

### Список литературы

1. Ахмедов Д.М. Некоторые вопросы генезиса железорудных месторождений Дашкесанского рунного района. Геологии рудных месторождений. Москва. 1965 г. № 6. С. 91–95.
2. Исмаил-заде А.Д. Геохимическая эволюция альпийского базитового вулканизма Малого Кавказа. Труды Института Геологии АНА. № 28. Баку. 2000 г.
3. Кашкай М.А., Мамедов А.И. Перлиты, обсидианы и пехлштейны и их минералого-петрографические и физико-химические особенности. Баку. 1961 г. С. 43–76.
4. Отчет о геолого-разведочных работах на железные и кобальтовые руды в Дашкесанском рудном районе, том I. Баку. 1962 г.
5. Сводный отчет по результатам доразведки Северо-Западного участка Дашкесанского железорудного месторождения за 1971–75 гг. Баку. 1976 г.
6. Alekseev V.I., Alekseev I.V. Strategic metals in complexes of subalkaline rare-metal granites and metasomatites from the Russian sector of Asia-Pacific geodynamic zone. Proceedings of XXXIV International Conference. "Magmatism of the Earth and related strategic metal deposits" Miass, 4–9 August 2017 / Editors V.A. Zaitsev & V.N. Ermolaeva. – M: Geokhi ras, 2017. P. 6–9.

## ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ЛЮМИНОФОРА ZnS:Cu НАНОЧАСТИЦАМИ ШУНГИТОВОГО УГЛЕРОДА НА РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРИМЕСНЫХ ПАРАМАГНИТНЫХ ИОНОВ МАРГАНЦА

Таланов А.А.<sup>1,2,3</sup>, Рожков С.П.<sup>2</sup>, Березина О.Я.<sup>3</sup>

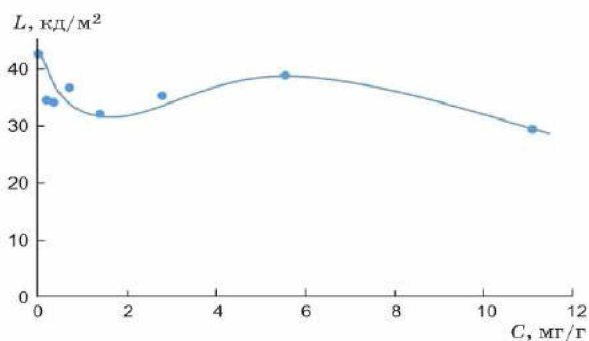
<sup>1</sup>Институт геологии Карельского научного центра РАН, talanovalexej@yandex.ru

<sup>2</sup>Институт биологии Карельского научного центра РАН

<sup>3</sup>Физико-технический институт Петрозаводского государственного университета

Шунгитовые породы Карелии имеют широкую известность и пользуются потребительским спросом в силу своих уникальных биомедицинских и физико-химических свойств, обусловленных сочетанием специфического графеноподобного шунгитового углерода (ШУ) и различных минералов. Применение ШУ обширно, от красок и отделочного камня до атомной энергетики и оптоэлектроники, в частности, электролюминесценции.

В работе поверхностный слой промышленного электролюминофора состава ZnS:Cu модифицировался осаждением на его поверхность наночастиц (НЧ) шунгитового углерода (ШУ), обладающих высокой активностью и способных изменять донорно-акцепторные характеристики и электронную структуру поверхностного слоя материала даже при введении их в микроколичествах. Это неизменно оказывает влияние на физические свойства материала (рис. 1а, б).



а)



б)

Рис. 1. а) Зависимость яркости электролюминесценции исследуемых люминофоров (L) на длине волны 490 нм от количества вводимого в их состав наночастиц ШУ. б) Зависимость ширины линии спектра ЭПР от количества вводимого в их состав наночастиц ШУ

Наночастицы ШУ характеризуются многоуровневой структурой (Рожкова, 2011), возникающей в результате последовательной агрегации графеновых фрагментов порядка 1 нм. Стопки графенов размером  $1.5 \times 2.5$  нм и глобулярная композиция стопок со средним линейным размером порядка 6 нм определяют вторичные и третичные уровни структуры. Агрегаты глобул размером в десятки нанометров завершают структуру. Наночастицы ШУ активно взаимодействуют с водой с образованием устойчивых водных дисперсий, имеющих нелинейно-оптические свойства. Люминофор модифицировали осаждением на его поверхность НЧ ШУ из водных дисперсий концентрацией 0.06 и 0.1 мг/л.

Спектры ЭПР от ионов марганца регистрировали на радиоспектрометре ЭПР «BRUKER»EMX. Амплитуда модуляции была 1Гс. Мощность СВЧ изменяли от 0.2 до 50 мВт для регистрации эффектов насыщения сигнала. Примесь марганца является сопутствующей примесью исходных компонент при синтезе люминофора ZnS:Cu (Бачериков и др., 2012) Полученные нами спектры ЭПР, состоящие из 6 линий с g-фактором 2.0026, константой СТС 66.9 Гс, полушириной линий 1.2–1.3 Гс., характерны для парамагнитных ионов марганца в неупорядоченных системах с малым их содержанием (рис. 2). Спектры ЭПР примесных ионов марганца в кристаллах ZnS качественно и количественно отражают все особенности их кристаллической структуры, в том числе изменения объема, занимаемого дефектами упаковки (Филиппов, 2013).

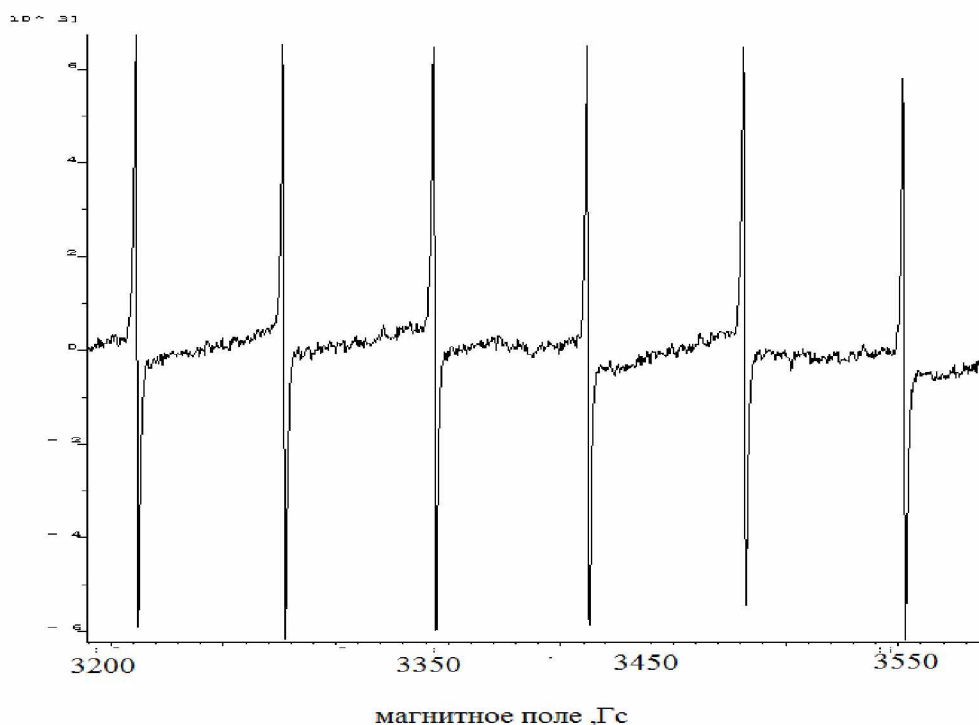
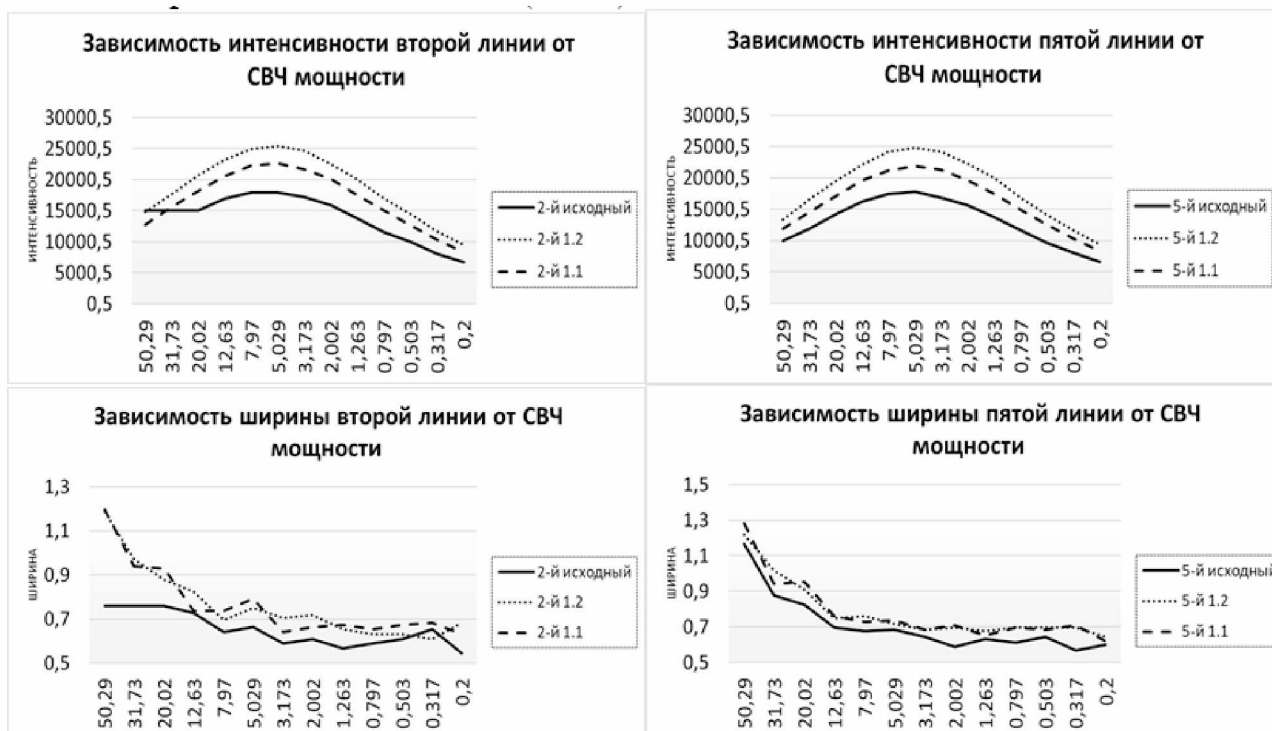


Рис. 2. Спектр ЭПР от ионов марганца

В результате работы были получены графики зависимости интенсивности и ширины 2 и 5 линий спектра от СВЧ мощности (рис. 3). На полученных графиках можно наблюдать немонотонное изменение ширины линий и интенсивности с увеличением концентрации наночастиц шунгитового углерода, которое коррелирует с зависимостью яркости электролюминесценции люминофора.

**Выводы.** Водные дисперсии наночастиц ШУ использовали для модификации поверхности частиц ZnS:Cu – промышленного электролюминофора.

Спектр ЭПР порошка ZnS:Cu содержит параметры, соответствующие парамагнитным центрам Mn, содержащимся в неупорядоченной системе в малых концентрациях.



**Рис. 3.** Зависимости интенсивности и ширины 2 и 5 линий спектра от СВЧ мощности, где «исходный» – люминофор без примеси, «1.1», «1.2» – люминофор, с осаждением НЧ ШУ из водных дисперсий концентрацией 0.06 и 0.1 мг/л соответственно

Модификация поверхности люминофора наночастицами ШУ приводит к увеличению ширины линий и уменьшению их амплитуды при сохранении интегральной интенсивности, что может свидетельствовать о постоянстве заряда центров.

Увеличение концентрации наночастиц ШУ приводит к уменьшению объема, занимаемого дефектами (росту концентрации парамагнитных центров),

Корреляция данных по изменению яркости электролюминесценции и изменения ширины спектров ЭПР ионов Mn указывают на индуцируемую наночастицами ШУ диффузию примесей Cu и Mn в объем микрокристаллов и их аккумуляцию на протяженных дефектах структуры.

*Исследования выполнены на научном оборудовании Центра коллективного пользования Федерального исследовательского центра «Карельский научный центр Российской академии наук».*

#### Список литературы

1. Бачериков Ю.Ю., Корсунская Н.Е., Кладько В.П., Венгер Е.Ф., Баран Н.П., Кучук А.В., Жук А.Г. Структурные превращения в ZnS:Cu в процессе термического отжига // Физика и техника полупроводников, 2012, том 46, вып. 2.
2. Рожкова Н.Н. Наноглерод шунгитов. Петрозаводск, ИГ КарНЦ РАН, 2011.
3. Сычев М.М., Мякин С.В., Огурцов К.А., Рожкова Н.Н., Васина Е.С., Матвейчикова П.В., Беляев В.В. Влияние модифицирования наночастицами шунгитового углерода на свойства люминофора ZnS:Cu // Оптический журнал 84, 1, 2017.
4. Филиппов М.М. Антраксолиты. Санкт-Петербург, ВНИГРИ, 2013. С. 244–255.