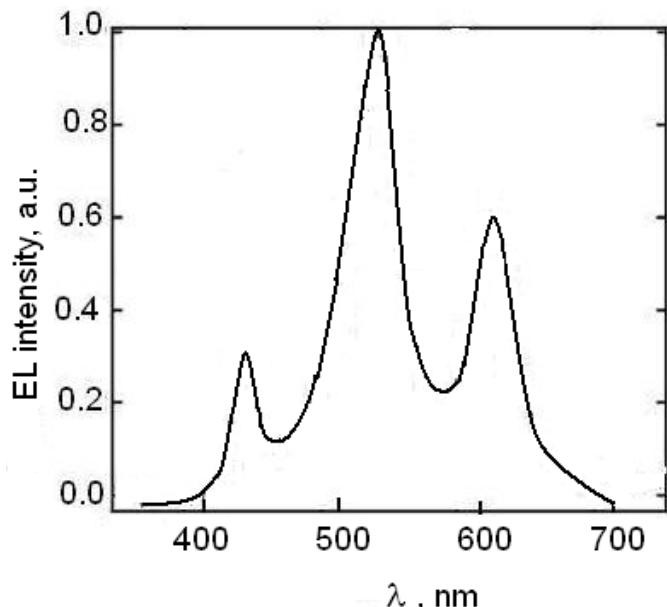


Рис. 5.7. Спектр електролюмінесценції діодної структури з емісійним шаром, отриманим з сумісного розчину PVK, KT(Red), KT(Green) і KT(Blue). Електрична напруга на електродах $U=12\text{V}$. Відношення мас квантових точок у колоїдному розчині $m_R: m_G: m_B = 3:1:6$. Координати кольору $X=0.31$, $Y=0.42$ (уG відтінок кольоровості на графіку МКО 1931 г.)

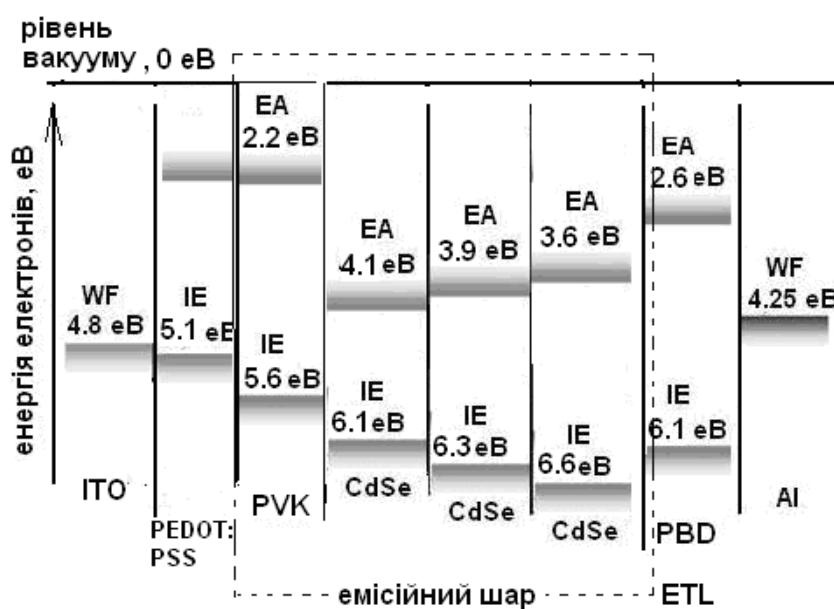


Рисунок. 5.8 - Діаграма рівнів енергії (HOMO та LUMO рівні енергії) в електролюмінесцентній структурі з емісійним шаром на основі ПВК та 3-х типів КТ з емісією в блакитній, зеленій і червоній областях спектру

Діаграма HOMO и LUMO рівнів енергії використаних матеріалів в QD-LED структурі з емісійним шаром, який складається з трьох типів ансамблів НЧ у матриці PVK, представлений на рис. 5.8.

Можна припустити, що різна інтенсивність EL для «синьої», «зеленої» та «червоної» компонент обумовлене положенням HOMO та LUMO рівнями в енергетичній структурі НЧ різних розмірів, які впливають на два основних механізму збудження в PQDLED структурах. По-перше, відносне розміщення рівнів енергії органічних шарів, які знаходяться по сусіству з НЧ – PVK або PFO та PBD – визначає ефективність інжекції електронів та дірок у шар НЧ. Зі зменшенням розмірів НЧ енергетичний бар'єр для діркової інжекції на інтерфейсі PFO (або PVK) та НЧ буде зростати, тоді як електронний бар'єр – зменшується (відносно рівня Фермі для використаних матеріалів катода (Al)). Це приводить до дисбалансу електронів та дірок і, як наслідок, до зменшення ефективності рекомбінаційної електролюмінесценції. Таким чином, при однаковій вихідній архітектурі PQDLED пристрою та використаних матеріалів HTL та ETL ефективність емісії від «синіх» НЧ буде меншою, ніж від «зелених» та «червоних».

По-друге, в емісійному шарі, що складається з трьох типів НЧ (R,G,B), додаткове зменшення емісії від «блакитних» НЧ може мати місце у результаті без випромінюючого переносу енергії у середині емісійного шару від «блакитних» до «зелених» та від «блакитних» до «червоних» НЧ. Унаслідок цього, навіть при однакових значеннях квантового вихіду фотолюмінесценції усіх трьох ансамблів НЧ компенсація зменшення інтенсивності люмінесценції «блакитних» може бути одержана шляхом збільшення їх концентрації. Окрім того, концентрацію «блакитних» НЧ необхідно збільшити ще більше, маючи на увазі, що звичайно квантовий вихід фотолюмінесценції НЧ малих розмірів різко знижується

В якості другого варіанту QD-LED з «білою» емісією була створена електролюмінісцентна діодна структура, в якому «біле» світло збуджувалось в емісійному шарі за рахунок емісії з «допоміжними» кольорами, зокрема

синього від люмінесценції полімеру PFO і помаранчевого – від НЧ ($\lambda_{\text{EL}}=575$ нм). В цьому випадку був сформований емісійний шар, в якому переніс енергії від матриці до наночастинок є неповним. Це приводить до одночасної емісії полімеру і НЧ. Керування кольоровими характеристиками досягалось за допомогою варіації концентрації НЧ в полімерній матриці.

5.2. Електролюмінесцентні структури з емісійним шаром на основі консолідованих ансамблів наночастинок CdSeZnS

З наших попередніх досліджень наносистеми на основі полівінілкарбазолу (PVK) та напівпровідниківих НЧ типу ядро оболонка CdZnSeS з інтерфейсним модифікатором ТОРО був виявлений ефект самоорганізації НЧ у квазідвовимірні агрегати, які локалізуються у поверхневому шарі полімерної плівки. Ефект був пояснений механізмом витисненої флокуляції (depletion flocculation), обумовленим фазовим розподілом в системі з несумісних за хімічною структурою компонент. В PQDLED пристроях на основі нанокомпозитних матеріалів з планарною структурою, утвореної як за рахунок фазового розподілу, так й одержаної безпосередньо шляхом нанесення шару НЧ на відповідну органічну напівпровідникову плівку, наночастинки виконують функцію суто центрів люмінесценції й не приймають участі в транспорті носіїв заряду.

Метою дослідження було визначення умов створення нанокомпозитної планарної гетероструктури з шаром полімерного напівпровідника і надтонким шаром напівпровідниківих наночастинок з функцією ефективного електролюмінесцентного випромінювача в PQDLED структурах. У якості об'єкта дослідження були обрані полімер-неорганічні гетероструктури на основі органічного напівпровідника *p*-типу провідності PFO, $M_w=58,200$, Sigma–Aldrich з відносним квантовим виходом фотолюмінесценції $\phi \approx 50\%$ при $\lambda_1=440$ нм, CdZnSeS НЧ з емісією з максимумом на довжинах хвилі: $\lambda = 445 \pm 10$ нм, $\phi \approx 40\%$ ($\lambda = 530 \pm 10$ нм, $\phi \approx 55\%$, (зелена)).

Емісійні шари з НК формувались методами ленгмюрівської технології на установці для отримання та дослідження плівок Ленгмюра-Блоджетт. Досліджувались багатошарові електролюмінісцентні структури з загальною архітектурою ITO/PEDOT:PSS/PFO/QD/Bu-PBD/Al.

Для одержання планарної структури PFO/QD був використаний метод мікроконтактної печатки (microcontact printing), що включає нанесення розчину з НЧ на поверхню м'якого штампа методом spin-coating, перенесення сформованої плівки з НЧ з поверхні штампу на поверхню дірково-транспортної плівки шляхом механічного контакту. Недоліками методу виявилися: неконтрольоване перенесення матеріалу та формування рівномірного шару на поверхню штампу. Проведені нами експерименти з нанесення розчину НЧ на поверхню штампу показали, що більшість органічних розчинників (толуол, хлороформ, гексан) при задовільному розтиканні викликають миттєвий набряк поверхні штампу, а НЧ утворюють агломерати.

Інтерфейсний модифікатор ТОРО у процесі синтезу НЧ може утворювати моношар товщиною 0.7 -1.1 нм на поверхні QD CdSe/ZnS. Цей моношар забезпечує необхідні ленгмюрогенні властивості для цих нанокристалів. При дослідженні і формуванні шарів з НЧ у ленгмюрівський ванні на поверхні водної субфази крапельним засобом наносився розчин QD у толуолі з концентрацією 2 мг/мл. Морфологія шару на межі поділу вода/повітря контролювалась методом ПЕМ. Перенос шару QD на тверду підкладку або мідну сітку з напиленою вуглецевою плівкою здійснювався методом Ленгмюра-Шефера (ЛШ) (методом горизонтального ліфту).

При низьких поверхневих тисках $\pi > 10-15$ мН/м (що еквівалентно низькій поверхневій щільноті нанокристалів) на поверхні водної субфази спостерігалось утворення агрегатів (скучень) КТ діаметром до 15 нм. При досягненні оптимального діапазону тисків (20-30 мН/м) на поверхні водної субфази утворювався достатньо щільний моношар нанокристалів. Однак, перенесений з поверхні води на тверду підкладку (вуглецеву плівку), моношар

не був суцільним, він вміщував велику кількість пор. Збільшення поверхневого тиску до $\pi > 40-45 \text{ мН/м}$ приводило до колапсу з утворенням двої тришарових агрегатів КТ та до зростання неоднорідності плівки за товщиною (рис. 22а). Більш однорідна, бішарова структура (товщина $\sim 10 \text{ нм}$), з меншою поруватістю утворюється при збільшенні концентрації КТ до 3.8-4.0 мг/мл у колоїдному толуольному розчині. (рис. 5.5).

Подальше підвищення концентрації КТ в колоїдному розчині веде до формування на підкладках неоднорідної мультишарової плівки. Виявлені особливості формування шарів КТ на водній субфазі та їх морфології на вуглецевій підкладці дозволили отримати однорідні бішарові плівки КТ на поверхні дірково-транспортного шару з PFO методом ЛШ.

Проведена серія експериментів по переносу багатошарових плівок КТ з водної поверхні на поверхню плівки PFO. Результати, отримані методом ПЕМ показали наявність покриття КТ по усій поверхні плівки PFO (рис. 5.5в).

Відомо, що для електролюмінісцентної діодної структури з окремим шаром з наночастинок ефективність електролюмінесценції залежить від транспортних властивостей електронів і дірок у відповідних органічних напівпровідниках, ефективності утворення екситонів і екситонної дифузії вздовж інтерфейсу органічних напівпровідників, ефективності інжекції екситонів у НЧ та люмінесценції НЧ. При цьому інтенсивність ЕЛ є нелінійною функцією концентрації НЧ, локалізованих на інтерфейсі органічних напівпровідників.

$$I = C_{\text{КТ}} [Z(C_{\text{НЧ}}) / (1 + Z(C_{\text{НЧ}})\tau)]hv \quad (5.1)$$

де τ є час життя екситонів в НЧ, $Z(C_{\text{НЧ}})$ – швидкість інжекції екситонів з інтерфейсу органічних напівпровідників до НЧ, яка визначається ефективністю ферстерівського переносу екситонів з органічного напівпровіднику до НЧ, кінетикою екситонів на інтерфейсі органічних напівпровідників і залежить від концентрації НЧ в моношарі.

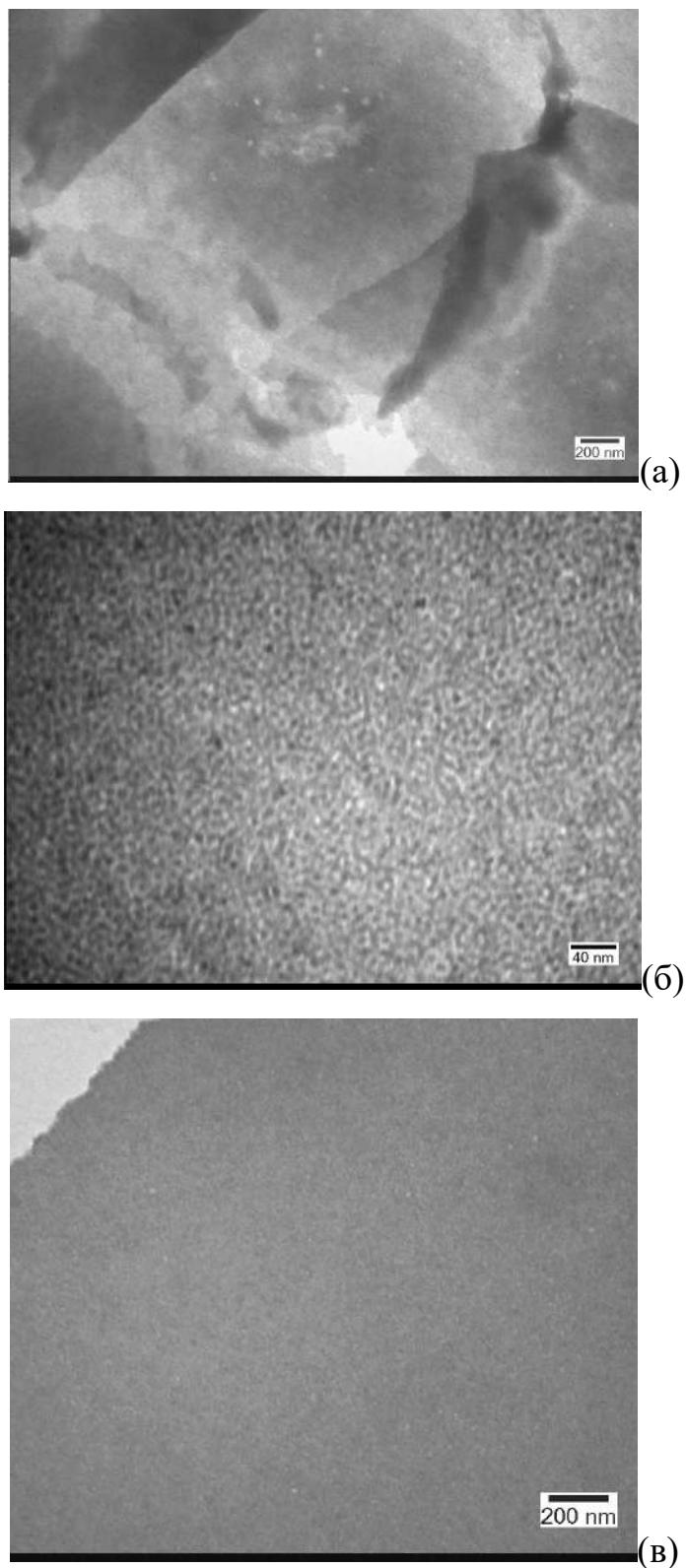


Рисунок. 5.9 - ПЕМ зображення сколапсованої (а), стабільної бішарової (б) плівки НЧ CdZnSeS на вуглецевій підкладці. Та ПЕМ зображення для емісійного шару КТ на поверхні плівки PFO при концентрації КТ у колоїдному розчині 4 мг/мл (в).

При високій концентрації НЧ, незважаючи на те, що кількість центрів люмінесценції зростає, кількість утворених екситонів до НЧ зменшується, внаслідок зменшення площі поверхні вільної від наночастинок. Отже існує оптимальна концентрація НЧ на інтерфейсі дірково-транспортного і електронно-транспортного шарів.

Ефективність та інтенсивність ЕЛ досягає максимальної величини при концентрації НЧ у колоїдному розчині 4 мг/мл, що відповідає утворенню не моношаровій, а бішаровій структурі емісійного шару. Зі зменшенням концентрації наночастинок відносно оптимальної, незважаючи на утворення майже моношарової плівки з наночастинок на інтерфейсі органічних шарів, ефективність ЕЛ зменшується. Можна припустити, що головною причиною є нещільність пакування НЧ та існування достатньо великої концентрації дефектів пакування і пор в структурі перенесеного на плівку PFO шару НЧ. Зі збільшенням концентрації НЧ у колоїдному розчині поруватість шару наночастинок на PFO плівці зменшується, ймовірно, за рахунок НЧ другого шару.

Очевидно, що подальше збільшення концентрації НЧ у колоїдному розчині веде до зростання товщини шару НЧ і, як наслідок, до дисбалансу концентрацій інжектованих з відповідних електродів носіїв в емісійному шарі й зменшення ефективності електролюмінесценції НЧ.

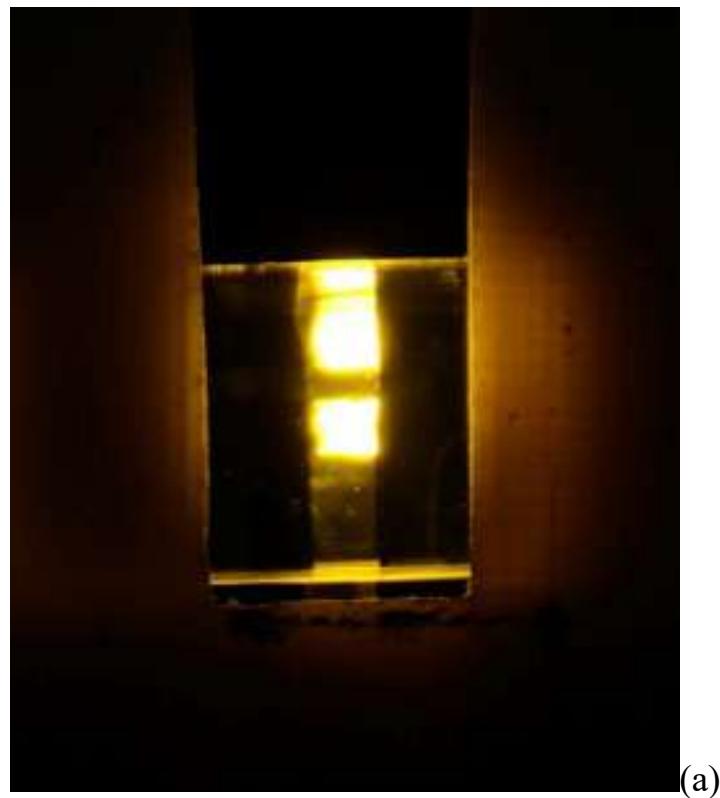
Отже морфологія і структура емісійного шару з НЧ, розміщеного на інтерфейсі електронно- і дірково-транспортних шарів є одним з важливих чинників, що визначають ефективність електролюмінесценції. Вона може бути оптимізована як за рахунок вибору оптимальної концентрації наночастинок в колоїдному розчині, так і методом формування щільнопакованого шару НЧ на поверхні органічного напівпровіднику. Крім того, подальше підвищення ефективності PQDLED структур може бути досягнуто шляхом маніпулювання органічною оболонкою НЧ, зокрема варіюванням їх товщиною і хімічним складом для забезпечення максимальної

швидкості ферстерівського переносу екситонів і прямої інжекції носіїв заряду до НЧ (що було досліджено у розділі 4).

В якості основного варіанту QD-LED була розроблена і створена 4-шарова діодна структура ITO/PEDOT:PSS/PVK+TPD/PFO+KT($\lambda=575$ нм)+PBD/PBD/Al. Електронно-інжекційний шар – полімерна плівка PEDOT:PSS, товщиною 40-50 нм, дірково-транспортний шар – плівка на основі мішаної системи PVK і TPD (10% мас.), товщиною 20-30 нм, емісійний шар на основі наногібридної системи PFO і квантових точок з максимумом електролюмінесценції в помаранчевому діапазоні, $\lambda=580$ нм, товщиною 60-70 нм, електронно-транспортного шару – плівка PBD, товщиною 30-35 нм, катоду (плівка алюмінію, товщиною 100-150 нм).

Такий електролюмінесцентний пристрій при відношенні мас нанокристалів і полімеру $m_{\text{НК}}/m_{\text{PFO}}=0.2-0.3$ забезпечує емісію з координатами кольору $X=0.18$, $Y=0.20$ (синя люмінесценція). При збільшенні концентрації КТ в матриці $m_{\text{НК}}/m_{\text{PFO}}=1.5$ координати кольору становлять $X=0.28$, $Y=0.24$, люмінанс $910-950$ $\text{kд}/\text{м}^2$ при напрузі на електродах 10 В, струмову ефективність 0.7-0.8 $\text{kд}/\text{A}$ і. При подальшому збільшенні концентрації НК в матриці PFO, наприклад при $m_{\text{НК}}/m_{\text{PFO}}>2.5$ координати кольору становлять $X=0.43$, $Y=0.45$ (жовта люмінесценція).

Розроблені діючі макети світлодіодів на основі цих матеріалів. Оптимізована за складом світловипромінююча структура з загальною архітектурою ITO/PEDOT:PSS/PFO/CdZnSeS/Bu-PBD/Al характеризується наступними показниками: яскравість $2,2 * 10^3$ $\text{Кд}/\text{м}^2$, ефективність по струму 1,3 $\text{Кд}/\text{A}$ при напрузі на електродах 10 В, сумарна площа двох комірок $0,12 \text{ см}^2$, координати кольорності $X = 0,44$, $Y=0,52$. (фотографії (а)) У той же час електролюмінесцентна комірка з об'ємним переходом продемонструвала наступні значення параметрів: яскравість $1,5 * 10^3$ $\text{Кд}/\text{м}^2$, ефективність за струмом 0,8 $\text{Кд}/\text{A}$ при напрузі на електродах 11 В, розмір комірки $0,1 \text{ см}^2$, координати кольорності $X=0,26$; $Y=0,3$ (фотографія (б)).



(a)



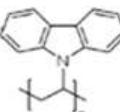
(б)

Фотографії електролюмінесцентних комірок з емісією «жовтого» (а) і «білого» (б), отриманої на основі структури: ITO/PEDOT:PSS/PFO($\lambda_{EL}=440$ нм) + CdZnSeS-TOPO ($\lambda_{EL}=575$ нм)/PBD/Al (а);
ITO/PEDOT:PSS/PFO($\lambda_{EL}=440$ нм)/CdZnSeS-TOPO ($\lambda_{EL}=575$ нм)/PBD/Al (б)

Аналізуючи отримані дані щодо умов формування та типу фазового стану полімер-неорганічних нанокомпозитів та отримані дані щодо властивостей досліджуваних систем (квантовий вихід), встановлено, що квантовий вихід фотолюмінесценції більший при однорідному розподілі НЧ у ПНН порівняно з вертикальним розподілом НЧ, табл.2. Найбільш ефективним виявився полімер-неорганічний нанокомпозит складу PVK-CdZnSeS/CD та PFO-CdZnSeS/TOPO з найвищим зареєстрованим виходом люмінесценції 37 та 33 % відповідно.

Таблиця 5.2

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

Матриця	Найвищий зареєстрований вихід люмінесценції композитів (PLQY, %) та відповідна границя концентрація об.%			
	Тип інтерфейсного модифікатора НЧ			
	TOPO	PY	AD	CD
 PVK	18 (39)	5 (18)	14 (46)	37 (54)
	Вертикальний фазовий розподіл	Латеральний фазовий розподіл	Вертикальний фазовий розподіл	Однорідний фазовий розподіл
 PFO	33 (50)		26 (50)	15 (50)
	Однорідний фазовий розподіл	Вертикальний фазовий розподіл	Однорідний фазовий розподіл	Вертикальний фазовий розподіл

Висновки до розділу 5

Таким чином, розроблено метод і створені багатошарові нанокомпозитні світлодіодні макети PQDLED, основу яких складають емісійні шари з полімерного напівпровідника *p*-типу PVK (PFO) і напівпровідникові наночастинки CdZnSeS/TOPO.

Фазовий стан та структура емісійного шару на основі наночастинок, розміщеного на інтерфейсі електронно та дірково транспортного шарів, є одними з найбільш важливих факторів, що визначають ефективність електролюмінесценції. Остання може бути оптимізована як за рахунок визначення оптимальної концентрації НЧ у вихідному розчині, так і вибором відповідного методу формування щільнопакованого шару з наночастинок. Okрім того, зростання ефективності електролюмінесценції у структурах з НЧ може бути досягнуто шляхом варіювання складу інтерфейсного модифікатора НЧ, що впливає як на формування фазового стану, так і на ефективність інжекції та транспорту носіїв заряду у емісійному шарі.

Визначені умови створення двох різних типів надтонких нанокомпозитних плівкових структур, перспективних у якості емісійного шару PQDLED пристрою: а) структура з об'ємними гетеропереходами (плівка фоточутливого напівпровідникового полімеру з інкорпорованими в об'ємі наночастинками); б) – гетероструктура, що сформована з самоорганізованого шару щільнопакованих наночастинок на поверхні шару полімерного напівпровідника.

Встановлено, що максимальний світловий вихід люмінесценції спостерігається за умови однорідного розподілу нанонаповнювача у структурі нанокомпозиту.

Результати розділу опубліковані у роботах [3, 5, 9 – 13, 16].

ВИСНОВКИ

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

1. Встановлені умови отримання методом spin-coating (концентраційний діапазон наночастинок діаметром 4 нм, комбінація складу полімер/інтерфейсний модифікатор) нанокомпозитних плівок (80-100нм) полівінілкарбазол (PVK)/CdZnSeS у трьох станах фазового розподілу: вертикальний (PVK-CdZnSeS/TOPO, PVK-CdZnSeS/AD), латеральний (PVK-CdZnSeS/PY), однорідним (PVK-CdZnSeS/CD), нанокомпозитних плівок полідиоктилфлуорен (PFO)/CdZnSeS(ТОРО) 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 $\varepsilon_{np} = 1-2$ (формування двумірних кластерів) до фазового стану з $\varepsilon_{np} = 0,1-1$ (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 (5,0

нм). Показано, що концентраційна залежність відносної інтенсивності люмінесценції для PVK-CdZnSeS/ТОРО 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 РFO-CdZnSeS/ТОРО 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, $\varepsilon_{np} = 2,0-5,0$.

5. Встановлено залежність фазового стану нанокомпозиту PVK-CdSeZnS від складу комбінованого інтерфейсного модифікатора ТОРО/PY. Еволюція фазового стану від вертикального (утворення двовимірних кластерів при концентрації ТОРО 100%) до латерального (протяжних ниткоподібних агрегатів довжиною від 200 нм до 1 мкм при концентрації PY 50-80%) обумовлена збільшенням відносної енергії міжфазної взаємодії між НЧ у 3 рази. Збільшення концентрації PY у складі комбінованого інтерфейсного модифікатора призводить до тушіння люмінесценції за рахунок переносу збудження в агрегаті за механізмом Декстера. Протяжні ниткоподібні агрегати, притаманні нанокомпозиту 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 нанокомпозиті PVK-CdSeZnS дозволяє розширити концентраційний люмінесцентний діапазон, порівняно з ТОРО. Встановлено, що нанокомпозиту PVK-CdSeZnS/AD в досліджуваному концентраційному

інтервалі 4 \div 54 об.% притаманний вертикальний фазовий розподіл наночастинок з $\varepsilon_{np} = 1\text{-}2$, за яким відбувається утворення двовимірних агрегатів шляхом перекриття молекул модифікатора. У нанокомпозиті PVK-CdSeZnS/CD спостерігається однорідний розподіл наночастинок ($\varepsilon_{np} = 2,0\text{-}5,0$). Зростання інтенсивності люмінесценції в системах PVK-CdSeZnS/AD та PVK-CdSeZnS/CD спостерігається до концентрацій 46 і 54 об.% відповідно.

7. 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.

8. Досліджено нанокомпозитні матеріали на основі НЧ ZnO та МЕН-PPV двох типів фазового стану шляхом модифікації поверхні НЧ двома типами лігандів зі спряженими зв'язками: однорідний розподіл (ZnO/барвник на основі перилену ($d=6\text{-}7$ нм), латеральний – ZnO/бромфталевий ангідрид та ZnO/нафтілфосфонова кислота. Показано, що використання даних модифікаторів призводить до зниження часу гасіння люмінесценції та збільшення ефективності переносу заряду. Такі нанокомпозитні матеріали є перспективними для використання в якості активного шару в структурі сонячних елементів.

9. Одержані експериментальні зразки світловипромінюючих структур з емітером на основі полімер-неорганічного нанокомпозиту ITO/PEDOT:PSS/PFO+CdSeZnS/Bu-PBD/Al 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.

ПЕРЕЛІК ЦИТОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Саввин Ю.Н. Полимерные нанокомпозитные 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 / O.O. 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. Kryshtal, M.F. Prodanov, Yu.A. Gorkalenko, 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 нанокомпозитної 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. u 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 Nanostrucrures 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.
19. Improved efficiencies in light emitting diodes made with CdSe(CdS) core/shell type nanocrystals and a semiconducting polymer / Schlamp M.C., Peng X., Alivisatos A.P. // J. Appl. Phys. – 1997. – V.82. – P.5837-5842.
20. Electroluminescence and photoluminescence in CdSe poly(p-phenylene vinylene) composite films / Gao M., Richter B., Kirstein S. // Synth. Met. – 1999. – V.102. – P.1213-1214.
21. A light-emitting device based on a CdTe nanocrystal/polyaniline composite /Gaponik N.P., Talapin D.V., Rogach A.L// Phys.Chem. – 1999. – V.1. – P.1213-1214.
22. Hybrid organic-nanocrystal solar cells / Milliron D.J., Gur I., Alivisatos A.P. //MRS Bull. – 2005. – V.30. – P.41-44.
23. Photovoltaic devices using blends of branched CdSe nanoparticles and conjugated polymers / Sun B., Marx E., Greenham N.C.// Nano Lett. – 2003. – V.3. – P.961-963.
24. Huynh W.U. Hybrid nanorod-polymer solar cells / Huynh W.U., Dittmer J.J.// Science. – 2002. – V.295. – P.2425-2427.
25. Observation of the photorefractive behaviors in the polymer nanocomposite based on p-PMEH-PPV / Suh D.J., Park O.O., Ahn T., Shim H.K.// Opt.Mater. – 2002. – V.21. – P.365-371.
26. Inorganic:organic hybrid nanocomposites for photorefractivity at communication wavelengths / Winiarz J.G., Zhang L., Park J., Prasad P.N. // J.Phys. Chem B. – 2002. – V.106. – P.967-970.
27. Kumar S.K. Nanocomposites: structure, phase behavior, and properties / S.K. Kumar, R. Krishnamoorti // Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering. – 2010. – V.1. – P.37-58.

28. Оптические и фотолюминесцентные свойства наноматериалов на основе наночастиц сульфида кадмия и полиэтилена / Н.М. Ушаков, Г.Ю.Юрков, Д.А. Баранов, К.В. Запсис и др. // Оптика и спектроскопия. – 2006. – том.101. № 2 – С.262-267.
29. I. Jeon. Nanocomposites derived from polymers and inorganic nanoparticles / I. Jeon, J.B. Baek // Materials. – 2010. – V.3. – P.3654-3674.
30. Casari W.R. Nanocomposites of polymers and metals or semiconductors: historical background and optical properties // Macromol Rapid Comm. – 2000. – V.21.– P.705-722.
31. Casari W.R. Nanocomposites of polymers and inorganic particles: preparation, structure and properties // Mater. Sci. Tech. – 2006. – V.22.– P.807-817.
32. Henglein A. Small-Particle Research: Physicochemical Properties of Extremely Small Colloidal Metal and Semiconductor Particles // Chem.Rev. – 1989. – V.89.– P.1861-1873.
33. Fluorescence properties of colloidal CdSe/ZnS Quantum Dots with various surface modification / Yuan C., Chou W., Chuu D, et. al. // J. of Medical and Biological Engineering. – 2006. – V.26. №3– P.131-135.
34. Optimizing hybrid photovoltaics through annealing and ligand choice / Olson J., Gray G., Carter S. // Solar Energy Materials & Solar Cells. – 2009. – V.93. №3– P.519-523
35. Наночастицы в дендримерах: от синтеза к применению / Бронштейн Л., Шифрина З. // Обзоры. Российские нанотехнологии – 2009. – том.4. №9-10– С.32-52.
36. Наноинтеграция и самосборка вnanoэлектронике (обзор) / Свечников Г., Морозовская А.Н. / Оптоэлектроника и полупроводниковая техника – 2010. – №45– С.11-26.
37. Nanoparticle Polymer Composites: Where Two Small Worlds Meet / Balazs, A. C.; Emrick, T.; Russell, T. P. // Science – 2006. – V. 314(5802) – P.1107-1110.

38. Block copolymer nanocomposites: perspectives for tailored functional materials / Bockstaller, M. R.; Mickiewicz, R. A.; Thomas, E. L. // Advanced Materials. – 2005. – V.17. №11– P.1331-1349.
39. Device physics of organic light-emitting diodes based on molecular materials / Brutting W., Berleb S., Muckl A. // Organic Electronics – 2001. – V. 2 – P.1-36.
40. Braun D. Visible light emission from semiconducting polymer diodes / D. Braun, A.J. Heeger // Appl.Phys.Lett. – 2005. – V.17. №11– P.1331-1349.
41. Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers / Gustafsson G., Cao Y., Treacy G.M. et al. // Nature – 1992. – V.357. №11– P.477-479.
42. Electron and hole transport in poly(p-phenylene vinylene) devices / Blom P.W., de Jong M.J., Vleggaar J.J. // Appl. Phys. Lett. – 1996. – V.68. №23– P.3308-3310.
43. Salbeck J. Electroluminescence with organic compounds // Phys.Chem. – 1996. – V.100. №10– P.1667-1677.
44. Payl W. Electrical characterization of polymer light-emitting diodes / Payl W., de Jong J.M. // J. of selected topics in quantum electronics. – 1998. – V.4. №1– P.105-112.
45. Yang J. Doping effects in organic electroluminescent devices / Yang J., Shen J. // J. of Appl. Phys. – 1998. – V.84. №4– P.2105-2111.
46. Blom P. Dispersive hole transport in poly(p-phenylene vinylene) / Blom P., Vissenberg M. // Phys. Rev. Lett. – 1998. – V.80. №17– P.3819-3822.
47. Александрова Е.Л. Светочувствительные полимерные полупроводники // Физика и техника полупроводников . – 2004. – Т.38. №10– С.1153-1194.
48. Фотопроцеси в плівках карбазолвмісних молекулярних комплексів з фулеренами. / Булавін Л.А., Дмитренко О.П., Заболотний М.А. тощо // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т.8. №3– С.544-549.
49. Carbazole-Containing Polymers: Synthesis, Properties and Applications / Grazulevicius J.V., Strohriegl P. et al. / Prog. Polym. Sci. – 2003. – V.28.– P.1297-1353.

50. Pascal de Sainte Claire. Molecular simulation of excimer fluorescence in polystyrene and poly(vinylcarbazole) // J. Phys. Chem. – 2006. – V.110.– P.7334-7343.
51. Semiconducting Polyfluorenes—Towards Reliable Structure-Property Relationships / Scherf U., List E. // Advanced Materials. – 2002. – V.14(7).– P.477-487.
52. Neher D. Polyfluorene Homopolymers: Conjugated LiquidCrystalline Polymers for Bright Blue Emission and Polarized Electroluminescence // Macromol. Rapid Commun. – 2001. – V.22. – P.1365-1385.
53. Electroluminescent Conjugated Polymers Seeing Polymers in a New Light / Kraft A., Grimsdale A., Holmes A. B. // Angew. Chem. Int. Ed. – 1998. – V.37. – P.402-428.
54. Light-emitting-diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer / Colvin V.L., Schlamp M.C., Alivisatos A.P. // Nature. – 1994. – V. 370. – P. 354–357.
55. Effect of CdSe/ZnS quantum dots on color purity and electrical properties of polyfluorene based hybrid light emitting diode / Gupta N., Grover R., Mehta D. et al. // Organic Electronics. – 2016. – V. 34. – P. 276–283.
56. Новое в исследовании поверхности твердого тела [перевод с англ]. М.: Мир, 1977 – 37 с.
57. Emergence of colloidal quantum-dot ligh-emitting technologies / Shirasaki Y., Supran G., Bawendi M. // Nature photonics. – 2013. – V. 7. – P. 13–23.
58. Full color emission from II-VI semiconductor quantum dot-polymer composites / Lee J., Sundar V., Heine J.R. et.al. // Adv.Mater. – 2000. – V. 12.№ 15 – P. 1102–1105.
59. Colloidal PbS Quantum Dot Solar Cells with high fill factor / Zhao N., Osedach T., Chang L. // ACS Nano. – 2010. – V. 4. – P. 3743–3752.
60. .Bright, multicoloured light-emitting diodes based on quantum dots / Sun Q., Wang Y., Li L. // Nature photonics. – 2007. – V. 1. – P. 717–722.

61. Inverted polymer/quantum-dots hybrid white light emitting diodes / He Z., Jiang C., Song C. et.al. // Thin Solid Films. – 2019. – V. 669. – P. 34-41.
62. Braun D. Semiconducting polymer LEDs // Materials today. – 2002. – P. 32-39.
63. Enhanced luminance in polymer composite light emitting devices / Carter S. A., Scott J. C. and Brock P. J. // Appl. Phys. Lett. – 1997. – V. 71 (9). – P. 1145-1147.
64. Novel main-chain poly-carbazoles as hole and electron transport materials in polymer light-emitting diodes / Tao X., Zhang Y., Wada T. et. al. // Appl. Phys. Lett. – 1997. – V. 71 (14). – P. 1921-1923.
65. Vlasveld D. Fibre reinforced polymer nanocomposites / the Netherlands, 2005, 195 pp (ISBN-10: 90-9019883-0, ISBN-13: 978-90-9019883-5)
66. Characterization of polymer-silica nanocomposite particles with core-shell morphologies using Monte Carlo Simulations and small angle X-ray scattering / Balmer J., Mykaylyk O., Schmid A., et al. // Langmuir. – 2011. – V. 27. – P. 8075-8089.
67. Фотопроводимость пленок органического полимера с добавками наночастиц пористого кремния и ионных полиметиновых красителей / Давиденко Н.А., Скрышевский В.А. и др. // Физика и техника полупроводников. – 2009. – V. 43. – P. 667-670.
68. Multiscale Hybrid Micro-Nanocomposites Based on Carbon Nanotubes and Carbon Fibers / Inam F., Wong D. W., Kuwata M., Peijs T. // Journal of Nanomaterials. – 2010. – P. 1-12.
69. Hybrid Nanocomposites Based on Epoxy/silsesquioxanes Matrices Reinforced with Multi-walled Carbon Nanotubes / Fariasa M. A., Coelho L. A., Pezzina S. H. // Materials Research. – 2015. – V. 18(6). – P. 1304-1312.
70. (CdSe)ZnS Core-Shell Quantum dots: synthesis and characterization of a size series of highly luminescent nanocrystallites / Dabbousi B. O., Rodriguez-Viejo J., Mikulec F. V., Heine J. R, Matoussi H. et. al // Chem. Mater. – 2008. – V. 101. – P. 9463-9475.

71. Synthesis routes for large volumes of nanoparticles / Masala O., Seshadri R // Annu. Rev. Mater. Res. – 2004. – 34. – P. 41-81.
72. Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E = S, Se, Te) Semiconductor Nanocrystallites / Murray C. B., Noms D. J., Bawendi M. G // J. Am. Chem. Soc. – 1993. – V. 115, № 19. – P. 8706-8715.
73. Synthesis and Characterization of Strongly Luminescing ZnS-Capped CdSe Nanocrystals / Hines M. A., Guyot-Sionnest P. // J. Phys. Chem. – 1996. – V.100, № 2. – P. 468-471
74. Probing the Cytotoxicity of Semiconductor Quantum Dots / Derfus A. M., Chan W. C. W., Bhatia S. N. // Nano Lett. – 2004. – V. 4, № 1. – P. 11-18.
75. Alternative Routes toward High Quality CdSe Nanocrystals / Qu L., Peng Z. A., X. Peng // Nano Lett. – 2001. – V.1 (6). – P. 333-337.
76. Prospects of Colloidal Nanocrystals for Electronic and Optoelectronic Applications / Talapin D. V., Lee J.-S., Kovalenko M. V., Shevchenko E. V // Chem. Rev. – 2010. – V.110 (1). – P.389-458.
77. Schubert U. Polymer Reinforces by Covalently Bonded Inorganic Clusters // Chem. Mater. – 2001 – V.13. – P.3487-3494.
78. Functional inorganic nanofillers for transparent polymers / Althues H., Henle J., Kaskel S. // Chem. Soc. Rev. – 2007 – V.36. – P.1454-1465.
79. Quantitative Study of the Effects of Surface Ligand Concentration on CdSe Nanocrystal Photoluminescence / Munro A. M., Plante I. J.-L., Ng M. S., Ginger D. S.// J. Phys. Chem. C. – 2007. – V. 111, No. 17. – P. 6220-6227.
80. Synthesis and Characterization of Highly Luminescent CdSe-Core CdS/Zn_{0.5}Cd_{0.5}S/ZnS Multishell Nanocrystals / Xie R., Kolb U., Li L., Basche' T., Mews A. // J. Amer. Chem. Soc. – 2005. – V. 127, № 20. – P. 7480-7488
81. Single-Step Synthesis of Quantum Dots with Chemical Composition Gradients / Bae W. K., Char K., Hur H., Lee S. // Chem.Mater. – 2008. – V.20, No. 2. – P. 531-539.
82. Composition-Tunable Alloyed Semiconductor Nanocrystal / Regulacio M. D., Han M.-Y. // Acc. Chem. Res. – 2010. – V.43, No 5. – P.621-630.

83. Facile synthesis of monodisperse ZnS capped CdS nanocrystals exhibiting efficient blue emission / Protie're M., Reiss P. // Nanoscale Res. Lett. – 2006. – P.62-67.
84. Khare H.S. A quantitative method for measuring nanocomposite dispersion / Khare H.S., Burris D.L. // Polymer. – 2010. – V.51 – P.719-729.
85. Semiconductor Nanocrystals as Fluorescent Biological Labels / Bruchez M., Moronne M., Gin P., Weiss S., Alivisatos A.// Science. – 1998. – V.281. – P.2013-2016.
86. Synthesis and Characterization of InP, GaP, and GaInP₂ Quantum Dots / Micic O.I., Cheong H.M., Zunger A. et al. // J. Phys. Chem. B. – 1995. – V.99 (19). – P.7754-7759.
87. Size-Dependent Spectroscopy of InP Quantum Dots / Micic O.I., Cheong H.M., Zunger A. et al. // J. Phys. Chem. B. – 1997. – V.101. – P.4904-4912.
88. Energy transfer versus charge separation in type-II hybrid organic-inorganic nanocomposites / Lutich A.A., Jiang G, Susha A.S. et al. // Nano Letters. – 2009. – V.9 (7). – P.2636-2640.
89. Hybrid inorganic/organic semiconductor heterostructures with efficient non-radiative energy transfer / Heliotis G., Itskos G., Murray R. et al. // Adv. Mater. – 2006. – V.18. – P.334-.338.
90. Synthesis and Characterization of CdSe Nanorods Functionalized with Regioregular Poly(3-hexylthiophene) / Zhang O., Russell T.P., Emrick T. // Chem.Mater. – 2007. – V.19, No 15. – P. 3712-3716.
91. Quantum Dot–Block Copolymer Hybrids with Improved Properties and Their Application to Quantum Dot Light-Emitting Devices / Zorn M., Bae W.K, Kwak J., Lee H., Lee C., Zente R. // ACS Nano. – 2009. – V. 3, No5. – P. 1063-1068.
92. Stability and quantum yield effects of small molecule additives on solutions of semiconductor nanoparticles / Gaunt J.A., Knight A.E., Windsor S.A., Chechik V. // Journal of Colloid and Interface Science. – 2005. – V. 290, No 2. – P. 437-443.

93. Advincula R.C. Hybrid organic-inorganic nanomaterials based on polythiophene dendronized nanoparticles // Dalton Transactions. – 2006. – V. 23 – P. 2778-2784.
94. Advincula R.C. Sweeping changes: molecular polymer brushes and hybrid dendrons offer unique properties. // Europ.Coop. J. – 2008. – V. 12 – P. 29-34.
95. Conjugated Oligothiophene-Dendron-Capped CdSe Nanoparticles: Synthesis and Energy Transfer. / Locklin J., Patton D., Deng S. // Chem.Mater. – 2004. – V. 16(24) – P. 5187-5193.
96. Hybrid CdSe nanoparticle-carbazole Dendron boxes: electropolymerization and energy transfer mechanism shift / Park Y., Taranekar P., Park J.Y. //Advanced Functional Materials. – 2008. – V. 18(14) – P. 2071-2078.
97. Corotenuo G. Synthesis and characterization of poly (N-vinylpyrrolidone) filled by monodispersed silver clusters with controlled size // Appl. Organomet.Chem. – 2001. – V. 15 – P. 344-351.
98. Phase-separation in PMMA silica sol-gel systems / Silveira K.F., Yoshida I.V., Nunes S.P. // Polymer. – 1995. – V. 36 – P. 1425-1434.
99. Andrews M.P. Sol-Gel and Polymer Photonic devices / Andrews M.P, Najaf S. I. // SPIE Press. – 1997. – V. CR – P. 68.
100. Synthesis and structure of smectic clay/poly(methylmethacrylate) and clay/polystyrene nanocomposites via in situ intercalative polymerization / Okamoto M., Morita S., Kim Y.H., Kotaka T. // Polymer – 2000. – V. 41 – P. 3887-3890.
101. Size variation of PbS particles in high-refractive-index nanocomposites / Kyprianidou-Leodidou T., Caseri W., Sute U.W. // J. Phys.Chem. – 1994. – V. 98 – P. 8992-8997.
102. Preparation and multicolored fluorescent properties of CdTe quantum dots/polymethylmethacrylate composite films / Huang Y., Liu J., Yu Y., Zuo S. // J. of alloys and compounds. – 2015. – V. 647 – P. 578-584.
103. Nanostructured organic/inorganic composites as transparent materials for optical components / Mataki H., Yamaki S, Fukui T. //Japanese J. of Appl. Phys. – 2004. – V. 43(8) – P. 5819-5823.

104. Fast interfacial charge separation in chemically hybridized CdS-PVK nanocomposites studied by photoluminescence and photoconductivity measurements / Cheng J., Wang S., Li X.-Y., Yan Y., Yang S. et al. // Chem. Phys. Lett. – 2001. – V. 333 – P. 375-380.
105. In situ synthesis of CdS/PVK nanocomposites and their optical properties / He R., Qian X., Yin J., et al. // Materials Lett. – 2003. – V. 57 – P. 1351-1354.
106. Nanocomposites of polymer and inorganic nanoparticles for optical and magnetic applications // Li Sh., Lin M.M., Toprak M.S., et al. // Nano Rev. – 2010. – V. 1 – P. 5214-5220.
107. Preparation of polymer nanocomposites with Ultrahigh refractive index / Weibel M., Caseri W., Sute U.W., et al. // Polym Adv. Technol. – 1991. – V. 2 – P. 75-80.
108. Preparation of nanocomposites of poly(aniline) and inorganic semiconductors / Godovsky D.Yu., Varfolomeev A.E., Zaretsky D.F. // J. Mater.Chem. – 2001. – V. 11 – P. 2465-2469.
109. Nanoparticle-textured surfaces from spin coating / Weiss R.A., Zhai X., Dobrynin A.V. // Langmuir. – 2008. – V. 24 – P. 5218-5220.
110. Chae D. Characterization on polystyrene/zinc oxide nanocomposites prepared from solution mixing // Polym. Adv. Technol. – 2006. – V. 16 – P. 846-850.
111. Large-area ordered quantum dot monolayers via phase separation during spin-casting / Coe-Sullivan S., Steckel J., Woo W.K., et al. // Adv. Funct. Mater. – 2005. – V. 15 – P. 1117-1124.
112. Investigations of organic light emitting diodes with CdSe(ZnS) quantum dots / Lee C.W., Chou C.H., Huang J.H. // Materials Science and Engineering. – 2008. – V. 147 – P. 307-311.
113. Electroluminescence from monolayer of quantum dots formed by multiple dip-coating processes / Lee C.-L., Nam S.-W., Kim V., et al. // Phys Status Solidi. – 2009. – V. 246(4) – P. 803-807.

114. Photoinduced structural relaxation and densification in sol-gel-derived nanocomposite thin films: implications for integrated optics device fabrication / Saravanamuttu K., Najafi S.I., Andrews M.P. // Can. J. Chem. – 1998. – V. 76 – P. 1717-1729.
115. Kickelbick G. Concepts for the incorporation of inorganic building blocks into organic polymers on a nanoscale // Prog. Polym. Sci. – 2003. – V. 28 – P. 83-114.
116. Мамуня Е.П. Фазовые процессы в полимерных смесях, содержащих электропроводящий наполнитель / Мамуня Е.П., Лебедев Е.В. // Фазовые процессы в гетерогенных полимерных системах / Коллективная монография [под ред. акад. Лебедева Е. В.]. Киев: Наукова думка, 2012. – С. 132-156. (ISBN 978-966-00-1249-3).
117. Nanomechanics of CdSe quantum dot-polymer nanocomposites films / McCumiskey E., Chandrasekhar N., Taylor C. // Nanotechnology. – 2010. – V. 21 – P. 225703-225710.
118. High near-infrared photoluminescence quantum efficiency from PbS nanocrystals in polymer films / Chang T., Maria A., Cyr P. et al // Synthetic Metals. – 2005. – V. 148 – P. 257-361.
119. The optical properties of the blend of CdSe nanocrystal and poly(N-vinylcarbazole) / Teng F., Tang A., Feng B. et al. // Appl.Surf.Sci. – 2008. – V. 254 – P. 6341-6345
120. Nonvolatile flexible organic bistable devices fabricated utilizing CdSe/ZnS nanoparticles embedded in a conducting poly-N-vinylcarbazole polymer layer / Son D., Kim J., Park D., et. al. // Nanotechnology. – 2008. – V. 19 – P. 055204
121. Hybrid CdSe-dendron nanoparticle and polymer blend knodels at the interface / Park J., Park Y., Advincula C. // Soft Matter. – 2011. – V. 7 – P. 5124-5127.
122. Contact printing of colloidal nanocrystal thin films for hybrid organic/quantum dot optoelectronic devices / Panzer M.J., Aidala K.E., Bulovic V. // Nano Rev. . – 2012. – V. 3 – P. 16144-16152.

123. Trilayer hybrid polymer-quantum dot light-emitting diodes / S. Chaudhary, M. Ozkan, W. Chan. // Appl. PBphys. Lett. – 2004. – V. 84, №15. – P. 2925.
124. Hybrid organic-inorganic nanomaterials: ligand effects / Aldakov D., Chandezon F., Bettignies R. // Eur. Phys.J. Appl. Phys. – 2007. – V. 36, №15. – P. 261-265.
125. Influence of thiol capping on the exciton luminescence and decay kinetics of CdTe and CdSe quantum dots // J. Phys. Chem. B. – 2004. – V. 108, №45. – P. 17393-17397.
126. Ligand Effects on Optical Properties of CdSe Nanocrystals / Kalyuzhny G., Murray R. // J. Phys. Chem. B. – 2005. – V. 109 – P. 7012-7021.
127. Kuno M. The band edge luminescence of surface modified CdSe nanocrystallites: Probing the luminescing state // J. Chem. Phys. – 1997. – V. 106 (23) – P. 9869-9882.
128. Enhancing photoluminescence quenching and photoelectric properties of CdSe quantum dots with hole accepting ligands/ Liu I., Chien C., et al. //J. Mater. Chem. – 2008. – V. 18 – P. 675-682.
129. Soreni-Harari M. Tailoring the interface in quantum dots-polymer // Israel Institute of Technology, HAIFA. – 2010.
130. Фотоиндуцированные релаксационные процессы в комплексах на основе полупроводниковых нанокристаллов CdSe и органических молекул / Зенькевич Э., Сагун Е., и др. // Оптика и спектроскопия. – 2007. – Т. 103 – С. 998-1009.
131. A versatile strategy for quantum dot ligand exchange / Dobois F., Mahler B., Dubertret B. // J. Am. Chem.Soc. – 2007. – V. 129 – P. 482-483.
132. Surface treatment of CdSe nanoparticles for application in hybrid solar cells: the effect of multiple ligand exchange with pyridine / Lokteva N., Radychev F., Witt et al. // J. Phys. Chem. – 2010. – V. 114 – P. 12784.

133. Vertically segregated polymer-blend photovoltaic thin-film structures through surface-mediated solution processing / Arias A., Corcoran N., Bonach M. et al. // Appl. Phys. Lett. – 2002. – V. 80(10) – P. 1695-1698.
134. Ligand exchange as a tool to improve quantum dot miscibility in polymer composite layers used as luminescent down-shifting layers for photovoltaic applications / Draaisma G., Reardon D., Albertus P.H., et al. / J.Mater.Chem.C. – 2016.– P. 26-33.
135. Electroluminescence from isolated CdSe/ZnS quantum dots in multilayered light-emitting diodes / Zhao J., Zhang J., Jiang C.,et. al. // J. of Appl.Phys. – 2004. – V. 96 – P. 3206-3210.
136. Evolution of a particulate assemblage due to coalescence combined with coagulation / Alyabeva A.V., Buyevich Y.A., Mansurov V.V. // J. De Phys. – 1994. – V. 4 – P. 951-957.
137. Structure, surface excess and effective interactions in polymer nanocomposite melts and concentrated solutions / Hooper J., Schweizer K. // J. of Chem. Phys. – 2004. –V.121, №14. –P. 2925.
138. Contact aggregation, bridging, and steric stabilization in dense polymer-particle mixtures / Hooper J. B., Schweizer K. // Macromolecules. – 2005. –V.38. –P. 8858-8869.
139. Theory of Phase Separation in Polymer Nanocomposites / Hooper J., Schweizer. K. // Macromolecules. – 2006. – V. 39. – P. 5133-5142.
140. Structure and effective interactions in polymer nanocomposite melts: An integral equation theory study / Zhao L., Li Y., Zhong C. et al. // The J. of Chem. Phys. . – 2006. – V. 124. – P. 144913.
141. Integral equation theory study on the structure and effective interactions in star polymer nanocomposite melts / Zhao L., Li Y., Zhong C. // The J. of Chem. Phys. – 2007. – V. 126. – P. 014906.
142. Molecular theories of polymer nanocomposites / Hall L., Jayaraman A., Schweizer. K. // Current Opinion and Mater. Sci. – 2010. – V. 14. – P. 38-48.

143. Nanoparticles dispersion and aggregation in polymer nanocomposites: Insights from Molecular Dynamics Simulation / Liu J., Gao Y., Cao D. et al. // Langmuir. – 2011. – V. 27. – P. 7926-7933.
144. Campbell I.H. Quantum dot/organic semiconductor composites for radiation detection / Campbell I.H, Crone B.K. // Adv. Mater.– 2006. – V. 18 (1). – P. 77-79.
145. Energy transfer in hybrid quantum dot light-emitting diodes / Chin P.T., Hikmet R., Janssen R A., et al. // J.Appl. Phys.– 2008. – V. 104. – P. 013106-013108.
146. Hybrid inorganic/organic semiconductor heterostructures with efficient non-radiative energy transfer / Heliotis G., Itskos G., Murray R. // Adv. Mater.– 2006. – V. 18. – P. 334-341.
147. Charge separation in conjugated polymer/nanocrystal blends / Ginger D.S., Greenham N.C. // Synth.Met.– 1999. – V. 101. – P. 425-428.
148. Поверхностные состояния на границе раздела наночастица-полимерная матрица / Григорьев Е.И., Завьялов С.А. // Письма в ЖТФ.– 1999. – V. 101. – P. 40-45.
149. Optoelectronic properties of polymer-nanocrystal composites active at near-infrared wavelengths / Solomeshch O., Kigel A. et al. // J.Appl.Phys.– 2005. – V. 98. – P. 074310-074316.
150. Electroluminescence from single monolayers of nanocrystals in molecular organic devices / Coe S., Woo W., Bawendi M. // Nature.– 2002. – V. 420(6917). – P. 800-803.
151. Modeling organic light-emitting diodes incorporating nanocrystal quantum dots / Kohary K., Burlakov V., Pettifor D. // J.Appl.Phys.– 2006. – V. 100. – P. 114315-114317.
152. Charge separation and transport in conjugated-polymer/semiconductor–nanocrystal composites studied by photoluminescence quenching and photoconductivity / Greenham N., Peng X., Alivasatos A. // Phys.Rev.B.– 1996. – V. 54. – P.17628-17637.

153. Efficient electronic energy transfer from a semiconductor quantum well to an organic material / Agranovich V.M., La Rossa G, et al. // JETP Lett. – 1997. – V. 66. – P.748-754.
154. Energy transfer dynamics of Nanocrystal –Polymer Composites. Molecular phosphorescence – an introduction, principles and application / Warner J., Watt A., Thomsen E. // VCH Weinheim. – 2000.
155. Energy Transfer in Hybrid Organic/Inorganic Nanocomposites / Stoferle T., Scherf U., Mahrt R. // Nano Letters. – 2009. – V. 9. – P.453-456.
156. White electroluminescence from a poly(N-vinylcarbazole) layer doped with CdSe/CdS core-shell quantum dots / Xuan Y., Pan D., Zhao N et al. // Nanotechnology.– 2006. – V. 17. – P.4966-4969.
157. Size –tunable infrared (1000-1600 nm) electroluminescence from PbS quantum dot nanocrystals in a semiconducting polymer / Bakueva L., Musikhin S., Hines M.// Appl.Phys. Lett. – 2003. – V. 82. – P.2895-2901.
158. Efficient, visible organic light-emitting diodes utilizing a single polymer layer doped with quantum dots / Campbell I., Crone B.K. // Appl.Phys.Lett.– 2008. – V. 92. – P.043303.
159. Efficient solution processed hybrid polymer-nanocrystal near infrared light-emitting devices / Choudhury K.R., Song D. W. // Organic Electronics.– 2010. – V. 2. – P.23-28.
160. Precisely voltage tunable polymeric light emitting diodes by controlling polymer chemical oxidation and adding inorganic semiconducting nanoparticles. From blue to red stopping at white in the same device. / Ugarte I., Cambarau W., Waldauf C. // Organic Electronics. – 2009. – V. 10(8). – P.1606-1609.
161. Thermodynamically Stable Dispersions of quantum dots in a nematic liquid crystal / Prodanov M., Pogorelova N., Kryshtal A. et al. // Langmuir.– 2013. – V. 29(30). – P.9301-9309.
162. N. S. Eremina, L. G. Samsonova,T. N. Kopylova/ Photo- and electroluminescence of organic molecular compositions on the basis of alq₃, tpd, and pvk // Russian Phys. J.– 2008. – V. 51(5). – P.536-543.

163. Физика тонких пленок. Современное состояние исследований и технические применения, Т. 4 // Под ред. Г. Хасса и Р. Э. Туна. – Москва: Изд. «Мир», 1970. – 440 с.

ДОДАТОК А

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

НАУКОВІ ПРАЦІ, В ЯКИХ ОПУБЛІКОВАНІ ОСНОВНІ НАУКОВІ
РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Оптические свойства тонких наногибридных пленок на основе поливинилкарбазола (ПВК) и квантовых точек типа «ядро-оболочка» CdSe/ZnS / **О.О.Тугай**, Ю.Н. Саввин, А.С. Крыжановская, О.М. Вовк // ПОВЕРХНОСТЬ. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2011. – №12. – С. 1–5.
2. Morphology and luminescence properties of nanocomposites films on the base of poly(n-vinylcarbazole) (PVK) and semiconductor nanocrystals CdSe/ZnS / **О.О. Matvienko**, Yu.N. Savin, O.S. Kryzhanovska, O.M. Vovk, M.V. Dobrotvorska // Functional Materials. – 2011. – V.18, № 4. P. 452–456.
3. Самоорганизация наносистемы на основе поливинилкарбазола (ПВК) и полупроводниковых нанокристаллов CdSe/ZnS в бислойную структуру в процессе фазового разделения при spin-coating. / **О.О. Матвиенко**, Ю.Н. Саввин, А.С. Крыжановская // Металлофиз. новейшие технол. – 2011. – т.33, спецвыпуск – С. 65–74.
4. Hybrid bulk and planar heterojunctions with electroluminescent quantum dots CdZnSeS and poly(dioctylfluorene) / **О. О. Matvienko**, O.S. Kryzhanovska, Yu.N. Savin, O.M. Vovk, N.V. Pogorelova, V.V. Vashchenko // Functional Materials. – 2012. – V.19, № 4. – P. 533–538.
5. Наногибридные электролюминесцентные гетероструктуры на основе поли(диоктилфлуорена) и градиентных квантовых точек CdZnSeS / В.П. Семіноженко, **О.О. Матвієнко**, О.С. Крижановська, Ю.М. Саввін, В.В. Ващенко, О.В. Толмачов // Доповіді НАН України. – 2013. – №1. – С. 89-95.
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, **О.О. Matvienko**, V.V. Varchenko, A.P. Kryshtal,

M.F. Prodanov, Yu.N. Gurkalenko, V.V. Vaschenko, V.P. Seminozhenko // Functional Materials – 2013. – V. 20, № 4. – P. 438–444

7. Matvienko O.O. Impact of dendritic interface modifiers on phase behavior of polyvinylcarbazole- 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. – V. 292, Is. 3. – P. 707-713.

НАУКОВІ ПРАЦІ, ЯКІ ЗАСВІДЧУЮТЬ АПРОБАЦІЮ МАТЕРІАЛІВ
ДИСЕРТАЦІЇ

1. 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.
2. 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.
3. 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 Nanostrucrures and Nanobiothechnology, 6-10 September 2010: book of abstracts.– Beregove, Crimea.– P. B123.
4. Органо-неорганические тонкопленочные композиты на основе квантовых точек CdSe/ZnS, инкорпорированные в полимерную матрицу ПВК. Оптические и электролюминесцентные свойства / **О.О. Тугай**, Ю.Н. Савин, 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.

5. 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.

6. 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.

7. Наногибридные материалы с квантовыми точками CdSe/ZnS как активный слой в структуре электролюминесцентного диода / **О.О.Матвиенко**, Ю.Н. Савин, 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.

8. Эволюция фазового состояния нанокомпозитных пленок на основе Поливинилкарбазола (ПВК) и нанокристаллов CdZnSeS в зависимости от типа лигандной оболочки / **Матвиенко О.О**, Ю.Н. Савин, 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.

9. 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.

НАУКОВІ ПРАЦІ, ЯКІ ДОДАТКОВО ВІДОБРАЖАЮТЬ НАУКОВІ РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Саввин Ю.Н. Полимерные нанокомпозитные 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. Патент на корисну модель № 82982 Україна, МПК 2013.01, H01L 33/00. Спосіб виготовлення світловипромінюючого діода на основі нанокомпозитної 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. и 201301629 від 11.02.2013; опубл. 27.08.2013, Бюл. №16.

ДОДАТОК Б

Лабораторний технологічний регламент на виготовлення експериментального примірника монохромного матричного світлодіодного пристрою на основі нанокристалів CdSe з оболонкою ZnS

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
ИНСТИТУТ МОНОКРИСТАЛЛОВ

УТВЕРЖДАЮ
Директор Института
моноокристаллов НАН Украины

_____ В.М. Пузиков
«_____» 20__ г.

ЛАБОРАТОРНЫЙ РЕГЛАМЕНТ

**ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ОБРАЗЦА
МОНОХРОМНОГО МАТРИЧНОГО СВЕТОДИОДНОГО
УСТРОЙСТВА НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛОВ
CdSe В ОБОЛОЧКЕ ZnS.**

РАЗРАБОТАНО

Отдел № 7 Института
моноокристаллов НАН Украины
Ведущий научный сотрудник
Ю.Н.Саввин
«_____» 20__ г.

Регламент действителен до _____ 20__ г.

Харьков

1 ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОИЗВОДСТВА

Название производства: изготовление экспериментальных образцов монохромного матричного светодиодного устройства на основе органических полупроводников и нанокристаллов CdSe в оболочке ZnS.

Технологический процесс в соответствии с данным регламентом включает подготовку стеклянных подложек с тонким полупрозрачным токопроводящим слоем из сплава оксидов индия и олова (в дальнейшем ITO), литографию и последующее травление ITO подложки для получения системы анодных электродов; тщательную очистку поверхности подложки от загрязнений, последовательное нанесение растворным методом пленок органических и неорганических соединений с образованием мультислойной пленочной структуры; напылением на поверхность органической пленки катодного электрода, нанесением защитного металлического слоя, присоединением контактных проводников к анодному и катодному электродам и нанесением защитной диэлектрической пленки из полиметилметакрилата. Процесс завершается измерением электролюминесцентных характеристик матричного монохромного светодиодного устройства.

Год ввода в эксплуатацию:

Проектная мощность производства:

Метод производства: последовательное нанесение тонких органических и органико-неорганических композитных пленок из соответствующих растворов методом центрифугирования (spin-coating) при комнатной температуре в атмосфере воздуха.

Организация-разработчик технологического процесса: Институт монокристаллов НАН Украины.

2 ХАРАКТЕРИСТИКА ВЫПУСКАЕМОЙ ПРОДУКЦИИ

2.1 Техническое название продукции

Экспериментальные образцы монохромного матричного светодиодного устройства на основе органических полупроводников и нанокристаллов CdSe в оболочке ZnS.

2.2 Технические требования

2.2.1 Характеристики экспериментальных образцов люминесцентных светодиодов «зеленого» свечения на основе органических полупроводников и нанокристаллов CdSe в оболочке ZnS приведены в таблице 1.

Таблица 1

Параметр и единица измерения	Значение параметра	Источник информации
1	2	3
Длина волны максимума электролюминесценции, нм	535-545	Протокол измерений
Напряжение порога электролюминесценции U, вольт	9-10	Протокол измерений
Яркость, КД/м ²	330-370	Протокол измерений
Эффективность излучения светодиода, лм/вт	0.45-0.55	Протокол измерений

2.3 Область применения

Электролюминесцентные монохромные матричные светодиодные устройства на основе органических полупроводников и нанокристаллов CdSe в оболочке ZnS могут использоваться как твердотельные тонкопленочные источники монохромного освещения, такие светодиоды применяются при разработке различных оптоэлектронных устройств, монохромных тонкопленочных дисплеев, в том числе для бытовой техники и систем визуализации, плоских источников освещения и подсветки, информационных табло.

3. ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНОГО СЫРЬЯ, МАТЕРИАЛОВ И ПОЛУПРОДУКТОВ

Таблица 2

Наименование сырья, материалов, полуфабрикатов	Межгосударственный, государственный или отраслевой стандарт, технические условия, регламент или методика	Показатели, обязательные для проверки	Регламентируемые показатели с допустимыми отклонениями
1	2	3	4
Подложки стеклянные с токопроводящим покрытием оксида индия-олова (ITO) размером 1,3 x 25 x 25 мм	*	Размеры, удельное поверхностное сопротивление	
Спирт изопропиловый	ГОСТ 9805-84	Принимается по паспорту	
Толуол	ГОСТ 5789-78	– “ –	
Азот газообразный	ДСТУ ГОСТ 9293:2009	– “ –	
Ацетон	ГОСТ 2603-79	– “ –	
Полимерный композит – поли(3,4-этилендиокси-тиофен : полистирол-сульфонат), (PEDOT:PSS)	*	Данные сертификата качества	
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709-72	– “ –	
Вода особо чистая марки ОСЧ 27-5	ТУ 6-09-2502-77	– “ –	
Поливинилкарбазол, молекулярная масса 72 000	*	– “ –	
Трис(8-гидроксихинолин)-алюминий (Alq_3)	*	– “ –	
Нанокристаллы CdSe в оболочке ZnS с макси-мальной эмиссией $\lambda=540$ нм	*	– “ –	
Алюминий первичный особой чистоты А999	ДСТУ ГОСТ 11069-2003	– “ –	
Мембранный фильтр, диаметр пор 0,2 мкм	*	– “ –	

Окончание таблицы 2

1	2	3	4
Бязь х/б, белая	ДСТУ ГОСТ 29298:2008	Согласно ДСТУ	
Спирт этиловый ректифицированный технический	ГОСТ 18300-87	– “ –	
Хлороформ	ГОСТ 20015-88	– “ –	
Натрия гидроокись	ГОСТ 4328-77	– “ –	
Полиметилметакрилат	ГОСТ 17622—72	– “ –	
Бумага фильтровальная лабораторная	ГОСТ 12026-76	Внешний вид	
Пластины из кварцевого стекла оптического	ГОСТ 15130-86	– “ –	
Перчатки хирургические резиновые	ГОСТ 3-88	Согласно ДСТУ	

* Выпускается по документации, утвержденной в установленном порядке

4 ОПИСАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Технологический процесс изготовления монохромных матричных светодиодных устройств на основе органических полупроводников и нанокристаллов CdSe в оболочке ZnS включает следующие основные стадии:

Проверка на соответствие размеров и поверхностного сопротивления стеклянных пластин с проводящим ITO покрытием геометрические размеры (2.5x2.5x0.12) см³, сопротивление 20-30 ом/квадрат

литография на поверхности подложек с целью формирования системы анодных электродов;

очистка поверхности подложек от загрязнений;

приготовление растворов для нанесения органических и композитного слоев на подложки;

получение мультислойной структуры методом центрифугирования путем последовательного нанесения дырочно-транспортного (HTL), эмиссионного (EL) и электронно-транспортного (ETL) слоев из растворов соединений органических полупроводников и нанокристаллов CdSe в оболочке ZnS;

напыление металлической пленки (катода), толщиной 150-200 нм, через металлическую маску, для получения электролюминесцентных ячеек с размерами 0.2x0.2 см² (пикселей);

напыление металлической пленки (защитное покрытие) через металлическую маску для предохранения катодного электрода от окисления в процессе эксплуатации;

нанесение защитного (изоляционного) покрытия на поверхность светодиода;

термическая пост-обработка светодиодного устройства на воздухе;

характеризация электролюминесцентного светодиода (выходной контроль).

4.1 Подготовка подложек для формирования многослойной пленочной структуры светодиода;

4.1.1 Очистка подложек

Стеклянные пластины с токопроводящим слоем оксида индия-олова (ITO) (поверхностное удельное сопротивление 25-30 ом см) с размерами 25x25x1.2 мм³ устанавливают в тефлоновый держатель, размещенный в химическом стакане, заливают водно-спиртовым щелочным раствором и выдерживают в ультразвуковой ванне 3 мин. Подложки промывают дистиллированной водой, выкладывают в чашку Петри токопроводящим слоем вверх и высушивают в сушильном шкафу при температуре 60-80°C. После этого проводят очистку подложек в стеклянном стакане, емкостью 50 мл с изопропиловым спиртом, который размещают в ультразвуковой ванне установки (CD-4820) в течении 3 мин, после высушивания на воздухе в

течение 5 мин очистку поверхности подложек завершают их выдержкой в ацетоне в стеклянном стакане, размещенном в ультразвуковой ванне, под действием ультразвуковых волн в течение 3 мин и последующим высушиванием на воздухе в течение 5 мин. Завершающий этап очистки подложек проводят посредством их обработки на воздухе под действием УФ излучения (лампа ПРК-2, мощность 150 вт, длительность обработки 5 мин).

Сохраняют подложки в вакуумированном стеклянном эксикаторе.

4.1.2 Приготовление растворов

Приготовление водного раствора полупроводникового соединения – полиэтилендиокситиофен: полистиролсульфонат (PEDOT-PSS), концентрация 1,3 % (весовая), растворение ведется при температуре 22 – 40°C. Полученный раствор фильтруют с использованием мембранныго фильтра с диаметром пор 0,2 мкм, затем гомогенизируют раствор УЗ перемешиванием длительностью 3 мин.

Приготовление раствора поливинилкарбазола (ПВК) в толуоле с концентрацией 10 мг/мл, объем раствора 3 мл, растворение ведется при температуре 22 – 40 °C.

Приготовление суспензии нанокристаллов CdSe в оболочке ZnS в толуоле концентрация 10 мг/мл.

Приготовление водно-спиртового раствора щелочи проводится в две стадии. Сначала растворяют 400 мг гидроокиси натрия в 12 мл дистиллированной воды, затем добавляют 12 мл изопропилового спирта.

Приготовление раствора трис(8-гидроксихинолин)алюминия (Alq_3) в ацетоне, концентрация 0,6 мг/мл, объем раствора 3 мл , растворение ведется при температуре 22 – 40°C.

Приготовленные растворы размещают в эксикаторе в среде инертного газа (азот).

4.1.3 Последовательное нанесение пленок и получение многослойной структуры

Методом центрифугирования (нанесение выбранного объема раствора капельным способом на быстро вращающуюся подложку, закрепленную в держателе ротора установки получают тонкую пленку полимерного проводника PEDOT:PSS на подложке, скорость вращения ротора 3000 об/мин, объем наносимого раствора – 100 мкл. Затем подложки высушивают в атмосфере азота при температуре 120°C в течение 20 мин.

Получение композитной пленки методом spin-coating на поверхности пленки полимерного проводника PEDOT:PSS из смешанного раствора поливинилкарбазол/ нанокристаллы CdSe в оболочке ZnS в толуоле, скорость вращения ротора 2800 об/мин, объем наносимого раствора – 50 мкл.

Термообработку подложек проводят в атмосфере азота при температуре 90°C в течение 40 мин.

Определение толщины полученной пленки проводят по величине оптической плотности пленки с использованием спектрофотометра Specord M-40. Пленку наносят на кварцевую подложку в тех же условиях нанесения и высушивания. Толщина полученной пленки полимерного проводника PEDOT:PSS составляет 40 ± 5 нм, пленки поливинилкарбазол/ нанокристаллы сульфида кадмия - 45 ± 5 нм, пленки трис(8-гидроксихинолин)алюминия 40 ± 5 нм.

Нанесение пленки трис(8-гидроксихинолин)алюминия на поверхность многослойной пленочной структуры из раствора в ацетоне, концентрация 0.5 мг/мл, объем наносимого раствора – 100 мкл, скорость вращения ротора 3000 об/мин. Термообработку подложек проводят в атмосфере азота при температуре 90°C в течение 40 мин.

Напыление пленки алюминия (анода) толщиной 150 нм на поверхность многослойной пленочной структуры с использованием шаблонной маски.

Напыление пленки серебра (защитного металлического покрытия) толщиной 30-50 нм на напыленную пленку алюминия.

Нанесение защитной изоляционной пленки полиметилметакрилата на поверхность люминесцентного светодиода, толщиной 400 нм, методом deep-coating (инкапсуляция) с последующей термообработкой при температуре 60°C в течение 30 мин.

4.1.4 Пост-обработка многослойной пленочной структуры эмиттера

Термическая обработка многослойной пленочной структуры в сушильном шкафу при температуре 50°C в течение 60 мин.

Обработка многослойной пленочной структуры люминесцентного светодиода под воздействием электрического напряжением при электрическом напряжении $U = 1$ вольт, длительностью 10 мин.

4.1.5 Характеризация (измерение выходных характеристик)

люминесцентного светодиода

Измерение вольт-амперных характеристик люминесцентного светодиода.

Измерение вольт-яркостных характеристик люминесцентного светодиода с использованием измерительного стенда на основе яркомера-люксметра;

Измерение спектральной зависимости электролюминесценции светодиода с использованием измерительной установки на основе СДЛ-2. Измерение эффективности излучения люминесцентного светодиода с использованием измерительной установки на основе СДЛ-2.

Измерение стабильности во времени эффективности излучения люминесцентного светодиода с использованием яркомера-люксметра.

5 НОРМЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕЖИМА

Таблица 3

Наименование стадии и потоков реагентов	Наименование параметра и единица измерения	Номинальное значение или диапазон регулирования с допустимыми отклонениями	Граница допустимых значений параметров
1	2	3	4
Приготовление растворов	Температура, °C	22-40	20-42
Очистка поверхности подложек водно-спиртовым щелочным раствором в ультразвуковой ванне	Время выдержки, мин	3	Не менее
Высушивание подложек	Температура, °C	60-80	Не более 80
	Время выдержки, мин	20	20 -25
Очистка подложек в изопропиловом спирте в ультразвуковой ванне	Время выдержки, мин	3	Не менее
Высушивание подложек	Температура, °C	20-25	20-25
	Время выдержки, мин	5	5-7
Очистка подложек ацетоном в ультразвуковой ванне	Время выдержки, мин	3	Не менее
Высушивание подложек	Температура, °C	20-25	20-25
	Время выдержки, мин	5	5
Функционализация поверхности чистых подложек УФ облучением	Время выдержки, мин	5	5
Высушивание пленки полимерного проводника PEDOT:PSS на токопроводящей стеклянной подложке	Температура, °C	120	115-125
	Время выдержки, мин	20	20-25

Окончание таблицы 3

1	2	3	4
Высушивание композитной пленки поливинилкарбазол/ нанокристаллы CdSe в оболочке ZnS	Температура, °C	90	85-90
	Время выдержки, мин	40	35-40
Высушивание пленки три(8-гидроксихинолин)алюминия	Температура, °C	90	85-90
	Время выдержки, мин	40	35-40
Высушивание защитной изоляционной пленки полиметилметакрилата	Температура, °C	60	55-65
	Время выдержки, мин	30	30-35
Термическая обработка многослойной пленочной структуры	Температура, °C	80	75-80
	Время выдержки, мин	60	55-60
Обработка многослойной пленочной структуры светодиода под воздействием электрического напряжения	Электрическое напряжение, вольт	1	1
		3	3
		5	5
	Время выдержки, мин	5	5

6 КОНТРОЛЬ ПРОИЗВОДСТВА И УПРАВЛЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМ ПРОЦЕССОМ

Таблица 4

Наименование стадии или операции процесса и место отбора проб	Контролируемый параметр и позиция КИПиА	Частота и вид контроля	Нормы	Диапазон допустимых показателей приборов	Допустимая ошибка измерения параметра	Методики и методы измерений	Кто осуществляет контроль
1	2	3	4	5	6	7	8
Стеклянные пластины с токопроводящим слоем оксида индия-олова (ITO)	Размер, мм	Каждая подложка	25×25	0-200	0.2	Измерение штангельциркулем	Инженер .
	Удельное поверхностное сопротивление токопроводящего слоя, Ом/квадрат		30-60	0-100	1	Измерение 4-х зондовым методом	
Получение пленки полимерного проводника PEDOT:RSS	Толщина пленки, нм	Контрольная	40±5	—	5	Измерение оптической плотности	Инженер .
Получение композитной пленки поливинилкарбазол/нанокристаллы CdSe в оболочке ZnS	Толщина пленки, нм	Контрольная	50±5	—	5	Измерение оптической плотности	Инженер .
Нанесение пленки трис(8-гидроксихинолин)алюминия	Толщина пленки, нм	Контрольная	40±5	—	5	Измерение оптической плотности	Инженер .

Продолжение таблицы 4

Напыление пленки алюминия	Толщина пленки, нм	Каждая подложка	150-200		50	Кварцевые микровесы	Инженер.
Измерение вольтамперных характеристик люминесцентного светодиода.	Электрическое напряжение источника питания, вольт ток светодиода, мА	Каждый светодиод	U=0-20 в, I=0-30 мА	0-200 в	0.1	Мультимер	Инженер
Измерение вольт-яркостных характеристик люминесцентного светодиода	Электрическое напряжение источника питания (вольт) Яркость люминесценции светодиода (кд/м ²)	Каждый светодиод	U=0-20 в, J=10-1000 кд/м ²	0-200 в	10 10	Мультимер, Люксметр-яркомер	Инженер.
Измерение спектра электролюминесценции светодиода	Спектр люминесценции	Каждый светодиод	480-580 нм	200-4000	0.1-1	Спектрофотометр	Инженер.
Измерение эффективности излучения люминесцентного светодиода	Отношение интенсивности светового потока, создаваемого светодиодом к затраченной электрической мощности	Каждый светодиод	1-20 лм/вт	1-200000	0.1	Мультимер, люксметр-яркомер	Инженер.
Измерение стабильности во времени яркости излучения люминесцентного светодиода	Зависимость яркости от длительности функционирования светодиода при U=11 в	Каждый светодиод	20	100	1	Мультимер, Люксметр, Яркомер	Инженер.

7 ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

7.1 Сточные воды отсутствуют.

7.2 Выбросы в атмосферу вредных веществ (паров органических растворителей) в связи с использованием их в производстве в незначительных количествах не превышают допустимых норм.

8 ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА БЕЗОПАСНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ ПРОИЗВОДСТВА

8.1 Классификация участка и внешних установок по взрывопожароопасности , степени огнестойкости, электрооборудованию и санитарной характеристике

Таблица 5

Наименование цеха, участка	Категория помещения по взрывопожарной и пожарной безопасности в соответствии с НАПББ. 03.002	Классификация помещений и внешних установок по электрооборудованию (ПУЭ)	Группа производственного процесса по санитарной характеристике в соответствии с СНиП 2.09.04
Отдел №7 ИМК	B	П - II а	I

8.2 Пожаровзрывоопасные свойства сырья, полупродуктов, готовой продукции и отходов производства

Таблица 6

Наименование сырья, полупродуктов, готовой продукции, отходов производства	Температура, °C			Пределы воспламенения, % по объему г/м ³ при 20°C	
	вспышки	воспламенения	самовоспламенения	нижний предел	верхний предел
1	2	3	4	5	6
Подложки стеклянные с токопроводящим покрытием оксида индия-олова (ITO)	Негорючее твердое вещество				
Изопропиловый спирт	11,7	-	456	2,5% при 25°C	
Толуол	4	-	535	1,27	6,8
Азот газообразный	Инертный газ				
Ацетон	-20	465	-	2,5	12,8
Полимерный композит – (PEDOT:PSS)	Данные отсутствуют, горючее вещество				
Вода дистиллированная	Негорючая жидкость				
Вода бидистиллированная	Негорючая жидкость				
Поливинилкарбазол, молекулярная масса 72 000	Данные отсутствуют, горючее вещество				
Трис(8-гидроксихинолин)-алюминий (Alq ₃)	Негорючее твердое вещество				
Нанокристаллы CdSe в оболочке ZnS (сuspезия в толуоле)	См. толуол				
Алюминий первичный особой чистоты А999	Негорючее твердое вещество				
Спирт этиловый	13	-	363	3,28	18,95

Окончание таблицы 6

1	2	3	4	5	6
Хлороформ	Негорючая жидкость				
Натрия гидроокись	Негорючее твердое вещество				
Полиметил-метакрилат	Температура самовоспламенения аэрогеля -320°C аэровзвеси -420°C				

8.3 Токсические свойства сырья, полупродуктов, готовой продукции и отходов производства

Таблица 7

Наименование сырья, полупродуктов, готовой продукции, отходов	Агрегатное состояние	Предельнодопустимая концентрация в воздухе производственных помещений, мг/м ³	Класс опасности	Особенности действия на организм
1	2	3	4	5
Изопропиловый спирт	Жидкость	10	III	Обладает раздражающим воздействием на глаза и дыхательные пути, вызывает головную боль. Может оказывать угнетающее действие на центральную нервную систему
Толуол	Жидкость	0,6	III	Пары могут проникать через неповрежденную кожу и органы дыхания, вызывать поражение нервной системы, влиять на функцию кроветворения организма
Ацетон	Жидкость	200	4	Обладает возбуждающим и наркотическим действием, поражает центральную нервную систему, способен накапливаться в организме, в связи с чем токсическое действие зависит не только от его

				концентрации, но и от времени воздействия на организм.
--	--	--	--	--

Окончание таблицы 7

1	2	3	4	5
Спирт этиловый	Жидкость	1000	IV	Наркотик. Вызывает сначала возбуждение, а затем поражение центральной нервной системы.
Хлороформ	Жидкость	20	II	Вдыхание паров подавляет действие центральной нервной системы, вызывает головокружение, усталость и головную боль.
Натрия гидроокись	Твердое	0,5	II	Едкое и коррозионноактивное вещество
Поливинилкарбазол,	Твердое	-	-	Сведения о токсичности отсутствуют
Полиметилметакрилат	Твердое	0,05	4	Не токсичен

8.4 Основные правила безопасной эксплуатации производства

Опасность изготовления люминесцентных светодиодов обуславливается следующими факторами:

применением органических растворителей, пары которых при вдыхании воздействуют раздражающе на глаза и дыхательные пути, вызывает головную боль, поражают центральную нервную систему, характеризуются способностью накапливаться в организме, в связи с чем их токсическое действие зависит не только от концентрации вдыхаемых паров, но и от времени воздействия на организм;

применением легковоспламеняющихся веществ (растворителей с низкой температурой вспышки паров);

возможностью поражения электрическим током при работе с электрооборудованием (ВУП-5, сушильный шкаф, аппаратура для измерения спектрометрических характеристик).

К работе по производству электролюминесцентных светодиодов допускаются лица, достигшие 18-летнего возраста, прошедшие медицинское обследование в соответствии с приказом Министра здравоохранения Украины от 21.05.07 № 246, прошедшие вводный инструктаж в службе ОТ, первичный инструктаж по вопросам техники безопасности на рабочем месте, обучение, стажировку и сдавшие экзамен на допуск к самостоятельной работе.

В целях предупреждения и уменьшения вредного воздействия токсичных веществ на организм работающего необходимо строгое соблюдение правил техники безопасности:

все работающие должны быть обеспечены спецодеждой и спецобувью в соответствии с «Типовыми отраслевыми нормами бесплатной выдачи спецодежды и спецобуви» и, при необходимости, индивидуальными средствами защиты (резиновые хирургические перчатки);

операции по приготовлению рабочих растворов проводить в вытяжном шкафу;

при попадании водно-спиртового раствора щелочи на кожу, нужно тщательно промыть пораженное место большим количеством воды, после чего промыть водой с мылом, вытереть насухо полотенцем и смазать кремом для рук;

запрещается мыть руки растворителями, так как органические растворители могут проникать через неповрежденную кожу и оказывать токсическое действие (головокружение, усталость и головная боль).

Контроль воздуха рабочей зоны на наличие токсичных веществ должен проводиться в соответствии с ГОСТ 12.1.005 для веществ I класса опасности – не реже одного раза в 10 дней, для веществ II класса опасности – не реже одного раза в месяц, III и IV классов опасности – не реже одного раза в квартал.

Хранить ЛВЖ необходимо в плотно закрывающейся таре, в количестве, не превышающем суточной потребности, вдали от нагревательных приборов.

При поражении электрическим током следует немедленно обесточить линию или отделить пострадавшего от токоведущих частей; определить степень поражения и оказать первую помощь пострадавшему. Нельзя прикасаться к пострадавшему руками, пока он находится под током. Обратиться в медпункт по тел.1-15 и сообщить о случившемся руководителю работ. В случае тяжелого поражения электрическим током необходимо вызвать «скорую» помощь по телефону 103.

8.5 Аварийные состояния производства. Способы их устранения

Таблица 8

Вид аварийного состояния производства	Предельно допустимые значения параметров, превышение которых может привести к аварии	Действия персонала по предотвращению аварийного состояния
Возникновение пожара	-	Обесточить помещение, выключить вентиляцию. Громко сообщить о пожаре. Сообщить о пожаре по телефону 5-18. Сообщить руководству. Загорание электрооборудования тушить углекислотным огнетушителем.

8.6 Медосмотры

Медосмотры работников, выполняющих работы по изготовлению электролюминесцентных светодиодов проводятся в соответствии с приказом № 246 от 21.05.07 г. МОЗ Украины один раз в два года.

9 ПЕРЕЧЕНЬ ОБЯЗАТЕЛЬНЫХ ИНСТРУКЦИЙ

- 13.1 Инструкция по охране труда № 8/07 при выполнении работ по получению композитных органико-неорганических пленочных структур для электролюминесцентных светодиодов.
- 13.2 Інструкція №19/04 з охорони праці для працівників ІМК.
- 13.3 Инструкция № 3/04 по охране труда при выполнении работ с кислотами и едкими веществами.
- 13.4 Инструкция № 1/04 по охране труда при выполнении работ с баллонами, содержащими технические газы.
- 13.5 Инструкция № 2/04 по охране труда при выполнении работ с прекурсорами наркотических средств.
- 13.6 Инструкция по противопожарному режиму в отделах, складах, административных участках Института монокристаллов НАН Украины.
- 13.7 Инструкция по обеспечению мер пожарной безопасности в Институте монокристаллов НАН Украины.

10 ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПРОИЗВОДСТВА

11 СПЕЦИФИКАЦИЯ ОСНОВНОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ ИНСТРУМЕНТОВ, ОСНАСТКИ

Таблица 9

Наименование оборудования	Кол-во	Техническая характеристика
	2	3
		4
Весы лабораторные аналитические ВЛР-200 ГОСТ 19491-74	1	Цена деления шкалы, мг 1, погрешность взвешивания $\pm 0,15$
Химический вытяжной шкаф	1	Размеры, мм: 1230x595x1000
Химический стол	1	Размеры, мм: 1350x645x890
Дозатор пипеточный ДПОФ У-1-1000 ТУ 9452-002-33189998-2002	1	Рабочий объем, мкл 1000
Автомат гидромеханической отмычки 04 ЧЩ-125-005	1	Потребляемая мощность, кВт, не более 0,5, частота вращения центрифуги, об/мин регулируется от 500 до 10000
Спектрофотометр Specord M-40	1	Потребляемая мощность, кВА 1, диапазон длин волн, нм 185-900
Шкаф сушильный электрический лабораторный СНОЛ 3,5.3,5.3,5/3.5 И2	1	Размеры рабочей камеры, мм 350x350x350, диапазон регулируемой температуры, °C 40-350
Измерительная установка на основе СДЛ-2	1	Потребляемая мощность не более 2,5 кВА, регистрация спектров излучения и возбуждения люминесценции в диапазоне длин волн 200-40000 нм
Пост вакуумный универсальный ВУП – 5М	1	Потребляемая мощность не более 1,9 кВА, давление в рабочей камере $1,3 \times 10^{-4}$ Па
Вольтметр универсальный цифровой В7-35	1	Диапазоны измеряемых величин постоянного тока: напряжение, В 10-4-1000; сила тока, А 10-7-1; сопротивление, Ом 1-107

Продолжение таблицы 9

1	2	3
Ультразвуковой очиститель CD-4820		Потребляемая мощность, Вт 170, ультразвуковая частота, гц 42 000, размеры резервуара, мм 250x150x80, вместимость, мл 2500
Люксметр-яркометр АРГУС-12	1	Потребляемая мощность, Вт 0,02, диапазон измерения освещенности, лк 1 – 200000, диапазон измерения яркости, кд/м ² 1 – 200000, размеры индикаторного блока, мм 125x68x30
Баллон со сжатым азотом	1	-
Редуктор	1	
Скальпель медицинский ГОСТ 21241	1	-
Пинцет ГОСТ 21241	1	-
Ножницы	1	-
Стакан химический		Вместимость, мл 100
Маска		Материал: бериллиевая бронза Размеры, мм: 40x30x0,3
Цилиндр мерный ГОСТ 1770		Вместимость 50 мл

12 ПЕРЕЧЕНЬ ДОКУМЕНТОВ, НА КОТОРЫЕ ДАНЫ ССЫЛКИ

Таблица 10

Обозначение нормативной документации	Наименование нормативной документации	Номер пункта, в котором дана ссылка на нормативную документацию
1	2	3
ГОСТ 4328-77	Реактивы. Натрия гидроокись. Технические условия	3
ГОСТ 9805-84	Спирт изопропиловый. Технические условия	3
ГОСТ 6709-72	Вода дистиллированная. Технические условия	3
ТУ 6-09-2502-77	Вода особо чистая марки ОСЧ 27-5. Технические условия	3
ДСТУ ГОСТ 9293:2009	Азот газообразный и жидкий. Технические условия	3
ДСТУ ГОСТ 11069-2003	Алюминий первичный. Марки	3
ГОСТ 20015-88	Хлороформ. Технические условия	3
ГОСТ 12026-76	Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия	3
ГОСТ 1770-74	Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, колбы, пробирки. Технические условия	11
ДСТУ ГОСТ 29298:2008	Ткани хлопчатобумажные и смешанные бытовые. Общие технические условия	3
ГОСТ 5789-78	Реактивы. Толуол. Технические условия	3
ГОСТ 3-88	Перчатки хирургические резиновые. Технические условия	3
ГОСТ 18300-87	Спирт этиловый ректифицированный технический. Технические условия	3
ГОСТ 15130-86	Стекло кварцевое оптическое. Общие технические условия	3
ГОСТ 17622—72	Стекло органическое техническое. Технические условия	3
ГОСТ 12.1.005-88	ССБТ Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны	8

ГОСТ 19491-74	Весы лабораторные общего назначения и образцовые. Общие технические условия	11
ПУЭ-86	Правила устройства электроустановок	8

Окончание таблицы 10

1	2	3
ТУ 9452-002-33189998-2002	Дозаторы пипеточные с фиксированными и переменными объемами, одно- и многоканальные. Краткое техническое описание	11
НАПБ Б.03.002-2007	Нормы определения категорий помещений, зданий и наружных установок по взрывопожарной и пожарной опасности. Приказ МЧС №833 от 03.12.2007г.	8
СНиП 2.09.04-87	Административные и бытовые здания	8

Главный инженер

А.И. Верещак

Согласовано

Ведущий инженер по охране труда
и пожарной безопасности

А.И. Заикин

Заведующий отделом экологии

А.С. Середенко

Ведущий юрисконсульт

О.А. Бевзюк

Регламент разработали и оформили

Ведущий научный сотрудник _____ Ю.Н. Саввин

Ведущий инженер

С.С. Олейник

Инженер 1 категории

О.О. Матвиенко

ДОДАТОК В
АКТ
ПРО ВИКОРИСТАННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ
В ІНСТИТУТІ МОНОКРИСТАЛІВ НАН УКРАЇНИ

Національна академія наук України
НТК «Інститут монокристалів»
ІНСТИТУТ МОНОКРИСТАЛІВ

УКРАЇНА
61072, Харків,
пр. Науки, 60
Тел. (057) 341 04 49, 340 22 30
Факс: (057) 340 93 43
E-mail: imc@isc.kharkov.ua



INSTITUTE FOR SINGLE CRYSTALS
National Academy of Sciences of Ukraine

60 Nauka Ave.,
Kharkov, 61072
UKRAINE
Phone: 38(057) 341 04 49, 340 22 30
Fax: 38(057) 340 93 43
E-mail: imc@isc.kharkov.ua

11.02.2021 № 02-1407/21

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Директор Інституту монокристалів
НАН України, чл.-кор. НАНУ

I.M. Притула

2021 р.

АКТ

про використання результатів дисертаційної роботи
Матвієнко Оксани Олегівни
«Закономірності формування та властивості нанокомпозитних плівок на
основі фоточутливих полімерів та напівпровідникових наночастинок»
на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю
05.02.01 – матеріалознавство

Цим підтверджуємо, що розроблені технічні рішення і їх реалізація, які представлено у дисертації О.О.Матвієнко та викладено у Патенті України на корисну модель № 82982 «Спосіб виготовлення світловипромінюючого діода на основі нанокомпозитної полімер-неорганічної планарної гетероструктури» авторів **Матвієнко О.О.**, Саввіна Ю.М., Крижановської О.С., Погорелової Н.В., Ващенка В.В. та Семиноженка В.П від 27.08.2013, бул. № 16 використовувалися в Інституті монокристалів НАН України при виконанні завдань напряму «Створення принципово нових матеріалів, у тому числі наноматеріалів, компонентів для мікроелектроніки» Державної цільової науково-технічної програми «Розроблення і освоєння мікроелектронних технологій, організація серійного випуску пристрій та систем на їх основі» на 2008-2011 роки», номер держреєстрації 0108U004820.

Учений секретар
Інституту монокристалів
НАН України, к.ф.-м.н.

Кулик К.М.