

Механосинтез мікрокристалів ZnS : Mn

М.Ф. Буланій, О.В. Коваленко*, О.С. Морозов, А.Р. Омельчук, О.В. Хмеленко

Дніпропетровський національний університет імені Олеся Гончара,
проспект Гагаріна, 72а, 49010 Дніпропетровськ, Україна

(Отримано 20.10.2015; опубліковано online 24.12.2015)

Було досліджено фотолюмінісценцію та дифракційні спектри рентгенівського випромінювання мікрокристалів ZnS : Mn (розмір ~ 25 мкм). Механічна взаємодія на кристал (протягом 10 та 20 хв) супроводжувалася зміною фізичних властивостей. Розміри мікрокристалів зменшилися до 10 мкм (стиснення протягом 10 хв) та 5 мкм (стиснення протягом 20 хв). Інтенсивність фотолюмінісценції зменшилась у 6,5 та 10 раз відповідно. В статті обгрунтовано фізичні причини цього результату.

Ключові слова: Механосинтез, Сульфід цинку, Домішка марганцю, Фотолюмінісценція, Спектри ЕПР, Рентгенодифракційний аналіз, Морфологія поверхні.

PACS number: 78.55.Et

Тонке подрібнення мікрокристалів твердих речовин (диспергування) з використанням сучасних млинів планетарного типу – є одним з ефективних засобів отримання нанорозмірних матеріалів. Навіть без використання кріомеханічного подрібнення, при кімнатних температурах диспергування суттєво впливає на оптичні, електричні та структурні властивості мікрокристалів. Фізичні процеси, що відбуваються при механічному подрібненні неможливо звести до звичайного зменшення розмірів мікрокристалів. Диспергування супроводжується додатковими супутніми процесами: дефектоутвореннями в об'ємі мікрокристалів, зміною внутрішніх деформаційних напружень та кристалічної структури, локальним виділенням тепла, хімічними реакціями, прискоренням термодифузії, фазовими перетвореннями, формуванням активних центрів на новостворених поверхнях, тощо.

Виходячи з вищенаведеного, подальші дослідження щодо отримання наноматеріалів методом диспергування є безперечно актуальним напрямком роботи в галузі нанотехнологій.

Нами було досліджено зміни фізичних властивостей мікрокристалів ZnS:Mn при їх диспергуванні. Самоактивовані мікрокристали ZnS змішувалися з легуючою домішкою MnCl₂ (концентрація марганцю складала 1,1 вагових відсотків). З метою легування мікрокристалів ZnS іонами Mn²⁺ було проведено відпал порошкової суміші при температурі $T = 950$ °C протягом 3,5 годин. Наявність іонів Mn²⁺ в матриці ZnS обумовлює яскраву фотолюмінісценцію (ФЛ) мікрокристалів ZnS : Mn поблизу $\lambda_{max} = 580-590$ нм та характерний для цього іону спектр ЕПР, який складається з шести ліній надтонкою структури зі сталою надтонкою розщеплення $A = -64,2 \cdot 10^{-4}$ см⁻¹ (рис. 1). Значення концентрації іонів Mn²⁺ в матриці мікрокристалів ZnS формується на стадії відпалу порошкової суміші. В подальшому при диспергуванні, спектр ЕПР іонів Mn²⁺ в межах точності вимірювання не змінюється (рис. 1). Тому, можна вважати, що концентрація іонів Mn²⁺ при диспергуванні в досліджених зразках залишається незмінною. На відміну від цьо-

го спектр ФЛ мікрокристалів ZnS:Mn змінюється як за інтенсивністю (рис. 1), так і за формою (рис. 2). Незважаючи на різні умови збудження інтенсивність ФЛ при диспергуванні базових зразків протягом 10 та 20 хвилин зменшуються в 16 та 48 разів при $\lambda_{збудж.} = 365$ нм та в 8 та 14 разів при $\lambda_{збудж.} = 408$ нм відповідно (рис. 1). Подібні результати було отримано в [1]. Максимум спектрів ФЛ при диспергуванні зміщується у бік коротких довжин хвиль на 5 та 10 нм відповідно до тривалості диспергування, напівширини спектрів зменшуються за рахунок зсуву довгохвильового крила спектрів ФЛ у бік коротких довжин хвиль, а короткохвильове крило спектрів ФЛ в порівнянні з довгохвильовим крилом спектру ФЛ виглядає сталим (рис. 2).

Отримані результати можна пояснити виходячи з того, що марганцеві центри випромінювання в матриці ZnS та механізми їх збудження достатньо добре вивчені [2-4]. Дослідження проведені раніше свідчать про те, що форма інтегрального спектру ФЛ у кристалах ZnS : Mn та положення його максимуму фактично залежать від співвідношення інтенсивностей індивідуальних смуг ФЛ, пов'язаних з різними марганцевими центрами випромінювання. Аналіз елементарних складових інтегрального спектру ФЛ дозволив виділити в спектрі випромінювання марганцевих центрів п'ять стабільних індивідуальних смуг ФЛ $\lambda_{max} = 557 \pm 2$ нм; $\lambda_{max} = 578 \pm 2$ нм; $\lambda_{max} = 600 \pm 2$ нм; $\lambda_{max} = 616 \pm 2$ нм та $\lambda_{max} = 637 \pm 2$ нм [2]. Енергія випромінювального переходу залежить від величини Dq (фактора внутрикристалічного поля), який, у свою чергу, залежить від типу ґратки, специфіки оточення та тип хімічного зв'язку. В [2] наведено оцінку величини параметра Dq для кожної з вказаних індивідуальних смуг ФЛ, а також висловлені певні припущення відносно будови і локальної симетрії марганцевих центрів випромінювання. Полоса $\lambda_{max} = 557$ нм ($Dq = 565$ см⁻¹) – іони Mn²⁺ у вузлах тетраєдрів кубічної ґратки; $\lambda_{max} = 578$ нм ($Dq = 634$ см⁻¹) – іони Mn²⁺ поблизу дислокацій чи дефектів структури; $\lambda_{max} = 600$ нм ($Dq = 700$ см⁻¹) – іони Mn²⁺ в октаєдричних міжвузлях;

* koval@mail.dsu.dp.ua

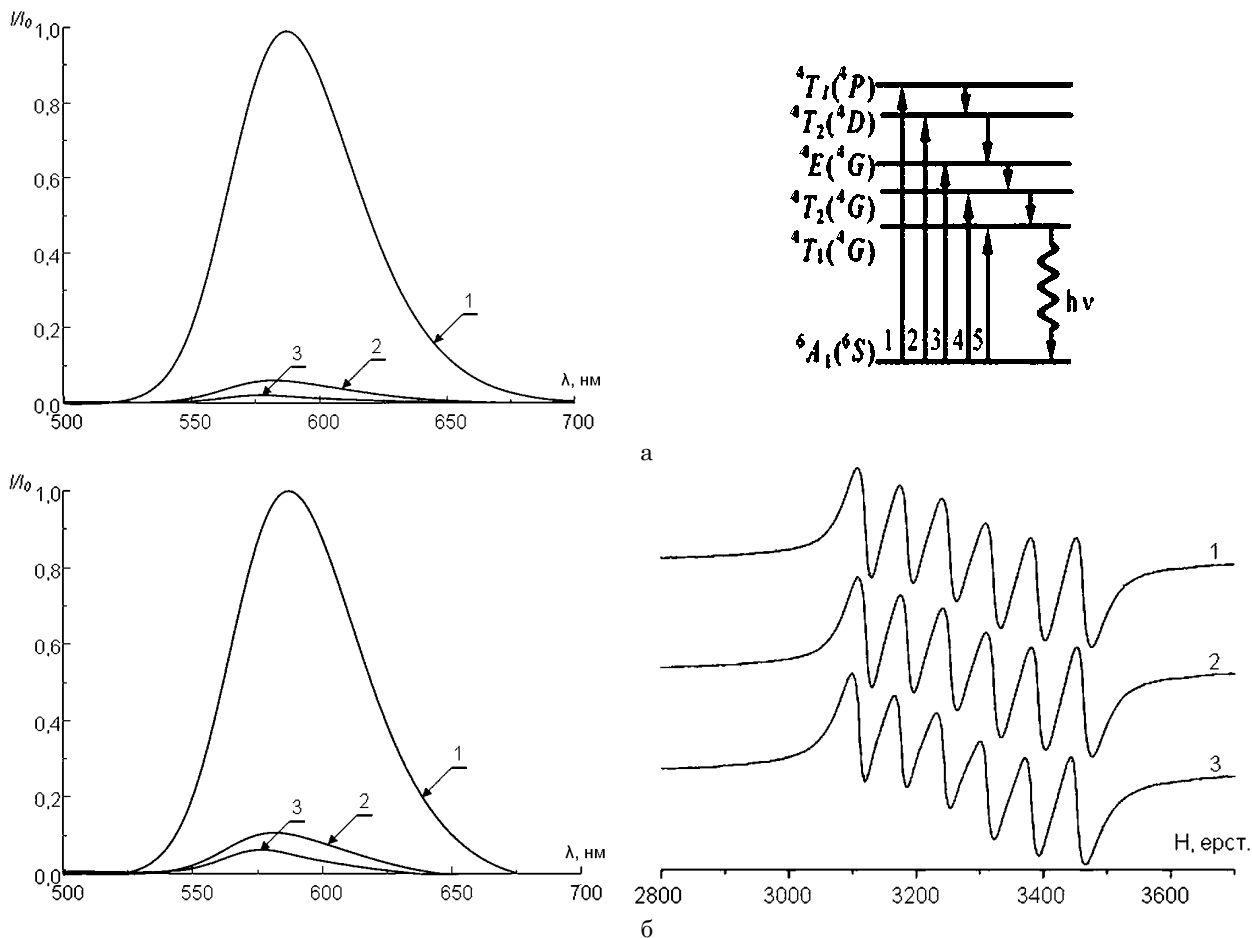


Рис. 1 – Спектри ФЛ мікрочисталів ZnS : Mn при $T = 300$ К: тривалість диспергування 0 (1), 10 (2) та 20 (3) хвилин відповідно, $\lambda_{збудж} = 365$ (а) та $\lambda_{збудж} = 408$ нм (б); на вставках – енергетична діаграма рівнів іона Mn^{2+} в забороненій зоні кристалів ZnS та спектри ЕПР іонів Mn^{2+} в досліджених зразках

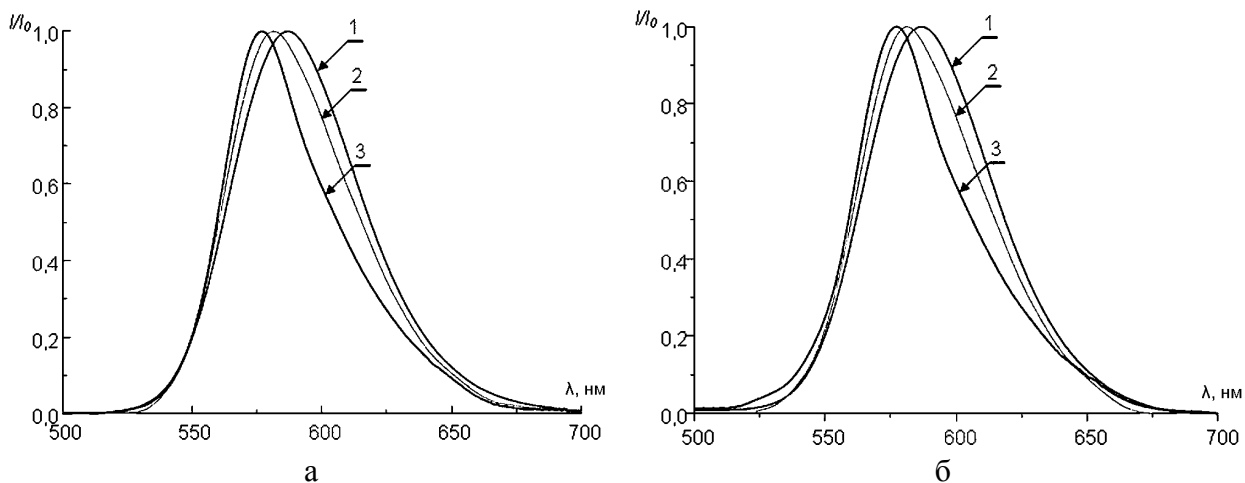


Рис. 2 – Спектри ФЛ мікрочисталів ZnS : Mn при $T = 300$ К пронормовані на інтенсивність максимуму випромінювання: тривалість диспергування 0(1), 10(2) та 20(3) хвилин відповідно, $\lambda_{збудж} = 365$ (а) та $\lambda_{збудж} = 408$ нм (б)

$\lambda_{max} = 616$ нм ($Dq = 760$ cm^{-1}) – іони Mn^{2+} , які, можливо, оточені атомами кисню та $\lambda_{max} = 637$ нм ($Dq = 800$ cm^{-1}) – іони Mn^{2+} , що знаходяться у фазі α -MnS. Остання індивідуальна смуга ФЛ характеризується мінімальною інтенсивністю випромінювання і більшою мірою формує структуру довгохвильового краю спектру ФЛ, ніж положення його інтегрального максимуму. Виявляється вона лише в кристалах ZnS : Mn з великою

концентрацією активатора $C_{Mn} \geq 5 \cdot 10^{-3}$ г MnS/г ZnS. Виходячи з моделі марганцевого центру, ФЛ обумовлена внутрицентровими переходами в іоні Mn^{2+} з першого збудженого стану $4T_1(4G)$ в основний $6A_1(6S)$, при цьому іони Mn^{2+} характеризуються п'ятьма збудженими станами (рис. 1). Це добре узгоджується із результатами досліджень спектрів поглинання та збудження ФЛ марганцевих центрів випромінюван-

ня кристалів ZnS : Mn [2]. Крім того, ФЛ марганцевих центрів може збуджуватися не тільки завдяки прямому оптичному поглинанню квантів світла іонами Mn^{2+} , а ще й в наслідок резонансної передачі енергії марганцевим центрам ФЛ від центрів, що обумовлюють випромінювання в блакитній смузі ФЛ [2-4]. Про це свідчить той факт, що при збільшенні концентрації марганцевих центрів інтенсивність блакитної смуги ФЛ в кристалах ZnS : Mn зменшується, а в кристалах з $C_{Mn} \geq 10^{-2}$ г Mn/г ZnS вона взагалі не реєструється. Для реалізації цього механізму потрібне утворення асоціації точкових дефектів: домішки іонів Mn^{2+} поруч з центром сенсibiliзації, наприклад, А-центром, який відповідає за блакитну смугу ФЛ в кристалах ZnS з $\lambda_{max} = 460$ нм і є достатньо складним утворенням типу $-\left[V_{Zn}^{2-} Al^{3+} S\right]$.

Рентгенодифракційний аналіз виявив, що в базових зразках мікрокристалів ZnS : Mn присутня фаза потрібної сполуки $Mn_{0,75}Zn_{0,25}S$ розміри окремих мікрокристалів сульфиду цинку дорівнювали ~ 25 нм

(рис. 3). Диспергування базових зразків протягом 10 та 20 хвилин змінює морфологію поверхні зразків та суттєво зменшує розміри мікрокристалів відповідно до 10 та 5 нм. Зі збільшенням часу диспергування частка фази $Mn_{0,75}Zn_{0,25}S$ зменшується, а при диспергуванні протягом 20 хвилин вона взагалі зникає, що дає можливість отримати монофазу мікрокристалів ZnS:Mn з кубічною ґраткою. Це призводить до збільшення інтенсивності коротковолнової індивідуальної смуги ФЛ $\lambda_{max} = 557$ нм по відношенню до інших індивідуальних смуг.

Суттєве зменшення інтенсивності ФЛ у подрібнених зразках, на наш погляд, не пояснюється тільки зменшенням розмірів мікрокристалів та збільшенням, внаслідок цього, розсіювання збуджуючого світла. При збудженні ФЛ світлом з $\lambda_{збудж} = 365$ нм головним механізмом збудження центрів ФЛ є резонансна передача енергії від центрів сенсibiliзації до іонів Mn^{2+} – центрів випромінювання [2-4]. При диспергуванні такий механізм збудження послаблюється. Таке послаблення може бути обумовлене тим, що

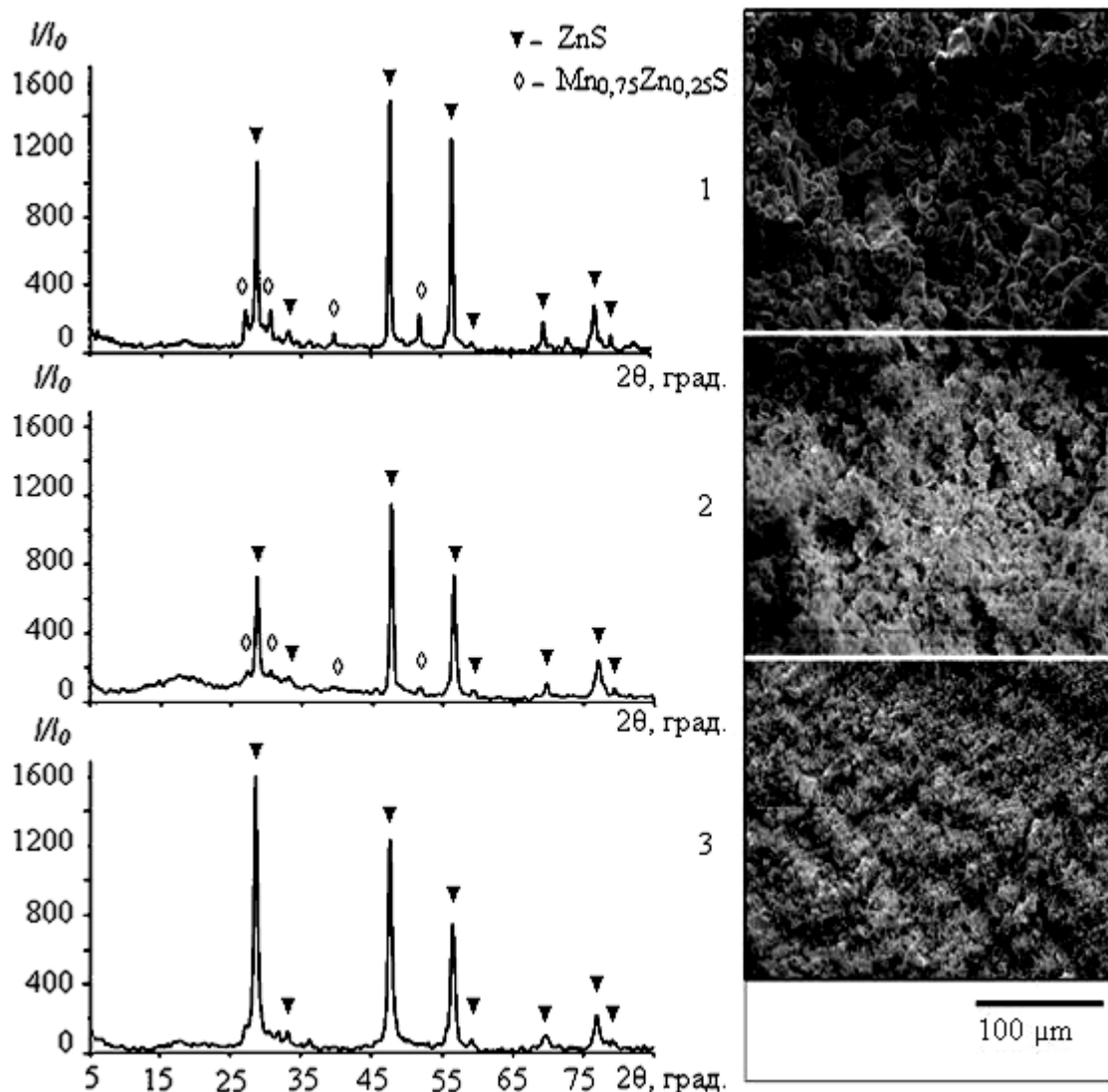


Рис. 3 – Дані рентгенодифракційного аналізу та морфологія поверхні досліджених зразків: тривалість диспергування 0 (1), 10 (2) та 20 (3) хвилин відповідно

в тих місцях мікрокристалу, де утворилися асоціації точкових дефектів та забезпечується резонансна передача енергії збудження до марганцевих центрів випромінювання, концентруються і внутрішні деформаційні напруження кристалічної ґратки. При механічному подрібненні саме в цих місцях може відбуватися зменшення внутрішніх деформаційних напружень кристалічної ґратки, зсув кристалічних площин, розломи і т. п. Крім того, необхідно враховувати можливість утворення в об'ємі мікрокристалів додаткових центрів безвипромінювальної рекомбінації. Спільна дія таких чинників може пояснити чому максимум спектрів ФЛ при диспергуванні усе більше зміщується у бік коротких довжин хвиль зі зростанням тривалості диспергування, при цьому відбувається і суттєве зменшення інтенсивності ФЛ в подрібнених мікрокристалах ZnS : Mn при $\lambda_{збудж} = 365$ нм.

При $\lambda_{збудж} = 408$ нм марганцеві центри в мікрокристалах ZnS збуджуються завдяки поглинанню світла безпосередньо самими іонами Mn^{2+} . Довжина хвиля $\lambda_{збудж} = 408$ нм співпадає з положенням одного з максимумів поглинання та збудження ФЛ марганцевих центрів випромінювання в кристалах ZnS:Mn [2]. Такий механізм збудження при диспергуванні зразків є більш стійким в порівнянні з механізмом резонансної передачі енергії марганцевим центрам ФЛ від центрів сенсibilізації [2-4]. Саме тому загальне зменшення інтенсивності випромінювання ФЛ при диспергуванні у випадку збудження її джерелом з $\lambda_{збудж} = 408$ нм менше, ніж при збудженні джере-

лом з $\lambda_{збудж} = 365$ нм.

Короткохвильове крило спектру ФЛ мікрокристалів ZnS : Mn при диспергуванні виявилось стійким завдяки тому, що воно перш за все формується завдяки індивідуальній смугі випромінювання $\lambda_{max} = 557$ нм, обумовленої іонами Mn^{2+} розташованими в вузлах тетраедрів кубічної ґратки ZnS. За даними рентгенодифракційного аналізу саме до цієї монофази за своєю структурою наближаються мікрокристали ZnS : Mn при диспергуванні. Довгохвильове крило спектру ФЛ мікрокристалів ZnS : Mn при диспергуванні, навпаки, є не стійким. Воно зсувається у бік коротких хвиль, що, в свою чергу, обумовлює як наслідок, зсув максимуму спектру ФЛ у бік коротких хвиль. Зрозуміло, що цей факт пов'язано з нестабільністю тих індивідуальних смуг ФЛ, які формують довгохвильове крило, саме це смуги з $\lambda_{max} = 600$ нм, $\lambda_{max} = 616$ нм та $\lambda_{max} = 637$ нм відповідно. Така нестабільність безпосередньо підтверджується даними рентгенодифракційного аналізу: при диспергуванні фаза α -MnS зникає. Крім того, здається імовірним нестабільність при диспергуванні індивідуальних смуг ФЛ, пов'язаних з іонами Mn^{2+} , розташованими в октаедричних міжвузлях та оточених атомами кисню. Така зміна пов'язана з тим, що для їх випромінювання не може бути використана резонансна енергія збудження самоактивованої ФЛ. Цей механізм збудження зменшується одночасно при зменшенні внутрішніх напруженнях кристалічної ґратки, які при механічному подрібненні зникають.

Mechanosynthesis ZnS : Mn Microcrystals

M.F. Bulanyi, A.V. Kovalenko, A.S. Morozov, A.R. Omelchuk, A.V. Khmelenko

Oleg Gonchar Dnipropetrovsk National University, 72a, Gagarina Av., 49010 Dnipropetrovsk, Ukraine

It has been investigated the photoluminescence and X-Ray diffraction spectra of ZnS : Mn microcrystals (dimension $\sim 25 \mu m$). After mechanical crush (time 10 and 20 min) the physical properties of microcrystals was changed. Dimension of micro crystals decrease up to $10 \mu m$ (mechanical crush 10 min) and $5 \mu m$ (mechanical crush 20 min); intensity of photoluminescence decrease too at 6,5 and 10 times accordingly. The paper will present the physical reasons of this result.

Keywords: Mechanosynthesis, Zinc sulfide, Manganese impurity, Photoluminescence, EPR spectra, X-ray diffraction analysis, Surface morphology.

Механосинтез мікрокристаллов ZnS : Mn

М.Ф. Буланий, А.В. Коваленко, А.С. Морозов, А.Р. Омельчук, А.В. Хмеленко

*Днепропетровский национальный университет имени Олеса Гончара,
просп. Гагарина, 72а, 49010 Днепропетровск, Украина*

Было исследовано фотолуминесценцию и дифракционные спектры рентгеновского излучения микрокристаллов ZnS : Mn (размер $\sim 25 \mu m$). Механическое взаимодействие на кристалл (в течение 10 и 20 мин.) сопровождалась изменением физических свойств. Размеры микрокристаллов уменьшились до $10 \mu m$ (сжатие в течение 10 мин.) и $5 \mu m$ (сжатие в течение 20 мин.). Интенсивность фотолуминесценции уменьшилась в 6,5 и 10 раз соответственно. В статье обосновано физические причины этого результата.

Ключевые слова: Механосинтез, Сульфид цинка, Примесь марганца, Фотолуминесценция, Спектры ЭПР, Рентгенодифракционный анализ, Морфология поверхности.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Г.В. Биркле, *Известия вузов. Физика* № 5, **10** (1984) (G.V. Birkle, *Izvestiya vuzov. Fizika* No 5, 10 (1984)).
2. М.Ф. Буланий, О.В. Коваленко, С.О. Омельченко, О.С. Морозов, *ФХТТ* **12** № 3, **573** (2011) (M.F. Bulanyu, O.V. Kovalenko, S.O. Omel'chenko, O.S. Morozov, *Phys. Chem. Solid State* **12** No 3, **573** (2011)).
3. М.Ф. Буланий, А.А. Горбань, А.В. Коваленко, Б.А. Полежаев, *Оптика и спектроскопия* **94** № 3, 426 (2003) (M.F. Bulanyu, A.A. Gorban', A.V. Kovalenko, B.A. Polezhaev, *Optika i Spektroskopiya* **94** No 3, 426 (2003)).
4. Т.А. Прокофьев, Б.А. Полежаев, А.В. Коваленко, *ЖПС* **72** № 6, 788 (2005) (T.A. Prokofyev, B.A. Polezhaev, A.V. Kovalenko, *J. Appl. Spectroscopy* **72** No 6, 788 (2005)).