

УДК 546.47.222.1,546.661,535.372,544.174.2

Спектрально-люминесцентные характеристики наночастиц сульфида цинка, допированных Eu^{2+}

А. В. Селищев, В. В. Павлищук

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: alvs001@mail.ru

Предложен метод получения наночастиц сульфида цинка со средним размером $6,0 \pm 1,0$ нм, допированных ионами Eu^{2+} (мольное соотношение $\text{Eu} : \text{Zn} \approx 0,01 \div 0,19$ %), заключающийся в совместном разложении диэтилдитиокарбаматных комплексов цинка(II) и европия(III) в высококипящих растворителях. Установлено, что положение полосы эмиссии при 645 нм полученных наночастиц $\text{ZnS} : \text{Eu}^{2+}$ практически не зависит от содержания европия, причем интенсивность люминесценции максимальна при содержании допанта 0,05 %. Показано, что наблюдаемая полоса эмиссии наночастицами $\text{ZnS} : \text{Eu}^{2+}$ обусловлена излучательными центрами Eu^{2+} , локализованными на поверхности наночастиц.

Ключевые слова: сульфид цинка, допирование, европий, люминесценция, поверхность, мономолекулярные предшественники.

Одним из способов придания широкозонным полупроводникам и диэлектрикам способности люминесцировать, а также улучшения их собственных люминесцентных характеристик является допирование таких объектов ионами $3d$ - и $4f$ -металлов [1]. Подобные массивные и пленочные материалы на основе оксидов, сульфидов, силикатов, фосфатов, ванадатов и прочих классов соединений уже находят применение в люминесцентных экранах, осветительных приборах, оптических сенсорах, лазерах [2]. В то же время в связи с необходимостью миниатюризации устройств оптоэлектроники и разработки медицинских сенсоров для работы на клеточном уровне на сегодняшний день актуальным является создание наноразмерных люминесцентных объектов — наночастиц, наностержней, нанопластин и т. п., допированных ионами $3d$ - и $4f$ -металлов, а также изучение их спектральных характеристик [3].

В этой связи в качестве объекта для допирования значительный интерес представляют наночастицы сульфида цинка, которые удовлетворяют основным требованиям, предъявляемым к основам кристаллофосфоров: оптическая прозрачность в видимой части спектра и высокая химическая стабильность [4]. В то же время индивидуальный сульфид цинка обладает малоинтенсивной люминесценцией в коротковолновой части видимого спектра, обусловленной рекомбинацией с участием дефектов, и для улуч-

шения люминесцентных характеристик нуждается в активации ионами, с одной стороны, обладающими собственными излучательными переходами, а с другой — способными встраиваться в его кристаллическую решетку [1, 2]. Так, допирование наночастиц ZnS ионами $3d$ -металлов Cu^{2+} и Mn^{2+} с близкими к Zn^{2+} ионными радиусами, координационными числами и формальными зарядами приводит к появлению яркой «зеленой» и «оранжевой» люминесценции соответственно. Эмиссия в таких люминофорах происходит за счет $d-d$ -переходов в ионах допантов, запрет на которые частично снимается благодаря расщеплению соответствующих термов кристаллическим полем, чему способствует инкорпорирование этих ионов в решетку ZnS [4, 5]. В случае допирования ZnS ионами Ln^{3+} , радиусы которых существенно превышают радиус Zn^{2+} и для которых характерны более высокие координационные числа, без введения кодопантов обычно наблюдается только малоинтенсивная люминесценция [5], что объясняется как трудностями встраивания ионов Ln^{3+} в решетку ZnS , так и малыми коэффициентами экстинкции соответствующих запрещенных $f-f$ -переходов для ионов Ln^{3+} . Эту проблему можно частично решить, используя ионы Eu^{2+} , обладающие интенсивными разрешенными $4f-5d$ -переходами. Ионы Eu^{2+} хоть и отличаются от Zn^{2+} ионными радиусами ($r_{\text{Zn}^{2+}} = 0,74 \text{ \AA}$, $r_{\text{Eu}^{2+}} = 1,09 \text{ \AA}$ [6]), однако

имеют такой же формальный заряд $2+$, что, по-видимому, облегчает их внедрение в решетку ZnS и согласно [7—12] придает способность наночастицам ZnS, допированным Eu^{2+} ($\text{ZnS}:\text{Eu}^{2+}$), эмитировать свет в видимом диапазоне.

Ранее показано, что для наночастиц $\text{ZnS}:\text{Eu}^{2+}$ размером 4,2 и 3,2 нм наблюдалась люминесценция с максимумами при 670 и 580 нм соответственно, что по аналогии с эмиссией массивного $\text{ZnS}:\text{Eu}^{2+}$ ($\lambda_{\text{max}} = 695$ нм [7]) объяснялось рекомбинацией связанных с Eu^{2+} экситонов [8]. Наночастицы $\text{ZnS}:\text{Eu}^{2+}$ диаметром 2,6 нм характеризовались эмиссией света с максимумом при 520 нм, которая, по мнению авторов [9], вызывалась электронным переходом $4f-5d$ в ионе Eu^{2+} , возможным вследствие расширения запрещенной зоны наночастиц ZnS в условиях пространственного ограничения экситона. В то же время эмиссия света в аналогичном диапазоне ($\lambda_{\text{max}} = 520$ нм) наблюдалась и для нанонитей $\text{ZnS}:\text{Eu}^{2+}$, не испытывающих влияния квантово-размерного эффекта [10]. Также сообщалось об излучении света сравнительно крупными наночастицами $\text{ZnS}:\text{Eu}^{2+}$ размером 28 и 50 нм с максимумами эмиссии при 480 и 475 нм соответственно [11, 12]. Таким образом, имеющиеся данные о спектральном диапазоне люминесценции наноструктур $\text{ZnS}:\text{Eu}^{2+}$ носят противоречивый характер, и очевидно, что положение полосы люминесценции наноразмерного ZnS, допированного ионами Eu^{2+} , помимо размеров наночастиц, определяется также и другими факторами.

На наш взгляд, одной из возможных причин расхождений в люминесцентных характеристиках $\text{ZnS}:\text{Eu}^{2+}$, приведенных в литературе, может быть присутствие в наночастицах $\text{ZnS}:\text{Eu}^{2+}$ примесей галогенсодержащих или кислородсодержащих кодопантов, которые за счет большого сродства к жестким ионам лантаноидов координируются к Eu^{2+} и оказывают значительное влияние на положение полосы эмиссии. Другая возможная причина изменения спектрального диапазона эмиссии может состоять в локализации ионов Eu^{2+} в объеме или на поверхности наноструктур, что может быть существенным фактором вследствие большой доли поверхностных атомов у нанобъектов. По всей видимости, природа ближайшего окружения ионов Eu^{2+} определяется условиями, в которых синтезированы наночастицы $\text{ZnS}:\text{Eu}^{2+}$. Ранее показано, что получение индивидуальных наночастиц сульфида европия(II) EuS и сульфида цинка ZnS, в которых соответствующие катионы находятся в окружении сульфид-ионов, может быть достигнуто, в частности, термическим разложением мономолекулярных предшественников [13, 14]. Весьма вероятно, что совместное разложение смеси мономолекулярных серосодержащих предше-

ственников обоих металлов, каковыми являются дитиокарбаматы, может приводить к внедрению ионов Eu^{2+} в решетку ZnS в ближайшем окружении сульфид-ионов без примесей кодопантов хлорид-, нитрат- и прочих анионов. Метод разложения мономолекулярных предшественников также позволяет синтезировать структуры типа ядро — оболочка [15], и можно предполагать, что последовательное разложение комплексов цинка(II) и европия(III) приведет к формированию наночастиц сульфида цинка с ионами Eu^{2+} , иммобилизованными на их поверхности. Последующее создание на таких наночастицах оболочки из сульфида цинка может позволить изучить возможность участия поверхностных ионов Eu^{2+} в процессах люминесценции. Целью настоящей работы являлось получение наночастиц ZnS, допированных Eu^{2+} , разложением мономолекулярных дитиокарбаматных комплексов цинка(II) и европия(III) и изучение влияния локализации европия в объеме и на поверхности наночастиц ZnS, допированных Eu^{2+} , на их спектральные характеристики.

Экспериментальная часть

Коммерчески доступные реагенты $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ использованы без дополнительной очистки. Высококипящие растворители олеиламин (ОА), октадецен-1 (ODE) перед использованием были дегазированы, обезвожены под вакуумом при температуре 90—100 °С и помещены в атмосферу аргона. Диэтиламмонийтетраakis (N,N-диэтилдитиокарбамат) европия(III) ($\text{NH}_2\text{Et}_2[\text{Eu}(\text{Ddtc})_4]$) и натрий диэтилдитиокарбамат синтезированы согласно методикам [13, 16].

Бис(N,N-диэтилдитиокарбамат) цинка(II) ($\text{Zn}(\text{Ddtc})_2$) получен осаждением из водных растворов нитрата цинка и диэтилдитиокарбамата натрия, перекристаллизован из хлороформа и высушен до постоянной массы в вакууме над P_2O_5 . Найдено (%): С 33,20; Н 5,56; N 8,06. Рассчитано для $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{S}_4\text{Zn}$ (%): С 34,09; Н 5,68; N 7,95.

Синтез наночастиц $\text{ZnS}:\text{Eu}^{2+}$ совместным разложением комплексов. 400 мг (1,11 ммоль) $\text{Zn}(\text{Ddtc})_2$ растворяли в смеси 10 мл (29,4 ммоль) ОА и 14 мл (70 ммоль) ODE. Полученный раствор дегазировали при интенсивном перемешивании под вакуумом при температуре 60—70 °С, после чего продували аргоном. К полученному прозрачному раствору с целью варьирования содержания Eu^{2+} в наночастицах сульфида цинка добавляли необходимое количество 0,02 М раствора $\text{NH}_2\text{Et}_2[\text{Eu}(\text{Ddtc})_4]$ в ОА под аргоном и перемешивали в течение 30 мин. Совместное разложение исходных реагентов проводили постепенным нагреванием реакционной среды до 240 °С с последующим выдерживанием ее в

течение 1 ч при данной температуре. Избыток высококипящих растворителей удаляли диспергированием наночастиц в хлороформе с последующим их осаждением метанолом и отделением центрифугированием. Процедуру очистки повторяли трижды, после чего конечный продукт высушивали на воздухе при комнатной температуре.

Синтез наночастиц $ZnS@Eu^{2+}$ последовательным разложением комплексов. В реакционный сосуд помещали 400 мг (1,11 ммоль) $Zn(Ddtc)_2$, 10 мл (29,4 ммоль) ОА и 14 мл (70 ммоль) ОДЕ. Смесь дегазировали под вакуумом при нагревании, заполняли аргоном, нагревали до 240 °С и выдерживали в течение 1 ч, как описано выше. Далее при той же температуре в реакционную смесь по каплям вводили 0,28 мл (0,0056 ммоль) 0,02 М раствора $NH_2Et_2[Eu(Ddtc)_4]$ в ОА и выдерживали в течение еще 1 ч. Очистку продукта проводили троекратным диспергированием в хлороформе и осаждением метанолом.

Синтез наночастиц $ZnS@Eu^{2+}@ZnS$ с формированием оболочки из ZnS. Сначала в соответствии с предыдущей методикой последовательным разложением комплексов $Zn(Ddtc)_2$ и $NH_2Et_2[Eu(Ddtc)_4]$ получали свежую дисперсию образца $ZnS@Eu^{2+}$ в ОА/ОДЕ. Далее, не выделяя осадка и не прекращая поддерживать температуру 240 °С, в реакционную смесь для формирования оболочки из ZnS по каплям в течение 15 мин вводили раствор 400 мг $Zn(Ddtc)_2$ в 3 мл ОА, после чего выдерживали при температуре 240 °С в течение 45 мин. Очистку продукта проводили, как описано выше.

Порошковые дифрактограммы измерены на дифрактометре «Bruker D8 Advance» (излучение CuK_{α} , $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Инструментальное уширение прибора определяли с использованием кристаллического кремния в качестве стандарта. Микрофотографии получали на трансмиссионном электронном микроскопе ПЭМ-125К «SELMi» при ускоряющем напряжении 100 кВ. Средние размеры наночастиц определяли статистической обработкой размеров более 200 отдельных объектов. Электронные спектры дисперсий и растворов записывали на спектрофотометре «Specord 200», а спектры диффузного отражения сухих порошков — на спектрофотометре «Specord M-40» («Carl Zeiss», Йена). Спектры люминесценции измеряли на спектрометре LS 55 «Perkin Elmer» при комнатной температуре и приводили к одинаковому поглощению на длине волны возбуждающего излучения $\lambda = 335 \text{ нм}$. Содержание углерода, азота и водорода определяли на CHN-анализаторе «Carlo Erba 1106». Мольное отношение Zn/Eu определяли при помощи рентгенофлуоресцентного анализатора CEP-01 «ElvaX» с W-анодом. Спектры ЭПР записывали на спектро-

метре CMS 8400 «ADANI» в X-диапазоне. Размеры наночастиц ZnS в дисперсиях установлены методом динамического рассеяния света (ДРС) на анализаторе «ZetaSizer Nano-S» (ZEN 1600) «Malvern» с использованием значения индекса рефракции 2,35 [14].

Результаты и обсуждение

Фазовый состав полученных наночастиц установлен методами рентгенофазового (РФА) и электронографического (ЭГ) анализа (рис. 1, *a—d*). Все рефлексы, наблюдаемые на рентгенограммах и электронограммах полученных образцов, характерны для ZnS модификации сфалерита. Параметр ячейки *a*, рассчитанный по данным РФА и электронографии, составил соответственно $5,42 \pm 0,02$ и $5,39 \pm 0,05 \text{ \AA}$, что в пределах погрешности методов отвечает параметру ячейки *a*, характерному для массивного кубического ZnS, $5,41 \text{ \AA}$ [14]. На электронограммах полученных образцов наблюдали сплошные кольцевые рефлексы, что свидетельствует в пользу образования наночастиц малого размера. Наличие европия в полученных образцах было подтверждено данными рентгенофлуоресцентной спектроскопии. При этом содержание европия в полученном ZnS : Eu^{2+} оказалось существенно меньше введенного в реакционную смесь (таблица), что может быть связано с указанными выше трудностями внедрения Eu^{2+} в кристаллическую решетку ZnS вследствие различий в ионных радиусах Zn^{2+} и Eu^{2+} , а также различных координационных чисел, характерных для этих ионов. Присутствие в образцах европия(II) подтверждено также наличием в спектрах ЭПР (рис. 1, *e*) сигнала с *g*-фактором $2,000 \pm 0,001$ и сверхтонкой структурой, которая может отвечать расщеплению на ядрах Eu^{2+} (ядерный спин $I = 5/2$) [12], притом что Eu^{3+} методом спектроскопии ЭПР в условиях проведения эксперимента не детектируется за счет нулевого результирующего спинового магнитного момента основного состояния 7F_0 конфигурации $4f^6$ [17]. Как следует из данных ПЭМ (рис. 1, *a—z*), форма полученных наночастиц близка к сферической. Средние размеры наночастиц, установленные методами ПЭМ, динамического рассеяния света и по данным рентгеновской дифракции с использованием формулы Шеррера оказались в пределах погрешностей методов измерений примерно одинаковыми для образцов ZnS : Eu^{2+} с различным содержанием допанта (таблица). Таким образом, предложенный в настоящей работе метод позволяет получать наночастицы ZnS : Eu^{2+} со средними размерами $6,0 \pm 1,0 \text{ нм}$, которые отличаются между собой содержанием европия(II).

Для контроля образования наночастиц ZnS : Eu^{2+} из реакционной смеси, содержащей исходные ком-

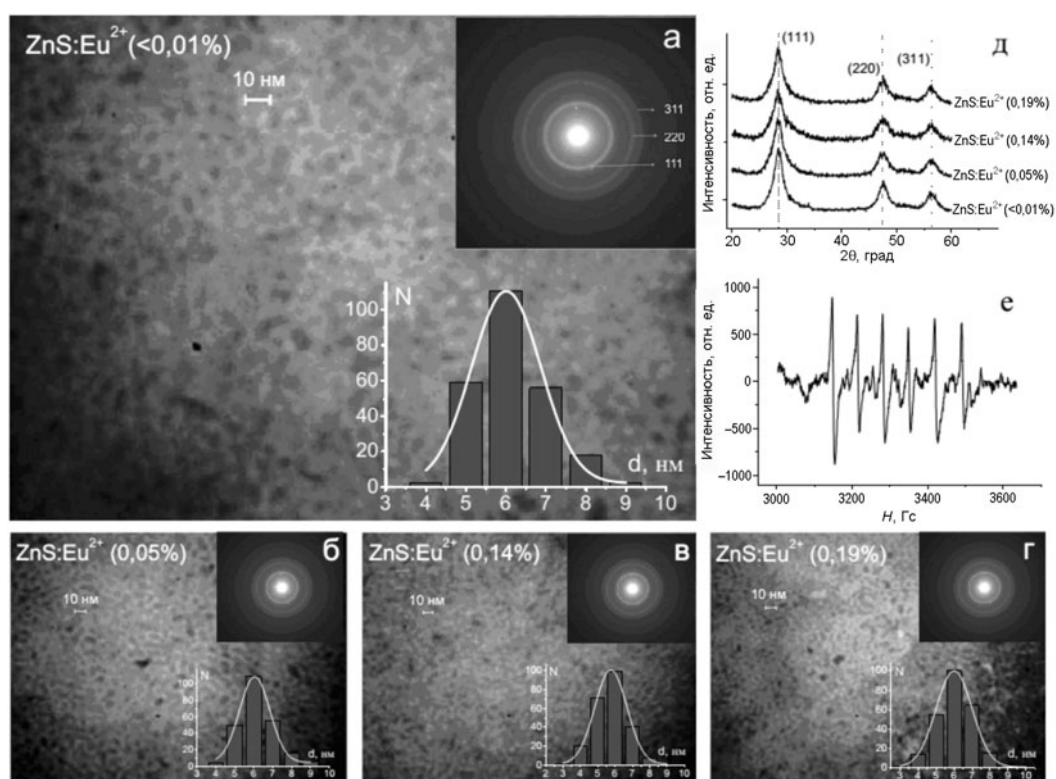


Рис. 1. Микрофотографии (а—е) (вставки сверху — электронограммы, вставки снизу — распределение частиц по размерам) и рентгенограммы (д) наночастиц $\text{ZnS} : \text{Eu}^{2+}$ с различным содержанием европия, а также спектр ЭПР наночастиц $\text{ZnS} : \text{Eu}^{2+}$ (0,14 %) (е).

Характеристики наночастиц ZnS , $\text{ZnS} : \text{Eu}^{2+}$

Наночастицы	Мольное соотношение $\text{Eu} : \text{Zn}$, %		Средний размер частиц d , нм		
	введенное в реакционную смесь	экспериментально установленное	ПЭМ	ДРС	РФА
$\text{ZnS} : \text{Eu}^{2+}$	2,5	$0,19 \pm 0,01$	$6,0 \pm 1,0$	$7,6 \pm 2,4$	$4,6 \pm 1,0$
$\text{ZnS} : \text{Eu}^{2+}$	1,0	$0,14 \pm 0,01$	$5,8 \pm 0,9$	$7,9 \pm 2,0$	$4,2 \pm 1,0$
$\text{ZnS} : \text{Eu}^{2+}$	0,5	$0,05 \pm 0,01$	$6,0 \pm 0,8$	$7,9 \pm 1,8$	$4,2 \pm 1,0$
$\text{ZnS} : \text{Eu}^{2+}$	0,1	<0,01	$6,0 \pm 0,9$	$7,0 \pm 2,1$	$4,6 \pm 1,0$
ZnS	0	0	$6,2 \pm 1,3$	$7,0 \pm 1,9$	—
$\text{ZnS}@\text{Eu}^{2+}$	0,5	$0,04 \pm 0,01$	$6,2 \pm 1,1$	$7,4 \pm 1,6$	$4,5 \pm 1,0$
$\text{ZnS}@\text{Eu}^{2+}@\text{ZnS}$	0,25	$0,02 \pm 0,01$	$7,7 \pm 1,0$	$9,7 \pm 1,9$	$5,8 \pm 1,0$

плексы цинка(II) и европия(III) в среде олеиламина и октадецена-1, при определенных температурах через фиксированные промежутки времени отбирали аликвоты, для которых после разбавления хлороформом измеряли электронные спектры и определяли размеры наночастиц методом динамического рассеяния света. Начиная с температуры 150°C , в электронных спектрах наблюдали исчезновение полос поглощения исходного дитиокарбамата цинка

с максимумами при 260 и 280 нм, которые относятся к внутрилигандным $\pi-\pi^*$ -переходам [16] (рис. 2, а), что свидетельствует о разложении комплекса. При этом появлялась новая полоса с краем поглощения ~ 316 нм, относящаяся, по всей видимости, к поглощению света наночастицами полупроводника ZnS [14]. Однако указанной температуры 150°C недостаточно для образования сульфида европия(II) из $\text{NH}_2\text{Et}_2[\text{Eu}(\text{Ddtc})_4]$ [15, 18]. Дальнейшее нагревание

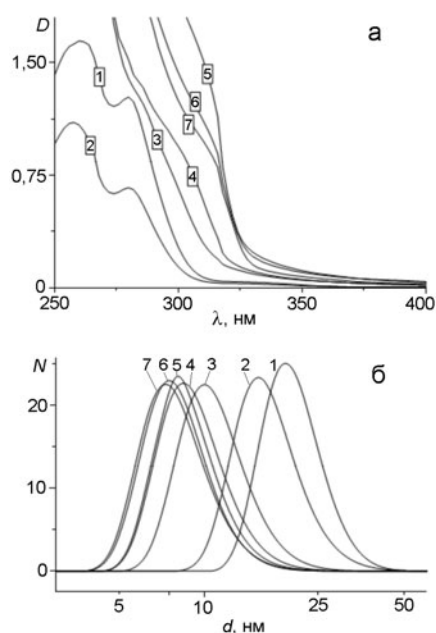


Рис. 2. Динамика изменения электронных спектров (а) и размеров наночастиц по данным ДРС (б) в процессе формирования и роста наночастиц ZnS : Eu²⁺ (0,14 %): 1 — 50 °С; 2 — 100 °С; 3 — 150 °С; 4 — 200 °С; 5 — 240 °С; 6 — 240 °С, 5 мин; 7 — 240 °С, 60 мин.

реакционной среды до температуры 240 °С, при которой в условиях проведения реакции уже становится возможным восстановление Eu³⁺ до Eu²⁺, сопровождалось батохромным сдвигом края полосы поглощения ZnS, что может свидетельствовать о росте размеров наночастиц. Выдерживание реакционной смеси при температуре 240 °С в течение 1 ч не приводило к существенному изменению положения края полосы поглощения ZnS ($\lambda \approx 330$ нм). Отсутствие в электронных спектрах, записанных для аликвот, полосы, отвечающей поглощению ионов Eu²⁺, может быть следствием ее слабой интенсивности за счет малого содержания Eu²⁺ в образцах (таблица). Интересно отметить, что динамика изменения электронных спектров в точности соответствует изменениям размеров частиц в дисперсиях. Согласно данным ДРС (рис. 2, б) исходный комплекс Zn(Ddte)₂ в смеси ОА и ОДЕ существует в виде агрегатов со средними размерами 20—25 нм. При нагревании в интервале температур 150—240 °С средние размеры, по всей видимости, смеси агрегатов и неагрегированных наночастиц в дисперсии резко уменьшались (рис. 2, б), а через 5 мин после нагревания до температуры 240 °С уже практически не изменялись, что можно интерпретировать как окончание реакции разложения комплекса и формирование наночастиц ZnS : Eu²⁺ итоговых размеров (таблица). Таким образом, при

достижении температуры реакционной смеси 240 °С наночастицы ZnS уже практически завершают свой рост, а образование ионов Eu²⁺ только начинается, из чего можно сделать предположение, что ионы Eu²⁺ в полученных образцах ZnS : Eu²⁺ локализуются не в объеме наночастиц ZnS, а вблизи их поверхности.

В электронных спектрах наночастиц ZnS : Eu²⁺ итоговых размеров, записанных для дисперсий в хлороформе, для всех полученных образцов наблюдалась полоса с краем поглощения ~ 330 нм (рис. 3, а), отвечающая поглощению света полупроводником ZnS. Величина E_g , рассчитанная по методу Тауца в координатах $(Dh\nu)^{1/n}$ от $h\nu$ с показателем степени $n = 1/2$ для прямых разрешенных переходов составила $3,85 \pm 0,01$ эВ. Полученное значение ширины запрещенной зоны полупроводника несколько превышает величину $E_g \approx 3,6$ эВ для массивного ZnS модификации сфалерита [5, 14, 19], что может быть следствием проявления квантово-размерного эффекта в режиме слабого пространственного ограничения экситона [20]. Полоса, отвечающая поглощению ионами Eu²⁺, для разбавленных дисперсий наночастиц ZnS : Eu²⁺ не детектировалась (рис. 3, а), по-видимому, как описано выше, вследствие малого содержания европия в образцах. В то же время в электронных спектрах, записанных для концентрированных дисперсий наночастиц ZnS : Eu²⁺, в диапазоне 400—700 нм на фоне существенного рассеяния света наблюдалось плечо, которое по аналогии с поглощением EuS ($\lambda_{\max} \approx 505$ нм [18]) может быть отнесено к поглощению, связанному с ионами Eu²⁺ (рис. 3, а).

В спектрах люминесценции наночастиц ZnS : Eu²⁺, измеренных для сухих порошков при комнатной температуре, наблюдали широкую полосу эмиссии с максимумом 645 нм (рис. 3, б), интенсивность которой зависела от концентрации Eu²⁺. В спектре возбуждения люминесценции проявлялась полоса с $\lambda_{\max} \approx 335$ нм, отвечающая в электронных спектрах краю полосы поглощения ZnS (рис. 3, а, б), что может свидетельствовать о непрямом механизме возбуждения люминесценции путем переноса энергии, поглощаемой наночастицами полупроводника ZnS, на излучательные уровни композита ZnS : Eu²⁺. Незначительное смещение максимума полосы возбуждения относительно края полосы поглощения ZnS является типичным при переносе энергии с основы кристаллофосфора на излучательные примесные центры [5]. Природа возникновения полосы эмиссии, наблюдаемой для наночастиц ZnS : Eu²⁺, по аналогии с отнесением полос эмиссии Eu²⁺ в сульфидных матрицах CaS и SrS [15] может быть связана с внутриионным электронным переходом Eu²⁺ из возбужденного состояния $4f^6 5d^1$ в основное $4f^7$ ($^8S_{7/2}$). Дополнительным аргументом в

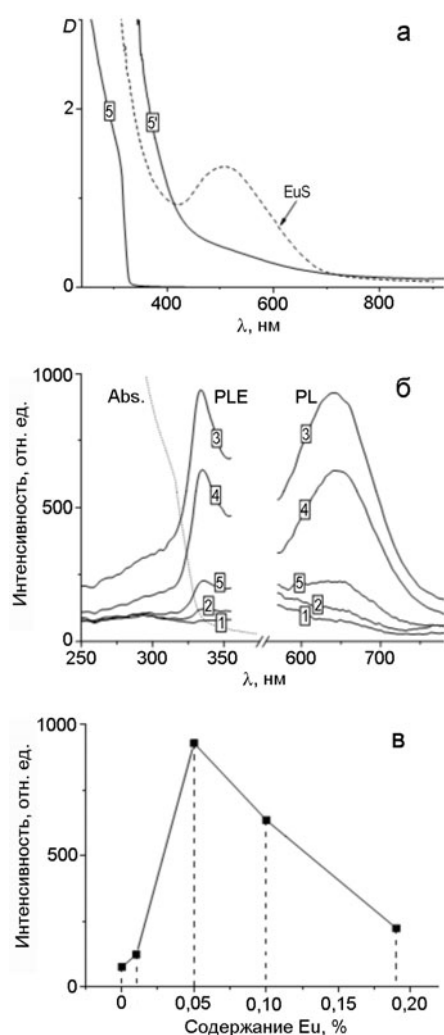


Рис. 3. *а* — Электронные спектры поглощения в хлороформе наночастиц ZnS : Eu²⁺ (0,19 %) в разбавленной (5) и концентрированной (5') дисперсиях (электронный спектр наночастиц EuS перепечатан из работы [18]); *б* — спектры фотолуминесценции (PL), возбуждения фотолуминесценции (PLE) наночастиц ZnS (1) и ZnS : Eu²⁺ с содержанием европия <0,01 % (2), 0,05 % (3), 0,14 % (4), 0,19 % (5) и электронный спектр поглощения (abs.) наночастиц ZnS : Eu²⁺ (0,14 %); *в* — зависимость интенсивности люминесценции наночастиц ZnS : Eu²⁺ от содержания европия.

пользу высказанного предположения может служить близость спектральных диапазонов, в которых наблюдается данная полоса эмиссии ($\lambda_{\max} \approx 660$ нм для CaS : Eu²⁺ и $\lambda_{\max} \approx 610$ нм для SrS : Eu²⁺). Отсутствие в спектрах возбуждения люминесценции полосы, отвечающей $4f^7-4f^65d^1$ -переходу Eu²⁺, так же, как и ее отсутствие в спектрах поглощения, может быть следствием малого ~0,01—0,19 % содержания Eu²⁺ в образцах. Альтернативное объяснение природы возникновения люминесценции ZnS, допированного Eu²⁺, [7, 21] предполагает вырождение

$5d$ -орбиталей Eu²⁺ в зоне проводимости ZnS, при этом эмиссия света вызывается рекомбинацией экситонов, связанных с Eu²⁺. Дырки таких экситонов полагаются локализованными на $4f^6$ -орбиталях ионов Eu³⁺, образующихся в результате прохождения процессов ионизации $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+} + e$, а релаксирующие электроны занимают подуровни, расположенные несколько ниже дна зоны проводимости полупроводника ZnS. Таким образом, основным состоянием наблюдаемого для ZnS : Eu²⁺ излучательного перехода, по всей видимости, являются локализованные уровни конфигурации $4f^6$ европия. В то же время достоверное выяснение природы возбужденного состояния обсуждаемого излучательного перехода вследствие близости $5d$ -орбиталей Eu²⁺ к зоне проводимости ZnS на основании имеющихся данных не представляется возможным и может быть предметом дальнейших исследований.

Для выяснения возможной связи интенсивности наблюдаемой эмиссии с концентрацией европия была получена серия образцов с различным содержанием европия по отношению к цинку (см. таблицу). Для образца ZnS, не содержащего европия, люминесценции в исследуемом диапазоне не наблюдалось, а для образцов, содержащих европий, проявлялась постоянная полоса эмиссии с максимумом 645 нм. Зависимость интенсивности люминесценции от концентрации европия проходила через максимум (рис. 3, в), что свидетельствует о концентрационном гашении люминесценции. Интересно отметить, что наблюдаемый эффект позволяет объяснить отсутствие люминесценции, связанной с Eu²⁺, для наночастиц индивидуального сульфида европия EuS концентрационным гашением эмиссии света ионами Eu²⁺.

С целью изучения влияния местоположения ионов Eu²⁺ на спектральные характеристики наночастиц ZnS, допированных Eu²⁺, путем последовательного разложения исходных комплексов получены образцы ZnS@Eu²⁺ и ZnS@Eu²⁺@ZnS, в которых европий предполагался иммобилизованным на поверхности и инкорпорированным в объем наночастиц ZnS соответственно. При получении образца ZnS@Eu²⁺ сначала были синтезированы наночастицы индивидуального ZnS, после чего в их дисперсию в высококипящих растворителях был введен и термически разложен комплекс $\text{NH}_2\text{Et}_2[\text{Eu}(\text{Dtc})_4]$. Наличие европия в образце подтвердили данные рентгенофлуоресцентного анализа, и поскольку размеры наночастиц ZnS@Eu²⁺ относительно размеров наночастиц индивидуального ZnS не изменились (таблица), это может свидетельствовать об иммобилизации ионов Eu²⁺ на поверхности наночастиц. При получении образца ZnS@Eu²⁺@ZnS вокруг наночастиц ZnS@Eu²⁺ была сформирована оболочка сульфида

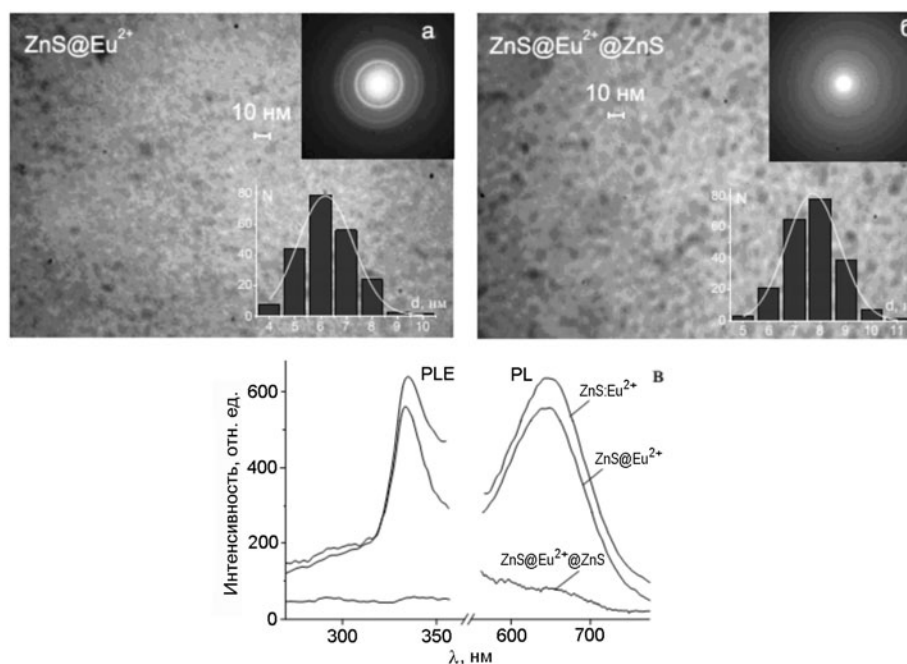


Рис. 4. Микрофотографии (а, б) наночастиц ZnS@Eu^{2+} и $\text{ZnS@Eu}^{2+}@ZnS$ (вставки сверху — электронограммы, вставки снизу — распределение частиц по размерам), а также спектры фотолюминесценции (PL) и возбуждения фотолюминесценции (PLE) (в) наночастиц ZnS@Eu^{2+} и $\text{ZnS@Eu}^{2+}@ZnS$ в сравнении с аналогичными спектрами наночастиц $\text{ZnS} : \text{Eu}^{2+}$ (0,05 %).

цинка разложением еще одной порции комплекса Zn(Dtc)_2 . Формирование оболочки подтверждается увеличением средних размеров наночастиц с $6,2 \pm 1,1$ нм для образца ZnS@Eu^{2+} до $7,7 \pm 1,0$ нм для образца $\text{ZnS@Eu}^{2+}@ZnS$ (рис. 4, а, б). Согласно данным рентгенофлуоресцентного анализа молярное соотношение Eu/Zn в образце $\text{ZnS@Eu}^{2+}@ZnS$ уменьшилось обратно пропорционально общему количеству цинка, затраченному на формирование ядра и оболочки ZnS . Это соответствует количественному в пределах погрешности метода определения переходу европия из ZnS@Eu^{2+} в $\text{ZnS@Eu}^{2+}@ZnS$ и свидетельствует о локализации Eu^{2+} в объеме наночастиц $\text{ZnS@Eu}^{2+}@ZnS$ (таблица). В спектре люминесценции, записанном для сухого порошка ZnS@Eu^{2+} , наблюдалась полоса при 645 нм, по интенсивности сопоставимая с аналогом $\text{ZnS} : \text{Eu}^{2+}$ (рис. 4, в), из чего можно заключить, что люминесценция как $\text{ZnS} : \text{Eu}^{2+}$, так и ZnS@Eu^{2+} обусловлена в первую очередь поверхностными излучательными центрами, связанными с Eu^{2+} . При этом в спектре люминесценции, записанном для сухого порошка $\text{ZnS@Eu}^{2+}@ZnS$, аналогичная полоса эмиссии практически исчезла, что подтверждает происхождение люминесценции за счет поверхностных центров. Можно предполагать, что нахождение Eu^{2+} в объеме сульфида цинка в окружении сульфид-ионов по аналогии с массивным $\text{ZnS} : \text{Eu}^{2+}$ приводит к вырождению уровней эмиссии в зоне

проводимости ZnS [7]. При этом значительное понижение интенсивности полосы эмиссии для наночастиц $\text{ZnS@Eu}^{2+}@ZnS$ не противоречит данным о люминесценции массивного $\text{ZnS} : \text{Eu}^{2+}$, поскольку интенсивность последнего при комнатной температуре также была незначительной [7].

Таким образом, в настоящей работе показано, что совместное разложение комплексов диэтилдитиокарбаматов цинка(II) и европия(III) приводит к образованию наночастиц ZnS , допированных Eu^{2+} , со средними размерами $6,0 \pm 1,0$ нм. Установлено, что зависимость интенсивности люминесценции наночастиц $\text{ZnS} : \text{Eu}^{2+}$ при 645 нм от содержания европия проходит через максимум, и наблюдаемая полоса эмиссии обусловлена наличием Eu^{2+} в полученных образцах. Путем иммобилизации европия на поверхности ZnS и формированием вокруг такого композита оболочки из ZnS показано, что наблюдаемая полоса эмиссии наночастиц ZnS , допированных Eu^{2+} , обусловлена излучательными центрами, локализованными на поверхности наночастиц.

Литература

1. Zhang Y., Hao J. // J. Mater. Chem. C. — 2013. — 1, N 36. — P. 5607—5618.
2. Blasse G., Grabmaier B. C. // Luminescent materials. — Berlin, Heidelberg : Springer Verlag, 1994.
3. Sheng S., Wang Q. // Chem. Mater. — 2013. — 25, N 8. — P. 1166—1178.

4. *Wide-gap luminescent materials: Theory and applications* / Ed. S. R. Rotman. — New York : Springer Science + Business Media, 1997.
5. *Hu H., Zhang W.* // *Opt. Mater.* — 2006. — **28**, N 5. — P. 536—550.
6. *Shanker V., Chander H.* // *Handbook of electroluminescent materials.* — Bristol : IOP Publishing, 2004. — Ch. 5. — P. 193—216.
7. *Swiatek K., Godlewski M., Hommel D.* // *Phys. Rev. B.* — 1990. — **42**, N 6. — P. 3628—3633.
8. *Chen W., Malm J. O., Zwiller V. et al.* // *J. Appl. Phys.* — 2001. — **89**, N 5. — P. 2671—2675.
9. *Chen W., Malm J.-O., Zwiller V. et al.* // *Phys. Rev. B.* — 2000. — **61**, N 16. — P. 11021—11024.
10. *Cheng B., Wang Z.* // *Adv. Funct. Mater.* — 2005. — **15**, N 11. — P. 1883—1890.
11. *Sharma G., Han S.-D., Khatkar S. P. et al.* // *ECS Trans.* — 2006. doi:10.1149/1.2209392.
12. *Hossu M., Schaeffer R. O., Ma L.* // *Opt. Mater.* — 2013. — **35**, N 8. — P. 1513—1519.
13. *Regulacio M. D., Kar S., Zuniga Ed. et al.* // *Chem. Mater.* — 2008. — **20**, N 10. — P. 3368—3376.
14. *Onwudiwe D. C., Strydom C., Oluwafemi O. S., Songca S. P.* // *Mater. Res. Bull.* — 2012. — **47**, N 12. — P. 4445—4451.
15. *Zhao Y., Rabouw F. T., Puffelen van T. et al.* // *J. Amer. Chem. Soc.* — 2014. — **136**, N 47. — P. 16533—16543.
16. *Бырько В. М.* Дитиокарбаматы. — М. : Наука, 1984.
17. *Song H., Yu H., Pan G. et al.* // *Chem. Mater.* — 2008. — **20**, N 14. — P. 4762—4767.
18. *Селищев А. В., Павліщук В. В.* // *Теорет. и эксперим. химия.* — 2014. — **50**, № 1. — С. 39—45. — [Theor. Exp. Chem. — 2014. — **50**, N 1. — P. 39—45 (Engl. Transl.)].
19. *Zinc sulfide (ZnS) property: energy gap, cubic modification* / Eds. O. Madelung, U. Rössler, M. Schulz. — SpringerMaterials — The Landolt-Börnstein Database. Vol. 41B. — Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag, 1999.
20. *Строюк А. Л., Крюков А. И., Кучмий С. Я., Походенко В. Д.* // *Теорет. и эксперим. химия.* — 2005. — **41**, № 2. — С. 67—87. — [Theor. Exp. Chem. — 2005. — **41**, N 2. — P. 67—91 (Engl. Transl.)].
21. *Godlewski M., Swiatek K.* // *Diluted magnetic semiconductors.* — Singapore : World Scientific, 1991. — Ch. 16. — P. 621—642.

Поступила в редакцию 22 октября 2015 г.

Спектрально-люминесцентні характеристики наночастинок сульфїду цинку, допованих Eu^{2+}

О. В. Селищев, В. В. Павліщук

Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: alvs001@mail.ru

Запропоновано метод одержання наночастинок сульфїду цинку з середнім розміром $6,0 \pm 1,0$ нм, що доповані іонами Eu^{2+} (мольне співвідношення $\text{Eu} : \text{Zn} \approx 0,01 \div 0,19\%$), що полягає в сумісному розкладі діетилдитіокарбаматних комплексів цинку(II) та європію(III) у висококиплячих розчинниках. Встановлено, що положення смуги емісії при 645 нм одержаних наночастинок $\text{ZnS} : \text{Eu}^{2+}$ практично не залежить від вмісту європію, причому інтенсивність люмінесценції є максимальною при вмісті допantu 0,05 %. Показано, що спостережувана смуга емісії наночастинок $\text{ZnS} : \text{Eu}^{2+}$ обумовлена випромінювальними центрами Eu^{2+} , локалізованими на поверхні наночастинок.

Ключові слова: сульфід цинку, допування, європій, люмінесценція, поверхня, мономолекулярні попередники.

Spectral and Luminescence Characteristics of Zinc Sulfide Nanoparticles Doped by Eu^{2+}

A. V. Selishchev, V. V. Pavlishchuk

L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine
Prosp. Nauky, 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: alvs001@mail.ru

It is proposed a method of the synthesis of zinc sulfide nanoparticles with average size of 6.0 ± 1.0 nm doped by Eu^{2+} ions (molar ratio $\text{Eu} : \text{Zn} \approx 0.01 \div 0.19\%$) which consists in simultaneous decomposition of zinc(II) and europium(III) diethyldithiocarbamate complexes in high boiling solvents. It is determined that the position of the emission band at 645 nm for obtained $\text{ZnS} : \text{Eu}^{2+}$ nanoparticles is almost independent of the content of europium, and the luminescence intensity has a maximum at dopant content of 0.05%. It was shown that the emission band observed for $\text{ZnS} : \text{Eu}^{2+}$ nanoparticles is caused by Eu^{2+} emission centers localized on the surface of nanoparticles.

Key words: zinc sulfide, doping, europium, luminescence, surface, single-source precursors.