

## Фотолюминесценция сульфида цинка, легированного ионами $Mn^{2+}$ и $Eu^{3+}$ в среде додекана

© Л.В. Затонская, В.П. Смагин<sup>✉</sup>, Е.П. Харнутова, Е.В. Игнатов

Алтайский государственный университет,  
656049 Барнаул, Россия

<sup>✉</sup> E-mail: smaginV@yandex.ru

Поступила в Редакцию 21 февраля 2022 г.

В окончательной редакции 28 февраля 2022 г.

Принята к публикации 28 февраля 2022 г.

Исследована фотолюминесценция порошка сульфида цинка, синтезированного и легированного ионами  $Mn^{2+}$  и  $Eu^{3+}$  методом возникающих реагентов в среде додекана. В спектрах поглощения и возбуждения фотолюминесценции образцов  $ZnS$  и  $ZnS:Mn^{2+}$  ( $Eu^{3+}$ ) зарегистрированы полосы, соответствующие переходам электронов из валентной зоны в зону проводимости и на уровни структурных дефектов  $ZnS$ , а также полосы перехода  $4f$ -электронов ионов  $Eu^{3+}$  из основного  ${}^7F_0$  в возбужденные электронные состояния. В спектрах фотолюминесценции наблюдается широкая полоса, связанная с рекомбинационными процессами на уровнях энергии дефектов поверхности частиц  $ZnS$ . Узкие полосы фотолюминесценции отнесены к  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$  и  ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$  электронным переходам в ионах  $Eu^{3+}$  и  $Mn^{2+}$ . Они связаны с внутризонными центрами свечения, сформированными этими ионами в структуре  $ZnS$ . Зарегистрирован перенос энергии с уровней дефектов  $ZnS$  на возбужденные уровни энергии ионов  $Eu^{3+}$ . Высказаны предположения о взаимном влиянии  $ZnS$  и легирующих ионов, а также о влиянии условий синтеза на спектральные свойства веществ.

**Ключевые слова:** неводный синтез, додекан, сульфид цинка, легирование, ионы марганца (II), ионы европия (III), фотолюминесценция.

DOI: 10.21883/FTP.2022.06.52591.9820

### 1. Введение

В последние десятилетия внимание исследователей направлено на разработку сложных химических структур нанометрового диапазона [1–4]. Одним из их перспективных полупроводниковых компонентов, а также матриц оптических композиций является сульфид цинка [5–7]. Массивный  $ZnS$  хорошо исследован и применяется в оптическом приборостроении в качестве электро- и фотолюминофоров [8–10]. Его люминесценция определяется дефектностью кристаллов. Интенсивность свечения достигает максимума при двойном избытке ионов серы над ионами цинка [11]. На спектр люминесценции влияют легирование ионами металлов, состояние поверхности частиц, внешние факторы [8,12–16]. В комплексе они определяют структуру и морфологию, а также энергетическую диаграмму, для построения которой привлекаются схемы Шена–Классенса и Ламбе–Клика.

Благодаря уникальным оптическим свойствам ионы лантанидов являются незаменимыми компонентами люминесцирующих материалов [17]. В полупроводниковых матрицах они образуют структурные дефекты, участвующие в рекомбинационных процессах. Также  $Ln^{3+}$  формируют внутризонные центры узкополосной люминесценции, возникающей в результате внутриконтинуальных  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$  переходов  $4f$ -электронов [18–22]. При переносе энергии, поглощенной полупроводником, на возбужденные уровни  $Ln^{3+}$  интенсивность люминесценции увеличивается [21,22]. Кроме того, зарегистрирован обратный перенос энергии, приводящий к уси-

лению рекомбинационной люминесценции. Одновременная реализация этих процессов, если они не разделены условиями возбуждения, отрицательно сказывается на оптических свойствах структур.

Ионы  $Mn^{2+}$ , как и  $Ln^{3+}$ , внедряются в полупроводниковые матрицы в качестве оптических и магнитных модификаторов [10,21,22]. В спектрах ФЛ наблюдается полоса  ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$  электронного перехода [9,10,23]. Она перекрывается с полосами рекомбинационной ФЛ  $ZnS$ . При малых концентрациях ионов  $Mn^{2+}$  реализуется механизм, основанный на резонансном переносе энергии полупроводниковой матрицы на возбужденные уровни ионов  $Mn^{2+}$ . При увеличении концентрации  $Mn^{2+}$  начинает доминировать „электронный“ механизм. Он связан с переходами электронов между „собственными“ уровнями энергии ионов  $Mn^{2+}$  [10]. При селективном возбуждении в полосы поглощения ионов  $Mn^{2+}$  (390, 435, 470, 496 и 535 нм) в спектрах  $ZnS:Mn^{2+}$  наблюдается только полоса „марганцевой“ люминесценции [24]. Кроме того, ионы  $Mn^{2+}$ , внедряясь в структуру полупроводниковой матрицы, создают в ней дефекты, уровни которых участвуют в рекомбинационных процессах.

Оптические свойства полупроводниковых структур формируются в процессе синтеза и зависят от его условий [1,2,9]. Для синтеза структур применяются зольгель технологии, метод осаждения, гидротермальные методы [1,5,24–31], для получения пленок — различные варианты метода Ленгмюра–Блоджетт [1,32]. Синтез преимущественно проводится в водной среде. В качестве сульфидизаторов применяются сероводород, суль-

фид натрия и органические серосодержащие соединения. Подача в реакционную среду газообразного сероводорода нетехнологична и неэкологична. При использовании сульфида натрия результаты синтеза в большой степени зависят от кислотности среды. Гидроксоформы продуктов синтеза и молекулы воды тушат люминесценцию, а порой полностью ее подавляют (Nd, Eu, Er, Yb). Кроме того, в результате образования аморфных или частично кристаллических фаз ухудшается структурная однородность продуктов. При использовании в качестве сульфидизаторов органических серосодержащих соединений состав продуктов в значительной степени зависит от реакций комплексообразования. Влияние комплексов неоднозначно. Они ухудшают состояние поверхности частиц, затрудняют предсказуемость их размера и размерной дисперсии [33]. С другой стороны, в составе композиций они являются источниками дополнительной энергии возбуждения, поглощаемой хромофорными группами в составе лигандов.

Решением ряда проблем мог бы стать синтез в органических средах [27,33–38]. В работах [39–42] описан синтез халькогенидов переходных металлов в среде высококипящих предельных углеводородов в присутствии элементарной серы. Авторами приведены результаты идентификации и оценка выхода продуктов, однако их оптические свойства, возможности применения данного способа легирования для получения структур оптоэлектронного применения, не исследованы [39–41].

Исходя из этого цель данной работы состояла в исследовании фотолюминесценции порошка сульфида цинка, синтезированного и легированного ионами  $Mn^{2+}$  и  $Eu^{3+}$  в среде додекана, при возбуждении рекомбинационной и внутризонной ФЛ на поверхности частиц.

## 2. Характеристика объектов исследования и методики эксперимента

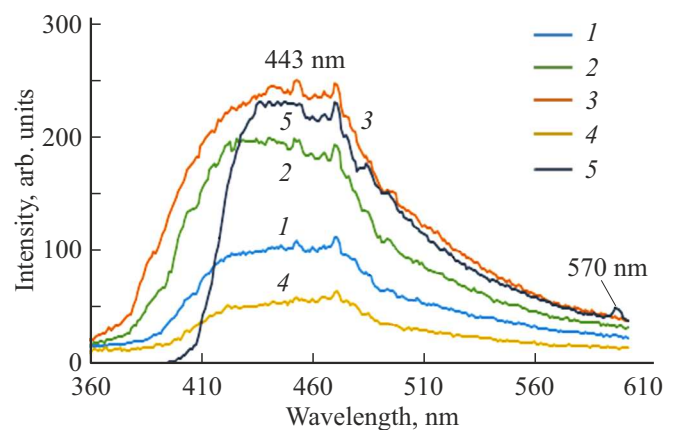
Сульфид цинка в виде порошка был синтезирован взаимодействием ацетата цинка (химически чистой квалификации) с сероводородом в среде кипящего додекана (химически чистой квалификации) методом возникающих реагентов по методике [40]. Образование  $H_2S$  происходило в результате взаимодействия элементарной серы (особо чистой) с додеканом при кипении. Схема и условия данного процесса приведены в работах [40,42]. Легирование ZnS ионами  $Mn^{2+}$  и  $Eu^{3+}$  было совмещено с его синтезом. В додекан одновременно вносили навески ацетатов цинка и европия или цинка и марганца, а также элементарную серу. Раствор кипятили в течение 4 ч при постоянном перемешивании. Навески ацетатов марганца и европия рассчитывали таким образом, чтобы в продуктах синтеза концентрация ионов  $Mn^{2+}$  составляла 0.15, 1.5 и 3.0 ат%, а ионов  $Eu^{3+}$  — 0.5 и 1.0 ат% относительно концентрации ионов  $Zn^{2+}$ . Продукты отделяли фильтрованием, промывали горячим гексаном и сушили

при температуре  $80^\circ C$ . В результате были получены порошки. Легированные порошки окрашены. Их окраска усиливалась при увеличении концентрации легирующих ионов. Появление окраски, характерной для сульфидов марганца и европия, связываем с увеличением концентрации легирующих ионов на поверхности частиц ZnS.

Идентификация продуктов проведена методами рентгенофазового анализа на установке XRD-6000. Полученные результаты подтвердили образование сульфида цинка, что соответствует данным работ [39,40]. В легированных образцах отмечено искажение параметров кристаллической решетки гексагонального ZnS (пространственная группа  $P6_3mc$ , структурный тип вюрцита), подтверждающее внедрение ионов  $Mn^{2+}$  и  $Eu^{3+}$  в его кристаллическую решетку. Аморфная фаза не зарегистрирована. Неоднородное уширение рефлексов связано с преимущественным изменением структуры на поверхности частиц, что соответствует изменению окраски порошков после легирования. Электронные спектры поглощения, фотолюминесценции и возбуждения фотолюминесценции продуктов зарегистрированы на спектрофлуориметре Shimadzu RF-5301PC при комнатной температуре.

## 3. Результаты эксперимента и обсуждение

В спектре фотолюминесценции ZnS при возбуждении излучением с длиной волны 360 нм зарегистрирована широкая сложная полоса с максимумом в области 420–470 нм (рис. 1, спектр 1). Исходя из ее положения в спектре и данных работ [21,22], она связана с процессами рекомбинации зарядов на уровнях дефектов структуры кристаллов ZnS. Увеличение интенсивности этой полосы в спектрах образцов ZnS:  $Mn^{2+}$ , при концентрации ионов  $Mn^{2+}$  до 1.5 ат%, объясняется ростом числа „марганцовых“ дефектов. В качестве подтверждения участия

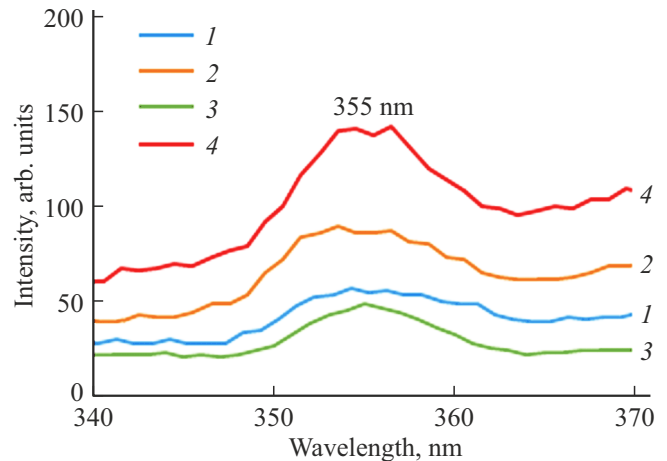


**Рис. 1.** Спектры ФЛ ( $\lambda_{em} = 360$  нм) ZnS (1) и ZnS:  $Mn^{2+}$  для концентрации ионов  $Mn^{2+}$ , равной, ат%: 0.15 (2), 1.5 (3), 3.0 (4), а также для 1.5 ат% при  $\lambda_{em} = 395$  нм (5).

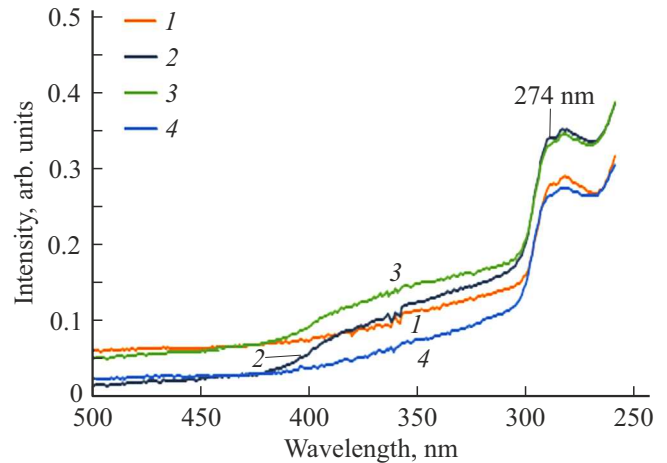
в рекомбинационных процессах „марганцовых“ дефектов отметим увеличение интенсивности ниспадающей ветви полосы при длинах волн  $> 480$  нм (рис. 1, спектры 2, 3, 5). Уменьшение интенсивности полосы (рис. 1, спектр 4) при увеличении концентрации ионов  $Mn^{2+}$  до 3.0 ат% связываем с ростом на поверхности частиц концентрации  $MnS$ , поглощающего излучение источника возбуждения. При возбуждении излучением в области полосы поглощения ионов  $Mn^{2+}$  (395 нм), в спектре ФЛ (рис. 1, спектр 5) зарегистрирована малоинтенсивная полоса  ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$  электронного перехода (570 нм). Ее низкая интенсивность объясняется преимущественным расположением ионов  $Mn^{2+}$  в приповерхностном слое и на поверхности частиц  $ZnS$  в виде сульфида марганца. Изменение положения и контура восходящей ветви полосы ФЛ (рис. 1, спектр 5,  $< 420$  нм) связано с условиями возбуждения ( $\lambda_{em} = 395$  нм). Наблюдаемые изменения соответствуют представлениям о влиянии ионов  $Mn^{2+}$  на спектр ФЛ  $ZnS$  [9,10,19–22].

В спектрах возбуждения ФЛ  $ZnS$  и  $ZnS:Mn^{2+}$  (рис. 2) наблюдается полоса с максимумом в диапазоне 350–360 нм. Она связана с переходом электронов из валентной зоны на уровни дефектов  $ZnS$ . Ее положение соответствует положению полосы в спектрах диффузного отражения порошков в диапазоне длин волн 300–400 нм (рис. 3). По интенсивности полоса (рис. 3) значительно уступает полосе, соответствующей межзонному переходу электронов, которая расположена при длинах волн  $< 340$  нм ( $E_g = 3.68$  эВ). Низкая интенсивность полосы связана с состоянием поверхности частиц, которая формируется при выбранных условиях синтеза в среде додекана. Изменение ее интенсивности относительно полосы нелегированного  $ZnS$  (рис. 3, спектры 1–3) подтверждает преимущественное расположение ионов  $Mn^{2+}$  на поверхности частиц  $ZnS$ . Снижение интенсивности полосы  $ZnS:Eu^{3+}$  (рис. 3, спектр 4) объясняется меньшей концентрацией „европиевых“ дефектов в структуре поверхности частиц при уменьшении их концентрации в составе реакционной смеси. Отсутствие в спектрах собственных полос ионов  $Mn^{2+}$  и  $Eu^{3+}$  объясняется низкой концентрацией легирующих ионов в составе образцов при характерных для них небольших коэффициентах поглощения.

Широкая полоса в спектрах ФЛ образцов  $ZnS:Eu^{3+}$  в интервале длин волн 380–500 нм (рис. 4) связана с рекомбинационными процессами на уровнях структурных дефектов. Они образованы как ионами матрицы, так и  $Eu^{3+}$ . Контур полосы в ее коротковолновой части зависит от длины волны возбуждающего излучения (рис. 4, спектры 1 и 3,  $\lambda_{em} = 360$  нм; спектры 2 и 4,  $\lambda_{em} = 395$  нм). Рост интенсивности полосы (рис. 4, спектры 2 и 4), относительно спектров 1 и 3 (рис. 4), соответствует увеличению концентрации дефектов при двукратном увеличении концентрации ионов  $Eu^{3+}$ . Узкие спектральные полосы при длинах волн  $> 580$  нм являются характеристическими для ионов  $Eu^{3+}$ . Они связаны с внутриконфигурационными  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$  переходами

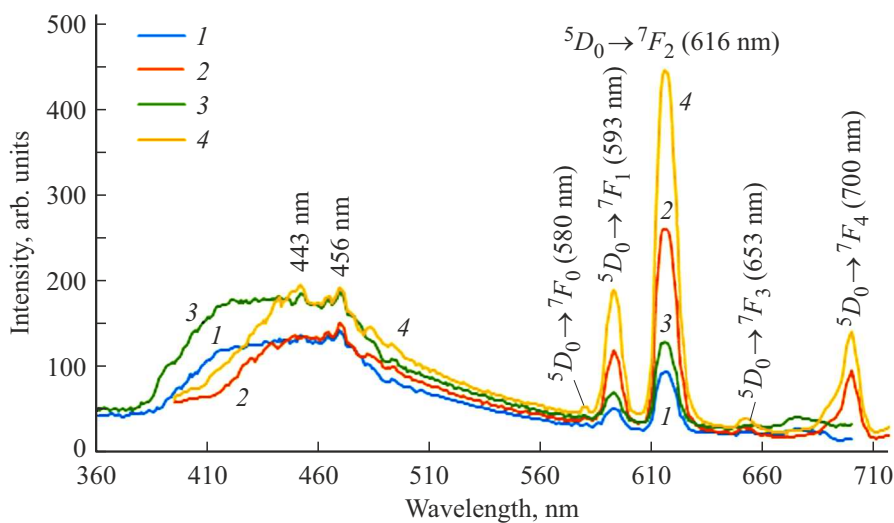


**Рис. 2.** Спектры возбуждения ФЛ ( $\lambda_{em} = 469$  нм)  $ZnS$  (1) и  $ZnS:Mn^{2+}$  для концентрации ионов  $Mn^{2+}$ , равной, ат%: 1.5 (2), 3.0 (3), а также для 1.5 ат% при  $\lambda_{em} = 452$  нм (4).

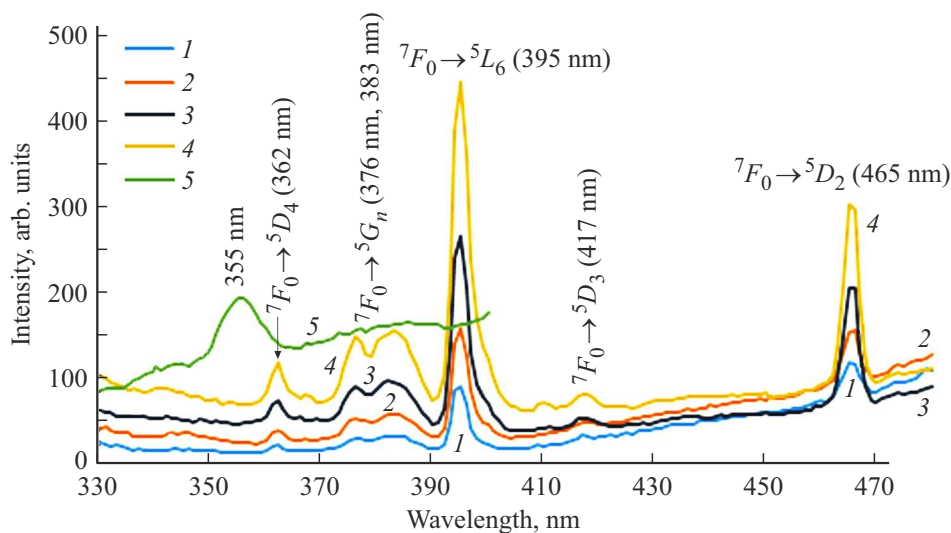


**Рис. 3.** Спектры диффузного отражения  $ZnS$  (1), образцов  $ZnS:Mn^{2+}$  для концентрации ионов  $Mn^{2+}$ , ат%: 1.5 (2) и 3.0 (3), и образца  $ZnS:Eu^{3+}$ ,  $C_{Eu} = 1.0$  ат% (4).

$4f$ -электронов. Положение этих полос практически не зависит от вида матрицы. Полосы неоднородно уширены, особенно в основании, в результате неэквивалентности окружения ионов  $Eu^{3+}$ . В этой связи штарковская структура полос выражена слабо. Низкая симметрия окружения ионов  $Eu^{3+}$  подтверждается большей интенсивностью полосы электродипольного  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  электронного перехода (616 нм), зависящей от симметрии окружения ионов  $Eu^{3+}$ , по отношению к интенсивности полосы магнитно-дипольного  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  электронного перехода (593 нм), практически не зависящего от симметрии окружения  $Eu^{3+}$ . Увеличение соотношения интенсивностей полос в максимумах ( $I_{616} : I_{593}$ ) с 1.9 (рис. 4, спектры 1 и 3) до 2.3 (рис. 4, спектры 2 и 4) при увеличении длины волны возбуждающего излучения с 360 нм до 395 нм объясняется изменением преобладающего механизма возбуждения люминесценции ионов



**Рис. 4.** Спектры ФЛ образцов  $ZnS:Eu^{3+}$  при возбуждении излучением с длиной волны 360 нм (1 и 3) и 395 нм (2 и 4), концентрация ионов  $Eu^{3+}$  0.5 ат% — спектры 1 и 2, 1.0 ат% — спектры 3 и 4.



**Рис. 5.** Спектры возбуждения ФЛ образцов  $ZnS:Eu^{3+}$  для ФЛ 594 нм (1 и 2), 616 нм (3 и 4) и 452 нм (5). Концентрация ионов  $Eu^{3+}$ , ат%: 0.5 — спектры 1 и 3, 1.0 — 2, 4 и 5.

$Eu^{3+}$ . При возбуждении излучением с длиной волны 395 нм, совпадающим с наиболее интенсивной полосой собственного поглощения ионов  $Eu^{3+}$  ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$  электронный переход), процесс возбуждения соответствует переходу  $4f$ -электронов по системе уровней во внутривалентных центрах свечения. Наличие в спектре при таком возбуждении (395 нм) широкой полосы рекомбинационной люминесценции объясняется наложением полос поглощения, связанных с переходом электронов из валентной зоны на уровни дефектов  $ZnS$  (рис. 1 и 2), и полосы собственного поглощательного перехода ионов  $Eu^{3+}$  (рис. 5). Присутствие в спектрах интенсивных полос люминесценции ионов  $Eu^{3+}$  при возбуждении в полосу поглощения матрицы (360 нм) может указывать на перенос энергии с уровней дефектов структуры  $ZnS$

на возбужденные уровни ионов  $Eu^{3+}$ , что соответствует данным [21,22]. Увеличение интенсивности полос люминесценции ионов  $Eu^{3+}$  в спектрах 2 и 4 (рис. 4) относительно полос в спектрах 1 и 3 (рис. 4) соответствует увеличению содержания  $Eu^{3+}$  в соответствующих образцах с 0.5 до 1.0 ат%.

В спектрах возбуждения ФЛ образцов  $ZnS:Eu^{3+}$  (рис. 5), зарегистрированных для длин волн ФЛ, связанных с ионами  $Eu^{3+}$  (594 нм, спектры 1 и 2 и 616 нм, спектры 3 и 4) и с полупроводниковой матрицей (452 нм, спектр 5), зарегистрирован набор полос различной ширины и интенсивности. В спектрах 1–4 (рис. 5,  $\lambda_{em} = 594$  нм и  $\lambda_{ex} = 616$  нм) преобладают полосы, связанные с электронными переходами  $4f$ -электронов ионов  $Eu^{3+}$ . Их положение совпадает с положением

полос в спектре поглощения европия (III). Интенсивность полос увеличивается с увеличением концентрации ионов  $\text{Eu}^{3+}$ . Увеличение фона в области 330–360 нм (спектр 4,  $\lambda_{\text{ex}} = 616$  нм) и уширение собственных полос возбуждения ионов  $\text{Eu}^{3+}$  при длинах волн  $< 390$  нм (рис. 5) подтверждает перенос энергии на их возбужденные уровни с уровней энергии дефектов матрицы.

#### 4. Заключение

Приведены результаты исследования ФЛ сульфида цинка, синтезированного и легированного ионами  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  в среде додекана, взаимодействием ацетатов металлов с  $\text{H}_2\text{S}$ , образующимся непосредственно в реакционной среде при взаимодействии элементной серы с додеканом при температуре кипения. На основе анализа спектров поглощения, возбуждения и ФЛ сделано заключение о преимущественном легировании ионами  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  структуры на поверхности частиц  $\text{ZnS}$ . ФЛ образцов  $\text{ZnS}:\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{ZnS}:\text{Eu}^{3+}$  связана с рекомбинационными процессами на уровнях энергии собственных дефектов и дефектов, созданных легирующими ионами, а также с внутриконтинуальным переходом электронов во внутризонных центрах свечения, сформированных ионами  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$ . Показано, что наиболее эффективно внутризонная люминесценция протекает при поглощении и эмиссии в образцах, легированных ионами  $\text{Eu}^{3+}$ . Возбуждение ФЛ связано с переходом электронов из валентной зоны на уровни дефектов  $\text{ZnS}$ , а также при собственном поглощении энергии легирующими ионами. Зарегистрирован перенос энергии с уровней дефектов  $\text{ZnS}$  на возбужденные уровни легирующих ионов ( $\text{Eu}^{3+}$ ).

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] Р.Ф. Хайрутдинов. Успехи химии, **67** (2), 125 (1998).
- [2] А.А. Ремпель. Успехи химии, **76** (5), 474 (2007).
- [3] W. Lu, X. Guo, Y. Luo, Q. Li, R. Zhu, H. Pang. Chem. Eng. J., **355**, 208 (2019).
- [4] T.A. Esquivel-Castro, M.C. Ibarra-Alonso, J. Oliva, A. Martínez-Luévanos. Mater. Sci. Eng. C, **96**, 915 (2019).
- [5] С.И. Садовников, А.В. Ищенко, И.А. Ванштейн. Журн. неорган. химии, **65** (9), 1183 (2020).
- [6] E. Ramya, M.V. Rao, D.N. Rao. Physica E: Low-Dim. Systems and Nanostructures, **107**, 24 (2019).
- [7] S. Kumar, R. Bhushan, S.R. Kumar, S. Rajpal. Chalcogenide Lett., **19**, 1 (2022).
- [8] О.Н. Казанкин, Л.Я. Марковский, И.А. Миронов, Ф.М. Пекерман, Л.Н. Петошина. Неорганические люминофоры (Л., Химия, 1975).
- [9] R.N. Bhargava, D. Gallagher, X. Hong, A. Nurmikko. Phys. Rev. Lett., **72**, 416 (1994).
- [10] М.Ф. Буланый, Б.А. Полежаев, Т.А. Прокофьев. ФТП, **32** (6), 673 (1998).
- [11] В.Г. Корсаков, М.М. Сычев, В.В. Бахметьев. Конденсированные среды и межфазные границы, **14** (1), 41 (2012).
- [12] Т.А. Кучакова, Г.В. Весна, В.А. Макара. ФТП, **38** (11), 1316 (2004).
- [13] Н.К. Морозова, И.А. Каретников, Д.А. Мидерос, Е.М. Гавришук, В.Б. Иконников. ФТП, **40** (10), 1185 (2006).
- [14] К.А. Огурцов, М.М. Сычев, В.В. Бахметьев, В.Н. Коробко, А.И. Поняев, Ф.И. Высыкайло, В.В. Беляев. Неорг. матер., **52** (11), 1188 (2016).
- [15] M. Masab, H. Muhammad, F. Shah, M. Yasir, M. Hanif. Mater. Sci. Semicond. Process., **81**, 113 (2018).
- [16] A.A. Othman, M.A. Osman, M.A. Ali, W.S. Mohamed, E.M.M. Ibrahim. J. Mater. Sci.: Mater. Electron., **31**, 1752 (2020).
- [17] G.H. Dieke. Spectra and energy levels of rare earth in crystals (N.Y. Interscience Publ., 1968).
- [18] P. Mukherjee, R.F. Sloan, Ch.M. Shade, D.H. Waldeck, S. Petoud. J. Phys. Chem. C, **117** (27), 14451 (2013).
- [19] Z. Liang, J. Mu, L. Han, H. Yu. J. Nanomaterials, Article ID 519303 (2015).
- [20] Q. Chen, J. Song, Ch. Zhou, Q. Pang, L. Zhou. Mater. Sci. Semicond. Process., **46**, 53 (2016).
- [21] Ю.Г. Галяметдинов, Д.О. Сагдеев, В.К. Воронкова, А.А. Суханов, Р.Р. Шамилов. Изв. РАН. Сер. хим., **67** (1), 172 (2018).
- [22] Д.О. Сагдеев. Автореф. канд. дис. (Казань, КНИИТУ, 2019).
- [23] N.H. Patel, M.P. Deshpande, S.H. Chaki, H.R. Keharia. J. Mater. Sci.: Mater. Electron., **28** (15), 10866 (2017).
- [24] М.Ф. Буланый, А.В. Коваленко, Б.А. Полежаев, Т.А. Прокофьев. ФТП, **43** (6), 745 (2009).
- [25] Б.Н. Литвин, В.И. Пополитов. Гидротермальный синтез неорганических соединений (М., Наука, 1984).
- [26] D. Denzler, M. Olschewski, K. Sattler. J. Appl. Phys., **84** (5), 2841 (1998).
- [27] К.Ю. Пономарева, И.Д. Кособудский, Е.В. Третьяченко, Г.Ю. Юрков. Неорг. матер., **43** (11), 1295 (2007).
- [28] M. Kuzmanović, D.K. Bozanić, D. Milivojević, D.M. Ćulafić, S. Stanković, C. Ballesteros, J. Gonzalez-Benito. RSC Advances, **7** (84), 53422 (2017).
- [29] C. Rosiles-Perez, J. Lambert, A. Alatorre-Ordaz, J.A. Gutierrez, T. Lopez-Luke, R. Ramirez-Fuentes, T. Kobayash. J. Luminesc., **184**, 123 (2017).
- [30] N.S.M. Mustakim, Ch.A. Ubani, S. Sepeai, N.A. Ludin, M.A.M. Teridi, M.A. Ibrahim. Solar Energy, **163**, 256 (2018).
- [31] P. Kunstman, J. Coulon, O. Kolmykov, Hatem Moussa, Lavinia Balan, Ghouti Medjahdi, Janina Lulek, Raphaël Schneider. J. Luminesc., **194**, 760 (2018).
- [32] А.А. Зарубанов, К.С. Журавлев. ФТП, **49** (3), 392 (2015).
- [33] В.П. Смагин, Д.А. Давыдов, Н.М. Унжакова, А.А. Бирюков. Журн. неорган. химии, **60** (12), 1734 (2015).
- [34] И.А. Акимов, И.Ю. Денисюк, А.М. Мешков. Опт. и спектр., **72** (4), 1026 (1992).
- [35] L. Pedone, E. Caponetti, M. Leone. J. Colloid and Interface Sci., **284**, 495 (2005).
- [36] А.А. Бирюков, Т.И. Изаак, В.А. Светличный, О.В. Бабкина. Изв. вузов. Физика, **49** (12), 81 (2006).
- [37] А.А. Исаева, В.П. Смагин. ФТП, **54** (12), 1321 (2020).

- [38] В.П. Смагин, А.А. Исаева. Письма ЖТФ, **47**(16), 46 (2021).
- [39] Э.И. Перов, Е.П. Ирхина, Е.Г. Ильина, И.В. Гончарова, И.С. Федоров, А.Н. Головачев. *Способ получения сульфида металла*. Патент RU 2112743.
- [40] Е.П. Ирхина. Автореф. канд. дис. (Барнаул, АлтГУ, 2000).
- [41] Э.И. Перов, Е.П. Харнутова. Изв. Алт. гос. ун-та, **3–2** (67), 186 (2010).
- [42] Е.П. Харнутова, Л.В. Затонская, В.П. Смагин, Е.Г. Ильина. Ползуновский вестн., **2**, 113 (2020).

Редактор Г.А. Оганесян

## Photoluminescence of zinc sulfide doped with $Mn^{2+}$ and $Eu^{3+}$ ions in dodecane medium

L.V. Zatonskaya, V.P. Smagin, E.P. Harnutova,  
E.V. Ignatov

Altai State University,  
656049 Barnaul, Russia

**Abstract** Photoluminescence of zinc sulfide powder synthesized and doped with  $Mn^{2+}$  and  $Eu^{3+}$  ions by the method of emerging reagents in a dodecane medium was investigated. In the absorption and excitation spectra of the photoluminescence samples ZnS and ZnS: $Mn^{2+}$ ( $Eu^{3+}$ ), bands corresponding to the transitions of electrons from the valence band to the conduction band and to the levels of structural defects of ZnS, as well as bands of transition of  $4f$ -electrons of  $Eu^{3+}$  ions from the ground  ${}^7F_0$  to excited electronic states were recorded. A wide band associated with recombination processes at the energy levels of defects on the surface of ZnS particles is observed in the photoluminescence spectra. Narrow bands of photoluminescence are attributed to  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$  and  ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$  electronic transitions in  $Eu^{3+}$  and  $Mn^{2+}$  ions. They are associated with the intra-zone glow centers formed by these ions in the ZnS structure. Energy transfer from ZnS defect levels to excited energy levels of  $Eu^{3+}$  ions was registered. Assumptions are made about the mutual influence of ZnS and alloying ions, as well as about the influence of synthesis conditions on the spectral properties of substances.