

УДК 536.46 + 620.3

DOI: 10.30838/J.PMNTM.2413.271222.47.910

## РОЗРОБКА ТА ДОСЛІДЖЕННЯ НОВИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ЕЛЕКТРОНІКИ ТИПУ $ZnS_xSe_{1-x}$ , СТВОРЕНИХ МЕТОДОМ САМОПОШИРЮВАНОВОГО ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗУ

ПЛАХТІЙ Є. Г., *ст. викладач*

Кафедра комп'ютерних наук, інформаційних технологій та прикладної математики, Придніпровська державна академія будівництва та архітектури, вул. Архітектора Олега Петрова, 24-а, 49005, Дніпро, Україна, тел. +38 (0562) 47-39-56, e-mail: [plakhtii.ev@gmail.com](mailto:plakhtii.ev@gmail.com), ORCID ID: 0000-0003-3805-5026

**Анотація. Вступ.** Синтезовано нанокристали твердих розчинів  $ZnS_xSe_{1-x}$  методом самопоширюваного високотемпературного синтезу із кроком параметра  $x = 0.2$ , з відтвореними та контрольованими властивостями та низькою собівартістю. **Основна частина.** Склад закладеної шихти до синтезу та отриманого після синтезу порошку відрізняється. Розміри нанокристалів  $ZnS_xSe_{1-x}$ , розраховані методом Дебая–Шеррера, склали від  $60 \pm 5$  нм до  $80 \pm 5$  нм. Отримані нами ступені мікронапруги та щільності дислокацій характерні для однорідних складів із високою досконалістю кристалічної структури. НК для всіх параметрів складу  $x$  характерна присутність гексагональної та кубічної фази. При зменшенні параметра  $x$  в НК ТР  $ZnS_xSe_{1-x}$  частка кубічної фази зростає. У спектрах ЕПР у всіх складах спостерігається надтонка структура, характерна для парамагнітних центрів  $Mn^{2+}$ . У складах з  $0.4 \leq x \leq 1$  спостерігається здвоєність ліній ЕПР, зумовлена різним локальним оточенням іонів  $Mn^{2+}$ . За зміною констант надтонкої структури ЕПР від величини  $A = 6.88 \div 6.91$  мТл до величини  $A = 6.55$  мТл можна зробити висновок, що у складах з  $0.4 \leq x \leq 1$  іони  $Mn^{2+}$  оточені іонами сірки, а у складах з  $x \leq 0.2$  іони  $Mn^{2+}$  знаходяться в оточенні іонів селену. У неосвітлених НК  $ZnS_xSe_{1-x}$  у складах з  $0.8 \leq x \leq 1$  є одиночна лінія ЕПР іонів  $Cr^+$ . **Висновки.** Отримані нанокристали рекомендовані до застосування у таких галузях промисловості: матеріали наноелектроніки, куполи ракет для військової сфери або довговічні захисні покриття.

**Ключові слова:** нанокристали  $ZnS_xSe_{1-x}$ ; самопоширюваний високотемпературний синтез; рентгенодифракційний аналіз; кристалічна структура; спектри ЕПР

## DEVELOPMENT AND RESEARCH OF NEW NANOMATERIALS FOR ELECTRONICS OF THE $ZnS_xSe_{1-x}$ TYPE OBTAINED BY THE COMBUSTION SYNTHESIS METHOD

ПЛАХТІЙ Ye.H., *Senior Lect.*

Department of Computer Science, Information Technology and Applied Mathematics, Prydniprovsk State Academy of Civil Engineering and Architecture, 24-a, Architector Oleh Petrov St., Dnipro, 49005, Ukraine, tel. + 38 (056) 745-23-72, e-mail: [plakhtii.ev@gmail.com](mailto:plakhtii.ev@gmail.com), ORCID ID: 0000-0003-3805-5026

**Abstract. Introduction.** Nanocrystals of  $ZnS_xSe_{1-x}$  solid solutions were synthesized by the combustion synthesis method with a parameter step of  $x = 0.2$ , with reproducible and controlled properties and low cost. **Results.** The composition of the charge placed before synthesis and the powder obtained after synthesis is different. The sizes of  $ZnS_xSe_{1-x}$  nanocrystals calculated by the Debye-Scherrer method ranged from  $60 \pm 5$  nm to  $80 \pm 5$  nm. The obtained degrees of microstress and dislocation density are characteristic of homogeneous compositions with high perfection of the crystal structure. NCs are characterized by the presence of hexagonal and cubic phases for all parameters of  $x$  composition. When the parameter  $x$  decreases in nanocrystals of  $ZnS_xSe_{1-x}$  solid solutions, the proportion of the cubic phase increases. A hyperfine structure characteristic of paramagnetic  $Mn^{2+}$  centers is observed in the EPR spectra of all compositions. In compositions with  $0.4 \leq x \leq 1$ , there is a duality of the EPR caused by a different local environment of  $Mn^{2+}$  ions. According to the change in the EPR hyperfine structure due to constants from  $A = 6.88 \div 6.91$  mT to  $A = 6.55$  mT, it can be concluded that  $Mn^{2+}$  ions are surrounded by sulfur ions in compositions with  $0.4 \leq x \leq 1$ , and  $Mn^{2+}$  ions are surrounded by selenium ions in compositions with  $x \leq 0.2$ . Unexposed  $ZnS_xSe_{1-x}$  nanocrystals in compositions with  $0.8 \leq x \leq 1$  have a single EPR line of  $Cr^+$  ions. **Conclusions.** The obtained nanocrystals are recommended for use in the following areas of industry: materials for nanoelectronics, domes of missiles for the military sphere, or durable protective coatings.

**Keywords:** *ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> nanocrystals; combustion synthesis method; X-ray diffraction analysis; crystal structure; EPR spectra*

## Вступ

Тверді розчини (ТР) ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> широко використовуються в твердотільній електроніці, оптоелектроніці, акустоелектроніці, техніці [1–3]. Ці сполуки мають ширину забороненої зони 2.6–3.9 eV та є перспективним матеріалом для оптоелектронних приладів. Всі хімічні елементи, їх складові нетоксичні та їх удосталь в земній корі. Останнім часом ці тверді розчини в основному застосовують у вигляді нанокристалів (НК) [4–6].

Багато груп дослідників отримують НК ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> за допомогою широкого спектра методів із газової фази (gas-based techniques): хімічного осадження з парової фази (CVD), фізичного осадження з парової фази (PVD), іонної імплантації (ion implantation), розпилення (sputtering), лазерної абляції (laser ablation) та піролізу аерозолу (spray pyrolysis) [7–10]. У цих технологіях можливість керування розміром НК забезпечують, регулюючи параметри синтезу: температуру, тиск, питому потужність, витрати газу тощо. Застосовуються методи зростання НК з розчинів (solution-based techniques): відновлення (reduction), термічного розкладання (thermal decomposition), гідротермального процесу (hydrothermal process), друку (printing), а також методи, засновані на гідролізі та алкохолізі (hydrolysis and alcoholysis) [11–14]. Ці методи отримання розчинів становлять великий дослідницький інтерес, оскільки вони ефективні в синтезі НК з хорошим контролем розміру, мають переваги низької температури синтезу, технологічної гнучкості. Однак отримання НК усіма перерахованими вище методами має деякі недоліки, наприклад, велику собівартість та досить високу складність синтезу.

Самопоширюваний високотемпературний синтез (СВС) – один із найперспективніших методів отримання НК для сполук типу A<sub>2</sub>B<sub>6</sub> і має низку переваг. Цей метод характеризується високою

швидкістю отримання НК, можливістю отримання НК у великих обсягах, низькою собівартістю та енергоспоживанням на одиницю продукції, простотою обладнання та його екологічною безпекою [15; 16]. Метод СВС дозволяє отримати порошкоподібні НК ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> шляхом легко реалізованої високо-температурної реакції суміші дрібнодисперсних порошків Zn, S і Se, проводити легування НК безпосередньо в процесі синтезу шляхом додавання відповідних домішок до шихти.

Наразі групи дослідників отримали методом СВС та вивчили деякі фізичні та оптичні властивості нанокристалів ZnS з розмірами 80–1000 нм [17–19], а також отримали кристали ZnSe розмірами 1–100 мкм і частково дослідили фізичні та оптичні властивості [20; 21].

Раніше ми розглянули НК ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> леговані марганцем [22; 23]. Однак отриманню чистих НК ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> методом СВС і деяких властивих їм особливостей досі не було приділено достатньо уваги.

У цій статті розглядається отримання НК ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> з кроком параметра складу  $x = 0.2$  менших розмірів, із відтвореними та контрольованими властивостями та низькою собівартістю, що долає обмеження подальшого розширення практичного застосування ТР НК ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>.

## Основна частина

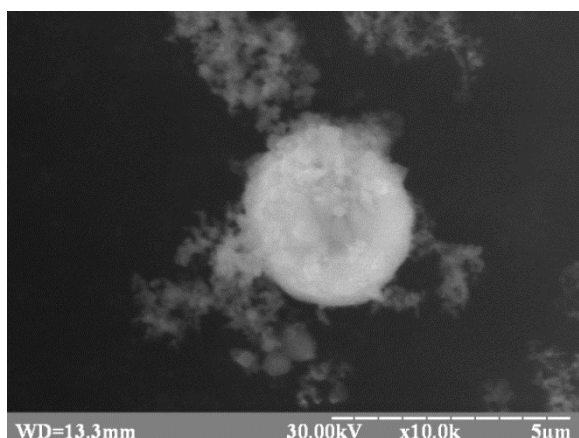
Синтез НК твердих розчинів ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> із кроком складу  $x = 0.2$  вироблявся в кварцовій ампулі, поміщеній у сталевий герметичний реактор. В ампулу завантажували механічно змішані порошки Zn, S і Se, взяті у відповідних пропорціях. Попереднє перемішування шихти проводили з додаванням етилового спирту для поліпшення процесу перемішування. Співвідношення S і Se у шихті при цьому характеризується параметром  $x_p$ . Після сушіння суміші ініціація реакції синтезу проводилася тепловим імпульсом, який забезпечувала ніхромова спіраль,

розташована у верхній частині реактора. Синтез відбувався за атмосферного тиску в повітряному середовищі. В отриманих НК  $ZnS_xSe_{1-x}$  співвідношення між S та Se визначали параметром  $x$ .

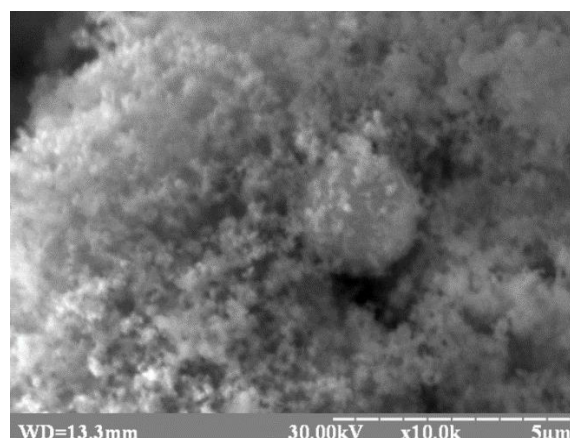
Рентгенодифракційний аналіз (РДА) отриманих НК проведено на дифрактометрі ДРОН-2 з використанням випромінювання  $Co\ K\alpha$ . Спектри ЕПР досліджували на

радіоспектрометрі Radiopan SE/X-2543. Зображення частинок НК отримано за допомогою растрового електронного мікроскопа РЕММА-102-02.

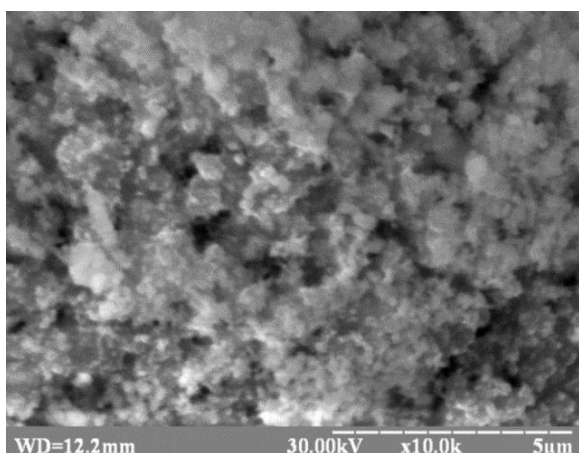
НК  $ZnS_xSe_{1-x}$ , отримані методом СВС, являють собою порошок. Електронні мікрофотографії цього порошку наведені на рисунку 1.



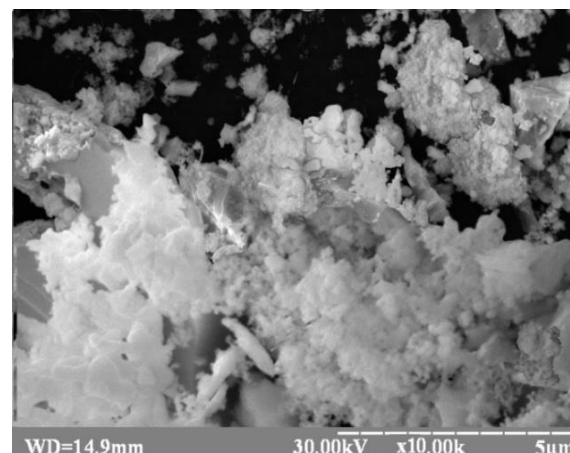
а



б



в



г

Рис. 1. Електронна мікрофотографія НК  $ZnS$  (а),  $ZnS_{0.4}Se_{0.6}$  (б),  $ZnS_{0.2}Se_{0.8}$  (в),  $ZnSe$  (г)

Як видно з електронних мікрофотографій, в отриманому порошок присутні великі полікристали, полікристали із середніми розмірами 1...5 мкм і дрібні НК, які можна побачити при розширенні 5 мкм як легку завись. Поява різних фракцій відбувається через особливості реакції СВС – високих температур синтезу  $\sim 1\ 800... 2\ 200\ K$  [24]. У зв'язку з неможливістю миттєвого відведення надлишкового тепла, утворені в результаті синтезу НК з'єднуються в полікристали різних фракцій

зі змішаною кристалічною структурою, які за механічного тиску легко розпадаються на НК.

Для визначення частки гексагональної і кубічної фаз, загальний вигляд яких показані на рисунку 2, використано співвідношення інтенсивностей площин рефлексів площин (100), (101), (002) відповідальних за гексагональну фазу та інтенсивність рефлексів площини (111), відповідальних за кубічну. З рисунка 3 видно, що в НК  $ZnS$  частка гексагональної

фази становить  $\sim (65 \pm 5) \%$ , кубічної фази  $\sim (35 \pm 5) \%$ , у НК  $\text{ZnS}_{0.8}\text{Se}_{0.2}$  –  $(70 \pm 5) \%$  та  $(30 \pm 5) \%$ , у НК  $\text{ZnS}_{0.6}\text{Se}_{0.4}$  –  $(70 \pm 5) \%$  та  $(30 \pm 5) \%$ , у НК  $\text{ZnS}_{0.4}\text{Se}_{0.6}$  –  $(55 \pm 5) \%$  та  $(45 \pm 5) \%$ , у НК  $\text{ZnS}_{0.2}\text{Se}_{0.8}$  –  $(15 \pm 5) \%$  та

$(85 \pm 5) \%$ , а в НК  $\text{ZnSe}$  –  $(5 \pm 5) \%$  та  $(95 \pm 5) \%$ , відповідно. Частка кубічної фази зі зменшенням параметра  $x$  в НК  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  зростає.

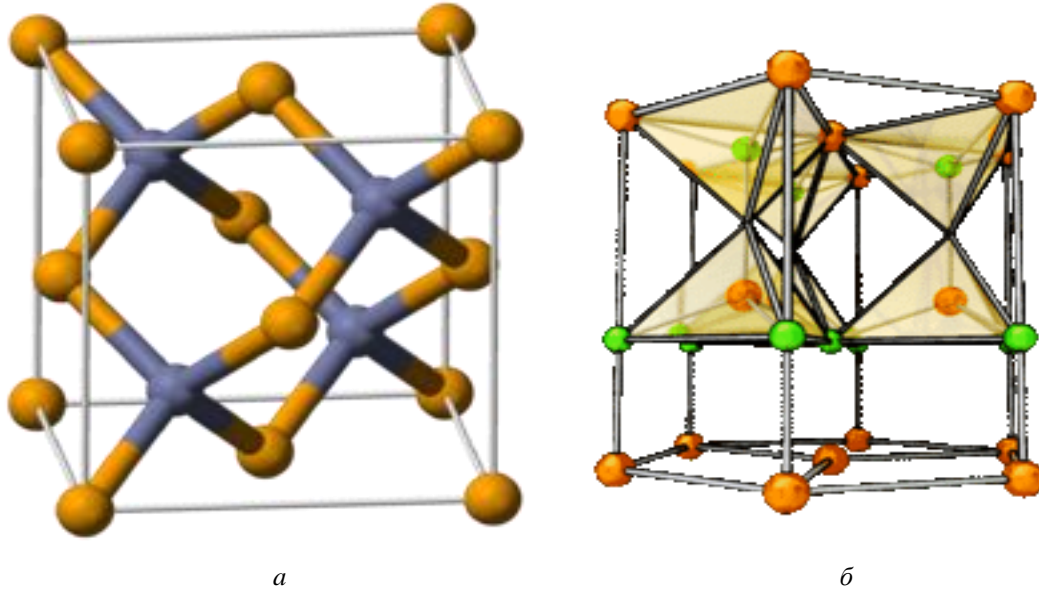


Рис. 2. Кубічна (а) та гексагональна (б) структура ТР НК  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$

Для розрахунку розмірів НК використано формулу Дебая–Шеррера:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta},$$

де  $d$  – середній розмір кристалів,  $K$  – безрозмірний коефіцієнт форми частинок (постійна Шеррера, для сферичних частинок приймається рівною 0.9),  $\lambda$  – довжина хвилі рентгенівського випромінювання,  $\beta$  – ширина рефлексу в районі піввисоти (у радіанах),  $\theta$  – кут дифракції. Розміри НК  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ , отримані з даних РДА, наведені на рисунку 3 для складів  $x = 0$ ,  $x = 1$ , знаходяться в межах  $75 \pm 5$  нм, а для решти всіх складів  $55 \pm 5$  нм. Як бачимо по ширині рефлексів, мінімальні розміри НК  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  характерні для параметра  $x = 0.2 - 0.4$ , а максимальні – для складу  $x = 0$ . На рисунку 3, б показано розширену область рентгенограм від  $28$  до  $38^\circ$ , де проявляється плавний рух рефлексів при зміні параметра складу  $x$ , що підтверджує отримання ТР НК  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ .

За даними РДА, з точністю до 2 %, в отриманих ТР не спостерігається присутність інших кристалічних фаз.

Реакція СВС ініціювалася потужним тепловим імпульсом, який забезпечував струм  $\sim 40$  А, у праці [25] даний тепловий імпульс забезпечував струм  $\sim 27$  А. У [25] спостерігаються додаткові фази, в нашій роботі дані фази відсутні.

Можна зробити висновок, що величина початкового температурного імпульсу, який ініціює СВС реакцію, впливає на розміри і фазовий склад НК, що збігається з результатами, представленими іншими авторами [26].

Параметри кристалічних ґрат НК ТР  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  у кубічній фазі знаходилися в межах від  $a = 5.377$  Å (для  $x = 1$ ) до  $a = 5.630$  Å (для  $x = 0$ ) (табл.). Дані значення добре корелюють із параметрами кристалічної ґратки монокристалів ТР  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  [27], які знаходяться в межах  $a = 5.4093$  Å (для  $x = 1$ ) до  $a = 5.6687$  Å (для  $x = 0$ ).

Отримані нами параметри кристалічної ґратки менші, ніж у монокристалах, це свідчить про деформаційні напруги, властиві для НК. Ступені мікронапруг

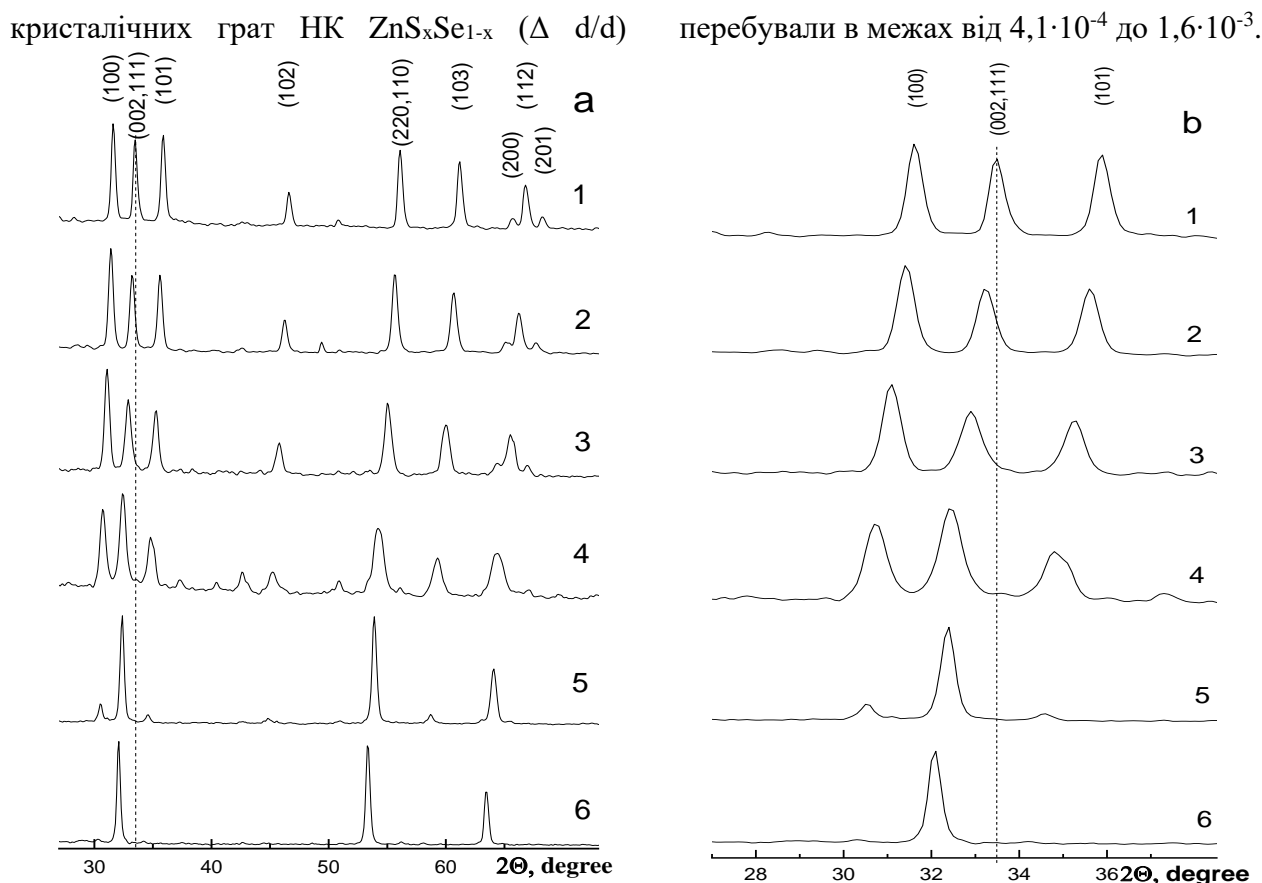


Рис. 3. Спектр РДА (а) і частина спектра РДА (б) НК  $ZnS_xSe_{1-x}$ : 1 –  $x = 1$ ; 2 –  $x = 0.8$ ; 3 –  $x = 0.6$ ; 4 –  $x = 0.4$ ; 5 –  $x = 0.2$ ; 6 –  $x = 0$

Мінімальний ступінь мікронапруг був характерний для складів з  $x = 0,8$ , а максимальний – з  $x = 0.4$ . Щільності дислокацій лежали в межах від  $2.5 \cdot 10^{10}$  до  $2 \cdot 10^{11}$ . Мінімальна щільність дислокацій була характерна для складів з  $x = 1$  та  $x = 0$ , а максимальна – для складів з  $x = 0.2$  та  $x = 0.4$ . Отримані нами ступені мікронапруги та щільності дислокацій

характерні для досить однорідних складів із високою досконалістю кристалічної структури [28], що дозволяє отримати широке застосування синтезованих нами НК у різних галузях практичної діяльності.

Як видно з таблиці, присутня нелінійна залежність закладеного складу до реакції та отриманих після синтезу порошоків.

Таблиця

Дані РДА НК  $ZnS_xSe_{1-x}$

№	Склад до реакції СВС, $S_x$ %	Склад після СВС, параметр ґратки, А	Склад після СВС, РДА, $S_x$ %	$L_1$ , розмір кристалів по лінії $32^\circ$ , А	$L_2$ , розмір кристалів по лінії $64^\circ$ , А	$L$ , максимальний розмір кристалів, А	М, ступінь мікронапруг %	D, щільність дислокацій $см^{-2}$
1	100	5.385	100	722	433	825	$9.6 \cdot 10^{-4}$	$5.91 \cdot 10^{10}$
2	80	5.396	95.3	558	488	645	$1.32 \cdot 10^{-3}$	$8.3 \cdot 10^{10}$
3	60	5.410	89.8	531	298	591	$1.77 \cdot 10^{-3}$	$14.2 \cdot 10^{10}$
4	40	5.436	79.3	448	313	510	$1.83 \cdot 10^{-3}$	$20.4 \cdot 10^{10}$
5	20	5.559	29.4	600	482	652	$7.45 \cdot 10^{-4}$	$8.85 \cdot 10^{10}$
6	0	5.632	0	725	494	822	$5.46 \cdot 10^{-5}$	$5.85 \cdot 10^{10}$

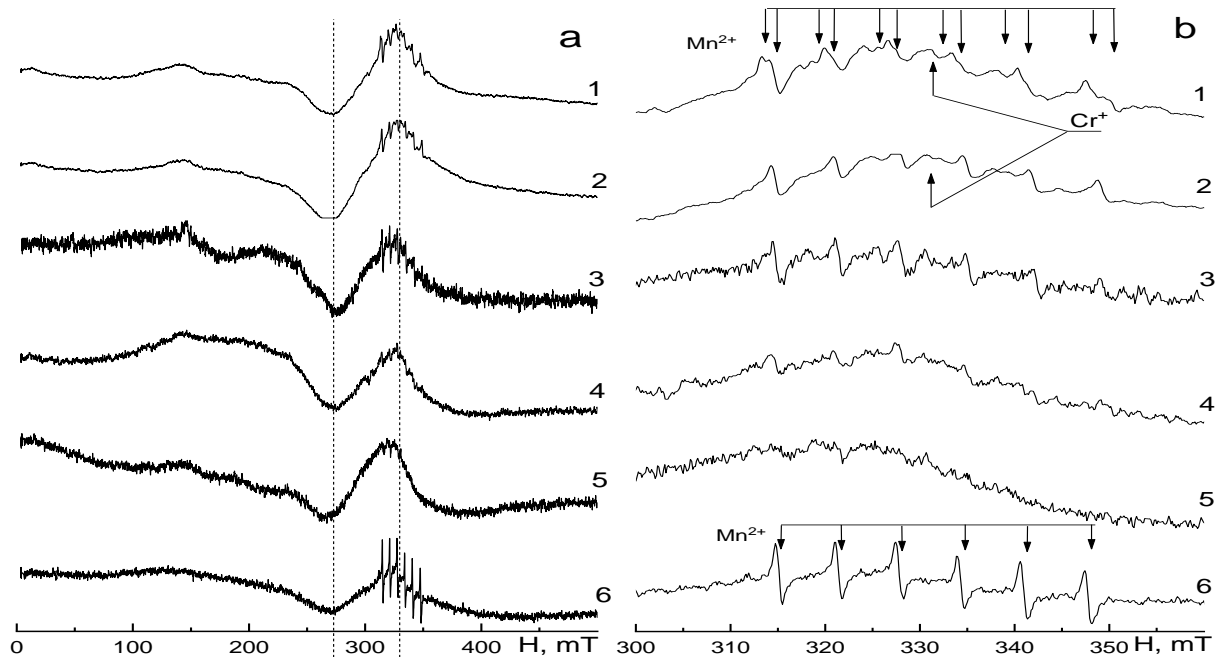


Рис. 4. Спектр (а) та частина спектра (б) ЕПР НК  $ZnS_xSe_{1-x}$  залежно від параметра  $x$ :  
 $1 - x = 1$ ,  $2 - x = 0.8$ ,  $3 - x = 0.6$ ,  $4 - x = 0.4$ ,  $5 - x = 0.2$ ,  $6 - x = 0$

Спектри ЕПР НК ТР  $ZnS_xSe_{1-x}$  наведено на рисунку 4. Зауважимо, що у всіх складах спостерігається надтонка структура, яка складається із шести еквідистантних ліній, характерних для парамагнітних центрів  $Mn^{2+}$ . Для синтезу НК  $ZnS_xSe_{1-x}$  використовувалися хімічно чисті вихідні матеріали. У паспорті матеріалів є марганець у кількості  $10^{-2}$  ваг. %. Найкраще іони  $Mn^{2+}$  вбудовуються в кристалічну ґратку сульфідів та селенідів цинку, що можна побачити за найбільш інтенсивним сигналом.

У змішаних твердих розчинах інтенсивність сигналу ЕПР, властивого іонам  $Mn^{2+}$ , слабша на порядок, що можна пов'язати з нерівноважністю структури НК ТР  $ZnS_xSe_{1-x}$ . У складах з  $0.4 \leq x \leq 1$  спостерігається здвоєність ліній, що свідчить про накладення один на одного двох спектрів ЕПР іонів  $Mn^{2+}$ , які перебувають у різному локальному оточенні.

Гексагональному локальному оточенню, швидше за все, належить спектр іонів  $Mn^{2+}$  із константою надтонкої структури  $A = 7.16$  мТл. Кубічному локальному оточенню, найімовірніше, належить спектр іонів  $Mn^{2+}$  з константою надтонкої

структури  $A = 6.90$  мТл. Константи надтонкої структури іонів  $Mn^{2+}$ , які ми отримали, добре корелюють з константами надтонкої структури іонів  $Mn^{2+}$  для об'ємних кристалів і НК  $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$  [22].

У складах, близьких до  $ZnSe$ , спостерігалася одна шістька еквідистантних ліній, характерних для парамагнітних центрів  $Mn^{2+}$ . За даними ЕПР, саме у цих складах стрибком змінюється локальне оточення іонів  $Mn^{2+}$  – вони оточені іонами селену. Константа надтонкого розщеплення стрибком при цьому зменшується до величини  $A = 6.55$  мТл, що корелює з отриманими даними для  $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ . Це дозволяє зробити висновок, що іони  $Mn^{2+}$ , які перебувають у різному локальному оточенні, проявляють себе по-різному в спектрах ЕПР НК  $ZnS_xSe_{1-x}$ .

Відповідно, спектри ЕПР також дозволяють охарактеризувати наявність або відсутність фаз НК  $ZnS_xSe_{1-x}$ . Наявність змішаної кристалічної структури НК  $ZnS_xSe_{1-x}$  у складах з  $0.4 \leq x \leq 1$  та наявність, в основному, кубічної фази у складах з  $0 \leq x \leq 0.2$ , встановлена нами за спектрами РДА, повністю відповідають даним ЕПР. Також спостерігається одиночна лінія ЕПР з  $g = 1.9998$ , пов'язана з іонами  $Cr^{3+}$ . Така ж



лінія ЕПР була помічена і в НК  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}\text{:Mn}$  [22]. Це може свідчити про те, що Cr є у вихідній шихті у вигляді неконтрольованої домішки.

У спектрах ЕПР НК  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ , наведених на рисунку 4 а, у складах з  $0.2 \leq x \leq 0.6$  присутні широкі лінії поглинання з центром у районі 150 мТл, вони ж, сильно ослаблені, спостерігаються для складів з  $0.8 \leq x \leq 1.0$ . Цю широку лінію поглинання можна пов'язати з неоднорідністю структури, отриманої у процесі СВС.

Підводячи підсумки, можна зазначити, що ми досягли технологічної можливості отримувати НК  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  із середнім розміром 50–80 нм, що принципово важливо в матеріалознавстві. Отримані НК можна легко додатково зменшити до розмірів близько 4 нм [29], або відразу використовувати для отримання гарячепресованої кераміки класів Cleartran або Multispectral [30]. Рекомендовано до застосування НК  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  у таких галузях промисловості: матеріали наноелектроніки, куполи ракет для військової сфери або довговічні захисні покриття [31; 32].

## Висновки

Методом СВС синтезовано нанокристали твердих розчинів  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$ . Отримана шихта – це поєднання нанокристалів і полікристалів. Полікристали утворюються через високу температуру

реакції та неможливість миттєвого відведення тепла. Присутня нелінійна залежність закладеної шихти до синтезу та отриманого після синтезу порошку.

Розраховано розміри нанокристалів  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  методом Дебая–Шеррера. Максимальні розміри склали для сульфїду та селенїду цинку  $80 \pm 5$  нм та для всіх інших складів  $60 \pm 5$  нм. Отримані нами ступені мікронапруги та щільності дислокацій у нанокристалах  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  характерні для однорідних складів із високою досконалістю кристалічної структури.

Нанокристали для всіх параметрів  $x$  характеризуються присутністю гексагональної та кубічної фази. У разі зменшення параметра  $x$  у нанокристалах твердих розчинів  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  частка кубічної фази зростає. Локальне оточення домішкових іонів  $\text{Mn}^{2+}$  залежить від складу твердого розчину. У  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  складу  $0.4 \leq x \leq 1.0$  іони  $\text{Mn}^{2+}$  оточені іонами сірки з константою надтонкої структури  $A = 6.88 \div 6.91$  мТл, а у складах з  $x \leq 0.2$  іони  $\text{Mn}^{2+}$  перебувають в оточенні іонів селену з константою надтонкої структури  $A = 6.55$  мТл. У неосвітлених нанокристалах  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  складів  $0.8 \leq x \leq 1.0$  є одиночна лінія електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) іонів  $\text{Cr}^{3+}$  із фактором  $g = 1.9998$ .

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Sadekar H. K., Ghule A. V., Sharma R. Bandgap engineering by substitution of S by Se in nanostructured  $\text{ZnS}_{1-x}\text{Se}_x$  thin films grown by soft chemical route for nontoxic optoelectronic device applications. *Journal of Alloys and Compounds*. 2001. Vol. 509, № 18. Pp. 5525–5531. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.02.089>
2. Lu J., Liu H., Sun C., Zheng M., Nripan M., Chen G. S. et al. Optical and electrical applications of  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  nanowires-network with uniform and controllable stoichiometry. *Nanoscale*. 2012. Vol. 4.3. Pp. 976–981. URL: <https://doi.org/10.1039/C2NR11459C>
3. Chen D., Wang A., Buntine M. A., Jia G. Recent Advances in Zinc-Containing Colloidal Semiconductor Nanocrystals for Optoelectronic and Energy Conversion Applications. *ChemElectroChem*. 2019. Vol. 6, № 18. Pp. 4709–4724. URL: <https://doi.org/10.1002/celec.201900838>
4. Chukavin A. I., Valeev R. G., Beltiukov A. N. Observation of excitons at room temperature in  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  nanostructures embedded in a porous  $\text{Al}_2\text{O}_3$  template. *Materials Chemistry and Physics*. 2019. Vol. 235. Pp. 121748. URL: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121748>
5. Brahim T., Bouazra A., Said M. Temperature, hydrostatic pressure and composition  $x$  effects on intersubband energy levels in  $\text{ZnSe/ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  core-shell quantum dot. *Optik*. 2021. Vol. 225. 165860 p. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.165860>

6. Kovalenko A. V., Plakhtii Ye. G., Khmelenko O. V. Crystal Structure of  $Zn_xCd_{1-x}S$  Nanocrystals Obtained by Self-Propagating High-Temperature Synthesis. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2022. Vol. 14, № 1. URL: [https://doi.org/10.21272/jnep.14\(1\).01017](https://doi.org/10.21272/jnep.14(1).01017)
7. Fang X., Zhai T., Gautam U. K., Li L., Wu L., Bando Y., Golberg D. ZnS nanostructures: from synthesis to applications. *Progress in Materials Science*. 2011. Vol. 56, № 2. Pp. 175–287. URL: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2010.10.001>
8. Lee G. J., Wu J. J. Recent developments in ZnS photocatalysts from synthesis to photocatalytic applications : a review. *Powder Technology*. 2017. Vol. 318. Pp. 8–22. URL: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.05.022>
9. Ahmed N., Darwish S., Alahmari A. M. Laser ablation and laser-hybrid ablation processes: a review. *Materials and Manufacturing Processes*. 2016. Vol. 31, № 9. Pp. 1121–1142. URL: <https://doi.org/10.1080/10426914.2015.1048359>
10. Bolshakov V., Volchuk V., Dubrov Yu. Fractals and properties of materials. Saarbrücken : Lambert Academic Publishing, 2016. 140 p. URL: <https://www.lap-publishing.com/catalog/details/store/tr/book/978-3-330-01812-9/fractals-and-properties-of-materials?search=Fractals>
11. Sirringhaus H., Tessler N., Friend R. H. Integrated optoelectronic devices based on conjugated polymers. *Science*. 1998. Vol. 280, № 5370. Pp. 1741–1744. URL: <https://doi.org/10.1126/science.280.5370.1741>
12. Rakshit T., Mandal S., Mishra P., Dhar A., Manna I., Ray S. K. Optical and bio-sensing characteristics of ZnO nanotubes grown by hydrothermal method. *Journal of nanoscience and nanotechnology*. 2012. Vol. 12, № 1. Pp. 308–315. URL: <https://doi.org/10.1166/jnn.2012.5134>
13. Varkey A. J., Fort A. F. Some optical properties of silver peroxide ( $Ag_2O$ ) and silver oxide ( $Ag_2O$ ) films produced by chemical-bath deposition. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 1993. Vol. 29, № 3. Pp. 253–259. URL: [https://doi.org/10.1016/0927-0248\(93\)90040-A](https://doi.org/10.1016/0927-0248(93)90040-A)
14. Chiu H. C., Yeh C. S. Hydrothermal synthesis of  $SnO_2$  nanoparticles and their gas-sensing of alcohol. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2007. Vol. 111, № 20. Pp. 7256–7259. URL: <https://doi.org/10.1021/jp0688355>
15. Rogachev A. S., Mukasyan A. S. *Combustion for material synthesis*. CRC press, 2015. 398 p.
16. Levashov E. A., Mukasyan A. S., Rogachev A. S., Shtansky D. V. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced materials and coatings. *International Materials Reviews*. 2017. Vol. 62, № 4. Pp. 203–239. URL: <https://doi.org/10.1080/09506608.2016.1243291>
17. Kovalenko A. V., Plakhtiy Ye. G., Vovk S. M. Application of derivative spectroscopy method to photoluminescence in  $ZnS : Mn$  nanocrystals. *Ukrainian Journal of Physical Optics*. 2018. Vol. 19, № 3. Pp. 133–138. URL: <https://doi.org/10.3116/16091833/19/3/133/2018>
18. Markov A. A., Filimonov I. A., Poletaev A. V., Vadchenko S. G., Martirosyan K. S. Generation of charge carriers during combustion synthesis of sulfides. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2013. Vol. 22, № 2. Pp. 69–76. URL: <https://doi.org/10.3103/S1061386213020052>
19. Bacherikov Y., Baran N. P., Vorona I. P., Gilchuk A. V., Zhuk A. G., Polishchuk Y. O. et al. Structural and optical properties of  $ZnS : Mn$  micro-powders, synthesized from the charge with a different Zn/S ratio. *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*. 2017. Vol. 28, № 12. Pp. 8569–8578. URL: <https://doi.org/10.1007/s10854-017-6580-8>
20. Liu G., Yuan X., Li J., Chen K., Li Y., Li L. Combustion synthesis of ZnSe with strong red emission. *Materials & Design*. 2016. Vol. 97. Pp. 33–44. URL: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.02.063>
21. Plakhtii Ye., Khmelenko O. Crystal structure and photoluminescence of  $ZnSe$  and  $ZnSe : Mn$  nanocrystals obtained by combustion synthesis. Article in Press. *Physica Scripta*. 2022. URL: <https://doi.org/10.1088/1402-4896/acb5ca>
22. Kovalenko A. V., Plakhtii Ye. G., Khmelenko O. V. The peculiarities of the properties of  $ZnS_xSe_{1-x}$  nanocrystals obtained by self-propagating high-temperature synthesis. *Functional materials*. 2018. Vol. 4. Pp. 665–669. URL: <https://doi.org/10.15407/fm25.04.665>
23. Kovalenko A. V., Plakhtii Ye. G., Khmelenko O. V. Research of Photoluminescence Spectra of  $ZnS_xSe_{1-x} : Mn$  Nanocrystals Obtained by Method of Self-propagating High-temperature Synthesis. *Journal of Nano-and Electronic Physics*. 2019. Vol. 11, № 4. P. 04031-1. URL: [https://doi.org/10.21272/jnep.11\(4\).04031](https://doi.org/10.21272/jnep.11(4).04031)
24. Liu G., Chen K., Li J. Combustion synthesis : An effective tool for preparing inorganic materials. *Scripta Materialia*. 2018. Vol. 157. Pp. 167–173. URL: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.08.022>
25. Bulaniy M. F., Kovalenko A. V., Morozov A. S., Khmelenko O. V. Obtaining of nanocrystals  $ZnS : Mn$  by means of self-propagating high-temperature synthesis. *Journal of Nano-and Electronic Physics*. 2017. Vol. 9, № 2. 2007-1 p. URL: [https://doi.org/10.21272/jnep.9\(2\).02007](https://doi.org/10.21272/jnep.9(2).02007)
26. Sytshev A. E., Merzhanov A. G. Self-propagating high-temperature synthesis of nanomaterials. *Russian Chemical Reviews*. 2004. Vol. 73, № 2. Pp. 147–159. URL: <https://doi.org/10.1070/RC2004v073n02ABEH000837>
27. Taguchi T., Kawakami Y., Yamada Y. Interface properties and the effect of strain of  $ZnSe/ZnS$  strained-layer superlattices. *Physica B: Condensed Matter*. 1993. Vol. 191, № 1–2. Pp. 23–44. URL: [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90176-7](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90176-7)



28. Ivashchenko M. M., Buryk I. P., Opanasyuk A. S., Nam D., Cheong H., Vaziev J. G., Bibyk V. V. Influence of deposition conditions on morphological, structural, optical and electro-physical properties of ZnSe films obtained by close-spaced vacuum sublimation. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2015. Vol. 36. Pp. 13–19. URL: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.03.020>
29. Bacherikov Y. Y., Gilchuk A. V., Zhuk A. G., Kurichka R. V., Okhrimenko O. B., Zelensky S. E., Kravchenko S. A. Nonmonotonic behavior of luminescence characteristics of fine-dispersed self-propagating high-temperature synthesized ZnS : Mn depending on size of its particles. *Journal of Luminescence*. 2018. Vol. 194. Pp. 8–14. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.09.010>
30. Durand G. R., Hakmeh N., Dorcet V., Demange V., Chevire F., Merdrignac-Conanec O. New insights in structural characterization of transparent ZnS ceramics hot-pressed from nanocrystalline powders synthesized by combustion method. *Journal of the European Ceramic Society*. 2019. Vol. 39, № 10. Pp. 3094–3102. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.03.033>
31. Harris D. C. Development of hot-pressed and chemical-vapor-deposited zinc sulfide and zinc selenide in the United States for optical windows. In: *Window and Dome Technologies and Materials X*. 2007. Vol. 6545. Pp. 9–35. SPIE. URL: <https://doi.org/10.1117/12.716808>
32. Singh S. S., Pratap S., Prasad J., Kumar R. Infrared (8–12  $\mu\text{m}$ ) Dome Materials : Current Status. *Defence Science Journal*. 1998. Vol. 48, № 2. Pp. 173–183.

## REFERENCES

- Sadekar H.K., Ghule A.V. and Sharma R. Bandgap engineering by substitution of S by Se in nanostructured  $\text{ZnS}_{1-x}\text{Se}_x$  thin films grown by soft chemical route for nontoxic optoelectronic device applications. *Journal of Alloys and Compounds*. 2001, vol. 509, no. 18, pp. 5525–5531. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.02.089>
- Lu J., Liu H., Sun C., Zheng M., Nripan M., Chen G. S. et al. Optical and electrical applications of  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  nanowires-network with uniform and controllable stoichiometry. *Nanoscale*. 2012, vol. 4.3, pp. 976–981. URL: <https://doi.org/10.1039/C2NR11459C>
- Chen D., Wang A., Buntine M.A. and Jia G. Recent Advances in Zinc-Containing Colloidal Semiconductor Nanocrystals for Optoelectronic and Energy Conversion Applications. *ChemElectroChem*. 2019, vol. 6, no. 18, pp. 4709–4724. URL: <https://doi.org/10.1002/celec.201900838>
- Chukavin A.I., Valeev R.G. and Beltiukov A.N. Observation of excitons at room temperature in  $\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  nanostructures embedded in a porous  $\text{Al}_2\text{O}_3$  template. *Materials Chemistry and Physics*. 2019, vol. 235, pp. 121748. URL: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121748>
- Brahim T., Bouazra A. and Said M. Temperature, hydrostatic pressure and composition x effects on intersubband energy levels in  $\text{ZnSe}/\text{ZnS}_x\text{Se}_{1-x}$  core-shell quantum dot. *Optik*. 2021, vol. 225, 165860 p. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.165860>
- Kovalenko A.V., Plakhtii Ye.G. and Khmelenko O.V. Crystal Structure of  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$  Nanocrystals Obtained by Self-Propagating High-Temperature Synthesis. *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2022, vol. 14, no. 1. URL: [https://doi.org/10.21272/jnep.14\(1\).01017](https://doi.org/10.21272/jnep.14(1).01017)
- Fang X., Zhai T., Gautam U.K., Li L., Wu L., Bando Y. and Golberg D. ZnS nanostructures: from synthesis to applications. *Progress in Materials Science*. 2011, vol. 56, no. 2, pp. 175–287. URL: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2010.10.001>
- Lee G.J. and Wu J.J. Recent developments in ZnS photocatalysts from synthesis to photocatalytic applications: a review. *Powder Technology*. 2017, vol. 318, pp. 8–22. URL: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.05.022>
- Ahmed N., Darwish S. and Alahmari A.M. Laser ablation and laser-hybrid ablation processes : a review. *Materials and Manufacturing Processes*. 2016, vol. 31, no. 9, pp. 1121–1142. URL: <https://doi.org/10.1080/10426914.2015.1048359>
- Bolshakov V., Volchuk V. and Dubrov Yu. *Fractals and properties of materials*. Saarbrücken : Lambert Academic Publishing, 2016, 140 p. URL: <https://www.lap-publishing.com/catalog/details/store/tr/book/978-3-330-01812-9/fractals-and-properties-of-materials?search=Fractals>
- Sirringhaus H., Tessler N. and Friend R.H. Integrated optoelectronic devices based on conjugated polymers. *Science*. 1998, vol. 280, no. 5370, pp. 1741–1744. URL: <https://doi.org/10.1126/science.280.5370.1741>
- Rakshit T., Mandal S., Mishra P., Dhar A., Manna I. and Ray S.K. Optical and bio-sensing characteristics of ZnO nanotubes grown by hydrothermal method. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2012, vol. 12, no. 1, pp. 308–315. URL: <https://doi.org/10.1166/jnn.2012.5134>
- Varkey A.J. and Fort A.F. Some optical properties of silver peroxide ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) and silver oxide ( $\text{Ag}_2\text{O}$ ) films produced by chemical-bath deposition. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 1993, vol. 29, no. 3, pp. 253–259. URL: [https://doi.org/10.1016/0927-0248\(93\)90040-A](https://doi.org/10.1016/0927-0248(93)90040-A)
- Chiu H.C. and Yeh C.S. Hydrothermal synthesis of  $\text{SnO}_2$  nanoparticles and their gas-sensing of alcohol. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2007, vol. 111, no. 20, pp. 7256–7259. URL: <https://doi.org/10.1021/jp0688355>
- Rogachev A.S. and Mukasyan A.S. *Combustion for material synthesis*. CRC press, 2015, 398 p.

16. Levashov E.A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S. and Shtansky D.V. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced materials and coatings. *International Materials Reviews*. 2017, vol. 62, no. 4, pp. 203–239. URL: <https://doi.org/10.1080/09506608.2016.1243291>
17. Kovalenko A.V., Plakhtiy Ye.G. and Vovk S.M. Application of derivative spectroscopy method to photoluminescence in ZnS : Mn nanocrystals. *Ukrainian Journal of Physical Optics*. 2018, vol. 19, no. 3, pp. 133–138. URL: <https://doi.org/10.3116/16091833/19/3/133/2018>
18. Markov A.A., Filimonov I.A., Poletaev A.V., Vadchenko S.G. and Martirosyan K.S. Generation of charge carriers during combustion synthesis of sulfides. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2013, vol. 22, no. 2, pp. 69–76. URL: <https://doi.org/10.3103/S1061386213020052>
19. Bacherikov Y., Baran N.P., Vorona I.P., Gilchuk A.V., Zhuk A.G., Polishchuk Y.O. et al. Structural and optical properties of ZnS : Mn micro-powders, synthesized from the charge with a different Zn/S ratio. *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*. 2017, vol. 28, no. 12, pp. 8569–8578. URL: <https://doi.org/10.1007/s10854-017-6580-8>
20. Liu G., Yuan X., Li J., Chen K., Li Y. and Li L. Combustion synthesis of ZnSe with strong red emission. *Materials & Design*. 2016, vol. 97, pp. 33–44. URL: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.02.063>
21. Plakhtiy Ye. and Khmelenko O. Crystal structure and photoluminescence of ZnSe and ZnSe : Mn nanocrystals obtained by combustion synthesis. Article in Press. *Physica Scripta*. 2022. URL: <https://doi.org/10.1088/1402-4896/acb5ca>
22. Kovalenko A.V., Plakhtii Ye.G. and Khmelenko O.V. The peculiarities of the properties of ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> nanocrystals obtained by self-propagating high-temperature synthesis. *Functional Materials*. 2018, vol. 4, pp. 665–669. URL: <https://doi.org/10.15407/fm25.04.665>
23. Kovalenko A.V., Plakhtii Ye.G. and Khmelenko O.V. Research of Photoluminescence Spectra of ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>: Mn Nanocrystals Obtained by Method of Self-propagating High-temperature Synthesis. *Journal of Nano-and Electronic Physics*. 2019, vol. 11, no. 4, p. 04031-1. URL: [https://doi.org/10.21272/jnep.11\(4\).04031](https://doi.org/10.21272/jnep.11(4).04031)
24. Liu G., Chen K. and Li J. Combustion synthesis : an effective tool for preparing inorganic materials. *Scripta Materialia*. 2018, vol. 157, pp. 167–173. URL: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.08.022>
25. Bulaniy M.F., Kovalenko A.V., Morozov A.S. and Khmelenko O.V. Obtaining of nanocrystals ZnS : Mn by means of self-propagating high-temperature synthesis. *Journal of Nano-and Electronic Physics*. 2017, vol. 9, no. 2, 2007-1 p. URL: [https://doi.org/10.21272/jnep.9\(2\).02007](https://doi.org/10.21272/jnep.9(2).02007)
26. Sytshev A.E. and Merzhanov A.G. Self-propagating high-temperature synthesis of nanomaterials. *Russian Chemical Reviews*. 2004, vol. 73, no. 2, pp. 147–159. URL: <https://doi.org/10.1070/RC2004v073n02ABEH000837>
27. Taguchi T., Kawakami Y. and Yamada Y. Interface properties and the effect of strain of ZnSe/ZnS strained-layer superlattices. *Physica B: Condensed Matter*. 1993, vol. 191, no. 1–2, pp. 23–44. URL: [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90176-7](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90176-7)
28. Ivashchenko M.M., Buryk I.P., Opanasyuk A.S., Nam D., Cheong H., Vaziev J.G. and Bibyk V.V. Influence of deposition conditions on morphological, structural, optical and electro-physical properties of ZnSe films obtained by close-spaced vacuum sublimation. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2015, vol. 36, pp. 13–19. URL: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.03.020>
29. Bacherikov Y.Y., Gilchuk A.V., Zhuk A.G., Kurichka R.V., Okhrimenko O.B., Zelensky S.E. and Kravchenko S.A. Nonmonotonic behavior of luminescence characteristics of fine-dispersed self-propagating high-temperature synthesized ZnS : Mn depending on size of its particles. *Journal of Luminescence*. 2018, vol. 194, pp. 8–14. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.09.010>
30. Durand G.R., Hakmeh N., Dorcet V., Demange V., Chevire F. and Merdrignac-Conanec O. New insights in structural characterization of transparent ZnS ceramics hot-pressed from nanocrystalline powders synthesized by combustion method. *Journal of the European Ceramic Society*. 2019, vol. 39, no. 10, pp. 3094–3102. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.03.033>
31. Harris D.C. Development of hot-pressed and chemical-vapor-deposited zinc sulfide and zinc selenide in the United States for optical windows. In *Window and Dome Technologies and Materials X*. 2007, vol. 6545, pp. 9–35. SPIE. URL: <https://doi.org/10.1117/12.716808>
32. Singh S.S., Pratap S., Prasad J. and Kumar R. Infrared (8–12 um) Dome Materials : Current Status. *Defence Science Journal*. 1998, vol. 48, no. 2, pp. 173–183.

Надійшла до редакції: 21.11.2022.