

О.В. Коваленко, М.Ф. Буланый, О.В. Хмеленко, В.В. Славний

## Особливості локального оточення іонів $Mn^{2+}$ в кристалах і нанокристалах $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ та $Zn_xCd_{1-x}S:Mn$

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, Дніпро, Україна [kovalenko.dnu@gmail.com](mailto:kovalenko.dnu@gmail.com)

Методом самопоширювального високотемпературного синтезу отримано нанокристали  $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$  та  $Zn_xCd_{1-x}S:Mn$ . Досліджено спектри ЕПР іонів  $Mn^{2+}$  як в цих нанокристалах так і в кристалах таких самих сполук, зрощених з розплаву під тиском інертного газу. Було встановлено що константа надтонкої структури спектрів ЕПР іонів  $Mn^{2+}$  як в нанокристалах так і в кристалах має стрибкоподібну залежність: в сполуках  $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$  при значенні параметра  $x = 0,2$ ; в сполуках  $Zn_xCd_{1-x}S:Mn$  при  $x=0,6-0,7$ . Ці зміни корелюють із змінами інших фізичних властивостей нанокристалів, а саме значеннями мікрореформаційних напружень та густини дислокацій.

**Ключові слова:**  $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ ,  $Zn_xCd_{1-x}S:Mn$ , кристали, нанокристали, саморозповсюджувальний високотемпературний синтез, рентгеноструктурний аналіз, фазовий склад, кристалічна структура, спектри ЕПР.

Подано до редакції 13.07.2024; прийнято до друку 28.01.2025.

### Вступ

Відомо, що кристали сполук  $A_2B_6 - A_2'B_6'$  на основі Zn, Cd, S та Se, а саме потрібні матеріали  $ZnS_xSe_{1-x}$  та  $Zn_xCd_{1-x}S$ , привертають особливу увагу науковців у зв'язку з широкими можливостями їх практичного використання в приладах оптоелектроніки. Фізичні та хімічні властивості таких матеріалів, а також технології їх отримання, ретельно досліджувались [1,2]. В залежності від значення параметру  $x$  в кристалах  $ZnS_xSe_{1-x}$  ширина забороненої зони змінюється в межах 2,7-3,7 еВ, а в кристалах  $Zn_xCd_{1-x}S$  відповідно в межах 2,6-3,7 еВ. В нанокристалах (НК) таких сполук в залежності від розмірів нанозерен зазначені межі розширюються. Це, в свою чергу, обумовлює перспективи розробки нового покоління фотоперетворювачів короткохвильового діапазону, світлодіодів та лазерів в блакитній області спектру [3-5]. Вищенаведене стимулює розробку ефективних технологій отримання таких НК з відтворюваними та контрольованими фізичними властивостями. Серед різноманітних технологій певну перспективу має

метод самопоширювального високотемпературного синтезу (СВС). Цей метод характеризується високою швидкістю отримання НК в достатньо великих об'ємах, низькою собівартістю на одиницю отриманої продукції та використанням простого та екологічно безпечного обладнання. Таким методом були отримані як НК  $ZnS_xSe_{1-x}$  [6] так і НК  $Zn_xCd_{1-x}S$  [7].

В даній роботі було досліджено фізичні властивості НК  $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$  та НК  $Zn_xCd_{1-x}S:Mn$ , отриманих методом СВС. Домішка Mn в НК була введена для утворення парамагнітних центрів  $Mn^{2+}$ . Дослідження параметрів таких центрів методом ЕПР дає додаткову інформацію, яка уточнює данні рентгенодифракційного аналізу (РДА) щодо структури кристалічної ґратки НК, особливостей формування іонно-ковалентних зв'язків та локального оточення парамагнітних центрів.

### I. Методика експерименту

НК  $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$  та  $Zn_xCd_{1-x}S:Mn$  були отримані методом SHS внаслідок високотемпературної хімічної реакції базових дрібнодисперсних порошоків Zn, S, Se

або Zn, Cd, S. Базові порошки в певних пропорціях механічно змішувались з додаванням в шихту етилового спирту для поліпшення процесу змішування. Легування НК домішкою Mn проводилось шляхом додавання в шихту солі  $MnCl_2$  в кількості  $10^{-2}$  ваг%. Після сушки шихту в кварцовій ампулі розміщували в герметичному сталевому реакторі. Хімічна реакція провокувалась потужним тепловим імпульсом. Його появу забезпечувала ніхромова спіраль, вбудована в конструкцію реактора. Проведені дослідження вказують на те, що значення параметра  $x$  в підготовленій для синтезу шихті не співпадає із значенням параметру  $x$  в НК. Тому значення параметра  $x$  остаточно визначалось по даним РДА і вже вони в подальшому використовувались для характеристики хімічного складу отриманих зразків. РДА аналіз НК було проведено на дифрактометрі ДРОН-2М з використанням випромінювання  $Co_{K\alpha}$ . Спектри ЕПР досліджувались на радіоспектрометрі Radiopan SE/X-2543.

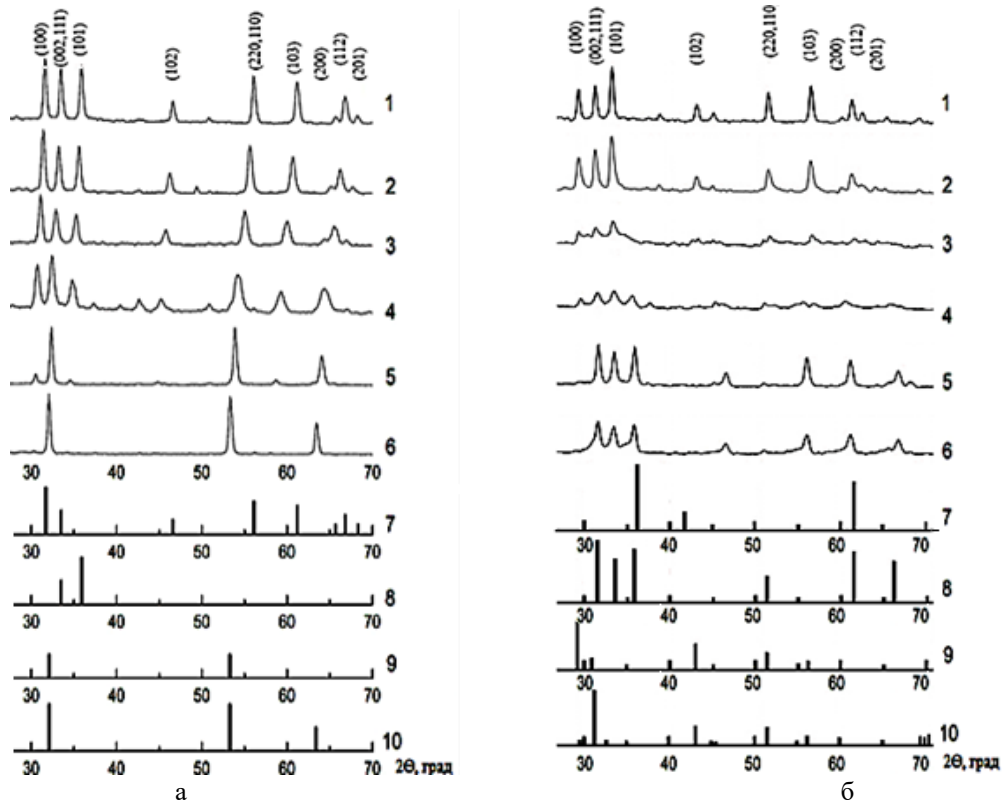
## II. Результати експерименту та їх обговорення

За допомогою даних РДА (рис.1а) встановлено, що синтезований порошок  $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$  складається з полікристалів розмірами 1-5 мкм. Вони, в свою чергу, були утворені НК з розмірами  $55 \pm 5$  нм. Мінімальні розміри НК були характерні для сполуки із значенням

параметру  $x = 0,2$ , а максимальні для складу де  $x = 1$ . НК мали змішану кристалічну структуру. В НК із значенням параметру  $x = 1$  доля гексагональної фази складала  $65 \pm 5\%$ , кубічної -  $35 \pm 5\%$ . Із зменшенням значення параметра  $x$  доля кубічної фази в НК збільшувалась, а гексагональної відповідно зменшувалась. Так в НК із значенням параметра  $x = 0$  доля гексагональної фази складала  $30 \pm 5\%$ , а кубічної -  $70 \pm 5\%$ . Параметри кристалічних ґраток в НК були меншими в порівнянні з відомими параметрами кристалічних ґраток для об'ємних кристалів. Це є свідченням того, що кристалічні ґратки НК деформовані. Ступінь мікрореформації ( $\Delta a/a$ ) в НК знаходиться в межах  $5 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-3}$ . При цьому, максимальне значення ступеня мікрореформацій характерно для складу НК із значенням параметру  $x = 0,2$ ; мінімальне значення - відповідно для НК з  $x = 1$ . В синтезованих НК було розраховано густину дислокацій. Вона була в межах  $5 \cdot 10^{10} - 10^{12} \text{ см}^{-2}$ . Максимальне значення густини дислокації характерно для НК з  $x = 0,2$ ; мінімальне - для  $x = 1$  та  $x = 0$ .

За даними РДА (рис.1б) встановлено наступні характеристики синтезованого порошку  $Zn_xCd_{1-x}:Mn$ . Він також складається з полікристалів розмірів 1-5 мкм, які були утворені з НК. Їх розбіжність у розмірах була більшою в порівнянні з НК  $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ .

Так у складах із значенням параметру  $x = 0,3$  та з  $x = 0,7-1$  НК  $Zn_xCd_{1-x}:Mn$  мали розміри  $60 \pm 5$  нм. Для НК із значенням параметру  $x = 0,4-0,6$  їх розмір



**Рис. 1.** Данні РДА НК  $ZnS_xSe_{1-x}$  (а):  $x = 1$  (1),  $x = 0.8$  (2),  $x = 0.6$  (3),  $x = 0.4$  (4),  $x = 0.2$  (5),  $x = 0$  (6), штрих-дифрактограми кубічної структури ZnS (7), гексагональної структури ZnS (8), кубічної структури ZnSe (9) та гексагональної структури ZnSe (10); данні РДА НК  $Zn_xCd_{1-x}S$  (б):  $x = 0$  (1),  $x = 0.2$  (2),  $x = 0.4$  (3),  $x = 0.6$  (4),  $x = 0.8$  (5),  $x = 0.9$  (6), штрих-дифрактограми кубічної структури ZnS (7), гексагональної структури ZnS (8), кубічної структури CdS (9) та гексагональної структури CdS (10).

був суттєво меншим –  $40 \pm 5$  нм. НК мали також змішану кристалічну структуру. Для сполук із значенням параметра  $x = 1$  доля гексагональної фази складала  $65 \pm 5\%$ , кубічної –  $35 \pm 5\%$ . Із зменшенням значення параметру  $x$  доля гексагональної фази в цих НК збільшувалась, а кубічної – зменшувалась. В НК із значенням параметру  $x = 0$  доля гексагональної фази складала  $85 \pm 5\%$ , а кубічної тільки  $15 \pm 5\%$ . Мікродоформацийні напруження в НК  $Zn_xCd_{1-x}S:Mn$  у відповідності для значення параметра  $x$  знаходяться в межах  $1,05 \cdot 10^{-4} - 4,95 \cdot 10^{-3}$ ; а густина дислокацій  $7,9 \cdot 10^{10} - 4,1 \cdot 10^{11}$  см<sup>-2</sup>. Проведені дослідження встановили той факт, що зазначені зміни фізичних властивостей як в НК  $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$  так і в НК  $Zn_xCd_{1-x}S:Mn$  не відповідають лінійній залежності від значення параметра  $x$ . Навпаки, ці залежності характеризуються певним стрибком, який має місце при  $x = 0,2$  для НК  $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ , та при  $x = 0,6-0,7$  для НК  $Zn_xCd_{1-x}S:Mn$ .

Данні, отримані за допомогою РДА, добре узгоджуються з аналізом спектрів ЕПР іонів  $Mn^{2+}$  в отриманих зразках (рис.2). Загальний вигляд спектрів ЕПР свідчить про наявність змішаної кристалічної структури в НК. Це має прояв в тому, що лінії надтонкої структури спектрів ЕПР іонів  $Mn^{2+}$ , які складаються з шести еквідистантних ліній, є подвійними. Пояснення такого факту полягає в тому, що спектри ЕПР іонів  $Mn^{2+}$  є суперпозицією двох спектрів – один належить кубічній локальній симетрії, а інший гексагональній. В спектрах ЕПР НК  $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$  та НК  $Zn_xCd_{1-x}S:Mn$  при значенні параметра  $x = 1$  зареєстровані слабкі лінії (пунктирні лінії на рис. 2), які, скоріш за все, пов'язані із забороненими переходами. Для них одночасно змінюється як спин електрона ( $\Delta M = \pm 1$ ) так і спин ядра ( $\Delta m = \pm 1$ ). Вони можуть бути обумовлені диформацийними напруженнями кристалічної ґратки

НК. Такі переходи в квантових точках були зареєстровані і іншими авторами [8].

В синтезованих НК з параметром  $x = 1$  було виявлено слабку поодинокую лінію ЕПР з  $g = 1,998$ , яка, ймовірно, пов'язана з неконтрольованою домішкою  $Cr^{+}$ . Така лінія реєструється в об'ємних кристалах  $ZnS$  при УФ-збудженні. В незбуджених кристалах домішка хрому знаходиться в стані  $Cr^{2+}$  і заміщує в кристалічній ґратці  $ZnS$  іони  $Zn^{2+}$ . При УФ-збудженні домішка хрому захоплює вільний електрон та переходить в стан  $Cr^{+}$ , який і обумовлює сигнал ЕПР. Реєстрація таких парамагнітних центрів без УФ-збудження в НК свідчить про те, що вони мають p-тип провідності. Із зменшенням значення параметра  $x$  спектри ЕПР в НК спрощуються і при  $x = 0$  в них залишаються лише лінії надтонкої структури спектрів ЕПР іонів  $Mn^{2+}$ .

Було досліджено залежність зміни константи надтонкої структури  $A$  іонів  $Mn^{2+}$  від значення параметру  $x$  як в кристалах  $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ ,  $Zn_xCd_{1-x}S:Mn$ , отриманих з розплаву під тиском інертного газу, так і в НК  $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ ,  $Zn_xCd_{1-x}S:Mn$ , отриманих методом SHS (рис.3). Ці зміни подібні в тому, що в них реєструється стрибкоподібна залежність значення константи  $A$  від значення параметру  $x$ . Як для кристалів так і для НК цей стрибок має місце при  $x = 0,2$  для зразків  $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$  та при  $x = 0,6-0,7$  для зразків  $Zn_xCd_{1-x}S:Mn$ .

Такі данні дають підставу стверджувати, що іони  $Mn^{2+}$  в зразках  $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$  при  $x < 0,2$  тяжіють до оточення з іонів сірки, тобто до кристалічної ґратки  $ZnS$ , де вони заміщують іони  $Zn^{2+}$ . При  $x > 0,2$  це оточення стрибком змінюється на іони селену. В цьому випадку іони  $Mn^{2+}$  заміщують іони  $Zn^{2+}$  в кристалічній ґратці  $ZnSe$ .

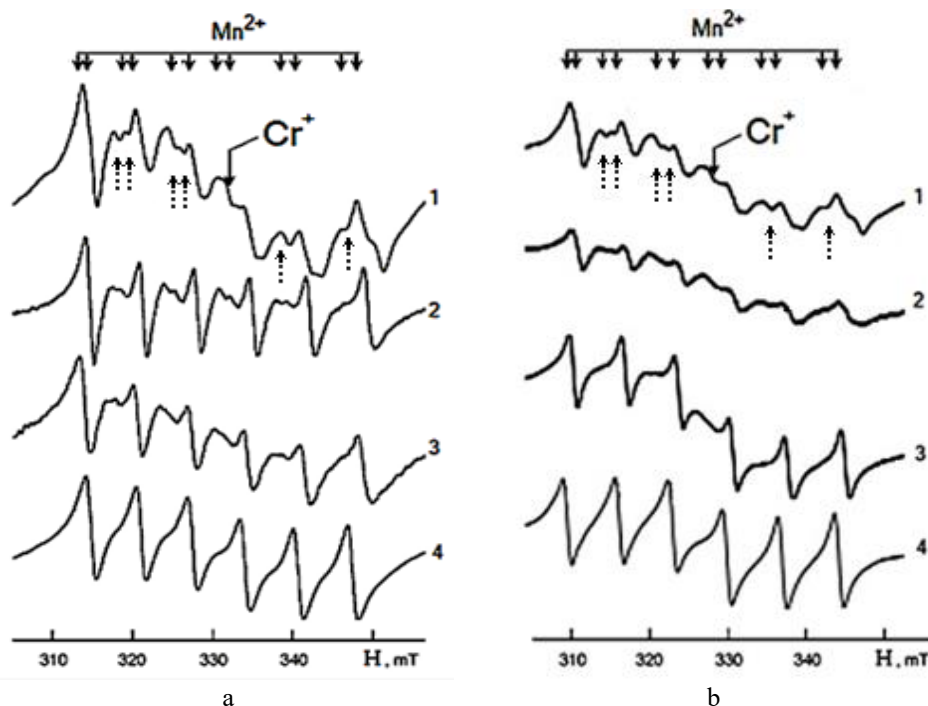


Рис. 2. Спектри ЕПР НК  $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$  (а):  $x = 1$  (1),  $x = 0.9$  (2),  $x = 0.2$  (3),  $x = 0$  (4) та  $Zn_xCd_{1-x}S:Mn$  (б):  $x = 1$  (1),  $x = 0.8$  (2),  $x = 0.2$  (3),  $x = 0$  (4)

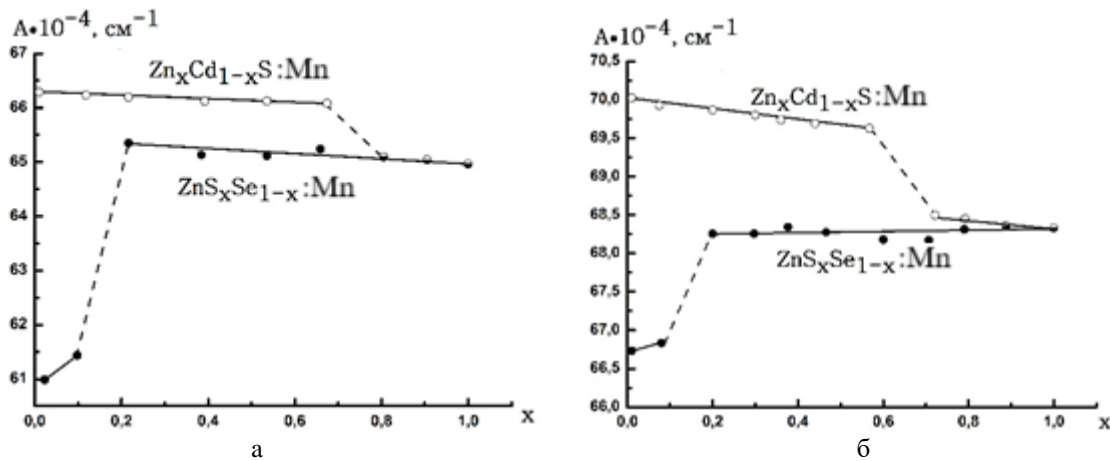


Рис. 3. Залежність константи надтонкої структури А іонів  $Mn^{2+}$  від значення параметру  $x$  в кристалах (а) та НК (б)  $Zn_xSe_{1-x}:Mn$ ,  $Zn_xCd_{1-x}S:Mn$ .

В кристалах та НК  $Zn_xCd_{1-x}S:Mn$  при значенні  $x < 0,6-0,7$  іони  $Mn^{2+}$  тяжіють до розташування на місці іонів  $Cd^{2+}$  в кристалічній ґратці  $CdS$ . При значенні параметру  $x > 0,8$  іони  $Mn^{2+}$  стрибкоподібно змінюють своє оточення і внаслідок цього тяжіють до розташування в кристалічній ґратці  $ZnS$ , де вони заміщують іони  $Zn^{2+}$ . Ймовірно, що саме така стрибкоподібна зміна в оточенні іонів  $Mn^{2+}$  в НК досліджуваних зразків обумовлює і інші зміни фізичних властивостей, а саме значення мікрдеформаційних напружень та густини дислокацій.

## Висновки

Нанокристали  $Zn_xSe_{1-x}:Mn$  та  $Zn_xCd_{1-x}S:Mn$  були отримані методом самопоширювального високотемпературного синтезу. Рентгеноструктурний аналіз показав, що зразки складаються з полікристалів розміром 1–5 мкм, які складаються з нанокристалів розміром 40–60 нм. Виявлено змішану кристалічну структуру нанокристалів, де співвідношення кубічної та гексагональної фаз змінюється залежно від значення параметра  $x$ . Параметри кристалічних ґраток нанокристалів є меншими в порівнянні з відповідними значеннями для об'ємних кристалів, що свідчить про

наявність в них деформаційних напружень. ЕПР спектроскопія виявила, що іони  $Mn^{2+}$  у нанокристалах  $Zn_xSe_{1-x}:Mn$  та  $Zn_xCd_{1-x}S:Mn$  можуть перебувати у двох різних кристалічних оточеннях – кубічному та гексагональному. При певних значеннях параметра  $x$  спостерігається стрибкоподібна зміна константи надтонкої структури спектрів ЕПР іонів  $Mn^{2+}$ : при  $x = 0,2$  для  $Zn_xSe_{1-x}:Mn$  та при  $x = 0,6-0,7$  для  $Zn_xCd_{1-x}S:Mn$ . Така зміна свідчить про те, що при досягненні цих значень параметра  $x$  відбувається різкий перехід іонів  $Mn^{2+}$  з одного типу кристалічного оточення в інший. Таке явище спостерігалось і в об'ємних кристалах  $Zn_xSe_{1-x}:Mn$  та  $Zn_xCd_{1-x}S:Mn$ .

**Коваленко О.В.** – доктор фіз.-мат.наук, професор, завідувач кафедри прикладної радіофізики, електроніки та наноматеріалів;

**Буланій М.Ф.** – доктор фіз.-мат.наук, професор кафедри прикладної радіофізики, електроніки та наноматеріалів;

**Хмеленко О.В.** – кандидат фіз.-мат.наук, доцент кафедри прикладної радіофізики, електроніки та наноматеріалів;

**Славний В.В.** – аспірант.

- [1] V. Tomashik, P. Feychuk, L. Shcherbak, Ternary alloys based on II-VI semiconductor compounds (Books- XXI, Chernivtsi, 2010)
- [2] Y. Al-Douri, M. M. Khan, J. R. Jennings, *Synthesis and optical properties of II-VI semiconductor quantum dots: a review*, J. Mater. Sci. Mater. Electron, 34(11), 993 (2023); <https://doi.org/10.1007/s10854-023-10435-5>.
- [3] H.K. Sadekar, A.V. Ghule, R. Sharma, *Bandgap engineering by substitution of S by Se in nanostructured  $ZnS_{1-x}Se_x$  thin films grown by soft chemical route for nontoxic optoelectronic device applications*, Journal of Alloys and Compounds, 509 (18), 5525(2011); <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.02.089>.
- [4] J. Lu, H. Liu, C. Sun, M. Zheng, M. Nripan, G. S. Chen, *Optical and electrical applications of  $ZnS_xSe_{1-x}$  nanowires-network with uniform and controllable stoichiometry*, Nanoscale, 4(3), 976 (2012); <https://doi.org/10.1039/C2NR11459C>.
- [5] C.J. Panchal, A.S. Opanasyuk, V.V. Kosyak, M.S. Desai, I. Yu. Protsenko, *Structural and substructural properties of the zinc and cadmium chalcogenides thin films (a review)*, J. Nano- Electron. Phys, 3(1), 274 (2011).
- [6] A.V. Kovalenko, Ye.G. Plakhtii, O.V. Khmelenko, *The peculiarities of the properties of  $ZnS_xSe_{1-x}$  nanocrystals obtained by self-propagating high-temperature synthesis*, Functional Materials, 25(4), 665 (2018); <https://doi.org/10.15407/fm25.04.665>.

- [7] A.V. Kovalenko, Ye.G. Plakhtii, O.V. Khmelenko, *Crystal Structure of  $Zn_xCd_{1-x}S$  Nanocrystals Obtained by Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, Journal of nano- and Electronic, 14(1), 01017 (2022); [https://doi.org/10.21272/jnep.14\(1\).01017](https://doi.org/10.21272/jnep.14(1).01017).
- [8] P.A. Gonzales Beermann, B.R. McGarvey, S. Muralidharan, R.C. Sung, *EPR spectra of  $Mn^{2+}$ -doped  $ZnS$  quantum dots*, Chemistry of materials 16(5), 915 (2004); <https://doi.org/10.1021/cm030435w>.

O.V. Kovalenko, M.F. Bulanyi, O.V. Khmelenko, V.V. Slavnyi

## Features of the local environment of ions $Mn^{2+}$ in $ZnS$ crystals and nanocrystal $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ and $Zn_xCd_{1-x}:Mn$

Oles Honchar Dnipro National University, Dnipro, Ukraine, [kovalenko.dnu@gmail.com](mailto:kovalenko.dnu@gmail.com)

$ZnS_xSe_{1-x}:Mn$  and  $Zn_xCd_{1-x}:Mn$  nanocrystals were obtained by the method of self-propagating high-temperature synthesis. The EPR spectra of  $Mn^{2+}$  ions in these nanocrystals and in crystals of the same compounds grown from the melt under inert gas pressure were studied. It has been found that the ultrafine structure constant of the EPR spectra of  $Mn^{2+}$  ions in both nanocrystals and crystals has a jump-like dependence: in  $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$  compounds at a parameter value of  $x = 0.2$ ; in  $Zn_xCd_{1-x}:Mn$  compounds at  $x = 0.6-0.7$ . These changes correlate with changes in other physical properties of nanocrystals, namely, the values of microstrain stresses and dislocation density.

**Keywords:**  $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ ,  $Zn_xCd_{1-x}:Mn$ , crystals, nanocrystals, self-propagating high-temperature synthesis, X-ray diffraction analysis, phases composition, crystal structure, EPR spectra.