

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

### ЭЛЕКТРОННЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС ИОНОВ $Mn^{2+}$ В НАНОРАЗМЕРНОМ СУЛЬФИДЕ ЦИНКА С ПЛАНАРНЫМ ДЕФЕКТОМ РЕШЕТКИ

И. П. Ворона<sup>1\*</sup>, С. С. Ищенко<sup>1</sup>, В. Г. Грачев<sup>2</sup>, **Н. П. Баран<sup>1</sup>**,  
С. М. Окулов<sup>1</sup>, В. В. Носенко<sup>1</sup>, А. В. Селищев<sup>3</sup>

УДК 543.429.22

<sup>1</sup> Институт физики полупроводников им. В. Е. Лашкарева НАН Украины,  
03028, Киев, просп. Науки, 26, Украина; e-mail: vvnosenko@ukr.net

<sup>2</sup> Университет штата Монтана, Бозман, Монтана, США

<sup>3</sup> Технический университет Хемница, Хемниц, Германия

(Поступила 3 января 2018)

Изучен ЭПР ионов  $Mn^{2+}$  в трех образцах кубического нано-ZnS, различающихся технологией получения и размерами наночастиц. Марганец находится в образцах как неконтролируемая примесь. Спектры ЭПР могут быть описаны двумя компонентами — спектром иона  $Mn^{2+}$  в кубическом окружении ( $Mn^{2+}(C)$ ) с параметрами  $g = 2.0022 \pm 0.0002$ ,  $A = (-63.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ,  $b_4^0 \geq 3.5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ , и спектром иона  $Mn^{2+}$ , ассоциированного с планарным решеточным дефектом упаковки ( $Mn^{2+}(D)$ ), с параметрами  $g = 2.0022 \pm 0.0002$ ,  $A = (-63.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ,  $b_2^0 = (-36 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ . Соотношение количества центров  $Mn^{2+}(C)/Mn^{2+}(D)$  2.1:1 для образца 1 и 1.7:1 для образцов 2 и 3. Планарные дефекты упаковки являются характерными решеточными дефектами кубического нано-ZnS. ЭПР ионов  $Mn^{2+}$  позволяет контролировать их наличие.

**Ключевые слова:** ЭПР, ZnS, структура решетки, планарный решеточный дефект упаковки.

EPR of  $Mn^{2+}$  ions in three cubic nano-ZnS samples was studied. The samples were obtained by different technological processes and the sized of nanoparticles were different. Manganese was in the samples as an uncontrolled impurity. The EPR spectra of all samples can be described by two components – the spectrum of  $Mn^{2+}$  in the cubic surrounding,  $Mn^{2+}(C)$ , with the parameters  $g = 2.0022 \pm 0.0002$ ,  $A = (-63.5 \pm 0.5) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ,  $b_4^0 \geq 3.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  and the spectrum of  $Mn^{2+}$  ion associated with planar lattice defect of the packaging,  $Mn^{2+}(D)$ . The parameters of  $Mn^{2+}(D)$  spectrum are:  $g = 2.0022 \pm 0.0002$ ,  $A = (-63.5 \pm 0.5) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ ,  $b_2^0 = (-36 \pm 1) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . The ratio of centers amount  $Mn^{2+}(C)/Mn^{2+}(D)$  for the samples studied was 2.1:1 (sample 1) and 1.7:1 (samples 2 and 3). Planar packing defects are typical lattice defects in cubic nano-ZnS. EPR of  $Mn^{2+}$  allows one to monitor the presence of these defects.

**Keywords:** EPR, ZnS, lattice structure, planar lattice defect of packing.

Наноразмерный сульфид цинка (нано-ZnS) находит применение в термолюминесцентной дозиметрии, солнечных батареях [1] и в качестве источников излучений [2]. С научной точки зрения он интересен тем, что по сравнению с макрокристаллами проявляет новые физические свойства, например синий сдвиг полосы фундаментального поглощения [3, 4], смещение температуры фазового перехода от кубической структуры к гексагональной [5, 6], увеличение интенсивности фотолюминесценции и низковольтной катодолюминесценции [7, 8]. Особый интерес вызывает нано-ZnS, активи-

#### EPR OF $Mn^{2+}$ IN NANO-SIZED ZINC SULFIDE WITH PLANAR LATTICE DEFECT

I. P. Vorona<sup>1</sup>, S. S. Ishchenko<sup>1</sup>, V. G. Grachev<sup>2</sup>, **N. P. Baran<sup>1</sup>**, S. M. Okulov<sup>1</sup>, V. V. Nosenko<sup>1</sup>,  
A. V. Selishchev<sup>3</sup> (<sup>1</sup> V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics of National Academy of Sciences of  
Ukraine, 45 Nauky Prosp., Kyiv, 03028, Ukraine; e-mail: vvnosenko@ukr.net; <sup>2</sup> Montana State University,  
Bozeman, Montana, 59717, USA; <sup>3</sup> Chemnitz University of Technology, 09111 Chemnitz, Germany)

рованный различными примесями, что существенно влияет на его свойства. Изучение детальной структуры примесных центров, включая локальные искажения кристаллической решетки вблизи них, позволяет понять причины такого влияния.

Довольно много работ посвящено нано-ZnS, содержащему ионы  $Mn^{2+}$  (см., например, [9—14]). В [12, 13] методом ЭПР обнаружено, что в нано-ZnS все узловые ионы  $Mn^{2+}$  находятся в искаженном кубическом окружении. В кристаллическом поле, действующем на парамагнитный центр, проявлялась аксиальная составляющая. Предложена модель такого центра —  $Mn^{2+}$  рядом с планарным решеточным дефектом упаковки. Высказана гипотеза, что образование таких центров связано с вхождением марганца в наночастицы через планарный решеточный дефект и ассоциацию с ним. В то же время в [14] в нано-ZnS зарегистрированы как центры  $Mn^{2+}$  рядом с вышеуказанным планарным дефектом, так и  $Mn^{2+}$  в неискаженном кубическом окружении.

В настоящей работе для более детального изучения этих вопросов методом ЭПР исследованы три образца нано-ZnS, содержащие марганец, которые отличаются технологией получения и размерами наночастиц.

Характеристики образцов приведены в табл. 1. Образцы 1 и 2 синтезированы совместным разложением диэтилдитиокарбаматных комплексов цинка и европия в высококипящих растворителях и различаются только температурой синтеза. В качестве активирующей примеси использован Eu. Образец 3 получен последовательным разложением вышеуказанных комплексов. Синтез детально описан в [15].

**Т а б л и ц а 1. Характеристики образцов**

Образец	$T, ^\circ C$	$d, \text{нм}$	
		TEM	XRD
1	300	$7.0 \pm 1.0$	$5.3 \pm 1.0$
2	240	$6.0 \pm 0.8$	$4.6 \pm 1.0$
3	240	$6.2 \pm 1.0$	$4.5 \pm 1.0$

Спектры ЭПР зарегистрированы на спектрометре Varian E12 при комнатной температуре. Во избежание искажений линий ЭПР использованы малая ( $<2$  мВт) мощность СВЧ и амплитуда модуляции магнитного поля 0.1 мТ. Моделирование спектров ЭПР проводилось с помощью входящей в пакет Visual-EPR [16] программы POWDER, основанной на описанном в [17] алгоритме. Изученные спектры ЭПР принадлежат ионам  $Mn^{2+}$ , которые находятся в наночастицах ZnS в качестве неконтролируемой примеси. Спектры ЭПР европия не зарегистрированы.

Обычно марганец при вхождении в ZnS замещает цинк, образуя центр  $Mn^{2+}$ . Для описания спектра ЭПР этого центра используется спин-гамильтониан (СГ), содержащий электронное и ядерное зеемановские взаимодействия, сверхтонкое взаимодействие и взаимодействие электронного спина с кристаллическим полем:

$$H = g\beta\mathbf{BS} - g_N\beta_N\mathbf{BI} + A\mathbf{SI} + \sum_{n,m} f_n b_n^m O_n^m.$$

Здесь использованы стандартные обозначения (см., например, [18, 19]). Предполагается, что величины  $g$ ,  $g_N$ ,  $\beta$ ,  $\beta_N$  и  $A$  — изотропные, набор параметров  $b_n^m$  определяется окружением  $Mn^{2+}$  и зависит от типа решетки ZnS и ее искажений. В макрокристаллах сульфида цинка центр  $Mn^{2+}$  хорошо изучен. Для кубической кристаллической решетки его спектр ЭПР описывается параметрами СГ  $g = 2.0022$ ,  $A = -64.5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ,  $b_4^0 = 3.9 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  [20], для гексагональной решетки  $g = 2.0016$ ,  $A = -65 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ,  $b_2^0 = -105 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ,  $3b_4^0 - 0.1b_4^3 = 7.6 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  [21]. Трудности изучения структуры наноматериалов методом ЭПР связаны с пространственным усреднением спектров, формируемых как разрешенными, так и запрещенными переходами, а также возможными локальными искажениями кристаллической решетки. Отметим, что компьютерные программы, использующие теорию возмущений, ограниченную вторым порядком, при решении таких задач не дают правильного результата. Для оптимизации компьютерного моделирования экспериментальных спектров ЭПР важно понимать, к какому специфическому виду спектра приводит доминирование тех или иных параметров СГ [22]. Так, когда среди параметров СГ превалирует  $b_4^0$  (кубическая структура), в спектре ЭПР  $Mn^{2+}$  доминирует секстет линий равной интенсивности, связанный с электронными переходами  $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 1/2$ . Запрещенные переходы при малом параметре  $b_4^0$ , как правило, не наблюдаются. В случае преобладания параметра  $b_2^0$ , что характерно для гексагональной решетки, спектр характеризуется тем же секстетом, но ампли-

туда линий уменьшается с увеличением магнитного поля. Кроме того, каждая из этих линий имеет дублетное расщепление (или уширение с искажением формы), увеличивающееся с ростом магнитного поля. Проявляются также запрещенные переходы. Значимость этих эффектов определяется параметром  $b_2^0$  (вкладом аксиальной составляющей в кристаллическом поле). Определение параметров СГ необходимо проводить как по положению разрешенных и запрещенных переходов, так и по форме резонансных линий.

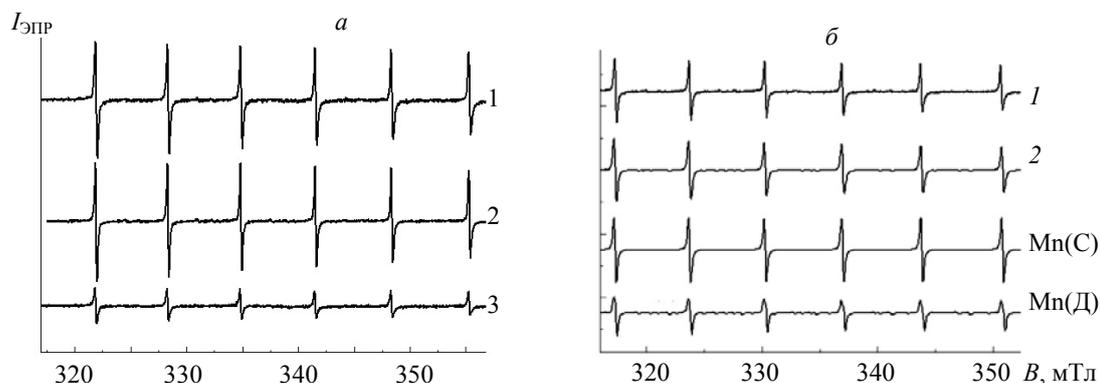


Рис. 1. Спектры ЭПР: *a* —  $\text{Mn}^{2+}$  в образцах 1—3 нано-ZnS; *б* — экспериментальный (1) и модельный (2) для образца 2 и компоненты  $\text{Mn}^{2+}(\text{C})$  и  $\text{Mn}^{2+}(\text{D})$  модельного спектра

На рис. 1, *a* приведены спектры ЭПР трех образцов. Образцы имеют одинаковую массу, поэтому различия в интенсивности связаны с разной концентрацией Mn. Хотя на первый взгляд спектры подобны порошковым спектрам ЭПР  $\text{Mn}^{2+}$  в кубической структуре, при детальном рассмотрении видны особенности. Так, во всех спектрах интенсивности линий секстета убывают с увеличением магнитного поля, а их ширина и искажение формы возрастают. Это свидетельствует о наличии в спектре ЭПР сигналов ионов  $\text{Mn}^{2+}$ , находящихся в позиции, где действующее на них кристаллическое поле имеет аксиальную составляющую ( $b_2^0 \neq 0$ ). При большом усилении проявляются также запрещенные переходы.

Все спектры проанализированы с помощью компьютерного моделирования, пример которого для образца 2 приведен на рис. 1, *б*. При определении параметров СГ проводилась детальная подгонка формы линий. Установлено, что каждый из спектров на рис. 1 может быть описан двумя составляющими:  $\text{Mn}^{2+}(\text{C})$  — спектр  $\text{Mn}^{2+}$  в кубическом окружении с параметрами  $g = 2.0022 \pm 0.0002$ ,  $A = (-63.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ,  $b_4^0 \geq 3.5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ , и  $\text{Mn}^{2+}(\text{D})$  — спектр, который по аналогии с [12] отнесен к иону  $\text{Mn}^{2+}$ , ассоциированному с планарным решеточным дефектом упаковки. В нашем случае параметры  $\text{Mn}^{2+}(\text{D})$   $g = 2.0022 \pm 0.0002$ ,  $A = (-63.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ,  $b_2^0 = (-36 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ . Соотношение количества центров  $\text{Mn}^{2+}(\text{C})/\text{Mn}^{2+}(\text{D}) = 2.1:1$  (образец 1), 1.7:1 (образцы 2, 3).

На рис. 2 изображена кубическая структура ZnS в плоскости (111), содержащая центры  $\text{Mn}^{2+}(\text{C})$  и  $\text{Mn}^{2+}(\text{D})$ . Как видно из рис. 2, *б*, при наличии вблизи иона  $\text{Mn}^{2+}$  планарного решеточного дефекта в кристаллическом поле его ближайшего окружения появляется аксиальная составляющая. С этим связаны необходимость учета в СГ, описывающем спектр ЭПР  $\text{Mn}^{2+}(\text{D})$ , параметра  $b_2^0$  и появление запрещенных переходов. Анализ кристаллической структуры кубического ZnS с указанным дефектом упаковки показывает, что ближайшее окружение  $\text{Mn}^{2+}(\text{D})$  в такой структуре совпадает с ближайшим окружением  $\text{Mn}^{2+}$  в гексагональном ZnS. Отличие в величинах  $b_2^0$  для этих случаев, по видимому, связано с существенным вкладом в кристаллическое поле более далеких координационных сфер, которые не являются идентичными.

Как отмечено [12, 13], в нано-ZnS, легированном Mn, зарегистрированы только центры  $\text{Mn}^{2+}(\text{D})$ . Из этого сделан вывод, что планарные решеточные дефекты способствуют диффузионному вхождению марганца в наночастицы и обуславливают преимущественную локализацию ионов  $\text{Mn}^{2+}$  вблизи таких дефектов. В исследуемых образцах нано-ZnS зарегистрированы центры как  $\text{Mn}^{2+}(\text{D})$ , так и  $\text{Mn}^{2+}(\text{C})$ . На наш взгляд, это связано с тем, что в образцах марганец входит в состав исходных веществ. При этом его встраивание в узлы решетки ZnS происходит в процессе формирования сульфида цинка. В результате марганец равномерно распределяется в объеме наночастиц. Преимущественного обра-

зования центров  $Mn^{2+}(D)$  при этом не наблюдается. Из сказанного выше следует, что соотношение числа центров  $Mn^{2+}(C)/Mn^{2+}(D)$  кроме количества планарных решеточных дефектов зависит также от того, каким путем марганец попадает в наночастицы. Разные значения  $Mn^{2+}(C)/Mn^{2+}(D)$  для изучаемых образцов, скорее всего, связаны с разным количеством планарных дефектов.

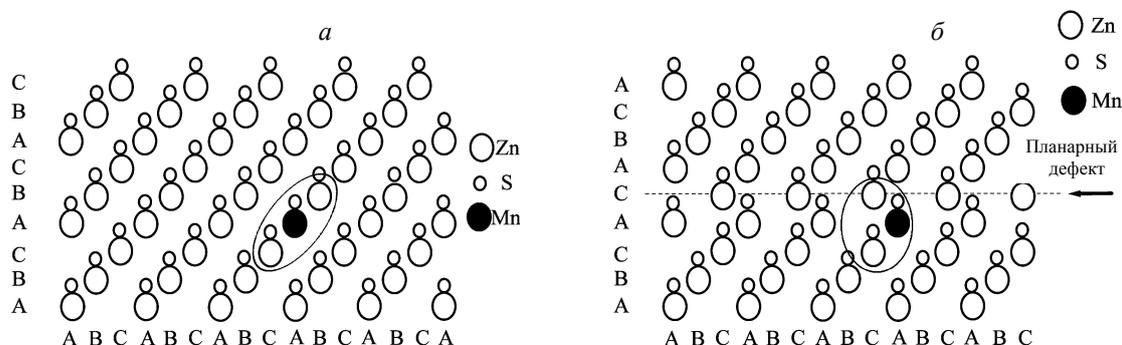


Рис. 2. Кубическая структура ZnS в плоскости (111) с ионом  $Mn^{2+}$  без планарного дефекта упаковки (а) и при наличии этого дефекта вблизи  $Mn^{2+}$  (б); линией обведено ближайшее окружение  $Mn^{2+}$

Таким образом, в образцах nano-ZnS зарегистрированы два сигнала ЭПР, связанные с ионами  $Mn^{2+}$ . Первый из них описывается параметрами  $g = 2.0022 \pm 0.0002$ ,  $A = (-63.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ,  $b_4^0 \geq 3.5 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  и принадлежит ионам марганца в кубическом ZnS  $Mn^{2+}(C)$ . Второй сигнал характеризуется  $g = 2.0022 \pm 0.0002$ ,  $A = (-63.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ ,  $b_2^0 = (-36 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$  и обусловлен ионами  $Mn^{2+}$ , ассоциированными с планарными решеточными дефектами упаковки  $Mn^{2+}(D)$ . Соотношение количества центров  $Mn^{2+}(C)/Mn^{2+}(D)$  для исследуемых образцов 2.1:1 (образец 1) и 1.7:1 (образцы 2, 3), по-видимому, связано с разным количеством планарных дефектов в них. Анализ работ, где методом ЭПР изучались центры  $Mn^{2+}$  в nano-ZnS, позволяет утверждать, что в этих работах имеют место особенности спектров, характерные для  $Mn^{2+}(D)$ . Это свидетельствует о том, что планарные решеточные дефекты упаковки являются характерным дефектом для nano-ZnS. Ионы  $Mn^{2+}$ , ассоциируясь с таким дефектом, образуют с ним стабильный центр  $Mn^{2+}(D)$ . Наблюдение ЭПР ионов  $Mn^{2+}$  позволяет контролировать наличие указанных дефектов упаковки в наночастицах ZnS.

- [1] Jr. M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, A. P. Alivisatos. *Science*, **281** (1998) 2013—2016
- [2] B. T. Luong, E. Hyeong, S. Yoon, J. Choi, N. Kim. *RSC Adv.*, **3** (2013) 23395—23401
- [3] D. Bera, L. Qian, T.-K. Tseng, P. H. Holloway. *Rev. Mater.*, **3** (2010) 2260—2345
- [4] C. Vatankhah, A. Ebadi. *J. Rec. Sci.*, **2** (2013) 21—24
- [5] S. B. Qadri, E. F. Skelton, D. Hsu, A. D. Dinsmore, J. Yang, H. F. Gray, B. R. Ratna. *Phys. Rev. B*, **60** (1999) 9191
- [6] A. D. Dinsmore, D. S. Hsu, S. B. Qadri, J. O. Cross, T. A. Kennedy, H. F. Gray, B. R. Ratna. *J. Appl. Phys.*, **88** (2000) 4985—4993
- [7] R. N. Bhargava, D. Gallagher, X. Hong, A. Nurmikko. *Phys. Rev. Lett.*, **72** (1994) 416—419
- [8] A. D. Dinsmore, D. S. Hsu, H. F. Gray, S. B. Qadri, Y. Tian, B. R. Ratna. *Appl. Phys. Lett.*, **75** (1999) 802
- [9] P. A. Gonzalez Beermann, B. R. McGarvey, S. Muralidharan, R. C. W. Sung. *Chem. Mater.*, **16** (2004) 915—918
- [10] R. Kripal, A. Kumar Gupta. *Chalcogenide Lett.*, **7** (2010) 203—209
- [11] G. Murugadoss, V. Ramasamy. *Spectrochim. Acta, A*, **93** (2012) 70—74
- [12] S. V. Nistor, M. Stefan, D. Ghica, L.C. Nistor. *Rad. Measur.*, **56** (2013) 40—43
- [13] S. V. Nistor, M. Stefan, L. C. Nistor, D. Ghica, C. D. Mateescu, J. N. Barascu. *Mater. Sci. Eng.*, **15** (2010) 012024
- [14] V. Nosenko, I. Vorona, V. Grachev, S. Ishchenko, N. Baran, Y. Becherikov, A. Zhuk, Y. Polishchuk, V. Kladko, A. Selishchev. *Nanoscale Res. Lett.*, **11** (2016) 517

- 
- [15] **A. V. Selishchev, V. V. Pavlishchuk.** *Theor. Exp. Chem.*, **51** (2016) 366—374
- [16] **G. Grachev.** [www.visual-epr.com](http://www.visual-epr.com)
- [17] **V. G. Grachev, Yu. G. Semenov.** *Methods of Computer Treatment of EPR and ENDOR Spectra, Radiospectroscopy*, Perm (1983) 163—171
- [18] **С. А. Альтшулер, Б. М. Козырев.** *Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп*, изд. 2-е перераб., Москва, Наука (1972)
- [19] **C. Rudowicz, S. K. Misra.** *Appl. Spectrosc. Rev.*, **36** (2001) 11—63
- [20] **R. S. Title.** *Phys. Rev.*, **131** (1963) 2503—2504
- [21] **S. P. Keller, I. L. Gelles, W. V. Smith.** *Phys. Rev.*, **110** (1958) 850—855
- [22] **И. П. Ворона, И. Г. Грачев, С. С. Ищенко, Н. П. Баран, Ю. Ю. Бачериков, А. Г. Жук, В. В. Носенко.** *Журн. прикл. спектр.*, **83** (2016) 60—64 [**I. P. Vorona, V. G. Grachev, S. S. Ishchenko, N. P. Baran, Yu. Yu. Bacherikov, A. G. Zhuk, V. V. Nosenko.** *J. Appl. Spectr.*, **83** (2016) 51—55]