

Фотолюминесценция ZnS:Cu в матрице полиметилметакрилата

© В.П. Смагин¹, Н.С. Еремина², М.С. Леонов¹

¹ Алтайский государственный университет,
656049 Барнаул, Россия

² Томский государственный университет,
634050 Томск, Россия

E-mail: smaginV@yandex.ru

(Получена 13 ноября 2017 г. Принята к печати 22 ноября 2017 г.)

Методом возникающих реагентов непосредственно в среде (поли)метилметакрилата (ПММА) синтезированы квантовые точки ZnS:Cu, закрепленные в оптически прозрачной полимерной матрице. Светопропускание полимерных композиций в видимой области спектра достигает 92% (при толщине 5 мм). Фотолюминесценция ПММА/ZnS:Cu связана с дефектами кристаллической структуры ZnS и системой энергетических уровней, расположенных в запрещенной зоне сульфида цинка. Она зависит от концентрации ионов меди, перепоглощения излучения ZnS и ПММА, а также от других факторов.

DOI: 10.21883/FTP.2018.08.46214.8729

1. Введение

Сульфид цинка является одним из наиболее широко применяемых люминофоров. В свете современных тенденций развития техники его исследования остаются актуальными и в настоящее время [1–7]. Наноразмерные кристаллы ZnS, пленки находят применение в оптике, электронике, биомедицине. Для их синтеза широкое распространение получили химические методы, в частности коллоидной синтез [8–11]. Внедрение квантовых точек (КТ) ZnS в полимерную матрицу позволяет зафиксировать их пространственное положение, формируя морфологию образца. Применение метилметакрилата (ММА) в качестве реакционной среды позволяет синтезировать КТ сульфидов металлов непосредственно в полимеризуемой оптически прозрачной среде [10,11]. После радикальной полимеризации ММА образуются высокопрозрачные в видимой части спектра люминесцирующие полимерные „стекла“ [12,13]. Однако из-за перекрывания спектральных полос ZnS и полиметилметакрилата (ПММА) вероятны процессы перепоглощения излучения с участием макромолекул и ZnS. Одним из способов влияния на спектральные характеристики полупроводников является их легирование ионами металлов [14–21]. Применение этого способа может оказаться эффективным для синтеза люминесцирующих оптически прозрачных полимерных композиций с заданными спектральными характеристиками.

Цель работы заключалась в изучении влияния ионов меди на фотолюминесценцию квантовых точек ZnS:Cu в среде (поли)метилметакрилата, а также в установлении влияния ПММА на люминесценцию в композициях ПММА/ZnS:Cu.

2. Характеристика объектов исследования и методики эксперимента

Квантовые точки ZnS и ZnS:Cu синтезированы в среде метилметакрилата (Merck) с использованием вза-

имодействия трифторацетатов цинка и меди с тиаоацетамидом (ТАА) при нагревании [12]. В свою очередь трифторацетаты меди и цинка были синтезированы через взаимодействие оксидов цинка и меди с трифторуксусной кислотой в водной среде. Соли выделены в кристаллическом состоянии и идентифицированы методом инфракрасной спектроскопии. ТАА был очищен перекристаллизацией. Концентрация трифторацетата цинка и ТАА во всех растворах была равна 0.010 моль/л каждого. Концентрацию трифторацетата меди увеличивали до 0.010 моль/л, что соответствует увеличению мольных соотношений Zn:Cu от 1:0 до 1:1. Об образовании КТ ZnS и ZnS:Cu судили по опалесценции растворов.

В стеклообразное состояние коллоидные растворы КТ переведены радикальной полимеризацией ММА в блоке. Для этого в растворы вводили перекись бензоила 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. Полимеризация продолжалась в течение 24 ч. По виду полимерные „стекла“ изменялись от бесцветных до имеющих слегка голубую окраску при увеличении концентрации меди.

Спектры поглощения в области 250–800 нм, возбуждения люминесценции и спектры люминесценции зарегистрированы на спектрофлуориметре CM 2203 („Solar“, Республика Беларусь). Спектры поглощения ПММА записаны относительно воздуха, спектры поглощения композиций ПММА/ZnS и ПММА/ZnS:Cu — относительно пластин ПММА сопоставимой толщины. При регистрации спектров люминесценции возбуждающий свет источника излучения (ксеноновая дуговая лампа высокого давления ДКсШ 150-1М) падал на образец перпендикулярно его поверхности. Стационарную фотолюминесценцию регистрировали под углом 45°. Спектры возбуждения регистрировали в максимумах полос люминесценции. Для исследования спектральных свойств вырезали пластины размером 2 × 2 см одинаковой толщины.

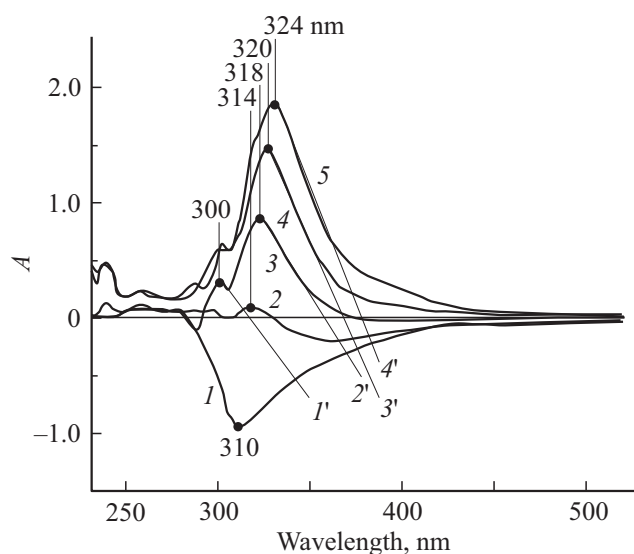


Рис. 1. Спектры поглощения композиции ПММА/ZnS:Cu. Содержание ионов меди C_{Cu} , моль/(1 л полимеризуемой смеси) (мольное соотношение Zn:Cu): 1 — 0.00010 (100:1), 2 — 0.0010 (10:1), 3 — 0.0050 (2:1), 4, 5 — 0.010 (1:1). 4 — Zn:TAA = 1:1, 5 — Zn:TAA = 1:2, содержание TAA $C_{TAA} = 0.010$ моль/(1 л полимеризуемой смеси), содержание Zn $C_{Zn} = 0.010$ моль/(1 л полимеризуемой смеси).

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

ПММА поглощает излучение с длиной волны $\lambda < 300$ нм. В видимой области спектра пропускание пленок ПММА сопоставимо с пропусканием неорганических стекол, при толщине образцов 5 мм оно не превышает 92–93%. В спектрах ПММА/ZnS наблюдается широкая полоса с максимумом в области 300 нм. Она отнесена к поглощению наночастиц ZnS [22]. После введения в состав композиций ионов меди в спектрах зарегистрирована сложная полоса в области длин волн $\lambda = 280$ –(> 400) нм (см. рис. 1, на котором A — оптическая плотность). Структура полосы связана с образованием нескольких видов поглощающих центров, в том числе с ионными парами Cu_I^{2+} – Cu_V^{2+} , образованными ионами меди, занимающими позиции в междоузлиях и вакансии в узлах кристаллической решетки ZnS, и более сложными агрегатами [18]. При увеличении концентрации ионов меди интенсивность полосы увеличивалась. Максимум смещался в область длинных волн от 310 до 324 нм. Интенсивность полосы также возрастала при увеличении концентрации TAA (рис. 1, спектры 4 и 5). Это связано с увеличением выхода сульфидов в процессе синтеза композиций. На восходящей ветви полосы в области 300 нм наблюдается максимум поглощения наночастиц ZnS. Иной ход спектральной кривой I (рис. 1) связан с компенсацией энергии, поглощенной частицами ZnS:Cu, люминесцентным излучением ZnS при перекрывании полос поглощения и люминесценции.

Средний размер частиц ZnS, рассчитанный с использованием спектральных данных по методике [23], составляет 5–6 нм (касательная I' проведена к ниспадающей ветви коротковолновой компоненты полосы поглощения в спектре 3, связанной с ZnS; точка пересечения касательной с осью длин волн соответствует 330 нм). Результат расчета совпадает с данными [10,11,24,25]. Легирование сульфида цинка ионами меди приводит к увеличению размера частиц. На это указывает длинноволновое смещение точки пересечения с осью абсцисс касательных $2'$ – $4'$, проведенных соответственно к ниспадающим ветвям длинноволновых компонент полос поглощения в спектрах 3–5, связанных с легированием сульфида цинка. Увеличение размера легированных частиц объясняется искажением элементарной ячейки при внедрении ионов меди в пустоты кристаллической решетки ZnS и замещении ионов цинка в ее узлах [1]. К увеличению размера частиц также приводит образование комплексов на их поверхности, которое для аналогичных систем подтверждено результатами просвечивающей электронной микроскопии [11,24].

Полоса люминесценции ПММА расположена в области 400–480 нм. Соответствующая ей полоса в спектре возбуждения люминесценции находится в интервале длин волн 300–380 нм (регистрация при 440 нм). Интенсивность полос невысока. Их появление связано с продуктами разложения перекиси бензоила, которую использовали для инициирования полимеризации MMA при отверждении композиций.

Композиции ПММА/ZnS люминесцируют в области длин волн 300–600 нм (рис. 2). Структура и неоднородное уширение полосы объясняются полиморфизмом кристаллической структуры ZnS [26], незавершенностью ее формирования в ядрах коллоидных частиц, дисперсностью частиц ZnS и аморфностью полимерной матрицы. Кроме того, сказывается комплексообразование на поверхности частиц и наложение люминесценции ПММА. При возбуждении люминесценции излучением с длинами волн 230, 250, 270, 290, 310, 330 и 370 нм выделены отдельные компоненты полосы (рис. 2). Они также являются составными, неоднородно уширенными. По данным [8,17], в этой области спектра наблюдается „самоактивированная“ люминесценция ZnS. Ее „голубую“ составляющую связывают с вакансиями в подрешетке цинка (V_{Zn}) [8]. В экспериментальном спектре ей соответствует сложная полоса с максимумом в интервале длин волн 400–450 нм (рис. 2, спектры 6 и 7). По данным [8,27], она может иметь до четырех компонент. Максимумы отдельных компонент данной полосы располагаются при длинах волн 418, 425 и 450 нм. Полоса „зеленой“ люминесценции с максимумом в области 550 нм может быть связана с вакансиями в подрешетке серы (V_S) [14]. Она возникает при рекомбинации свободного электрона с локализованной в центре свечения „дыркой“ (механизм Шёна–Клазенса) [1]. Кроме того, на спектр может оказывать влияние кислород,

который относительно легко замещает атомы серы в узлах кристаллической решетки, создавая дополнительные дефекты в структуре ZnS [28]. Это влияние может рассматриваться как еще один из факторов неоднородного уширения спектральных полос.

На рис. 3 приведены нормированные спектры возбуждения люминесценции и люминесценции одного из образцов композиции ПММА/ZnS:Cu. Полоса в спектре возбуждения люминесценции ZnS:Cu перекрывается с одной из полос люминесценции ZnS (рис. 2 и 3). Это подтверждает предположение относительно хода спектральных кривых на рис. 1. С увеличением концентрации ионов меди максимум полосы люминесценции ZnS:Cu претерпевает bathochromное смещение с 434 до 448 нм (рис. 4). Зависимость интенсивности люминесценции от концентрации меди нелинейная. Прирост пиковой интенсивности полос относительно интенсивности люминесценции полосы в спектре об-

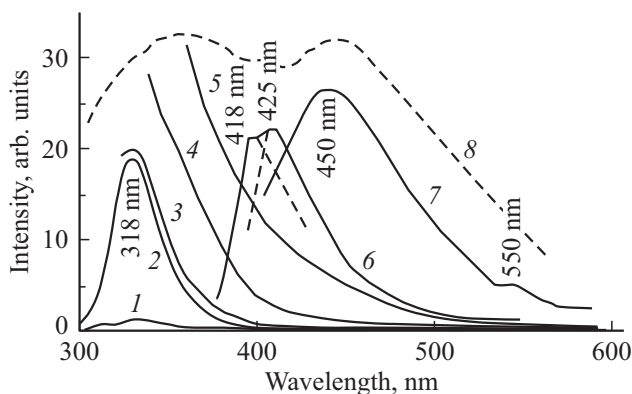


Рис. 2. Спектры люминесценции композиции ПММА/ZnS при возбуждении излучением с длиной волны, нм: 1 — 230, 2 — 250, 3 — 270, 4 — 290, 5 — 310, 6 — 330, 7 — 370. 8 — контур сложной полосы.

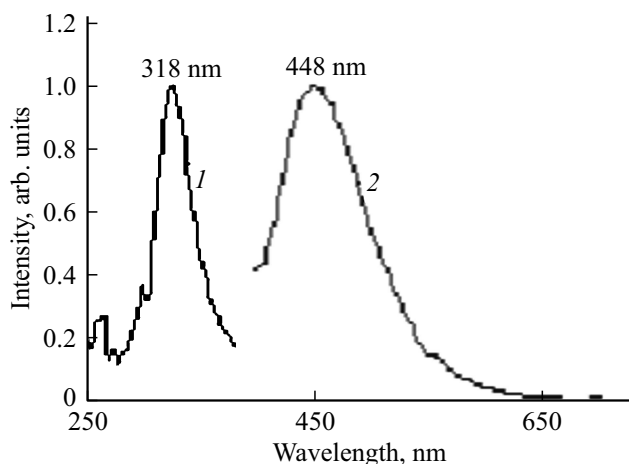


Рис. 3. Спектр возбуждения люминесценции (1, длина волны люминесценции 448 нм) и спектр фотолюминесценции (2, длина волны возбуждения 318 нм) композиции ПММА/ZnS:Cu, $C_{Zn} = C_{Cu} = 0.010$ моль/(1 л полимеризуемой смеси).

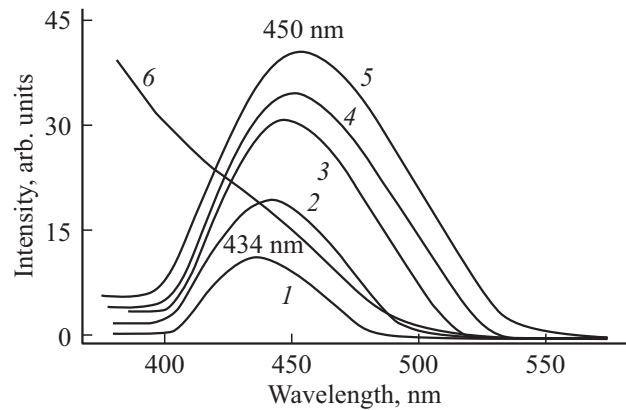


Рис. 4. Спектры люминесценции композиций ПММА/ZnS:Cu (1–5, длина волны возбуждения 318 нм). Содержание ионов меди, моль/(1 л полимеризуемой смеси) (длина волны максимума излучения, $C_{Zn} : C_{TAA}$): 1 — 0.00010 (434 нм, 1:1), 2 — 0.0010 (436 нм, 1:1), 3 — 0.0050 (444 нм, 1:1), 4 — 0.010 (448 нм, 1:1), 5 — 0.010 (450 нм, 1:2). 6 — спектр люминесценции композиции ПММА/ZnS (длина волны возбуждения 310 нм; $C_{Zn} : C_{TAA} = 1 : 1$, $C_{Zn} = 0.010$ моль/(1 л полимеризуемой смеси)).

разца с $C_{Cu} = 1.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л составляет 1.6, 2.3, 2.6. Причиной насыщения может быть образование ионных пар $Cu_7^{2+}-Cu_7^{2+}$ [18] или более сложных агрегатов меди с увеличением ее концентрации. Также сказывается перепоглощение излучения при перекрывании полос поглощения, включая полосы поглощения матрицы, и полос люминесценции. Исходя из этого, оптимальной, на наш взгляд, является концентрация меди не более $5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Кроме того, показана связь интенсивности люминесценции с концентрацией TAA, взятого для проведения синтеза ZnS:Cu (рис. 4, спектры 4 и 5). Рост интенсивности люминесценции объясняется увеличением выхода сульфида цинка в процессе синтеза, а также увеличением концентрации сульфид-ионов, которые создают в ZnS дополнительные дефекты, ответственные за возникновение люминесценции.

4. Заключение

Исходя из полученных результатов энергетические переходы в ZnS и ZnS:Cu без учета состояний матрицы в наиболее общем виде можно представить схемой, приведенной на рис. 5. При ее составлении мы опирались на данные [8,28,29]. На схеме E_C и E'_C — положение дна зоны проводимости в монокристалле ZnS и в наночастицах в матрице ПММА. На вставке к рисунку 5 (рис. 5, справа выше) приведены излучательные переходы в ZnS. Штриховая стрелка показывает положение вставки на общей диаграмме (рис. 5). Переходы 1 и 2 соответствуют поглощению энергии ZnS. Диапазону энергий от 5 до 4 эВ в спектре поглощения соответствует набор сложных полос (интервал длин

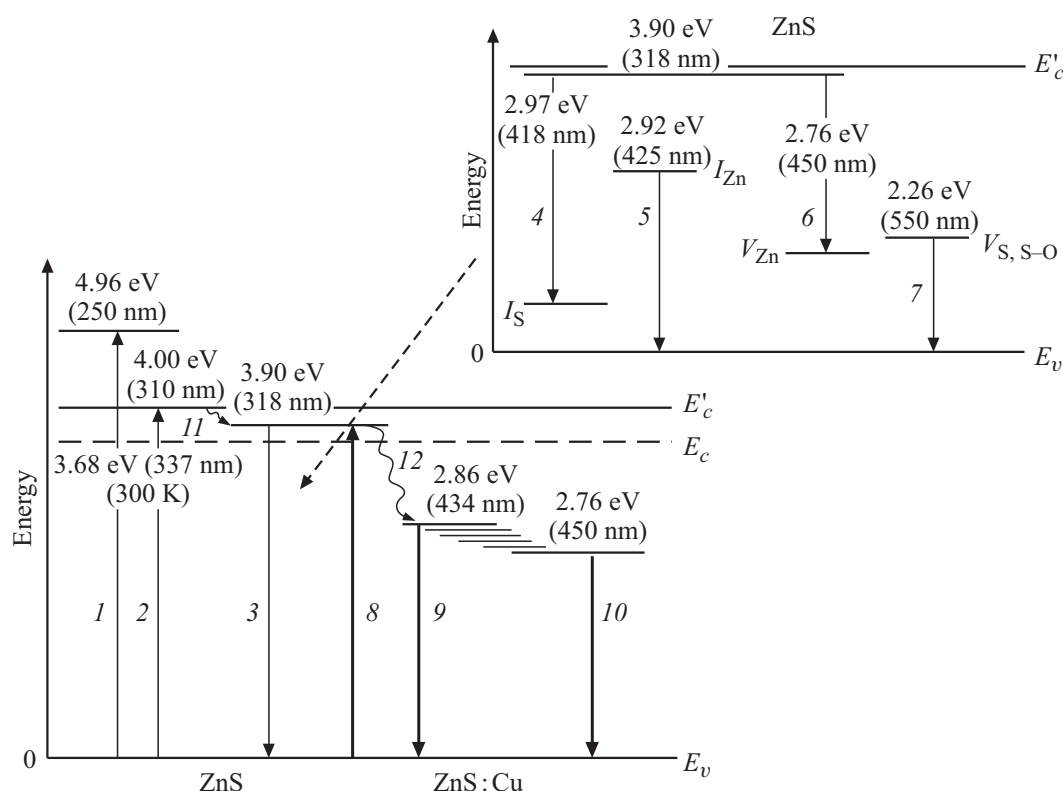


Рис. 5. Схема энергетических состояний и переходов в ZnS и ZnS:Cu в матрице ПММА.

волн 250–310 нм). В отсутствие ионов Cu дезактивация возбужденных состояний происходит с участием энергетических уровней, расположенных в запрещенной зоне ZnS. За их возникновение ответственны дефекты, которые создают ионы Zn и S, расположенные в междоузлиях кристаллической решетки (I_{Zn} и I_S), и дефекты, связанные с вакансиями данных ионов (V_{Zn} и V_S), а также возникающие под влиянием замещения атомов серы кислородом (V_{S-O}). Излучательные переходы показаны стрелками 3–7. Они отражают „самоактивированные“ люминесцентные процессы в ZnS. Из анализа спектров поглощения и люминесценции композиций (рис. 1–4) следует, что активирование ZnS ионами меди приводит к изменению энергетических потоков. Из процесса дезактивации возбужденных состояний исключаются переходы 3–7, связанные с ZnS. Процессы возбуждения люминесценции и люминесценции ZnS:Cu оказываются связанными с системой уровней, расположенных в запрещенной зоне ZnS. Полоса возбуждения люминесценции ZnS:Cu (рис. 3; рис. 5, переход 8) перекрывает полосу люминесценции ZnS (рис. 5, переход 3). Можно предположить, что поглощенная ZnS энергия практически резонансно возбуждает состояния ZnS:Cu. Это может быть связано с образованием ионных пар Zn–Cu при расположении ионов меди в междоузлиях и вакансиях Zn. Далее процесс дезактивации протекает с участием состояний, связанных с ионами меди (рис. 5, переходы 9 и 10). Диапазон 2.86–2.76 эВ на схеме по-

казывает изменение энергии состояний при увеличении концентрации ионов Cu. Наличие диапазона связано с увеличением размера частиц, искажением и увеличением размера элементарной ячейки ZnS при внедрении ионов меди в междоузлия. Подтверждением данного предположения служит отсутствие в спектрах полос возбуждения люминесценции и люминесценции ZnS.

Влияние матрицы, основу которой составляет ПММА, проявляется в перепоглощении излучения сульфидом цинка. На это указывает отсутствие полос возбуждения люминесценции матрицы в спектрах ПММА/ZnS:Cu (рис. 3). Насыщение люминесценции с увеличением концентрации ионов меди можно связать с образованием ионных пар Cu–Cu и Cu–Zn и более сложных агрегатов.

Список литературы

- [1] О.В. Овчинников, А.Н. Латышев, М.С. Смирнов. Конденсированные среды и межфазные границы, **7**, 413 (2005).
- [2] J. Planelles-Aragó, B. Julián-López, E. Cordocillo, P. Escibano, F. Pelle, B. Viana, C. Sanchez. *J. Mater. Chem.*, **18**, 5193 (2008).
- [3] Т.Н. Щерба, К.В. Лупандина, М.П. Жиленко, Г.П. Муравьева, Г.В. Эрлих, Г.В. Лисичкин. *Изв. АН. Сер. хим.*, **8**, 1547 (2011).
- [4] J.M. Montenegro, W.J. Parak, V. Grazu, J.M. de la Fuente, A. Sukhanova, I. Nabiev, S. Agarwal, A. Greiner. *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **65** (5), 677 (2013).

- [5] X. Gong, Z. Yang, G. Walters, R. Comin, Z. Nihg, E. Beauregard, V. Adinolfi, O. Voznyy, E.H. Sargent. *Nature Photonics*, **10** (4), 253 (2016).
- [6] С.В. Дайнеко, П.С. Самохвалов, Д. Лыпенко, Г.И. Носова, И.А. Березин, А.В. Якиманский, А.А. Чистяков, И. Набиев. *Опт. и спектр.*, **122** (4), 17 (2017).
- [7] М.А. Звайгзне, И.Л. Мартынов, В.А. Кривенков, П.С. Самохвалов, И.Р. Набиев. *Опт. и спектр.*, **122** (1), 76 (2017).
- [8] D. Denzler, M. Olschewski, K. Sattler. *J. Appl. Phys.*, **84** (5), 2841 (1998).
- [9] Т.Н. Щерба. Автореф. канд. дис. (М., МГУ, 2011).
- [10] Е.Ю. Готовцева, А.А. Бирюков, В.А. Светличный. *Изв. вузов. Физика*, **56** (3), 32 (2013).
- [11] В.П. Смагин, Д.А. Давыдов, Н.М. Унжакова, А.А. Бирюков. *Журн. неорг. химии*, **60** (12), 1734 (2015).
- [12] В.П. Смагин, Д.А. Давыдов, Н.М. Унжакова. Патент РФ № 2561287 (2015).
- [13] В.П. Смагин, Н.С. Еремина, А.А. Исаева, Ю.В. Ляхова. *Неорг. матер.*, **53** (3), 252 (2017).
- [14] Ю.Ю. Бачериков, И.П. Ворона, С.В. Оптасюк, В.Е. Родионов, А.А. Стадник. *ФТП*, **38** (9), 1025 (2004).
- [15] N. Jing-hua, H. Rui-nian, L. Wen-lian, L. Ming-tao, Y. Tian-Zhi. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **39** (11), 2357 (2006).
- [16] R.H. Page, K.I. Schaffers, L.D. DeLoach, G.D. Wilke, F.D. Patel, J.B. Tassano, Jr, S. Payne, W. Krupke, K.-T. Chen, A. Burger. *IEEE J. Quant. Electron.*, **33** (4), 609 (1997).
- [17] М.Ф. Буланный, А.В. Коваленко, Б.А. Полежаев, Т.А. Прокофьев. *ФТП*, **43**, 745 (2009).
- [18] К.А. Огурцов, В.В. Бахметьев, А.М. Абызов, М.Н. Цветкова, М.М. Сычев. *Изв. СПб ГТИ (ТУ)*, **7**, 13 (2010).
- [19] P. Mukherjee, C.M. Shade, A.M. Yingling, D.N. Lamont, D.H. Waldeck, S. Petoud. *J. Phys. Chem. A*, **115** (16), 4031 (2011).
- [20] P. Mukherjee, R.F. Sloan, C.M. Shade, D.H. Waldeck, S. Petoud. *J. Phys. Chem. C*, **117** (27), 14451 (2013).
- [21] М.А. Джафаров, Е.Ф. Насиров, Р.С. Джафарли. *Неорг. матер.*, **53** (1), 15 (2017).
- [22] H. Ehrlich, T. Shcherba, M. Zhilenko, G. Lisichkin. *Mater. Lett.*, **65**, 107 (2011).
- [23] Н.Г. Пивен, Л.П. Щербак, П.И. Фейчук, С.М. Калигчук, С.Г. Крылюк, Д.В. Корбутяк. *Конденсированные среды и межфазные границы*, **8** (4), 315 (2006).
- [24] В.П. Смагин, А.А. Исаева, Н.С. Еремина, А.А. Бирюков. *ЖПХ*, **88** (6), 924 (2015).
- [25] X. Sun, L. Xie, W. Zhou, F. Pang, T. Wang, A.R. Kost, Z. An. *Opt. Express*, **21** (7), 8214 (2013).
- [26] Э.А. Романов. Автореф. канд. дис. (Ижевск, УдГУ, 2011).
- [27] В.Г. Клоев, Т.Л. Майорова, М. Фам Тхи Хан, В.Н. Семенов. *Конденсированные среды и межфазные границы*, **11** (1), 58 (2009).
- [28] Н.К. Морозова, И.А. Каретников, Д.А. Мидерос, Е.М. Гавришук, В.Б. Иконников. *ФТП*, **40** (10), 1185 (2006).
- [29] Н.К. Морозова, Д.А. Мидерос, В.Г. Галстян, Е.М. Гавришук. *ФТП*, **42** (9), 1039 (2008).

Редактор Л.В. Шаронова

Photoluminescence of ZnS:Cu in the matrix of polymethylmethacrylate

V.P. Smagin¹, N.S. Eremina², M.S. Leonov¹

¹ Altai State University,
656049 Barnaul, Russia

² National Research Tomsk State University,
634050 Tomsk, Russia

Abstract The method of arising reagents directly in the environment (poly)methyl methacrylate was used to synthesize quantum dots of ZnS:Cu fixed in the optically transparent polymer matrix. The light transmittance of the polymeric compositions of the visible spectrum was up to 92% (5 mm). Photoluminescence PMMA/ZnS:Cu is associated with defects of the crystal structure of ZnS and the system of energy levels located in the zinc sulfide band gap. It depends on the concentration of copper ions, reabsorption of radiation emitted by ZnS and PMMA, and on other factors.