

УДК 621.315.592

Фотолюминесценция квантовых точек (Zn, Pb, Mn)S в полиакрилатной матрице

© А.А. Исаева, В.П. Смагин[†]

Алтайский государственный университет,
656049 Барнаул, Россия

[†] E-mail: smaginV@yandex.ru

Поступила в Редакцию 25 ноября 2019 г.

В окончательной редакции 16 декабря 2019 г.

Принята к публикации 16 декабря 2019 г.

Методом коллоидного синтеза в среде метилметакрилата (ММА) получены растворы квантовых точек (Zn, Pb, Mn)S с различным мольным соотношением катионов. Термической полимеризацией ММА в блоке коллоидные растворы переведены в стеклообразное состояние. Оптическая прозрачность композиций ПММА/(Zn, Pb, Mn)S при длинах волн > 500 нм достигает 90% при толщине поглощающего слоя до 5 мм. Фотолюминесценция композиций в спектральной области 400–480 нм связана с рекомбинацией электронов на уровнях дефектов кристаллической структуры ZnS, в диапазоне 520–620 нм с ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ электронным переходом в ионах Mn^{2+} . Возбуждение фотолюминесценции происходит в результате межзонных переходов в ZnS и переноса энергии из зоны проводимости ZnS на уровни ионов Mn^{2+} . Спектр люминесценции зависит от мольного соотношения ионов Mn^{2+} и Pb^{2+} , последовательности введения веществ в реакционную смесь, длины волны возбуждающего излучения.

Ключевые слова: квантовые точки, сульфид цинка, легирование, ионы свинца, ионы марганца, акрилатные композиции, люминесценция.

DOI: 10.21883/FTP.2020.05.49255.9316

1. Введение

Сульфид цинка является одним из наиболее востребованных широкозонных полупроводников *n*-типа. В спектрах люминесценции монокристаллов и порошка ZnS при длинах волн > 380 нм наблюдается серия полос, связанных с дефектами кристаллической структуры [1–6]. Люминесценцию ZnS описывают механизмами Шёна-Клазенса и Ламбе-Клика, соответственно, при длинах волн < 550 и > 620 нм [7,8].

Большой интерес вызывают легированные кристаллы сульфида цинка [3–5,9–12]. Их оптические свойства определяются не только системой уровней собственных дефектов кристаллической структуры „чистого“ ZnS, но и уровнями, сформированными в запрещенной зоне легирующими ионами. Реализуются межзонный и внутрицентральной типы электронных возбуждений и релаксации энергии. В спектрах люминесценции кристаллов ZnS–Mn, кроме полос „самоактивированной“ люминесценции ZnS, находящихся при длинах волн < 550 нм, наблюдается полоса ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ электронного перехода в ионах Mn^{2+} . В зависимости от состава и способа синтеза ZnS–Mn максимум данной полосы находится в диапазоне 500–620 нм, также обнаруживаются красная и инфракрасная полосы в области длин волн от 630 до 800 нм [9,11,13,14]. Результаты исследований показывают, что энергия основного состояния ионов Mn^{2+} сопоставима по величине с энергией потолка валентной зоны ZnS. Это подтверждается отсутствием в спектрах ZnS–Mn четко выраженных полос, соответствующих

переходам из основного 6A_1 состояния Mn^{2+} в зону проводимости ZnS [13].

Возбуждение люминесценции ионов Mn^{2+} происходит в результате переноса энергии из зоны проводимости ZnS и собственных электронных переходов из основного 6A_1 электронного состояния ионов Mn^{2+} в возбужденные состояния. Соответствующие возбуждению полосы поглощения ионов Mn^{2+} расположены в спектральном диапазоне 350–530 нм [13]. Яркость люминесценции практически одинакова при возбуждении как в полосы поглощения ZnS, так и в полосы собственного поглощения ионов Mn^{2+} . Это указывает на эффективный сенсбилизационный перенос энергии межзонного перехода на уровни ионов Mn^{2+} [9,11,15]. Отмечается более интенсивное свечение ионов Mn^{2+} в катионных позициях относительно свечения ионов Mn^{2+} , находящихся в дефектных областях структуры ZnS.

Особое внимание уделяется наноразмерным частицам ZnS (КТ) [2,14,16–19]. Результаты исследования оптических свойств КТ ZnS–Mn приведены в работах [14,20–22]. Для их синтеза преимущественно применяются золь/гель технологии. В КТ ZnS:Mn, Eu размером 5–6 нм с усиленной синей люминесценцией зарегистрирован перенос энергии из зоны проводимости ZnS через энергетические уровни ионов Mn^{2+} на уровни ионов Eu^{3+} с последующим выделением ее в виде узкополосной люминесценции ионов Eu^{3+} [20]. Авторами [14,21] изучено распределение ионов Mn^{2+} в структуре халькогенидов кадмия и цинка, условия их диффузии, приведены зависимости оптических свойств квантовых

точек Mn: $A^{II}B^{VI}$ от способа синтеза, условий стабилизации в растворе, pH среды. Выявлен эффект усиления люминесценции вблизи наночастиц серебра. Отмечается важность сочетания оптических и магнитных свойств структур, легированных парамагнитными ионами [22].

В свою очередь сульфид свинца является полупроводниковым материалом с крайне малой шириной запрещенной зоны (0.41 эВ, 300 К). Он привлекает внимание разнообразием потенциальных применений в оптике [23–27]. КТ PbS поглощают и излучают в спектральных диапазонах 700–900 и 1200–1600 нм соответственно. Легирование полупроводников $A^{II}B^{VI}$ ионами Pb^{2+} позволяет получить композиции со спектральными полосами абсорбции и эмиссии, расположенными в ИК диапазоне спектра при длинах волн > 2000 нм [23,28].

Актуальными являются исследования структур „ядро/оболочка“ и „ядро/оболочка/оболочка“ [29–37]. К перспективным относятся полимерные композиции, содержащие КТ и их структуры. Применение ММА позволяет синтезировать КТ сульфидов металлов непосредственно в полимеризующейся безводной среде, дополнительно стабилизирует их, изолировав в пустотах полимерной матрицы. Отличительной особенностью композиций на основе полиметилметакрилата (ПММА) является высокое светопропускание излучения с длиной волны > 500 нм, а также экономичность и технологичность [38–45]. При сочетании ионов Mn^{2+} и Pb^{2+} в одной полупроводниковой структуре в среде оптического полимера могут быть получены прозрачные „стекла“, преобразующие излучение видимой и ближней ИК областей спектра, содержащие в составе наноразмерной частицы парамагнитный ион марганца. Композиции могут найти применение в светопреобразующих устройствах видимого и ближнего ИК диапазонов в качестве элементов светоиндикаторных панелей и дисплеев, в составе преобразователей солнечного излучения, светоизлучающих диодов, визуализаторов излучения и т.п. Исходя из этого цель данной работы заключалась в изучении влияния условий синтеза, концентрации и последовательности введения компонентов в реакционную смесь, длины волны возбуждающего излучения на фотолюминесценцию в видимой области спектра КТ (Zn, Pb, Mn)S в составе композиций ПММА/(Zn, Pb, Mn)S.

2. Характеристика объектов исследования и методики эксперимента

Квантовые точки (Zn, Pb, Mn)S синтезированы в среде метилметакрилата (Merck) взаимодействием трифторацетатов цинка, свинца и марганца с тиаоацетамидом (ТАА) при нагревании по методике, приведенной в работах [46,47]. В свою очередь трифторацетаты цинка, свинца и марганца синтезированы взаимодействием соответствующих оксидов с трифторуксусной кислотой (х.ч.) в водной среде. Соли выделены в кристаллическом состоянии, высушены и идентифицированы методом ИК

спектроскопии. Использование солей трифторуксусной кислоты объясняется их высокой растворимостью в ММА [48]. Примененный подход позволил реализовать метод возникающих реагентов. Сероводород в необходимом количестве для получения сульфидов металлов образовывался при разложении тиаоацетамидных комплексов металлов непосредственно в среде ММА в процессе синтеза полимерных композиций. Концентрация трифторацетатов металлов и ТАА в полимеризуемых растворах была равна: цинка — $3.0 \cdot 10^{-3}$ и $5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; свинца — $1.5 \cdot 10^{-3}$, $3.0 \cdot 10^{-3}$ и $5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л; марганца — $3.0 \cdot 10^{-3}$ и $3.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л; ТАА — $3.0 \cdot 10^{-3}$ и $1.0 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Объем полимеризуемых растворов составлял 10 мл. В результате сочетания солей были синтезированы и исследованы композиции ПММА/(Zn, Pb, Mn)S с мольными соотношениями Zn:Pb:Mn, равными 1:0:0, 1:1:0, 1:0.5:0.1, 1:1:0.1 и 1:1:1. В процессе синтеза идентичных по составу образцов применяли различную последовательность введения солей в исходную полимеризуемую смесь. Для инициирования полимеризации ММА в растворы вводили перекись бензоила (ПБ) в количестве 0.10% от массы ММА.

Спектры поглощения композиций в области 200–800 нм, возбуждения люминесценции и люминесценции зарегистрированы на спектрофлуориметре Shimadzu RF-5301PC, содержащем в качестве монохроматоров возбуждения люминесценции и люминесценции вогнутые безабберационные отбеленные голографические решетки F/2.5 с 1300 линиями/мм. Точность установки длины волны равна ± 1.5 нм. Стационарную фотолюминесценцию регистрировали под углом 45° . Спектры поглощения ПММА записаны относительно воздуха. Спектры поглощения полимерных композиций — относительно пластин ПММА сопоставимой толщины.

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

Полиметилметакрилат относится к оптически прозрачным акриловым полимерам. Область его прозрачности начинается с 300 нм (рис. 1, спектр 1). При толщине поглощающего слоя до 5 мм светопропускание ПММА при длинах волн > 450 нм достигает 92%. Пропускание пленок ПММА сопоставимо с пропусканием оптического оксидного стекла.

В спектре поглощения композиций ПММА/ZnS, зарегистрированном относительно пластины ПММА, наблюдается полоса в интервале длин волн 270–400 нм (рис. 1, спектр 2). Эта полоса относится к поглощению наноразмерных частиц ZnS [49]. Средний размер частиц ZnS в матрице ПММА, рассчитанный из спектральных данных по методике [50], находится в пределах 3–7 нм. Частицы образуют агрегаты. Размер агрегатов достигает десятков нанометров. В растворах частицы покрыты слоем комплексных соединений. Для подобных систем это

подтверждено данными просвечивающей электронной микроскопии [40,46].

На рис. 1 приведена полоса люминесценции композиции ПММА/ZnS (рис. 1, спектр 4), зарегистрированная при возбуждении люминесценции излучением с длиной волны 370 нм. Полоса включает как минимум две компоненты с максимумами в области 424 и 450 нм. В спектре возбуждения люминесценции композиции (рис. 1, спектр 3) ей соответствует широкая полоса с максимумами при длинах волн в области 324 и 370 нм.

При возбуждении люминесценции композиций излучением с длиной волны в области 324 нм увеличивается относительная интенсивность коротковолновой компоненты полосы люминесценции ZnS (424 нм). При возбуждении люминесценции излучением в области 360–370 нм увеличивается интенсивность длинноволновой компоненты полосы люминесценции (рис. 1, спектры 3 и 4). Полосы поглощения ZnS и возбуждения люминесценции композиций перекрываются (рис. 1, спектры 2 и 3). Из их перекрывания в области длин волн < 340 нм, соответствующей межзонному переходу электронов в ZnS, следует, что возбуждение люминесценции КТ происходит в результате межзонного перехода электронов из валентной зоны в зону проводимости ZnS. Далее следует их переход из зоны проводимости на уровни дефектов кристаллической структуры ZnS, с последующим люминесцентным переходом между уровнями дефектов или с уровней дефектов непосредственно в валентную зону. Перекрывание спектров (рис. 1, спектры 2 и 3) при длинах волн > 340 нм может указывать на переходы электронов из валентной зоны непосредственно на уровни дефектов ZnS с последующей релаксацией и выделением части энергии в виде люминесценции.

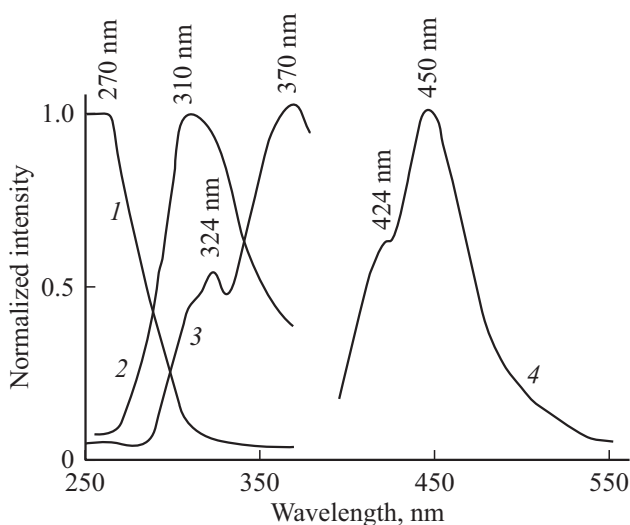


Рис. 1. Нормированные спектры поглощения ПММА (1) и ZnS в матрице ПММА (2), спектр возбуждения люминесценции для люминесценции с длиной волны $\lambda_L = 440$ нм (3) и спектр люминесценции при длине волны возбуждающего излучения $\lambda_{exc} = 370$ нм (4) композиции ПММА/ZnS.

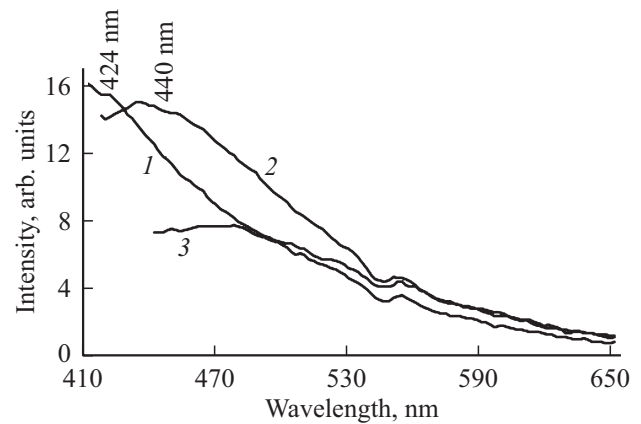


Рис. 2. Спектры люминесценции композиции ПММА/(Zn,Pb)S при возбуждении люминесценции, λ_{exc} , нм: 330 (1), 365 (2), 390 (3). Концентрация ионов цинка и свинца в исходной полимеризуемой смеси: $C_{Zn} = C_{Pb} = 5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Спектры люминесценции композиции ПММА/(Zn,Pb)S ($C_{Pb} \leq C_{Zn}$), синтезированной при одновременном введении соединений цинка и свинца в полимеризуемую смесь, приведены на рис. 2.

В спектрах люминесценции композиций наблюдается сложная широкая полоса в интервале длин волн 400–590 нм. С увеличением длины волны возбуждающего излучения происходит перераспределение интенсивностей ее отдельных компонент. Максимум полосы смещается в красную область 424 \rightarrow 440 \rightarrow 470 нм соответственно увеличению длины волны возбуждающего излучения 330 \rightarrow 365 \rightarrow 390 нм. Исходя из соотношения ширины запрещенной зоны сульфидов $E_{ZnS} \gg E_{PbS}$ и большей растворимости ZnS относительно растворимости PbS можно предположить, что в процессе синтеза в полимерной матрице формируются структуры с ядром PbS, покрытым оболочкой ZnS. Это предположение подтверждается регистрацией люминесценции ZnS. При увеличении в полимеризуемых смесях концентрации ионов Pb^{2+} , а также при их введении в реакционные смеси после образования в ней частиц ZnS доля PbS на поверхности частиц возрастает. Это приводит к тушению люминесценции ZnS.

В спектрах люминесценции композиций ПММА/(Zn, Pb, Mn)S в зависимости от условий синтеза и длины волны возбуждающего излучения наблюдаются одна или две сложные широкие полосы с максимумами в области длин волн 400–460 и > 550 нм. Например, на рис. 3 приведены спектры люминесценции композиции ПММА/(Zn, Pb, Mn)S, синтезированной при последовательном введении солей в реакционную смесь (в раствор соли цинка, после начала образования в нем ZnS, введен раствор, содержащий соли свинца и марганца), зарегистрированные при возбуждении люминесценции излучением с длинами волн 330, 365 и 390 нм. При возбуждении люминесценции излучением с длиной волны 330 нм в спектре зарегистрированы две группы широких

полос (рис. 3, спектр 1). Коротковолновая полоса связана с рекомбинацией электронов на уровнях внутрискристаллических дефектов ZnS. Максимумы ее отдельных компонент (424 и 450 нм), в отличие от спектров композиции ПММА/ZnS (рис. 1, спектр 4), не разрешены. Это, вероятно, связано с влиянием легирующих ионов. Максимумы компонент длинноволновой полосы расположены при длинах волн 524, 546 нм и в области 600 нм. Эта полоса связана с ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ переходом электронов в ионах Mn^{2+} . Различное положение данной полосы в спектральном диапазоне 500–620 нм связывают с нахождением ионов Mn^{2+} в объеме или на поверхности кристаллов, в катионных узлах или в междоузлиях структуры ZnS, с энергией кристаллического поля марганцового активаторного центра, а также с межионными взаимодействиями $Mn^{2+}-Mn^{2+}$, проявляющимися при увеличении концентрации ионов марганца [13,14,51,52]. Наличие нескольких максимумов данной полосы указывает на неэквивалентность марганцовых центров люминесценции. В частности, коротковолновое смещение максимума полосы ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ в область < 550 нм может происходить в результате искажения кристаллической структуры в присутствии ионов Pb^{2+} . Длинноволновую компоненту полосы (600 нм) можно связать с ионами Mn^{2+} на поверхности частиц ZnS.

При возбуждении люминесценции излучением с длинами волн 365 и 390 нм в спектрах наблюдается сложная коротковолновая полоса рекомбинационной люминесценции, связанная с переходами электронов по уровням дефектов кристаллической структуры ZnS (рис. 3, спектры 2 и 3). При двукратном увеличении концентрации ионов свинца ($C_{Zn} = C_{Pb} > C_{Mn}$) в спектре люминесценции композиции ПММА/(Zn, Pb, Mn)S практически полностью исчезает длинноволновая полоса, связанная с электронными переходами в ионах Mn^{2+} . Наблюдаемые в спектре изменения аналогичны изменениям в

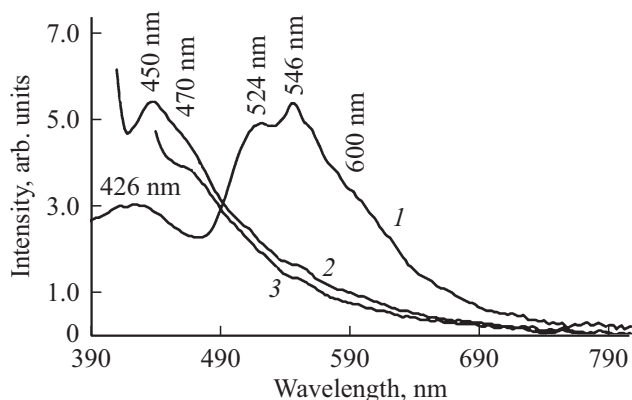


Рис. 3. Спектры люминесценции композиции ПММА/(Zn, Pb, Mn)S, зарегистрированные при возбуждении люминесценции излучением с длиной волны, λ_{exc} , нм: 330 (1), 365 (2), 390 (3). Концентрация ионов цинка, свинца и марганца в исходной полимеризуемой смеси, моль/л: $C_{Zn} = 3.0 \cdot 10^{-3}$, $C_{Pb} = 1.5 \cdot 10^{-3}$, $C_{Mn} = 3.0 \cdot 10^{-4}$.

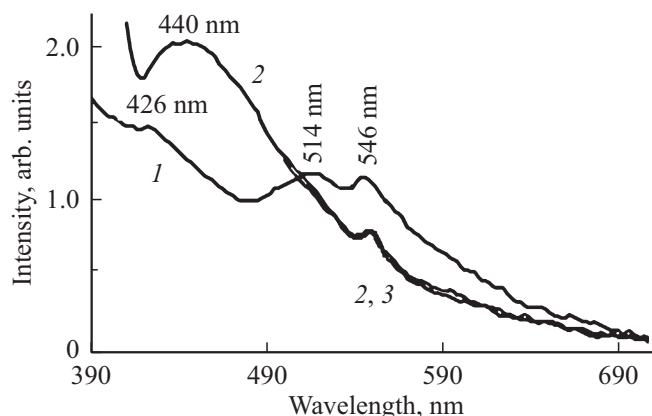


Рис. 4. Спектры люминесценции композиций ПММА/(Zn, Pb, Mn)S при возбуждении люминесценции излучением с длиной волны, λ_{exc} , нм: 330 (1), 365 (2), 390 (3). Концентрация ионов Zn^{2+} , Pb^{2+} и Mn^{2+} в полимеризуемой смеси: $C_{Zn} = C_{Pb} = C_{Mn} = 3.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

спектре люминесценции композиции ПММА/(Zn, Pb)S при $C_{Pb} > C_{Zn}$ и при последовательном введении ионов цинка и свинца в полимеризуемую смесь. Их можно объяснить увеличением доли PbS в поверхностных слоях и на поверхности частиц ZnS, препятствующей возбуждению ионов Mn^{2+} .

При увеличении концентрации ионов Mn^{2+} ($C_{Zn} = C_{Pb} = C_{Mn}$) спектральная картина восстанавливается (рис. 4). При возбуждении излучением с длиной волны 330 нм в спектре зарегистрированы полосы люминесценции, связанные с переходами между уровнями энергии в ионах Mn^{2+} (> 500 нм) и коротковолновая полоса рекомбинационной люминесценции, связанная с дефектами структуры ZnS. При возбуждении люминесценции излучением с длиной волны 365 и 390 нм длинноволновая полоса практически полностью исчезает (рис. 4). Наблюдаемую спектральную картину можно объяснить изменением структуры КТ при изменении соотношения концентраций ионов марганца и свинца в объеме и на поверхности частиц.

В спектрах возбуждения люминесценции композиций ПММА/(Zn, Pb, Mn)S, как в спектрах ПММА/(Zn, Pb)S и ПММА/ZnS, зарегистрирован набор сложных полос при длинах волн 280–420 нм, а также в области 256 нм (рис. 5). Полоса возбуждения люминесценции композиций ПММА/(Zn, Pb, Mn)S в интервале длин волн 280–420 нм перекрывается с полосой поглощения ZnS (рис. 1, спектр 2). Положение коротковолновой компоненты данной полосы в области длин волн < 340 нм совпадает с областью фундаментального поглощения ZnS. Это совпадение подтверждает переход электронов из зоны проводимости на уровни-ловушки дефектов кристаллической структуры ZnS с последующим выделением ее в виде люминесценции. Интенсивная длинноволновая компонента полосы (> 340 нм), возбуждающая люминесценцию с длинами волн в области 400–450 нм,

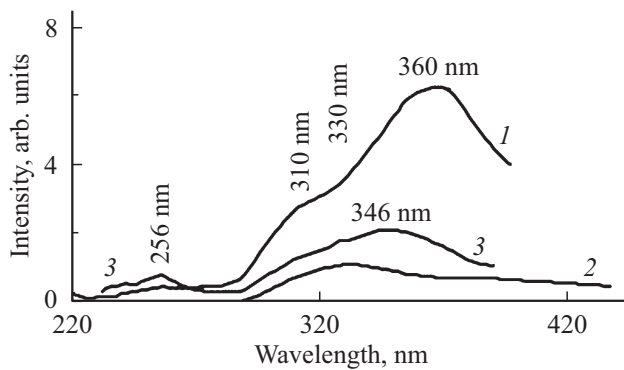


Рис. 5. Спектры возбуждения люминесценции композиций ПММА/(Zn, Pb, Mn)S (1, 2) и ПММА/(Zn, Pb)S (3): 1 — спектр возбуждения люминесценции для люминесценции с длиной волны $\lambda_L = 430$ нм, концентрация ионов Zn^{2+} , Pb^{2+} и Mn^{2+} в полимеризуемой смеси, моль/л: $C_{Zn} = 3.0 \cdot 10^{-3}$, $C_{Pb} = 1.5 \cdot 10^{-3}$, $C_{Mn} = 3.0 \cdot 10^{-4}$, последовательное введение компонентов в реакцию смесь; 2 — спектр возбуждения люминесценции для люминесценции с длиной волны $\lambda_L = 560$ нм, $C_{Zn} = C_{Pb} = C_{Mn} = 3.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, одновременное введение компонентов в реакцию смесь; 3 — спектр возбуждения люминесценции для люминесценции с длиной волны $\lambda_L = 440$ нм, $C_{Zn} = C_{Pb} = 5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, одновременное введение компонентов в реакцию смесь.

соответствует поглощению энергии при переходах электронов из валентной зоны ZnS непосредственно на уровни дефектов его структуры.

Регистрация полосы люминесценции ионов Mn^{2+} (520–600 нм) при возбуждении излучением с длиной волны в области 330 нм и ее исчезновение в спектре при увеличении длины волны возбуждающего излучения указывают на возбуждение ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ электронного перехода Mn^{2+} в результате переноса энергии непосредственно из зоны проводимости ZnS на уровни энергии ионов Mn^{2+} с последующим ее выделением в виде люминесценции. Отсутствие в спектре полос собственного поглощения ионов Mn^{2+} (350–550 нм), соответствующих переходу из основного электронного состояния иона Mn^{2+} 6A_1 , соответствует данным [13], в которых высказано предположение о близости энергий этого состояния с энергией потолка валентной зоны ZnS. Исчезновение длинноволновой полосы люминесценции (> 500 нм) при возбуждении излучением с длинами волн > 360 нм указывает на отсутствие переноса энергии с уровней дефектов кристаллической структуры ZnS на метастабильный уровень энергии ионов Mn^{2+} .

4. Заключение

В результате работы синтезированы КТ (Zn, Pb, Mn)S с различным мольным соотношением катионов и оптически прозрачные композиции ПММА/(Zn, Pb, Mn)S. Светопропускание композиций при длинах волн > 500 нм достигает 90% при толщине поглощающего слоя

до 5 мм. Показано, что возбуждение люминесценции ионов Mn^{2+} происходит в результате переноса энергии из зоны проводимости ZnS на уровни энергии Mn^{2+} с последующим люминесцентным излучением, соответствующим ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ электронному переходу в ионах марганца. Возбуждение рекомбинационной люминесценции ZnS связано с межзонными переходами и с захватом электронов уровнями-ловушками дефектов кристаллической структуры ZnS. Введение ионов свинца в композиции ($C_{Pb} > C_{Mn}$) блокирует люминесценцию ионов Mn^{2+} . Люминесценция композиций ПММА/(Zn, Pb)S в области 400–500 нм оказывается потушенной при последовательном введении солей цинка и свинца в реакцию смесь. При обратной последовательности или при одновременном введении солей в реакцию смесь она зависит от концентрации ионов свинца. В композициях ПММА/(Zn, Pb, Mn)S она также зависит от мольного соотношения ионов Pb^{2+} и Mn^{2+} .

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90023.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Н.К. Морозова, В.А. Кузнецов. *Сульфид цинка. Получение и оптические свойства* (М., Наука, 1987).
- [2] D. Denzler, M. Olschewski, K. Sattler. *J. Appl. Phys.*, **84** (5), 2841 (1998).
- [3] В.Г. Клюев, Т.Л. Майорова, М. Фам Тхи Хаи, В.Н. Семенов. *Конденсированные среды и межфазные границы*, **11** (1), 58 (2009).
- [4] Т.А. Кучакова, Г.В. Весна, В.А. Макара. *ФТП*, **38**, 1316 (2004).
- [5] Ю.Ю. Бачериков, И.П. Ворона, С.В. Опгасюк, В.Е. Родионов, А.А. Стадник. *ФТП*, **38** (9), 1025 (2004).
- [6] Н.К. Морозова, И.А. Каретников, Д.А. Мидерос, Е.М. Гавришук, В.Б. Иконников. *ФТП*, **40** (10), 1185 (2006).
- [7] О.В. Овчинников, А.Н. Латышев, М.С. Смирнов. *Конденсированные среды и межфазные границы*, **7**, 413 (2005).
- [8] J.K. Saluja, Y. Parganiha, N. Tiwari, V. Dubey, R. Tiwari, A. Prabhath. *Optik*, **127**, 7958 (2016).
- [9] М.Ф. Буланый, Б.А. Полежаев, Т.А. Прокофьев. *ФТП*, **32** (6), 673 (1998).
- [10] С.В. Свечников, Л.В. Завьялова, Н.Н. Рощина, В.Е. Родионов, В.С. Хомченко, Л.И. Бережинский, И.В. Прокопенко, П.М. Литвин, О.С. Литвин, Ю.В. Коломзаров, Ю.А. Цыркунов. *ФТП*, **34** (10), 1178 (2000).
- [11] М.Ф. Буланый, А.В. Коваленко, Б.А. Полежаев, Т.А. Прокофьев. *ФТП*, **43** (6), 745 (2009).
- [12] 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).

- [13] В.Ф. Агекян. ФТТ, **44** (11), 1921 (2002).
- [14] Ю.Г. Галяметдинов, Д.О. Сагдеев, В.К. Воронкова, А.А. Суханов, Р.Р. Шамилов. Изв. АН. Сер. хим., **67** (1), 172 (2018).
- [15] В.Н. Пак, А.Н. Левкин. Изв. РГПУ им. А.И. Герцена, **64**, 74 (2008).
- [16] Т.Н. Щерба. Автореф. канд. дис. (М., МГУ, 2011).
- [17] S.C. Qu, W.H. Zhou, F.Q. Liu, N.F. Chen, Z.G. Wang, Huayong Pan, Dapeng Yu. Appl. Phys. Lett., **80**, 3605 (2002).
- [18] I. Ahemen, D.K. De. Adv. Sci., Engin. and Medicine, **5**, 1 (2013).
- [19] K. Zhang, Y. Yu, S. Sun. Appl. Surf. Sci., **276**, 333 (2013).
- [20] J. Planelles-Aragó, B. Julián-López, E. Cordoncillo, P. Escribano, F. Pellé, B. Viana, C. Sanchez. J. Mater. Chem., **18**, 5193 (2008).
- [21] Д.М. Сагдеев, Р.Р. Шамилов, В.К. Воронкова, А.А. Суханов, Ю.Г. Галяметдинов. Вестн. Казанского технол. ун-та, **21** (10), 21 (2018).
- [22] Д.О. Сагдеев. Автореф. канд. дис. (Казань, КНИИТУ, 2019).
- [23] X. Sun, L. Xie, W. Zhou, F. Pang, T. Wang, A.R. Kost, Z. An. Opt. Express, **21** (7), 8214 (2013).
- [24] T. Akiyama, H. Kuwatsuka, T. Simoyama, Y. Nakata, K. Mukai, M. Sugawara, O. Wada, H. Ishikawa. IEEE J. Quant. Electron., **37** (8), 1059 (2001).
- [25] V. Sukhovatkin, S. Hinds, L. Brzozowski, E.H. Sargent. Science, **324** (5934), 1542 (2009).
- [26] I. Kang, F.W. Wise. J. Opt. Soc. Am. B: Optical Phys., **14** (7), 1632 (1997).
- [27] B. Ramezanzpour, H.M. Chenaru, M.K. Sadigh. Optical Mater., **73**, 132 (2017).
- [28] K. Wundke, J.M. Auxier, A. Schülzgen, N. Peyghambarian, N.F. Borrelli. Appl. Phys. Lett., **75** (20), 3060 (1999).
- [29] C.R. Ghosh, S. Paria. Chem. Rev., **112**, 2373 (2011).
- [30] P. Mélinon, S. Begin-Colin, J.L. Duvail, F. Gauffre, N.H. Boime, G. Ledoux, J. Plain, P. Reiss, F. Silly, B. Warot-Fonrose. Phys. Reports, **543** (3), 163 (2014).
- [31] D. Vasudevan, R.R. Gaddam, A. Trinchì, I. Cole. J. Alloys Compd., **636**, 395 (2015).
- [32] M.B. Gawande, A. Goswami, R. Zboril, T. Asefa, H. Guo, D.-L. Peng, A.V. Biradar, R.S. Varma. Chem. Soc. Rev., **44** (21), 7540 (2015).
- [33] A.M. El-Toni, M.A. Habila, J.P. Labis, Z.A. Alothman, M. Alhoshan, A.A. Elzatahry, F. Zhang. Nanoscale, **8** (5), 2510 (2016).
- [34] H. Zhao, F. Rosei. Chem., **3**, 229 (2017).
- [35] H.P. Feng, L. Tang, G.M. Zeng, X. Ren, B. Song, C. Liang, M.Y. Wei, J.F. Yu, Y. Zhou, Y.C. Deng. Adv. Colloid Interfac., **267**, 26 (2019).
- [36] T.A. Esquivel-Castro, M.C. Ibarra-Alonso, J. Oliva, A. Martínez-Luévanos. Mater. Sci. Eng. C, **96**, 915 (2019).
- [37] P.K. Kalambate, Dhanjai, H. Zhimei, Y. Li, S. Yue, X. Meilan, H. Yunhui, S. Ashwini. Trends Analytical Chem., **115**, 147 (2019).
- [38] А.А. Бирюков, Т.И. Изаак, В.А. Светличный, Е.Ю. Готовцева. Изв. вузов. Физика, **52** (12/2), 16 (2009).
- [39] X. Sun, L. Xie, W. Zhou, F. Pang, T. Wang, A.R. Kost, Z. An. Opt. Express, **21** (7), 8214 (2013).
- [40] В.П. Смагин, А.А. Исаева, Н.С. Еремина, А.А. Бирюков. ЖПХ, **88** (6), 924 (2015).
- [41] В.П. Смагин, Н.С. Еремина, А.А. Исаева, Ю.В. Ляхова. Неорг. матер., **53** (3), 252 (2017).
- [42] М.А. Джафаров, Е.Ф. Насиров, Р.С. Джафарли. Неорг. матер., **53** (1), 15 (2017).
- [43] В.П. Смагин, Н.С. Еремина, М.С. Леонов. Неорг. матер., **54** (2), 115 (2018).
- [44] В.П. Смагин, Н.С. Еремина, М.С. Леонов. ФТП, **52** (8), 891 (2018).
- [45] А.А. Исаева, В.П. Смагин. ЖНХ, **64** (10), 1020 (2019).
- [46] В.П. Смагин, Д.А. Давыдов, Н.М. Унжакова, А.А. Бирюков. ЖНХ, **60** (12), 1734 (2015).
- [47] В.П. Смагин, Д.А. Давыдов, Н.М. Унжакова. Патент РФ, 2561287 (2015).
- [48] В.П. Смагин, Г.М. Мокроусов. Физико-химические аспекты формирования и свойства оптически прозрачных металлсодержащих полимерных материалов (Барнаул, Изд-во Алтай. ун-та, 2014) <http://elibrary.asu.ru/xmlui/bitstream/handle/asu/840/read.7book?sequence=1>
- [49] H. Ehrlich, T. Shcherba, M. Zhilenko, G. Lisichkin. Mater. Lett., **65**, 107 (2011).
- [50] Н.Г. Пивен, Л.П. Щербак, П.И. Фейчук, С.М. Калитчук, С.Г. Крылюк, Д.В. Корбутяк. Конденсированные среды и межфазные границы, **8** (4), 315 (2006).
- [51] В.П. Денкс, М.П. Керикмяз, А.Л. Луст, Т.И. Савихина. ФТТ, **42** (2), 254 (2000).
- [52] Т.А. Онуфриева, Т.И. Красненко, Н.А. Зайцева, И.В. Бакланова, М.В. Ротермель, И.В. Иванова, И.Д. Попов, Р.Ф. Самигуллина. ФТТ, **61** (5), 908 (2019).

Редактор Г.А. Оганесян

Photoluminescence of quantum dots (Zn, Pb, Mn)S in polyacrylate matrix

A.A. Isaeva, V.P. Smagin

Altai State University,
656049 Barnaul, Russia

Abstract Solutions of quantum dots (Zn, Pb, Mn)S with different mole ratio of cations were obtained by colloidal synthesis in methyl methacrylate (MMA) medium. By thermal polymerization of MMA in the block, colloidal solutions are transferred to the glassy state. The optical transparency of PMMA/(Zn, Pb, Mn)S compositions at wavelengths > 500 nm reaches 90% with the thickness of the absorbing layer up to 5 mm. Photoluminescence of compositions in the spectral region of 400–480 nm is associated with electron recombination at the levels of defects in the crystal structure of ZnS, in the range of 520–620 nm with ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ electron transition in Mn^{2+} ions. Excitation of photoluminescence occurs as a result of interband transitions in ZnS and energy transfer from the conduction band of ZnS to Mn^{2+} ion levels. The luminescence spectrum depends on the molar ratio of Mn^{2+} and Pb^{2+} ions, the sequence of introduction of the components into the reaction mixture, the wavelength of the exciting radiation.