

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ Cd(Mn)S В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ

А. А. Исаева, В. П. Смагин

Наночастицы полупроводников представляют интерес благодаря потенциальному применению во многих областях науки и техники. Их свойства зависят от ряда факторов. Во многом они определяются условиями получения. Исходя из этого, целью данной работы было установление влияния условий синтеза на люминесцентные свойства нанокристаллов Cd(Mn)S, заключенных в полимерной матрице. В ходе работы при различных условиях получены коллоидные растворы наночастиц индивидуального и легированного ионами марганца сульфида кадмия. Радикальной термической полимеризацией в блоке из устойчивых коллоидных растворов CdS и Cd(Mn)S синтезированы оптически прозрачные полимерные композиции и зарегистрирована их фотолюминесценция. Фотолюминесценция полимерных композиций, содержащих сульфид кадмия, наблюдалась в красной области спектра. Она связана с образованием вакансионных комплексов на поверхности наночастиц CdS. Их уровни энергии расположены в запрещенной зоне CdS. Интенсивность люминесценции композиций, содержащих нанокристаллы Cd(Mn)S, полученные последовательным осаждением солей кадмия и марганца, была не высока. Это связано с образованием на поверхности кристаллов сульфида кадмия оболочки из MnS и комплексов марганца. Композиции с наночастицами Cd(Mn)S, синтезированные совместным осаждением солей, показали стабильную и яркую фотолюминесценцию в области 606 нм. Гипсохромный сдвиг максимума полосы люминесценции относительно сульфида кадмия (618 нм) вызван резонансной передачей энергии с поверхностных вакансионных уровней ионов кадмия на возбужденные уровни марганца в запрещенной зоне CdS и люминесценцией с них. В результате работы показано, что условия синтеза значительно влияют на фотолюминесцентные свойства наночастиц Cd(Mn)S и наиболее эффективным способом получения является совместное осаждение сульфидов.

Ключевые слова: наночастицы, сульфид кадмия, сульфид марганца, коллоидный синтез, полиметилметакрилат, наноконпозиты, фотолюминесценция.

ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые наночастицы группы A^2B^6 , в частности сульфид кадмия, обладают стабильной и яркой фотолюминесценцией, что привлекает внимание исследователей уже не одно десятилетие. Включение наночастиц CdS в полимерную матрицу позволяет создавать многофункциональные гибридные композиты, имеющие потенциальное применение в нелинейной оптике, оптоэлектронных устройствах, солнечных элементах, фотоприемниках и светоизлучающих диодах. Для изменения и улучшения оптических свойств наночастиц сульфида кадмия производят его активирование ионами переходных металлов [1, 2]. Марганец является одним из наиболее часто применяемых активаторов полупроводников A^2B^6 и сульфида кадмия в частности [3]. Отличительной особенностью люминесценции, вызванной добавлением марганца, является высокая интенсивность и узость полосы излучения, которая соответствует переходу электронов между 4T_1 - 6A_1 уровнями энергии марганца [4]. Марганцевые центры возбуждаются за

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 2 2018

счет резонансного механизма передачи энергии от центров, локализованных на поверхности нанокристаллов CdS [2, 4–6]. В работах [1, 2, 7,] установлено, что, независимо от концентрации марганца в нанокристалле CdS, пиковое положение полосы люминесценции в спектрах образцов практически одинаковое, однако интенсивность фотолюминесценции значительно меняется.

Фотолюминесценция марганца в матрице CdS не зависит от размера частиц, но зависит от условий их получения, которые определяют локальное окружение иона Mn^{2+} в нанокристалле. Наиболее популярным методом получения наноразмерных кристаллов является коллоидный синтез в силу его простоты, низкой стоимости, большого выхода продукта [1, 8–10]. Однако условия, при которых происходит синтез наночастиц, значительно варьируются. Несмотря на интенсивную исследовательскую работу, проводимую для изучения корреляции между люминесцентными свойствами и условиями синтеза наночастиц, имеющаяся информация является недостаточной и не дает полного пред-

ставления о процессах, происходящих внутри кристалла. Поэтому необходимо получение дополнительных сведений, касающихся изучения зависимости фотолюминесценции частиц Cd(Mn)S от условий синтеза.

Целью данной работы является установление влияния условий синтеза на люминесцентные свойства наночастиц Cd(Mn)S, заключенных в полимерной матрице.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Наночастицы Cd(Mn)S получены методом коллоидного синтеза путем взаимодействия трифторацетатов кадмия и марганца с тиацетамидом в среде метилметакрилата (ММА). Выбор ММА в качестве растворителя обусловлен тем, что он является мономером оптически прозрачного полиметилметакрилата (ПММА) – наиболее востребованного на данный момент оптического полимера. В качестве солей кадмия и марганца выбраны трифторацетаты, так как они хорошо растворимы в малополярных органических растворителях, в частности в ММА. Как источник сульфид ионов использован тиацетамид, являющийся более технологичным и безопасным, чем сероводород.

Коллоидные растворы наночастиц CdS и Cd(Mn)S получали аналогично [11]. Соотношение Cd:Mn для всех образцов было равным 1:1. Тиацетамид был взят в количестве эквивалентном количеству трифторацетатов металлов. Для определения влияния условий синтеза на люминесцентные свойства изменяли порядок введения реагентов и температурный режим нагревания. Путем последовательного и совместного осаждения CdS и MnS получено несколько вариантов коллоидных растворов смешанных сульфидов металлов. Для синтеза растворов первого типа смешивали трифторацетат кадмия и эквивалентное ему количества тиацетамида, затем нагревали растворы в течение 10 минут. По истечении времени добавляли рассчитанную навеску трифторацетата марганца и тиацетамида и продолжали нагревание. Для получения растворов второго типа навески трифторацетатов металлов смешивали в отдельных пробирках с тиацетамидом, нагревали (10 минут), затем смешивали растворы и продолжали нагревание. Растворы третьего типа были получены одновременным смешением всех компонентов. Время температурного воздействия было таким же, как и для первых образцов. Об образовании сульфидов металлов судили по изменению окраски растворов. Далее коллоидные растворы были переведены в стеклообразное состояние ради-

кальной термической полимеризацией в присутствии перекиси бензоила в течение суток. Для дальнейшего исследования люминесцентных свойств полимерных композиций вырезали пластины размером 2×2 см. Толщина пластин составляла 0,41±0,01 см.

Спектры фотолюминесценции и возбуждения фотолюминесценции композиций зарегистрированы на спектрофлуориметре CM 2203 Solar, Беларусь. Возбуждающий свет источника излучения (ксеноновая дуговая лампа высокого давления ДКсШ 150-1М) падал на образец перпендикулярно его поверхности. Стационарную фотолюминесценцию регистрировали под углом 45 градусов. Длина волны возбуждающего излучения была равна 330 нм. Ее определили из спектров возбуждения люминесценции композиций.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Синтезированный коллоидный раствор сульфида кадмия имел ярко-желтую окраску, в то время как растворы, содержащие частицы Cd(Mn)S, имели слегка желтоватый оттенок. Для всех растворов наблюдалась опалесценция, подтверждающая их коллоидную природу.

После полимеризации окраска композиций соответствовала окраске растворов, однако полимерные образцы были более прозрачны и однородны. Этот эффект «просветления» можно обосновать разрушением агрегированных структур и комплексов, образующихся при взаимодействии кадмия/марганца и тиацетамида, на поверхности наночастиц.

Примеры спектров фотолюминесценции и возбуждения фотолюминесценции композиций ПММА:CdS представлены на рисунках 1 и 2.

В спектре фотолюминесценции композиции ПММА:CdS наблюдается сложная интенсивная полоса с несколькими максимумами. Максимум, соответствующий длине волны 426 нм, связан со структурно-примесными дефектами кристаллической решетки сульфида кадмия. Также на спектре наблюдается полоса с максимумом в области 618 нм. Стоксов сдвиг этой полосы относительно соответствующей полосы поглощения составляет 226 нм, что свидетельствует о рекомбинационном характере наблюдаемого свечения. Предположительно эта рекомбинация носит донорно-акцепторный характер и происходит с участием достаточно мелкого донора (~0.1 эВ) и более глубокого акцептора по механизму Вильямса–Пренера. Авторы [12,13] предполагают, что для малых по размеру частиц CdS центром свечения является поверхностная вакансия серы.

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ Cd(Mn)S В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ

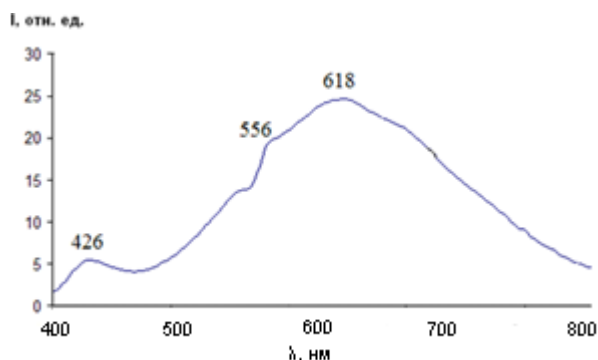


Рисунок 1 – Спектр фотолюминесценции композиции ПММА:CdS

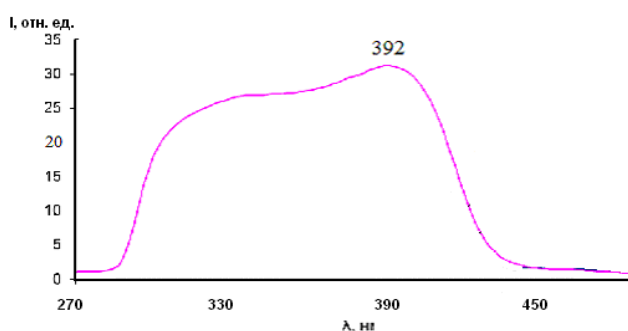


Рисунок 2 – Спектр возбуждения фотолюминесценции композиции ПММА:CdS

Далее были зарегистрированы спектры фотолюминесценции для композиций ПММА – Cd(Mn)S, отличающихся друг от друга методиками получения (рисунок 3). Образцы 1 и 2 обладают слабой люминесценцией, наиболее интенсивная полоса люминесценции находится в области 436 нм и связана с дефектами в объеме кристаллов. Резкое уменьшение интенсивности люминесценции образцов первого типа можно объяснить «залечиванием» поверхностных дефектов ядра,

образованного сульфидом кадмия, часть из которых является центрами люминесценции из-за наличия оболочки сульфида марганца. Наночастицы композиций второго типа представляют собой, скорее всего, индивидуальные сульфиды кадмия и цинка. Это приводит к «размыванию» максимума в спектре люминесценции, так как частицы данных сульфидов отличаются по размерам и ширине запрещенной зоны.

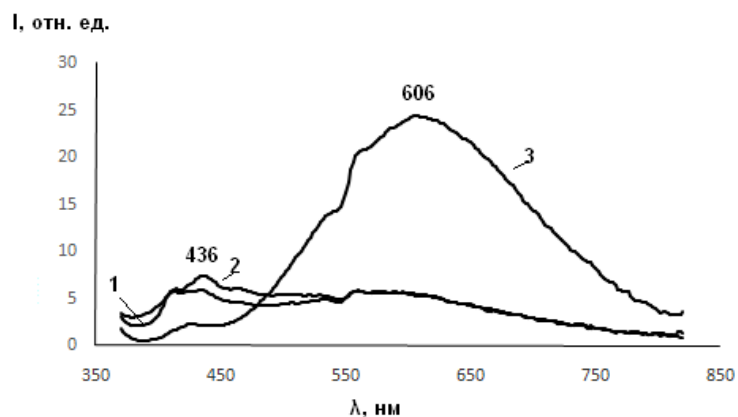


Рисунок 3 – Спектры фотолюминесценции композиций ПММА: Cd(Mn)S

Кривая, соответствующая композициям третьего типа, имеет контур, сходный с кривой фотолюминесценции сульфида кадмия. Интенсивность люминесценции данного образца также не отличается от композиции ПММА:СdS. Согласно работам [1, 5] увеличение содержания марганца в качестве активатора более чем на 4 % не приводит к увеличению интенсивности люминесценции наночастиц Cd(Mn)S, что подтверждается нашими исследованиями. Также наблюдается небольшое гипсохромное смещение полосы люминесценции. Вероятно, это связано с изменением поверхности коллоидных частиц. Сдвиг наблюдается вследствие резонансной передачи энергии с поверхностных уровней кадмия на возбужденные уровни марганца и люминесценции с них.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате работы синтезированы оптически прозрачные полимерные композиции ПММА:СdS и ПММА: Cd(Mn)S. Зарегистрированы спектры люминесценции полученных композиций. Показано, что условия синтеза значительно влияют на фотолюминесцентные свойства наночастиц Cd(Mn)S. Установлено, что наиболее эффективным является совместное осаждение солей кадмия и марганца. В результате наблюдается стабильная фотолюминесценция, связанная с наличием на поверхности частиц вакансий серы и резонансной передачей энергии с поверхностных уровней кадмия на возбужденные уровни марганца и люминесценцией с них.

Благодарим к.х.н. Н.С. Еремину (ТГУ, Томск) за помощь в регистрации спектров люминесценции композиций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Muruganandam, S. Optical, electrochemical and thermal properties of Mn²⁺ doped CdSnanoparticles / S. Muruganandam, G. Anbalagan, G. Murugadoss // Indian Journal of Physics. – 2013. – V. 89. – №. 8. – P. 835–843.
2. Tuning of optical, thermal and antimicrobial capabilities of CdSnanoparticles with incorporated Mn prepared by chemical method / H. Patel Nikita, M. P. Deshpande, S. H. Chaki, H. R. Keharia // Journal of materials science: materials in electronics. – 2017. – V. 28. – №. 15. – P.10866–10876.
3. Mn²⁺ anchored CdS polymer nanocomposites: An efficient alternative for Mn²⁺ doped CdSnanoparticles / J. S. Bhaskar [et al.] // Journal of Luminescence. – 2015. – V. 168. – P. 178–185.

4. Влияние примеси марганца на люминесценцию нанокристаллов CdS / В. А. Смынтына, В. М. Скобеева, Н. В. Малушин, Д. А. Струц // Sensor Electronics and Microsystem Technologies. – 2012. – Т. 3. – №2. – С. 34–38.
5. Salimian, S. Structural, optical and magnetic properties of Mn-doped CdS diluted magnetic semiconductor nanoparticles / S. Salimian, S. S. Farjami // Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. – 2012. – V. 25. – P. 2009–2014.
6. Ageeth, A. Temperature dependence of the luminescence of nanocrystalline CdS/Mn²⁺ / A. Ageeth, R. van Beek, J. Ferwerda, A. Meijerink // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2003. – № 64. – P. 247–252.
7. Буланый, М. Ф. О природе марганцевых центров свечения в монокристаллах сульфида цинка / М. Ф. Буланый, Б. А. Полежаев, Т. А. Прокофьев // Физика и техника полупроводников, 1998. – Т. 32. – № 6. – С. 673–675.
8. Sodium-alginate biopolymer as a template for the synthesis of nontoxic red emitting Mn²⁺-doped CdSnanoparticles / M. Kuzmanovic [et al.] // RSC Advances. – 2017. – V. 7. – P. 53422–53432.
9. Photoluminescence of highly doped Cd_{1-x}Mn_xS nanocrystals / M. Romcevic [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – № 497. – P. 46–51.
10. Synthesis and Absorption and Luminescence Spectra of Poly (methyl methacrylate):Cd(Mn,Pb)S Composites / V. P. Smagin., A.A. Isaeva, N. S. Eremina, A. A. Biryukov // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2015. – V. 88. – № 6. – P. 1020–1025.
11. Особенности экситонных спектров монокристаллов CdS(O) / Н. К. Морозова, Н. Д. Данилевич, В. И. Олешко, С. С. Вильчинская // Известия вузов. Электроника. – 2012. – Т. 93. – № 1. – С. 14–20.
12. Три типа центров самоактивированного свечения CdS(O) / Н. К. Морозова, Н. Д. Данилевич, В. И. Олешко, С. С. Вильчинская // Известия вузов. Электроника. – 2012. – Т. 95. – № 3. – С. 3–10.

Исаева Анастасия Александровна – аспирант кафедры физической и неорганической химии, ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет», 656049, г. Барнаул, пр. Красноармейский, 90, тел (3852) 36-70-47, e-mail anastasya_isaeva_1993@mail.ru

Смагин Владимир Петрович – д.х.н., профессор кафедры техносферной безопасности и аналитической химии, ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет», 656049, г. Барнаул, пр. Красноармейский, 90, тел (3852) 36-70-47, e-mail smaginV@yandex.ru