



Научная статья
05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов (технические науки)
УДК 541.64:546.65:535.37
doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2021.02.030

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК A^{II}V^{VI}, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ МАРГАНЦА (II) И МЕДИ (I, II)

Анастасия Александровна Исаева ¹, Лина Викторовна Затонская ²,
Павел Викторович Лыков ³, Владимир Петрович Смагин ⁴

^{1, 2, 3, 4} Алтайский государственный университет, Барнаул, Россия
¹ anastasya_isaeva_1993@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4085-2887>
² zatonskayalv@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2842-2710>
³ paul.lykov.chem@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-6855-278X>
⁴ smaginV@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4782-6355>

Аннотация. Ионы марганца (II) и меди (I, II) являются востребованными легирующими примесями, способными существенно модифицировать оптический спектр полупроводниковой матрицы. В литературе встречаются противоречивые данные о влиянии ионов меди и совместном влиянии ионов меди и марганца на фотолюминесцентные свойства полупроводниковых квантовых точек. Цель данной работы – получение многослойных квантовых точек на основе сульфидов цинка и кадмия, совместно легированных ионами марганца и меди, закрепленных в полимерной матрице, и изучение их фотолюминесцентных свойств. В качестве метода получения легированных многослойных квантовых точек был выбран метод коллоидного синтеза, отверждение коллоидных растворов проводили радикальной термической полимеризацией, влияние легирующих ионов оценивали по изменениям в спектрах фотолюминесценции. Исходя из спектров фотолюминесценции, ионы меди значительно изменяют эмиссионные свойства наночастиц. Находясь в кристаллической решетке полупроводника, как в одновалентном, так и в двухвалентном состоянии, ионы меди создают многочисленные дефекты в решетке и на поверхности полупроводников, являющиеся эффективными центрами фотолюминесценции. Внешне влияние дефектов проявляется в уширении полосы фотолюминесценции, связанной с собственными дефектами сульфида цинка, появлении пологого плеча данной полосы, продолжающегося до зеленой области спектра, практически полным исчезновением полосы фотолюминесценции сульфида кадмия. Фотолюминесценция, связанная с ионами марганца, на зарегистрированных спектрах не проявляется.

Ключевые слова: многослойные квантовые точки, сульфид кадмия, сульфид цинка, ионы марганца (II), ионы меди (I, II), легирование, коллоидный синтез, полиметилметакрилат, фотолюминесценция, дефекты кристаллической решетки.

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-33-90023).

Для цитирования: Фотолюминесценция многослойных квантовых точек A^{II}V^{VI}, легированных ионами марганца (II) и меди (I, II) / А. А. Исаева [и др.] // Ползуновский вестник. 2021. № 2. С. 212–217. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2021.02.030.

Original article

PHOTOLUMINESCENCE OF A^{II}B^{VI} MULTILAYER QUANTUM DOTS DOPED WITH MANGANESE (II) AND COPPER (I, II) IONS

Anastasia A. Isaeva¹, Lina V. Zatonskaya², Pavel V. Lykov³, Vladimir P. Smagin⁴

^{1, 2, 3, 4} Altai State University, Barnaul, Russia

¹ anastasya_isaeva_1993@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4085-2887>

² zatonskayalv@list.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2842-2710>

³ paul.lykov.chem@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-6855-278X>

⁴ smaginV@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4782-6355>

Abstract. Manganese (II) and copper (I, II) ions are popular doping impurities that can significantly modify the optical spectrum of a semiconductor matrix. In the literature, there are conflicting data on the effect of copper ions and the combined effect of copper and manganese ions on the photoluminescent properties of semiconductor quantum dots. The aim of this work is to obtain multilayer quantum dots based on zinc and cadmium sulfides, jointly doped with manganese and copper ions, fixed in a polymer matrix, and to study their photoluminescent properties. As a method for obtaining doped multilayer quantum dots, the method of colloidal synthesis was chosen, the solidification of colloidal solutions was carried out by radical thermal polymerization, and the effect of doping ions was evaluated by changes in the photoluminescence spectra. Based on the photoluminescence spectra, copper ions significantly change the emission properties of nanoparticles. Being in the crystal lattice of a semiconductor in both monovalent and divalent states, copper ions create numerous defects in the lattice and on the surface of semiconductors, which are effective photoluminescence centers. Externally, the effect of defects manifests itself in the broadening of the photoluminescence band associated with intrinsic defects of zinc sulfide, the appearance of a flat shoulder of this band, extending to the green region of the spectrum, and the almost complete disappearance of the photoluminescence band of cadmium sulfide. The photoluminescence associated with manganese ions does not appear in the recorded spectra.

Keywords: multilayer quantum dots, cadmium sulfide, zinc sulfide, manganese (II) ions, copper (I, II) ions, doping, colloidal synthesis, polymethyl methacrylate, photoluminescence, crystal lattice defects.

Acknowledgements: The work was carried out with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research (project № 19-33-90023).

For citation: Isaeva, A. A., Zatonskaya, L. V., Lykov, P. V. & Smagin, V. P. (2021). Photoluminescence of A^{II}B^{VI} multilayer quantum dots doped with manganese (II) and copper (I, II) ions. *Polzunovskiy vestnik*, (2), 212-217. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2021.02.030.

ВВЕДЕНИЕ

Фотолюминесценция (ФЛ) – одно из основных свойств нанокристаллов полупроводников группы A^{II}B^{VI}. Для соединений этой группы характерна собственная ФЛ, вызванная дефектами решетки: вакансиями и междоузельными атомами. Однако наиболее интересные и регулируемые оптические свойства определяются наличием примесей и легирующих компонентов [1]. Легирование ионами металлов может существенно изменить спектр ФЛ полупроводниковой матрицы. В качестве легирующих компонентов часто используют ионы марганца и меди.

Для соединений, содержащих марганец, независимо от его концентрации, характерно

наличие пика ФЛ в области ≈ 580нм, связанного с ⁴T₁ → ⁶A₁ переходами электронов [2, 3]. Однако концентрация ионов марганца влияет на «выбор» механизма ФЛ и пиковую интенсивность. Первый механизм реализуется при концентрации ионов марганца ≤ 1 %: электромагнитная волна возбуждает s–p-электронные состояния полупроводниковой матрицы, далее происходит резонансный сенсбилизационный перенос энергии на уровни, соответствующие d-электронным состояниям ионов Mn²⁺, в результате последние действуют как эффективные люминесцентные центры. ФЛ по второму механизму протекает при концентрации Mn²⁺ ≥ 1 %, при этом происходит селективное возбуждение в полосы поглощения Mn²⁺ и переход между собственными уровнями энергии ионов марганца [4, 5].

Востребованность меди как легирующей примеси обусловлена низкой энергией образования ионов меди, что позволяют ей быстро встраиваться в кристаллическую решетку полупроводника-хозяина. Ионы меди могут действовать как акцепторы, так и как доноры. Легируемые ионами меди полупроводниковые структуры применяются в электронике, например, в составе фотоэлектрических элементов и светодиодов [6]. При легировании ионами меди по литературным данным в спектре ФЛ сульфида цинка наблюдаются полосы в синей (~ 400, 470–480 нм) и зеленой (~ 530 нм) областях, а для сульфида кадмия – в красной и инфракрасной спектральных областях (≥ 700 нм) [6–10]. Известно, что при образовании нанокристаллов ионы меди (II) склонны восстанавливаться до одновалентного состояния [7, 11]. Излучение легированных медью полупроводников зависит от концентрации ионов меди, их электронного состояния и размера частиц [9]. На данный момент механизм внедрения ионов меди в кристаллическую решетку полупроводниковой матрицы не до конца известен [7, 11]. На энергетической диаграмме полупроводника, легированного ионами меди, можно проследить следующие процессы: 1) миграцию дырок из валентной зоны на уровень одновалентной меди вследствие близости их энергий, захват электрона и переход на уровни 2T_2 или 2E двухвалентной меди; 2) излучение, связанное с переходом электронов из зоны проводимости полупроводника на уровни 2T_2 или 2E двухвалентной меди [10]. В случае Cu^{2+} легированных материалов синюю полосу излучения (400 нм) относят к переходам из зоны проводимости полупроводника в 2T_2 состояние ионов меди, сине-зеленую полосу излучения (470–480 нм) объясняют переходом от «мелкого» уровня донора к состоянию 2T_2 – например, от кислорода к меди [6, 9]. 530 нм – люминесценция с глубоких уровней меди $2+$ [6]. Батохромный сдвиг в область ≥ 700 нм для CdS также связывают с глубокими уровнями меди [10].

В работах [9, 12] замечено, что при совместном присутствии в качестве легирующих компонентов марганца и меди ФЛ первого преобладает и ингибирует ФЛ меди.

В целом в литературе встречаются неоднозначные данные о ФЛ, вызванной ионами меди и совместно присутствующими ионами марганца и меди [11, 13], поэтому цель данной работы – получение многослойных квантовых точек (МКТ) на основе сульфидов цинка и кадмия, совместно легированных ионами марганца и меди, закрепленных в полимерной матрице, и изучение их фотолюминесцентных свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

МКТ на основе сульфидов кадмия и цинка, послойно легированные ионами марганца (II) и меди (II, I), были получены методом коллоидного синтеза в среде метилметакрилата (ММА). Основа всех синтезированных МКТ – структура $ZnS / CdS / ZnS$, в которую послойно вводили ионы марганца и меди. Источники ионов металлов – трифторацетаты кадмия, цинка, марганца (II), меди (II), источник сульфид-ионов – тиацетамид. Получено 3 типа МКТ, различающихся порядком введения в слои МКТ легирующих ионов.

Для получения МКТ первого типа в пробирку помещали навески трифторацетатов цинка, марганца и тиацетамида в количестве 0,0030, 0,0005 и 0,0030 моль/л соответственно, растворяли в ММА и нагревали на водяной бане в течение 20 мин при температуре 70 °С. Во вторую пробирку помещали навески трифторацетатов кадмия, меди и тиацетамида в количестве 0,0030, 0,0005 и 0,0030 моль/л соответственно, растворяли в ММА, полученный раствор добавляли в первую пробирку и нагревали на водяной бане в течение 20 мин при температуре 70 °С. В третью пробирку помещали навески трифторацетата цинка и тиацетамида в количестве 0,0030 и 0,0030 моль/л соответственно, растворяли в ММА, полученный раствор добавляли в первую пробирку и нагревали на водяной бане в течение 20 мин при температуре 70 °С. В результате были получены МКТ состава $(Zn, Mn)S / (Cd, Cu)S / ZnS$.

МКТ второго типа получали аналогичным образом, однако вторым слоем выступал чистый сульфид кадмия, а внешней оболочкой – сульфид цинка, легированный ионами меди. Все мольные соотношения сохранены. В результате были получены МКТ состава $(Zn, Mn)S / CdS / (Zn, Cu)S$.

МКТ третьего типа также получали аналогично типу 1. Ядро – сульфид цинка, легированный ионами меди, внутренняя оболочка – сульфид кадмия, легированный ионами марганца, внешняя оболочка – чистый сульфид цинка. Все мольные соотношения металлов и тиацетамида сохранены. В результате были получены МКТ состава $(Zn, Cu)S / (Cd, Mn)S / ZnS$.

При получении МКТ на стадии растворения трифторацетата меди и тиацетамида и обменной реакции между ними раствор приобретает черную окраску, однако в ходе дальнейшего синтеза раствор менял окраску на светло-зеленую и проявлял опалесценцию. Эти наблюдения говорят о восстановлении

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК A^{II}V^{VI}, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ МАРГАНЦА (II) И МЕДИ (I, II)

меди до одновалентного состояния и получении коллоидного раствора.

Для фиксации МКТ и регистрации их ФЛ коллоидные растворы были переведены в стеклообразное состояние методом радикальной термической полимеризации метилметакрилата по методике, описанной в работах [14, 15]. Получены композиции полиметилметакрилат (ПММА) / (Zn, Cd, Mn, Cu) / S с различным распределением ионов Mn²⁺, Cu²⁺ и Cu⁺ в матрице на основе сульфидов цинка и кадмия.

Спектры ФЛ полимерных стекол, содержащих синтезированные МКТ, были зарегистрированы при комнатной температуре на спектрофлуориметре Shimadzu RF-5301PC аналогично [15] при возбуждении излучением с длиной волны 320 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные спектры ФЛ представлены на рисунке 1. Для спектров всех трех типов МКТ наблюдается интенсивная полоса ФЛ с пологим правым плечом. Пики ФЛ приходятся на длины волн 414, 399 и 420 нм. При длинах волн ≥ 760 нм расположен малоинтенсивный (макс. 19 отн.ед.) широкий пик.

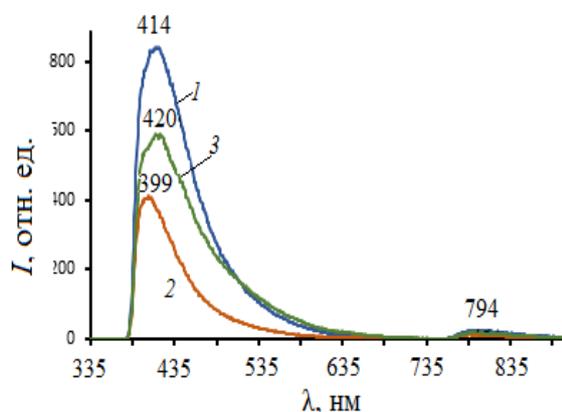


Рисунок 1 – Спектры фотолюминесценции композиций: 1 – ПММА / [(Zn, Mn)S / (Cd, Cu)S / ZnS]; 2 – ПММА / [(Zn, Mn)S / CdS / (Zn, Cu)S]; 3 – ПММА / [(Zn, Cu)S / (Cd, Mn)S / ZnS]

Figure 1 – The photoluminescence spectrum of the compositions:

- 1 – PMMA/[(Zn,Mn)S/(Cd,Cu)S/ZnS],
- 2 – PMMA/[(Zn,Mn)S/CdS/(Zn,Cu)S],
- 3 – PMMA/[(Zn,Cu)S/(Cd,Mn)S/ZnS]

Характерной чертой полученных спектров является отсутствие широкой интенсивной полосы ФЛ, присущей сульфиду кадмия (600–700 нм), также отсутствует марганцевый пик, связанный с его ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ электронными переходами. Наблюдаемую картину можно

объяснить расположением сульфида кадмия и ионов марганца во внутренних слоях, однако в опубликованной ранее работе [16] на спектрах ФЛ МКТ ZnS / CdS / ZnS, синтезированных по аналогичной методике, полоса CdS стабильно проявлялась. Этот факт является косвенным подтверждением влияния ионов меди (I) на ФЛ CdS. Образуя дефекты в полупроводниковой структуре аналогично ионам Pb²⁺ [16] с соответствующими им уровнями энергии в запрещенной зоне, они тушат люминесценцию CdS, увеличивая вероятность безызлучательной дезактивации.

Вероятно, проявлением ФЛ CdS является малоинтенсивный пик при длинах волн ≥ 760 нм. В работах [7, 10] показано, что при легировании сульфида кадмия ионами меди происходит батохромный сдвиг полосы люминесценции в область более 740 нм. В этих исследованиях отмечено, что с увеличением времени синтеза наночастиц, более чем на 30 мин, идет смещение ФЛ в регион ИК-излучения. Авторы связывают батохромный сдвиг с глубокими ловушками ионов меди в запрещенной зоне сульфида кадмия. Относительно низкая интенсивность объясняется концентрационным тушением ФЛ: накапливается достаточное количество дефектов на поверхности и в структуре полупроводника, что приводит к увеличению вероятности безызлучательных процессов при усложнении энергетической диаграммы композиции [14]. Действительно, на момент синтеза внутреннего слоя МКТ к накопленным собственным дефектам полупроводника добавляются примесные дефекты, вызванные внесением ионов марганца (II) и меди (I, II), а также захватом кислорода из окружающей среды с последующей заменой на него атомов серы.

Исходя из литературных данных и наблюдаемых при синтезе наночастиц процессов, ионы меди, внедренные в кристаллическую решетку МКТ, находятся преимущественно в одновалентном состоянии [7, 9–11]. Согласно [6, 9], ионы Cu⁺ в значительной степени влияют на ФЛ легированных наночастиц, чем Cu²⁺. Ионы Cu²⁺ вносят вклад в ФЛ в спектральном диапазоне 520–530 нм [9].

Подтверждением присутствия и влияния ионов Cu²⁺ на ФЛ МКТ является интенсивная полоса в синей области спектра, за которую кроме собственных дефектов в кристаллической решетке сульфида цинка [6, 14–16] могут быть ответственны дефекты, связанные с введением ионов двухвалентной меди: междоузельная медь, замещение иона металла в решетке полупроводниковой матрицы на ионы Cu²⁺. Эти дефекты образуют в запрещенной

зоне полупроводника два энергетических уровня 2T_2 и 2E , на которые возможен переход возбужденного электрона из зоны проводимости хозяина [6, 8–11]. Плечо пика (рисунок 1), продолжающееся в зеленую область спектра, подтверждает наличие созданных двухвалентной медью глубоких ловушек в запрещенной зоне сульфида цинка и переход на них электрона [11, 17].

Из вышесказанного следует вывод, что дефекты, обусловленные внедрением ионов меди в решетку и на поверхность как сульфида цинка и сульфида кадмия, так и всей МКТ в целом, являются более конкурентоспособными и эффективными центрами ФЛ, чем собственные дефекты полупроводников.

ВЫВОДЫ

Методом коллоидного синтеза были получены МКТ на основе сульфида цинка и сульфида кадмия, послойно легированные ионами марганца (II) и меди (I, II) и закрепленные в матрице полиметилметакрилата. Зарегистрирована ФЛ синтезированных МКТ. Ионы меди, выступающие в качестве легирующей добавки, заметно влияют на спектры ФЛ: увеличивается интенсивность и происходит уширение коротковолновой полосы, характерной для ZnS, наблюдается батохромный сдвиг и практически полное исчезновение полосы CdS, ФЛ, связанная с внутренними переходами марганца, отсутствует. Описанные явления вызваны появлением в запрещенных зонах полупроводников уровней двухвалентной и одновалентной меди и эффективной ФЛ с их участием.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Огурцов К.А., Бахметьев В.В., Абызов А.М., Цветкова М.Н., Сычев М.М. Влияние магния на основные характеристики ZnS : Cu люминофоров // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического ун-та). 2010. № 7. С. 13–16.
2. Kuzmanovic M., Bozanic D.K., Milivojevic D., Mitic-Culafic D., Stankovic S., Ballesteros C., Gonzalez-Benito J. Sodium-alginate biopolymer as a template for the synthesis of nontoxic red emitting Mn²⁺-doped CdS nanoparticles // RSC Advances. 2017. V. 7. P. 53422–53432.
3. Deka K., Kalita M.P.C. Structural, optical and ion sensing properties of 2-mercaptoethanol capped Mn-doped ZnS nanocrystals // Superlattices and Microstructures. 2017. № 111. P. 373–384.
4. Nasser R., Elhouichet H., Férid M. Effect of Mn doping on structural, optical and photocatalytic behaviors of hydrothermal Zn_{1-x}Mn_xS nanocrystals // Applied Surface Science. 2015. № 351. P. 1122–1130.
5. Исаева А.А., Смагин В.П. Синтез и фотолюми-

несценция наноразмерных структур на основе сульфидов цинка, кадмия и марганца в полиакрилатной матрице // Физика и техника полупроводников. 2020. Т. 54. № 12. С. 1321–1330.

6. Joyce Stella R., Thirumala Rao G., Babu B., PushpaManjari V., Reddy C.V., Shim J., Ravikummar R.V.S.S.N. A facile synthesis and spectral characterization of Cu²⁺ doped CdO / ZnS nanocomposite // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2015. № 384. P. 6–12.

7. Сагдеев Д.О. Оптические и магнитные свойства квантовых точек халькогенидов кадмия и цинка, легированных ионами марганца, меди, европия и гадолиния : дис. ... канд. хим. наук. Казань, 2019. 160 с.

8. Muruganandam S., Anbalagan G., Murugadoss G. Optical and Magnetic properties of PVP surfactant with Cu doped CdS nanoparticles // Optik – International Journal for Light and Electron Optics. 2017. № 130. P. 82–90.

9. Bansal N., Mohanta G.C., Singh K. Effect of Mn²⁺ and Cu²⁺ co-doping on structural and luminescent properties of ZnS nanoparticles // Ceramics International. 2017. V. 43 (9). P. 7193–7201.

10. Zhang F., He X.-W., Li W.-Y., Zhang Y.-K. One-pot aqueous synthesis of composition-tunable near-infrared emitting Cu-doped CdS quantum dots as fluorescence imaging probes in living cells // Journal of Materials Chemistry. 2012. V. 22 (41). P. 22250–22257.

11. Srivastava B.B., Jana S., Pradhan N. Doping Cu in Semiconductor Nanocrystals : Some Old and Some New Physical Insights // Journal of the American Chemistry Society. 2011. № 133. P. 1007–1015.

12. Jana S., Srivastava B.B., Pradhan N. Correlation of dopant states and host bandgap in dual-doped semiconductor nanocrystals // Journal of Physical Chemistry Letters. 2011. V. 2. P. 1747–1752.

13. Galyametdinov Yu.G., Sagdeev D.O., Voronkova V.K., Sukhanov A.A., Shamilov R.R. Paramagnetic Mn : CdS / ZnS quantum dots: synthesis, luminescence, and magnetic properties // Russian Chemical Bulletin, International Edition. 2018. V. 67. № 1. P. 172–175.

14. Исаева А.А., Смагин В.П. Влияние условий синтеза на фотолюминесценцию композиций полиметилметакрилат / (Zn_xCd_{1-x})S // Журнал неорганической химии. 2019. Т. 64. № 10. С. 1020–1025.

15. 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 // Russian Journal of Applied Chemistry. 2015. V. 88. № 6. P. 1020–1025.

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

17. Askri B., Riahi I., Mimouni R., Amlouk M. Photoluminescence and dielectric properties of (Al / Cu) and (In / Cu) co-doped ZnO sprayed thin films under the oxygen deficiency framework // Superlattices and Microstructures. 2020. V. 150. P. 106731.

Информация об авторах

А. А. Исаева – аспирант кафедры физической и неорганической химии Алтайского государственного университета.

Л. В. Затонская – кандидат химических

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 2 2021

ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК A^{II}B^{VI}, ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ МАРГАНЦА (II) И МЕДИ (I, II)

наук, доцент кафедры техносферной безопасности и аналитической химии Алтайского государственного университета.

П. В. Лыков – преподаватель кафедры техносферной безопасности и аналитической химии Алтайского государственного университета.

В. П. Смагин – доктор химических наук, профессор кафедры техносферной безопасности и аналитической химии Алтайского государственного университета.

REFERENCES

1. Ogurtsov, K.A., Bakhmetyev, V.V., Abyzov, A.M., Tsvetkova, M.N. & Sychev, M.M. (2010). The influence of magnesium on the main characteristics of ZnS: Cu phosphors. *Bulletin of the St. Petersburg State Technological Institute (Technical University)*. (7), 13-16.
2. Kuzmanovic, M., Bozanic, D.K., Milivojevic, D., Mitic-Culafic, D., Stankovic, S., Ballesteros, C. & Gonzalez-Benito, J. (2017). Sodium-alginate biopolymer as a template for the synthesis of nontoxic red emitting Mn²⁺-doped CdS nanoparticles. *RSC Advances*. (7), 53422-53432.
3. Deka, K. & Kalita, M.P.C. (2017). Structural, optical and ion sensing properties of 2-mercaptoethanol capped Mn-doped ZnS nanocrystals. *Superlattices and Microstructures*. (111), 373-384.
4. Nasser, R., Elhouichet, H. & Férid, M. (2015). Effect of Mn doping on structural, optical and photocatalytic behaviors of hydrothermal Zn_{1-x}Mn_xS nanocrystals. *Applied Surface Science*. (351), 1122-1130.
5. Isaeva, A.A. & Smagin, V.P. (2020). Synthesis and photoluminescence of nanoscale structures based on zinc, cadmium and manganese sulfides in a polyacrylate matrix. *Physics and technology of semiconductors*. 54(12), 1321-1330.
6. Joyce, Stella R., Thirumala, Rao G., Babu, B., Pushpa, Manjari V., Reddy, C.V., Shim, J. & Ravikumar, R.V.S.S.N. (2015). A facile synthesis and spectral characterization of Cu²⁺ doped CdO / ZnS nanocomposite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. (384), 6-12.
7. Sagdeev, D.O. (2019). Optical and magnetic properties of quantum dots of cadmium and zinc chalcogenides doped with ions of manganese, copper, europium and gadolinium. *Extended abstract of candidate's chemises*. Kazan. (In Russ.).
8. Muruganandam, S., Anbalagan, G. & Murugadoss, G. (2017). Optical and Magnetic properties of PVP surfactant with Cu doped CdS nanoparticles. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*.(130), 82-90.
9. Bansal, N., Mohanta, G.C. & Singh, K. (2017). Effect of Mn²⁺ and Cu²⁺ co-doping on structural and luminescent properties of ZnS nanoparticles. *Ceramics International*. 43(9), 7193-7201.
10. Zhang, F., He, X.-W., Li, W.-Y. & Zhang, Y.-K.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 24.03.2021; одобрена после рецензирования 12.05.2021; принята к публикации 17.05.2021.

The article was received by the editorial board on 24 Mar 21; approved after editing on 12 May 21; accepted for publication on 17 May 21.

(2012). One-pot aqueous synthesis of composition-tunable near-infrared emitting Cu-doped CdS quantum dots as fluorescence imaging probes in living cells. *Journal of Materials Chemistry*. 22 (41), 22250-22257.

11. Srivastava, B.B., Jana, S. & Pradhan, N. (2011). Doping Cu in Semiconductor Nanocrystals: Some Old and Some New Physical Insights. *Journal of the American Chemical Society*. (133), 1007-1015.

12. Jana, S., Srivastava, B.B. & Pradhan, N. (2011). Correlation of dopant states and host bandgap in dual-doped semiconductor nanocrystals. *Journal of Physical Chemistry Letters*. (2), 1747-1752.

13. Galyametdinov, Yu.G., Sagdeev, D.O., Voronkova, V.K., Sukhanov, A.A. & Shamilov, R.R. (2018). Paramagnetic Mn : CdS / ZnS quantum dots: synthesis, luminescence, and magnetic properties. *Russian Chemical Bulletin, International Edition*. 67(1), 172-175.

14. Isaeva, A.A. & Smagin, V.P. (2019). Influence of synthesis conditions on photoluminescence of polymethyl methacrylate / (Zn_xCd_{1-x})S compositions. *Journal of Inorganic Chemistry*. 64(10), 1020-1025. (In Russ.).

15. Smagin, V.P., Isaeva, A.A., Eremina, N.S. & Biryukov, A.A. (2015). Synthesis and Absorption and Luminescence Spectra of Poly(methyl methacrylate) : Cd(Mn, Pb)S Composites. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 88(6), 1020-1025.

16. Isaeva, A.A. & Smagin, V.P. (2020). Influence of lead ions on the photoluminescent properties of polymethylmethacrylate / (Zn,Pb)S / CdS / (Zn, Pb)S composites. *Izvestiya vuzov. Chemistry and chemical technology*. 63(11), 82-87. (In Russ.).

17. Askri, B., Riahi, I., Mimouni, R. & Amlouk, M. (2020). Photoluminescence and dielectric properties of (Al/Cu) and (In/Cu) co-doped ZnO sprayed thin films under the oxygen deficiency framework. *Superlattices and Microstructures*. (150), 106731.

Information about the authors

A. A. Isaeva – postgraduate student of the Department of Physical and Inorganic Chemistry, Altai State University.

L. V. Zatonskaya – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Technosphere Safety and Analytical Chemistry, Altai State University.

P. V. Lykov – Lecturer at the Department of Technosphere Safety and Analytical Chemistry, Altai State University.

V. P. Smagin – Doctor of Chemical Sciences, Professor of the Department of Technosphere Safety and Analytical Chemistry, Altai State University.