

06.1

Фотолюминесценция композитов полиметилметакрилат / [(Zn,Cd)S : Mn,Cu,Eu]

© В.П. Смагин, А.А. Исаева

Алтайский государственный университет, Барнаул, Россия
E-mail: smaginV@yandex.ru

Поступило в Редакцию 17 февраля 2021 г.

В окончательной редакции 30 апреля 2021 г.

Принято к публикации 12 мая 2021 г.

Методом возникающих реагентов в полимеризующейся среде метилметакрилата синтезированы наноразмерные структуры на основе сульфидов цинка и кадмия, легированных ионами Mn, Cu и Eu. Широкополосная фотолюминесценция композиций связана с рекомбинационными процессами на уровнях дефектов полупроводниковых структур. Узкие полосы фотолюминесценции возникают при переходах электронов между уровнями энергии ионов Eu^{3+} . Возбуждение фотолюминесценции происходит в результате межзонного перехода и переходов электронов на уровни дефектов структуры, а также при собственном поглощении и переносе энергии на уровни ионов Eu^{3+} .

Ключевые слова: полупроводники $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$, легирование, полупроводниковые структуры, полиметилметакрилат, композиты, фотолюминесценция.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.16.51330.18741

Исследования наноразмерных полупроводниковых структур являются актуальными [1–4]. Для них характерны фото- и электролюминесценция. Легирование полупроводниковых кристаллов ионами металлов позволяет целенаправленно формировать их энергетическую диаграмму, создавая в запрещенной зоне систему энергетических уровней.

Для структур, легированных ионами Mn^{2+} , характерна полоса фотолюминесценции (ФЛ) в области ~ 580 nm, связанная с его электронными переходами ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ [5,6]. Концентрация ионов Mn^{2+} влияет на механизм ФЛ и ее интенсивность [7]. Востребованность легирования медью объясняется ее способностью легко встраиваться в кристаллическую решетку полупроводника-хозяина. В спектре ФЛ структур $\text{ZnS}:\text{Cu}$ наблюдаются полосы в синем (~ 400 , 470–480 nm) и зеленом (~ 530 nm) диапазонах. Структуры $\text{CdS}:\text{Cu}$ люминесцируют в области спектра ≥ 700 nm [6,8,9]. В наноразмерных кристаллах ионы Cu^{2+} восстанавливаются до Cu^+ [6,10]. Механизм их внедрения в кристаллическую решетку полупроводниковой матрицы является дискуссионным [6,8–10]. При легировании полупроводниковых кристаллов ионами Ln^{3+} формируются изолированные центры узкополосной люминесценции [6,11,12]. Для ионов Eu^{3+} она связана с электронными переходами ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$. Возбуждение электронных состояний Ln^{3+} происходит в результате собственного поглощения энергии, ее переноса из зоны проводимости и с уровней структурных дефектов.

Для получения легированных структур широко применяется коллоидный синтез [5,13]. Агрегационная устойчивость частиц поддерживается введением поверхностно-активных веществ [14], внедрением в полимерные матрицы [15]. Предлагаемый нами способ

совмещает процессы синтеза наноразмерных структур и отверждения матрицы до стеклообразного состояния. Применение метода возникающих реагентов исключает введение в системы H_2S и Na_2S в качестве сульфидизаторов. Сероводород постепенно образуется при разложении тиацетамидных комплексов металлов в процессе получения коллоидных растворов и при полимеризации мономера [16].

В предыдущих публикациях нами приведены результаты исследования ФЛ композиций, содержащих ZnS и CdS , и их структуры [17,18]. В настоящей работе предпринята попытка послойного легирования ZnS и CdS в процессе синтеза трехслойной структуры $\text{ZnS}/\text{CdS}/\text{ZnS}$. Выбор легирующих ионов Mn^{2+} , $\text{Cu}(\text{I}, \text{II})$ и Eu^{3+} обусловлен оптическими и магнитными свойствами получаемых композиций [6,11,12]. Синтез проведен последовательным введением солей металлов в метилметакрилат (ММА) по следующей методике (пример приготовления реакционной смеси, соответствующей первой схеме): одновременное растворение в ММА навесок трифторацетатов цинка и марганца, а также тиацетамида в эквивалентном цинку количестве, нагревание раствора в течение 20 min при температуре 70°C (объем раствора 6 ml); затем введение раствора, содержащего трифторацетаты кадмия и европия, а также тиацетамид в эквивалентном кадмию количестве (1 ml), нагревание при тех же условиях; далее введение раствора, содержащего трифторацетаты цинка и меди, а также тиацетамид в количестве, эквивалентном цинку (1 ml), нагревание 20 min (70°C). Остальные растворы готовили аналогично, прибавляя к трифторацетату цинка или кадмия трифторацетат соответствующего легирующего катиона.

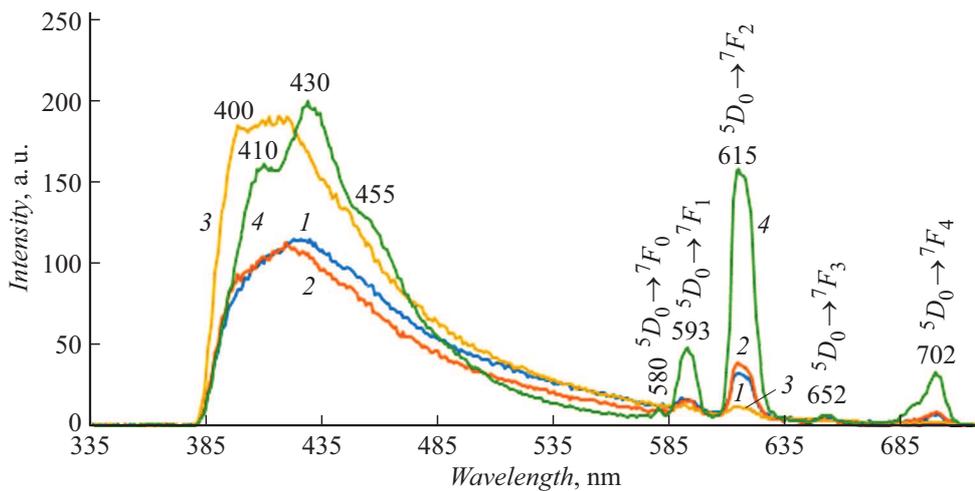


Рис. 1. Спектры ФЛ композиций ПММА/[(Zn,Cd)S: Mn,Cu,Eu] ($\lambda_{ex} = 340$ nm), соответствующих схемам синтеза ПММА/[ZnS: Mn/CdS: Eu/ZnS: Cu] (1), ПММА/[ZnS: Eu/CdS: Mn/ZnS: Cu] (2), ПММА/[ZnS: Mn/CdS: Cu/ZnS: Eu] (3) и ПММА/[(ZnS: Mn/CdS: Cu/ZnS): Eu(CF₃COO)₃] (4).

Трифторацетаты металлов в растворе образуют комплексы с тиаоацетамидом. Процесс сопровождается выходом из состава кристаллогидрата соли молекул воды. В результате гидролиза тиаоацетамида образуется сероводород. Нагревание ускоряет этот процесс. Взаимодействие H₂S с солью приводит к образованию сульфидов металлов. Раствор переходит в коллоидное состояние. Образование коллоидных растворов подтверждают возникающая опалесценция и окраска растворов, соответствующая окраске образующихся сульфидов. Более подробно данный процесс рассмотрен в работах [16,19].

Последовательность введения солей цинка и кадмия в растворы определялась ролью, которая отводится каждому последующему слою в многослойных структурах [1,20]. Каждый следующий слой сглаживает дефекты поверхности и минимизирует различия кристаллических структур слоев. Он формируется исходя из ширины запрещенной зоны полупроводника с учетом влияния размерного эффекта [20]. Учет всего комплекса факторов направлен на формирование прогнозируемой энергетической диаграммы частиц и композиций в целом. Выбранная нами последовательность введения легирующих ионов соответствовала следующим схемам: ZnS: Mn/CdS: Eu/ZnS: Cu (композиция 1), ZnS: Eu/CdS: Mn/ZnS: Cu (композиция 2), ZnS: Mn/CdS: Cu/ZnS: Eu (композиция 3). Концентрация солей цинка и кадмия в конечном растворе составляла $3.0 \cdot 10^{-3}$ mol/l. В сумме она равна $9.0 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Концентрации ионов Mn²⁺ и Cu(I, II) во всех растворах составляли по $5.0 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Концентрация ионов Eu³⁺ была равна $1.0 \cdot 10^{-3}$ mol/l.

По второй методике раствор соли европия вводился в реакционную смесь на последней стадии ее приготовления после выполнения всех процедур, описанных в приведенном выше примере. Концентрация трифторацетата европия в данном случае была равна $1.0 \cdot 10^{-2}$ mol/l. Она

превышала концентрацию солей, образующих матрицу. Соль европия распределялась в полимерной матрице. Закрепляясь на поверхности частиц полупроводника, европиевые комплексы связывали полупроводниковые частицы с матрицей. Последовательность введения легирующих компонентов в этом синтезе соответствует записи (ZnS: Mn/CdS: Cu/ZnS): Eu(CF₃COO)₃ (композиция 4).

Для инициирования полимеризации в растворы вносили перекись бензоила (0.10 mass% от MMA) и нагревали при температуре 70–80°C до перехода в стеклообразное состояние. Общее время синтеза 24 h. Окраска полимерных „стекло“ зависела от последовательности введения веществ в реакционную смесь. Она была бесцветной, светлой желто-зеленой („канареечной“), соответствующей окраске CdS, или цвета прозрачной бирюзы, что соответствовало окраске ионов Cu⁺. Светопропускание композиций при длинах волн > 450 nm превышало 90% (до 5 mm). ФЛ композиций исследована по методикам [16,17] на спектрофлуориметре Shimadzu RF-5301PC. На основе изменений в спектрах высказаны предположения о структуре частиц и влиянии легирующих ионов на ФЛ композиций.

В спектрах ФЛ композиций (рис. 1, $\lambda_{ex} = 340$ nm) в диапазоне 380–580 nm зарегистрирована сложная полоса рекомбинационной люминесценции ZnS и структур ZnS: Mn [5,6]. В коротковолновой части (< 500 nm) она накладывалась на слабую полосу ФЛ полимерной матрицы. В присутствии CdS полоса ФЛ полимерной матрицы не проявлялась. Ее отсутствие объясняется переносом энергии с возбужденных уровней соединений матрицы на уровни в структуре CdS. Это подтверждается перекрыванием полос ФЛ матрицы и возбуждения ФЛ CdS. Перенос энергии на уровни ZnS не зарегистрирован. Его отсутствие объясняется энергетически близким положе-

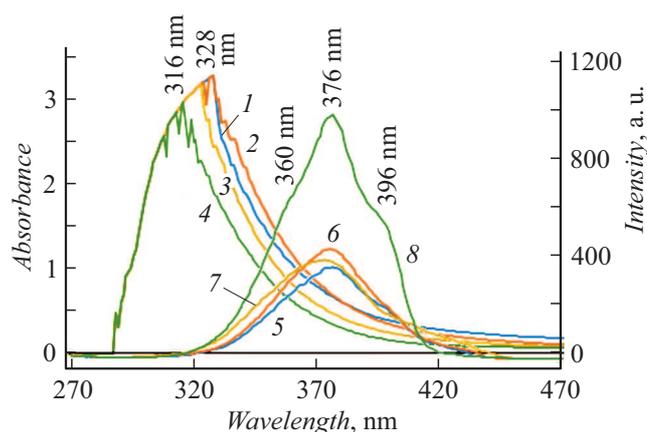


Рис. 2. Спектры поглощения (1–4) и возбуждения ФЛ, зарегистрированные для излучения с длиной волны 430 nm (5–8), композиций ПММА/[(Zn,Cd)S:Mn,Cu,Eu], соответствующих схемам синтеза ПММА/[ZnS:Mn/CdS:Eu/ZnS:Cu] (1, 5), ПММА/[ZnS:Eu/CdS:Mn/ZnS:Cu] (2, 6), ПММА/[ZnS:Mn/CdS:Cu/ZnS:Eu] (3, 7) и ПММА/[(ZnS:Mn/CdS:Cu/ZnS):Eu(CF₃COO)₃] (4, 8).

нием метастабильных уровней соединений полимерной матрицы с уровнями энергии в структуре ZnS.

При длинах волн > 580 nm в спектрах ФЛ (рис. 1, $\lambda_{ex} = 340$ nm) зарегистрированы узкие полосы электронных переходов $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,1,2,3,4}$ ионов Eu^{3+} . В отличие от ПММА/ZnS/CdS [17] и ПММА/ZnS/CdS/ZnS [18] (ПММА — полиметилметакрилат) при введении в состав композиций ионов меди практически полностью исчезает полоса ФЛ CdS в диапазоне 580–800 nm. При этом зарегистрирована полоса малой интенсивности в диапазоне 750–850 nm с максимумом ~ 800 nm, отнесенная к рекомбинационным процессам на уровнях дефектов поверхности CdS. Эффект сильного батохромного смещения полосы в структурах CdS:Cu(I) также зарегистрирован авторами [9]. Батохромное смещение и крайне низкая интенсивность полосы объясняются „залечиванием“ люминесцирующих центров на поверхности CdS слоем ZnS и увеличением вероятности безызлучательной дезактивации возбуждения при усложнении энергетической диаграммы после легирования. Близкий контур спектров композиций 1 и 2 (спектры 1 и 2 на рис. 1) подчеркивает роль внешнего слоя ZnS в формировании ФЛ. Введение ионов Eu^{3+} приводит к изменению контура полосы ФЛ в области 385–500 nm (спектр 3 на рис. 1) из-за изменения дефектности ZnS. В области 580–630 nm отмечено перераспределение интенсивностей спектральных полос, связанных с переходами электронов $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ и $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ в ионах Eu^{3+} . Уменьшение интенсивности полосы $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ в спектре композиции 3 относительно таковой для спектров композиций 1 и 2 (спектры 1–3 на рис. 1) соответствует увеличению симметрии европиевых центров в слое ZnS. Введение соли европия в раствор на последней стадии синтеза (вторая методика) приводит к значительному

увеличению интенсивности полос ФЛ Eu^{3+} (спектр 4 на рис. 1). Полоса рекомбинационной люминесценции приобретает структуру. Ее пиковая интенсивность практически не изменяется. Наличие структуры полосы объясняется образованием дефектов на поверхности внешнего слоя ZnS ионами Eu^{3+} , связанными в комплексы с компонентами матрицы. Они имеют возможность получать дополнительную энергию в результате ее переноса с уровней хромофорных групп лигандов.

В спектрах возбуждения ФЛ композиций (спектры 5–8 на рис. 2, $\lambda_L = 430$ nm) зарегистрированы полосы в интервале длин волн 320–420 nm. Полосы соответствуют наноразмерным частицам ZnS [17]. Они перекрываются с полосами в спектрах поглощения композиций в их длинноволновой части (спектры 1–4 на рис. 2). Наблюдается гипсохромное смещение максимума полос от композиции 1 к композиции 4. Для композиции 4 положение полосы приближается к области фундаментального поглощения ZnS. Для частиц диаметром < 5 nm край полосы поглощения находится в области 320 nm [21]. Батохромное смещение края полос поглощения относительно 320 nm в область 340–380 nm (спектры 1–4 на рис. 2) объясняется увеличением размера частиц и электронными переходами на уровни дефектов структуры. Исходя из спектров можно предположить, что возбуждение ФЛ происходит в результате перехода электронов на уровни дефектов структуры и собственные уровни легирующих ионов в запрещенной зоне полупроводника. Увеличение интенсивности и появление структуры полосы в спектре возбуждения композиции 4 (рис. 2) объясняется образованием ионами Eu^{3+} дефектов на поверхности частиц и переносом энергии в результате их связывания в комплексы с компонентами матрицы. Эти особенности вызваны методикой синтеза (вторая методика) и большей концентрацией соли европия ($C_{\text{Eu}} = 1.0 \cdot 10^{-2}$ mol/l). Плечо с максимумом ~ 396 nm на ниспадающей ветви полосы возбуждения (спектр 8 на рис. 2) совпадает с максимумом полосы поглощения электронного перехода $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ ионов Eu^{3+} .

В спектрах возбуждения ФЛ ($\lambda_L = 616$ nm) зарегистрирована широкая полоса с максимумом ~ 350 nm (спектры 1–4 на рис. 3). Она связана с переносом энергии с уровней полупроводниковой структуры на возбужденные уровни ионов Eu^{3+} [6,11,12], а также с переносом энергии с уровней хромофорных групп комплексов Eu^{3+} . В композиции 4 эти процессы объясняют высокую интенсивность данной полосы (рис. 3). Зарегистрированы узкие полосы возбуждения, соответствующие электронным переходам $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ (395 nm) и $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ (465 nm) в спектрах поглощения Eu^{3+} . В спектрах композиций 1–3 переход $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ (395 nm) проявляется как ступень на ниспадающей ветви широкой полосы.

В спектрах ФЛ композиций, зарегистрированных при возбуждении излучением с длиной волны 395 nm, соответствующей электронному переходу $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ ионов Eu^{3+} , присутствует широкая полоса рекомбинационной

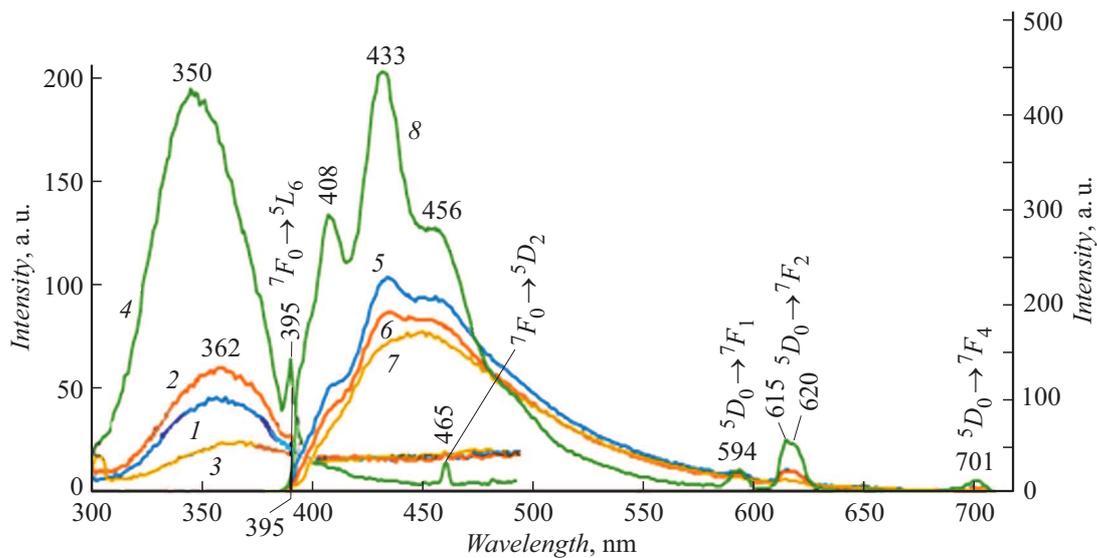


Рис. 3. Спектры возбуждения ФЛ ($\lambda_L = 616$ nm) (1–4, левая ось) и спектры ФЛ ($\lambda_{ex} = 395$ nm) (5–8, правая ось) композиций ПММА/[(Zn,Cd)S: Mn,Cu,Eu], соответствующих схемам синтеза ПММА/[ZnS: Mn/CdS: Eu/ZnS: Cu] (1, 5), ПММА/[ZnS: Eu/CdS: Mn/ZnS: Cu] (2, 6), ПММА/[ZnS: Mn/CdS: Cu/ZnS: Eu] (3, 7) и ПММА/[(ZnS: Mn/CdS: Cu/ZnS): Eu(CF₃COO)₃] (4, 8).

люминесценции при длинах волн больше 395 nm, а также узкие полосы электронных переходов $^5D_0 \rightarrow ^7F_{1,2,4}$ ионов Eu^{3+} с максимумами 594 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$), 615 и 620 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$), 701 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_4$) (спектры 5–8 на рис. 3). Появление двух типов полос ФЛ объясняется перекрытием полос поглощения полупроводниковой структуры с $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ полосой поглощения ионов Eu^{3+} . Полоса рекомбинационной ФЛ композиции 4 (рис. 3) имеет выраженную структуру, которая связана с дефектностью частиц полупроводника.

Таким образом, ФЛ композиции ПММА/[(Zn,Cd)S: Mn,Cu,Eu] связана с процессами во внешнем слое ZnS и на поверхности частиц. Роль легирующих ионов состоит в формировании структурных дефектов с соответствующими им уровнями энергии. ФЛ возникает в результате рекомбинационных процессов на этих уровнях. Она возбуждается переходами электронов из валентной зоны. Люминесценция CdS затухает при введении в композиции ионов меди. Узкополосная люминесценция связана с уровнями энергии ионов Eu^{3+} . Ее возбуждение происходит при собственном поглощении энергии ионами Eu^{3+} , переносе энергии на их уровни с уровней полупроводниковой структуры и хромофорных групп лигандов. Полученные результаты подтверждают заявленный синтез и показывают влияние легирующих ионов на ФЛ полупроводниковых структур и композиций в целом.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] P. Melinon, S. Begin-Colin, J.L. Duvail, F. Gauffre, N.H. Boime, G. Ledoux, J. Plain, P. Reiss, F. Silly, B. Warot-Fonrose, *Phys. Rep.*, **543**, 163 (2014). <http://dx.doi.org/10.1016/j.physrep.2014.05.003>
- [2] H. Kumar, A. Kumari, R.R. Singh, *Opt. Mater.*, **69**, 23 (2017). <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2017.04.009>
- [3] X. Tong, X.-T. Kong, C. Wang, Y. Zhou, F. Navarro-Pardo, D. Barba, D. Ma, S. Sun, A.O. Govorov, H. Zhao, Z.M. Wang, F. Rosei, *Adv. Sci.*, **5** (8), 1800656 (2018). DOI: 10.1002/advs.201800656
- [4] G.S. Selopal, H. Zhao, G. Liu, H. Zhang, X. Tong, K. Wang, J. Tang, X. Sun, S. Sun, F. Vidal, Y. Wang, Z.M. Wang, F. Rosei, *Nano Energy*, **55**, 377 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.11.001>
- [5] M. Kuzmanović, D.K. Bozanić, D. Milivojević, D.M. Ćulafić, S. Stanković, C. Ballesteros, J. Gonzalez-Benito, *RSC Adv.*, **7** (84), 53422 (2017). <https://doi.org/10.1039/C7RA11011A>
- [6] Д.О. Сагдеев, *Оптические и магнитные свойства квантовых точек халькогенидов кадмия и цинка, легированных ионами марганца, меди, европия и гадолиния*, канд. дис. (КНИИТУ, Казань, 2019).
- [7] R. Nasser, H. Elhouichet, M. Férid, *Appl. Surf. Sci.*, **351**, 1122 (2015). DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.06.096
- [8] S. Muruganandam, G. Anbalagan, G. Murugadoss, *Optik*, **130**, 82 (2017). DOI: 10.1016/j.ijleo.2016.11.053
- [9] F. Zhang, X.-W. He, W.-Y. Li, Y.-K. Zhang, *J. Mater. Chem.*, **22** (41), 22250 (2012). DOI: 10.1039/c2jm33560c
- [10] B.B. Srivastava, S. Jana, N. Pradhan, *J. Am. Chem. Soc.*, **133** (4), 1007 (2011). DOI: 10.1021/ja1089809
- [11] Z. Liang, J. Mu, L. Han, H. Yu, *J. Nanomater.*, **2015**, 519303 (2015). <https://doi.org/10.1155/2015/519303>
- [12] Q. Chen, J. Song, Ch. Zhou, Q. Pang, L. Zhou, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **46**, 53 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2016.02.005>

- [13] S. Muruganandam, G. Anbalagan, G. Murugadoss, *Ind. J. Phys.*, **89** (8), 835 (2015).
DOI: 10.1007/s12648-015-0650-7
- [14] R.N. Bhargava, D. Gallagher, X. Hong, A. Nurmikko, *Phys. Rev. Lett.*, **72** (3), 416 (1994).
- [15] R.M. Abozaid, Z.Ž. Lazarević, I. Radović, M. Gilić, D. Šević, M.S. Rabasović, I. Radović, *Opt. Mater.*, **92**, 405 (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.05.012>
- [16] А.А. Исаева, В.П. Смагин, В.А. Зяблицкая, *ЖНХ*, **64** (1), 108 (2019). DOI: 10.1134/S0044457X19010112
- [17] А.А. Исаева, В.П. Смагин, *ЖНХ*, **64** (10), 1020 (2019).
DOI: 10.1134/S0044457X19100064
- [18] А.А. Исаева, В.П. Смагин, *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **63** (11), 82 (2020).
DOI: 10.6060/ivkkt.20206311.6231
- [19] В.П. Смагин, Н.С. Еремина, А.А. Исаева, *ЖНХ*, **62** (1), 130 (2017). DOI: 10.7868/S0044457X17010226
- [20] E. Ramya, M.V. Rao, D.N. Rao, *Physica E*, **107**, 24 (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.physe.2018.11.010>
- [21] В.П. Смагин, А.А. Исаева, Н.С. Еремина, А.А. Бирюков, *ЖПХ*, **88** (6), 924 (2015).
DOI: 10.1134/S1070427215060208