

А.А. Исаева, аспирант,
О.В. Юношева, магистрант,
В.П. Смагин, проф., д-р хим. наук
(АлтГУ, г. Барнаул)

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КОМПОЗИЦИЙ ПММА/ $Zn_{1-x-y}Cu_xEu_yS/EuL_3$

В настоящее время особое внимание уделяется наноразмерным частицам полупроводников (КТ). Это связано с квантовыми эффектами, которые они проявляют. КТ используются для создания сенсоров, лазеров, диодов, солнечных батарей. Для улучшения оптических свойств КТ применяется различные технологии нанесения дополнительного слоя полупроводника на поверхность сформированной частицы. В результате получают структуры «ядро/оболочка» и «ядро/оболочка/оболочка» [1]. При тщательном подборе материала оболочки улучшаются оптические, электрические, магнитные свойства, термическая стабильность и дисперсность наночастиц [2]. Легированием КТ ионами металлов формируют наноразмерные структуры с прогнозируемой энергетической диаграммой, создают стабильные интерфейсы между слоями, в целом получают полупроводниковые композиции с заданным комплексом оптических и магнитных свойств.

Среди широкого набора легирующих компонентов особое место занимают ионы лантаноидов (Ln^{3+}) [3]. Особый интерес связан с их оптическими свойствами, возможностью получения изолированных центров свечения в полупроводниковой матрице с интенсивной узкополосной люминесценцией.

Цель нашего исследования заключается в разработке способа синтеза послойно легированных КТ и их структур, стабилизированных в оптически прозрачной матрице акриловых полимеров. В данной работе приведены результаты синтеза структур $Zn_{1-x-y}Cu_xEu_yS/EuL_3$ и композиций ПММА/ $Zn_{1-x-y}Cu_xEu_yS/EuL_3$, их оптические свойства в зависимости от различных факторов. Квантовые точки синтезированы методом возникающих реагентов в среде метилметакрилата, как это описано в работе [4]. Они образовывались при разрушении тиацетамидных комплексов металлов при нагревании. При проведении синтеза изменяли концентрации исходных веществ, последовательность введения реагентов в реакционную среду, условия нагревания.

В результате получены люминесцирующие композиции состава ПММА/ $Zn_{1-x-y}Cu_xEu_yS/EuL_3$. Средний размер частиц, рассчитанный из спектральных данных, составляет до 10 нм, а их агрегатов - десятки нм. Светопропускание композиций при длинах волн >500 нм составляет 90 - 92 % при толщине поглощающего слоя до 5 мм. Оно сопоставимо со светопропусканием немодифицированного ПММА.

Возбуждение люминесценции композиций связано с межзонными переходами электронов в сульфиде цинка, переносом энергии на уровни, внутрикристаллических дефектов и дефектами на поверхности частиц легированного ZnS, а также с электронными переходами между собственными уровнями ионов Eu^{3+} (рис. 1).

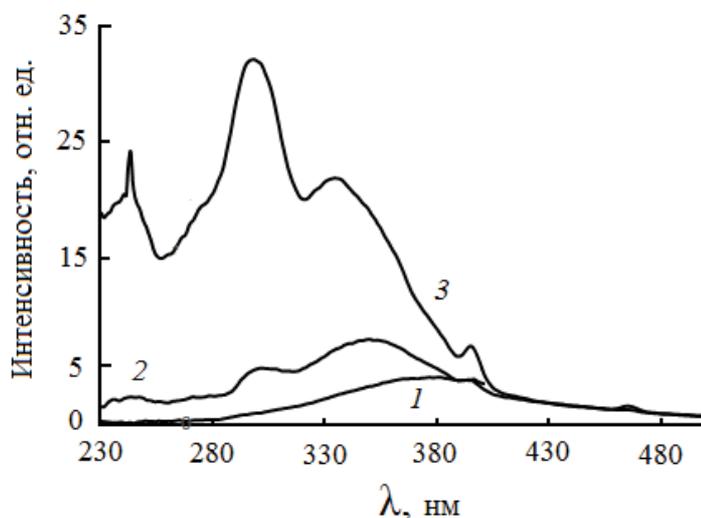


Рис. 1. Спектры возбуждения люминесценции ($\lambda_{л} = 620$ нм) композиций ПММА/ $Zn_{1-x}Cu_xS$ (1) и ПММА/ $Zn_{1-x-y}Cu_xEu_yS/EuL_3$ (2,3) при концентрации ионов Eu^{3+} (моль/л), равной: $1.0 \cdot 10^{-4}$ (2) и $1.0 \cdot 10^{-3}$ (3); $C_{Zn} = 1.0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $C_{Cu} = 1.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Широкие полосы в спектрах люминесценции композиций связаны с эмиссионными переходами электронов с энергетических уровней внутрикристаллических и поверхностных дефектов легированного ZnS. Узкополосная люминесценция обусловлена ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ электронными переходами в ионах Eu^{3+} , находящихся внутри и на поверхности кристаллов ZnS, а также в составе комплексных соединений в полимерной матрице, не связанных с КТ (рис. 2).

Перенос энергии с донорных уровней полупроводниковой матрицы на уровни ионов Eu^{3+} с последующим выделением в виде люминесценции подтвержден наложением полос поглощения $Zn_{1-x}Cu_xS$ и полос возбуждения люминесценции композиций, а также увеличением интенсивности узкополосной люминесценции ионов

Eu^{3+} при одновременном уменьшении интенсивности широкой полосы рекомбинационной люминесценции легированного ZnS.

Относительная интенсивность и положение полос в спектрах возбуждения люминесценции и люминесценции зависят от концентрации легирующих компонентов, их распределения в композиции, длины волны возбуждающего излучения.

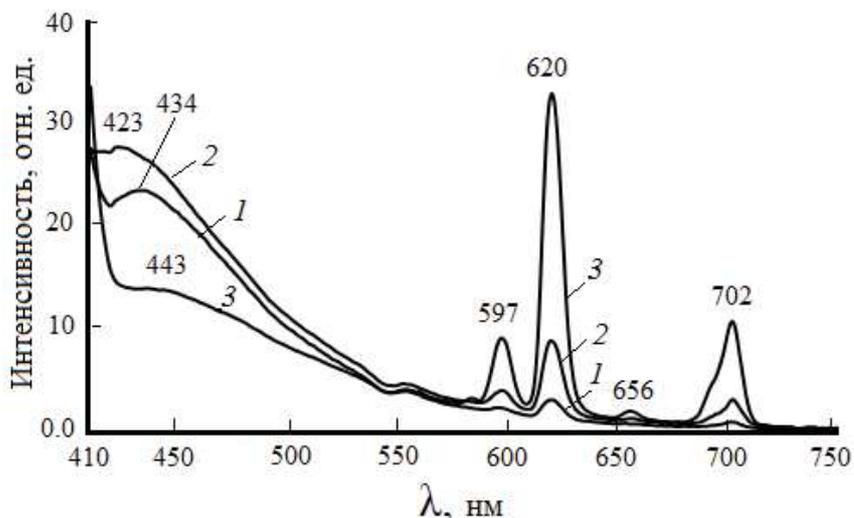


Рис. 2. Спектры люминесценции композиций ПММА/ $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Cu}_x\text{Eu}_y\text{S}/\text{EuL}_3$ при концентрации ионов Eu^{3+} , равной ($\lambda_{\text{в}}$, нм): 1 – $1.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л (370); 2 – $1.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л (360); 3 – $5.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л (370), $C_{\text{Zn}} = 1.0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $C_{\text{Cu}} = 1.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л

ЛИТЕРАТУРА

1. D.Vasudevan, R. R.Gaddam, A.Trinchi, I. Cole. Core-shell quantum dots: Properties and applications // J. of Alloys and Compounds. 2015. № 636. P. 395.
2. P.K. Kalambate, Dhanjai, Z. Huang et al. Core@shell nanomaterials based sensing devices: A review // Trends in Analytical Chemistry. 2019. №115. P. 147.
3. P. Mukherjee, C. M. Shade, A. M. Yingling 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. 115 (16). P. 4031.
4. V.P.Smagin, N.S.Eremina, M.S.Leonov Luminescence Spectra of Poly(methylmethacrylate)/ZnS:Eu(III),Tb(III) Composites // Inorganic Materials. 2018. V. 54. № 2. P. 103–110.

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