

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ОБРАЗЦОВ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdZnS/ZnS И CdZnS/ZnS (ГТ) С ДЛИНОЙ ВОЛНЫ 390 НМ В РЕЖИМЕ КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Х. Х. Маджма, Е. П. Шешин

Московский физико-технический институт (государственный университет),
141700, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский пер., 9

Статья поступила в редакцию 15 июля 2019 г.

Аннотация. Цель исследования - сделать сравнительный анализ квантовых точек схожей структуры: CdZnS/ZnS и CdZnS/ZnS (ГТ), излучающий на длине волны 390нм, в качестве катодолуминофора. Их отличие заключается в кремнийорганическом модификаторе. в результате исследования данные показывают,о время жизни КТ всё ещё недостаточно. и использование кремнийорганических модификаторов позволяет увеличить время жизни КТ, что потенциально может быть использовано в дальнейшем при создании более перспективных образцов.

Ключевые слова: ультрафиолет, источники света, квантовые точки, катодолуминесценция, автоэмиссия, CdZnS/ZnS.

Abstract. The purpose of the research is to make a comparative analysis of quantum dots of a similar structure: CdZnS / ZnS and CdZnS / ZnS (GT), emitting at a wavelength 390nm, as a cathode luminophore. Their difference lies in the silicone modifier. As a result of the study, data show that the lifetime of the quantum dot is still insufficient, and the use of silicone modifiers allows increasing the lifetime of the quantum dot, which can potentially be used in the future when creating more promising samples.

Keywords: ultraviolet, light sources, quantum dots, cathode luminescence, autoemission, CdZnS / ZnS.

Введение

Проблема разработки эффективных полевых источников света требует поиска новых, более эффективных люминофоров.

До середины 1980-х годов были известны два основных класса люминофоров: неорганические люминофоры или кристаллические люминофоры, люминесценция которых определяется особенностями строения их кристаллической решетки, и органические люминофоры; их люминесценция определяется строением отдельных молекул. За последние двадцать лет был разработан новый класс люминофоров – люминофоры на основе квантовых точек (QDs). Спектры поглощения и излучения QDs определяются не только структурой кристаллической решетки, но и размерами кристалла [1,3]. Из-за особенностей энергетической структуры квантовых точек и их специфических оптических свойств (в частности, малых Стоксовых сдвигов).

Квантовые точки предлагают широкие возможности для изготовления люминофоров со спектрами перестройки [5].

Нанокристаллические квантовые точки

Квантовая точка характеризуется дискретным квазиатомным состоянием, и его запрещенной энергетической зоной $E_g(\text{QD})$ [3].

$$E_g(\text{QD}) = E_{g0} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2 m_{eh}}, \quad m_{eh} = \frac{m_e m_h}{m_h + m_e},$$

где m_e - эффективная масса электрона m_h - эффективная масса отверстия, а R - радиус нанокристалла. Один нанокристалл излучает фотоны с энергией равной $E_g(\text{QD})$. Индивидуальный полупроводниковый нанокристалл обладает единичным узким пиком излучения, широкие спектры кластеров QD возникают за счет рассеивания размеров нанокристаллов.

Квантовые точки – основная информация

Одним из возможных направлений создания УФ-катодолюминофоров с заданным спектром является применение квантовых точек (КТ). Спектр КТ – полупроводниковых нанокристаллов – зависит от размеров нанокристалла, причём спектр отдельно взятого нанокристалла представляет собой единственную очень узкую линию [2]. Таким образом, принципиально

возможно создание люминофора, излучающего одну спектральную линию шириной 1–2 нм. Проверено экспериментально (для КТ в диапазоне излучения 470–680 нм), что многооболочечные КТ могут служить и катодлюминофорами, эффективно возбуждаясь электронами и демонстрируя яркость свечения, сопоставимую с классическими катодлюминофорами той же спектральной области [3], то есть КПД их ~10–20% даже при квантовом выходе, далёком от 100%.

Основными требованиями, предъявляемыми к полупроводниковым материалам, на основе которых синтезируются квантовые точки следующие:

1. Прямозонный характер зонного спектра – обеспечивает эффективную люминесценцию,
2. Малая эффективная масса носителей заряда - проявление квантово-размерных эффектов в достаточно широком диапазоне размеров (конечно по меркам нанокристаллов).

Кроме состава и размера серьезное влияние на свойства квантовых точек будет оказывать их форма:

- *Сферические* - большая часть квантовых точек. На настоящий момент имеют наибольшее практической применение. Наиболее просты в изготовлении.
- *Эллипсоидальные* - нанокристаллы, вытянутые вдоль одного направления.
- *Нанокристаллы со сложной геометрией*. Может быть синтезировано достаточное разнообразие форм - кубические, звездочки и др., а также разветвленных структур [6].

Особый интерес представляют фотолюминесцирующие квантовые точки, в которых поглощение фотона рождает электрон-дырочные пары, а рекомбинация электронов и дырок вызывает флуоресценцию. Такие квантовые точки обладают узким и симметричным пиком флуоресценции, положение которого определяется их размером. Так, в зависимости от размера и состава, КТ могут иметь флуоресценцию в УФ, видимой или ИК- области спектра.

Ввиду вышеперечисленных причин, было принято решение сделать сравнительный анализ квантовых точек схожей структуры: CdZnS/ZnS и CdZnS/ZnS (ГТ), излучающий на длине волны 390нм, в качестве катодолноминофора. Их отличие заключается в кремнийорганическом модификаторе, который увеличивает время жизни [4].

Постановка эксперимента

Были приобретены образцы квантовых точек CdZnS/ZnS и CdZnS/ZnS (ГТ) в коллоидном растворе толуола, которые были нанесены на стекло с проводящей плёнкой ITO методом осаждения, после чего была произведена сушка образцов при температуре 80°C на протяжении 4 часов. По одному из образцов каждого вида были отданы на РЭМ-исследование с целью оценки однородности нанесения (Рис. 1).

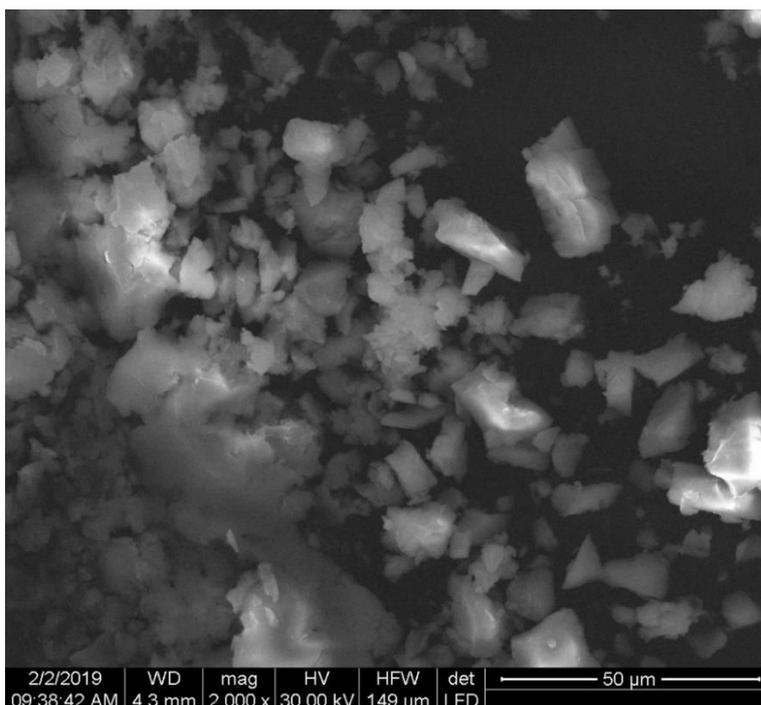


Рис.1. РЭМ-изображение образцов нанесённых квантовых точек CdZnS/ZnS (ГТ).

Далее образцы были смонтированы на вакуумный фланец и помещены в вакуумную камеру (Рис. 2), где при давлении остаточных газов $\sim 10^{-6}$ Торр проводились исследования. При напряжении в 6.7 кВ была зарегистрирована

активация обоих образцов под действием автоэмиссионного тока. Анодный ток каждого образца при этом составил порядка 1 мкА.

Излучение CdZnS/ZnS оказалось крайне слабым и не поддавалось регистрации имеющимся в наличии спектрометром. Излучение CdZnS/ZnS (ГТ) оказалось достаточно слабым для регистрации имеющимся в наличии спектрометром, но было хорошо наблюдаемо при переотражении от стенок вакуумной камеры. Данный эксперимент производился на протяжении 15 минут для CdZnS/ZnS (ГТ), после чего произошло резкое падение интенсивности излучения, наблюдаемого через переотражение от стенок камеры, причём при отключении источника тока и его последующем включении активация квантовых точек не была замечена, не смотря на наличие анодного тока. Для CdZnS/ZnS время до резкого падения интенсивности (полное отсутствие видимого свечения) прошло менее минуты. При повторе данного эксперимента с аналогичным образцом эффект повторился. Вышеперечисленные обстоятельства могут являться формальным критерием деградации квантовых точек.

Для аналогичных образца была попытка повышения анодного тока до 100 мкА. Это было достигнуто повышением напряжения до 15 кВ. Таким образом была повышена не только интенсивность пучка электронов, но и энергия электронов, но интенсивность излучения осталась низкой для обоих образцов, и качественного изменения характеристик образцов по излучению не было обнаружено, что может говорить о недостаточной концентрации квантовых точек на образце и насыщении имеющихся ещё на достаточно малых токах .

Таким образом, исследуемые образцы квантовых точек показывают малое время жизни и низкую интенсивность излучения, всвязи с чем их дальнейшее исследование не является целесообразным. Но, по результатам экспериментов, кремнийорганические модификаторы значительно повысили время жизни образцов и увеличили их светимость. Это может быть вызвано увеличением толщины оболочки КТ, тем самым увеличивая их стойкость к бомбардировке электронами.



Рис.2. Образец CdZnS/ZnS (ГТ) перед установкой в вакуумную камеру [5]

Вывод

Несмотря на очевидную перспективность квантовых точек как катодолюминофоров, полученные в результате исследования данные показывают, что время жизни КТ всё ещё недостаточно. Также, согласно экспериментальным данным, использование кремнийорганических модификаторов позволяет увеличить время жизни КТ, что потенциально может быть использовано в дальнейшем при создании более перспективных образцов. Также, мы предполагаем, что малое время жизни вызвано малым количеством оболочек квантовых точек, а низкая интенсивность излучения вызвана малой концентрацией квантовых точек в растворе, ввиду чего при нанесении количество точек на образце оказалось недостаточным, что и вызвало низкую интенсивность свечения.

Литература

1. Левшин В.Л. и др. Исследование катодолюминесценции цинксulfидных и некоторых других люминофоров // Труды Физического института им. П.Н. Лебедева. 1963. Вып. 23. С. 64–135.
2. Klimov V.I., ed. Nanocrystal Quantum Dots (2nd Ed.). // CRC Press, 2010
3. Ozol D.I. Preliminary study of cathode ray tube phosphors on the basis of nanocrystal quantum dots // 29th International Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC), 2016, Vancouver, BC, 2016, pp. 1-2.
4. Дежуров С. В. и др. Синтез высокостабильных коллоидных квантовых точек CdTeSe/CdS/CdZnS, флуоресцирующих в блик-диапазоне 650-750 нм. // Российские нанотехнологии. 2016. № 5-6. стр. 69-74.
5. Маджма Х. Х. Морфология, катодолюминесценция, анализ и оптические свойства квантовых точек CdS. // МониторингЖ наука и технологию 2018. № 3(36).
6. Xue Bai, Finn Purcell-Milton and Yuri K. Gun'ko. Optical Properties, Synthesis, and Potential Applications of Cu-Based Ternary or Quaternary Anisotropic Quantum Dots, Polytypic Nanocrystals, and Core/Shell Heterostructures // Nanomaterials 2019, No. 9, P. 85; doi:[10.3390/nano9010085](https://doi.org/10.3390/nano9010085).

Для цитирования:

Х. Х. Маджма, Е. П. Шешин. Сравнительный анализ образцов квантовых точек CdZnS/ZnS и CdZnS/ZnS (ГТ) с длиной волны 390 нм в режиме катодолюминесценции. Журнал радиоэлектроники [электронный журнал]. 2019. № 9. Режим доступа: <http://jre.cplire.ru/jre/sep19/4/text.pdf>
DOI 10.30898/1684-1719.2019.9.4