

06

## Фотолюминесценция низкоразмерных композитных структур полиметилметакрилат/(Zn,Cd,Mn,Eu)S

© В.П. Смагин, А.А. Исаева

Алтайский государственный университет,  
656049 Барнаул, Россия  
e-mail: smaginV@yandex.ru

Поступило в Редакцию 14 октября 2020 г.  
В окончательной редакции 1 декабря 2020 г.  
Принято к публикации 7 декабря 2020 г.

Реализована коллоидная технология синтеза и легирования низкоразмерных структур на основе сульфидов цинка и кадмия непосредственно в среде акрилового мономера в процессе получения оптически прозрачных композиций полиметилметакрилат/(Zn,Cd,Mn,Eu)S. Показано, что фотолюминесценция композиций связана с системой уровней дефектов структуры частиц полупроводника, расположенных в его запрещенной зоне, формирующихся при последовательном легировании слоев ZnS и CdS ионами  $Mn^{2+}$  и  $Eu^{3+}$ , и с внутризонными  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,2,4}$  переходами  $4f$ -электронов ионов  $Eu^{3+}$ . Возбуждение фотолюминесценции происходит в результате перехода электронов из валентной зоны полупроводника на уровни дефектов его структуры и частичного переноса энергии на возбужденные уровни энергии ионов  $Eu^{3+}$ .

**Ключевые слова:** полупроводники, низкоразмерные структуры, сульфид цинка, сульфид кадмия, легирование, ионы металлов, европий, фотолюминесценция, полиметилметакрилат, композиции.

DOI: 10.21883/JTF.2021.05.50693.291-20

### Введение

Внимание исследователей привлекают низкоразмерные структуры полупроводников групп II–VI, IV–VI, III–V [1–4]. Среди них значимое место занимают сульфиды цинка и кадмия. Люминесценцию CdS преимущественно связывают с дефектностью поверхности кристаллов [1]. В спектре она представлена широкой полосой с максимумом  $> 580$  nm. Полосы люминесценции ZnS смещены в синюю область. Их связывают с межзонным переходом электронов в кристаллах „чистого“ ZnS [5] и рекомбинационными процессами на энергетических уровнях дефектов в объеме кристаллов [6–8]. На спектр люминесценции оказывают влияние примеси, легирование ( $Cu^{2+}$ ,  $Ag^+$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ), структура поверхности частиц и другие факторы.

Легирование халькогенидов цинка и кадмия ионами  $Mn^{2+}$  позволяет получать эффективные электро- и фотолюминофоры [5]. В спектре люминесценции кристаллов ZnS: $Mn^{2+}$  кроме полос рекомбинационного излучения в „голубой“ (440–465 nm), „зеленой“ (530 nm), красной и ИК (620–800 nm) спектральных областях наблюдается полоса „марганцевого“ излучения (520–620 nm) [9–12]. Оно связано с переносом энергии полупроводниковой матрицы на возбужденные уровни ионов  $Mn^{2+}$  и  ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$  переходом электронов при возвращении в основное состояние.

В композициях CdS: $Mn^{2+}$  возбуждаются „марганцевые“ центры, локализованные на поверхности нанокристаллов CdS [13,14]. Композиции с наночастицами (Cd,Mn)S, синтезированные совместным осаждением сульфидов, люминесцируют в области 600 nm. С уве-

личением концентрации ионов  $Mn^{2+}$  на поверхности частиц образуется защитный слой MnS, который тушит люминесценцию [15].

Уникальные оптические свойства лантаноидов делают их неизменными компонентами многих преобразующих излучение композиций. Их применяют в сочетании с неорганическими полупроводниками [10,16–18]. В спектрах лантаноидсодержащих полупроводниковых структур наблюдаются полосы рекомбинационной и внутризонной люминесценции. Она связана с дефектами кристаллической структуры полупроводниковых кристаллов и эмиссионными переходами  $4f$ -электронов между уровнями энергии ионов  $Ln^{3+}$ . Увеличение интенсивности люминесценции лантаноидов происходит в результате сенсibilизационного переноса энергии полупроводниковой матрицы на их уровни энергии.

Для улучшения оптических свойств наночастиц применяются технологии нанесения дополнительного слоя полупроводника на поверхность сформированного ядра. В частицах „ядро/оболочка“ оболочка выполняет защитную функцию, „сглаживает“ дефекты поверхности ядра, предотвращает безызлучательные потери энергии. В результате улучшаются оптические, электрические, магнитные свойства, стабильность и дисперсность частиц [2,19–22].

Многослойные КТ (МКТ), содержащие два и более слоя, нанесенных на ядро, обладают высоким квантовым выходом люминесценции с увеличенным временем жизни возбужденных состояний. Кроме того, они меньше подвержены фотоокислению, для них характерно улучшение структурных свойств [2,3,23–26]. Большинство из них синтезированы методами ионного наслаивания на

подложке [27,28] или химического осаждения в водной или органической среде [26,29–34]. В качестве сульфидизатора применяются сероводород, сульфид натрия, элементная сера, сераорганические соединения.

Одним из способов синтеза КТ и их структур является коллоидный синтез [35–38]. В водной среде синтез осложнен гидролизом. В органических средах возрастает вероятность агрегирования частиц [37,38]. Для стабилизации коллоидных растворов КТ применяются поверхностно-активные вещества [9,14]. Стабилизирующим является „зарядовый“ фактор [32]. Еще один способ стабилизации связан с внедрением КТ и их структур в полимерные матрицы. Предварительно синтезированные КТ помещают в раствор полимера и проводят отверждение [39,40] или синтезируют непосредственно в процессе полимеризации мономера [15,38]. Во втором случае светопропускание акриловых композиций полимер/полупроводник при длинах волн  $> 450$  nm достигает 90–92% при толщине поглощающего слоя до 5 mm.

Исследования, посвященные разработке технологий синтеза, изучению физико-химических свойств и структуры МКТ, синтезированных и послойно легированных *in situ* в процессе формирования оптически прозрачных полимерных композиций, ограничены [15,37,38]. В то же время такие композиции могут найти применение в электронных устройствах, преобразующих электромагнитное излучение, например, в качестве полимерных сенсоров, светодиодов, в генерирующих устройствах. Введение ионов  $Mn^{2+}$  оказывает влияние на магнитные свойства композиций [11,12]. Отличительными свойствами рассматриваемых акрилатных композиций являются сочетание широкополосной люминесценции полупроводниковых структур и узкополосной люминесценции изолированных в объеме кристаллов лантаноидов, находящихся в полимерной матрице. Включение структур в акрилатную матрицу обеспечивает единство композиции и высокую прозрачность в видимой и ближней ИК области спектра. Технологии переработки полиакрилатов позволяют изготавливать композиции в виде пленок, а также объемных изделий различной формы и размера.

Исходя из этого, цель настоящей работы состояла в изучении фотолюминесцентных свойств низкоразмерных частиц на основе сульфидов цинка, кадмия, марганца и европия в полиакрилатной матрице, синтезированных *in situ* при различной последовательности введения предшественников полупроводниковых (CdS, ZnS) и легирующего ( $Mn^{2+}$ ,  $Eu^{3+}$ ) компонентов в полимеризующуюся реакционную смесь.

## 1. Характеристика объектов исследования и методики эксперимента

Квантовые точки (Zn,Cd)S, (Zn,Cd,Mn)S и (Zn,Cd,Mn,Eu)S синтезированы по методике [41] разложением тиаоацетамидных комплексов

трифторацетатов цинка, кадмия, марганца и европия в среде метилметакрилата (ММА) при нагревании и далее при его полимеризации. Предшественники сульфидов матрицы ((Zn,Cd)S) вносили в реакционную смесь последовательно при нагревании: соль цинка и тиаоацетамид (нагревание при температуре 60–70°C в течение 20 min), далее соль кадмия и тиаоацетамид (нагревание при тех же условиях) далее снова соль цинка и тиаоацетамид, далее нагревание. Об образовании сульфидов судили по появлению окраски и опалесценции растворов. Легированные составы синтезированы по аналогичной схеме. Соль марганца вводили на первой и третьей стадии, одновременно с солью цинка. Соль европия — на второй стадии, одновременно с солью кадмия, и на первой стадии, одновременно с солью цинка. Схематично, отражая последовательность введения компонентов в реакционную смесь, образовавшиеся в процессе синтеза продукты можно представить следующими формулами:  $ZnS/CdS/ZnS$ ,  $(Zn,Mn)S/CdS/(Zn,Mn)S$ ,  $(Zn,Mn)S/(Cd,Eu)S/ZnS$  и  $(Zn,Eu)S/CdS/(Zn,Mn)S$ . Выбор последовательности введения компонентов основывался на ширине запрещенной зоны сульфидов цинка и кадмия. Выбор стадии введения легирующих компонентов связан с намерениями внедрить ионы  $Eu^{3+}$  в объем кристаллов ядра и оболочку. Концентрации трифторацетатов кадмия и цинка на каждой стадии внесения в реакционную смесь были равны по  $3.0 \cdot 10^{-3}$  mol/L. Концентрация тиаоацетамида была эквивалентна концентрациям ионов цинка и кадмия. Концентрация соли марганца в каждой порции составляла  $5.0 \cdot 10^{-4}$  mol/L, концентрации соли европия —  $1.0 \cdot 10^{-3}$  mol/L. Объем реакционной смеси во всех случаях был равен 10 ml. Опираясь на спектральные данные и результаты просвечивающей электронной микроскопии [37,38], можно предположить, что диаметр частиц в полимерной матрице не превышает 10 nm. С учетом выбранных концентраций веществ в исходных реакционных смесях и размера синтезированных структур, их концентрация в полимерной композиции оценивается порядком величины  $10^{14}–10^{15}$  cm<sup>-3</sup>.

Полимеризация коллоидных растворов была проведена аналогично [41] в присутствии перекиси бензоила при температуре 60–70°C в течение 24 h. В результате синтезированы полимерные „стекла“ с различной структурной организацией частиц (Zn,Cd,Mn,Eu)S, которые схематично можно обозначить следующими формулами ПММА/[ZnS/CdS/ZnS], ПММА/[(Zn,Mn)S/CdS/(Zn,Mn)S], ПММА/[(Zn,Mn)S/(Cd,Eu)S/ZnS] и ПММА/[(Zn,Eu)S/CdS/(Zn,Mn)S], где ПММА — полиметилметакрилат. Светопропускание композиций в области длин волн  $> 450$  nm достигает 92% (5 mm). Окраска „стекло“ близка к окраске полимеризуемых растворов. Изменение тона окраски со светло-зеленого на светло-коричневые связано с различным распределением ионов  $Cd^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  в кристаллических структурах сульфидов кадмия и цинка.

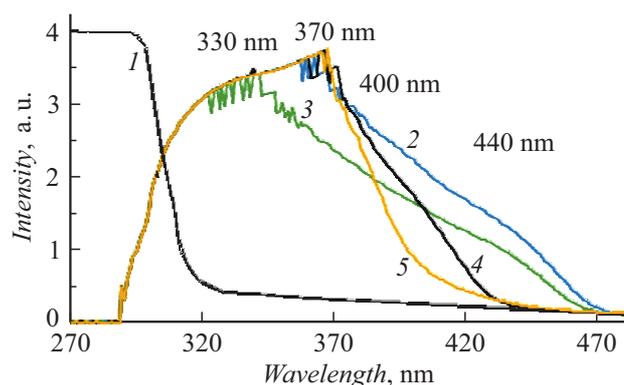
Спектры поглощения, фотолюминесценции и возбуждения фотолюминесценции композиций ПММА/

(Zn,Cd,Mn,Eu)S зарегистрировали при комнатной температуре на спектрофлуориметре Shimadzu RF-5301PC по методике [38].

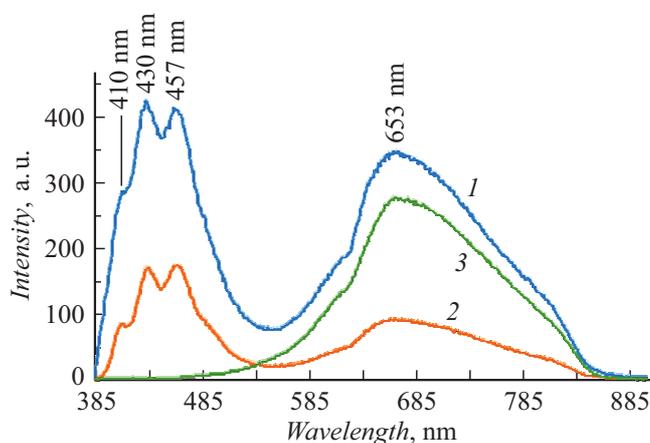
## 2. Результаты эксперимента и их обсуждение

Полиметилметакрилат пропускает излучение с длинами волн  $> 320$  nm (рис. 1, спектр 1). В области  $> 450$  nm при толщине образцов  $< 5$  mm пропускание превышает 90%. В тонких слоях оно сопоставимо с пропусканием оптического силикатного стекла. В спектрах поглощения образцов ПММА/(Zn,Cd,Mn,Eu)S, зарегистрированных относительно пластин ПММА сопоставимой толщины, присутствует сложная полоса, связанная с наноразмерными частицами сульфидов цинка и кадмия [37,38,42]. В спектрах объемного ZnS край полосы поглощения для ширины запрещенной зоны 3.68 eV (300 K) находится в области 340 nm. Для CdS для 2.42 eV (300 K) — в области 510 nm. В наночастицах он гипсохромно смещается. Например, для частиц диаметром  $< 5$  nm смещение края полосы поглощения происходит в область 320 nm (ZnS) и 495 nm (CdS) [37,38,42]. В спектре поглощения композиции ПММА/[ZnS/CdS/ZnS] (рис. 1, спектр 2) проявляется аддитивная полоса поглощения. В ее составе можно выделить четыре компонента с максимумами в области 320, 370, 400 и 440 nm. Коротковолновая компонента полосы (320 nm) связана с электронными переходами из валентной зоны в зону проводимости внешнего слоя сульфида цинка. Полоса с максимумом в области 370 nm относится к переходам электронов из валентной зоны на уровни дефектов структуры ZnS. Она также преимущественно связана с процессами, протекающими во внешнем слое сульфида цинка. Длинноволновые полосы появляются в результате электронных переходов в CdS. Также можно предположить наличие в длинноволновой области вклада поглощения ядра ZnS. Более низкая интенсивность данных полос связана с экранированием внутренних слоев внешним слоем ZnS и меньшей шириной запрещенной зоны CdS, ограничивающего прохождение внешнего излучения к ядру.

При легировании слоев ZnS/CdS/ZnS ионами  $Mn^{2+}$  и  $Eu^{3+}$  наблюдается гипсохромное смещение края полос поглощения спектральных кривых и уменьшение интенсивности длинноволновых компонент (рис. 1, спектры 3–5). Спектр композиции ПММА/[(Zn,Mn)S/CdS/(Zn,Mn)S] (рис. 1, спектр 3) воспроизводит спектр композиции не легированных сульфидов (рис. 1, спектр 2). Гипсохромное смещение аддитивного максимума (370 nm  $\rightarrow$  330 nm) можно связать с разрушением системы собственных дефектов в структуре ZnS (370 nm) в результате внедрения в нее ионов  $Mn^{2+}$  с образованием дефектов нового вида, образованных с участием ионов  $Mn^{2+}$ . Некоторое уменьшение интенсивности длинноволновых компонент полосы связываем



**Рис. 1.** Спектры поглощения ПММА (1) и композиций ПММА/(Zn,Cd,Mn,Eu)S: ПММА/[ZnS/CdS/ZnS] (2), ПММА/[(Zn,Mn)S/CdS/(Zn,Mn)S] (3), ПММА/[(Zn,Mn)S/(Cd,Eu)S/ZnS] (4), ПММА/[(Zn,Eu)S/CdS/(Zn,Mn)S] (5).

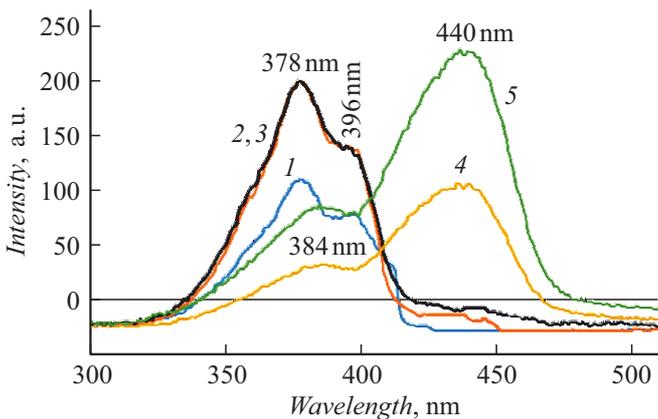


**Рис. 2.** Спектры люминесценции композиции ПММА/[(Zn,Mn)S/CdS/(Zn,Mn)S] при возбуждении излучением с длинами волн (ширина щелей монохроматора), nm: 1 — 330 (5–5), 2 — 370 (3–3), 3 — 437 (3–3).

с формированием фазы MnS, препятствующего проникновению излучения во внутренние слои структуры.

В спектре композиции ПММА/[(Zn,Mn)S/(Cd,Eu)S/ZnS] (рис. 1, спектр 4) восстанавливается спектральная картина в области  $< 400$  nm, связанная с не легированным внешним слоем ZnS. Однако в результате легирования CdS ионами  $Eu^{3+}$ , практически полностью исчезает длинноволновая компонента полосы поглощения, связанная с дефектностью CdS. Данный эффект также проявляется в спектре композиции ПММА/[(Zn,Eu)S/CdS/(Zn,Mn)S] (рис. 1, спектр 5) при легировании ядра ионами  $Eu^{3+}$ . Это можно считать одним из косвенных подтверждением поглощения в данной области, связанного с дефектами внутреннего слоя ZnS, поток излучения к которому ограничен узкозонным CdS.

В спектре фотолюминесценции композиции ПММА/[(Zn,Mn)S/CdS/(Zn,Mn)S], зарегистрированном при возбуждении излучением с длинами волн 330, 370 и 445 nm,



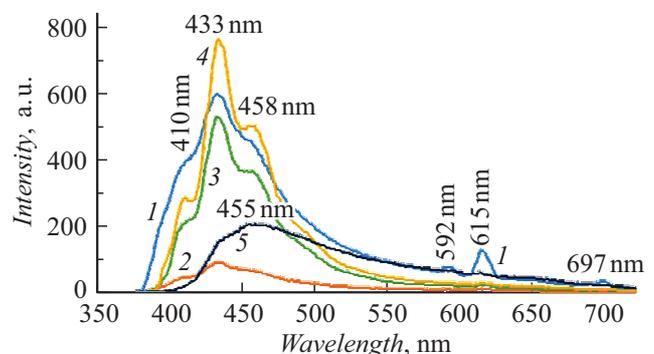
**Рис. 3.** Спектры возбуждения люминесценции композиции ПММА/[(Zn,Mn)S/CdS/(Zn,Mn)S] для люминесценции с длинами волн, nm: 408 (1), 430 (2), 460 (3), 615 (4), 650 (5).

наблюдаются две группы структурированных полос в областях 380–540 nm и 530–840 nm с максимумами 410, 430, 460 nm первой полосы, 620, 653 и 806 nm второй полосы (рис. 2, спектры 1–3). В отличие от спектров фотолюминесценции композиций ПММА/ZnS, ПММА/CdS [41,43,44] и ПММА/(ZnS/CdS/ZnS) [41,45] полосы структурированы. Компоненты коротковолновой полосы связаны с люминесценцией собственных дефектов в структуре ZnS, а также дефектов, которые создают ионы марганца. Длинноволновую полосу люминесценции дают дефекты в структуре CdS. Можно предположить, что преимущественно они располагаются в пограничной области CdS/ZnS. С увеличением длины волны возбуждающего излучения интенсивности полос перераспределяются (рис. 2, спектры 1–3). Интенсивность длинноволновой полосы увеличивается (рис. 2, спектр 1, зарегистрирован при ширине щелей монохроматора 5–5). Интенсивность коротковолновой полосы уменьшается. При возбуждении излучением с длиной волны 445 nm коротковолновая полоса исчезает. Этот результат соотносится с данными отнесения полос в спектрах поглощения композиций (рис. 1).

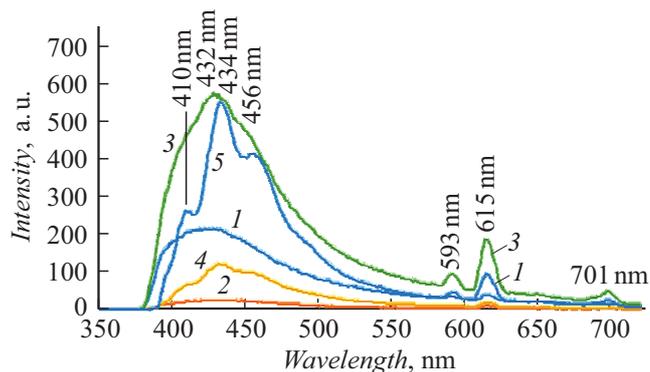
В спектрах возбуждения люминесценции данной композиции, зарегистрированных для люминесценции с длинами волн в диапазоне 408–650 nm также зарегистрировано две группы сложных полос в диапазонах 340–410 nm и 390–470 nm (рис. 3, спектры 1–5). С увеличением длины волны люминесценции их структура постепенно исчезает. Интенсивность полос перераспределяется. Отсутствие в спектре полосы при длинах волн < 350 nm указывает на ограничение возбуждения люминесценции в результате непосредственно межзонного перехода в ZnS с последующим захватом электронов дефектами структуры кристалла с последующей рекомбинацией. Наличие полосы 340–410 nm подтверждает протекание процесса возбуждения люминесценции ZnS в результате переходов электронов из валентной зоны на уровни энергии дефектов в структуре ZnS. Длинно-

волновая полоса в спектре (390–480 nm) соответствует возбуждению люминесценции CdS. Наличие коротковолновой компоненты в области 300–420 nm в спектре возбуждения люминесценции, зарегистрированном для люминесценции с длинами волн 615 и 650 nm указывает на перенос энергии возбуждения с уровней дефектов в структуре ZnS на уровни дефектов в структуре CdS в пограничных областях слоев. Наличие интенсивной полосы возбуждения в области 400–500 nm, перекрывающейся с полосой люминесценции ZnS, создает условия перепоглощения люминесцентного излучения слоя ZnS сульфидом кадмия.

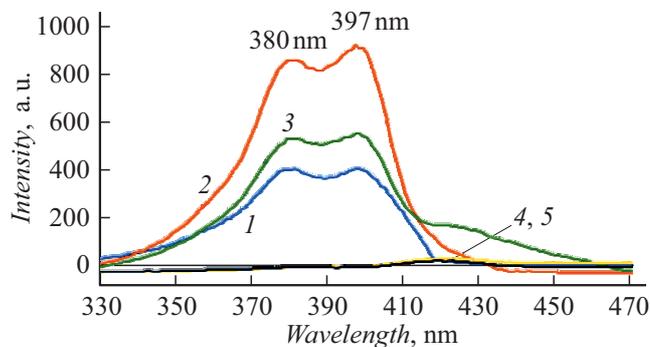
На рис. 4 приведены спектры фотолюминесценции композиции ПММА/[(Zn,Mn)S/(Cd,Eu)S/ZnS] для возбуждения излучением с длинами волн в диапазоне 320–420 nm. Интенсивность полосы фотолюминесценции, связанной с ZnS, увеличивается при увеличении длины волны возбуждающего излучения до 400 nm (рис. 4, спектр 1, щели монохроматора 5–5). При возбуждении излучением с длиной волны 420 nm интенсивность полосы уменьшается. По мере увеличения длины волны возбуждающего излучения структура полосы люминесценции ZnS исчезает. Это объясняется изменением системы дефектов, включенных в процесс рекомбинации. Полоса люминесценции (рис. 4, спектр 5), зарегистрированная при возбуждении излучением с длиной волны 420 nm, связана с дефектами, которые образуют ионы  $Mn^{2+}$  в структуре ZnS. Кроме того, в спектрах (рис. 4) исчезает длинноволновая полоса, связанная с фотолюминесценцией CdS. Это происходит в результате внедрения в его структуру ионов  $Eu^{3+}$  и выстраиванием собственной системы уровней, которую они формируют в запрещенной зоне полупроводника. В спектре зарегистрированы собственные полосы люминесценции ионов  $Eu^{3+}$ , связанные с  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,2,4}$  переходами  $4f$ -электронов, с максимумами при 592, 615 и 697 nm. Низкая интенсивность полос объясняется невысокими коэффициентами поглощения лантаноидов и относительно низкой их концентрацией в образце.



**Рис. 4.** Спектры люминесценции композиции ПММА/[(Zn,Mn)S/(Cd,Eu)S/ZnS] при возбуждении излучением с длинами волн (ширина щелей монохроматора), nm: 1 — 320 (5–5), 2 — 340 (3–3), 3 — 370 (3–3), 4 — 395 (3–3), 5 — 420 (3–3).



**Рис. 5.** Спектры люминесценции композиции ПММА/[(Zn,Eu)S/CdS/(Zn,Mn)S] при возбуждении излучением с длинами волн (ширина щелей монохроматора), nm: 1 — 320 (5–5), 2 — 340 (3–3), 3 — 340 (5–5), 4 — 370 (3–3), 5 — 395 (3–3).

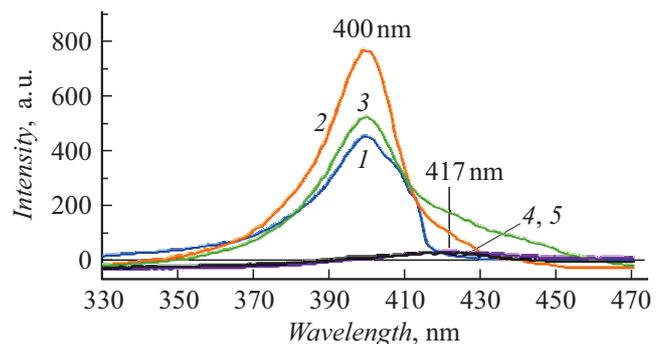


**Рис. 6.** Спектры возбуждения люминесценции композиции ПММА/[(Zn,Mn)S/(Cd,Eu)S/ZnS] для люминесценции с длинами волн, nm: 410 (1), 432 (2), 457 (3), 591 (4), 615 (5), ширина щелей монохроматора 3–3.

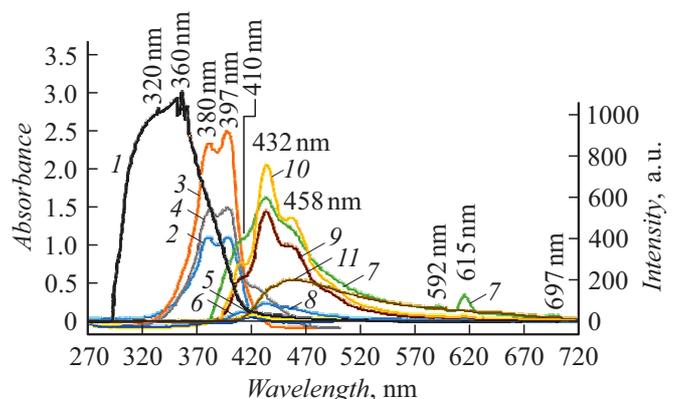
В спектрах люминесценции композиции ПММА/(Zn,Eu)S/CdS/(Zn,Mn)S (рис. 5) отмечено общее уменьшение пиковой интенсивности полос, связанных с ZnS. Структура полосы, зарегистрированная при возбуждении излучением с длиной волны 320 nm, исчезает (рис. 4, спектр 1 и рис. 5, спектр 1), в спектре преимущественно наблюдается ее „сглаженная“ коротковолновая компонента. Кроме того, наблюдается уширение полосы (возбуждение излучением с длиной волны 395 nm, рис. 4, спектр 4 и рис. 5, спектр 5) с потерей пиковой интенсивности и размыванием структуры. Интенсивность собственных полос люминесценции ионов  $\text{Eu}^{3+}$  увеличивается при увеличении длины волны возбуждающего излучения (рис. 5, спектры 1 и 3, щели монохроматора 5–5). Наблюдающиеся изменения связываем с изменением состава слоев, внедрением ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в структуру ZnS, ограничением доли возбуждающего излучения внешними слоями. Исчезновение полосы люминесценции CdS — с изменением структуры его

пограничных слоев, ответственных за люминесценцию, при легировании внутреннего и внешнего слоя ZnS.

В спектрах возбуждения люминесценции композиции ПММА/[(Zn,Mn)S/(Cd,Eu)S/ZnS], зарегистрированных для люминесценции с длинами волн 410, 432, 457, 591 и 615 nm, наблюдается сложная полоса в диапазоне 350–450 nm с максимумами 380 и 397 nm (рис. 6). Положение полосы позволяет связать люминесценцию данной композиции с переходом электронов из валентной зоны ZnS на уровни дефектов его структуры и далее с рекомбинацией на одном из дефектных уровней с выделением квантов излучения. Собственные полосы ионов  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  в спектрах не зарегистрированы. Это связано с их ограниченной концентрацией в образцах. Участие в люминесценции ионов  $\text{Mn}^{2+}$  заключается в формировании дефектов в структуре ZnS. Возбуждение собственной люминесценции ионов  $\text{Eu}^{3+}$  преимущественно происходит в результате переноса энергии на их возбужденные уровни энергии с уровней дефектов в структуре полупроводников. Наличие длинноволнового



**Рис. 7.** Спектры возбуждения люминесценции композиции ПММА/[(Zn,Eu)S/CdS/(Zn,Mn)S] для люминесценции с длинами волн, nm: 410 (1), 434 (2), 455 (3), 592 (4), 615 (5), ширина щелей монохроматора 3–3.



**Рис. 8.** Спектры композиции ПММА/[(Zn,Mn)S/(Cd,Eu)S/ZnS]: 1 — поглощения; 2–6 — возбуждения люминесценции для люминесценции с длинами волн, nm: 410 (2), 430 (3), 457 (4), 590 (5), 615 (6); 7–11 — люминесценции при возбуждении излучением с длинами волн, nm: 320 (7), 340 (8), 370 (9), 397 (10), 420 (11).

плеча полосы возбуждения люминесценции, зарегистрированной для длинноволновой компоненты люминесценции ZnS (457 nm) (рис. 6, спектр 3), подтверждает высказанное ранее предположение о наличии вклада в данную полосу люминесценции внутреннего слоя ZnS.

Изменение последовательности легирования в процессе синтеза вносит ряд особенностей в спектры возбуждения (рис. 7). В спектре композиции ПММА/(Zn,Eu)S/CdS/(Zn,Mn)S (рис. 7) в отличие от спектров, приведенных на рис. 6, коротковолновая компонента полосы возбуждения отсутствует. Это связано с введением во внешний слой ZnS ионов  $Mn^{2+}$ , которые формируют собственную систему дефектов в структуре ZnS, ответственных за процессы поглощения и рекомбинации.

На рис. 8 приведены спектры поглощения 1, возбуждения люминесценции 2–6 и люминесценции 7–11 композиции ПММА/[(Zn,Mn)S/(Cd,Eu)S/ZnS] на одном координатном поле. Это позволяет более наглядно соотнести энергетические потоки в композиции и отметить ту часть поглощенной структурами [(Zn,Mn)S/(Cd,Eu)S/ZnS] энергии, которая оказывается преобразованной в люминесцентное излучение.

## Заключение

Методом коллоидного синтеза в процессе полимеризации акрилового мономера получены оптически прозрачные полимерные композиции, содержащие в своем составе низкоразмерные структуры на основе сульфидов цинка и кадмия, послойно легированные ионами  $Mn^{2+}$  и  $Eu^{3+}$ . Показано, что возбуждение люминесценции композиций происходит в результате переходов электронов из валентной зоны полупроводников на уровни структурных дефектов, а также частичном переносе ее с этих уровней на собственные возбужденные уровни энергии ионов  $Eu^{3+}$ . Фотолюминесценция композиций возникает при рекомбинации электрон-дырочных пар с выделением кванта энергии видимого диапазона, а также при  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,2,4}$  переходах  $4f$ -электронов ионов  $Eu^{3+}$ . Спектры возбуждения и фотолюминесценции зависят от структуры образующихся дефектов, формируемой при введении легирующих ионов на соответствующей стадии синтеза композиций.

## Благодарности

Работа выполнена с использованием научного оборудования межрегионального центра коллективного пользования НИ „Томский государственный университет“.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] B.P. Chandra, V.K. Chandra, P. Jha. *Solid State Phenomena*, **222**, 1 (2015). DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.222.1
- [2] A.M. El-Toni, M.A. Habila, J.P. Labis, Z.A. AlOthman, M. Alhoshan, A.A. Elzatahry, F. Zhang. *Nanoscal.*, **8** (5), 2510 (2016). <https://doi.org/10.1039/C5NR07004J>
- [3] E. Ramya, M.V. Rao, D.N. Rao. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, **107**, 24 (2019). DOI: 10.1016/j.physe.2018.11.010
- [4] N.X. Ca, N.T. Hien, N.T. Luyen, V.T.K. Lien, L.D. Thanh, P.V. Do, N.Q. Bau, T.T. Pham. *J. Alloys Compounds*, **787**, 823 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.02.139>
- [5] О.Н. Казанкин, Л.Я. Марковский, И.А. Миронов, Ф.М. Пекерман, Л.Н. Петошина *Неорганические люминофоры* (Изд-во Химия, Л., 1975)
- [6] Т.А. Кучакова, Г.В. Весна, В.А. Макара. *ФТП*, **38** (11), 1316 (2004). [T.A. Kuchakova, G.V. Vesna, V.A. Makara. *Semiconductors*, **38** (11), 1275 (2004). DOI: 10.1134/1.1823058]
- [7] Ю.Ю. Бачериков, И.П. Ворона, С.В. Оптасюк, В.Е. Родионов, А.А. Стадник. *ФТП*, **38** (9), 1025 (2004). [Yu.Yu. Bacherikov, I.P. Vorona, S.V. Optasyuk, V.E. Rodionov, A.A. Stadnik. *Semiconductors*, **38** (9), 987 (2004). DOI: 10.1134/1.1797471]
- [8] Н.К. Морозова, И.А. Каретников, Д.А. Мидерос, Е.М. Гавришчук, В.Б. Иконников. *ФТП*, **40** (10), 1185 (2006) [N.K. Morozova, I.A. Karetnikov, D.A. Mideros, E.M. Gavrishchuk, V.B. Ikonnikov. *Semiconductors*, **40** (10), 1155 (2006). DOI: 10.1134/S106378260610006X]
- [9] R.N. Bhargava, D. Gallagher, X. Hong, A. Nurmikko. *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 416 (1994).
- [10] J. Planelles-Aragó, B. Julián-López, E. Cordoncillo, P. Escribano, F. Pelle, B. Viana, C. Sanchez. *J. Mater. Chem.*, **18** (43), 5193 (2008). DOI: 10.1039/b809254k
- [11] Ю.Г. Галяметдинов, Д.О. Сагдеев, В.К. Воронкова, А.А. Суханов, Р.П. Шамилов. *Известия АН. Сер. хим.*, **67** (1), 172 (2018). [Y.G. Galyametdinov, D.O. Sagdeev, V.K. Voronkova, R.R. Shamilov, A.A. Sukhanov. *Rus. Chem. Bulletin*, **67** (1), 172 (2018). DOI: 10.1007/s11172-018-2055-1]
- [12] Д.О. Сагдеев. Автореф. канд. дисс. (КНИИТУ, Казань, 2019).
- [13] A.A. Bol, R. Van Beek, J. Ferwerda, A. Meijerink. *J. Phys. Chem. Solids.*, **64** (2), 247 (2003). DOI: 10.1016/S0022-3697(02)00286-X
- [14] S. Salimian, S.F. Shayesteh. *J. Supercond. Nov. Magn.*, **25** (6), 2009 (2012). DOI: 10.1007/s10948-012-1549-6
- [15] А.А. Исаева, В.П. Смагин. *Ползуновский вестник*, **2**, 107 (2018). DOI: 10.25712/ASTU.2072-8921.2018.02.020
- [16] P. Mukherjee, R.F. Sloan, Ch.M. Shade, D. H. Waldeck, S. Petoud. *J. Phys. Chem. C.*, **117** (27), 14451 (2013). DOI: 10.1021/jp404947x
- [17] Z. Liang, J. Mu, L. Han, H. Yu. *J. Nanomaterials*, Volume 2015. Article ID 519303. <https://doi.org/10.1155/2015/519303>
- [18] Q. Chen, J. Song, Ch. Zhou, Q. Pang, L. Zhou. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **46**, 53 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2016.02.005>
- [19] H. Feng, L. Tang, G. Zeng, Ya. Zhou, Ya. Deng, X. Ren, B. Song, Ch. Liang, M. Wei, J. Yu. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **267**, 26 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.03.001>

- [20] T.A. Esquivel-Castroa, M.C. Ibarra-Alonso, J. Oliva, A. Martínez-Luévans. *Mater. Sci. Engineer.*, **96**, 915 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.11.067>
- [21] W. Lu, X. Guo, Yu. Luo, Q. Li, R. Zhu, H. Pang. *Chem. Eng. J.* **355**, 208 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.132>
- [22] H. Zhao, F. Rosei. *Chemistry*, **3** (2), 229 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2017.07.007>
- [23] D.V. Talapin, I. Mekis, S. Götzinger, A. Kornowski, O. Benson, H. Weller. *Phys. Chem. B*, **108** (49), 18826 (2004). <https://doi.org/10.1021/jp046481g>
- [24] Y. Lu, Y.Q. Zhang, X.A. Cao. *Appl. Phys. Lett.*, **102** (2), 023106 (2013). <https://doi.org/10.1063/1.4775678>
- [25] P. Melinon, S. Begin-Colin, J.L. Duvail, F. Gauffre, N.H. Boime, G. Ledoux, J. Plain, P. Reiss, F. Sully, B. Warot-Fonrose. *Phys. Reports*, **543**, 163 (2014). <http://dx.doi.org/10.1016/j.physrep.2014.05.003>
- [26] H. Kumar, A. Kumari, R.R. Singh. *Opt. Mater.*, **69**, 23 (2017). <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2017.04.009>
- [27] C. Rosiles-Perez, A. Cerdán-Pasarán, S. Sidhik, D. Esparza, T. López-Luke, E. de la Rosa. *Solar Energy*, **174** (1), 240 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.08.081>
- [28] N.S.M. Mustakim, Ch.A. Ubani, S. Sepeai, N.A. Ludin, M.A.M. Teridi, M.A. Ibrahim. *Solar Energy*, **163**, 256 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.02.003>
- [29] Ch.V Reddy, J. Shim, M. Cho. *J. Phys. Chem. Solids*. **103**, 209 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2016.12.011>
- [30] W. Cao, X. Zhang, Yu. Zheng, K. Wang, H. Dai. *Intern. J. Hydrogen Energy*, **42** (5), 2924 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.10.116>
- [31] P. Kunstman, J. Coulon, O. Kolmykov, H. Moussa, L. Balan, G. Medjahdi, J. Lulek, R. Schneider. *J. Luminescence*, **194**, 760 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.09.047>
- [32] А.А. Бирюков, Т.И. Изаак, В.А. Светличный, О.В. Бабкина. *Известия вуз. Физика*, **49** (12), 81 (2006) [A.A. Biryukov, T.I. Izaak, V.A. Svetlichnyi, O.V. Babkina. *Russ. Phys. J.*, **49** (12), 1354 (2006). DOI: 10.1007/s11182-006-0265-8]
- [33] H. Zhao, H. Liang, F. Vidal, F. Rosei, A. Vomiero, D. Ma. *J. Phys. Chem. C*, **118** (35), 20585 (2014). <https://doi.org/10.1021/jp503617h>
- [34] Т.В. Самофалова, В.Н. Семенов. *Конденсированные среды и межфазные границы*. **18** (2), 248 (2016).
- [35] S. Muruganandam, G. Anbalagan, G. Murugadoss. *Ind. J. Phys.*, **89** (8), 835 (2015). DOI: 10.1007/s12648-015-0650-7
- [36] M. Kuzmanović, D.K. Bozanić, D. Milivojević, D.M. Ćulafić, S. Stanković, C. Ballesteros, J. Gonzalez-Benito. *RSC Advances*, **7** (84), 53422 (2017). <https://doi.org/10.1039/C7RA11011A>
- [37] В.П. Смагин, Д.А. Давыдов, Н.М. Унжакова, А.А. Бирюков. *ЖОХ*, **60** (12), 1734 (2015). DOI: 10.7868/S0044457X15120247 [V.P. Smagin, D.A. Davydov, N.M. Unzhakova, A.A. Biryukov. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **60** (12), 1588 (2015) DOI: 10.1134/S0036023615120244]
- [38] В.П. Смагин, А.А. Исаева, Н.С. Еремина, А.А. Бирюков. *ЖПХ*, **88** (6), 924 (2015). [V.P. Smagin, A.A. Isaeva, N.S. Eremina, A.A. Biryukov. *Russ. J. Appl. Chem.*, **88** (6), 1020 (2015). DOI: 10.1134/S1070427215060208]
- [39] К.Ю. Пономарева, И.Д. Кособудский, Е.В. Третьяченко, Г.Ю. Юрков. *Неорган. матер.*, **43** (11), 1295 (2007) [K.Yu. Ponomareva, I.D. Kosobudsky, E.V. Tret'yachenko, G.Yu. Yurkov. *Inorganic Materials*, **43** (11), 1160 (2007) DOI: 10.1134/S0020168507110027]
- [40] R.M. Abozaid, Z.Ž. Lazarević, I. Radović, M. Gilić, D. Šević, M.S. Rabasović, I. Radović. *Opt. Mater.*, **92**, 405 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.05.012>
- [41] А.А. Исаева, В.П. Смагин. *Журн. неорган. химии*, **64** (10), 1020 (2019). DOI: 10.1134/S0044457X19100064 [A.A. Isaeva, V.P. Smagin. *Russ. J. Inorg. Chem.*, **64** (10), 1199 (2019). DOI: 10.1134/S0036023619100061]
- [42] В.П. Смагин, Н.С. Еремина, М.С. Леонов. *Неорган. матер.*, **54** (2), 115 (2018). DOI: 10.7868/S0002337X1802001X [V.P. Smagin, N.S. Eremina, M.S. Leonov. *Inorganic Materials*, **54** (2), 103 (2018). DOI: 10.1134/S0020168518020139]
- [43] В.П. Смагин, Н.С. Еремина, М.С. Леонов. *ФТП*, **52** (8), 891 (2018) DOI: 10.21883/FTP.2018.08.46214.8729 [V.P. Smagin, N.S. Eremina, M.S. Leonov. *Semiconductors*, **52** (8), 1022 (2018). DOI: 10.1134/S1063782618080213]
- [44] В.П. Смагин, Н.С. Еремина, А.Г. Скачков. *Опт. и спектр.*, **124** (5), 635 (2018). DOI: 10.21883/OS.2018.05.45944.292-17-17 [V.P. Smagin, N.S. Eremina, A.G. Skachkov. *Opt. Spectr.*, **124** (5), 668 (2018). DOI: 10.1134/S0030400X1805020X]
- [45] А.А. Исаева, В.П. Смагин. *ФТП*, **54** (12), 1321 (2020). DOI: 10.21883/FTP.2020.12.50232.9475 [A.A. Isaeva, V.P. Smagin. *Semiconductors*, **54** (12), 1583 (2020). DOI: 10.1134/S1063782620120106]