

Кам'янець-Подільський національний університет імені Івана Огієнка

Фізико-математичний факультет

Кафедра фізики

Дипломна робота (проект)

магістра

з теми:

**«Дослідження домішкових станів в сульфіді цинку
методом електронного парамагнітного резонансу»**

Виконав:

студент 2 курсу Fb1-M17 групи
спеціальності 014 Середня освіта
(Фізика)

Басістий Ігор Ігорович

Керівник:

кандидат фізико-математичних
наук, доцент, завідувач кафедри
фізики

Криськов Ц.А.

Рецензент:

кандидат педагогічних наук,
доцент, доцент кафедри МВФ і ДТОГ

Панчук О.П.

Кам'янець-Подільський – 2018 р.

ЗМІСТ

Вступ	3
Розділ 1. Електронний парамагнітний резонанс	5
1.1. Парамагнітні властивості атома	5
1.2. Природа електронного парамагнітного резонансу	8
1.3. Характеристики спектрів ЕПР	11
1.4. Фактор спектроскопічного розщеплення (g-фактор)	13
1.5. Оптичні центри марганцю в ZnS	15
1.6. Природа магнітоточливості немагнітних матеріалів	22
Розділ 2. Методика експерименту і синтезу матеріалів	29
2.1. Методика синтезу ZnS	29
2.2. Низькотемпературне легування марганцем порошкоподібного ZnS	32
2.3. Метод електронного парамагнітного резонансу	33
Розділ 3. Електронний парамагнітний резонанс поверхневого марганцю в субмікронних порошках ZnS	35
3.1. Структура спектрів ЕПР іонів марганцю в ZnS	35
3.2. Введення іонів Mn^{2+} в ґратку ZnS та дослідження електронного парамагнітного резонансу	36
3.3. Квантово-механічний аналіз отриманих спектрів ЕПР	38
Розділ 4. ЕЛЕКТРОННІ ТА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ ZnS:Cu:Cl	42
4.1. Природа центрів випромінювання в ZnS: Cu	42
4.2. Спектроскопічні характеристики ZnS: Cu: Cl	44
4.3. Радіоспектроскопічні характеристики ZnS:Cu	47
ВИСНОВКИ	54
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	55

Вступ

Сполуки типу A_2B_6 давно привертають увагу дослідників у зв'язку з широкими можливостями їх практичного застосування в якості випромінюючих структур, фотоприймачів, п'єзоелектричних перетворювачів, газових сенсорів, варисторів, оптоелектронних функціональних елементів і т.п. Особливе місце серед сполук цього типу займає сульфід цинку. Цей матеріал має високу радіаційну, хімічну та термічну стійкість, широке вікно прозорості. Легування сульфїду цинку різними домішками дозволяє отримати матеріали, що випромінюють в різних областях видимого спектру.

Відомо, що кристали $ZnS: Cu$ є ефективними люмінофорами в синьо-зеленій області спектра [1], $ZnS: Mn$ - у помаранчевій [2], а $ZnS: Al$ - в блакитній [3]. Додатковий інтерес до сполук A_2B_6 , і до сульфїду цинку зокрема, обумовлює використання цього матеріалу в оптоелектронних наноструктурах. Застосування квантових плівок, квантових точок, свєрхрешеток в випромінюючих структурах дозволили істотно підвищити ефективність лазерів, світлодіодів, розробити джерела білого світла [4].

Саме ці результати стимулюють розробку технологій, що дозволяють отримати нанорозмірні матеріали з відтвореними і контрольованими характеристиками при низькій собівартості.

Підвищення останнім часом дослідницького інтересу до сульфїду цинку пов'язане зі спостереженням зростання ефективності фотолюмінесценції в нанокристалічному $ZnS:Mn$ [1], що відкриває нові можливості для оптоелектронних застосувань. Цей ефект, що супроводжується значним скороченням часу релаксації люмінесценції, був пов'язаний з впливом домішкового марганцю [2]. Тому визначення параметрів Mn , його місця в ґратці сульфїду цинку і дослідження технологічних умов та інших факторів, які впливають на властивості $ZnS:Mn$, є на сьогодні актуальною задачею.

Метою даної роботи є з'ясування впливу на парамагнітні та люмінесцентні характеристики полікристалічного ZnS мікроструктурних перетворень, обумовлених дифузійними процесами домішок. Вивчення процесів формування фаз за участю Si сульфіді цинку шляхом детального порівняльного аналізу спектральних характеристик ФЛ і ЕПР.

Завдання

Дослідити методом електронного парамагнітного резонансу центри, обумовлені металами з незаповненою $3d$ оболонкою в люмінофорах, отриманих низькотемпературним легуванням порошкоподібного сульфід цинку.

Провести аналіз явища електронного парамагнітного резонансу.

Вивчити вплив слабких магнітних полів ($B=1\text{Тл}$) на люмінесцентні властивості ZnS:Mn.

Дослідити вплив концентрації домішок в ZnS на характеристики електронного парамагнітного резонансу

Дослідити вплив концентрації домішок в ZnS на люмінесцентні характеристики

Об'єкт досліджень: полікристалічний дрібнодисперсний ZnS.

Предметом досліджень є процеси формування випромінювальних та парамагнітних центрів в сульфіді цинку при низькотемпературному легуванні, а також після нього.

ВИСНОВКИ

Аналіз літературних даних свідчить про те, що не дивлячись на те, що ZnS вже тривалий час є об'єктом інтенсивних досліджень і багато аспектів його властивостей вже досить добре вивчені, залишається цілий ряд питань на які на сьогоднішній день так і не отримано відповіді.

Так, згідно з даними, наведеними в широко доступній літературі, дослідження ZnS в основному стосувалися монокристалічного матеріалу після закінчення в ньому релаксаційних процесів, пов'язаних з його обробкою. У той же час практично зовсім не вивчений ряд процесів, що протікають в низькорозмірних матеріалах в проміжках часу, коли релаксація даних процесів ще не завершена.

На субмікронних порошках ZnS зареєстровано новий парамагнітний центр, пов'язаний з Mn^{2+} подібний до тих, що раніше спостерігалися лише у нанокристалічному ZnS. Він характеризується параметрами $g = 2.001$, $A = 9.5$ mT, $D = 8$ mT. Аксиальна симетрія центру, близькість його надтонкої константи до константи вільного іону Mn^{2+} , а також близькість параметрів спектру ЕПР до відповідних параметрів поверхневих центрів, що спостерігалися у нанорозмірних порошках ZnS, дозволили ідентифікувати знайдений центр з поверхневим Mn^{2+} у субмікронних порошках. Незвичайний вигляд спектру та залежність форми резонансних ліній від m пояснені впливом аксіального кристалічного поля у третьому порядку теорії збурень.

Показано, що при $NCu > 0.3$ мас.% в ZnS:Cu отриманного методом СВС відбувається кластеризація іонів міді з утворенням комплексів, до складу яких входить велика кількість іонів міді. Цей процес має пороговий характер і проявляється як поява суперпарамагнітної підсистеми в досліджуваних матеріалах, експериментальним підтвердженням чого є поява аномального сигналу ЕПР.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Bhargava R.N., Gallagher D., Hong X., Nurmikko A. // *Phys. Rev. Lett.* - 1994. - **72**, - P. 416-419.
2. Kennedy T.A., Glaser E.R., Klein P.B., Bhargava R.N. // *Phys. Rev. B.* - 1995. - **52**. – R. 14356-14359.
3. Власова М.В., Каказей Н.Г., Калиниченко А.М., Литовченко А.С. Радиоспектроскопические свойства неорганических материалов(справочник). – Киев: Наукова думка, 1987. 719с.
4. Igarashi T., Isobe T., Senna M. // *Phys. Rev. B.* -1997. - **56**. – P. 6444-6445.
5. Liu J., Liu C., Zheng Y., Li D., Xu W., Yu // *J. Phys.: Condens. Matter.* - 1999. - **11**. - P. 5377-5384.
6. Маевский В.М., Витриховский Н.И., Моздор Е.В., Ройцин А.Б. // *Поверхность: физика, химия, механика.* -1983. -№8. С. 88-94.
7. Igarashi T., Ihara M., Kusunoki T., Ohno K., Isobe T., Senna M. // *J. Nanoparticle Research.* -2001. -**3**. - P. 51-56.
8. Бачериков Ю.Ю., Ворона И.П., Оптасюк С.В., Родионов В.Е., Стадник А.А. // *ФТП.* -2004. -**38**. - С. 1025-1029.
9. Борисенко Н.Д. Свойства центров свечения в монокристаллах сульфида цинка с примесью марганца / Н.Д. Борисенко, М.Ф. Буланый, Ф.Ф. Коджеспиров, Б.А. Полежаев // *ЖПС.* – 1991. – Т. 55. – С. 452-456.
- 10.¹. Борисенко Н.Д. Время жизни возбужденного состояния марганцевого центра в сульфиде цинка / Н.Д. Борисенко, Б.А. Полежаев // *ЖПС.* - 1990.– Т. 53. – С. 1020-1022.
- 11.¹. Борисенко Н.Д. О механизме возбуждения примесных атомов марганца при электролюминесценции сульфида цинка / Н.Д.Борисенко, М.Ф. Буланый, Ф.Ф. Коджеспиров, Б.А. Полежаев // *ЖПС.* – 1990. – Т. 52. – С. 36-39.

- 12.Новиков Н.Н. Структура и структурно-чувствительные свойства реальных кристаллов / Новиков Н.Н. – К.: Наук. думка, 1983. – 340 с.
- 13.. Копытко Ю.В. Концентрационные, полевые и интерференционные эффекты в электролюминесцентных пленках ZnS:Mn: дис. ...кандидата физ.-мат. наук: / Копытко Юрий Васильевич. – К., 1988. – 216с.
- 14.. Борисенко Н.Д. Связь кристаллической структуры с электролюминесценцией кристаллов ZnS-Mn / Н.Д. Борисенко, Ф.Ф. Коджеспоров, Б.А. Полежаев // Изв. вузов. Физика. – 1985. – Вып. 9. – С. 33-37.
- 15.. Якунин А.Я. Спектры ЭПР Mn^{++} в нормальных и дефектных местах кристаллической решетки ZnS. / А.Я. Якунин, И.В. Штамбур, А.С. Кушнир, С.А. Омельченко // Изв. вузов. Физика. – 1973. – Вып. 10. – С. 44-49.
- 16.¹. Марате Г. Электроника дефектов в полупроводниках / Марате Г. – М.: Мир, 1974. – 464 с.
- 17.¹. Bhargava R.N. Optical properties of manganese-doped nanocrystals of ZnS / R.N. Bhargava, D. Gallaghe, X. Hong, A. Nurmikko // Phys. Rev. Lett. – 1994. – Vol. 72. – P. 416-419.
- 18.¹. Головин Ю.И. Магнитопластичность немагнитных материалов / Ю.И. Головин // ФТТ. – 2004. – Т. 46, № 5. – С. 769-800.
- 19.Францевич Е.Л. Новый эффект увеличения фотопроводимости органических полупроводников в слабом магнитном поле / Е.Л. Францевич, Е.И. Балабанов // Письма в ЖЕТФ. – 1965. – Т. 1, № 6. – С. 33-37.
- 20.¹. Францевич Е.Л. Изменение фотопроводимости монокристалла антрацена в магнитном поле / Е.Л. Францевич, Е.И. Балабанов // ФТТ. – 1966. – Т. 8, № 3. – С. 855-857.
- 21.¹. Lesin V.I. Reaction yield detected magnetic resonance spectra of intermediate pairs of triplet excitons evolution of spectra during degeneracy

- of energy levels / V.I. Lesin, V.P. Sakun, A.I. Pristupa, E.L. Frankevich. // Phys. Stat. Sol. – 1977. – Vol. 84, № 2. – P. 513-520.
- 22.¹. Франкевич Е.Л. Влияние слабого магнитного поля на электропроводимость пленок полиацетилена / Е.Л. Франкевич, Д.И. Соколик, Д.И. Кадырев, В.М. Коблянський // Письма в ЖЕТФ. – 1982. – Т. 36, № 11. – С. 401-403.
- 23.¹. Франкевич Е.Л. Новый эффект магнитно-резонансного изменения сопротивления органического полупроводника: слабо легированный полиэтилен / Е.Л. Франкевич, А.И. Приступа, В.М. Коблянський // Письма в ЖЕТФ. – 1984. – Т. 40, № 1. – С. 13-15.
- 24.¹. Франкевич Е.Л. Магнитный резонанс возбужденных комплексов с переносом заряда регистрируемый по флуоресценции при комнатной температуре / Е.Л. Франкевич, А.И. Приступа // Письма в ЖЕТФ. – 1976. – Т. 24, № 7. – С. 397-400.
- 25.¹. Франкевич Е.Л. Магнитный резонанс короткоживущих состояний с переносом заряда в молекулярных кристаллах, детектируемый по фотопроводимости / Е.Л. Франкевич, А.И. Приступа, М.М. Трибель, А.И. Соколик // Доклады АН СССР. – 1977. – Т. 23, № 5. – С. 1173-1178.
- 26.¹. Frankevich E.L. Magnetic-Resonant Modulation of Photoconductivity of Crystalline Charge Transfer Complexes. Anthracene-Tetracyanbenzene / E.L. Frankevich, M.M. Tribel, I.A. Sokolik, A.I. Pristupa. // Phys. Stat. Sol. b – 1978. – Vol. 87, № 1. – P. 373-379.
- 27.¹. Johnson R.C. Effects of Magnetic Fields on the Mutual Annihilation of Triplet Excitons in Molecular Crystals // R.C. Johnson, R.E. Merrifield, P. Avakian, R.B. Flippen. Phys. Rev. Lett. – 1967. – Vol. 19, № 6. – P. 285-287.

- 28.¹. Kaplan P. Explanation of the large spin-dependent recombination effect in semiconductors / P. Kaplan, I. Solomon, N.E. Mott // J. de Phys. Lett. – 1978. – Vol. 39. – P. 51-57.
- 29.¹. Spin Polarization and Magnetic Effects in Radical Reactions / [К.М. Salikhov, Y.N. Molin, R.A. Sagdeev, A.L. Buchachenko]. – Amsterdam: Elsevier, 1984. – 415 p.
- 30.¹. Бучаченко А.Л. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях / Бучаченко А.Л., Сагдеев Р.З., Сахиллов К.М. – Новосибирск: Наука, 1978. – 296 с.
- 31.¹. Buchachenko A.L. Comparative Analysis of Magnetic and Classical Isotope Effects / A.L. Buchachenko // Chem. Rev. – 1995. – Vol. 95, № 7. – P. 2507-2528.
32. А.Я. Шик, Л.Г. Бакуева, С.Ф. Мусихин, С.А. Рыков. Физика низкоразмерных систем (СПб.: Наука, 2001) 160 с.
33. А.Ф. Кравченко, В.Н. Овсянко. Электронные процессы в твердотельных системах пониженной размерности (Новосибирск: Из-во Новосиб. ун-та, 2000) 448 с.
34. Schurmann U., Hartung W., Takele H., Zaporozhchenko V., Faupel, F. Nanotechnology 16, 1078 (2005).
35. А.М. Гурвич. Введение в физическую химию кристаллофосфоров (М.: Высшая школа, 1971) 336с.
36. М. Авен, Д.С. Пренер. Физика и химия соединений A^2B^6 [Под ред. С.А. Медведева] (М.: Мир, 1970) 624с.
37. Г.Е. Архангельский, И.Н. Григорьев, А.В. Лавров, М.В. Фок. Труды ФИАН, 164, 103 (1985).
38. У.Х. Нымм. Деп. ВИНТИ. №4219-80, 127 (1980)
39. Л.А. Громов, В.А. Трофимов. ЖФХ. LV(10), 2629 (1981)
40. Н. К. Морозова, В.А. Кузнецов. Сульфид цинка: получение и оптические свойства (М.: Наука, 1987) 200 с.

41. S. Shionoya, Y. Kobayashi, T. Koda. J. Phys. Soc. Jap., 20, 2046 (1965).
42. S. Shionoya. Int. Conf. on II-VI Semiconducting Compounds. (New-York , Amsterdam, 1967.) p.1.
43. A. Suzuki, S. Shionoya. J. Phys. Soc. Jap., 31, 1462 (1971).
44. J.L. Birman. Proc. Int. Conf. on Luminesc. (Budapest, 1969) p.919.
45. W. van Gool, A.P. Cleiren, H.J.M. Keyligers. Philips Res. Rep., 15, 254 (1960).
46. С.В. Козицкий, В.П. Писарський, Д.Д. Поліщук. Фізика і хімія твердого тіла, 4(4), 749 (2003).
47. М.В. Фок. Труды ФИАН. 59, 3 (1972).
48. Е. Е. Букке, Т. И. Вознесенская, Н. П. Голубева, Н. А. Горбачёва, З. П. Илюхина, Е. И. Панасюк, М. В. Фок. Труды. ФИАН. 59, 25 (1972).
49. И. К. Верещагин, Б. А. Ковалёв, Л. А. Косяченко, С. М. Кокин. Электр люминесцентные источники света (М.: Энергоатомиздат, 1990). 200с.
50. О.Н. Казянкин, Л.Я. Марковский, И.А. Миронов, Ф.М. Пекерман, Л.Н. Петошина. Неорганические люминофоры (-Л.: Химия, 1975) 192 с.
51. B. Clerjaud, A. Gélineau, Phys. Rev. B. 16(1), 82 (1977).
52. W. C. Holton, M. De Wit, R. K. Watts, T. L. Estle, J. Phys. and Chem. Solids, 30(4), 963 (1969).
53. R. Berger, J. C. Bissey, J. Kliava, H. Daubric, and C. Estournes, J. Magn. Mater. 234, 535 (2001).
54. W. S. D. Folly, R. S. de Biasi, Braz. J. Phys. 31, 398 (2001).
55. Janis Kliava, Rene Berger, J. Magn. Mater. 205, 328 (1999).
56. Konchits, F.V. Motsnyi, Yu.N. Petrov, S.P. Kolesnik, V.S. Yefanov, M.L. Terranova, E. Tamburri, S. Orlanducci, V. Sessa, M. Rossi, JAP 100, 124315 (2006).
57. N. Noginova, F. Chen, T. Weaver, E. P. Giannelis, A. B. Bourlinos, V.A. Atsarkin, J. Phys.: Condens. Matter. 19, 246208 (2007).

- 58.M. Warkentin, F. Bridges, S. A. Carter, M. Anderson⁶, Phys. Rev. B. 75, 075301 (2007).
- 59.José S. Garitaonandia, Maite Insausti, Eider Goikolea, Motohiro Suzuki, John D. Cashion, Naomi Kawamura, Hitoshi Ohsawa, Izaskun Gil de Muro, Kiyonori Suzuki, Fernando Plazaola, Teofilo Rojo, Nano Lett. 8 (2), 661 (2008).