

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ СВИНЦА НА ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ/(Zn,Pb)S/CdS/(Zn,Pb)S

А.А. Исаева, В.П. Смагин

Анастасия Александровна Исаева, Владимир Петрович Смагин*

Кафедра техносферной безопасности и аналитической химии, Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, Барнаул, Российская Федерация, 656049

E-mail: anastasya_isaeva_1993@mail.ru, smaginV@yandex.ru*

*В работе приведены результаты исследования влияния ионов свинца на фотолюминесцентные свойства наноструктур типа «ядро/оболочка/оболочка» на основе сульфидов цинка и кадмия, синтезированных *in situ* в процессе формирования полиакрилатной композиции. Наночастицы ZnS/CdS/ZnS и (Zn,Pb)S/CdS/(Zn,Pb)S получены методом коллоидного синтеза в среде (поли)метилметакрилата. Коллоидные растворы отверждены до стеклообразного состояния радикальной термической полимеризацией метилметакрилата в блоке. Для инициирования полимеризации в растворы введена перекись бензоила в количестве 0,1 % от массы метилметакрилата. Вывод об образовании в полимерной матрице наноразмерных частиц сложного состава сделан из сопоставления спектров люминесценции и возбуждения люминесценции композиций, содержащих частицы ZnS и CdS, и их структуры. В спектрах фотолюминесценции композиции (поли)метилметакрилат/(ZnS/CdS/ZnS) зарегистрированы две сложные полосы, связанные с дефектами кристаллической решетки частиц ZnS (380 – 530 нм) и CdS (530 – 840 нм). Возбуждение фотолюминесценции происходит в результате межзонных переходов электронов в каждом из полупроводниковых слоев, а также при переходах электронов из зоны проводимости на уровни дефектов, расположенные в запрещенной зоне полупроводниковой структуры. В спектре возбуждения люминесценции им соответствуют полосы различной интенсивности в области 300 – 420 нм и 300 – 480 нм. Из перекрытия полос люминесценции ZnS и возбуждения люминесценции CdS сделан вывод о поглощении излучения ядра покрывающим слоем CdS и переносе энергии с уровней дефектов структуры ZnS на уровни дефектов структуры CdS на границе слоя. Легирование слоев сульфида цинка ионами свинца приводит к изменению спектра люминесценции в области 380 – 530 нм и исчезновению полосы люминесценции CdS в диапазоне 530 – 840 нм. Наблюдающиеся изменения связаны с дефектами, которые создают ионы Pb²⁺ в кристаллической решетке внешней оболочки ZnS и экранированием оболочкой (Zn,Pb)S внутренних слоев от проникновения возбуждающего излучения.*

Ключевые слова: ядро/оболочка/оболочка, коллоидный синтез, полимеризация, фотолюминесценция

INFLUENCE OF LEAD IONS ON PHOTOLUMINESCENT PROPERTIES OF POLYMETHYL METACRYLATE/(Zn,Pb)S/CdS/(Zn,Pb)S COMPOSITIONS

A.A. Isaeva, V.P. Smagin

Anastasya A. Isaeva, Vladimir P. Smagin*

Department of Technosphere Safety and Analytical Chemistry, Altai State University, Lenin ave., 61, Barnaul, 656049, Russia

E-mail: anastasya_isaeva_1993@mail.ru, smaginV@yandex.ru*

*The paper presents the results of a study of the effect of lead ions on the photoluminescent properties of core / shell / shell nanostructures based on zinc and cadmium sulfides synthesized *in situ* during the formation of polyacrylate composition. ZnS/CdS/ZnS and (Zn,Pb)S/CdS/(Zn,Pb)S nanoparticles were obtained by colloidal synthesis in a medium of (poly) methyl methacrylate. Col-*

loidal solutions are solidified to a glassy state by radical thermal polymerization of methyl methacrylate in a block. To initiate the polymerization, benzoyl peroxide was introduced into the solutions in an amount of 0.1% by weight of methyl methacrylate. The conclusion on the formation of nanosized particles of complex composition in the polymer matrix is made by comparing the luminescence and luminescence spectra of the compositions containing ZnS and CdS particles and their structure. In the photoluminescence spectra of the (poly) methyl methacrylate/(ZnS/CdS/ZnS) composition, two complex bands associated with crystal lattice defects of ZnS particles (380 - 530 nm) and CdS (530 - 840 nm) were detected. The excitation of photoluminescence occurs as a result of interband transitions of electrons in each of the semiconductor layers, as well as during transitions of electrons from the conduction band to defect levels located in the forbidden band of the semiconductor structure. In the luminescence excitation spectrum, they correspond to bands of various intensities in the range of 300–420 nm and 300–480 nm. From the overlap of the ZnS luminescence bands and the excitation of CdS luminescence, it was concluded that the radiation of the core is absorbed by the CdS coating layer and that energy is transferred from the levels of structural defects of ZnS to the levels of structural defects of CdS at the layer boundary. Doping of zinc sulfide layers with lead ions leads to a change in the luminescence spectrum in the region of 380 - 530 nm and the disappearance of the CdS luminescence band in the range of 530 - 840 nm. The observed changes are associated with defects that create Pb^{2+} ions in the crystal lattice of the ZnS outer shell and the screening of the (Zn,Pb)S shell of the inner layers from the penetration of exciting radiation.

Key words: core/shell/shell, colloidal synthesis, polymerization, photoluminescence

Для цитирования:

Исаева А.А., Смагин В.П. Влияние ионов свинца на фотолюминесцентные свойства композиций полиметилметакрилат/(Zn,Pb)S/CdS/(Zn,Pb)S. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 11. С. 82–87

For citation:

Isaeva A.A., Smagin V.P. Influence of lead ions on photoluminescent properties of polymethyl methacrylate/(Zn,Pb)S/CdS/(Zn,Pb)S compositions. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]. 2020. V. 63. N 11. P. 82–87

ВВЕДЕНИЕ

В течение последних десятилетий наноконпози́ты на основе полимерной матрицы и полупроводниковых нанокристаллов широко изучаются как альтернатива традиционным полимерным материалам [1, 2]. Состав и структура нанокристаллов постоянно изменяются и усложняются: от простых однокомпонентных квантовых точек до сложных многослойных наносистем различной морфологии, что позволяет получать новейшие материалы с уникальными оптическими свойствами [3-7]. В настоящее время пристальное внимание направлено на структуры типа «ядро/оболочка/оболочка» [5, 6]. Обычно они формируются из полупроводников групп II-VI, IV-VI, III-V [8, 9]. Среди них особенно востребованы структуры на основе халькогенидов цинка и кадмия. В качестве легирующей примеси зачастую применяются ионы свинца, которые могут занимать место иона цинка или кадмия в кристаллической решетке и вводить энергетические уровни в запрещенную зону «хозяина», создавая дополнительные полосы эмиссии, тем самым заметно улучшая люминесцентные свойства

чистых наночастиц [10]. Послойное легирование наноструктур «ядро/оболочка/оболочка» и закрепление их в полимерной матрице позволяет получать новые материалы с широким диапазоном абсорбции и эмиссии электромагнитного излучения в видимой и ближней ИК области спектра.

Одним из наиболее удобных методов синтеза оптически прозрачных полимерных композиций является полимеризация коллоидных растворов наноструктур, синтезированных *in situ* в среде мономера [1, 2, 11-13]. Полиметилметакрилат (ПММА) позволяет получать однородные композиции с высоким светопропусканием излучения с длиной волны более 400 нм, использование ПММА делает процесс получения наноконпози́тов простым и экономичным [14].

Исследования, посвященные синтезу и изучению физико-химических характеристик легированных наночастиц «ядро/оболочка/оболочка», полученных *in situ* в процессе формирования полимерной композиции, ограничены. Поэтому целью данной работы является установление влияния ионов свинца на фотолюминесцентные свойства наноструктур типа «ядро/оболочка/оболочка» на

основе сульфидов цинка и кадмия, образующихся *in situ* в процессе формирования полимерной акрилатной композиции.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Получение наноструктур ядро/оболочка/оболочка. Наночастицы ZnS/CdS/ZnS и (Zn,Pb)S/CdS/(Zn,Pb)S получены методом коллоидного синтеза в среде метилметакрилата (ММА) (Merck, «х.ч.»). В качестве прекурсоров использовались трифторацетаты соответствующих металлов и тиаоацетамид (C_2H_5NS , имп.). Трифторацетаты металлов синтезированы самостоятельно взаимодействием соответствующих оксидов с трифторуксусной кислотой (ХЧ) в водной среде, высушены, идентифицированы методом ИК-спектроскопии [12].

Последовательность действий при синтезе многослойных структур была следующей: в пробирку добавляли навески солей металлов (цинка или цинка и свинца) и тиаоацетамид, растворяли в ММА и нагревали на водяной бане при температуре 70 °С в течение 20 мин, затем в эту же пробирку добавляли раствор трифторацетата кадмия и тиаоацетамида и продолжали нагревание при тех же условиях, для синтеза внешней оболочки повторяли первый шаг. Концентрации трифторацетатов кадмия и цинка во всех растворах были равны $3,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, концентрация трифторацетата свинца составляла $5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Объем полимеризуемого раствора составлял 10 мл. В результате синтеза были получены однородные прозрачные опалесцирующие растворы наночастиц ZnS/CdS/ZnS и (Zn,Pb)S/CdS/(Zn,Pb)S.

Синтез полимерных композиций. Растворы ZnS/CdS/ZnS и (Zn,Pb)S/CdS/(Zn,Pb)S в метилметакрилате подвергали дальнейшему нагреванию при температуре 90 °С, инициирование реакции полимеризации проводили при помощи пероксида бензоила. Его концентрация в растворе составляла 0,1 мас.% от ММА. Вязкие растворы переносили в разборные стеклянные кюветы для дальнейшей полимеризации и продолжали нагревание при той же температуре до перехода полимера в стеклообразное состояние. Время полимеризации составляло 24 ч.

Регистрация спектров фотолюминесценции. Спектры люминесценции и возбуждения фотолюминесценции нанокомпозитов были зарегистрированы на спектрофлуориметре Shimadzu RF-5301PC аналогично [12]. Длины волн возбуждающего излучения выбирали, исходя из расположения полос в спектрах фотолюминесценции. Они со-

ставляли 330 и 360 нм. Спектры возбуждения фотолюминесценции регистрировали для излучения в области максимума полос в спектрах фотолюминесценции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фотолюминесценция наноразмерных частиц ZnS и CdS в составе композиций ПММА/ZnS и ПММА/CdS описана в работах [13, 15]. В спектрах фотолюминесценции композиций наблюдаются неструктурированные полосы с максимумами в области 450 нм и 600 нм. Положение полос зависит от условий синтеза, длины волны возбуждающего излучения, наличия легирующих компонентов. Полосы в спектрах возбуждения также широкие, плохо структурированные. Они расположены в интервале длин волн 280-500 нм. В нелегированных частицах люминесценция имеет рекомбинационную природу [16]. В легированных частицах кроме «самоактивированной» рекомбинационной люминесценции полупроводников наблюдается внутрицентровая люминесценция, связанная с переходами по уровням легирующих компонентов [12].

Спектры фотолюминесценции композиции ПММА/(ZnS/CdS/ZnS) для возбуждающего излучения с длинами волн 330 нм и 370 нм представлены на рис. 1. Люминесценция связана с частицами полупроводниковых структур. Неоднородное уширение спектральных полос – характерная черта полупроводниковых нанокристаллов из-за дисперсии частиц по размерам и разнообразия поверхностных состояний [17], также на ширину спектральных полос оказывает влияние аморфное состояние полимерной матрицы. В спектрах наблюдается по две сложные широкие полосы. Коротковолновая полоса связана с фотолюминесценцией ZnS. Она представляет собой сумму как минимум трех компонент. Их максимумы расположены при длинах волн 412, 432, 460 нм. Появление данной полосы в спектре фотолюминесценции объясняется наличием собственных дефектов в кристаллической структуре ZnS. Такими дефектами являются однократно и двукратно заряженные вакансии ионов цинка (V_{Zn}^+ , V_{Zn}^{2+}) [18, 19] и глубокие ловушки, которые создают вакансии в подрешетке серы [17, 20]. Третий пик, расположенный в области 460 нм, связан с излучением, возникающим при переходах типа донор/акцептор, например, с рекомбинацией электронов и дырок, образующихся на вакансиях серы и цинка/кадмия соответственно [10, 21, 22]. В отличие от спектра фотолюминесценции композиции ПММА/ZnS полоса в спектре фотолюминесценции композиции ПММА/(ZnS/CdS/ZnS)

имеет выраженную структуру. Ее появление связываем с влиянием послойного нанесения полупроводников, нивелирующих различия на границах слоев. Функция внутреннего слоя ZnS объясняется, исходя из соотношения ширины запрещенной зоны сульфидов цинка и кадмия, ZnS (3,68 эВ, 300 К) и CdS (2,42 эВ, 300 К). Она, кроме люминесценции, главным образом, связана с нивелированием различий в структуре внутренних и внешних слоев оболочки CdS. Однако возбуждающее излучение частично преодолевая слой CdS достигает внутреннего слоя ZnS, возбуждая его люминесценцию. Структурирование полосы люминесценции ZnS и ее перекрывание с полосой возбуждения фотолюминесценции CdS указывает на возможное поглощение люминесцентного излучения внутреннего слоя ZnS покрывающим его слоем CdS и на перенос энергии с уровней ZnS на уровни CdS в пограничных слоях с последующим выделением ее в виде фотолюминесценции при протекании рекомбинационных процессов на уровнях дефектов кристаллической структуры CdS.

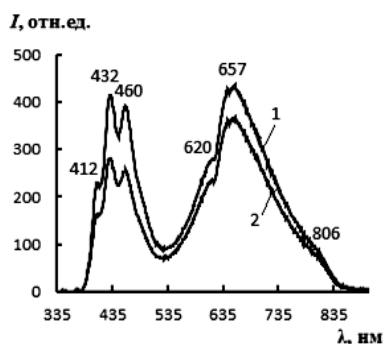


Рис. 1. Спектр фотолюминесценции композиции ПММА/(ZnS/CdS/ZnS), $\lambda_{\text{в}}$, нм: 330 (1), 370 (2); $C_{\text{Zn}}=C_{\text{Cd}}=C_{\text{Zn}}=3,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л полимеризуемой смеси

Fig. 1. Photoluminescence spectrum of the PMMA/(ZnS/CdS/ZnS) composition, λ_{exc} , nm: 330 (1), 370 (2); $C_{\text{Zn}}=C_{\text{Cd}}=C_{\text{Zn}}=3,0 \cdot 10^{-3}$ mol/l of polymerisable mixture

Фотолюминесценция CdS в спектрах представлена длинноволновой полосой с максимумами в области 620 нм, 657 нм и 806 нм. Ее появление в спектре обусловлено внутренними и поверхностными дефектами слоя CdS. К ним относятся вакансии и междоузельные атомы серы в решетке CdS [23]. Длинноволновое смещение полосы фотолюминесценции, связанной с CdS, предположительно является результатом увеличения размера частиц [24].

Внешний слой ZnS, исходя из соотношения ширины запрещенной зоны полупроводников и полос в их спектрах (рис. 1 и 2), пропускает возбуждающее излучение и люминесценцию CdS и частично нивелирует различия в пограничных слоях CdS и ZnS.

В спектрах возбуждения люминесценции (рис. 2) композиции ПММА/(ZnS/CdS/ZnS), кроме структурированной коротковолновой полосы, отвечающей за люминесценцию сульфида цинка в области 380-530 нм, наблюдается сложная полоса в диапазоне 300-500 нм, связанная с длинноволновой полосой люминесценции CdS. Наличие коротковолновой компоненты в области 300-420 нм в спектре возбуждения люминесценции, зарегистрированном для люминесценции с длинами волн 615 нм и 650 нм, указывает на возможность переноса энергии возбуждения с уровней дефектов в структуре ZnS на уровни дефектов в структуре CdS в пограничных областях слоев. Наличие интенсивной полосы возбуждения в области 400-500 нм, перекрывающейся с полосой люминесценции ZnS, создает условия перепоглощения люминесцентного излучения слоя ZnS сульфидом кадмия.

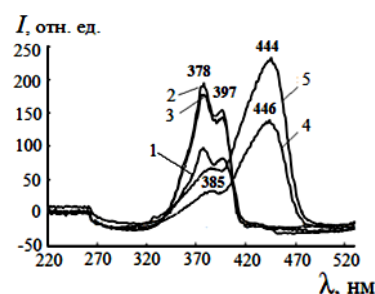


Рис. 2. Спектры возбуждения фотолюминесценции композиции ПММА/(ZnS/CdS/ZnS), $\lambda_{\text{л}}$, нм: 408 (1), 430 (2), 460 (3), 615 (4), 650 (5); $C_{\text{Zn}}=C_{\text{Cd}}=C_{\text{Zn}}=3,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л полимеризуемой смеси

Fig. 2. Luminescence excitation spectra of the PMMA/(ZnS/CdS/ZnS) composition, λ_{em} , nm: 408 (1), 430 (2), 460 (3), 615 (4), 650 (5); $C_{\text{Zn}}=C_{\text{Cd}}=C_{\text{Zn}}=3,0 \cdot 10^{-3}$ mol/l of polymerisable mixture

В спектрах фотолюминесценции композиции ПММА/(Zn,Pb)S/CdS/(Zn,Pb)S зарегистрирована только коротковолновая полоса. Максимумы ее компонент практически не изменяют своего положения (410 нм, 435 нм, 457 нм). Структурирование полосы стало менее выраженным. Наблюдается небольшое перераспределение интенсивности между компонентами. Отмеченные изменения связаны с образованием дополнительных дефектов, вызванных внедрением в структуру ZnS ионов свинца.

Учитывая одновременное введение в реакционную смесь трифторацетатов цинка, свинца и тиоацетамида, и значительно меньшую растворимость PbS, отмечаем возможность первоочередного образования PbS и вероятное увеличение концентрации ионов Pb^{2+} во внутренних слоях ядра и на границе слоя CdS/ZnS. Протеканию этого процесса препятствует концентрационный фактор –

концентрация ионов свинца на порядок меньше концентрации ионов цинка. Это увеличивает вероятность образования слоя (Zn,Pb)S, в котором ионы Pb^{2+} занимают регулярные узлы решетки Zn^{2+} . Последнее подтверждается проявлением небольшого плеча в районе 480-505 нм [10]. Таким образом, наличие различных типов дефектов приводит к нивелированию различий и размыванию максимумов полосы фотолюминесценции в спектре композиции ПММА/(Zn,Pb)S/CdS/(Zn,Pb)S.

Характерным различием между спектрами, представленными на рис. 1 и 3, является отсутствие широкой длинноволновой полосы, связанной с фотолюминесценцией слоя CdS. В предыдущей работе нами также было замечено исчезновение длинноволновой полосы при увеличении концентрации ионов свинца [25]. Данный эффект можно объяснить тем, что внешний легированный слой наночастиц Zn(Pb)S/CdS/Zn(Pb)S, а точнее его внутренняя граничащая с CdS часть, препятствует проникновению возбуждающего излучения в более глубокие слои CdS. Это связано с увеличенной концентрацией ионов Pb^{2+} в пограничном слое между внешней и внутренней оболочкой, в силу отмеченной выше меньшей растворимости PbS и вероятным образованием в разделяющем слое фазы PbS, ширина запрещенной зоны которого крайне мала (0,41 эВ, 300 К). Как следствие, спектр фотолюминесценции (рис. 3) связан с внешней легированной оболочкой структуры (Zn,Pb)S/CdS/(Zn,Pb)S.

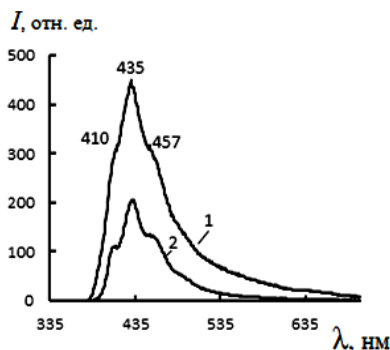


Рис. 3. Спектр фотолюминесценции композиции ПММА/[(Zn,Pb)S/CdS/(Zn,Pb)S], $\lambda_{\text{в}}$, нм: 330 (1), 370 (2); $C_{Zn}=C_{Cd}=C_{Zn}=3,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{Pb}=C_{Pb}=5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л полимеризуемой смеси

Fig. 3. Photoluminescence spectrum of the PMMA/[(Zn,Pb)S/CdS/(Zn,Pb)S] composition, λ_{exc} , nm: 330 (1), 370 (2); $C_{Zn}=C_{Cd}=C_{Zn}=3.0 \cdot 10^{-3}$ mol/l, $C_{Pb}=C_{Pb}=5.0 \cdot 10^{-4}$ mol/l of the polymerisable mixture

В спектре возбуждения фотолюминесценции композиции ПММА/(Zn,Pb)S/CdS/(Zn,Pb)S (рис. 4) зарегистрирована структурированная полоса в области длин волн 300-470 нм. Сопоставляя спектры возбуждения (рис. 2 и 3), отмечаем перераспределение максимумов полос (378 нм и 402 нм),

которое связано с влиянием ионов Pb^{2+} на энергетические потоки в легированной полупроводниковой структуре.

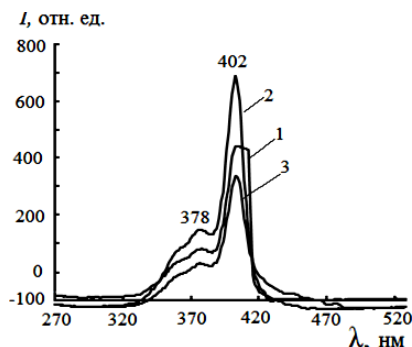


Рис. 4. Спектры возбуждения фотолюминесценции композиции ПММА/[(Zn,Pb)S/CdS/(Zn,Pb)S], $\lambda_{\text{л}}$, нм: 408 (1), 430 (2), 460 (3); $C_{Zn}=C_{Cd}=C_{Zn}=3,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{Pb}=C_{Pb}=5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л полимеризуемой смеси

Fig. 4. Luminescence excitation spectra of the PMMA/[(Zn,Pb)S/CdS/(Zn,Pb)S] composition, λ_{em} , nm: 408 (1), 430 (2), 460 (3); $C_{Zn}=C_{Cd}=C_{Zn}=3.0 \cdot 10^{-3}$ mol/l, $C_{Pb}=C_{Pb}=5.0 \cdot 10^{-4}$ mol/l of the polymerisable mixture

ВЫВОДЫ

Методом коллоидного синтеза в среде (поли)метилметакрилата были получены наноструктуры ZnS/CdS/ZnS и (Zn,Pb)S/CdS/(Zn,Pb)S, последующей полимеризацией MMA коллоидные растворы переведены в стеклообразные состояние. Светопропускание композиций для излучения с длинами волн >500 нм достигает 90% при толщине поглощающего слоя до 5 мм. В спектрах фотолюминесценции композиций зарегистрированы полосы, соответствующие всем компонентам наноструктур. Установлено, что введение ионов свинца существенно влияет на фотолюминесценцию композиций. Наблюдается перераспределение интенсивности компонент коротковолновой полосы при длинах волн 380-530 нм и исчезновение широкой интенсивной полосы люминесценции CdS в диапазоне 530-840 нм. Отмеченные изменения связаны с образованием дефектов кристаллической структуры ZnS при легировании и экранировании оболочки CdS внешним слоем ZnS, легированным ионами Pb^{2+} . Из сопоставления положения полос в спектрах фотолюминесценции и возбуждения фотолюминесценции отмечена вероятность процессов поглощения люминесценции ядра покрывающим слоем CdS и переноса энергии с дефектов структуры ZnS на дефекты структуры CdS в пограничных слоях.

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

The study was carried out with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research within the framework of scientific project No. 19-33-90023.

ЛИТЕРАТУРА
REFERENCES

1. **Loste J., Lopez-Cuesta J.-M., Billon L., Garay H., Save M.** Transparent polymer nanocomposites: An overview on their synthesis and advanced properties. *Prog. Polym. Sci.* 2018. V. 89. P. 133-158. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2018.10.003.
2. **Mamiyev Z., Balayeva N.** Preparation and optical studies of PbS nanoparticles. *Opt. Mater.* 2015. N 46. P. 522-525. DOI: 10.1016/j.optmat.2015.05.017.
3. **Sun X., Xie L., Zhou W., Pang F., Wang T., Kost A. R., An Z.** Optical fiber amplifiers based on PbS/CdS QDs modified by polymers. *J. Opt. Soc. Am.* 2013. V. 21. N 7. P. 8214 – 8219. DOI: 10.1364/OE.21.008214.
4. **Zhao H., Liang H., Vidal F., Rosei F., Vomiero A., Ma D.** Size dependence of temperature-related optical properties of PbS and PbS/CdS core/shell quantum dots. *J. Phys. Chem. C.* 2014. V. 118. P. 20585 – 20593. DOI: 10.1021/jp503617h.
5. **El-Toni A. M., Habila M. A., Labis J. P., AlOthman Z. A., Alhoshan M., Elzatahry A. A., Zhang F.** Design, synthesis and applications of core–shell, hollow core, and nanorattle multifunctional nanostructures. *Nanoscale.* 2016. V. 8. N 5. P. 2510-2531. DOI: 10.1039/c5nr07004j.
6. **Ramya E., Rao M.V., Rao D.N.** Third-order nonlinear optical properties of CdSe/ZnS/CdSe core-shell-shell quantum dots. *Phys. E: Low-dimensional Syst. Nanostruct.* 2019. V. 107. P. 24-29. DOI: 10.1016/j.physe.2018.11.010.
7. **Ca N.X., Hien N.T., Luyen N.T., Lien V.T.K., Thanh L.D., Do P.V., Bau N.Q., Pham T.T.** Photoluminescence properties of CdTe/CdTeSe/CdSe core/alloyed/shell type-II quantum dots. *J. Alloys Compd.* 2019. V. 787. P. 823-830. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.02.139.
8. **Talapin D.V., Nelson J.H., Shevchenko E.V., Aloni S., Sadtler B., Alivisatos A.P.** Seeded growth of highly luminescent CdSe/CdS nanoheterostructures with rod and tetrapod morphologies. *Nano Lett.* 2007. V. 7. P. 2951-2959. DOI: 10.1021/nl072003g.
9. **Talapin D.V., Koeppe R., Götzinger S., Kornowski A., Lupton J.M., Rogach A.L., Benson O., Feldmann J., Weller H.** Highly emissive colloidal CdSe/CdS heterostructures of mixed dimensionality. *Nano Lett.* 2003. V. 3. P. 1677-1681. DOI: 10.1021/nl034815s.
10. **Virpal Hastir A., Sharma S., Singh R.C.** Structural, optical and dielectric properties of lead doped ZnS nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* 2016. N 372. P. 57–62. DOI: 10.1016/j.apusc.2016.03.046.
11. **Smagin V.P., Davydov D.A., Unzhakova N.M., Biryukov A.A.** Synthesis and spectral properties of colloidal solutions of metal sulfides. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2015. V. 60. N 12. P. 1588–1593. DOI: 10.1134/S0036023615120244.
12. **Smagin V.P., Isaeva A.A., Eremina N.S., Biryukov A.A.** Synthesis and absorption and luminescence spectra of poly(methyl methacrylate):Cd(Mn,Pb)S composites. *Russ. J. Appl. Chem.* 2015. V. 88. N 6. P. 1020–1025. DOI: 10.1134/S1070427215060208.
13. **Smagin V.P., Eremina N.S., Isaeva A.A., Lyakhova Yu.V.** Synthesis and luminescence spectra of poly(methyl methacrylate)/CdS:Ln(III) composites. *Inorg. Mater.* 2017. V. 53. N 3. P. 263–270. DOI: 10.1134/S0020168517030086.
14. **Ali U., Karim K.J.B.A., Buang N.** A Review of the properties and applications of poly (methyl methacrylate) (PMMA). *Polym. Rev.* 2015. V. 55. N 4. P. 678-705. DOI: 10.1080/15583724.2015.1031377.
15. **Isaeva A.A., Smagin V.P.** Influence of synthesis conditions on the photoluminescence of poly(methylmethacrylate)/(Zn_xCd_{1-x})S compositions. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. N 10. P. 1199 – 1204. DOI: 10.1134/S0036023619100061.
16. **Saluja J. K., Parganiha Y., Tiwari N., Dubey V., Tiwari R., Prabhath A.** Mechano and photoluminescence spectra of cadmium sulphide and cadmium selenide doped phosphors. *Optik.* 2016. N 127. P. 7958–7966. DOI: 10.1016/j.ijleo.2016.05.011.
17. **Корсаков В.Г., Сычев М.М., Бахметьев В.В.** Синтез и свойства нанодисперсных полупроводников А2В6 и нанолуминофоров. Обзор. *Конд. среды и межфаз. гран.* 2012. Т. 14. № 1. С. 41—52. **Корсаков В.Г., Сычев М.М., Бахметьев В.В.** Synthesis and properties of nanodispersed semiconductors А2В6 and nanoluminophores. Overview. *Kondens. Sredy Mezhhfaz. Gran.* 2012. V. 14. N 1. P. 41 – 52 (in Russian).
18. **Kuchakova T.A., Vesna G.V., Makara V.A.** Effect of proton radiation on the kinetics of phosphorescence decay in the ceramic material ZnS-Cu. *Semiconductors.* 2004. V. 38. P. 1275 – 1279. DOI: 10.1134/1.1823058.
19. **Bacherikov Yu.Yu., Vorona I.P., Optasyuk S.V., Rodionov V.E., Stadnik A.A.** Certain features of Ga diffusion in ZnS powders. *Semiconductors.* 2004. V. 9. N 38. P. 987–991. DOI: 10.1134/1.1797471.
20. **Pramod H. Borse, Vogel W., Kulkarni S.K.** Effect of pH on photoluminescence enhancement in Pb-doped ZnS nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* 2006. N 293. P. 437–442. DOI: 10.1016/j.jcis.2005.06.056.
21. **Iranmanesh P., Saeednia S., Khorasanipoor N.** Tunable properties of cadmium substituted ZnS nanocrystals. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2017. N 68. P. 193–198. DOI: 10.1016/j.mssp.2017.06.029.
22. **Osman M.A., Abd-Elrahim A.G., Othman A.A.** Size-dependent structural phase transitions and their correlation with photoluminescence and optical absorption behavior of annealed Zn_{0.45}Cd_{0.55}S quantum dots. *Mater. Charact.* 2018. N 144. P. 247–263. DOI: 10.1016/j.matchar.2018.07.020.
23. **Vanalakar S.A., Mali S.S., Suryawanshi M.P., Tarwal N.L., Jadhav P.R., Agawane G.L., Gurav K.V., Kamble A.S., Shin S.W., Moholkar A.V., Kim J.Y., Kim J.H., Patil P.S.** Photoluminescence quenching of a CdS nanoparticles/ZnO nanorods core–shell heterogeneous film and its improved photovoltaic performance. *Opt. Mater.* 2014. 37. P. 766–772. DOI: 10.1016/j.optmat.2014.09.005.
24. **Бездетко Ю.С., Клюев В.Г.** Особенности формирования нанокристаллов CdS при фиксированном времени синтеза. *Вестн. ВГУ. Сер.: Физика. Математика.* 2014. № 1. С. 6 – 10. **Bezdetko Yu.S., Klyuev V.G.** Features of the formation of CdS nanocrystals at a fixed synthesis time. *Vestn. VGU. Ser.: Fizika. Matematika.* 2014. N 1. P. 6 – 10 (in Russian).
25. **Исаева А.А., Смагин В.П.** Фотолуминесценция квантовых точек (Zn,Pb,Mn)S в полиакрилатной матрице. *ФТП.* 2020. Т. 54. Вып. 5. С. 435 – 440. DOI: 10.21883/0000000000. **Isaeva A. A., Smagin V. P.** Photoluminescence of quantum dots (Zn,Pb,Mn)S in polyacrylate matrix. *FTP.* 2020. V. 54. N 5. P. 435 – 440 (in Russian).

Поступила в редакцию 03.03.2020
Принята к опубликованию 10.08.2020

Received 03.03.2020
Accepted 10.08.2020