

08,09

Фотолюминесценция композиций полиметилметакрилат/(Zn, Cu, Ag)S: Eu³⁺

© В.П. Смагин, Л.В. Затонская, Е.Г. Ильина, Е.П. Харнутова

Алтайский государственный университет,
Барнаул, Россия

E-mail: smaginV@yandex.ru

Поступила в Редакцию 19 февраля 2020 г.

В окончательной редакции 19 февраля 2020 г.

Принята к публикации 11 марта 2020 г.

Люминесцирующие наноразмерные частицы (квантовые точки, КТ) (Zn, Cu, Ag)S:Eu³⁺ синтезированы при разложении тиацетамидных комплексов металлов в среде метилметакрилата в процессе блочной полимеризации при нагревании. Образование КТ подтверждено соответствующей им полосой в оптическом спектре поглощения полимерных композиций. Фотолюминесценция композиций ПММА/(Zn, Cu, Ag)S:Eu³⁺ проявляется в виде сложной полосы, связанной с дефектами кристаллической структуры, сформировавшимися при легировании ZnS ионами меди и серебра, и набора узких полос люминесценции ионов Eu³⁺. Возбуждение люминесценции происходит в результате межзонного перехода и переходов электронов из валентной зоны на уровни дефектов ZnS, и собственного поглощения энергии ионами Eu³⁺. Связь ионов Eu³⁺ с частицами ZnS подтверждена зависимостью интенсивности широкополосной люминесценции ZnS от концентрации ионов Eu³⁺ и увеличением интенсивности узкополосной люминесценции ионов Eu³⁺ в результате переноса энергии с уровней легированных кристаллов ZnS на уровни энергии ионов Eu³⁺.

Ключевые слова: сульфид цинка, легирование, ионы металлов, европий, фотолюминесценция, полиметилметакрилат, композиции.

DOI: 10.21883/FTT.2020.07.49476.037

1. Введение

Сульфид цинка является одним из наиболее изученных и востребованных промышленностью люминофоров [1,2]. Порошки, пленки, коллоидные растворы ZnS находят применение в оптике, электронике, медицине [3]. Спектр люминесценции объемных кристаллов ZnS состоит из набора полос, расположенных в видимой области спектра. Он зависит от способа получения, состава и структуры образцов, условий возбуждения и других факторов. Изменяя степень их влияния, можно получать люминофоры с различным цветом свечения, включая „белые“ [1,4–6].

Актуальность исследования ZnS в настоящее время связана с особенностями проявления свойств веществ в наноразмерном состоянии [3,7–11], а также с возможностью получения сложных полупроводниковых структур типа „ядро/оболочка“ и „ядро/оболочка/оболочка“, отличающихся своими оптическими характеристиками [10,12,13].

Для описания люминесценции полупроводниковых структур применяются модели Шёна–Клазенса, Ламбе–Клика, Вильямса–Пренера [14,15]. Возбуждение люминесценции связано с межзонным переходом электронов из валентной зоны ZnS в зону проводимости. Для объемных кристаллов ZnS при длинах волн 380–390 nm зарегистрирована люминесценция „чистого“ сульфида цинка [1]. При длинах волн > 400 nm наблюдается „самоактивированная“ люминесценция ZnS. Она связана

с рекомбинационными процессами, происходящими на уровнях дефектов кристаллической структуры ZnS. Полосы люминесценции, расположенные при длинах волн < 480 nm, связывают с уровнями энергии, образованными однократно отрицательно заряженными вакансиями ионов цинка (V_{Zn}') [1,16]. „Зеленую“ люминесценцию ZnS объясняют протеканием рекомбинационных процессов на уровнях, образованных двухзарядными вакансиями ионов цинка (V_{Zn}'') [1,16] и вакансиями серы (V_S) [16,17]. Сложность полос люминесценции объясняется политипностью кристаллов ZnS, влиянием кислорода, наличием различных примесей [3,4,18].

Большая ширина запрещенной зоны (3.68 eV при 300 K) позволяет существенно изменять энергетическую диаграмму ZnS, введением в его состав легирующих катионов (Cu, Mn, Pb и др.) [1,6,16,17,19–21]. Они замещают ионы цинка в его подрешетке и занимают пустоты в кристаллической структуре ZnS. На энергетической диаграмме возникают соответствующие им уровни энергии, определяющие люминесценцию ZnS. Кроме того, наблюдается внутрицентровая люминесценция, обусловленная переходами между собственными уровнями энергии легирующих катионов.

Легирование ZnS ионами меди позволяет получать люминофоры с полосами различной интенсивности в голубой, зеленой и желтой областях спектра. Авторами [6] отмечено, что соотношение интенсивностей полос и время деградации возбужденных состояний зависят от условий приготовления люминесцирующих структур и вида

подложки на которую нанесен люминесцирующий слой ZnS—Cu, а также способа синтеза люминофоров [6]. В работе [6,16] отмечено, что люминофор ZnS/Cu ярко люминесцирует в зеленой области спектра (525 nm) с высоким квантовым выходом люминесценции. Он используется для визуализации рентгеновского излучения.

Сульфид серебра Ag₂S относится к узкозонным полупроводникам с шириной запрещенной зоны 0,9–1,1 eV. Как полупроводниковое соединение он вызывает большой интерес благодаря химической стабильности и простоте синтеза. Пленки и порошки Ag₂S применяются в оптоэлектронной технике и энергетике, в фотогальванических элементах и фотохимических ячейках [22,23], в ИК-детекторах [23,24], преобразователях солнечной энергии [23,25,26]. Применение объемных кристаллов Ag₂S осложнено фазовым превращением при достаточно низкой температуре. Характеристики такого превращения в нанокристаллическом сульфиде серебра неизвестны [23]. В работе [27] показано, что при увеличении концентрации ионов Ag⁺ на поверхности кристаллов CdS образуется Ag₂S. Он тушит видимую люминесценцию CdS в результате блокирования излучающих центров и ограничения проникновения возбуждающего излучения внутрь кристаллов.

Большой интерес привлекает легирование полупроводников ионами лантаноидов [7,11,28–40]. Этот интерес объясняется их оптическими свойствами, возможностью получения изолированных центров свечения в полупроводниковой матрице с интенсивной узкополосной люминесценцией. Возбуждение люминесценции и люминесценция КТ, легированных лантаноидами, связаны с межзонным переходом электронов в полупроводниковой матрице и примесными уровнями в запрещенной зоне полупроводника, а также с собственными электронными переходами в ионах Ln³⁺. Кроме того, зарегистрирован перенос энергии с полупроводниковой матрицы, на уровне Ln³⁺, увеличивающий интенсивность их люминесценции [30,33,34].

Для получения наноразмерных полупроводниковых структур применяются золь-гель технологии синтеза [4,8,41–46]. В качестве сульфидизатора используются H₂S, Na₂S, сераорганические соединения [4,37,38,41,43,44,46]. КТ выделяют из растворов в виде порошка, наносят на различные подложки [34,47]. Размер КТ, как правило, не превышает 10 nm [30,38,43,46,48]. В процессе синтеза ионы Ln³⁺ оказываются включенными в кристаллическую структуру полупроводника в объеме или на поверхности частиц [33,37–39,49]. Синтез проводится преимущественно в водной среде. Остаточные молекулы воды и гидроксосоединения являются эффективными тушителями люминесценции лантаноидов. Применение неводной реакционной среды минимизирует влияние этого фактора. Синтез в среде MMA позволяет получать КТ сульфидов металлов и их структур непосредственно в полимеризующейся безводной среде, а также дополнительно стабилизировать их, изолировав в пустотах полимерной

матрицы [37,50–54]. Прозрачность акрилатного „стекла“ при длинах волн > 500 nm достигает 92% (5 mm). Размер неагрегированных КТ составляет 3–7 nm [37,46]. Размер агрегатов достигает десятков нанометров [46,54].

Исследования, направленные на изучение люминесценции полупроводниковых структур, одновременно легированных ионами различных металлов ограничены, несмотря на появляющуюся возможность реализации дополнительных путей управления энергетическими потоками возбуждения люминесценции и люминесценции.

Цель данной работы состояла в изучении одновременного влияния ионов меди, серебра и европия на люминесценцию полупроводниковых структур на основе сульфида цинка, заключенных в полиакрилатную матрицу.

2. Синтез и методы исследования

Квантовые точки ZnS, (Zn,Cu)S, (Zn,Ag)S, (Zn, Cu, Ag)S и (Zn, Cu, Ag)S:Eu³⁺ синтезированы взаимодействием трифторацетата цинка с тиацетамидом в среде метилметакрилата (MMA), аналогично [38,52]. Одновременно с трифторацетатом цинка и тиацетамидом в растворы вводили трифторацетаты меди, серебра и европия в различных концентрационных соотношениях. Выбор трифторацетатов металлов обусловлен их хорошей растворимостью в метилметакрилате [55]. На первой стадии синтеза в растворе образовывались тиацетамидные комплексы металлов. При нагревании комплексы разрушались с образованием сульфидов металлов [56]. Разрушение комплексов и образование сульфидов продолжалось в процессе термической полимеризации MMA в блоке. Концентрация трифторацетатов металлов в исходных растворах была равна: цинка — $1 \cdot 10^{-2}$ mol/L; меди и серебра по $1 \cdot 10^{-3}$ mol/L; европия — $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L, $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L и $1 \cdot 10^{-3}$ mol/L. Таким образом, мольные соотношения Zn:Cu:Ag:Eu в растворах были равны: 1:0:0:0, 1:0.1:0:0, 1:0:0.1:0, 1:0.1:0.1:0, 1:0.1:0.1:0.01, 1:0.1:0.1:0.05, 1:0.1:0.1:0.1. При выборе концентрации и мольных соотношений солей металлов исходили из данных, приведенных в работах [37,46,56]. Концентрация тиацетамидов во всех растворах была равна концентрации трифторацетата цинка. Для инициирования полимеризации MMA в растворы вводили перекись бензоила в количестве 0.10% от его массы. Объем полимеризуемых растворов составлял 10 ml. Растворы полимеризовали до вязкого состояния при температуре 60–70°C. Вязкими растворами заполняли стеклянные кюветы и продолжали нагревать до перехода композиции в стеклообразное состояние. Общее время полимеризации составляло 24 h. В результате получены прозрачные акрилатные „стекла“ состава ПММА/ZnS, ПММА/(Zn, Cu)S, ПММА/(Zn, Ag)S, ПММА/(Zn, Cu, Ag)S и ПММА/(Zn, Cu, Ag)S:Eu³⁺.

Оптические спектры поглощения, возбуждения люминесценции и люминесценции композиций зарегистриро-

ваны на спектрофлуориметре CM 2203 „Solar“. Спектры поглощения ПММА записаны относительно воздуха. Спектры поглощения композиций — относительно пластинок 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 люминесценции регистрировали в области максимума полос люминесценции композиций.

3. Результаты и обсуждение

Оптические свойства ПММА достаточно хорошо изучены и представлены в научной литературе [57]. „Стекла“ ПММА интенсивно поглощают излучение УФ области электромагнитного спектра. Край полосы поглощения для образцов ПММА толщиной 5 мм находится в области длин волн ~ 300 нм. В видимой области спектра пропускание ПММА достигает 92% (5 мм).

Длинноволновая полоса люминесценции ПММА расположена при длинах волн < 480 нм. Она связана с продуктами разложения перекиси бензоила, которую вводили в реакционную смесь для инициирования полимеризации ММА. Интенсивность полосы невысока.

В оптических спектрах поглощения композиций ПММА/ZnS зарегистрирована широкая полоса с максимумом в области 300–310 нм. Она связана с наноразмерными частицами ZnS [58]. В спектрах композиций ПММА/(Zn, Cu)S при равных концентрациях ионов цинка и меди полоса смещена в длинноволновую часть спектра до 324 нм. Ее интенсивность увеличивается с увеличением концентрации ионов меди [52]. Неоднородное уширение и структура полосы при увеличении концентрации ионов меди объясняются образованием различных поглощающих центров, включая ионные ассоциаты вида $Cu_1^{2+}-Cu_V^{2+}$, где Cu_1^{2+} — ион меди в междоузлии кристаллической структуры ZnS, а Cu_V^{2+} — ион меди в узле кристаллической структуры ZnS на позиции иона цинка [20]. Аналогичные изменения наблюдаются в спектре композиций ПММА/(Zn, Ag)S. Длинноволновое смещение спектральной полосы при увеличении в составе композиции концентрации ионов Ag^+ также связано с образованием сульфида серебра на поверхности частиц ZnS. На это указывает появление коричневой окраски композиций при увеличении концентрации ионов серебра в исходном растворе $> 5 \cdot 10^{-3}$ mol/L, как это замечено в работе [27].

Средний размер частиц ZnS, рассчитанный из спектральных данных по методике [3], составляет 5–7 нм. После легирования он увеличивается. На это указывает длинноволновое смещение точки пересечения касательных, проведенных к ниспадающим ветвям полос поглощения частиц в спектрах композиций [52]. Результат соответствует полученным ранее данным [44,46,54].

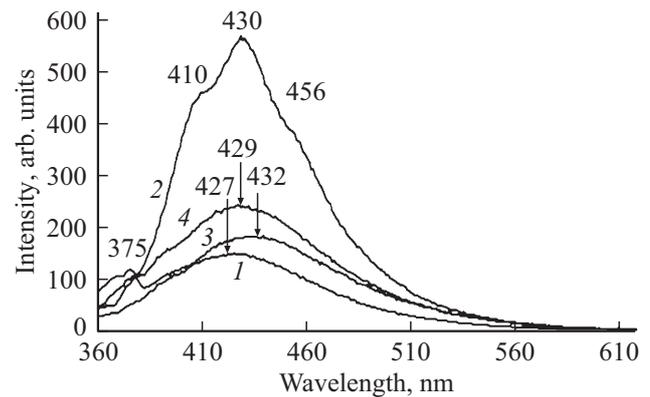


Рис. 1. Спектры люминесценции композиций ($\lambda_{exc} = 360$ нм), положение максимумов, нм: 1 — ПММА/ZnS (375, 427); 2 — ПММА/(Zn, Cu)S (410, 430, 456); 3 — ПММА/(Zn, Ag)S (429); 4 — ПММА/(Zn, Cu, Ag)S (429); $C_{Zn} = 1 \cdot 10^{-2}$ mol/L реакционной смеси, $C_{Cu} = C_{Ag} = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/L реакционной смеси.

Увеличение размера легированных частиц связано с внедрением в кристаллическую решетку ZnS ионов, имеющих больший радиус, а также, как следует из данных просвечивающей электронной микроскопии, с образованием на поверхности частиц слоя комплексных соединений [46,54].

Совокупность результатов, полученных из оптических спектров поглощения и электронной микроскопии, а также данных, приведенных авторами работы [59] для аналогичных систем, с учетом значительно меньшей растворимости сульфидов меди и серебра относительно растворимости сульфида цинка и, в тоже время, на порядок меньшей концентрации их предшественников в реакционных смесях, подтверждают внедрение ионов меди и серебра в объем кристаллов ZnS и в структуру их поверхности. Ионы меди и серебра на поверхности кристаллов ZnS, взаимодействуя с компонентами среды, в качестве которых выступают трифторацетат-ионы и карбонилсодержащие мономерные звенья, образуют комплексные соединения, насыщая этим свои координационные возможности. Появление коричневой окраски Ag_2S при концентрации ионов серебра $> 5 \cdot 10^{-3}$ mol/l реакционной смеси, указывает на увеличение доли легирующих ионов в приповерхностном слое кристаллов ZnS и на их поверхности, указывая этим на их неравномерное распределение от ядра к поверхности частиц, подтверждает возможность получения структур „ядро/оболочка“ с увеличением концентрации легирующих ионов в реакционных смесях, превышающей заявленные в данной работе.

В спектре люминесценции композиции ПММА/ZnS при возбуждении излучением с длиной волны 360 нм зарегистрирована широкая сложная полоса с основным максимумом в области 427 нм, а также слабая полоса с максимумом в области 375 нм (рис. 1, спектр 1). Ее связывают с вакансиями в подрешетке цинка (V_{Zn}^{\prime}) [1,16]. Неоднородное уширение и структура спектральных по-

лос связаны с несовершенством кристаллической структуры ZnS, ее политипностью в ядрах коллоидных частиц на стадии их формирования, с влиянием аморфной матрицы.

В спектрах люминесценции композиций ПММА/(Zn, Cu)S, ПММА/(Zn, Ag)S и ПММА/(Zn, Cu, Ag)S, коротковолновая полоса отсутствует (рис. 1, спектры 2–4). Это связано с увеличением в приповерхностном слое и на поверхности частиц сульфидов серебра и меди, или их смеси, ограничивающих проникновение возбуждающего излучения внутрь частиц. Отмечена тенденция к смещению длинноволновой полосы люминесценции в область длинных волн (427 → 429 → 430 → 432 nm), в большей степени проявившемуся для композиций, содержащих в качестве легирующего компонента только ионы серебра, что можно связать с изменением структуры поверхности частиц и с ролью образующегося на их поверхности наименее растворимого из примененных сульфидов Ag₂S.

В спектрах люминесценции композиции ПММА/(Zn, Cu)S зарегистрировано увеличение интенсивности и появление структуры полосы (рис. 1, спектр 2). Максимумы ее отдельных компонент расположены в области длин волн 410, 430 и 456 nm. Увеличенную интенсивность полосы объясняем внедрением оптимального количества ионов меди в структуру поверхности ZnS. Структурирование полосы связываем с образованием различных поглощающих центров, в том числе ионных пар Cu–Cu на поверхности частиц. Более низкую интенсивность полос люминесценции композиций ПММА/(Zn, Ag)S и ПММА/(Zn, Cu, Ag)S (рис. 1, спектры 3 и 4), относительно интенсивности полосы люминесценции композиции ПММА/(Zn, Cu)S (рис. 1, спектр 2), связываем с образованием на поверхности частиц легированного ZnS сульфида серебра, ширина запрещенной зоны которого очень мала, блокирующего часть люминесцирующих центров и ограничивающего проникновение возбуждающего излучения внутрь частиц. В тоже время, некоторое увеличение интенсивности этих полос (рис. 1, спектры 3 и 4) относительно интенсивности полосы люминесценции композиции ПММА/ZnS (рис. 1, спектр 1) объясняется образованием дополнительных дефектов на поверхности кристаллов ZnS при внедрении в ее структуру ионов меди и серебра.

При возбуждении люминесценции композиций излучением с длиной волны 395 nm интенсивность полос люминесценции уменьшается (рис. 2). Структура полосы люминесценции композиции ПММА/(Zn, Cu)S становится более выраженной (рис. 2, спектр 2). Структурирование данной полосы можно объяснить оптимизацией переноса энергии между уровнями дефектов в запрещенной зоне легированного ZnS. Небольшой пик в области длин волн 410 nm в спектрах композиций, включая спектр ПММА/ZnS (рис. 2, спектры 1, 3, 4), вероятно, связан с люминесценцией ассоциированных дефектов, например, $V_{Zn}-V'_{Zn}$, близких по энергии к

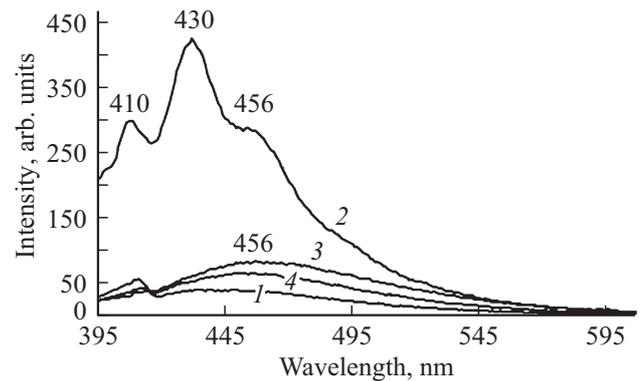


Рис. 2. Спектры люминесценции композиций ($\lambda_{exc} = 395$ nm), положение максимумов, nm: 1 — ПММА/ZnS (456); 2 — ПММА/(Zn, Cu)S (410, 430, 456); 3 — ПММА/(Zn, Ag)S (456); 4 — ПММА/(Zn, Cu, Ag)S (456); $C_{Zn} = 1 \cdot 10^{-2}$ mol/L реакционной смеси, $C_{Cu} = C_{Ag} = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/L реакционной смеси.

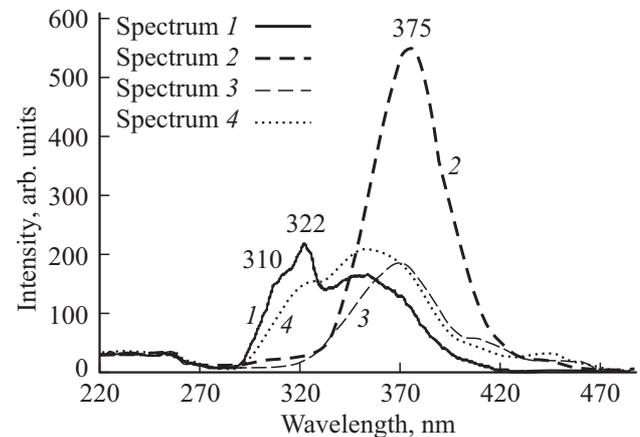


Рис. 3. Спектры возбуждения люминесценции композиций (λ_{em} , nm; λ_{max} , nm): 1 — ПММА/ZnS (424; 310, 322, 346); 2 — ПММА/(Zn, Cu)S (450; 375); 3 — ПММА/(Zn, Ag)S (450; 369); 4 — ПММА/(Zn, Cu, Ag)S (450; 322, 357); $C_{Zn} = 1 \cdot 10^{-2}$ mol/L реакционной смеси, $C_{Cu} = C_{Ag} = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/L реакционной смеси.

энергии межионных ассоциатов, включая ассоциаты вида Cu–Cu.

В спектрах возбуждения люминесценции композиций для излучения с длиной волны 424 и 450 nm зарегистрированы полосы в диапазоне длин волн 280–420 nm (рис. 3). Полосы композиций, содержащих легированный ZnS, смещены в длинноволновую часть спектра. В спектрах композиций ПММА/ZnS и ПММА/(Zn, Cu, Ag)S они структурированы (рис. 3, спектры 1 и 4). Это связано с неоднородностью люминесцирующих центров, в частности, расположением легирующих ионов в объеме и на поверхности частиц, а также с неоднородностью поверхности, возникающей при взаимном влиянии легирующих ионов. Исчезновение коротковолновой компоненты полос в спектрах композиций ПММА/(Zn, Ag)S и ПММА/(Zn, Cu)S объясняется образованием на поверх-

ности частиц сульфидов серебра и меди, блокирующих проникновение излучения в их объем. В спектре композиции ПММА/(Zn, Cu, Ag)S полоса занимает промежуточное положение (рис. 3, спектр 4). Это подтверждает предположение о взаимном влиянии легирующих ионов на структуру поверхности частиц.

Перекрытие коротковолновой полосы в спектрах возбуждения люминесценции композиций ПММА/ZnS и ПММА/(Zn, Cu, Ag)S с полосой оптического поглощения ZnS связывает процесс возбуждения люминесценции с межзонным переходом электронов в сульфиде цинка. Кроме того, перекрытие полос возбуждения люминесценции с длинноволновыми полосами оптического поглощения композиций указывает на возбуждение люминесценции при переходах электронов из валентной зоны на уровни дефектов структуры ZnS. Далее наблюдается релаксация при переходах между уровнями дефектов структуры и рекомбинация с выделением кванта оптического излучения.

В спектрах люминесценции композиций ПММА/(Zn, Cu, Ag)S:Eu³⁺ ($\lambda_{\text{exc}} = 360 \text{ nm}$) с различной концентрацией ионов Eu³⁺ максимумы широких спектральных полос находятся в области 430 nm (рис. 4). Их интенсивность уменьшается при увеличении концентрации ионов Eu³⁺. Это обстоятельство подтверждает протекание процессов поглощения и эмиссии энергии на поверхности частиц, и закрепление на ней ионов Eu³⁺. Кроме того, в спектрах зарегистрированы полосы люминесценции, связанные с $^5D_0 \rightarrow ^7F_{1,2,4}$ переходами электронов между собственными уровнями ионов Eu³⁺. Полосы также являются неоднородно уширенными. С увеличением концентрации ионов Eu³⁺ интенсивность данных полос увеличивается, возрастает

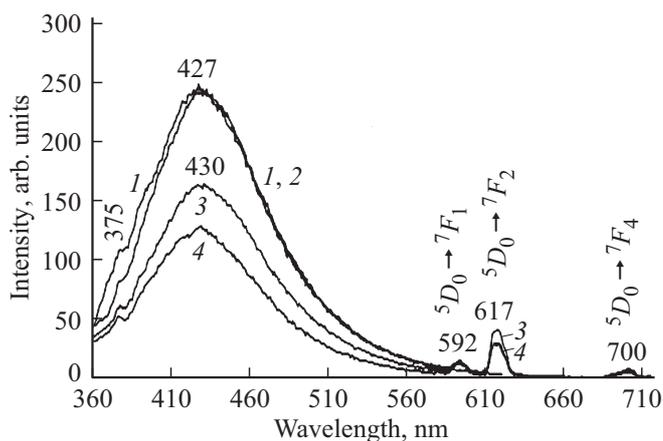


Рис. 4. Спектры люминесценции композиций ($\lambda_{\text{exc}} = 360 \text{ nm}$), положение максимумов, nm; концентрация ионов Eu³⁺, mol/L полимеризуемой смеси: 1 — ПММА/(Zn, Cu, Ag)S (375, 427); 2 — ПММА/(Zn, Cu, Ag)S:Eu³⁺ (427; $1 \cdot 10^{-4}$); 3 — ПММА/(Zn, Cu, Ag)S:Eu³⁺ (430, 595, 619, 700; $5 \cdot 10^{-4}$); 4 — ПММА/(Zn, Cu, Ag)S:Eu³⁺ (428, 592, 617, 700; $1 \cdot 10^{-3}$); $C_{\text{Zn}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ реакционной смеси, $C_{\text{Cu}} = C_{\text{Ag}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ реакционной смеси.

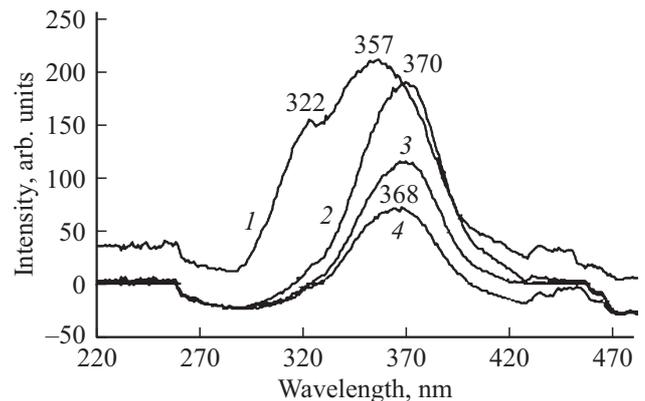


Рис. 5. Спектры возбуждения люминесценции композиций ($\lambda_{\text{em}} = 450 \text{ nm}$), положение максимумов, nm; концентрация ионов Eu³⁺, mol/L полимеризуемой смеси: 1 — ПММА/(Zn, Cu, Ag)S (322, 357); 2 — ПММА/(Zn, Cu, Ag)S:Eu³⁺ (370; $1 \cdot 10^{-4}$); 3 — ПММА/(Zn, Cu, Ag)S:Eu³⁺ (370; $5 \cdot 10^{-4}$); 4 — ПММА/(Zn, Cu, Ag)S:Eu³⁺ (368; $1 \cdot 10^{-3}$); $C_{\text{Zn}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ реакционной смеси, $C_{\text{Cu}} = C_{\text{Ag}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ реакционной смеси.

вероятность распределения ионов Eu³⁺ внутри матрицы в несвязанном с частицами полупроводника состоянии.

В спектрах возбуждения люминесценции, зарегистрированных для люминесценции с длиной волны 450 nm, наблюдаются широкие полосы в интервале длин волн 280–430 nm (рис. 5). В спектрах европийсодержащих композиций полосы не структурированы (рис. 5, спектры 2–4). Наиболее интенсивной является длинноволновая компонента полос с максимумом в области 370 nm. Перекрытие полосы в спектре возбуждения люминесценции с длинноволновой полосой в оптическом спектре поглощения композиций ПММА/(Zn, Cu, Ag)S:Eu³⁺ связывает возникновение люминесценции с поглощением в результате перехода электронов из валентной зоны полупроводника на примесные уровни дефектов, расположенных на поверхности частиц легированного ZnS. Далее происходит релаксация и выделение части энергии в виде люминесценции при рекомбинации электрон-дырочных пар на уровнях дефектов. Можно отметить малую вероятность участия в процессе возбуждения люминесценции уровней внутрикристаллических дефектов и непосредственно межзонного перехода в ZnS. На это указывает слабая интенсивность полосы возбуждения люминесценции в области длин волн $< 320 \text{ nm}$, связанной с межзонным переходом в ZnS

Спектры люминесценции европийсодержащих композиций при возбуждении излучением с длиной волны 395 nm приведены на рис. 6. Данной длине волны соответствует полоса собственного абсорбционного $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ электронного перехода ионов Eu³⁺. Она перекрывается с ниспадающей ветвью полосы поглощения, легированного ZnS. Действуя на композицию излучением 395 nm, возбуждаем как рекомбинацион-

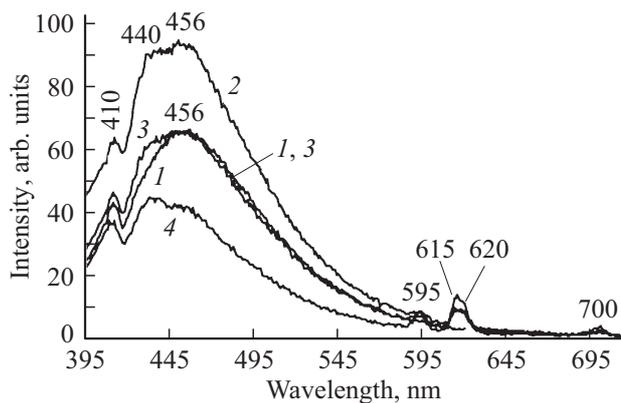


Рис. 6. Спектры люминесценции композиций ($\lambda_{\text{exc}} = 395 \text{ nm}$), положение максимумов, nm; концентрация ионов Eu^{3+} , mol/L полимеризуемой смеси: 1 — ПММА/(Zn, Cu, Ag)S (410, 456); 2 — ПММА/(Zn, Cu, Ag)S:Eu³⁺ (410, 440, 456; $1 \cdot 10^{-4}$); 3 — ПММА/(Zn, Cu, Ag)S:Eu³⁺ (410, 440, 456, 595, 615, 620, 700; $5 \cdot 10^{-4}$); 4 — ПММА/(Zn, Cu, Ag)S:Eu³⁺ (410, 440, 456, 595, 615, 620, 700; $1 \cdot 10^{-3}$); $C_{\text{Zn}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ реакционной смеси, $C_{\text{Cu}} = C_{\text{Ag}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ реакционной смеси.

ную люминесценцию полупроводниковых структур, так и внутрицентровые переходы электронов по уровням ионов Eu^{3+} .

Спектральная полоса рекомбинационной люминесценции композиций ПММА/(Zn, Cu, Ag)S:Eu³⁺ (395–550 nm) уширена и смещена в коротковолновую часть спектра (рис. 2 и 6). Аналогичные изменения зарегистрированы для наиболее интенсивной полосы люминесценции ионов Eu^{3+} (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ электронный переход, 615–620 nm). В их структуре наблюдаются компоненты с максимумами (410, 440, 456 nm) и (615, 620 nm), соответственно (рис. 6). Структурирование широкой полосы люминесценции связано с влиянием ионов Eu^{3+} , входящих в структуру поверхности частиц (Zn, Cu, Ag)S:Eu³⁺. Их внедрение в структуру поверхности легированных кристаллов ZnS приводит к изменению характера межзонных взаимодействий на поверхности частиц и уменьшению блокировочного действия Ag_2S в силу фактора разведения. Это, вероятно, приводит к формированию более однородной структуры поверхности с ограниченным набором люминесцирующих центров. Это подтверждается увеличением интенсивности полосы рекомбинационной люминесценции (456 nm) при малых концентрациях ионов Eu^{3+} ($< 5 \cdot 10^{-4}$) (рис. 6, спектр 2), относительно полосы в спектре люминесценции композиции, не содержащей ионов Eu^{3+} (рис. 6, спектр 1). Уменьшение интенсивности полос (рис. 6, спектры 3 и 4, 456 nm) при увеличении концентрации ионов Eu^{3+} объясняется усилением роли комплексов европия на поверхности частиц. Это подтверждается появлением структуры собственной полосы люминесценции ионов Eu^{3+} при длине волны 615 nm. Дуплетная структура полосы люминесценции ионов Eu^{3+} (615 и 620 nm) может проявиться в результате

штатковского расщепления уровней энергии при внедрении ионов Eu^{3+} в структуру кристаллов полупроводника, а также в результате образования люминесцирующих европиевых центров, связанных с частицами легированного полупроводника, комплексами на поверхности частиц и распределением в объеме полимерной матрицы в несвязанном с частицами полупроводника виде.

В спектрах возбуждения люминесценции композиций ПММА/(Zn, Cu, Ag)S:Eu³⁺ (рис. 7), зарегистрированных для люминесценции ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ электронного перехода ионов Eu^{3+} (615 nm), кроме широкой полосы возбуждения люминесценции легированного ZnS ($\lambda_{\text{max}} \sim 353 \text{ nm}$), наблюдаются полосы, связанные с собственными ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ (395 nm) и ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ (466 nm) электронными переходами ионов Eu^{3+} . Слабая полоса возбуждения люминесценции в спектре композиции ПММА/(Zn, Cu, Ag)S в области 300 nm (рис. 7, спектр 1) соответствует практически полному отсутствию у них люминесценции при длинах волн $> 590 \text{ nm}$ (рис. 6, спектр 1). Эта полоса связана с переносом энергии межзонного перехода в ZnS на уровни внутрикристаллических дефектов в его структуре. Исчезновение этой полосы в спектрах европийсодержащих композиций и наличие длинноволновой полосы возбуждения с максимумом в области 350 nm подтверждает связь люминесценции (615 nm) с процессами, протекающими с участием ионов Eu^{3+} на поверхности частиц. Увеличение интенсивности полосы (350 nm) при увеличении концентрации ионов Eu^{3+} объясняется возникновением

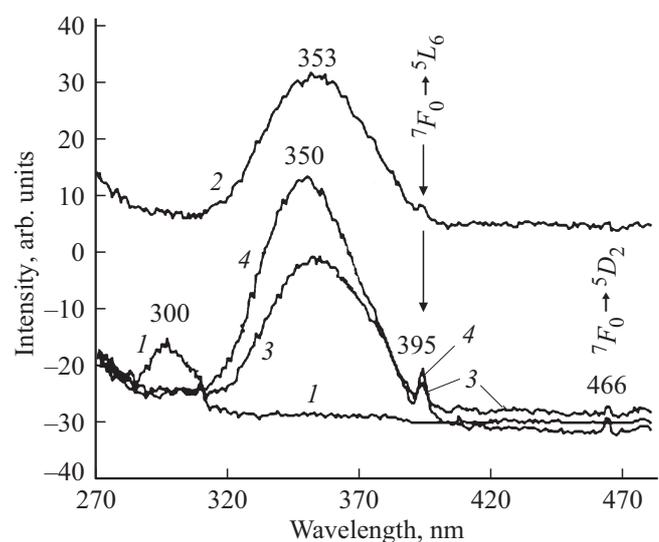


Рис. 7. Спектры возбуждения люминесценции композиций ($\lambda_{\text{em}} = 615 \text{ nm}$), положение максимумов, nm; концентрация ионов Eu^{3+} , mol/L полимеризуемой смеси: 1 — ПММА/(Zn, Cu, Ag)S (300); 2 — ПММА/(Zn, Cu, Ag)S:Eu³⁺ (353; $1 \cdot 10^{-4}$); 3 — ПММА/(Zn, Cu, Ag)S:Eu³⁺ (353, 395, 466; $5 \cdot 10^{-4}$); 4 — ПММА/(Zn, Cu, Ag)S:Eu³⁺ (350, 395, 466; $1 \cdot 10^{-3}$); $C_{\text{Zn}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$ реакционной смеси, $C_{\text{Cu}} = C_{\text{Ag}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ реакционной смеси.

дополнительных дефектов на поверхности полупроводниковых частиц (рис. 7, спектры 2–4).

4. Заключение

При одновременном введении в метилметакрилат смеси трифторацетатов цинка, меди, серебра, европия и тиацетамида, в качестве сульфидизатора, проведено легирование сульфида цинка. Термической полимеризацией ММА в блоке получены композиции ПММА/(Zn, Cu, Ag)S:Eu³⁺, отличающиеся составом легирующих компонентов и содержанием ионов Eu³⁺. В спектрах композиций зарегистрированы широкие полосы фотолюминесценции, возникающие при рекомбинации зарядов на уровнях дефектов кристаллической структуры ZnS, расположенных в запрещенной зоне полупроводника, и узкие полосы, связанные с $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ переходами электронов в ионах Eu³⁺. Возбуждение рекомбинационной люминесценции композиций связано с межзонным переходом электронов в ZnS, а также с переходами электронов из валентной зоны на уровни, образованные дефектами кристаллической структуры ZnS в объеме и на поверхности частиц. Возбуждение узкополосной внутрицентральной фотолюминесценции происходит в результате собственных электронных переходов из основного 7F_0 в возбужденные электронные состояния ионов Eu³⁺ и переноса энергии из зоны проводимости и с уровней дефектов структуры легированного ZnS на возбужденные уровни ионов Eu³⁺. На протекание данных процессов указывает наличие соответствующих полос в спектрах возбуждения, их перекрывание с полосами в оптических спектрах поглощения композиций и изменение их относительных интенсивностей при изменении состава композиций.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] О.Н. Казанкин, Л.Я. Марковский, И.А. Миронов, Ф.М. Пекерман, Л.Н. Петошина. Неорганические люминофоры. Химия, Л. (1975). 192 с.
- [2] Н.К. Морозова, В.А. Кузнецов. Сульфид цинка. Получение и оптические свойства. Наука, М. (1987). 199 с.
- [3] Р.Ф. Хайрутдинов. Успехи химии **67**, 125 (1998).
- [4] D. Denzler, M. Olschewski, K. Sattler. J. Appl. Phys. **84**, 2841 (1998).
- [5] В.Г. Клюев, Т.Л. Майорова, М. Фам Тхи Хаи, В.Н. Семенов. Конденсированные среды и межфазные границы **11**, 58 (2009).
- [6] С.В. Свечников, Л.В. Завьялова, Н.Н. Рощина, В.Е. Родионов, В.С. Хомченко, Л.И. Бережинский, И.В. Прокопенко, П.М. Литвин, Ю.В. Коломзаров, Ю.А. Цыркунов. ФТП **34**, 1178 (2000).
- [7] J. Planelles-Aragó, B. Julián-López, E. Cordoncillo, P. Escrivano, F. Pellé, B. Viana, C. Sanchez. J. Mater. Chem, **18**, 5193 (2008).
- [8] Т.Н. Щерба, К.В. Лупандина, М.П. Жиленко, Г.П. Муравьева, Г.В. Эрлих, Г.В. Лисичкин. Изв. РАН. Сер. хим. **8**, 1547 (2011).
- [9] X. Gong, Z. Yang, G. Walters, R. Comin, Z. Ning, E. Beauregard, V. Adinolfi, O. Voznyy, E.H. Sargent. Nature Photon. **10**, 253 (2016).
- [10] С.В. Дайнеко, П.С. Самохвалов, Д. Лыпенко, Г.И. Носова, И.А. Березин, А.В. Якиманский, А.А. Чистяков, И. Набиев. Оптика и спектроскопия **122**, 1, 17 (2017).
- [11] М.А. Звайгзне, И.Л. Мартынов, В.А. Кривенков, П.С. Самохвалов, И.Р. Набиев. Оптика и спектроскопия **122**, 1, 76 (2017).
- [12] G.S. Selopal, H. Zhao, X. Tong, D. Benetti, F. Navarro-Pardo, Yu. Zhou, D. Barba, F. Vidal, Z.M. Wang, F. Rosei. Adv. Funct. Mater. **27**, 1701468 (2017).
- [13] X. Tong, X.-T. Kong, C. Wang, Yu. Zhou, F. Navarro-Pardo, D. Barba, D. Ma, S. Sun, A.O. Govorov, H. Zhao, Z.M. Wang, F. Rosei. Adv. Sci. **5**, 1800656 (2018).
- [14] О.В. Овчинников, А.Н. Латышев, М.С. Смирнов. Конденсированные среды и межфазные границы **7**, 413 (2005).
- [15] J.K. Saluja, Y. Parganiha, N. Tiwari, V. Dubey, R. Tiwari, A. Prabhath. Optik. **127**, 7958 (2016).
- [16] Т.А. Кучакова, Г.В. Весна, В.А. Макара. ФТП **38**, 1316 (2004).
- [17] Ю.Ю. Бачериков, И.П. Ворона, С.В. Оптасюк, В.Е. Родионов, А.А. Стадник. ФТП **38**, 1025 (2004).
- [18] Н.К. Морозова, И.А. Каретников, Д.А. Мидерос, Е.М. Гавришук, В.Б. Иконников. ФТП **40**, 1185 (2006).
- [19] М.Ф. Буланый, А.В. Коваленко, Б.А. Полежаев, Т.А. Прокофьев. ФТП **43**, 745 (2009).
- [20] К.А. Огурцов, В.В. Бахметьев, А.М. Абызов, М.Н. Цветкова, М.М. Сычев. Изв. СПбГТИ (ТУ) **7**, 33, 13 (2010).
- [21] К.А. Огурцов, М.М. Сычев, В.В. Бахметьев, В.Н. Коробко, А.И. Поняев, Ф.И. Высокыйло, В.В. Беляев. Неорган. материалы. |bf52, 1188 (2016).
- [22] T.B. Nasrallah, H. Dlala, M. Amlouk, S. Belgacem, J.C. Bernede. Synth. Met. **151**, 225 (2005).
- [23] С.И. Садовников, А.В. Чукин, А.А. Ремпель, А.И. Гусев. ФТТ **58**, 32 (2016).
- [24] D. Karashanova, D. Nihtianova, K. Starbova, N. Starbov. Solid State Ionics **171**, 269 (2004).
- [25] V.B. Prabhune, N.S. Shinde, V.J. Fulari. Appl. Surf. Sci. **255**, 1819 (2008).
- [26] С.И. Садовников, А.А. Ремпель. Неорган. материалы. **51**, 829 (2015).
- [27] В.П. Смагин, Н.С. Еремина, А.Г. Скачков. Оптика и спектроскопия **124**, 635 (2018).
- [28] N. Jing-hua, H. Rui-nian, L. Wen-lian, L. Ming-tao, Yu Tianzhi. J. Phys. D **39**, 2357 (2006).
- [29] P. Mukherjee, C.M. Shade, A.M. Yingling, D.N. Lamont, D.H. Waldeck, S. Petoud. J. Phys. Chem. A **115**, 4031 (2011).
- [30] Kexin Zhang, Yaxin Yu, Shuqing Sun. Appl. Surf. Sci. **276**, 333 (2013).
- [31] А.В. Селищев, В.В. Павлищук. Теор. и эксперим. химия **51**, 358 (2015).
- [32] Zhanguo Liang, Jun Mu, Lei Han, Hongquan Yu. J. Nanomater. Article ID 519303. (2015).
- [33] Yongbo Wang, Xuhua Liang, Enzhou Liu, Xiaoyun Hu, Jun Fan. Nanotechnology **26**, 375601 (2015).

- [34] Qian Chen, Jiahui Song, Chunyan Zhou, Qi Pang, Liya Zhou. *Mater. Sci. Semiconductor Proc.* **46**, 53 (2016).
- [35] Э.А. Сенокосов, И.Н. Один, М.В. Чукичев, В.М. Ишимов, И.В. Демиденко, Р.Р. Резванов. *Неорган. материалы.* **52**, 1175 (2016).
- [36] Н.С. Курочкин, А.В. Кацаба, С.А. Амброзевич, А.Г. Витухновский, А.А. Ващенко, П.Н. Тананаев. *ФТП* **51**, 659 (2017).
- [37] В.П. Смагин, Н.С. Еремина, А.А. Исаева, Ю.В. Ляхова. *Неорган. материалы* **53**, 252 (2017).
- [38] В.П. Смагин, Н.С. Еремина, М.С. Леонов. *Неорган. материалы* **54**, 115 (2018).
- [39] М.С. Смирнов, О.В. Овчинников, И.В. Тайдаков, С.А. Амброзевич, А.Г. Витухновский, А.И. Звягин, Г.К. Усков. *Оптика и спектроскопия* **125**, 8, 240 (2018).
- [40] S. Sadeghi, V.G. Kumar, R. Melikov. M.M. Aria, H.V. Jalali, S. Nizamoglu. *Optica* **5**, 793 (2018).
- [41] С.И. Садовников. *Журн. неорган. химии.* **64**, 1116 (2019).
- [42] E.M. Egorova, A.A. Revina. *Colloid J.* **64**, 301 (2002).
- [43] К.Ю. Пономарева, И.Д. Кособудский, Е.В. Третьяченко, Г.Ю. Юрков. *Неорган. материалы* **43**, 1295 (2007).
- [44] Е.Ю. Готовцева, А.А. Бирюков, В.А. Светличный. *Изв. вузов. Физика* **56**, 32 (2013).
- [45] В.П. Смагин, И.М. Фадин. *Журн. неорган. хим.* **58**, 1212 (2013).
- [46] В.П. Смагин, Д.А. Давыдов, Н.М. Унжакова, А.А. Бирюков. *Журн. неорган. хим.* **60**, 1734 (2015).
- [47] L. Bokatial, L. Rai. *J. Fluoresc.* **22**, 505 (2012).
- [48] I. Ahemen, D.K. De. *Adv. Sci. Eng. Medicine* **5**, 1 (2013).
- [49] 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).
- [50] А.А. Бирюков, Т.И. Изаак, В.А. Светличный, Е.Ю. Готовцева. *Изв. вузов. Физика* **52**, 16 (2009).
- [51] В.П. Смагин, Н.С. Еремина, Д.А. Давыдов. *Неорган. материалы* **52**, 664 (2016).
- [52] В.П. Смагин, Н.С. Еремина, М.С. Леонов. *ФТП* **52**, 891 (2018).
- [53] М.А. Джафаров, Е.Ф. Насиров, Р.С. Джафарли. *Неорган. материалы* **53**, 15 (2017).
- [54] В.П. Смагин, А.А. Исаева, Н.С. Еремина, А.А. Бирюков. *ЖПХ* **88**, 924 (2015).
- [55] В.П. Смагин, Г.М. Мокроусов. *Физико-химические аспекты формирования и свойства оптически прозрачных металл-содержащих полимерных материалов.* Изд-во Алтайского гос. ун-та, Барнаул. (2014), 258 с. <http://elibrary.asu.ru/xmlui/bitstream/handle/asu/840/read.7book?sequence=1>
- [56] А.А. Исаева, В.П. Смагин, В.А. Зяблицкая. *Журн. неорган. химии* **64**, 108 (2019).
- [57] В.Н. Серова. *Оптические и другие материалы на основе прозрачных полимеров.* Изд-во КГТУ, Казань (2010). 540 с.
- [58] H. Ehrlich, T. Shcherba, M. Zhilenko, G. Lisichkin. *Mater. Lett.* **65**, 107 (2011).
- [59] Д.О. Сагдеев. *Канд. дис. КНИИТУ, Казань (2019).*

Редактор Т.Н. Василевская