



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **88968** (13) **U**
(51) МПК (2014.01)
C01B 17/20 (2006.01)
C01B 19/00
C01G 11/00
C30B 7/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: **u 2013 11902**
(22) Дата подання заявки: **09.10.2013**
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: **10.04.2014**
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: **10.04.2014, Бюл.№ 7**

(72) Винахідник(и):
Капуш Ольга Анатоліївна (UA),
Тріщук Любомир Іванович (UA),
Томашик Зінаїда Федорівна (UA),
Томашик Василь Миколайович (UA),
Мазарчук Ірина Опанасівна (UA),
Будзуляк Сергій Іванович (UA),
Корбутяк Дмитро Васильович (UA),
Демчина Любомир Андрійович (UA),
Курик Андрій Онуфрійович (UA)
(73) Власник(и):
ІНСТИТУТ ФІЗИКИ НАПІВПРОВІДНИКІВ
ІМ. В.Є. ЛАШКАРЬОВА НАЦІОНАЛЬНОЇ
АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ,
пр. Науки, 41, м. Київ-28, 03680 (UA)

(54) СПОСІБ СИНТЕЗУ ВІБРАЦІЙНОСТІЙКИХ НАНОКРИСТАЛІВ КАДМІЙ ТЕЛУРИДУ В ТВЕРДОТІЛЬНІЙ МАТРИЦІ

(57) Реферат:

Спосіб синтезу нанокристалів кадмій телуриду в твердотільній матриці включає колоїдний синтез стабілізованих тіогліколевою кислотою нанокристалів CdTe шляхом взаємодії прекурсорів в деіонізованій воді, полімеризацію матриці із синхронним інкорпоруванням в матрицю утворених нанокристалів, нанесення полімеру із інкорпорованими нанокристалом на підкладку та висушування утвореної плівки за відсутності освітлення. Як полімер використовують желатин.

UA 88968 U

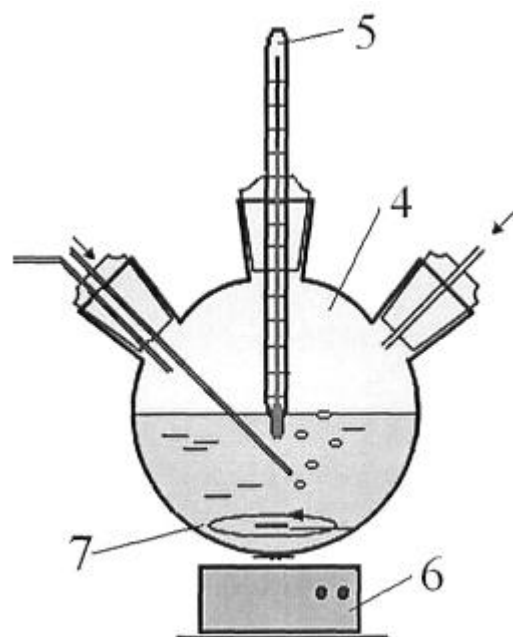


Fig. 2

Корисна модель належить до технології функціональних наноматеріалів, а саме до хімічної технології отримання низькорозмірних високолюмінесцентних напівпровідникових структур, зокрема нанокристалів (НК) кадмій телуриду, а також адагуляційних структур на їх основі, і може бути використана для створення малоінерційних ефективних оптоелектронних приладів

для наноелектроніки. Широке застосування напівпровідникових матеріалів в сучасних нанотехнологіях на даний час вимагає зокрема оптимізації існуючих та розробки нових науково обґрунтованих методик отримання тонких плівок на основі сполук типу $A^{II}B^{VI}$, придатних для використання як робочого матеріалу світловипромінюючих пристроїв.

На даний час в багатьох країнах світу, зокрема США, Росії, Німеччині, Китаї, інтенсивно проводяться дослідження в галузі розробки нових джерел випромінювання, в тому числі і світлодіодів на основі напівпровідникових нанорозмірних структур, зокрема НК CdTe, в яких завдяки їх унікальним властивостям можна змінювати довжину хвилі випромінювання шляхом варіації розмірів частинок без зміни їх хімічного складу. Таким чином, розробка хімічних методів синтезу напівпровідникових НК із їх подальшою інкорпорацією в полімерні плівки, а також дослідження їх властивостей з метою створення різноманітних світловипромінюючих приладів нового покоління є одним із важливих напрямків сучасної нанофізики і наноелектроніки. За літературними даними найбільш простими і доступними методами отримання НК CdTe є рідкофазні методи синтезу, зокрема - отримання у зворотних міцелах та колоїдний синтез. Вони відкривають широкі можливості для одержання та вивчення властивостей низькорозмірних систем на основі кадмій телуриду. Змінюючи умови синтезу, можна впливати не тільки на розміри нанокристалів, але і на їх форму та структуру. Для цього необхідно вивчити чинники, які визначають розміри, структуру та форму НК CdTe в ході їх колоїдного синтезу.

Колоїдні розчини напівпровідникових НК володіють рядом практично важливих властивостей (хороша кристалічність, вузькі смуги фотолюмінесценції (ФЛ), значні Стоксові зсуви, високий квантовий вихід ФЛ, фотостабільність, низький рівень токсичності). Проте їх широке застосування як робочих елементів різноманітних приладів неможливе через те, що вони знаходяться у рідкофазному стані. Тому зараз досить активно розвиваються методи впровадження НК напівпровідників у тверду матрицю чи одержання компактних шарів, які можна використовувати при виготовленні робочих елементів різноманітних приладів. Для цього використовуються такі методи, як техніка пошарового нанесення, технологія Ленгмюра-Блоджетт, контрольована електричним полем мультишарова адсорбція, синтез у вільно самоорганізованих плівках, полімерах, скляних матрицях.

В патенті (аналог) [1] запропоновано хімічний метод створення нанокристалів цинк селеніду в одно- або багатшаровій полімерній діелектричній матриці, що виготовлена з поліпеніленвінілену (PPVs) (патент США № 6501091). Проте для практичного використання більш ефективними є нанокристали кадмій телуриду, які поміщені в плівку полімерної матриці.

Найбільш близьким до способу, що заявляється, (прототип) є патент України на корисну модель [2], в якому нанокристали кадмій телуриду, стабілізовані тіогліколевою кислотою (ТГК), поміщені в плівку полімерної матриці, що виготовлена з неспряженого поліелектроліту полідіаладіаміномодіум хлорид (ПДДА). Для виготовлення шарів плівок ПДДА з НК CdTe використовували скляну прозору для видимого світла підкладку, колоїдний розчин НК CdTe та 2 % розчин ПДДА при pH = 6.4. Виготовлення плівок ПДДА з НК CdTe проводилось шляхом послідовного занурення в розчин ПДДА скляної підкладки (на 5 хв.), промивки в деіонізованій воді (3 хв.) і витримування в синтезованому колоїдному розчині НК (10 хв.) із подальшою промивкою в деіонізованій воді (3 хв.) та висушування. Такий спосіб дозволяє виготовляти НК кадмій телуриду задовільної якості в плівці полімерної матриці. Проте НК CdTe мають погану адгезію до підкладки, яка не має заряду, що обумовлює необхідність проведення додаткової підготовки підкладки (травлення і т. п.), що в свою чергу призводить до ускладнення та збільшення вартості процесу отримання таких плівок та зумовлює певні труднощі при експлуатації приладів, виготовлених на їх основі, зокрема є недостатньою їх вібраційна стійкість.

Задачею корисної моделі є створення методики отримання високолюмінесцентних стабільних адагуляційних структур на основі НК CdTe, що мають більшу, ніж в прототипі адгезію до підкладки, а значить кращу вібраційну стійкість і кращі експлуатаційні характеристики.

Поставлена задача вирішується завдяки тому, що колоїдний синтез стабілізованих тіогліколевою кислотою НК CdTe проводять шляхом взаємодії прекурсорів в деіонізованій воді, після чого проводять полімеризацію матриці із синхронним інкорпоруванням в матрицю утворених НК, наносять полімер із інкорпорованими нанокристалами на підкладку та висушують утворену плівку за відсутності освітлення, а як полімер використовують желатин.

Наші дослідження показали, що використання желатину як твердотільної полімерної матриці дозволяє отримувати тонкі плівки на основі НК кадмій телуриду, що характеризуються достатньо великою адгезійною здатністю до матеріалу підкладки. Це може бути наслідком зміни характеру адсорбції стабілізатора на поверхні НК і, як результат, зміни заряду частинок кадмій телуриду. В прототипі молекули ТГК адсорбуються на поверхні НК за механізмом мономолекулярної адсорбції, а частинки типу НК CdTe/ТГК мають від'ємний заряд і мають погану адгезію до підкладки, яка не має заряду. Желатин характеризується здатністю нашаровуватися на поверхні адсорбенту (полімолекулярна адсорбція) і, таким чином, концентрація желатину в адсорбційному шарі може збільшуватися до 30 %. Така зміна вмісту желатину відповідно до діаграми стану системи желатин - вода призводить до утворення гелю, який обволікає НК. Адсорбційний шар желатину впливає на процеси масопереносу та зміни градієнтів концентрацій компонентів системи. Крім цього завдяки високій поверхнево-активній властивості желатину при його адсорбції знижується міжфазний (поверхневий) натяг, що призводить до загальної ліофілізації системи і досягається достатня, значно вища, ніж в прототипі, адгезія з підкладкою. Цим забезпечується необхідна при практичному застосуванні вібраційна стійкість приладів, виготовлених на основі нанокристалів CdTe. Ми використовували підкладку з позитивним зарядом і встановили, що адгезія желатину до такої підкладки ще більш зростає. Желатин практично не змінює структуру і оптичні властивості НК у видимій області, що є також надзвичайно важливим для практичного застосування.

За відсутності стабілізаторів колоїдні розчини напівпровідникових НК, як правило, можуть бути отримані в концентраціях не більше, як 0,1-0,2 %. При збільшенні концентрації таких систем шляхом випарювання чи ультрафільтрації вони миттєво коагулюють. Для отримання агрегативно та седиментаційно стійких дисперсій кадмій телуриду використовують процес пасивування поверхні частинок дисперсної фази стабілізатором -тіогліколевою кислотою. Проте при недостатці стабілізуючого покриття на поверхні напівпровідникової частинки може відбуватися зміщення носіїв заряду до пасток, що викликає люмінесценцію при більшій довжині хвилі. Внаслідок недостатньої стабілізації поверхні НК відбувається швидка агрегація частинок і, як наслідок, втрата седиментаційної стійкості системи, що зумовлює гасіння ФЛ. Тому в ході колоїдного синтезу зазвичай використовується надлишок стабілізатора, що в свою чергу призводить до того, що окрім нанокристалічного кадмій телуриду після закінчення синтезу в отриманому колоїдному розчині залишається надлишок стабілізатора, а також залежно від співвідношення прекурсорів позитивно та негативно заряджені іони різного типу. Зважаючи на те, що НК CdTe, синтезовані з використанням як полімеру ПДДА за допомогою методики, описаної в прототипі, характеризуються наявністю на їх поверхні негативного заряду, присутність в системі заряджених іонів може призводити до їх взаємодії з НК CdTe, що, в свою чергу, може спричиняти зміну оптичних властивостей системи, зокрема зменшення інтенсивності та квантового виходу ФЛ. Наші дослідження показали, що діелектрична полімерна плівка желатину не призводить до суттєвого зменшення інтенсивності ФЛ інкорпорованих в неї НК CdTe. Варто також відзначити, що модифікація НК CdTe желатином дозволяє отримати зразки, які характеризуються меншим рівнем токсичності та значно кращою стабільністю в часі. При цьому під час утворення плівок CdTe/желатин разом із НК CdTe до складу плівки переходить певна і лише та кількість молекул ТГК, які ковалентно зв'язані із поверхнею нанокристалів. Це єдиний спосіб практично 100 %-го відділення НК від надлишкових молекул стабілізатора та електролітів, присутніх у розчині.

Таким чином, наявність та структура полімерної матриці відіграє важливу роль в ході формування адагуляційних структур на основі НК CdTe.

Контроль оптичних властивостей синтезованих запропонованим нами способом НК CdTe та плівок CdTe/желатин проводили за допомогою дослідження спектрів оптичного поглинання і фотолюмінесценції. Збудження ФЛ здійснювалося He-Cd лазером з довжиною хвилі 325,0 нм і потужністю 10 мВт. Спектри ФЛ реєструвалися за допомогою автоматизованої установки на основі спектрометра МДР-23, оснащеного неохолоджуванним фотопомножувачем ФЭУ-100. Дослідження проводили у кварцевих та полістирольних кюветах, використовуючи для порівняння дисперсійне середовище (деіонізовану воду) та плівки матриці (желатину) без інкорпорованих частинок.

На Фіг. 1 представлено спектри ФЛ адагуляційних структур: 1 - спектр ФЛ нанокристалів CdTe, стабілізованих тіогліколевою кислотою; 2 - спектр ФЛ нанокристалів CdTe, впроваджених в полімерну плівку желатину; 3 - спектр ФЛ желатину. Аналізуючи спектр фотолюмінесценції НК CdTe, стабілізованих ТГК (Фіг. 1, крива 1), можна зробити висновок про можливість проходження в системі процесів агрегації і доутворення чи навпаки - зменшення розмірів НК в результаті переходу мономерів Cd-Te в розчин, про що свідчить поява нового максимуму в

довгохвильовій частині спектра, яка теоретично описується положеннями класичної теорії нуклеації. Трансфер НК CdTe з водної фази у полімерну матрицю желатину призводить до зміни коефіцієнта полідисперсності системи, тобто спостерігається чіткий бімодальний розподіл частинок за розмірами з визначеним співвідношенням крупної і дрібної фракцій, що є найбільш термодинамічно сприятливим для досягнення щільної упаковки частинок твердої фази в одиниці об'єму (Фіг. 1, крива 2). При цьому желатин ефективно капсулює вільні атоми на поверхні основного металоїда і, як наслідок, за рахунок скорочення кількості безвипромінювальних центрів збільшується швидкість рекомбінації. Отримані таким чином адагуляційні структури на основі НК CdTe в желатиновій матриці є стабільними в часі і не змінюють своїх характеристик при повторних дослідженнях після зберігання при кімнатній температурі протягом кількох місяців.

Приклад конкретного виконання

Синтез нанокристалів CdTe проводили в реакторі (Фіг. 2), який складався із тригорлої колби об'ємом 500 мл (4), оснащеної перегородками і клапанами, термометра (5), та електромагнітної мішалки (6) і (7). Для синтезу використовували водний розчин кадмій йодиду CdI_2 та електрохімічно отриманий телуководень H_2Te , а необхідний рівень pH реакційної суміші підтримували за допомогою розчину NaOH. В ході синтезу НК CdTe стабілізатором застосовували тіогліколеву кислоту $S(CH_2CO_2H)_2$ (99 %). Всі хімічні реактиви марки "х.ч." використовували без додаткового очищення, а для приготування розчинів брали деіонізовану воду з питомим опором 2,5 МОм.

Процес інкорпорації НК CdTe в полімерні плівки желатину проводили за допомогою методики швидкої десольватації. Для цього готували 10 мл 5 %-го водного розчину желатину у колоїдному розчині НК CdTe, стабілізованих ТКГ при $T = 50^\circ C$ та $pH = 10$. Далі суміш охолоджували до кімнатної температури і проводили полімеризацію желатину шляхом додавання 10 мл ацетону та висушування. Одержану в результаті швидкої полімеризації при інтенсивному перемішуванні пружну однорідну субстанцію яскраво-оранжевого кольору наносили на скляну підкладку та висушували в темряві.

В результаті полімеризації желатинової матриці та її взаємодії із НК CdTe зразок набував темно-зеленого забарвлення.

Таким чином, експериментально встановлено, що при використанні желатину як твердотільної полімерної матриці нанорозмірних композитних кристалів CdTe можна отримати стабільні протягом тривалого часу нанорозмірні композити заданої форми, які володіють кращою ніж в прототипі адгезією до скляної підкладки, і тому є більш вібростійкими з достатньо високими експлуатаційними параметрами.

Одержані результати можуть знайти практичне застосування при розробці нових композиційних матеріалів на основі кадмій телуриду, а також при створенні малоінерційних ефективних оптоелектронних приладів для наноелектроніки та при виготовленні люмінофорів, оптичних і люмінесцентних біологічних сенсорів.

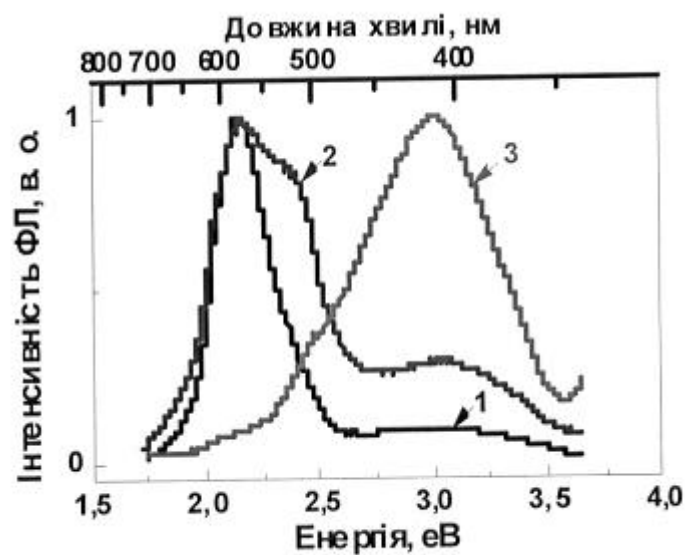
ДЖЕРЕЛА ІНФОРМАЦІЇ:

1. Mouni G. Bawendi, Jason Heine, Klavs F. Jensen, Jeffrey N. Miller, Ronald L. Moon. Massachusetts Institute of Technology, Hewlett-Packard Company (USA). Патент USA № 6501091.

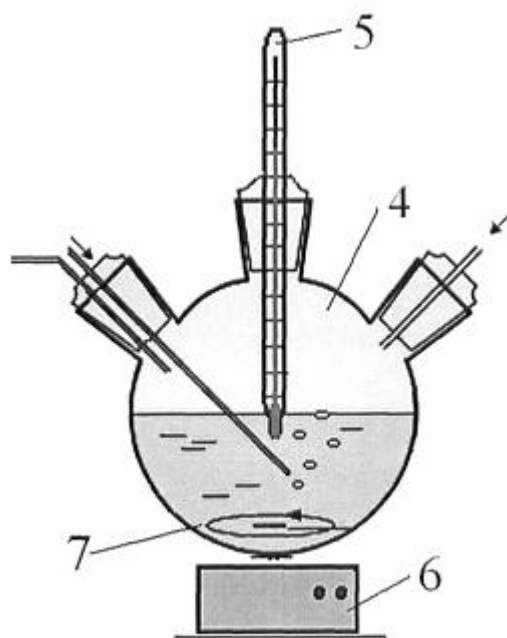
2. Калитчук С.М., Корбутяк Д.В., Демчина Л.А., Купчак І.М., Щербак Л.П. Світловипромінюючий пристрій на основі квантових точок телуриду кадмію // Патент України на винахід № 42339. - Бюлетень № 12 "Промислова власність". - 25.06.2009 р.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб синтезу нанокристалів кадмій телуриду в твердотільній матриці, який включає колоїдний синтез стабілізованих тіогліколевою кислотою нанокристалів CdTe шляхом взаємодії прекурсорів в деіонізованій воді, полімеризацію матриці із синхронним інкорпоруванням в матрицю утворених нанокристалів, нанесення полімеру із інкорпорованими нанокристалами на підкладку та висушування утвореної плівки за відсутності освітлення, який **відрізняється** тим, що як полімер використовують желатин.



Фіг. 1



Фіг. 2

Комп'ютерна верстка О. Рябко

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601