

# ОПТИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 661.143+544.22

## ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ЧАСТИЦ ZnS:Cu, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ШУНГИТОВЫМ НАНОУГЛЕРОДОМ

© 2017 г. М. М. Сычев<sup>\*\*\*</sup>, доктор техн. наук; С. В. Мякин<sup>\*</sup>, канд. хим. наук;  
К. А. Огурцов<sup>\*</sup>, канд. техн. наук; Н. Н. Рожкова<sup>\*\*\*</sup>, доктор хим. наук;  
Е. С. Васина<sup>\*</sup>, аспирант; П. В. Матвейчикова<sup>\*\*\*</sup>, студент;  
В. В. Беляев<sup>\*\*\*\*, \*\*\*\*\*</sup>, доктор техн. наук

<sup>\*</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург

<sup>\*\*</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, Санкт-Петербург

<sup>\*\*\*</sup>Институт геологии Карельского научного центра Российской академии наук, Петрозаводск

<sup>\*\*\*\*</sup>Московский государственный областной университет, Москва

<sup>\*\*\*\*\*</sup>Российский университет дружбы народов, Москва

E-mail: ogurtsov\_ka@yahoo.com

Проведено исследование люминесцентных свойств промышленного люминофора ZnS:Cu, модифицированного наночастицами шунгитового углерода. Показано, что даже небольшие количества модифицирующей добавки приводят к существенному потемнению поверхности люминофора и снижению коэффициента отражения на длине волны 490 нм. Наблюдается ряд конкурирующих процессов: снижение яркости электролюминесценции за счет поглощения части излученного света и увеличение яркости, вероятно, за счет эффекта концентрации электрического поля на частицах люминофора. Кроме изменения яркости такое модифицирование вызывает и изменения спектров электролюминесценции. Таким образом, модифицирование наночастицами шунгитового углерода перспективно с точки зрения направленного регулирования характеристик промышленных люминофоров, а оптимизация условий модифицирования позволит получить яркости свечения, превышающие таковые у немодифицированных образцов.

**Ключевые слова:** сульфид цинка, люминофор, наночастицы шунгитового углерода, яркость, спектр люминесценции.

Коды OCIS: 160.2540, 160.2100, 160.6000

Поступила в редакцию 25.07.2016

### Введение

Люминофоры на основе соединений  $A^{II}B^{VI}$  широко используются в составе различных электронных устройств – дисплеев, электролюминесцентных панелей и др. [1]. Одним из важнейших условий длительного и эффективного использования данных материалов является возможность регулирования спектра, яркости и стабильности их излучения за счет специаль-

ного легирования и модифицирования в дополнение к введению традиционно применяемых активаторов и добавок. В серии ранее выполненных авторами настоящей статьи исследований [1–4] было показано, что спектрально-яркостные характеристики электролюминофоров на основе ZnS в значительной степени зависят от функционального состава их поверхности, т.е. присутствия на ней центров Бренстеда и Льюиса с определенными химическим составом

и донорно-акцепторными (кислотно-основными) свойствами. Эти центры участвуют в формировании центров свечения и способствуют активации или подавлению люминесцентных электронных переходов. Кроме того, была продемонстрирована возможность направленной функционализации поверхности люминофоров различными физико-химическими методами, обеспечивающими значительное повышение яркости их свечения [1–3].

В продолжение этих исследований в данной работе поверхностный слой промышленного электролюминофора состава ZnS:Cu модифицировался осаждением на его поверхность наночастиц (НЧ) шунгитового углерода (ШУ), обладающих высокой активностью и способных изменять донорно-акцепторные характеристики и электронную структуру поверхностного слоя материала даже при введении их в микроколичествах [5]. Кроме того, ожидалось, что модифицирование поверхности проводящими частицами будет способствовать росту яркости электролюминесценции за счет эффекта концентрации электрического поля на частичках люминофора [6].

Наночастицы ШУ характеризуются многоуровневой фрактальной структурой, образованной в результате последовательной агрегации графеновых фрагментов порядка 1 нм. Турбо-стратные стопки размером 1,5×2,5 нм графенов и глобулярная композиция стопок со средним линейным размером порядка 6 нм определяют вторичные и третичные уровни структуры. Агрегаты глобул размером в десятки нанометров завершают структуру. Микроскопическое представление структурной организации наночуглерода шунгитов согласуется с теоретическими выводами, полученными с использованием квантово-химического моделирования [7]. Наноструктурные элементы ШУ активно взаимодействуют с водой с образованием устойчивых водных дисперсий, имеющих нелинейно-оптические свойства [8]. Изменение условий конденсации дисперсий и концентрации в них НЧ, а также замена воды на менее полярные растворители, позволяют варьировать морфологию и размеры нанокластеров ШУ.

### Экспериментальная часть

В работе использовался промышленный электролюминофор состава ZnS:Cu (Э-455, ЗАО НПФ “Люминофор”, Ставрополь). Люминофор моди-

фицировался осаждением на его поверхность НЧ ШУ. Углеродные НЧ осаждались из водных дисперсий концентрацией 0,06 и 0,1 мг/л, полученных согласно методике, описанной в работе [5]. Соотношение между количеством осаждаемого ШУ и исходного люминофора варьировалось в диапазоне от 0,79 до 1,25 мг/г. Размер кластеров ШУ в дисперсии по данным динамического светорассеяния составлял  $54 \pm 25$  нм.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) регистрировались на дисперсионном рамановском спектрометре *Nicolet Almega XR (Thermo Scientific)* на длине волны излучения 532 нм при ширине спектрального окна от 100 до  $3500 \text{ см}^{-1}$  с последующей обработкой полученных спектров с использованием программного обеспечения *Omnis*. Участок порядка 1 мкм для спектральных исследований выбирался с помощью оптического микроскопа *VX51*, встроенного в комплекс спектрометра. Спектры диффузного отражения получены с использованием спектрофотометра *СФ-56* (ЛЮМО, Санкт-Петербург) с приставкой диффузного отражения ПДО-6.

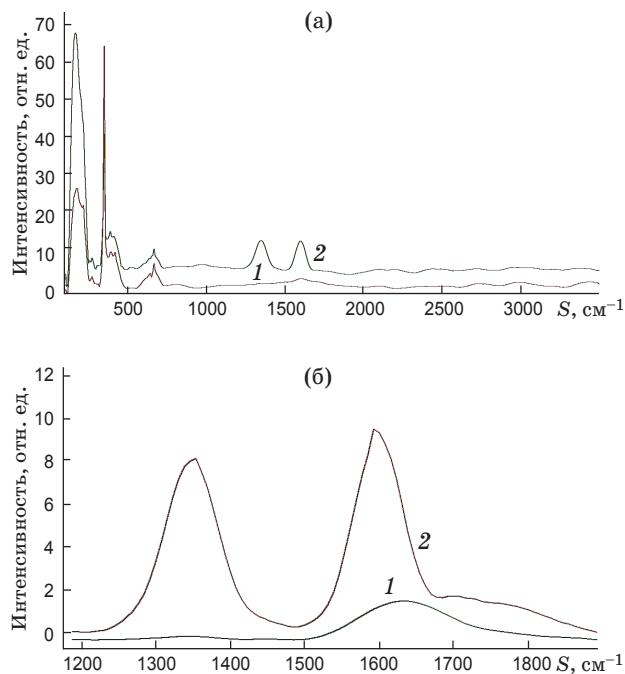
Функциональный состав поверхности модифицированных люминофоров и осаждаемых на их поверхность НЧ ШУ изучались методом адсорбции кислотно-основных индикаторов согласно методике, подробно описанной в работах [2, 3]. Содержание соответствующих центров адсорбции определялось по изменению оптической плотности стандартных растворов индикаторов.

Для измерений яркости и спектра электролюминесценции люминофоров изготавливались источники света, состоящие из стекла с прозрачным электропроводящим слоем, слоя люминофора в полимерном связующем, защитного диэлектрического слоя и непрозрачного электрода [9]. Источники света подключались к низкочастотному генератору сигналов ГЗ-123 с регулируемой частотой и напряжением. Яркость электролюминесценции измерялась радиометром *IL1700* в режиме 190 В, 400 Гц; спектры электролюминесценции записывались спектрофлуориметром *AvaSpec-3648* при комнатной температуре.

### Результаты и их обсуждение

В результате модифицирования люминофора произошло закрепление НЧ ШУ на его поверхности. Сравнение обзорных спектров КР порошков ZnS:Cu исходного и модифицированного НЧ ШУ (рис. 1а) показало, что обработка

дисперсией НЧ ШУ не сказывается на характеристических максимумах ZnS в области волновых чисел  $100\text{--}700\text{ см}^{-1}$ , однако приводит к значительным изменениям спектров в области характеристических частот углерода, а именно, при волновых числах в областях  $1330\text{ см}^{-1}$  ( $D$ -полоса) и  $1580\text{ см}^{-1}$  ( $G$ -полоса). В этом диапазоне максимумы на спектре исходного порошка ZnS:Cu отсутствуют (таблица, рис. 1). Более детально этот спектральный диапазон представлен на рис. 1б в сравнении со спектром водной дисперсии НЧ ШУ, который ранее был проанализирован в работе [10]. Для НЧ ШУ характерными являются положения  $D$ - и  $G$ -полос на  $1340$  и  $1637\text{ см}^{-1}$  соответственно. В спектре КР дисперсии есть запрещенная в регулярном графене  $D$ -полоса, но отсутствует разрешенная в регулярном графене  $2D$ -полоса в области обертона  $G$ -колебаний, что связано с графеновыми



**Рис. 1.** Обзорные спектры КР исходного (1) и модифицированного НЧ ШУ (2) в количестве  $0,79\text{ мг/г}$  (2) порошков ZnS:Cu (а); спектры КР НЧ ШУ в водной дисперсии (1) и порошка ZnS:Cu, модифицированного НЧ ШУ, в диапазоне частот  $1000\text{--}1900\text{ см}^{-1}$  (2) (б).  $S$  – сдвиг частот КР.

Параметры, определенные из спектров КР исследуемых образцов

Сравниваемые образцы	$D, \text{ см}^{-1}$	$G, \text{ см}^{-1}$	$I_D$	$I_G$	$\Delta\nu_D, \text{ см}^{-1}$	$\Delta\nu_G, \text{ см}^{-1}$	$I_D/I_G$
Дисперсия ШУ [11]	1340	1637	0,31	0,75	170	162	0,41
ZnS + НЧ ШУ	1346	1599	7,7	8,9	81	73	0,86

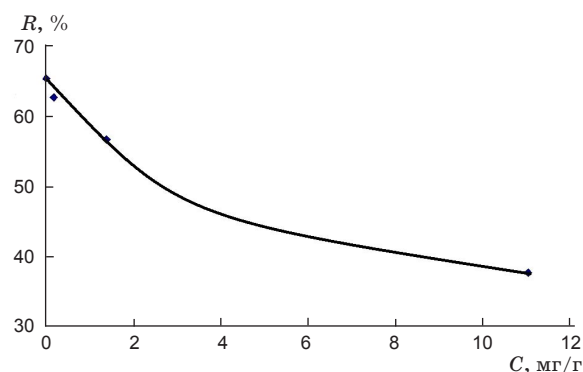
Примечание.  $\Delta\nu_D, \Delta\nu_G$  – ширина полос  $D, G$  на полувысоте.

фрагментами – рассеивающими элементами ограниченного размера. Это же подтверждает отношение интенсивностей полос ( $I_D/I_G$ ), характеризующее степень упорядоченности углеродных материалов (таблица).

Наночастицы ШУ на поверхности микронных частиц ZnS:Cu представлены фрагментами, отличающимися толщиной графеновых слоев. Это отражается в параметрах спектров, приведенных в таблице. С ростом толщины растут интенсивности полос  $I_D$  и  $I_G$  и отношение интенсивностей ( $I_D/I_G$ ), одновременно уменьшается значение частоты  $G$ -полосы с  $1637$  до  $1599\text{ см}^{-1}$ . Исходя из наблюдаемых изменений спектров КР, можно говорить о взаимодействии НЧ ШУ с поверхностью частиц ZnS:Cu.

Как следует из спектров диффузного отражения и построенной на их основе зависимости рассеяния от концентрации ШУ на выбранной длине волны  $490\text{ нм}$  (рис. 2), несмотря на небольшие количества модифицирующей добавки, увеличение ее концентрации приводит к существенному потемнению поверхности люминофора и снижению коэффициента отражения на длине волны  $490\text{ нм}$  (соответствует максимуму в спектре свечения люминофора).

Таким образом, в модифицированном материале происходит большее поглощение излученного света, чем в немодифицированном. Поэтому введение до  $1,5\text{ мг}$  ШУ на грамм люминофора приводит к некоторому уменьшению



**Рис. 2.** Зависимость диффузного отражения исследуемых люминофоров на длине волны  $490\text{ нм}$  ( $R$ ) от количества в их составе НЧ ШУ ( $C$ ).

яркости свечения (рис. 3). Однако при дальнейшем увеличении концентрации ШУ до 6 мг/г наблюдается рост яркости электролюминесценции люминофора, затем падение яркости возобновляется.

Полученный результат свидетельствует о наличии конкурирующих процессов: снижение яркости электролюминесценции за счет поглощения части излученного света и увеличение яркости, вероятно, за счет эффекта концентрации электрического поля на частицах люминофора по аналогии с эффектом, наблюдавшимся при использовании углеродных нанотрубок в работе [6].

Однако, в отличие от работы [6], в данном случае модифицирование кроме изменения яркости вызывает и изменения спектров электролюминесценции. На рис. 4а представлен спектр электролюминесценции немодифицированного люминофора. Спектр состоит из двух основных полос, хорошо известных для таких люминофоров [12]. “Зеленая” полоса с максимумом на 490 нм относится к донорно-акцепторным парам ( $\text{Cu}'_{\text{Zn}} \text{Cl}_2$ ). За “синюю” полосу с максимумом на 455 нм отвечают донорно-акцепторные пары,

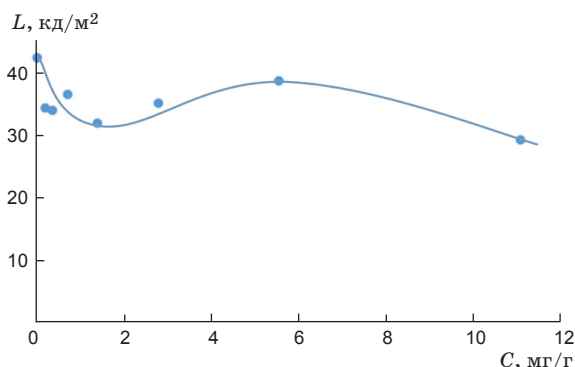


Рис. 3. Зависимость яркости электролюминесценции исследуемых люминофоров ( $L$ ) на длине волны 490 нм от количества в их составе НЧ ШУ ( $C$ ).

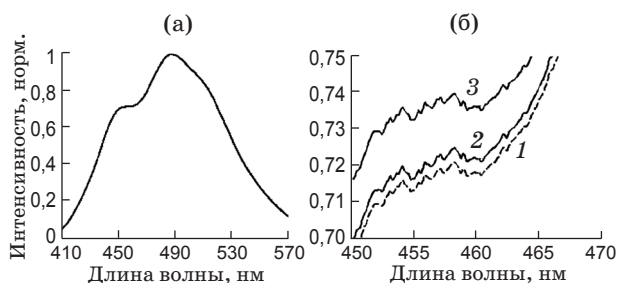


Рис. 4. Спектр электролюминесценции немодифицированного люминофора (а) и фрагменты спектров немодифицированного (1) и после введения НЧ ШУ в количествах 0,79 (2) и 1,25 мг/г (3) люминофоров (б).

представляющие собой ассоциаты иона меди в узле цинка с ионом меди в междоузлии кристаллической решетки  $\text{ZnS}:(\text{Cu}'_{\text{Zn}} \text{Cu}'_i)$ . В результате модифицирования происходит увеличение интенсивности последней полосы относительно первой, что хорошо видно на фрагменте спектра электролюминесценции, представленном на рис. 4б.

В результате модифицирования также происходит существенное изменение свойств поверхности люминофора, в частности, снижение содержания центров с  $pK_a$  (отрицательное значение логарифма константы диссоциации центра) 2,5 и увеличение содержания центров с  $pK_a = 2,1$ . Согласно работе [4], центры с  $pK_a = 2,5$  соответствуют группам  $\text{Cu}_x\text{S}-\text{H}$ , а центры с  $pK_a = 2,1$  характерны поверхности ШУ, поскольку по данным проведенных измерений их содержание на ней составляет около 8 мкмоль/г в сравнении с 0,1 мкмоль/г на поверхности исходного люминофора.

Можно предположить, что в процессе модифицирования дифильный углерод закрепляется на сравнительно более гидрофобных участках поверхности цинксульфидного люминофора – это участки выделения преципитатов фазы  $\text{Cu}_x\text{S}$ . Возможно и специфическое взаимодействие НЧ ШУ с функциональными группами, связанными с данной фазой. В результате за счет экранирования (и, возможно, взаимодействия) снижается содержание функциональных групп с  $pK_a = 2,5$  на поверхности модифицированных образцов и растет содержание групп с  $pK_a = 2,1$ , принадлежащих ШУ. Взаимная корреляция между содержанием ( $Q$ ) указанных типов центров составляет около 0,99 (рис. 5).

Такая интерпретация результатов согласуется с ростом относительной интенсивности по-

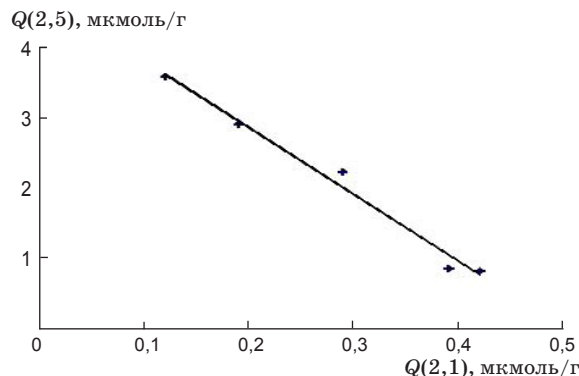


Рис. 5. Взаимосвязь между содержанием центров с  $pK_a = 2,1$  ( $Q(2,1)$ ) и 2,5 ( $Q(2,5)$ ) на поверхности исследуемых образцов люминофора.

## Выводы

лосы с максимумом на 455 нм, за которую ответственны ассоциаты ионов меди в узле цинка с междоузельной медью ( $\text{Cu}'_{\text{Zn}} \text{Cu}_i^*$ ). Образование ассоциатов ( $\text{Cu}'_{\text{Zn}} \text{Cu}_i^*$ ) является одной из стадий формирования кластеров сульфида меди в сульфиде цинка [13], поэтому можно полагать, что количество таких ассоциатов вблизи выделений фазы преципитатов  $\text{Cu}_x\text{S}$  выше. Если допустить, что НЧ ШУ на поверхности ZnS закрепляются на выделениях  $\text{Cu}_x\text{S}$  и способствуют концентрации электрического поля вблизи них, то это объясняет рост относительной интенсивности люминесценции “синих” центров  $\text{Cu}'_{\text{Zn}}\text{-Cu}_i^*$ , которых тоже больше вблизи этих преципитатов, а также рост абсолютной яркости электролюминесценции модифицированных образцов в диапазоне концентраций НЧ ШУ 1,5–6 мг/г.

Полученные данные позволяют сделать вывод о высокой чувствительности электролюминесцентных свойств цинксульфидных материалов к изменению состояния поверхности, что перспективно с точки зрения направленного регулирования характеристик промышленных люминофоров посредством модифицирования их поверхности.

Можно также полагать, что оптимизация условий модифицирования позволит получить яркости свечения, превышающие таковые у немодифицированных образцов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-07-00277 и программы №7 ОХНМ РАН.

\* \* \* \* \*

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Sychov M.M., Mjakin S.V., Nakanishi Y., Korsakov V.G., Vasiljeva I.V., Bakhmetyev V.V., Solovjeva O.V., Komarov E.V.* Study of active surface centers in electroluminescent ZnS:Cu,Cl phosphors // *Appl. Surface Sci.* 2005. V. 244. № 1–4. P. 461–464.
2. *Мякин С.В., Сычев М.М., Васильева И.В., Корсаков В.Г., Масленникова Л.Л., Сычева А.М., Абу-Хасан М.С., Якимова Н.И., Макаров А.В.* Электронно-лучевое модифицирование функциональных материалов. СПб.: ПГУПС, 2006. 104 с.
3. *Mjakin S.V., Sychov M.M., Vasiljeva I.V.* Electron beam modification of solids: Mechanisms, common features and promising applications. Nova Science Publishers, Inc., 2009.
4. *Бакхметьев В.В., Сычев М.М., Корсаков В.Г.* Модель активных кислотно-основных центров на поверхности цинк-сульфидных электролюминофоров // *ЖПХ.* 2010. Т. 83. № 11. С. 1170–1177.
5. *Рожкова Н.Н.* Наноглерод шунгитов. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2011. 100 с.
6. *Jin-Young Kim, Hoonbae Kim, Donggeun Jung, SeGi Yu.* Enhanced electroluminescence performances by controlling the position of carbon nanotubes // *J. Appl. Phys.* 2012. V. 112. P. 104515.
7. *Sheka E.F., Rozhkova N.N.* Shungite as the natural pantry of nanoscale reduced graphene oxide // *Int. J. Smart Nano Mat.* 2014. V. 5. P. 1–16.
8. *Belousova I.M., Videnichev D.A., Kislyakov I.M., Krisko T.K., Rozhkova N.N., Rozhkov S.S.* Comparative studies of optical limiting in fullerene and shungite nanocarbon aqueous dispersions // *Opt. Mater. Exp.* 2015. V. 5. № 1. P. 169–175.
9. *Bakhmet'ev V.V., Sychev M.M., Khavanova L.V., Korsakov V.G., Kuznetsov A.I., Myakin S.V., Vasil'eva I.V.* Optimizing the electrooptic properties of phosphors for electroluminescent panels // *J. Opt. Technol.* 2003. V. 70. № 7. P. 513–515.
10. *Rozhkova N.N., Rozhkov S.P., Goryunov A.S.* Natural graphene-based shungite nanocarbon / *Carbon Nanomaterials Sourcebook*. Ed. by Sattler K.D. Taylor&Francis Pub, 2016. P. 151–174.
11. *Коньков О.И., Михайлина А.А., Приходько А.В., Рожкова Н.Н.* Наноструктурированные мембраны на основе природного углеродного материала // *Оптический журнал.* 2016. Т. 83. № 5. С. 24–28.
12. *Phosphor handbook*. Ed. by Shionoya S., Yen W.M. N.Y.: CRC Press LLC, 2006. P. 268–270.
13. *Милославский А.Г., Сунцов Н.В.* Дефектная структура и центры свечения цинксульфидных люминофоров // *Физика и техника высоких давлений.* 1997. Т. 7. № 2. С. 94–103.