

# МАТЕРІАЛИ ДЛЯ СЕНСОРІВ

---

## SENSOR MATERIALS

---

---

PACS 42.62.Be, 71.20.Nr

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2019.4.189027>

### КОЛОЇДНІ НАНОКРИСТАЛИ ZnS:Cu ДЛЯ ЗЕЛЕНИХ ФЛЮОРЕСЦЕНТНИХ МАРКЕРІВ

*Ю. А. Ніцук, Я. І. Лепіх, І. В. Теплякова, Ю. Ф. Ваксман*

Одеський національний університет імені І.І.Мечникова, вул. Дворянська 2, 65082, Одеса,  
Україна, e-mail: nitsuk@onu.edu.ua

### КОЛОЇДНІ НАНОКРИСТАЛИ ZnS:Cu ДЛЯ ЗЕЛЕНИХ ФЛЮОРЕСЦЕНТНИХ МАРКЕРІВ

*Ю. А. Ніцук, Я. І. Лепіх, І. В. Теплякова, Ю. Ф. Ваксман*

**Анотація:** Колоїдним методом отримані нанокристали ZnS: Cu. Легування домішкою Cu здійснювалося в процесі синтезу нанокристалів. Досліджено спектри оптичного поглинання і фотолюмінесценції. За величиною зміщення краю фундаментального поглинання визначено середні розміри нанокристалітів  $\sim 3$  нм. Показано, що зелена люмінесценція нанокристалів ZnS:Cu ідентична люмінесценції об'ємних кристалів і обумовлена оптичними переходами на донорно-акцепторних парах.

**Ключові слова:** CdS:Cu, колоїдний синтез, поглинання, люмінесценція на донорно-акцепторних парах

## COLLOIDAL ZnS:Cu NANOCRYSTALS FOR GREEN FLUORESCENT MARKERS

*Yu. A. Nitsuk, Ya. I. Lepikh, I. V. Tepliykova, Yu. F. Vaksman*

**Abstract.** Nanocrystals of ZnS were obtained by colloidal method. Doping with Cu impurities was carried out during the synthesis. The optical absorption and photoluminescence spectra are investigated. The spectra of optical absorption and photoluminescence were investigated. The average displacement of the fundamental absorption edge determined the average nanocrystallite size of ~ 3 nm. It was shown that the green luminescence of ZnS:Cu nanocrystals is identical to the luminescence of bulk crystals and is caused by optical transitions on donor-acceptor pairs.

**Keywords:** CdS: Cu, colloidal synthesis, absorption, luminescence on donor-acceptor pairs

## КОЛЛОИДНЫЕ НАНОКРИСТАЛЛЫ ZnS:Cu ДЛЯ ЗЕЛЕННЫХ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ МАРКЕРОВ

*Ю. А. Нишук, Я. И. Лепих, И. В. Теплякова, Ю. Ф. Ваксман*

**Аннотация:** Коллоидным методом получены нанокристаллы ZnS:Cu. Легирование примесью Cu осуществлялось в процессе синтеза нанокристаллов. Исследованы спектры оптического поглощения и фотолуминесценции. Повеличине смещения края фундаментального поглощения определены средние размеры нанокристаллитов ~3 нм. Показано, что зеленая люминесценция нанокристаллов ZnS:Cu идентична люминесценции объемных кристаллов и обусловлена оптическими переходами на донорно-акцепторных парах.

**Ключевые слова:** CdS:Cu, коллоидный синтез, поглощение, люминесценция на донорно-акцепторных парах

Серед нанокристалів напівпровідникових сполук групи II-VI сульфід цинку має найбільшу ширину забороненої зони. Іншою, більш суттєвою перевагою сульфиду цинку є нетоксичність. Ця перевага відкриває широкі перспективи застосування ZnS в якості флуоресцентних маркерів [1]. Нанометрові розміри на відміну від флуоресцентних білків, дозволяють використовувати маркери на основі сульфиду цинку для дослідження внутріклітинних структур. Додавання домішок-сенсibilізаторів дозволяє використовувати випромінювання нанокристалів ZnS у всьому видимому діапазоні довжин хвиль (Al, Cu, Mn). Перспективою використання нанокристалів ZnS:Cu є те, що в об'ємних кристалах

ZnS:Cu мідь виступає сенсibilізатором зеленого випромінювання, найбільш чутливим оком людини. Тому синтез і дослідження люмінесцентних властивостей нанокристалів ZnS:Cu є актуальним.

Метою даної роботи є розробка методики одержання нанокристалів ZnS:Cu, визначення впливу технологічних умов на їх люмінесцентні властивості та встановлення природи випромінювальних переходів.

**Методика експерименту.** Нанокристали ZnS, ZnS:Cu одержувались методом хімічного синтезу в середовищі желатину. Чисті нанокристали сульфиду цинку одержувались при реакції:



Леговані міддю нанокристали ZnS одержувались при реакції:

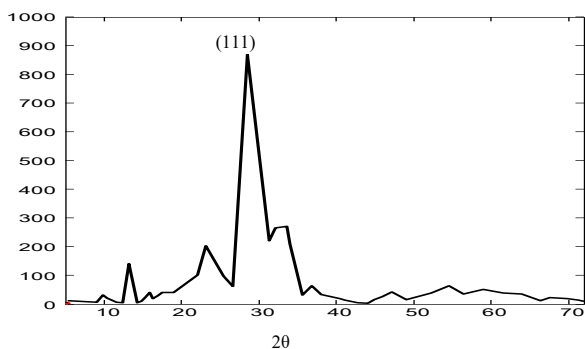
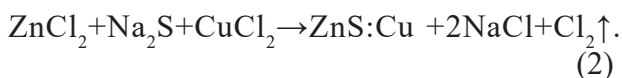


Рис. 1. XRD-спектри нанокристалів ZnS:Cu.

В реакціях синтезу використовувались комерційні реагенти Weijing reagent company.

Після реакції синтезу розчин висушувався на кварцовій підкладці. В результаті одержувались нанокристали ZnS, ZnS:Cu в прозорій твердій полімерній матриці. Контроль за отриманими наночастинками ZnS здійснювався за допомогою дифракції рентгенівського випромінювання (рис. 1). Дифракційні максимуми  $2\theta$  відповідають площині (111) в сульфіді цинку.

Дослідження оптичного поглинання проводились на монохроматорі МДР-6 з двома дифракційними ґратками. Дослідження фотолюмінесценції проводилися на призмовому монохроматорі ІСП-51. Збудження фотолюмінесценції відбувалося за допомогою УФ світлодіодного модулю CMW-PS-C01 виробництва компанії Seoul Semiconductor з енергією квантів 4.6 еВ.

#### Спектри оптичного поглинання.

Спектри оптичного поглинання нелегованих нанокристалів приведені на рис.2, крива 1. Ширина забороненої зони монокристалів сульфиду цинку складає 3.63 еВ. Одержані нанокристали ZnS характеризуються значеннями ширини забороненої зони 5.11 еВ при концентраціях  $\text{Na}_2\text{S}$  та  $\text{ZnCl}_2$  рівних 10%, відповідно. Спектри оптичного поглинання нанокристалів ZnS:Cu вказують на зсув краю поглинання в сторону менших енергій

порівняно з нелегованими зразками (рис.2, криві 2-3). Останнє може бути обумовлено збільшенням вмісту міді в зразках, або збільшенням розміру нанокристалів.

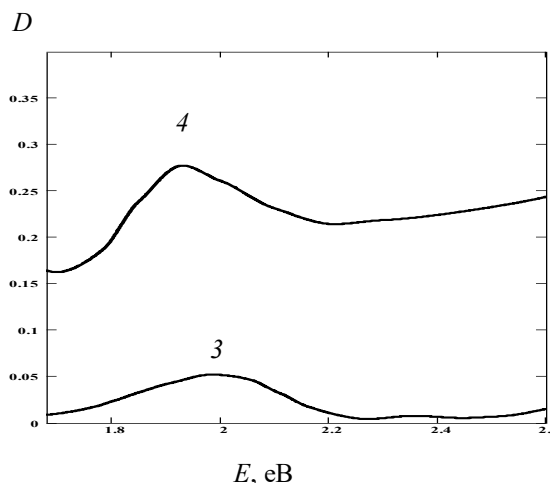
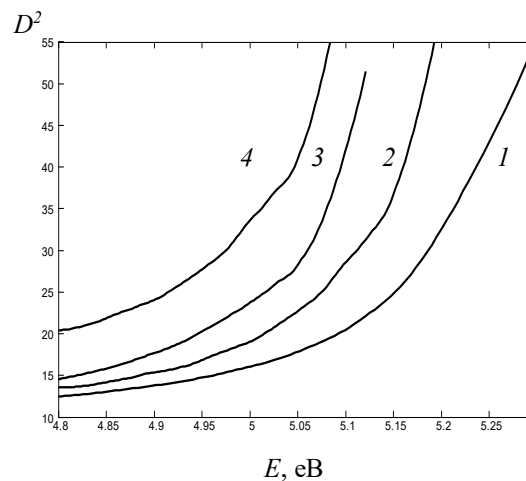


Рис. 2. Спектри поглинання нанокристалів ZnS (1) та ZnS:Cu(2-4).  $T_{\text{вим}} = 300$  К.

Оцінка розмірів нанокристалів здійснювалась за величиною різниці їх ширини забороненої зони та об'ємних монокристалів з використанням відомого співвідношення [2]:

$$R = \frac{h}{\sqrt{8\mu\Delta E_g}} \quad (3)$$

де  $h$  - стала Планка,  $\mu = ((m_e)^{-1} + (m_h)^{-1})^{-1}$  - приведена маса,  $m_e = 0.27m_0$ ,  $m_h = 0.58m_0$ , відповідно ефективні маси електрона і дірки в сульфіді цинку,  $m_0$  - маса вільного електрона,  $\Delta E_g$  - різниця між шириною забороненої зони нанокристалу та об'ємного кристалу сульфиду

цинку (3.63eV). Як видно з таблиці, розмір нанокристалітів змінюється несуттєво.

Таблиця 1.

**Результати розрахунків розмірів нанокристалів ZnS, ZnS:Cu при різних концентраціях прекурсору Cu.**

Концентрація, CuCl <sub>2</sub> , %	$E_g$ , eV	$\Delta E_g$ , eV	R, нм
0	5.11	1.48	3.3
0.1	5.08	1.45	3.4
0.2	5.03	1.4	3.5
0.5	4.98	1.35	3.6

В нанокристалах з високим змістом Cu спостерігаються смуги поглинання у видимій області спектру. При збільшенні концентрації CuCl<sub>2</sub> з 0.2 до 0.5% відбувається зсув максимумів смуг поглинання в сторону менших енергій, що відповідає зсуву ширини забороненої зони при зміні концентрації CuCl<sub>2</sub> в розчині.

**Спектри фотолюмінесценції.** В нелегованих нанокристалах ZnS люмінесценція в видимому діапазоні не спостерігалась. Легування Cu монокристалів ZnS приводить до утворення широкої структурованої смуги випромінювання в області 1.5-3.2 eV (рис. 3).

I, відн. од.

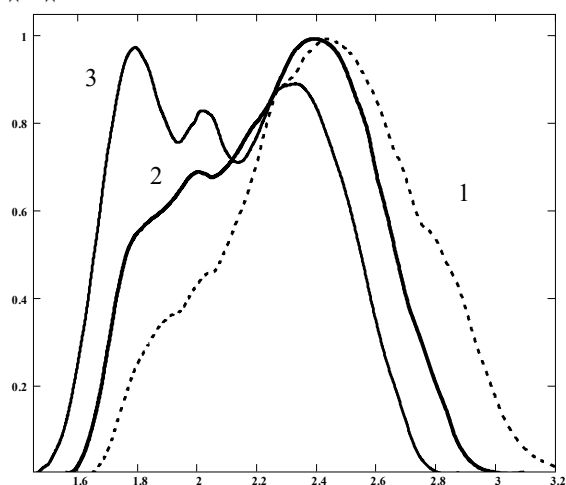


Рис. 3 Спектри фотолюмінесценції нанокристалів ZnS:Cu. [CuCl<sub>2</sub>]=0.1 (1), 0.2 (2) та 0.5% (3).

$T_{\text{вим}} = 300 \text{ K.}$

В нанокристалах з вмістом CuCl<sub>2</sub> 0,1% виділяються елементарні лінії випромінювання на 2.77, 2.44, 2.33, 2.03 та 1.93 eV (рис. 3, крива 1). Зі збільшенням концентрації Cu лінії на 2.77 та 1.93 eV зсувались в сторону менших енергій. Величина зсуву відповідає зсуву ширини забороненої зони (рис.2). Лінії на 2.44, 2.33 та 2.02 eV практично не змінювали свого розташування. Такі ж структуровані смуги фотолюмінесценції спостерігались раніше в об'ємних кристалах ZnS:Cu [3].

Згідно [3] лінія випромінювання на 2.77 eV обумовлена переходами електронів з зони провідності на акцепторний рівень Cu<sub>Zn</sub><sup>+</sup>, що підтверджується збудженням люмінесценції з області зона-зонного поглинання. Остання лінія випромінювання на 1.93 eV при збільшенні концентрації CuCl<sub>2</sub> до 0.5% стає домінуючою в спектрі випромінювання. Згідно [4], лінія на 1.93 eV обумовлена випромінювальними переходами електронів з зони провідності на рівень Cu<sub>Zn</sub><sup>2+</sup>. Лінії випромінювання на 2.44, 2.33 та 2.02 eV збуджуються й більш низькоенергетичним випромінюванням (3.1-2.6 eV) та пов'язуються багатьма авторами [5] з випромінюванням на донорно-акцепторних парах, до складу яких входять атоми міді та вакансії цинку в різних зарядових станах.

## Висновки

1. Одержані нанокристали сульфиду цинку, леговані міддю. Проведено порівняльний аналіз спектрів оптичного поглинання і фотолюмінесценції нано- і монокристалів сульфиду цинку легованих міддю.
2. Встановлено природу випромінювальних переходів, що визначають люмінесцентні властивості нанокристалів ZnS:Cu.
3. Нанокристали ZnS:Cu мають розмір порядку 3 нм та ефективно зелене випромінювання, що дозволяє їх використовувати в якості маркерів при дослідженнях внутріклітинних структур.

## Список використаної літератури

- [1]. Rosdi I., Saleh M-H., Norsal K., Malek M. Z.- A., Sulaiman M. - A. and Baharom M. -A. Synthesis of Fe<sup>2+</sup> ion Doped ZnS Nanoparticles

// Advanced Materials Research. – 2014. – V. 879. – P.155-163.

[2]. A. I. Gusev, A. A. Rempel. Nanocrystallicheskie materialy Fizmatlit, M., 224s. (2000).

[3]. D. Curie, D. S. Prener. Luminescenciya svyazannaya s glubokimi urovnyami// Fizika s chimya soedineniy A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup>. Mir, M., S.334-371 (1970).

[4]. C. Corrado, M. Hawker, G. Livingston, S.

Medling, F. Bridges and J-Z. Zhang. Enhanced Cu emission in ZnS: Cu,Cl/ZnS core-shell nanocrystals//Nanoscale, 7, (2010).

[5]. J. Hasanzadeh, A. Taherkhani, M. Ghorbani. Luminescence and Structural Properties of ZnS:Cu Nanocrystals Prepared Using a Wet Chemical Technique // Chi. J. Phis, 51(3), 540-550 (2013).

Стаття надійшла до редакції 09.12.2019 р.

PACS 42.62.Be, 71.20.Nr

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2019.4.189027>

## COLLOIDAL ZnS:Cu NANOCRYSTALS FOR GREEN FLUORESCENT MARKERS

*Yu. A. Nitsuk, Ya. I. Lepikh, I. V. Teplykova, Yu. F. Vaksman*

I. I. Mechnikov Odesa national university

### Summary

ZnS: Cu nanocrystals can be used as safe fluorescent markers for dynamic studies of intracellular structures. Unlike most semiconductor nanocrystals, they are non-toxic. Therefore, the study of the synthesis and emission properties of ZnS:Cu nanocrystals is relevant.

ZnS:Cu nanocrystals were obtained by colloidal method. ZnCOOH and Na<sub>2</sub>S were used as precursor of zinc and sulfur respectively. The doping of Cu was carried out during the synthesis of nanocrystals by adding CuCl<sub>2</sub> to a solution of ZnCOOH. The optical absorption and photoluminescence spectra were investigated. Doping of Cu led to a shift of the fundamental absorption edge to the region of lower energies. The average size of nanocrystals within 3-4 nm is determined by the shift. Photoluminescent studies revealed wide emission bands of ZnS:Cu in the visible region of the spectrum. It was shown that the elementary radiation lines are identical to ones observed earlier in bulk crystals. It was found that the blue and red luminescence bands are due to radiative transitions of electrons from the lower part of the conduction band to the ground states of Cu<sup>+</sup> and Cu<sup>2+</sup>, respectively. The green emission lines of ZnS:Cu nanocrystals are associated with optical transitions on donor-acceptor pairs. Their spectral position does not change with the size of nanocrystals. Thus, colloidal nanocrystals can be used as green fluorescent markers.

**Keywords:** CdS:Cu, colloidal synthesis, absorption, luminescence on donor-acceptor pairs

PACS 42.62.Be, 71.20.Nr

DOI: <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2019.4.189027>

## КОЛОЇДНІ НАНОКРИСТАЛИ ZnS:Cu ДЛЯ ЗЕЛЕНИХ ФЛУОРЕСЦЕНТНИХ МАРКЕРІВ

*Ю. А. Ніцук, Я. І. Леніх, І. В. Теплякова, Ю. Ф. Ваксман*

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,  
вул. Дворянська 2, 65082, Одеса, Україна,  
e-mail: nitsuk@onu.edu.ua

### Реферат

Нанокристали ZnS:Cu можуть бути використані в якості нешкідливого флуоресцентного маркера для динамічних досліджень внутріклітинних структур, оскільки, на відміну від більшості напівпровідникових нанокристалів, вони є нетоксичними. Тому дослідження процесів синтезу та випромінювальних властивостей нанокристалів ZnS:Cu є актуальним.

Колоїдним методом отримані нанокристали ZnS:Cu. В якості прекурсорів цинку використовували ZnCOOH, в якості прекурсорів сірки - сульфід натрію. Легування домішкою Cu здійснювалося в процесі синтезу нанокристалів додаванням  $\text{CuCl}_2$  до розчину ZnCOOH. Досліджено спектри оптичного поглинання і фотолюмінесценції. Показано, що при легуванні Cu відбувається зсув краю фундаментального поглинання в область менших енергій. За величиною зсуву визначено середні розміри нанокристалів, що знаходяться в межах 3-4 нм.

Дослідження фотолюмінесценції показали наявність широких смуг випромінювання ZnS:Cu в видимому діапазоні спектру. Показано, що елементарні лінії випромінювання ідентичні лініям випромінювання, що спостерігалися раніше в об'ємних кристалах. Встановлено, що блакитна та червона люмінесценція обумовлена випромінювальними переходами електронів з дна зони провідності на основні стани іонів  $\text{Cu}^+$  та  $\text{Cu}^{2+}$ , відповідно. Лінії зеленої люмінесценції нанокристалів ZnS:Cu обумовлені оптичними переходами на донорно-акцепторних парах. Їх спектральне положення не змінюється із зміною розмірів нанокристалів. Таким чином, колоїдні нанокристали можуть бути використані в якості зелених флуоресцентних маркерів

**Ключові слова:** CdS:Cu, колоїдний синтез, поглинання, люмінесценція на донорно-акцепторних парах