

УДК 541.64:546.65:535.37

СИНТЕЗ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР $\text{Cd}_{1-x}(\text{Ca},\text{Sr})_x\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ В ПОЛИАКРИЛАТНОЙ МАТРИЦЕ

© 2020 г. В. П. Смагин^{1, *}, А. А. Бирюков², Н. С. Еремина², А. Г. Скачков¹¹Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, 656049 Россия²Томский государственный университет, пр. Ленина, 36, Томск, 634050 Россия

*e-mail: smaginV@yandex.ru

Поступила в редакцию 13.05.2019 г.

После доработки 16.12.2019 г.

Принята к публикации 27.12.2019 г.

Методом возникающих реагентов в среде метилметакрилата (ММА) синтезированы коллоидные квантовые точки (КТ) $\text{Cd}_{1-x}(\text{Ca},\text{Sr})_x\text{S}$ и $\text{Cd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}:\text{Eu}^{3+}$, где $0 < x < 0.20$. Концентрация ионов Eu^{3+} в исходных реакционных смесях составляет от 0 до 0.80 мол. долей относительно концентрации ионов Ca^{2+} . Радикальной полимеризацией ММА в блоке получены прозрачные люминесцирующие композиции на основе полиметилметакрилата (ПММА): ПММА/ $\text{Cd}_{1-x}(\text{Ca},\text{Sr})_x\text{S}$ и ПММА/ $\text{Cd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}:\text{Eu}^{3+}$. Возбуждение люминесценции композиций связано с межзонными переходами электронов в CdS и электронными переходами из основного в возбужденные состояния ионов Eu^{3+} . Широкополосная люминесценция связана с дефектами структуры кристаллов CdS. Узкополосная люминесценция возникает в результате $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ -электронных переходов в ионах Eu^{3+} , находящихся в объеме кристаллов CdS, в составе комплексов на их поверхности, а также в объеме полимерной матрицы независимо от частиц полупроводника. Положение и интенсивность спектральных полос зависят от состава и содержания компонентов, длины волны возбуждающего излучения и других факторов.

Ключевые слова: коллоидный синтез, квантовые точки, сульфид кадмия, легирование, щелочноземельные металлы, лантаноиды, полиакрилаты, композиции, люминесценция

DOI: 10.31857/S0002337X20060159

ВВЕДЕНИЕ

Полупроводники на основе халькогенидов металлов широко применяются в оптоэлектронной технике. Их свойства достаточно хорошо изучены [1–3]. В последнее десятилетие привлекают внимание наноразмерные кристаллические структуры полупроводников. Интерес к ним объясняется квантово-размерным эффектом, который проявляется зависимостью физических и химических свойств от их размера [3–6].

В настоящее время бинарные полупроводниковые наночастицы уступают место более сложным структурам. Их преимуществом является возможность регулирования оптических свойств путем изменения размера частиц и мольного соотношения образующих их компонентов [7]. Среди тройных структур на первый план выдвигаются соединения кадмия и цинка, в частности $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ [8]. Эффективным преобразованием энергии и более стабильными оптическими параметрами характеризуются полупроводниковые структуры ядро/оболочка, а также их легированные производные. На их основе синтезированы люминофоры, обладающие всеми известными видами люминесценции в ши-

роком спектральном диапазоне, для разнообразных применений [9–21].

Совместное применение полупроводников и ионов лантаноидов оказывает заметное влияние на оптические свойства композиций. В их спектрах наблюдаются широкие полосы люминесценции полупроводников и узкие полосы собственного свечения ионов Ln^{3+} [22–28].

Выбор в качестве матрицы для ионов Ln^{3+} кристаллов CdS и ZnS, а также тройных $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{S}$ или более сложных структур $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{M}_y\text{S}$, где М – ионы меди, свинца, серебра и других металлов, направлен на создание люминесцирующих центров со стабильными предсказуемыми оптическими и физико-химическими характеристиками и “организованными” потоками энергии. Поглощение энергии такими частицами происходит в результате электронных переходов между валентной зоной и зоной проводимости полупроводника, а также в результате собственного поглощения лантаноидов [26, 29, 30]. Деактивация возбужденных состояний идет по уровням, расположенным в запрещенной зоне полупроводника.

Сложность синтеза халькогенидов $A^{IV}B^VI$, легированных ионами Ln^{3+} , объясняется плохим сочетанием компонентов из-за различий кристаллографических характеристик, радиусов и зарядов ионов [31]. С меньшими усилиями ионы Ln^{3+} внедряются в матрицы, содержащие катионы Y^{3+} , La^{3+} и щелочноземельных металлов (ЩЗМ). Такими матрицами могут быть сульфиды и селениды ЩЗМ [31–34]. Они, как и сульфиды кадмия и цинка, относятся к полупроводникам n -типа и имеют большую ширину запрещенной зоны. Близость ионных радиусов Ln^{3+} и ионов ЩЗМ способствует более легкому встраиванию ионов лантаноидов в кристаллическую решетку матриц, содержащих ионы ЩЗМ. Например, составы $Ca(Sr)S:Eu(Ce), (Sm, Tm)$ при различном сочетании компонентов проявляют фото- и электролюминесценцию в широком спектральном диапазоне при УФ- и электрическом возбуждении [31].

Как правило, синтез люминофоров на основе халькогенидов ЩЗМ является твердофазным. Он протекает при температурах в несколько сотен градусов, чаще при $t > 1000^\circ C$, в инертной или восстановительной атмосфере [31]. Завершается синтез созданием на поверхности частиц люминофора защитной оболочки от действия компонентов атмосферы, главным образом от воды. Для этого на поверхности частиц люминофора закрепляют кремнийорганические и неорганические соединения, поверхностно-активные вещества. В качестве одного из способов защиты можно рассматривать внедрение наноразмерных кристаллических структур в полимерные матрицы [12, 29, 30].

Основной причиной ограниченного применения халькогенидов ЩЗМ является химическая активность, в частности, выраженная склонность к гидролизу и связанное с этим изменение их оптических характеристик при эксплуатации [31, 33]. В то же время, наличие “глубоких” электронных ловушек в структуре халькогенидов ЩЗМ увеличивает время послесвечения композиций, положительно сказывается на соотношении вероятностей оптических процессов, является одним из условий возникновения стимулированной люминесценции. При введении в композиции смеси лантаноидных активаторов реализуются кооперативные схемы поглощения и эмиссии энергии. Данные композиции предлагаются для визуализации ИК-излучения в материалах, предназначенных для отображения информации [32, 34].

Ионы ЩЗМ, внедренные в кристаллы полупроводников $A^{IV}B^VI$, оказываются дополнительно защищенными от внешних влияний. При одинаковой валентности катионов процесс внедрения проходит достаточно “мягко”, однако различие радиусов ионов искажает кристаллическую струк-

туру полупроводников. Это в свою очередь является одним из благоприятных факторов внедрения ионов Ln^{3+} в кристаллические структуры полупроводников $A^{IV}B^VI$. В результате, ионы Ln^{3+} формируют дефекты в объеме кристаллов сложного состава, а также образуют комплексы на их поверхности, обеспечивая взаимодействие $Ln^{3+}-Ln^{3+}$, а также с компонентами матрицы. При определенных условиях возможен синтез полупроводниковых структур, содержащих изолированные центры узкополосного свечения в матрице сложного полупроводникового кристалла. Особенности спектра таких центров объясняются меньшей зависимостью $f-f$ -электронных переходов от влияния матрицы и межионных взаимодействий. Их спектральные сигналы характеризуются меньшим неоднородным уширением и большей интенсивностью в результате уменьшения вероятности тушения.

Внедрение наноразмерных полупроводниковых структур в полиакрилатные матрицы позволяет получать люминесцирующие композиции, пропускающие $>90\%$ излучения с длиной волны >500 нм при толщине образцов до 5 мм [29, 30]. Важными особенностями синтеза таких полиакрилатных композиций являются: получение полупроводниковых структур непосредственно в среде акрилового мономера в процессе полимеризации без использования сероводорода [35] или сульфида натрия [36, 37] в качестве сульфидизаторов и исключение воды из состава реакционной смеси. Последний фактор позволяет минимизировать гидролиз халькогенидов ЩЗМ и тушение люминесценции ионов лантаноидов гидроксильными группами.

Цель данной работы состояла в синтезе наноразмерных структур $Cd_{1-x}(Ca, Sr)_xS$ и $Cd_{1-x}Ca_xS:Eu^{3+}$ в среде метилметакрилата (ММА) и изучении влияния их состава на фотолюминесцентные свойства оптических композиций ПММА/ $Cd_{1-x}(Ca, Sr)_xS$ и ПММА/ $Cd_{1-x}Ca_xS:Eu^{3+}$ (ПММА – полиметилметакрилат).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Коллоидные квантовые точки (КТ) CdS , $Cd_{1-x}Ca_xS$, $Cd_{1-x}Sr_xS$ и $Cd_{1-x}Ca_xS:Eu^{3+}$ синтезированы разложением тиацетамидных (ТАА) комплексов трифторацетатов металлов в среде ММА при нагревании в интервале температур $60-70^\circ C$ в течение 30 мин и далее в процессе термической полимеризации ММА [29, 30]. В системах, предназначенных для выделения КТ, с целью исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и регистрации оптических спектров отражения вместо ММА использован неполимеризующийся этилацетат (ЭА). Трифторацетаты металлов синтезированы, очищены и идентифицированы в соответствии с методиками

[29, 38]. Их выбор обоснован в работах [29, 39]. Концентрация веществ в исходных растворах составляла: трифторацетата кадмия — 1.00×10^{-2} моль/л, трифторацетатов кальция и стронция — от 1.00×10^{-4} до 2.00×10^{-3} моль/л, трифторацетата европия от 1.00×10^{-5} до 8.00×10^{-4} моль/л.

Композиции ПММА/CdS, ПММА/Cd_{1-x}Ca_xS, ПММА/Cd_{1-x}Sr_xS и ПММА/Cd_{1-x}Ca_xS:Eu³⁺ синтезированы радикальной полимеризацией ММА в блоке по методике [29]. Полимеризация продолжалась в течение 24 ч. В результате синтеза получены прозрачные полимерные “стекла”, имеющие желто-зеленую окраску сульфида кадмия.

Подготовка образцов КТ и полимерных композиций к исследованию, методики исследования методами ПЭМ, абсорбционной и эмиссионной электронной спектроскопии описаны в работе [29].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

После нагревания растворов Cd(CF₃COO)₂–Ca(CF₃COO)₂–ТАА–ЭА, содержащих 1.0, 5.0, 10 и 20 мол. % ионов кальция (мольные соотношения Cd : Ca = 1 : 0.01, 1 : 0.05, 1 : 0.1 и 1 : 0.2, C_{Cd} = 1.00×10^{-2} моль/л) при мольном соотношении Cd²⁺ : ТАА = 1 : 1, образовались малорастворимые вещества желто-зеленого цвета, по консистенции и цвету похожие на CdS. Вещества выделены из растворов. Зарегистрированы их оптические спектры отражения в матрице MgO (рис. 1). Полоса в спектральном диапазоне 300–550 нм соответствует области поглощения наночастиц CdS [29]. Ее значительная ширина объясняется большой дисперсностью частиц. В области <350 нм она перекрывается с полосой поглощения ТАА-комплексов трифторацетата кадмия, а также с полосами поглощения ТАА, не связанного в комплексные соединения (рис. 1, спектр 4) [40]. При замене трифторацетата кальция на трифторацетат стронция изменений в спектрах не выявлено.

На электронных фотографиях веществ зарегистрированы хаотично расположенные объекты различной формы и агрегаты (рис. 2). Их размер изменяется от единиц до десятков нанометров. Он соответствует размеру частиц, описанному в работах [12, 41–43]. Частицы покрыты оболочкой из комплексных соединений и непрореагировавших веществ [42, 43]. Заметных изменений при введении в синтез трифторацетата кальция не зарегистрировано (рис. 2в–2е). Особенностей при замене солей кальция на соли стронция на электронных фотографиях не выявлено. Можно предположить, что сульфиды кальция и стронция отдельных кристаллических фаз не образуют. Ионы Ca²⁺ и Sr²⁺ входят в состав кристаллов сульфида кадмия, структура которых при зарождении явля-

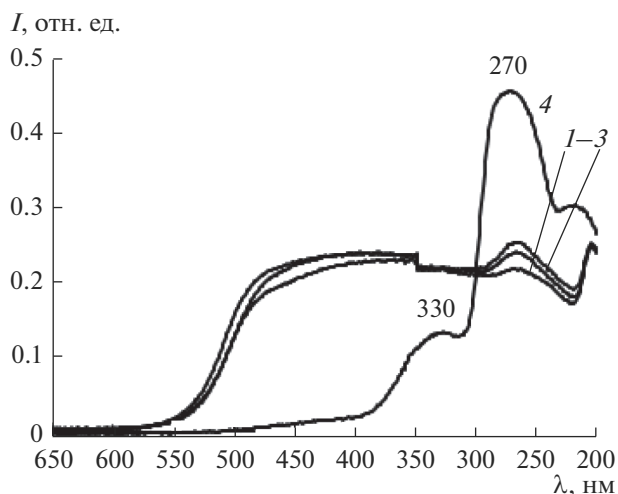


Рис. 1. Оптические спектры отражения продуктов, выделенных из растворов состава Cd(CF₃COO)₂–Ca(CF₃COO)₂–ТАА–ЭА после нагревания (1–3); мольное соотношение Cd : Ca: 1 – 1 : 0.01, 2 – 1 : 0.1, 3 – 1 : 0.2, C_{Cd} = C_{ТАА} = 1.00×10^{-2} моль/л, матрица MgO и ТАА (4).

ется политипной с последующим переходом к гексагональной и кубической [6, 43, 44]. При увеличении размера частиц структура кристаллов изменяется [6, 44].

Устойчивость коллоидных растворов была достаточной для того, чтобы термической полимеризацией ММА перевести их в стеклообразное состояние и исследовать спектральные свойства полимерных “стекло”.

ПММА интенсивно поглощает УФ-излучение с $\lambda < 300$ нм. Пропускание видимого излучения пластинами ПММА толщиной <5 мм составляет 92–93% (рис. 3, спектр 1). Пропускание пленок ПММА сопоставимо с пропусканием силикатных стекол.

В спектрах оптического поглощения композиций ПММА/CdS и ПММА/Cd_{1-x}Ca_xS при длинах волн 300–450 нм наблюдается широкая полоса, соответствующая поглощению частиц CdS и его легированных производных (рис. 3, спектры 2–4). Максимум полосы поглощения расположен в интервале длин волн 380–390 нм. Ее ниспадающая ветвь распространяется в область 450 нм. Интенсивность полосы после легирования CdS ионами ЦЗМ незначительно уменьшается. Изменяется угол наклона касательных, проведенных к ниспадающим ветвям в спектрах поглощения композиций с разным содержанием ионов ЦЗМ. Эти изменения указывают на увеличение размерной неоднородности образующихся частиц.

Из оптических спектров поглощения в приближении теории эффективных масс по формуле

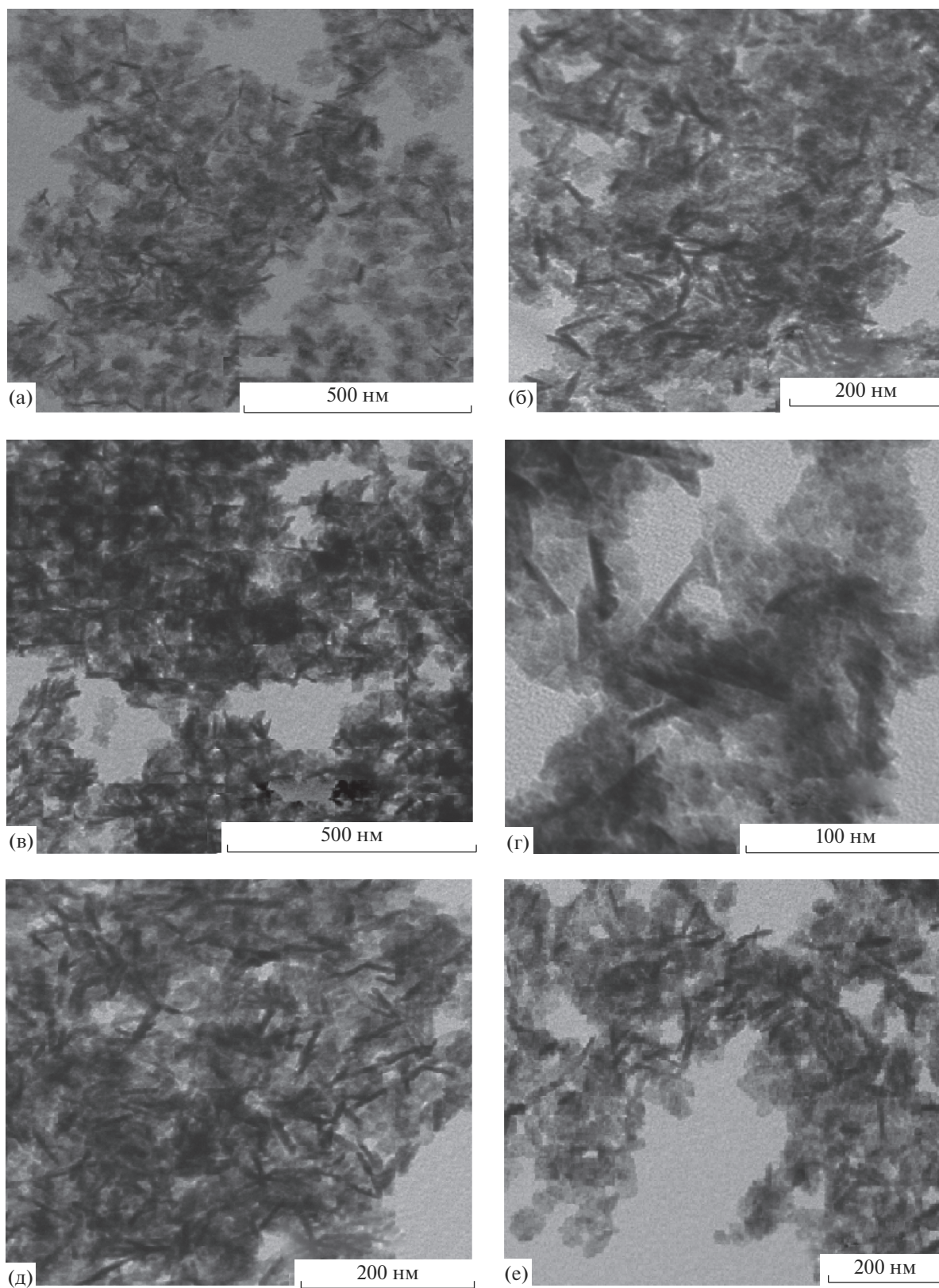


Рис. 2. ПЭМ-снимки продуктов, выделенных из растворов $\text{Cd}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ -ТАА-ЭА (а, б) и $\text{Cd}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ - $\text{Ca}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ -ТАА-ЭА (в-е) после нагревания; молярные соотношения $\text{Cd} : \text{ТАА}$ и $\text{Cd} : \text{Ca} : \text{ТАА}$: а и б – 1 : 1, в и г – 1 : 0.01 : 1 (1.0 мол. % Са), д – 1 : 0.05 : 1 (5.0 мол. % Са), е – 1 : 0.20 : 1 (20 мол. % Са), $C_{\text{Cd}} = 1.00 \times 10^{-2}$ моль/л.

$$R = h(8\mu\Delta E_g)^{-\frac{1}{2}},$$

где h – постоянная Планка; $\mu = [(m_e^*)^{-1} (m_h^*)^{-1}]^{-1}$, $m_e^* = 0.21m_e$, $m_h^* = 0.80m_e$ – эффективные массы электронов и дырок в CdS, m_e – масса покоя электрона; ΔE_g – разность величины энергии межзонного перехода (E_g) наночастицы и массивного кристалла CdS (2.4 эВ), рассчитан средний радиус наночастиц (R , нм) [3]. Правомерность этого метода исходит из количественной зависимости минимальной энергии электронного возбуждения наночастиц от их размера [3]. Для расчета среднего радиуса наночастиц определено положение точек пересечения касательных, проведенных к ниспадающим ветвям полосы CdS в оптических спектрах поглощения, с абсциссой. Рассчитаны средние значения E_g частиц и их средние радиусы. Проведенный расчет показывает, что в полимерной матрице они не превышают 3–4 нм. Полученный результат не противоречит данным, приведенным в работах [40, 42, 43]. Уменьшение радиуса частиц до указанного значения происходит в процессе полимеризации и температурного отжига образцов. Это связано с продолжающейся реакцией разрушения комплексных соединений и образованием сульфидов металлов при длительном нагревании (24 ч) [29, 30, 42]. Однозначной зависимости в изменении размера частиц после легирования не выявлено. Исходя из длинноволнового смещения точки пересечения касательных можно говорить о некотором его увеличении.

Люминесценция полупроводниковых сульфидов металлов связана с вакансиями в подрешетках металла (V_M) и серы (V_S), ионами в междоузлиях (I_M , I_S), кислородом, замещающим серу, а также с ионами легирующих металлов. Дефекты внутри и на поверхности кристаллов отличаются энергией. В спектрах люминесценции им соответствуют различные полосы [36]. Для объяснения люминесценции полупроводников $A^{II}B^{VI}$ применяются рекомбинационные модели Шена–Классенса, Ламбэ–Клика, Вильямса–Пренера [45, 46]. Они учитывают различное число примесных уровней в запрещенной зоне полупроводника, участвующих в процессе эмиссии излучения. В работе [46] отмечается большая вероятность реализации донорно-акцепторной модели Вильямса–Пренера. В соответствии с ней люминесцентное излучение наблюдается при переходах между двумя уровнями в запрещенной зоне полупроводника. Нижележащий уровень является акцепторным. Он расположен вблизи потолка валентной зоны и имеет высокую вероятность захвата дырок. Вышележащий уровень является донорным. Он расположен вблизи дна зоны проводимости, имеет высокую вероят-

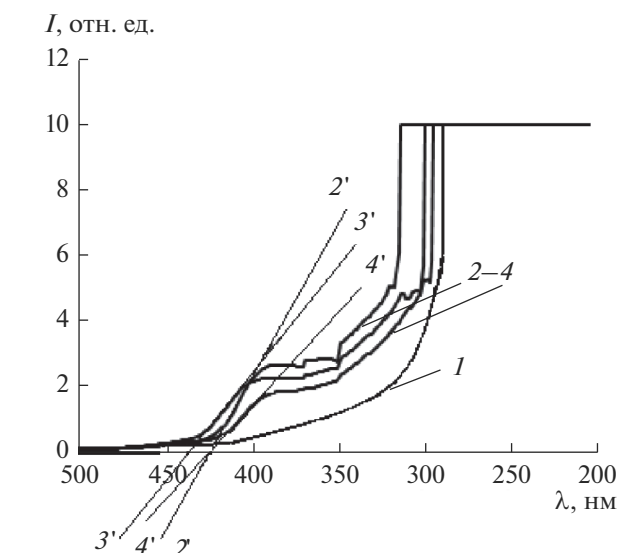


Рис. 3. Оптические спектры поглощения ПММА (1), ПММА/CdS (2) и ПММА/Cd_{1-x}Ca_xS (3 и 4); мольное соотношение Cd : Ca = 1 : 0.05 (3), 1 : 0.2 (4), $C_{Cd} = 1.00 \times 10^{-2}$ моль/л исходного раствора; 2'–4' – касательные, проведенные к ниспадающим ветвям полос в спектрах 2–4 соответственно.

ность захвата электронов. Поглощение в валентной зоне создает свободные дырки и электроны. Дырки мигрируют к уровню акцептору. Электроны в зоне проводимости мигрируют к уровню донору. Люминесценция происходит в результате переходов с уровня донора на уровень акцептора [45, 46].

Учитывая, что КТ характеризуются сложной структурной организацией, а именно: незавершенностью кристаллической структуры, ее политипностью на стадии формирования кристаллов, изменением структуры под влиянием многих факторов, высокой долей атомов на поверхности частиц [6, 44], можно предположить одновременную реализацию каждой из приведенных моделей [46].

Сульфид кадмия люминесцирует в широком спектральном диапазоне. Дефекты в объеме кристаллов CdS проявляются в спектре люминесценции полосой при $\lambda < 550$ нм. При больших значениях длин волн люминесценцию CdS связывают с состоянием поверхности кристаллов [36]. Внедрение в структуру поверхности кристаллов CdS легирующих ионов, образование комплексов и другие факторы приводят к батохромному смещению длинноволновой полосы люминесценции. Ее максимум достигает ближней ИК-области спектра [29, 42]. Батохромное смещение длинноволновой полосы люминесценции объясняется усилением роли примесных донорно-акцепторных переходов в условиях комплексобразования на поверхности кристаллов CdS [36, 41–43]. Образование

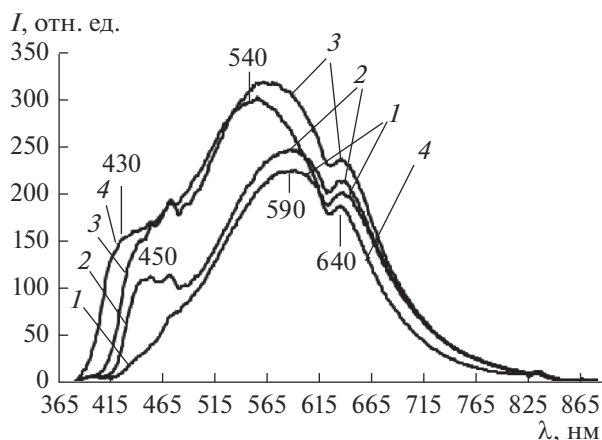


Рис. 4. Спектры люминесценции ($\lambda_{\text{в}} = 365$ нм) ПММА/CdS (1) и ПММА/Cd_{1-x}Ca_xS с мольным соотношением Cd : Ca, равным: 1 : 0.010 (1.0 мол. % Ca) (2), 1 : 0.10 (10 мол. % Ca) (3) и 1 : 0.20 (20 мол. % Ca) (4), $C_{\text{Cd}} = 1.00 \times 10^{-2}$ моль/л исходного раствора.

комплексных соединений на поверхности частиц подтверждено результатами ПЭМ (рис. 2), а также данными [36, 43]. Увеличение времени синтеза и отжига полимерных образцов “возвращает” длинноволновую полосу в спектре люминесценции CdS в область 600 нм. Это связано с разрушением комплексов и формированием более однородной структуры поверхности частиц [42].

Спектр люминесценции композиции ПММА/CdS приведен на рис. 4 (спектр 1). В нем зарегистрирована широкая сложная полоса в диапазоне 450–750 нм с максимумом в области 590 нм (рис. 4, спектр 1). Она связана с образованием вакансионных комплексов на поверхности наноразмерных кристаллов CdS, формирующих в запрещенной зоне CdS энергетические уровни, играющие роль электронных ловушек [23, 36, 41].

В спектрах образцов ПММА/Cd_{1-x}Ca_xS зарегистрировано гипсохромное смещение максимума полосы люминесценции до 540 нм, увеличение ее интенсивности при увеличении концентрации ионов Ca²⁺ до соотношения Cd : Ca = 1 : 0.10 (10 мол. % Ca) и далее незначительное уменьшение интенсивности при увеличении концентрации ионов Ca²⁺ до соотношения Cd : Ca = 1 : 0.20 (20 мол. % Ca) (рис. 4).

Кроме того, в спектрах зарегистрирована коротковолновая полоса люминесценции (рис. 4, спектры 2–4). При увеличении концентрации ионов Ca²⁺ она смещается в коротковолновую область в пределах 20 нм. Судя по энергии дефектов, которая на поверхности и в объеме наночастиц различается [3, 4, 9], а также коротковолновому положению данной полосы [35, 36], она связана с люминесцентными переходами, происхо-

дящими с участием уровней, образованных дефектами в объеме кристаллов CdS. Кроме вакансий ионов Cd²⁺, S²⁻ и ионов серы в междоузлиях, такими дефектами являются ионы ЩЗМ, замещающие ионы Cd²⁺ в узлах кристаллической решетки CdS. В отличие от дефектов на поверхности частиц, проявляющихся при изменении их природы bathochromным смещением соответствующей им широкой полосы люминесценции [36, 42], “объемные” дефекты CdS дают полосу люминесценции в спектральной области <550 нм, а изменение их природы приводит к противоположному ее смещению [36]. Положение данной полосы и ее спектральный отклик на изменение концентрации ионов Ca²⁺ подтверждают предположение о связи данной полосы с ионами Ca²⁺, входящими в кристаллическую решетку CdS. Учитывая наложение полос в спектрах оптического поглощения и возбуждения люминесценции композиций, а также отсутствие изменений в спектре люминесценции при увеличении длины волны возбуждающего излучения до 390 нм, возбуждение люминесценции следует отнести к межзонным переходам электронов в CdS.

При замене Ca²⁺ на Sr²⁺ наблюдается похожая спектральная картина (рис. 5). Однако увеличение концентрации ионов Sr²⁺ до значений >5 мол. % сопровождается резким уменьшением интенсивности люминесценции композиции (рис. 5, спектр 4). Данный эффект связан с более ранним концентрационным насыщением кристаллов CdS ионами Sr²⁺ (ионные радиусы Sr²⁺ и Ca²⁺ соответственно равны 0.120 и 0.104 нм), приводящим к искажению структуры кристаллов и увеличению вероятности межзонных взаимодействий при меньших концентрациях ионов Sr²⁺, вызывающих концентрационное тушение люминесценции. В композициях ПММА/Cd_{1-x}Ca_xS, содержащих легирующие ионы меньшего радиуса (Ca²⁺), аналогичные изменения в спектре люминесценции зарегистрированы при их большей концентрации (>10 мол. %) (рис. 4, спектр 4).

В спектрах возбуждения люминесценции композиций, зарегистрированных для люминесценции 590 нм (580 нм), наблюдается широкая сложная полоса с размытым максимумом в интервале длин волн 280–450 нм. Сложный контур полос подтверждает неоднородность люминесцирующих центров. Ее перекрытие с полосой поглощения CdS в оптических спектрах поглощения композиций ПММА/CdS указывает на возбуждение люминесценции в результате межзонного перехода электронов из валентной зоны в зону проводимости CdS. Полоса возбуждения люминесценции с длиной волны 415 нм имеет значительно меньшую интенсивность. Ее размытый максимум соответствует положению коротковолновых ком-

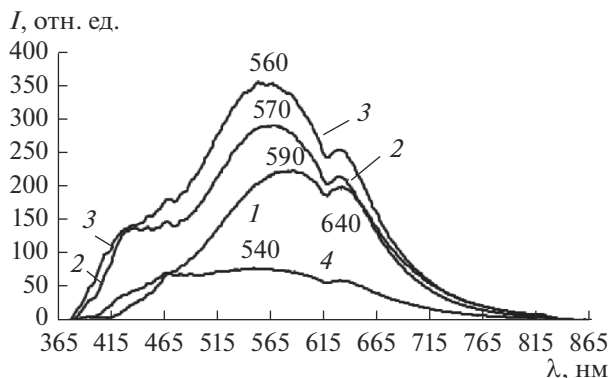


Рис. 5. Спектры люминесценции ($\lambda_{\text{в}} = 365$ нм) ПММА/CdS (1) и ПММА/Cd_{1-x}Sr_xS с мольным соотношением Cd : Sr, равным: 1 : 0.010 (1.0 мол. % Sr) (2), 1 : 0.05 (5.0 мол. % Sr) (3) и 1 : 0.10 (10 мол. % Sr) (4), $C_{\text{Sr}} = 1.00 \times 10^{-2}$ моль/л исходного раствора.

понент интенсивных полос возбуждения (рис. 6, спектр б).

Для дальнейших экспериментов по внедрению ионов Eu^{3+} в структуру кристаллов $\text{Cd}_{1-x}(\text{Ca},\text{Sr})_x\text{S}$ выбрали составы $\text{Cd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}$. Этот выбор исходит из возможности получить полупроводниковые структуры с большей концентрацией ШЗМ, как это наблюдается при легировании CdS ионами Ca^{2+} (рис. 3, спектр 3 и рис. 5, спектр 3).

В спектрах композиций ПММА/Cd_{1-x}Ca_xS:Eu³⁺ зарегистрировано относительное уменьшение интенсивности длинноволновой полосы люминесценции и батохромное смещение ее размытого максимума в область >600 нм (рис. 7). На ее фоне наблюдаются узкие полосы люминесценции, соответствующие $^5D_0 \rightarrow ^7F_{1,2,4}$ -электронным переходам $4f$ -электронов в ионах Eu^{3+} . Уменьшение интенсивности широкой полосы люминесценции можно объяснить образованием ионами Eu^{3+} комплексов, которые “блокируют” люминесцирующие центры на поверхности кристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{S}$. При увеличении концентрации ионов Eu^{3+} до 10 мол. % (рис. 7, спектры 2 и 3) интенсивность полосы, соответствующей наиболее интенсивному $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ -электронному переходу в Eu^{3+} , возрастает. Увеличение интенсивности объясняется суммированием действия европийсодержащих люминесцирующих центров в объеме кристаллов и на их поверхности. Дальнейшее увеличение концентрации Eu^{3+} приводит к уменьшению интенсивности данной полосы (620 нм) (рис. 7, спектры 3 и 4). Уменьшение интенсивности объясняется концентрационным тушением люминесценции в результате накопления ионов Eu^{3+} на поверхности частиц после насыщения ими объема кристаллов. При дальнейшем увеличении концен-

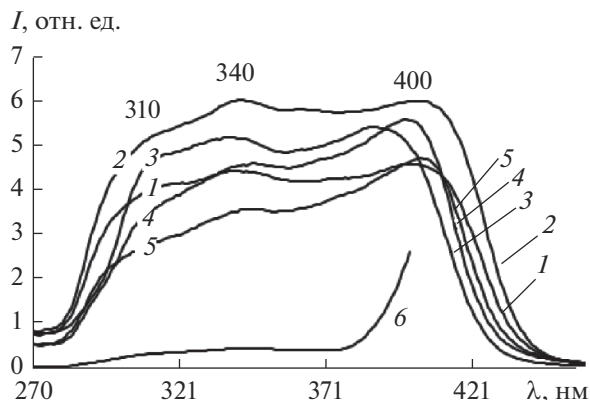


Рис. 6. Спектры возбуждения люминесценции ПММА/CdS (1, $\lambda_{\text{л}} = 590$ нм) и ПММА/Cd_{1-x}Ca_xS (2–6) с мольным соотношением Cd : Ca, равным: 1 : 0.010 (1.0 мол. % Ca, $\lambda_{\text{л}} = 590$ нм) (2), 1 : 0.050 (5.0 мол. % Ca, $\lambda_{\text{л}} = 580$ нм) (3), 1 : 0.10 (10 мол. % Ca, $\lambda_{\text{л}} = 590$ нм) (4), 1 : 0.20 (20 мол. % Ca, $\lambda_{\text{л}} = 580$ нм) (5) и 1 : 0.010 (1.0 мол. % Ca, $\lambda_{\text{л}} = 415$ нм) (6), $C_{\text{Cd}} = 1.00 \times 10^{-2}$ моль/л исходного раствора.

трации ионов Eu^{3+} интенсивность полосы вновь увеличивалась (рис. 7, спектр 5). В данном случае ее увеличение объясняется вкладом люминесценции ионов Eu^{3+} , не связанных с полупроводниковыми структурами, находящимися независимо от них в полимерной матрице, после насыщения объема и поверхности частиц.

Интенсивность коротковолновой широкой полосы в спектре люминесценции (рис. 7) после вве-

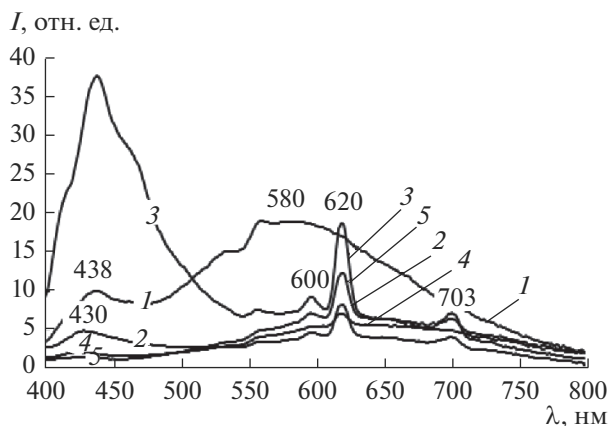


Рис. 7. Спектры люминесценции ($\lambda_{\text{в}} = 330$ нм) композиций ПММА/Cd_{1-x}Ca_xS (1) и ПММА/Cd_{1-x}Ca_xS:Eu³⁺ с концентрацией ионов Eu^{3+} относительно содержания ионов Ca^{2+} , равной: 5 (2), 10 (3), 40 (4) и 80 мол. % (5), $C_{\text{Cd}} = 1.00 \times 10^{-2}$ моль/л исходного раствора, мольное соотношение Cd : Ca в исходном растворе – 1 : 0.10 (10 мол. % Ca^{2+} относительно содержания Cd^{2+}).

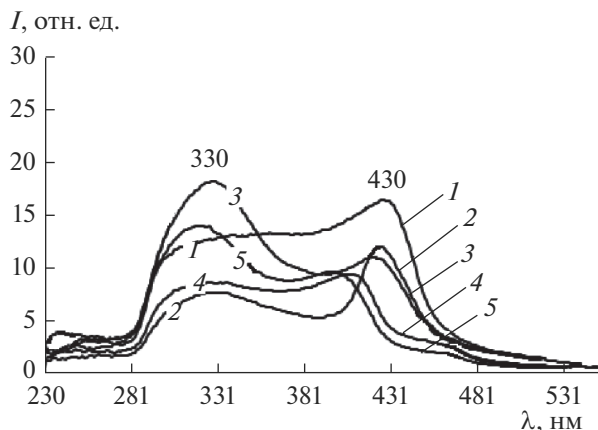


Рис. 8. Спектры возбуждения люминесценции ($\lambda_{л} = 620$ нм) композиций ПММА/ $Cd_{1-x}Ca_xS$ (1) и ПММА/ $Cd_{1-x}Ca_xS:Eu^{3+}$ (2–5) при концентрации ионов Eu^{3+} относительно концентрации ионов Ca^{2+} , равной: 5 (2), 10 (3), 40 (4), 80 мол. % (5), $C_{Cd} = 1.00 \times 10^{-2}$ моль/л полимеризуемой смеси, $C_{Ca} = 10$ мол. % относительно концентрации ионов Cd^{2+} .

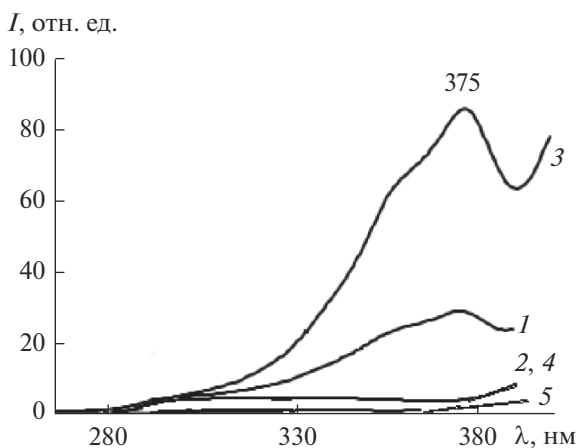


Рис. 9. Спектры возбуждения люминесценции композиций ПММА/ $Cd_{1-x}Ca_xS$ (1, $\lambda_{л} = 435$ нм) и ПММА/ $Cd_{1-x}Ca_xS:Eu^{3+}$ (2–6) при концентрации ионов Eu^{3+} относительно концентрации ионов Ca^{2+} , равной: 5 мол. %, $\lambda_{л} = 430$ нм (2), 10 мол. %, $\lambda_{л} = 440$ нм (3), 40 мол. %, $\lambda_{л} = 424$ нм (4), 80 мол. %, $\lambda_{л} = 424$ нм (5), $C_{Cd} = 1.00 \times 10^{-2}$ моль/л полимеризуемой смеси, $C_{Ca} = 10$ мол. % относительно концентрации ионов Cd^{2+} .

дения в систему ионов Eu^{3+} уменьшается (рис. 7, кроме спектра 3). Уменьшение интенсивности связано с разрушением дефектов, образованных ионами Ca^{2+} в структуре CdS . Это еще раз подчеркивает связь данной полосы с ионами Ca^{2+} . Резкое увеличение интенсивности полосы (рис. 7,

спектр 3) объясняется внедрением оптимального количества ионов Eu^{3+} в объем кристаллов с образованием близких по энергии дефектов при замещении ионов Ca^{2+} и ионных пар $Ca^{2+}-Eu^{3+}$. Подтверждает это предположение структура полосы, которая связана с неоднородностью люминесцирующих центров.

В спектрах возбуждения люминесценции ($\lambda_{л} = 620$ нм) композиций ПММА/ $Cd_{1-x}Ca_xS$ и ПММА/ $Cd_{1-x}Ca_xS:Eu^{3+}$ (рис. 8) наблюдается сложная полоса в спектральном диапазоне 280–480 нм. Максимумы двух ее основных компонент расположены при длинах волн 330 и 430 нм. Снижение интенсивности полосы в области длинноволнового максимума (430 нм) соответствует уменьшению интенсивности широкой полосы люминесценции $Cd_{1-x}Ca_xS$ при введении в композицию ионов Eu^{3+} (рис. 7) и “блокировании” ими люминесцирующих дефектов на поверхности кристаллов. На увеличении интенсивности коротковолновой компоненты полосы (330 нм) (рис. 8) сказывается вклад возбуждения люминесценции ионов Eu^{3+} в результате сенсбилизационных процессов в комплексных соединениях, поглощающих в спектральной области 300–340 нм [39]. Это также подтверждается увеличением интенсивности полосы (330 нм) при увеличении концентрации ионов Eu^{3+} при сильно потушенной люминесценции структур $Cd_{1-x}Ca_xS$ (рис. 7). Особый ход спектральной кривой 3 (рис. 7 и 8) объясняется оптимальной концентрацией ионов Eu^{3+} , при которой они внедрены в кристаллическую структуру частиц $Cd_{1-x}Ca_xS$ и находятся на их поверхности, не инициируя процессы тушения.

В спектрах возбуждения, зарегистрированных для люминесценции в области максимума коротковолновой полосы ($\lambda_{л} = 420-440$ нм), наблюдается сложная полоса с максимумами разной интенсивности в области 340–380 нм (рис. 9). Уменьшение интенсивности полос возбуждения (рис. 9, спектры 2, 4, 5) относительно полосы в спектре возбуждения соответствующего образца, не содержащего ионов Eu^{3+} (рис. 9, спектр 1), связано с разрушением дефектов в структуре кристаллов $Cd_{1-x}Ca_xS$ после внедрения ионов Eu^{3+} . Увеличение интенсивности полосы (рис. 9, спектр 3) объясняется внедрением оптимального количества ионов европия в объем кристаллов с возникновением близких по энергии дефектов при замещении ионами Eu^{3+} ионов Ca^{2+} и образовании ионных пар $Ca^{2+}-Eu^{3+}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Термическим разрушением ТАА-комплексов трифторацетатов металлов непосредственно в среде полимеризующегося акрилового мономера

синтезированы коллоидные КТ $Cd_{1-x}(Ca,Sr)_xS$ и $Cd_{1-x}Ca_xS:Eu^{3+}$, размер которых находится в пределах 10 нм, а размер образуемых ими агрегатов достигает десятков нанометров, и композиции ПММА/ $Cd_{1-x}(Ca,Sr)_xS$ и ПММА/ $Cd_{1-x}Ca_xS:Eu^{3+}$.

На основании анализа спектров высказаны предположения о том, что ионы Ca^{2+} и Sr^{2+} входят в структуру кристаллов CdS. На это указывает увеличение интенсивности коротковолновой полосы в спектре люминесценции композиций ПММА/ $Cd_{1-x}(Ca,Sr)_xS$ с ростом концентрации ионов Ca^{2+} и Sr^{2+} . Тушение широкополосной люминесценции $Cd_{1-x}Ca_xS$ после введение в состав композиций ионов Eu^{3+} объясняется разрушением кальциевых дефектов в структуре кристаллов и образованием комплексов европия (III), блокирующих дефекты на поверхности частиц. Увеличение интенсивности люминесценции ионов Eu^{3+} объясняется вкладом сенсibilизационных процессов при поглощении энергии в области 330 нм и расположением части ионов Eu^{3+} в полимерной матрице в несвязанном с кристаллами полупроводника состоянии. Уменьшение интенсивности люминесценции ионов Eu^{3+} связано с концентрационным тушением на поверхности частиц при их концентрации > 10 мол. %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Казанкин О.Н., Марковский Л.Я.* Неорганические люминофоры. Л.: Химия, 1975. 192 с.
2. *Морозова Н.К., Кузнецов В.А.* Сульфид цинка / Под ред. Фока М.В. М.: Наука, 1987. 200 с.
3. *Хайрутдинов Р.Ф.* Химия полупроводниковых наночастиц // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 2. С. 125–139.
4. *Ремпель А.А.* Нанотехнологии, свойства и применение наноструктурированных материалов // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 5. С. 474–500.
5. *Zgaren I., Sellami K., Jaziri S.* Size-Dependent Optical Properties in II-VI Quantum-Dot/Quantum-Well Heterostructures // Sens. Lett. 2009. V. 7. № 5. P. 967–971. <https://doi.org/10.1166/sl.2009.1182>
6. *Ворох А.С., Назарова С.З., Кожевникова Н.С.* Влияние размерно-структурного фактора на магнитную восприимчивость наночастиц сульфида кадмия CdS // ФТТ. 2012. Т. 54. № 6. С. 1228–1233.
7. *Masab M., Haji M., Shah F. et al.* Facile synthesis of CdZnS QDS: Effects of Different Capping Agents on the Photoluminescence Properties // Mater. Sci. Semicond. Process. 2018. № 81. P. 113–117. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.03.023>
8. *Vineeshkumar T.V., Rithesh Raj D., Prasanth S. et al.* Composition Dependent Structural, Raman and Nonlinear Optical Properties of PVA Capped $Zn_{1-x-y}Cd_xCu_yS$ Quantum Dots // Opt. Mater. 2016. № 58. P. 128–135. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.05.022>
9. *Штыков С.Н., Русанова Т.Ю.* Наноматериалы и нанотехнологии в химических и биохимических сенсорах: возможности и области применения // Росс. хим. журн. 2008. Т. 52. № 2. С. 92–100.
10. *Буланый М.Ф., Коваленко А.В., Полежаев Б.А., Прокофьев Т.А.* Распределение электрических полей в монокристаллах ZnS:Mn при электролюминесценции // ФТП. 2009. Т. 43. В. 6. С. 745–749.
11. *Xu X., Lu R., Zhao X. et al.* Novel mesoporous $Zn_xCd_{1-x}S$ Nanoparticles as highly Efficient Photocatalysts // Appl. Catal. B: Environmental. 2012. № 125. P. 11–20. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.018>
12. *Sun X., Xie L., Pang F. et al.* Optical Fiber Amplifiers Based on PbS/CdS QDs Modified by Polymers // Opt. Express. 2013. V. 21. № 7. P. 8214–8219. <https://doi.org/10.1364/OE.21.008214>
13. *Zhao H., Liang H., Vidal F. et al.* Size Dependence of Temperature-Related Optical Properties of PbS and PbS/CdS Core/Shell Quantum Dots // J. Phys. Chem. C. 2014. V. 118. № 35. P. 20585–20593. <https://doi.org/10.1021/jp503617h>
14. *Chandra B.P., Chandra V.K., Jha P.* Luminescence of II–VI Semiconductor Nanoparticles // Solid State Phenom. 2015. V. 222. P. 1–65. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.222.1>
15. *Огурицов К.А., Сычев М.М., Бахметьев В.В. и др.* Получение люминесцентных структур ядро/оболочка ионно-плазменным методом // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 4. С. 371–377. <https://doi.org/10.7868/S0002337X15040119>
16. *Мандал А.Р., Иштеев А.Р., Волчегатьев С.А. и др.* Синтез наночастиц типа ядро/оболочка CdS/ZnS // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 3. С. 297–302. <https://doi.org/10.7868/S0002337X16030106>
17. *Rabouw F.T., de Mello Donega C.* Excited-state Dynamics in Colloidal Semiconductor Nanocrystals // Top. Curr. Chem. 2016. V. 374. V. 5. P. 58–62. <https://doi.org/10.1007/s41061-016-0060-0>
18. *Джафаров М.А., Насиров Е.Ф., Джафарли Р.С.* Получение и оптические свойства наноструктурированных пленок ZnS:Mn // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 1. С. 15–20. <https://doi.org/10.7868/S0002337X17010055>
19. *Gurpreet S. Selopal, Haiguang Zhao, Xin Tong et al.* Highly Stable Colloidal “Giant” Quantum Dots Sensitized Solar Cells // Adv. Funct. Mater. 2017. V. 27. 1701468. <https://doi.org/10.1002/adfm.201770178>
20. *Sadra Sadeghi, Baskaran Ganesh Kumar, Rustamzhon Melikov et al.* Quantum Dot White LEDs with High Luminous Efficiency // Optica. 2018. V. 5. № 7. P. 793–802. <https://doi.org/10.1364/OPTICA.5.000793>
21. *Xin Tong, Xiang-Tian Kong, Chao Wang et al.* Optoelectronic Properties in Near-Infrared Colloidal Heterostructured Pyramidal “Giant” Core/Shell Quantum Dots // Adv. Sci. 2018. 1800656. <https://doi.org/10.1002/advs.201800656>
22. *Yun S.J., Dey S., Nam K.-S.* Zinc Sulfide and Terbium-Doped Zinc Sulfide Films Grown by Traveling Wave Reactor Atomic Layer Epitaxy // J. Korean Phys. Soc. 1998. V. 33. № 2. P. S454–S457
23. *Jing-hua N., Rui-nian H., Wen-lian L. et al.* Electroluminescent Properties of a Device Based on Terbium-

- Doped ZnS Nanocrystals // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2006. V. 39. P. 2357–2360.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/39/11/007>
24. *Planelles-Aragó J., Julián-López B., Cordoncillo E. et al.* Lanthanide Doped ZnS Quantum Dots Dispersed in Silica Glasses: an Easy One Pot Sol–Gel Synthesis for Obtaining Novel Photonic Materials // *J. Mater. Chem.* 2008. V. 18. P. 5193–5199.
<https://doi.org/10.1039/b809254k>
25. *Mukherjee P., Shade C.M., Yingling A.M. et al.* Lanthanide Sensitization in II–VI Semiconductor Materials: A Case Study with Terbium(III) and Europium(III) in Zinc Sulfide Nanoparticles // *J. Phys. Chem. A.* 2011. V. 115. № 16. P. 4031–4041.
<https://doi.org/10.1021/jp109786w>
26. *Mukherjee P., Sloan R.F., Shade C.M. et al.* Post-Synthetic Modification of II–VI Nanoparticles to Create Tb³⁺ and Eu³⁺ Luminophores // *J. Phys. Chem. C.* 2013. V. 117. № 27. P. 14451–14460.
<https://doi.org/10.1021/jp404947x>
27. *Селищев А.В., Павлуцук В.В.* Спектрально-люминесцентные характеристики наночастиц сульфида цинка, допированных Eu²⁺ // *Теоретическая и экспериментальная химия.* 2015. Т. 51. № 6. С. 358–365.
28. *Zhanguo Liang, Jun Mu, Lei Han, Hongquan Yu.* Microbe-Assisted Synthesis and Luminescence Properties of Monodispersed Tb³⁺-Doped ZnS Nanocrystals // *J. Nanomater.* 2015. Article ID 519303.
<https://doi.org/10.1155/2015/519303>
29. *Смагин В.П., Еремина Н.С., Исаева А.А., Ляхова Ю.В.* Синтез и спектрально-люминесцентные свойства композиций полиметилметакрилат: CdS:Ln(III) // *Неорган. материалы.* 2017. Т. 53. № 3. С. 252–259.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X17030083>
30. *Смагин В.П., Еремина Н.С., Леонов М.С.* Спектрально-люминесцентные свойства композиций полиметилметакрилат/ZnS:Eu(III), Tb(III) // *Неорган. материалы.* 2018. Т. 54. № 2. С. 115–123.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X1802001X>
31. *Селезнев С.А.* Люминесценция кристаллофосфоров на основе систем сульфидов щелочноземельных элементов: Дис. ... канд. хим. наук. Ставрополь: ФГАОУ ВПО “Северо–Кавказский федеральный университет” 2015. 166 с.
32. *Голота А.Ф., Селезнев С.А.* Люминесценция и спектральные характеристики светосоставов на основе сульфидов стронция-кальция // *Изв. вузов. Сер.: Химия и химическая технология.* 2015. Т. 58. № 3. С. 54–56.
33. *Алсалу М.-Л.Ю., Михайлин В.В., Съестнова В.В., Педак Э.Ю.* Фотолюминесценция сульфида стронция, активированного самарием // *Вестн. МГУ. Сер. 3: Физика. Астрономия.* 1984. Т. 25. № 5. С. 99–101.
34. *Zhi-yi He., Yong-sheng W., Li S., Xu-rong Xu.* Optical Absorption Studies on the Trapping states of CaS:Eu,Sm. // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2001. V. 13. № 15. P. 3665–3675.
35. *Бирюков А.А., Изаак Т.И., Светличный В.А., Бабкина О.В.* Методика синтеза и оптические свойства нанокомпозитов CdS/полиметилметакрилат // *Изв. вузов. Физика.* 2006. Т. 49. № 12. С. 81–85.
36. *Бирюков А.А.* Одностадийный синтез дисперсий и нанокомпозитов CdS/полиакрилат с участием оптического облучения: Дис. ... канд. хим. наук. Томск: ТГУ, 2010. 140 с.
37. *Denzler D., Olschewski M., Sattler K.* Luminescence Studies of Localized Gap States in Colloidal ZnS Nanocrystals // *J. Appl. Phys.* 1998. V. 84. № 5. P. 2841–2845.
38. *Накамото К.* ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / Пер. с англ. под ред. Пентина Ю.А. М.: Мир, 1991. 537 с.
39. *Смагин В.П., Мокроусов Г.М.* Физико-химические аспекты формирования и свойства оптически прозрачных металлсодержащих полимерных материалов. Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2014. 258 с. (<http://elibrary.asu.ru/xmlui/bitstream/handle/asu/840/read.7book?sequence=1>)
40. *Исаева А.А., Смагин В.П., Зяблицкая В.А.* Взаимодействие трифторацетата кадмия с тиацетамидом в малополярных органических средах // *Журн. неорган. химии.* 2019. Т. 64. № 1. С. 108–114.
<https://doi.org/10.1134/S0044457X19010112>
41. *Готовцева Е.Ю., Бирюков А.А., Светличный В.А.* Стабильность и спектрально-люминесцентные свойства дисперсий наночастиц CdS и ZnS, синтезированных в различных растворителях // *Изв. вузов. Физика.* 2013. Т. 56. № 3. С. 32–37.
42. *Смагин В.П., Еремина Н.С., Давыдов Д.А. и др.* Фотолюминесценция сульфида кадмия в композициях на основе полиметилметакрилата // *Неорган. материалы.* 2016. Т. 52. № 6. С. 664–671.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X16060154>
43. *Смагин В.П., Давыдов Д.А., Унжакова Н.М., Бирюков А.А.* Синтез и спектральные свойства коллоидных растворов сульфидов металлов // *Журн. неорган. химии.* 2015. Т. 60. № 12. С. 1734–1740.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X15120247>
44. *Ворох А.С., Кожевникова Н.С., Ремпель А.А.* Переход неупорядоченной структуры сульфида кадмия в структуру вюрцита при увеличении размера наночастиц // *Изв. Росс. академии наук. Сер. физ.* 2008. Т. 72. № 10. С. 1472–1475.
45. *Vineeshkumar T.V., Rithesh Raj D., Prasanth S. et al.* Structural and Optical Studies of Zn_{1-x}Cd_xS Quantum Dots Synthesized by in situ Technique in PVA Matrix // *Opt. Mater.* 2014. V. 37. № 3. P. 439–445.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.06.037>
46. *Saluja J.K., Parganiha Y., Tiwari N. et al.* Mechano and Photoluminescence Spectra of Cadmium Sulphide and Cadmium Selenide Doped Phosphors // *Optik.* 2016. № 127. № 19. P. 7958–7966.
<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.05.011>