

Mn²⁺ як ЕПР-зонд для вивчення структури мікро- та нанорозмірних порошоків ZnS

І.П. Ворона, С.С. Іщенко, Н.Н. Баран, В.В. Носенко, В.Г. Грачов

Інститут фізики напівпровідників ім. В.С. Лашкарьова НАН України, Київ, Україна

В останні роки відбувається зростання інтересу до сульфїду цинку у зв'язку з удосконаленням технологій, які дозволяють отримувати частинки ZnS малих розмірів від мкм до декількох нм. Такі частинки проявляють нові властивості, цікаві як з точки зору фундаментальної, так і прикладної фізики. Зокрема, мікро- та нанорозмірний ZnS привертає увагу дослідників завдяки розмірозалежним фізичним властивостям, таким, наприклад, як синій зсув краю фундаментального поглинання, зміна температури фазового переходу від кубічної до гексагональної структури, підвищення ефективності фотолюмінесценції, низьковольтна катодолумінесценція тощо. Завдяки появі цих властивостей відкриваються нові області застосування мікро- та нанорозмірного ZnS в техніці — для скінтіляційних детекторів, термолумінесцентної дозиметрії, сонячних елементів, джерел випромінювання. Легування різними домішками (Cu, Mn, Co та Eu) має потенціал для розширення діапазону корисних спектроскопічних (люмінесцентних) властивостей мікро- та нанорозмірного ZnS. Зміна ж властивостей зумовлена як їх малими розмірами, так і особливостями локальної структури, зокрема локальними спотвореннями кристалічної ґратки в околі домішкових центрів. Для з'ясування походження цих змін надзвичайно важливим є детальне вивчення структури домішкових центрів, у тому числі зумовлених домішками локальних спотворень кристалічної решітки. Розуміння структури важливо для створення світловипромінювальних матеріалів із заданими властивостями.

Досліджувалися порошки ZnS, легування Mn, Co, Cu або Eu. У порошках, легування Co, Cu або Eu, марганець входив в структуру в якості неконтрольованої домішки. Для порошоків ZnS:Cu з розміром частинок 5–7 мкм як ЕПР, так і рентгеноструктурний аналіз показали, що частинки мають кубічну структуру без домішки інших фаз. Для порошоків ZnS:Mn (50–200 нм) рентгеноструктурний аналіз виявив гексагональну структуру порошку, на той час як ЕПР виявив гексагональну структуру з ромбічним спотворенням. Для ZnS:Co (7–10 мкм) за допомогою ЕПР аналізу вдалося встановити, що порошок являє собою суміш кубічної та гексагональної фаз із співвідношенням приблизно 1:10, в той час як рентгеновська дифрактограма показує, що структура гранул є гексагональною, а от присутність кубічної фази не вдається виявити, через перекриття домінуючих рефлексів характерних для різних фаз (рис.1)). Тобто ЕПР Mn²⁺ може служити методом експрес-аналізу мікронних порошоків сульфїду цинку змішаного політипного складу.

Для нанопорошку ZnS:Eu (6–6,5 нм) було показано, що, окрім ідентифікованої по результатах рентгеновських досліджень кубічної структури, детальний аналіз ЕПР спектрів дозволяє виявити іони Mn²⁺ у кубічній ґратці та іон Mn²⁺, розташований у вузлі кубічної ґратки поблизу планарного дефекту пакування. В досліджуваних порошках ZnS:Eu співвідношення інтенсивностей сигналів ЕПР «звичайного кубічного» марганцю та марганцю з прилеглим планарним дефектом становить приблизно 3:1. Це показує, що біля кожного четвертого йона марганцю у досліджених порошках кубічного нанопорошку сульфїду цинку розташований планарний дефект пакування. Отже, ЕПР Mn²⁺ може бути методом контролю планарних дефектів в нано-ZnS.

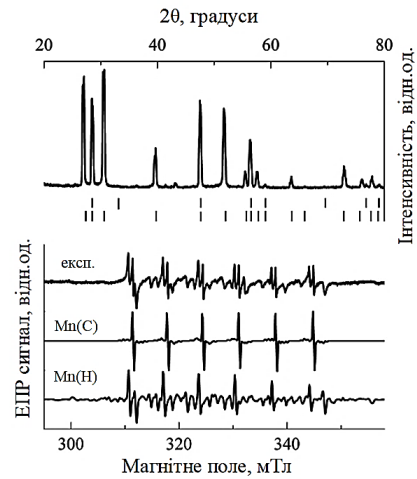


Рис. 1. Рентгеновська дифрактограма та ЕПР спектр порошку ZnS:Co, а також компоненти розкладу: Mn(C) — Mn²⁺ кубічному оточенні; Mn(H) — Mn²⁺ в гексагональному оточенні.