

02

Люминесценция квантовых точек CdS:Ag в матрице полиметилметакрилата

© В.П. Смагин¹, Н.С. Еремина², А.Г. Скачков¹¹ Алтайский государственный университет,
656049 Барнаул, Россия² Томский государственный университет,
643050 Томск, Россия

e-mail: smaginV@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.12.2017 г.

Полупроводниковые квантовые точки (КТ) интенсивно люминесцируют и воспроизводят оптические характеристики. Легирование ионами металлов положительно влияет на их свойства. Внедрение КТ в полимерные матрицы приводит к формированию требуемой морфологии композиций. Проблема синтеза оптически прозрачных полимерных композиций, содержащих КТ группы A^2B^6 , заключается в крайне малой растворимости халькогенидов металлов и большинства их предшественников в мономерах. Для ее решения нами применен коллоидный синтез. КТ CdS были получены методом возникающих реагентов *in situ* в среде метилметакрилата (ММА). Легирование ионами Ag^+ проведено введением в реакционную смесь соли серебра в процессе синтеза КТ CdS. Люминесцирующие полимерные „стекла“ ПММА/CdS:Ag получены радикальной полимеризацией ММА в блоке. Прозрачность композиций при длинах волн > 500 nm достигает 92% (5 nm). Возбуждение люминесценции связано с межзонными переходами электронов в кристаллах CdS. Люминесценция в области 500–600 nm наблюдается при возвращении электронов через систему уровней в запрещенной зоне легированных кристаллов CdS. Положение спектральных полос и их интенсивность зависят от концентрации Ag^+ , размера частиц, длины волны возбуждающего излучения и других факторов. Образование структур Cd(Ag)S/Ag₂S при концентрациях ионов $Ag^+ > 5.0 \cdot 10^{-3}$ mol/L тушит люминесценцию.

DOI: 10.21883/OS.2018.05.45944.292-17

Введение

Наноразмерные кристаллы полупроводников (КТ) применяются для решения важных задач в приборостроении, биологии, экологии, медицине [1–3]. В связи с этим значительные усилия исследователей направлены на разработку методов синтеза КТ, их структур и композиций, характеризующихся набором прогнозируемых оптических характеристик. Одними из наиболее изученных являются КТ халькогенидов металлов. Их синтезируют в виде порошков, пленок, в растворах, вводят в состав различных матриц [4–9]. Размер КТ, как правило, находится в пределах 10 nm. Их агрегаты достигают размера десятков нанометров [7,10,11]. Люминесценцию КТ связывают с излучательной рекомбинацией зарядов на уровнях структурно-примесных дефектов в объеме и на поверхности кристаллов [3–6]. Легирование кристаллов существенно изменяет их оптические свойства. В качестве легирующих элементов применяются медь, марганец, хром, свинец, лантаноиды [1,11–19]. Кроме перечисленных, привлекает внимание серебро и его соли. Так, сульфид серебра относится к узкозонным полупроводникам с шириной запрещенной зоны 0.9–1.1 eV. Его применяют в фотогальванических элементах, фотохимических ячейках, ИК детекторах, в светопреобразующих композициях [20–22]. Легирование КТ полупроводников группы A^2B^6 ионами серебра неизбежно приведет к изменению

энергетической диаграммы полупроводниковых структур и окажет влияние на направление потоков энергии в процессе дезактивации возбужденных состояний.

Важной задачей, которую приходится решать в процессе синтеза, является сохранение устойчивости КТ и связанной с ней стабильности оптических характеристик. Одним из ее решений является внедрение КТ в полимерные матрицы. Этот способ позволяет зафиксировать пространственное положение КТ и сформировать необходимую морфологию композиций [23–25]. Не менее сложная задача заключается в сохранении оптической прозрачности гетерогенных композиций. Одним из перспективных способов решения этой задачи является коллоидный синтез. При его проведении КТ могут быть получены *in situ* в среде мономера, который одновременно является предшественником основы композиций, а также реакционной средой синтеза КТ и их структур и дисперсионной средой образующегося коллоидного раствора [10,26].

Решение обозначенных задач создает предпосылки разработки технологичных полимерных композиций с прогнозируемым набором оптических характеристик для оптоэлектроники, приборостроения, машиностроения.

Исходя из этого цель данной работы заключалась в синтезе и установлении зависимости спектрально-люминесцентных свойств КТ легированного CdS в матрице (поли)метилметакрилата (ПММА) от concentra-

ции ионов Ag^+ , размера частиц, длины волны возбуждающего излучения, а также в определении влияния полимерной матрицы на люминесценцию композиций ПММА/CdS:Ag.

Экспериментальная часть

КТ сульфида кадмия, легированного ионами серебра, были синтезированы в среде метилметакрилата (ММА, Merck) взаимодействием трифторацетатов кадмия и серебра с тиацетамидом (ТАА) при нагревании аналогично [11]. Концентрация трифторацетата кадмия и ТАА во всех растворах была равна 0.010 mol/L. Концентрацию трифторацетата серебра изменяли от нуля до 0.010 mol/L, что соответствует изменению мольных соотношений Cd:Ag от 1:0 до 1:1. Об образовании КТ судили по появлению характерной для CdS желто-зеленой окраски. Опалесценция растворов указывала на их коллоидную природу.

В стеклообразное состояние коллоидные растворы переведены радикальной полимеризацией ММА в блоке аналогично [27]. Для этого в растворы вводили перекись бензоила (ПБ) в количестве 0.10% от массы ММА и нагревали при температуре 60–70°C до вязкого состояния. Вязкими растворами заполняли разборные стеклянные кюветы и продолжали нагревать до перехода композиций в стеклообразное состояние. При малых концентрациях ионов Ag^+ прозрачные „стекла“ имели желто-зеленую окраску сульфида кадмия. При увеличении в реакционной смеси концентрации трифторацетата серебра $> 5.0 \cdot 10^{-3}$ mol/L ее окраска постепенно становилась коричневой. Появление коричневой окраски связано с образованием структур Cd(Ag)S/Ag₂S.

Спектры поглощения композиций зарегистрированы на спектрофотометре Specord UF VIS в диапазоне 250–800 nm относительно воздуха, пластин немодифицированного ПММА и ПММА/CdS сопоставимых толщин. Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции записаны на спектрофлуориметре CM 2203 („Solar“, Республика Беларусь). Возбуждающий свет источника излучения (ксеноновая дуговая лампа высокого давления ДКсШ 150-1М) падал на образец перпендикулярно его поверхности. Стационарную люминесценцию регистрировали под углом 45°. Спектры возбуждения люминесценции регистрировали для излучения в области максимума полосы в спектре люминесценции. Для исследования использовали образцы равной толщины.

Результаты и их обсуждение

ПММА интенсивно поглощает излучение в УФ области спектра с длиной волны < 300 nm. Ниспадающая ветвь полосы поглощения распространяется до 400 nm. В видимой части спектра при толщине полимерных пластин до 5 mm пропускание ПММА достигает 92–93%.

Пропускание пленок ПММА сопоставимо с пропусканием силикатных стекол. В спектрах композиций ПММА/CdS, зарегистрированных относительно ПММА, наблюдается широкая сложная полоса в интервале длин волн 280–470 nm с размытым максимумом в области 350–380 nm. Она отнесена к поглощению наночастиц CdS. Размер частиц CdS, рассчитанный из спектроскопических данных, составляет ~ 3.1 nm. Он соответствует результатам, полученным методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) [11,18,26]. В спектрах композиций ПММА/CdS:Ag увеличивается интенсивность длинноволновой компоненты полосы поглощения ($A_{\text{max}} = 0.692 + 110C_{\text{Ag}}$). При этом ее максимум смещается от 412 до 420 nm. Точка пересечения касательных с осью абсцисс, проведенных к ниспадающей ветви полосы поглощения, также смещается в область длинных волн. Батохромное смещение связано с увеличением размера частиц при внедрении ионов Ag^+ в структуру кристаллов CdS, а также при образовании оболочки сульфида серебра (Cd(Ag)S/Ag₂S), покрывающей сульфид кадмия. На это указывает увеличение фонового поглощения в области длинных волн в спектрах композиций, полученных из растворов с концентрацией соли серебра $> 5.0 \cdot 10^{-3}$ mol/L. Окраска полимерных композиций изменяется с желто-зеленой на коричневую, усиливающуюся с увеличением концентрации ионов Ag^+ .

Люминесценция ПММА проявляется в спектральной области 400–470 nm. Соответствующая полоса в спектре возбуждения люминесценции находится в интервале длин волн 300–380 nm ($\lambda_L = 440$ nm). Интенсивность полос невысокая. Их появление связано с продуктами разложения перекиси бензоила, которую в небольшом количестве вводили в реакционную смесь для инициирования полимеризации ММА.

Композиции ПММА/CdS люминесцируют в спектральной области 550–750 nm. В спектре люминесценции наблюдается широкая сложная полоса. Ее связывают с образованием вакансионных комплексов на поверхности наноразмерных кристаллов CdS. В запрещенной зоне CdS комплексы формируют энергетические уровни, играющие роль электронных ловушек [12,28,29]. Положение максимума полосы люминесценции в зависимости от условий синтеза изменяется в интервале от 600 до 700 nm. Ее смещение объясняется усилением роли примесных донорно-акцепторных переходов в условиях комплексообразования на поверхности кристаллов CdS. Образование слоя комплексных соединений на поверхности КТ подтверждено результатами ПЭМ [11,29]. При нагревании композиций в процессе синтеза комплексы разрушаются. Продолжается образование сульфида кадмия. Полоса люминесценции CdS смещается в коротковолновую часть спектра. В спектре возбуждения люминесценции регистрируется широкая полоса в интервале длин волн 290–460 nm. Значительная ширина полос в спектрах возбуждения и люминесценции связана с неоднородностью структуры и поверхности частиц,

а также с дисперсностью. Кроме того, на спектр оказывает влияние кислород, который относительно легко замещает ионы серы в узлах кристаллической решетки, создавая дополнительные дефекты в структуре полупроводника [30]. Следует отметить, что полоса возбуждения люминесценции ПММА/CdS перекрывается с полосой возбуждения люминесценции ПММА, а ее длинноволновой участок накладывается на полосу люминесценции ПММА. Из этого можно предположить реабсорбцию излучения матрицы кристаллами CdS.

В спектре люминесценции композиций ПММА/CdS:Ag ($\lambda_L = 400 \text{ nm}$) также наблюдается широкая сложная полоса (рис. 1). Ее основной максимум расположен при длине волны 450 nm. На ниспадающей ветви, в области длин волн 570–580 nm, регистрируется дополнительный максимум. Интенсивность при $\lambda = 450 \text{ nm}$ увеличивается с увеличением концентрации ионов Ag^+ . При концентрации $> 5.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ происходят обратные изменения. Интенсивность люминесценции существенно уменьшается. Максимум смещается в область длин волн $> 570 \text{ nm}$. Наблюдающиеся изменения в спектрах и в окраске образцов, происходящие при изменении концентрации ионов Ag^+ , связаны с образованием различных типов оптических центров. Можно предположить, что при небольших концентрациях ионы Ag^+ образуют дефекты в структуре кристаллов CdS. Появление

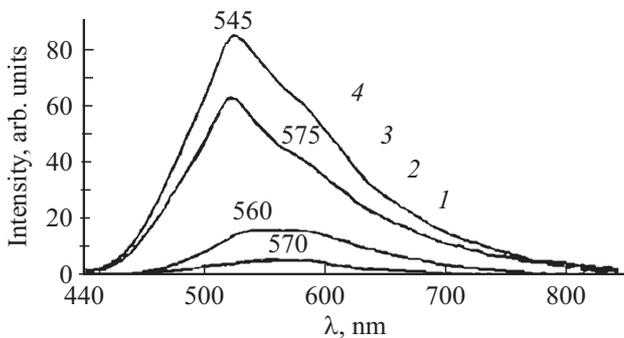


Рис. 1. Спектры люминесценции ($\lambda_L = 400 \text{ nm}$) композиций ПММА/CdS:Ag с концентрацией ионов Ag^+ (mol/L) в реакционной смеси: $1.0 \cdot 10^{-2}$ (1), $5.0 \cdot 10^{-3}$ (2), $5.0 \cdot 10^{-4}$ (3), $1.0 \cdot 10^{-3}$ (4).

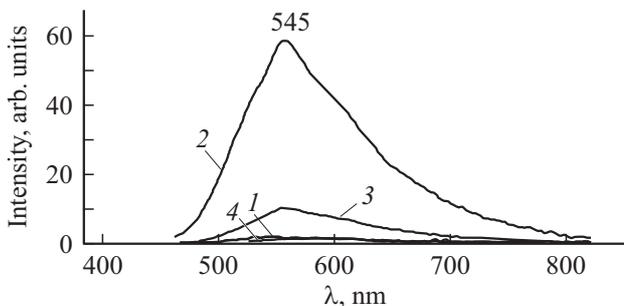


Рис. 2. Спектры люминесценции композиции ПММА/CdS:Ag, зарегистрированные при длине возбуждающего излучения (λ_{ex}): 260 (1), 400 (2), 410 (3), 475 nm (4), $C_{Ag} = 5.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ в реакционной смеси.

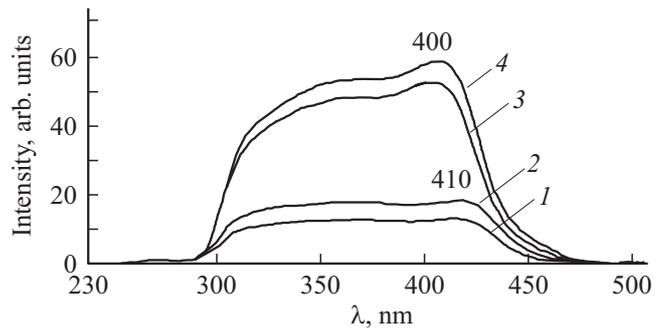


Рис. 3. Спектры возбуждения люминесценции ПММА/CdS:Ag с содержанием ионов Ag^+ (λ_L, nm): 1 и 2 — $5.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ (558 и 540 nm соответственно), 3 и 4 — $5.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$ (536 и 558 nm соответственно).

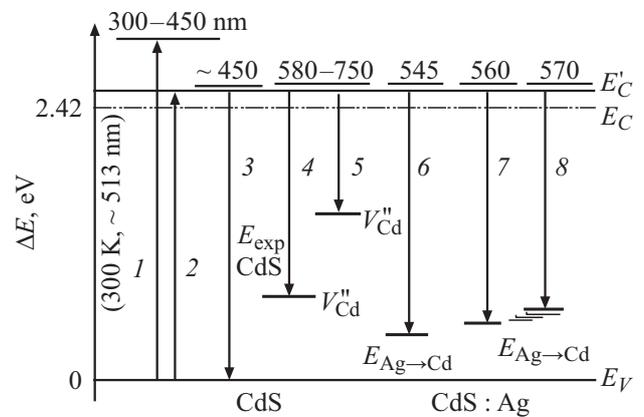


Рис. 4. Схема электронных переходов.

длинноволнового максимума (570–580 nm) может быть связано с неоднородностью поверхности легированных частиц CdS. С увеличением концентрации ионов Ag^+ ($> 0.50 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$) кристаллы CdS оказываются насыщенными ионами Ag^+ . Преобладает процесс формирования поверхности частиц CdS. Образуются структуры типа „ядро/оболочка“ состава $\text{Cd}(\text{Ag})\text{S}/\text{Ag}_2\text{S}$. Образование поглощающего слоя Ag_2S на поверхности частиц увеличивает их размер и объясняет смещение полосы в длинноволновую часть спектра, а также исчезновение ее коротковолновой компоненты и значительное уменьшение интенсивности люминесценции. Покрывающий кристаллы $\text{Cd}(\text{Ag})\text{S}$ слой Ag_2S нивелирует особенности структуры и „залечивает“ дефекты на поверхности частиц. При изменении длины волны возбуждающего излучения наблюдается спектральная картина, приведенная на рис. 2. Она соответствует высказанным суждениям.

В спектре возбуждения люминесценции композиций ПММА/CdS:Ag проявляется широкая сложная полоса в интервале длин волн 290–470 nm (рис. 3). Положение полосы и ее вид совпадают с полосой возбуждения люминесценции композиций ПММА/CdS [18,26]. Такое совпадение соответствует роли CdS, заключающейся в поглощении энергии и ее передаче на акцепторные

уровни, образованные ионами Ag^+ в запрещенной зоне CdS. В наиболее общем виде электронные переходы иллюстрирует схема, приведенная на рис. 4. На схеме E_C и E'_C — положение дна зоны проводимости в монокристалле CdS и в наночастицах в матрице ПММА. E_V — „потолок“ валентной зоны. Переходы 1 и 2 соответствуют поглощению электромагнитного излучения при переходе электронов из валентной зоны CdS в зону проводимости, 3 — экситонный излучательный переход в наночастицах в полимерной матрице, 4 и 5 — излучательные переходы на уровнях структурно-примесных дефектов на поверхности кристаллов CdS (V'') [31], 6 — излучательные переходы на уровни, образование которых связано с внедрением ионов Ag^+ в структуру кристаллов CdS на позиции ионов Cd^{2+} ($E_{\text{Ag} \rightarrow \text{Cd}}$), 7 и 8 — излучательные переходы на уровни, связанные с формированием поверхности легированных кристаллов ($E''_{\text{Ag} \rightarrow \text{Cd}}$). Исходя из анализа спектров можно говорить о том, что в легированных кристаллах CdS уменьшается вероятность энергетических переходов, связанных с излучательной дезактивацией возбужденных состояний через уровни энергии, создаваемые ионами кадмия, серы и кислородом в запрещенной зоне CdS. При этом вероятность дезактивации через уровни, создаваемые с участием ионов Ag^+ , увеличивается.

Заключение

Были синтезированы КТ сульфида кадмия, легированного ионами серебра. Полученные структуры закреплены в матрице ПММА. На первом этапе легирования ионы серебра внедряются в кристаллическую структуру CdS. В спектрах проявляются полосы, отнесенные к люминесценции кристаллов Cd(Ag)S. Их интенсивность увеличивается при увеличении концентрации ионов серебра до значений $< 5.0 \cdot 10^{-3}$ mol/L. При дальнейшем увеличении концентрации кристаллическая структура CdS оказывается насыщенной ионами серебра. Формируется поверхность кристаллов CdS. Образуются частицы состава Cd(Ag)S/Ag₂S. Интенсивность люминесценции композиций уменьшается. Уменьшение люминесценции связано с поглощением излучения сульфидом серебра, находящимся на поверхности КТ. Взаимное влияние полимерной матрицы и КТ проявляется в реабсорбции излучения.

Список литературы

- [1] Хайрутдинов Р.Ф. // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 2. С. 125; Khairutdinov R.F. // Russian Chem. Rev. 1998. V. 67. N 2. P. 109.
- [2] Ремпель А.А. // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 5. С. 474; Rempel A.A. // Russian Chem. Rev. 2007. V. 76. N 5. P. 435. doi 10.1070/RC2007v076n05ABEH003674
- [3] Chandra B.P., Chandra V.K., Jha P. // Solid State Phenomena. 2015. V. 222. P. 1. doi 10.4028/www.scientific.net/SSP.222.1
- [4] Denzler D., Olschewski M., Sattler K. // J. Appl. Phys. 1998. V. 84. N 5. P. 2841.
- [5] Lozada-Morales R., Zelaya-Angel O., Torres-Delgado G. // Appl. Surface Sci. 2001. V. 175–176. P. 562. doi 10.1016/S0169-4332(01)00115-5
- [6] Hayne M., Bansal B. // Luminescence. 2012. V. 27. N 3. P. 179. doi 10.1002/bio.2342
- [7] Sun X., Xie L., Wang T. et. al. // Opt. express. 2013. V. 21. N 7. P. 8214. doi 10.1364/OE.21.008214
- [8] Li B., Zhang X., Li L. et. al. // J. Sol. State Chem. 2014. V. 214. P. 108. doi 10.1016/j.jssc.2014.02.009
- [9] Ушакова Е.В., Кормилини Т.К., Буркова М.А. и др. // Опт. и спектр. 2017. Т. 122. № 1. С. 31; Ushakova E.V., Kormilina T.K., Burkova M.A. et. al. // Opt. Spectrosc. 2017. V. 122. N 1. P. 25. doi 10.1134/S0030400X17010301
- [10] Готовцева Е.Ю., Бирюков А.А., Светличный В.А. // Изв. высш. учебн. завед. Физика. 2013. Т. 56. № 3. С. 32; Gotovtseva E.Y., Biryukov A.A., Svetlichnyi V.A. // Russian Phys. J. 2013. V. 56. N 3. P. 273. doi 10.1007/s11182-013-0027-3
- [11] Смагин В.П., Давыдов Д.А., Унжакова Н.М., Бирюков А.А. // Журн. неорган. хим. 2015. Т. 60. № 12. С. 1734; Smagin V.P., Davydov D.A., Unzhakova N.M., Biryukov A.A. // Rus. J. Inorg. Chem. 2016. V. 60. N 12. P. 1588. doi 10.1134/S0036023615120244
- [12] Jing-hua N., Rui-nian H., Wen-lian L. et. al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2006. V. 39. N 11. P. 2357.
- [13] Planelles-Aragó J., Julián-López B., Cordoncillo E. et. al. // J. Mater. Chem. 2008. V. 18. P. 5193.
- [14] Буланый М.Ф., Коваленко А.В., Полежаев Б.А., Прокофьев Т.А. // ФТП. 2009. Т. 43. Вып. 6. С. 745; Bulanuy M.F., Kovalenko A.V., Polezaev B.A., Prokofyev T.A. // Semiconductors. 2009. V. 43. N 6. P. 16. doi 10.1134/S1063782609060050
- [15] Огурцов К.А., Бахметев В.В., Абызов А.М. и др. // Известия СПбГТИ (ТУ). 2010. № 7. С. 13.
- [16] Mukherjee P., Shade C.M., Yingling A.M. et al. // J. Phys. Chem. A. 2011. V. 115. N 16. P. 4031. doi 10.1021/jp109786w
- [17] Mukherjee P., Sloan R.F., Shade C.M. et al. // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. N 27. P. 144514. doi 10.1021/jp404947x
- [18] Смагин В.П., Исаева А.А., Еремина Н.С., Бирюков А.А. // Журн. приклад. хим. 2015. Т. 88. Вып. 6. С. 924; Smagin V.P., Isaeva A.A., Eremina N.S., Biryukov A.A. // Rus. J. of Appl. Chem. 2015. V. 88. N 6. P. 1020. doi 10.1134/S1070427215060208
- [19] Джафаров М.А., Насиров Е.Ф., Джафарли Р.С. // Неорган. матер. 2017. Т. 53. № 1. С. 15; Jafarov M.A., Nasirov E.F., Jafarli R.S. // Inorganic Materials. 2017. V. 53. N 1. P. 39. doi 10.1134/S0020168517010058
- [20] Галкин М.В., Агеева Е.В., Недосекин Д.А. и др. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2010. Т. 51. № 2. С. 115.
- [21] Садовников С.И., Ремпель А.А. // Неорган. матер. 2015. Т. 51. № 8. С. 829; Sadovnikov S.I., Rempel A.A. // Inorganic Materials. 2015. V. 51. N 8. P. 759. doi 10.1134/S0020168515070134
- [22] Садовников С.И., Чукин А.В., Ремпель А.А., Гусев А.И. // ФТП. 2016. Т. 58. № 1. С. 32; Sadovnikov S.I., Rempel A.A., Gusev A.I., Chukin A.V. // Physics of the Solid State. 2016. V. 58. N 1. P. 30. doi 10.1134/S1063783416010273
- [23] Акимов И.А. // Опт. и спектр. 1992. Т. 72. № 4. С. 1026.

- [24] Ушаков Н.М., Юрков Г.Ю., Запис К.В. и др. // Опт. и спектр. 2006. Т. 100. № 3. С. 459; *Ushakov N.M., Zapsis K.V., Yurkov G.Yu. et. al. // Opt. Spectrosc. 2006. V. 100. N 3. P. 414. doi 10.1134/S0030400X06030180*
- [25] Звайгзне М.А., Мартынов И.Л., Кривенков В.А. и др. // Опт. и спектр. 2017. Т. 122. № 1. С. 76; *Zvaigzne M.A., Martynov I.L., Krivenkov V.A. et. al. // Opt. Spectrosc. 2017. V. 122. N 3. P. 69. doi 10.1134/S0030400X17010313*
- [26] Смагин В.П., Еремина Н.С., Исаева А.А., Ляхова Ю.В. // Неорган. матер. 2017. Т. 53. № 3. С. 252; *Smagin V.P., Eremina N.S., Isaeva A.A., Lyakhova Yu.V. // Inorganic Materials. 2017. V. 53. N 3. P. 263. doi 10.1134/S0020168517030086*
- [27] Смагин В.П., Давыдов Д.А., Унжакова Н.М. Патент РФ № 2561287, 2015.
- [28] Гутаковский А.К., Покровский Л.Д., Репинский С.М., Свешникова Л.Л. // Журн. структ. хим. 1999. Т. 40. № 3. С. 589.
- [29] Бирюков А.А. Автореф. канд. дисс. Томск: ТГУ, 2010. 19 с.
- [30] Морозова Н.К., Каретников И.А., Мидерос Д.А. и др. // ФТП. 2006. Т. 40. № 10. С. 1185; *Morozova N.K., Karetnikov I.A., Mideros D.A. et. al. // Semiconductors. 2006. V. 40. N 10. P. 1155. doi 10.1134/S106378260610006X*
- [31] Морозова Н.К., Данилевич Н.Д., Олешко В.И., Вильчинская С.С. // Изв. вузов: Электроника. 2012. № 3 (95). С. 3.