

**Фотолюминесценция нанокристаллов ZnS_xSe_{1-x} и $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$,
полученных методом самораспространяющегося
высокотемпературного синтеза**

Е. Г. Плахтий¹✉, В. С. Захвалинский¹, И. В. Бочаров¹

¹ Белгородский государственный национальный исследовательский университет

ул. Победы 85, г. Белгород 308015, Российская Федерация

✉ e-mail: plakhtii.ev@gmail.com

Резюме

Цель исследования. Исследование спектров фотолюминесценции нанокристаллов ZnS_xSe_{1-x} и $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ и определение параметров индивидуальных полос излучения нанокристаллов $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Методы. Характеризация нанокристаллов ZnS_xSe_{1-x} и $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ с помощью фотолюминесцентной спектроскопии. Извлечение параметров индивидуальных полос благодаря методике, основанной на методе Ту-хонова и методе производной спектроскопии.

Результаты. Зарегистрированы спектры фотолюминесценции нанокристаллов ZnS_xSe_{1-x} и $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ для всех составов с шагом параметра $x = 0,2$. Построены зависимости положения максимума и полуширины спектров фотолюминесценции в нанокристаллах ZnS_xSe_{1-x} и $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ от значения параметра x . Отмечено движение максимума интегрального спектра фотолюминесценции в нанокристаллах ZnS_xSe_{1-x} и $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ в сторону больших энергий в зависимости от параметра x . Замечено, что в диапазоне значений $x = 0,2...0,4$ происходит резкое изменение полуширины интегрального спектра фотолюминесценции в нанокристаллах ZnS_xSe_{1-x} и $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ и интенсивности сигнала, это может быть связано с перестройкой кристаллической решетки. Определены параметры индивидуальных спектров фотолюминесценции нанокристаллов $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ по единственному экспериментальному измерению. Обсуждается природа индивидуальных полос фотолюминесценции.

Заключение. Полученные результаты зависимостей можно объяснить изменением ширины запрещенной зоны нанокристаллов ZnS_xSe_{1-x} и $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$, а также перераспределением интенсивностей индивидуальных полос. Отличие интегрального (сумма индивидуальных полос) и экспериментального спектра возникает из-за наличия в экспериментальном спектре дополнительной индивидуальной полосы малой интенсивности. Данная индивидуальная полоса расположена в районе $E = 2,48$ эВ и связана с электронными переходами в ионах Mn^{2+} в решетке ZnS .

© Плахтий Е. Г., Захвалинский В. С., Бочаров И. В., 2022

Ключевые слова: нанокристаллы; высокотемпературный синтез; спектры фотолюминесценции; индивидуальные полосы излучения.

Конфликт интересов: Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

Для цитирования: Плахтий Е. Г., Захвалинский В. С., Бочаров И. В. Фотолюминесценция нанокристаллов ZnS_xSe_{1-x} и $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2022. Т. 12, № 1. С. 99–117. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-1-99-117>

Поступила в редакцию 14.01.2022

Подписана в печать 24.02.2022

Опубликована 30.03.2022

Photoluminescence of ZnS_xSe_{1-x} and $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ Nanocrystals Obtained by Combustion Synthesis

Evgenii G. Plakhtii¹✉, Vasily S. Zakhvalinskii¹, Ivan V. Bocharov¹

¹ Belgorod State National Research University
85 Pobeda str., Belgorod 308015, Russian Federation

✉ e-mail: plakhtii.ev@gmail.com

Abstract

Purpose. Investigation of the photoluminescence spectra of ZnS_xSe_{1-x} and $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ nanocrystals and determination of the parameters of individual emission bands of $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ nanocrystals obtained by combustion synthesis.

Methods. Characterization of ZnS_xSe_{1-x} and $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ nanocrystals using photoluminescence spectroscopy. Extraction of the parameters of individual bands due to a method based on the Tikhonov method and the derivative spectroscopy method.

Results. here is an abrupt change in the half-width of the integral photoluminescence spectrum in ZnS_xSe_{1-x} and $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ nanocrystals and the signal intensity; this may be due to the crystal lattice transformation. We determined the parameters of individual photoluminescence spectra $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ nanocrystals according to a single experimental measurement. The nature of the individual photoluminescence bands is discussed.

Conclusion. The obtained results of the dependencies can be explained by the change in the band gap of the ZnS_xSe_{1-x} and $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ nanocrystals, as well as by the redistribution of the intensities of the individual bands. The difference between the integral (sum of individual bands) and experimental spectrum arises from the presence of an additional individual band of low intensity in the experimental spectrum. This individual band is located in the region of $E = 2.48$ eV and is associated with the electronic transitions in Mn^{2+} ions in the ZnS lattice.

Keywords: nanocrystals; combustion synthesis; photoluminescence spectra; individual emission bands.

Conflict of interest: The authors declare no apparent or potential conflicts of interest related to the publication of this article.

For citation: Plakhtii E., Zakhvalinskii V., Bocharov I. Photoluminescence of ZnS_xSe_{1-x} and $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ Nanocrystals Obtained by Combustion Synthesis. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies.* 2022; 12(1): 99–117. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-1-99-117>

Received 14.01.2022

Accepted 24.02.2022

Published 30.03.2022

Введение

Явление фотолюминесценции (ФЛ) нашло широкое применение в различных оптоэлектронных приборах, среди них: излучающие светодиоды, лазеры, источники белого света, средства отображения информации [1–3] и т. п. ФЛ-анализ – эффективный метод неразрушающего контроля – нашел применение в химии, биологии, медицине, физике, археологии, криминалистике [4–6] и будет очень полезен при исследовании новых материалов солнечной энергетики [7]. Анализ спектров ФЛ позволяет получать информацию о структуре энергетических уровней оптически активных центров в запрещенной зоне, энергии их активации, времени жизни носителей заряда в возбужденном состоянии и т. д. Такая информация может быть получена на основе определения параметров индивидуальных составляющих экспериментального спектра ФЛ [8; 9]. Существующие методы определения параметров индивидуальных полос имеют свои ограничения. Например, метод Аленцева – Фока требует нескольких сильно отличающихся спектров, в которых участвуют одни и те же центры излучения [10], λ -модуляция требует использования дорогого и сложного оборудования [11], ORIGIN позволяет производить компьютерное моделирование, которое может быть оторвано от реальных физических процессов [12].

Твердые растворы (ТР) нанокристаллов (НК) ZnS_xSe_{1-x} и $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ являются перспективными материалами, для создания светодиодов, лазеров, люминесцентных матриц, источников белого света, фотоприемников коротковолнового излучения, солнечных панелей [13–15]. Для получения НК ZnS_xSe_{1-x} и $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ мы использовали метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), который характеризуется рядом преимуществ: малым временем протекания технологического процесса, возможностью получения конечного продукта в больших объемах, низкой себестоимостью и энергопотреблением на единицу продукции, простотой используемого оборудования и его экологической безопасностью [16].

Различными группами исследователей были получены НК ТР ZnS_xSe_{1-x} методом СВС [17–21]. При этом индивидуальные полосы излучения в спектрах фотолюминесценции НК $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ были исследованы частично нами в работах [21; 22], без описания методики получения и особенностей поведения индивидуальных полос.

Материалы и методы

Синтез НК твердых растворов ZnS_xSe_{1-x} и $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ был произведен по методике, описанной в работе [20], с шагом параметра $x = 0,2$. Для легирования НК ZnS_xSe_{1-x} ионами Mn^{2+} использовалась соль $MnCl_2$ в количестве 10^{-2} вес. %, которая добавлялась в

исходную шихту. В результате были получены НК со смешанной кристаллической структурой, размеры которых по данным рентгенодифракционного анализа (РДА) находились для составов $x = 0$, $x = 1$ в пределах 75 ± 5 нм, а для всех остальных составов 55 ± 5 нм. В НК ZnS доля гексагональной фазы составляла $(65 \pm 5)\%$, кубической $(35 \pm 5)\%$. В НК ZnSe доля гексагональной фазы составляла $(5 \pm 5)\%$, кубической $(95 \pm 5)\%$. С уменьшением параметра x доля кубической фазы в НК ZnS_xSe_{1-x} возрастала, а гексагональной – уменьшалась.

Параметры кристаллической решетки НК твердых растворов ZnS_xSe_{1-x} и $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ в кубической фазе находились в пределах от $a = 5,377 \text{ \AA}$ (для $x = 1$) до $a = 5,630 \text{ \AA}$ (для $x = 0$). Эти значения оказались меньшими, чем параметры кристаллической решетки монокристаллов твердых растворов ZnS_xSe_{1-x} , которые находятся в пределах $a = 5,4093 \text{ \AA}$ (для $x = 1$) до $a = 5,6687 \text{ \AA}$ (для $x = 0$) [23]. Это, в свою очередь, свидетельствует о деформационных напряжениях, характерных для НК.

Фотолюминесценция НК возбуждалась излучением лазерного диода ($\lambda_{\text{возб}} = 408 \text{ нм}$). Спектры ФЛ регистрировались по стандартной методике при комнатной температуре, в качестве приемника излучения использовался ФЭУ–136.

Результаты и их обсуждение

Спектры ФЛ НК ZnS_xSe_{1-x} , которые регистрировались при комнатной темпе-

ратуре, приведены на рисунке 1. Зарегистрированные максимумы интегральных спектров ФЛ НК ZnS_xSe_{1-x} находятся в зелено-оранжевой области спектра, как и в работах, где был произведен синтез НК ZnS_xSe_{1-x} в присутствии кислорода другими методами [24; 25]. При этом местоположение максимумов интегральных спектров ФЛ НК ZnS_xSe_{1-x} достаточно сильно отличается от местоположения максимумов интегральных спектров объемных кристаллов ZnS_xSe_{1-x} [26]. Данный факт может быть объяснен тем, что синтез производится в воздушной среде и в процессе реакции происходит окисление НК ZnS_xSe_{1-x} . Заметим, что РДА [20] не выявил фаз Zn_xO_y , однако ФЛ является более чувствительным методом [27]. На рисунке 2 можно увидеть монотонное смещение максимума спектра излучения в коротковолновую область с увеличением параметра x . Спектры ФЛ НК ZnS_xSe_{1-x} характеризовались близкой полушириной и находились в диапазоне энергий $1,6 \dots 2,4 \text{ эВ}$. В среднем полуширина интегрального спектра ФЛ НК ZnS_xSe_{1-x} находится в пределах значений λ от 90 до 110 нм ($0,43 \dots 0,48 \text{ эВ}$) и больше полуширины объемного спектра ФЛ на $20\text{--}30\%$, что может быть связано с разными средними размерами НК и микронапряжениями, свойственными синтезированным НК. Форма спектров ФЛ асимметрична, что свидетельствует о неэлементарности интегральных спектров.

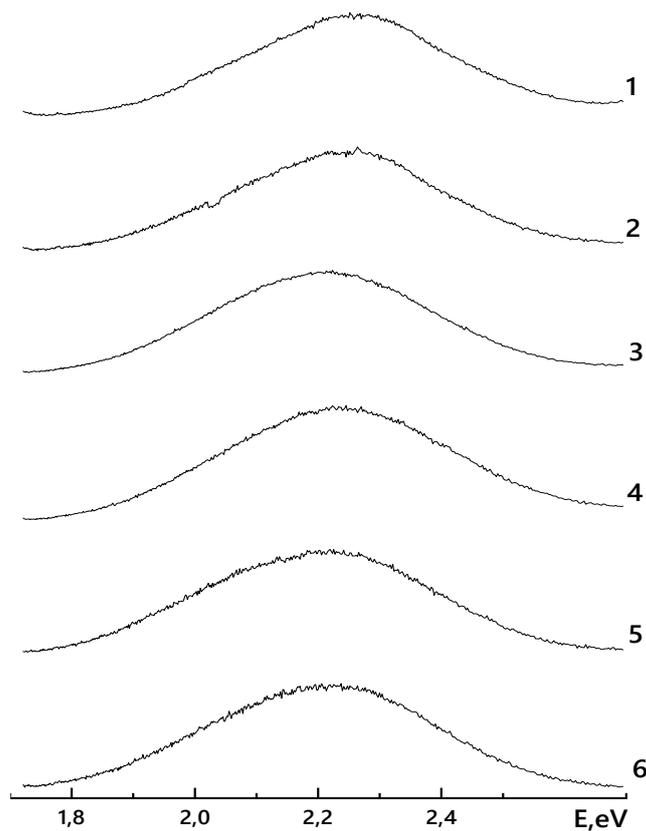


Рис. 1. Спектры ФЛ НК ZnS_xSe_{1-x} в зависимости от параметра x :
 1 – $x = 1$; 2 – $x = 0,8$; 3 – $x = 0,6$; 4 – $x = 0,4$; 5 – $x = 0,2$; 6 – $x = 0$

Fig. 1. PL spectra of ZnS_xSe_{1-x} NCs depending on the parameter x :
 1 – $x = 1$; 2 – $x = 0,8$; 3 – $x = 0,6$; 4 – $x = 0,4$; 5 – $x = 0,2$; 6 – $x = 0$

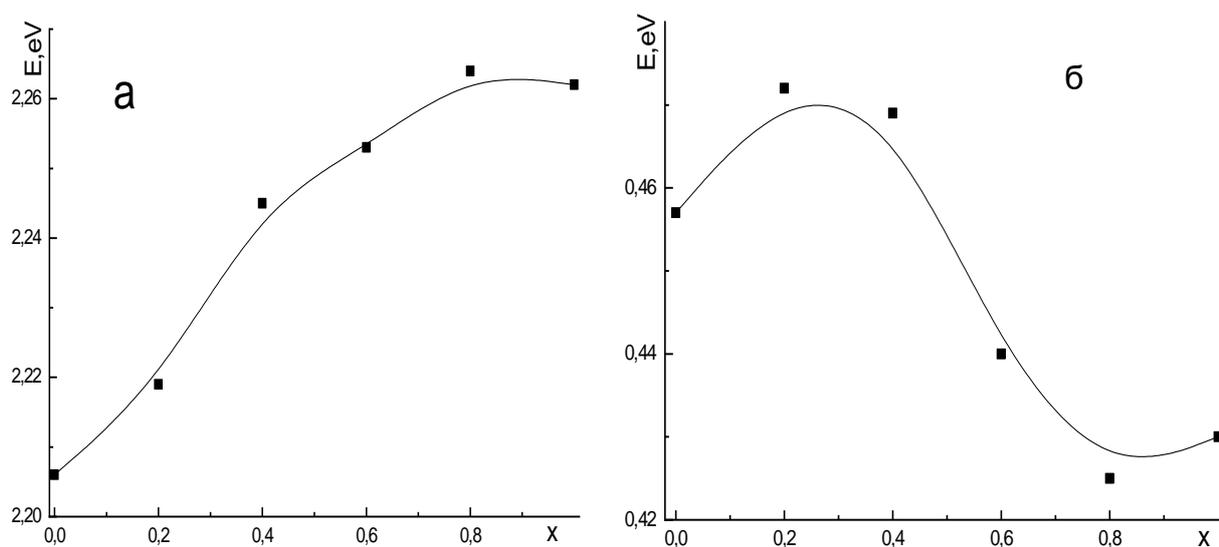


Рис. 2. Сглаженные зависимости положения максимума (а) и полуширины (б) спектров ФЛ в НК ZnS_xSe_{1-x} от состава x

Fig. 2. Smoothed dependences of the position of the maximum (а) and half-width (б) of the PL spectra in ZnS_xSe_{1-x} NCs on the composition x

Следует заметить, что максимальное значение полуширины экспериментальных спектров ФЛ находится в диапазоне составов НК $x = 0,2 \dots 0,4$. Это можно сопоставить с тем фактом, что в НК ZnS_xSe_{1-x} в данном диапазоне значений наблюдается перестройка кристаллической решетки НК ZnS_xSe_{1-x} [20].

Зарегистрированные спектры ФЛ НК $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ приведены на рисунке 3. Максимумы интегральных спектров ФЛ НК $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ находятся в оранжевой области спектра и коррелируют с результатами других авторов [27].

При этом местоположение максимумов интегральных спектров ФЛ НК $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ смещено в сторону больших энергий на $10 \dots 15$ нм ($E = 0,05$ эВ)

от местоположения максимумов интегральных спектров объемных кристаллов $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$. Это можно объяснить тем, что основной вклад в излучение НК $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ вносят ионы Mn^{2+} , излучение которых в НК может зависеть от микронапряжений, свойственных НК. Форма спектров ФЛ асимметрична, что свидетельствует о неэлементарности интегральных спектров. Наблюдая движение интегрального максимума спектров ФЛ и изменения полуширин спектров на рисунке 4 в зависимости от состава x , можно предположить перераспределение интенсивностей индивидуальных полос, входящих в интегральный спектр ФЛ, или появление новых индивидуальных полос.

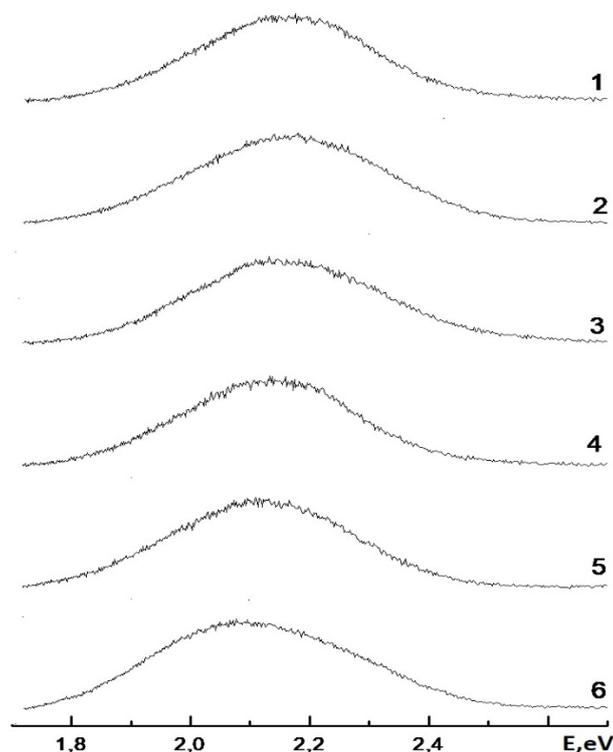


Рис. 3. Спектры ФЛ НК $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ в зависимости от параметра x :
1 – $x = 1$; 2 – $x = 0,8$; 3 – $x = 0,6$; 4 – $x = 0,4$; 5 – $x = 0,2$; 6 – $x = 0$

Fig. 3. PL spectra of $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ NC depending on the parameter x :
1 – $x = 1$; 2 – $x = 0,8$; 3 – $x = 0,6$; 4 – $x = 0,4$; 5 – $x = 0,2$; 6 – $x = 0$

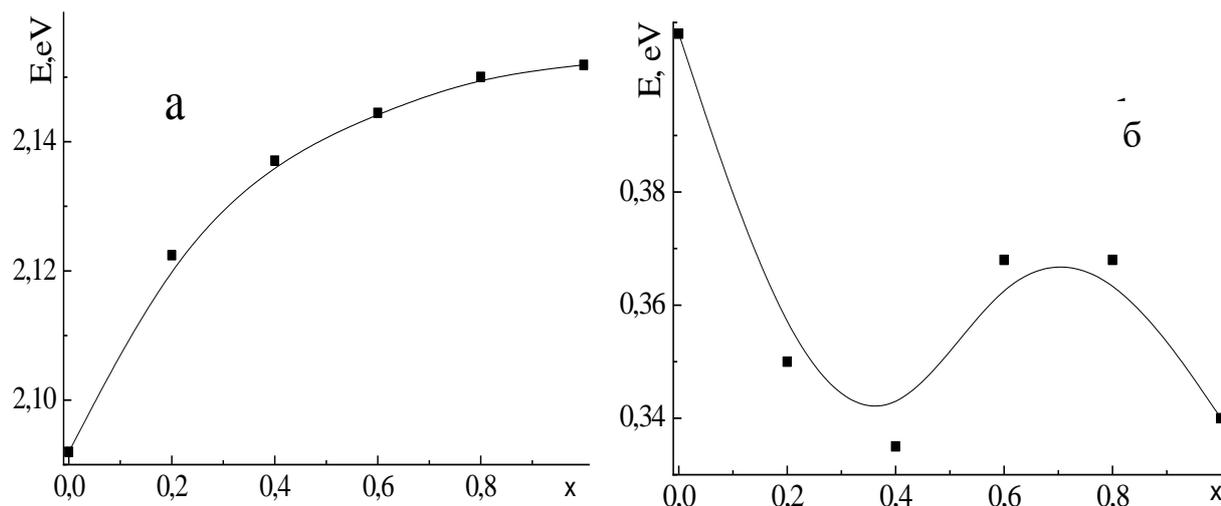


Рис. 4. Сглаженные зависимости положения максимума (а) и полуширины (б) спектров ФЛ в НК $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ от значения параметра x

Fig. 4. Smoothed dependences of the position of the maximum (a) and half-width (б) of the PL spectra in $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ NCs on the value of the parameter x

Полуширина экспериментальных спектров ФЛ НК $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ находится в пределах значений 92...114 нм (0,34...0,41 эВ) и больше чем полуширина объемных кристаллов $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ на 10...20 нм ($E = 0,05$ эВ). Следует заметить, что в диапазоне значений $x = 0,2...0,4$ происходит резкое уменьшение полуширины интегрального спектра ФЛ НК $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ и увеличение интенсивности сигнала ФЛ. Это может быть связано с тем, что ионы Mn^{2+} хуже встраиваются в решетку и в основном находятся на поверхности. В экспериментальных спектрах ФЛ НК $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ в максимуме амплитуды шум достигает 4–8%. Максимальная амплитуда шума наблюдалась для НК $ZnS_{0.2}Se_{0.8}:Mn$ и $ZnS_{0.4}Se_{0.6}:Mn$, а минимальная – для НК $ZnS:Mn$.

После регистрации спектров ФЛ НК $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ была поставлена задача исследовать поведение индивидуальных полос ФЛ в зависимости от состава по

единственному экспериментальному измерению. Для решения данной задачи нами была использована методика, основанная на методе производной спектроскопии, примененная нами в работе [28]. Она состоит из следующих этапов:

- 1) измерение спектра ФЛ;
- 2) определение природы и уровня измерительного шума, сглаживание экспериментального спектра ФЛ;
- 3) вычисление производных спектров ФЛ и получение данных о количестве индивидуальных полос, их интенсивностях, положениях максимумов и полуширинах;
- 4) интерпретация полученных результатов.

При этом следует заметить, что чем большее количество экспериментальных точек зарегистрировано на первом этапе методики, тем точнее полученный конечный результат. Поэтому рекомендуется регистрировать спектры с наивысшим спектральным разрешением.

На втором этапе методики сглаживание спектра производилось нами на основе метода Тихонова, для этого была поставлена задача

$$\min_f (\|g - f\|^2 + \alpha \|D_r f\|^2), \quad (1)$$

где $g(x)$ – гладкая функция для сглаживания экспериментальной зависимости $f(x)$; g и f – векторы, отвечающие функциям $g(x)$ и $f(x)$; α – параметр регуляризации; D_r – оператор дифференцирования r -го порядка; $D_r[f(x)] = \frac{d^r f(x)}{dx^r}$.

Решением поставленной задачи будет служить соотношение

$$f = (\mathbf{I} + \alpha \mathbf{D}_r^T \mathbf{D}_r)^{-1} g, \quad (2)$$

где \mathbf{I} – тождественная матрица, а \mathbf{D}_r^T – транспонированная матрица \mathbf{D}_r .

При использовании предложенного метода, построенного на основе регуляризации Тихонова, целесообразно использовать производную, порядок которой не выше пятого или шестого. При этом рекомендуется выполнять настройку рабочих параметров как на текущую шумовую обстановку, которая обусловлена шумовыми характеристиками используемого фотоэлектронного умножителя, так и на максимальную величину полезных значений спектра с помощью численного моделирования. Используя численное моделирование, подобное проведенному в работе [29], нами были найдены параметр регуляризации $\alpha = 6 \cdot 10^8$ и параметр $r = 5$.

На третьем этапе методики по результатам численного моделирования при выполнении условия $\varepsilon = 0,1 \cdot I_{\max}$, где

I_{\max} – максимальное значение амплитуды спектра ФЛ, было установлено, что приемлемая точность оценки достигается при использовании производных вплоть до шестого, седьмого и восьмого порядков. Мы использовали для расчетов четвертый, пятый и шестой порядок производной. В точках максимумов элементарных составляющих спектра должны выполняться соотношения:

$$\begin{aligned} I(E) > \varepsilon; \quad d^4 I(E) / dE^4 > 0; \\ d^5 I(E) / dE^5 = 0; \quad d^6 I(E) / dE^6 < 0, \end{aligned} \quad (3)$$

где E – энергия волны излучения; $I(E)$ – значение интенсивности излучения спектра для волны с энергией E ; ε – заданное пороговое значение интенсивности, меньше которого экспериментальные данные не анализируются; $d^4 I(E) / dE^4$, $d^5 I(E) / dE^5$ и $d^6 I(E) / dE^6$ – четвертая, пятая и шестая производные от исходного спектра. Таким образом, мы выделяем «полезную» область сигнала и производим поиск в данной области таких значений E , для которых удовлетворяются все остальные условия одновременно. Массив значений E , которые удовлетворяют соотношениям (3), используется для оценки количества и местоположения максимумов индивидуальных полос в спектре ФЛ. Соотношение

$$\sigma = 2 \cdot \sqrt{2 \ln(2)} \cdot \sqrt{-5 \frac{d^4 I(E) / dE^4}{d^6 I(E) / dE^6}}, \quad (4)$$

вычисляемое в точках максимумов индивидуальных полос, позволяет оценить их полуширину. Поскольку полученные значения параметров индивидуальных полос спектра обычно содержат

ошибки из-за шума измерений и погрешностей вычислений, в дальнейшем целесообразно выполнить уточнение полученных результатов. В данной работе такое уточнение было выполнено на основе использования метода наименьших квадратов с ограничением на положительность невязки решения, а для его ре-

ализации была использована итерационная схема метода покоординатного спуска с поочередным уточнением значений параметров индивидуальных полос.

Полученные результаты извлечения параметров индивидуальных полос из интегрального спектра ФЛ представлены на рисунке 5.

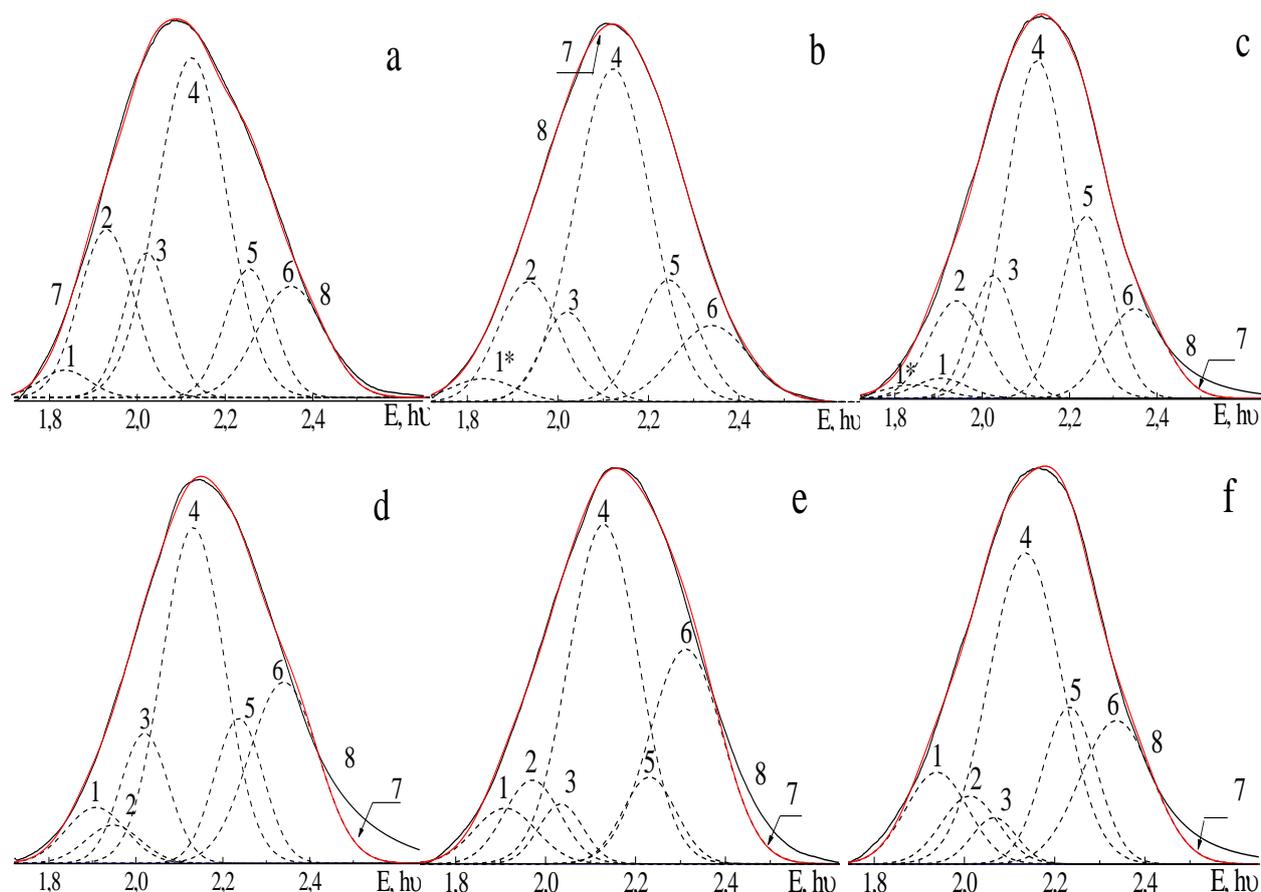


Рис. 5. Спектры ФЛ НК $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ для значения параметра $x = 0$ (а), $0,2$ (б), $0,4$ (в), $0,6$ (г), $0,8$ (е), 1 (д): индивидуальные полосы ФЛ с: $1^* - E = 1,835$ эВ ($\lambda_{max} = 675,5$ нм); $2 - E = 1,929$ эВ ($\lambda_{max} = 642,5$ нм); $3 - E = 2,022$ эВ ($\lambda_{max} = 613$ нм); $4 - E = 2,124$ эВ ($\lambda_{max} = 583,5$ нм); $5 - E = 2,255$ эВ ($\lambda_{max} = 550$ нм), $6 - E = 2,345$ эВ ($\lambda_{max} = 528,5$ нм) для состава с $x = 0$; $7 -$ интегральный спектр ФЛ (сумма индивидуальных полос); $8 -$ экспериментальный спектр ФЛ; $1 -$ индивидуальная полоса ФЛ $E = 1,939$ эВ ($\lambda_{max} = 639$ нм), наблюдаемая в составах с $x = 0,4 \dots 1$, $T = 300$ К

Fig. 5. PL spectra of $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ NC for values of the parameter $x = 0$ (a), $0,2$ (б), $0,4$ (в), $0,6$ (г), $0,8$ (д), 1 (е): individual PL bands with: $1^* - E = 1.835$ eV ($\lambda_{max} = 675.5$ nm); $2 - E = 1.929$ eV ($\lambda_{max} = 642.5$ nm); $3 - E = 2.022$ eV ($\lambda_{max} = 613$ nm); $4 - E = 2.124$ eV ($\lambda_{max} = 583.5$ nm); $5 - E = 2.255$ eV ($\lambda_{max} = 550$ nm); $6 - E = 2.345$ eV ($\lambda_{max} = 528.5$ nm) for composition with $x = 0$; $7 -$ integral PL spectrum (sum of individual bands); $8 -$ experimental PL spectrum; $1 -$ individual PL band $E = 1.939$ eV ($\lambda_{max} = 639$ nm) observed in compositions with $x = 0.4 \dots 1$, $T = 300$ K

Разница интегрального (сумма индивидуальных полос) и экспериментального спектра возникает потому, что мы в третьем соотношении извлекали «полезную область» сигнала $> 10\%$ от максимальной интенсивности экспериментального спектра, поэтому могли упустить индивидуальную полосу меньшей интенсивности. При этом следует заметить, что эта разница возникает в составах с $x = 0,4 \dots 1$. В данных составах может появиться дополнительная индивидуальная полоса в районе 2,48 эВ, связанная, например, с электронными переходами в ионах Mn^{2+} в решетке ZnS, наблюдаемая и другими авторами [30].

В НК ZnS:Mn нами было выявлено 6 индивидуальных полос со следующими параметрами: 1 – $E = 1,939$ эВ ($\lambda_{max} = 639$ нм); 2 – $E = 2,012$ эВ ($\lambda_{max} = 616$ нм); 3 – $E = 2,066$ эВ ($\lambda_{max} = 600$ нм); 4 – $E = 2,141$ эВ ($\lambda_{max} = 579$ нм); 5 – $E = 2,233$ эВ ($\lambda_{max} = 555$ нм); 6 – $E = 2,337$ эВ ($\lambda_{max} = 530,5$ нм). В НК ZnSe:Mn эти полосы излучения характеризуются следу-

ющими параметрами: 1* – $E = 1,835$ эВ ($\lambda_{max} = 675,5$ нм); 2 – $E = 1,929$ эВ ($\lambda_{max} = 642,5$ нм), 3 – $E = 2,022$ эВ ($\lambda_{max} = 613$ нм); 4 – $E = 2,124$ эВ ($\lambda_{max} = 583,5$ нм); 5 – $E = 2,255$ эВ ($\lambda_{max} = 550$ нм); 6 – $E = 2,345$ эВ ($\lambda_{max} = 528,5$ нм). Эти результаты хорошо коррелируют с результатами, полученными нами ранее [20], однако присутствуют некоторые отличия, связанные с разными константами сглаживания.

На четвертом этапе методики мы сравниваем результаты с полученными результатами в других работах и делаем выводы. Результаты МПС для ФЛ НК ZnS:Mn хорошо согласуются с результатами определения параметров индивидуальных полос в монокристаллах ZnS:Mn и в НК ZnS:Mn [21; 28] методами Аленцева – Фока и компьютерного моделирования. В работах [21; 31; 32] излучение индивидуальных полос 1–5 в монокристаллах и НК ZnS:Mn связывается с ионами Mn^{2+} , находящимися в различном локальном окружении (рис. 6).

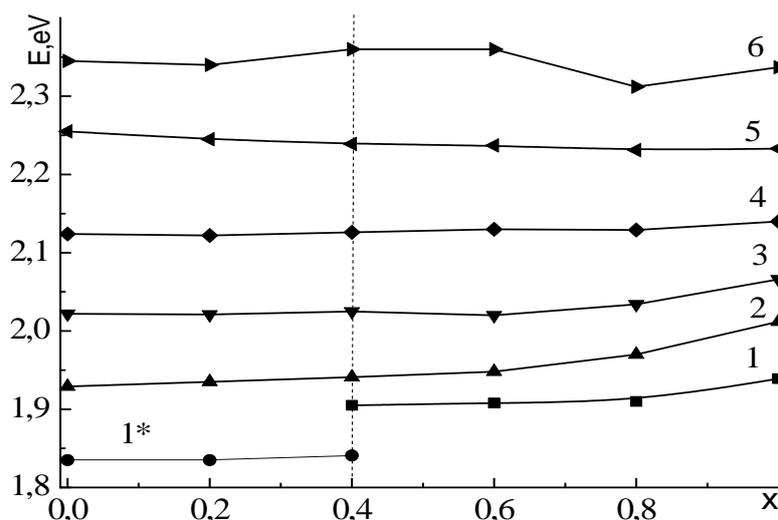


Рис. 6. Зависимость положения максимумов элементарных полос ФЛ в НК $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ в зависимости от параметра x

Fig. 6. Dependence of the maxima position of the elementary PL bands in $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ NCs depending on the x parameter

Полоса 1 ($E = 1,939$ эВ, $\lambda_{\max} = 639$ нм) связана с ионами Mn^{2+} в фазе α - MnS . Полоса 2 ($E = 2,012$ эВ, $\lambda_{\max} = 616$ нм) связана с ионами Mn^{2+} , окруженными атомами кислорода или с переходом ${}^4T_1-{}^6A_1$ ионов Mn^{2+} в решетке ZnS . Полоса 3 ($E = 2,066$ эВ, $\lambda_{\max} = 600$ нм) обусловлена ионами Mn^{2+} , внедренными в октаэдрические междоузлия. Полоса 4 ($E = 2,135$ эВ, $\lambda_{\max} = 580,5$ нм) обусловлена ионами Mn^{2+} , находящимися вблизи дислокаций. Полоса 5 ($E = 2,233$ эВ, $\lambda_{\max} = 555$ нм) связана с ионами Mn^{2+} , расположенными в междоузлиях тетраэдров кубической решетки либо с Mn_{Zn} . Полоса 6 ($E = 2,337$ эВ, $\lambda_{\max} = 530,5$ нм) связана с изолированными вакансиями серы или примесью меди. Выявленные полосы ФЛ присутствуют во всех составах НК $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$.

Обратим внимание, что индивидуальная полоса излучения 1* прослеживается в составах $x = 0...0,4$. В составе $ZnS_{0,4}Se_{0,6}:Mn$ данная полоса излучения изменяется с $E = 1,841$ эВ ($\lambda_{\max} = 673$ нм) до $E = 1,905$ эВ ($\lambda_{\max} = 650,5$ нм) и трансформируется в полосу 1. Далее данная полоса монотонно следует за изменением ширины валентной зоны. Можно связать поведение индивидуальной полосы 1 с тем, что согласно [19] в НК с параметром $x = 0...0,4$ ионы находятся в окружении ионов селена, а при $x = 0,4...1$ ионы Mn^{2+} находятся в окружении ионов серы.

Положение максимума излучения индивидуальной полосы 2 смещается в

сторону больших энергий при увеличении параметра x . Видна корреляция с шириной валентной зоны, поэтому мы склонны согласиться с работой [32], где данная индивидуальная полоса связана с переходом ${}^4T_1-{}^6A_1$ ионов Mn^{2+} в НК $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$.

Положение максимума излучения индивидуальной полосы 3 смещается в сторону больших энергий при увеличении параметра x . Видна корреляция с шириной валентной зоны, которая имеет место при изменении параметра решетки в октаэдрических междоузлиях НК $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$.

Положение максимума излучения индивидуальной полосы 4 немного смещается в сторону больших энергий. Отметим, что ионы Mn^{2+} находятся в районах дислокаций, которые практически не зависят от изменения ширины запрещенной зоны при изменении параметра x в НК $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$. Возможно, что данные ионы находятся в районе междокристаллитных слоев, в которых нарушен порядок расположения частиц, и концентрация примесных атомов повышена [33].

Положение максимума излучения индивидуальной полосы 5 также неизменно. Мы склонны согласиться с теми авторами, которые связывают данную полосу с Mn_{Zn} [34].

Положение максимума излучения индивидуальной полосы 6 в зависимости от параметра x носит не монотонный, а скачкообразный, сложный харак-

тер. Возможно, данная полоса не элементарна. Также следует отметить, что получение НК $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ методом СВС сопровождается образованием анионных вакансий (S, Se) в связи с высокой летучестью анионных компонентов.

Выводы

Зарегистрированы спектры ФЛ НК ZnS_xSe_{1-x} и $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ для всех составов с шагом параметра $x = 0,2$. Замечено движение максимума интегрального спектра ФЛ в НК ZnS_xSe_{1-x} и $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ в сторону больших энергий в зависимости от параметра x . Это можно объяснить увеличением ширины запрещенной зоны НК ZnS_xSe_{1-x} в зависимости от состава x , а также перераспределением интенсивности индивидуальных полос, со-

ставляющих спектр ФЛ. Показана работа методики разложения спектра ФЛ на основе метода производной спектроскопии и метода Тихонова по единственному экспериментальному измерению. Предложена формула для проведения сглаживания экспериментального спектра ФЛ на основе метода Тихонова. Произведено разложение спектров ФЛ НК $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$, найдены параметры индивидуальных полос. Показано, что сумма найденных индивидуальных полос может не соответствовать экспериментальному спектру ФЛ, причиной этого могут быть не найденные индивидуальные полосы с интенсивностью менее 10% от величины интегрального экспериментального спектра ФЛ. Обсуждается природа найденных индивидуальных полос.

Список литературы

1. In situ fabrication of halide perovskite nanocrystal-embedded polymer composite films with enhanced photoluminescence for display backlights / Q. Zhou, Z. Bai, W.G. Lu, Y. Wang, B. Zou, H. Zhong // *Advanced Materials*. 2016. Vol. 28, No. 41. P. 9163–9168. <https://doi.org/10.1002/adma.201602651>
2. Photoluminescence investigations on Sm 3+ ions doped borate glasses for tricolor w-LEDs and lasers / N. Deopa, A. S. Rao, A. Choudhary, S. Saini, A. Navhal, M. Jayasimhadri, D. Haranath, G. V. Prakash // *Materials Research Bulletin*. 2018. Vol. 100. P. 206–212. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.12.019>
3. Adachi S. Photoluminescence properties of Mn4+-activated oxide phosphors for use in white-LED applications: a review // *Journal of Luminescence*. 2018. Vol. 202. P. 263–281. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.05.053>
4. Wang Z., Zeng H., Sun L. Graphene quantum dots: versatile photoluminescence for energy, biomedical, and environmental applications // *Journal of Materials Chemistry C*. 2015. Vol. 3, No 6. P. 1157–1165. <https://doi.org/10.1039/C4TC02536A>
5. Skoog D. A., Holler F. J., Crouch S. R. Principles of instrumental analysis. Cengage learning, 2017. 961 p.

6. Tuning the luminescence of ZnO: Eu nanoparticles for applications in biology and medicine / J. Kaszewski, P. Kiełbik, E. Wolska, B. Witkowski, Ł. Wachnicki, Z. Gajewski, M. Godlewski, M.M. Godlewski // *Optical Materials*. 2018. Vol. 80. P. 77–86. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.04.028>

7. Синтез и исследование электропроводности материалов солнечной энергетики Cu_2SnS_3 и Cu_2ZnSnS_4 / В. С. Захвалинский, Нгуен Тхи Тхам Хонг, Е. А. Пилюк, В. М. Емельянов // *Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии*. 2020. Т. 10, № 2. С. 58–66.

8. Obtaining information about protein secondary structures in aqueous solution using Fourier transform IR spectroscopy / H. Yang, S. Yang, J. Kong, A. Dong, S. Yu // *Nature protocols*. 2015. Vol. 10, No. 3. P. 382–396. <https://doi.org/10.1038/nprot.2015.024>

9. Competition of the self-activated and Mn-related luminescence in ZnS single crystals / Y. Y. Bacherikov, I. P. Vorona, I. V. Markevich, N. O. Korsunskaya, R. V. Kurichka // *Solid State Communications*. 2018. Vol. 274. P. 31–35. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2018.02.017>

10. Nekrasov A. A., Ivanov V. F., Vannikov A. V. Effect of pH on the structure of absorption spectra of highly protonated polyaniline analyzed by the Alentsev – Fock method // *Electrochimica acta*. 2001. Vol. 46. No. 26-27. P. 4051–4056. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00693-4](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00693-4)

11. Slyotov M. M., Gavaleshko O. S., Kinzerska O. V. Preparation and luminescent properties of α -ZnSe heterolayers with surface nanostructure // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2017. Vol. 9, No. 5. P. 05046. [https://doi.org/10.21272/jnep.9\(5\).05046](https://doi.org/10.21272/jnep.9(5).05046)

12. OriginPro 9.1. OriginLab Corporation, One Roundhouse Plaza, Suite 303, Northampton, MA 01060, United States. 1800-969-7720. URL: OriginLab.com (дата обращения: 16.12.2021).

13. Sadekar H. K. Ghule A. V., Sharma R. 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*. 2011. Vol. 509, No. 18. P. 5525–5531. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.02.089>

14. Tang T. P., Wang W. L., Wang S. F. The luminescence characteristics of ZnS_xSe_{1-x} phosphor powder // *Journal of alloys and compounds*. 2009. Vol. 488, No. 1. P. 250–253. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.08.098>

15. Improved photovoltaic performance and stability of quantum dot sensitized solar cells using Mn–ZnSe shell structure with enhanced light absorption and recombination control / C. V. Gopi, M. Venkata-Haritha, S. K. Kim, H. J. Kim // *Nanoscale*. 2015. Vol. 7, No. 29. P. 12552–12563. <https://doi.org/10.1039/C5NR03291A>

16. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced materials and coatings / E. A. Levashov, A. S. Mukasyan, A. S. Rogachev, D. V. Shtansky // *International materials reviews*. 2017. Vol. 62, No. 4. P. 203–239. <https://doi.org/10.1080/09506608.2016.1243291>

17. Generation of charge carriers during combustion synthesis of sulfides / A. A. Markov, I. A. Filimonov, A. V. Poletaev, S. G. Vadchenko, K. S. Martirosyan // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2013. Vol. 22, No. 2. P. 69–76. <https://doi.org/10.3103/S1061386213020052>
18. Combustion synthesis of ZnSe with strong red emission / G. Liu, X. Yuan, J. Li, K. Chen, Y. Li, L. Li // *Materials & Design*. 2016. Vol. 97. P. 33–44. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.02.063>
19. Tian Z. Preparation of ZnSe powder by vapor reaction during combustion synthesis / Z. Tian, Z. Chen, X. Yuan, W. Cui, J. Zhang, S. Sun, G. Liu // *Ceramics International*. 2019. Vol. 45, No. 14. P. 18135–18139. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.321>
20. Kovalenko A. V., Plakhtii Y. 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. P. 665. <https://doi.org/10.15407/fm25.04.665>
21. Kovalenko A. V., Plakhtii Y. G., Khmelenko O. V. Research of photoluminescence spectra of ZnS_xSe_{1-x}:Mn nanocrystals obtained by method of self-propagation high-temperature synthesis // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2019. Vol. 11, No. 4. P. 04031–04031-5. [https://doi.org/10.21272/jnep.11\(4\).04031](https://doi.org/10.21272/jnep.11(4).04031)
22. Obtaining of nanocrystals ZnS:Mn by means of self-propagating high-temperature synthesis / M. F. Bulaniy, A. V. Kovalenko, A. S. Morozov, O. V. Khmelenko // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2017. Vol. 9, No. 2. P. 02007. [https://doi.org/10.21272/jnep.9\(2\).02007](https://doi.org/10.21272/jnep.9(2).02007)
23. 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, No. 1-2. P. 23–44. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90176-7](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90176-7)
24. Alghamdi Y. Composition and band Gap controlled AACVD of ZnSe and ZnS_xSe_{1-x} thin films using novel single Source precursors // *Materials Sciences and Applications*. 2017. Vol. 8, No. 10. P. 726–737. <https://doi.org/10.4236/msa.2017.810052>
25. ZnO/ZnS_xSe_{1-x} core/shell nanowire arrays as photoelectrodes with efficient visible light absorption / Z. Wang, X. Zhan, Y. Wang, M. Safdar, M. Niu, J. Zhang, Y. Huang, J. He // *Applied Physics Letters*. 2012. Vol. 101, No. 7. P. 073105. <https://doi.org/10.1063/1.4745918>
26. Trubaieva O. G., Chaika M. A., Zelenskaya O. V. Mixed ZnS_xSe_{1-x} crystals as a possible material for alpha-particle and X-ray detectors // *Ukrainian journal of physics*. 2018. Vol. 63, No. 6. P. 546–551. <https://doi.org/10.15407/ujpe63.6.546>
27. Luminescent method for determining low concentrations of a substance in optically dense media / A. P. Voitovich, V. S. Kalinov, E. F. Martynovich, A. N. Novikov, A. P. Stupak // *Journal of Applied Spectroscopy*. 2011. Vol. 78, No. 5. P. 725–732. <https://doi.org/10.1007/s10812-011-9524-8>

28. Avilés M. A., Gotor F. J. Tuning the excitation wavelength of luminescent Mn^{2+} -doped ZnS_xSe_{1-x} obtained by mechanically induced self-sustaining reaction // *Optical Materials*. 2021. Vol. 117. P. 111121. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111121>

29. Kovalenko A. V., Plakhtiy E. G., Vovk S. M. Application of derivative spectroscopy method to photoluminescence in ZnS: Mn nanocrystals // *Ukrainian journal of physical optics*. 2018. Vol. 19, No. 3. P. 133–138. <https://doi.org/10.3116/16091833/19/3/133/2018>

30. Kovalenko O. V., Vovk S. M., Plakhtii Y. G. Method of smoothing photoluminescence spectra // *Journal of Physics and Electronics*. 2018. Vol. 26, No. 2. P. 73–80. <https://doi.org/10.15421/331828>

31. Photoluminescence and micro-Raman scattering in Mn-doped ZnS nanocrystalline semiconductors / R. D. Yang, S. Tripathy, F. E. Tay, L. M. Gan, S. J. Chua // *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*. 2003. Vol. 21, No. 3. P. 984–988. <https://doi.org/10.1116/1.1568350>

32. Nonmonotonic behavior of luminescence characteristics of fine-dispersed self-propagating high-temperature synthesized ZnS: Mn depending on size of its particles / Y. Y. Bacherikov, A. V. Gilchuk, A. G. Zhuk, R. V. Kurichka, O. B. Okhrimenko, S. E. Zelen-sky, S. A. Kravchenko // *Journal of Luminescence*. 2018. Vol. 194. P. 8–14. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.09.010>

33. Li X. Controlling the morphology of ZnS: Mn^{2+} nanostructure in hydrothermal process using different solvents and surfactants / X. Li, F. Zhang, C. Ma, Y. Deng, L. Zhang, Z. Lu, N. He // *Nanoscience and Nanotechnology Letters*. 2013. Vol. 5, No. 2. P. 271–276. <https://doi.org/10.1166/nnl.2013.1495>

34. Evaluation of the segregation of paramagnetic impurities at grain boundaries in nanostructured ZnO films / D. Ghica, M. Stefan, C. Ghica, G. E. Stan // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2014. Vol. 6, No. 16. P. 14231–14238. <https://doi.org/10.1021/am5035329>

References

1. Zhou Q., Bai Z., Lu W. G., Wang Y., Zou B., Zhong H. In situ fabrication of halide perovskite nanocrystal-embedded polymer composite films with enhanced photoluminescence for display backlights. *Advanced Materials*, 2016, vol. 28, no. 41, pp. 9163–9168. <https://doi.org/10.1002/adma.201602651>

2. Deopa N., Rao A. S., Choudhary A., Saini S., Navhal A., Jayasimhadri M., Haranath D., Prakash G. V. Photoluminescence investigations on Sm $3+$ ions doped borate glasses for tri-color w-LEDs and lasers. *Materials Research Bulletin*, 2018, vol. 100, pp. 206–212. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.12.019>

3. Adachi S. Photoluminescence properties of Mn^{4+} -activated oxide phosphors for use in white-LED applications: a review. *Journal of Luminescence*, 2018, vol. 202, pp. 263–281. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.05.053>
4. Wang Z., Zeng H., Sun L. Graphene quantum dots: versatile photoluminescence for energy, biomedical, and environmental applications. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, vol. 3, no. 6, pp. 1157–1165. <https://doi.org/10.1039/C4TC02536A>
5. Skoog D. A., Holler F. J., Crouch S. R. Principles of instrumental analysis. Cengage learning, 2017. 961 p.
6. Kaszewski J., Kiełbik P., Wolska E., Witkowski B., Wachnicki Ł., Gajewski Z., Godlewski M., Godlewski M. M. Tuning the luminescence of ZnO: Eu nanoparticles for applications in biology and medicine. *Optical Materials*, 2018, vol. 80, pp. 77–86. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.04.028>
7. Zakhvalinskii V. S., Nguyen Thi Tham Hong, Pilyuk E. A., Emelaynov V. M. Sintez i issledovanie elektroprovodnosti materialov solnechnoi energetiki Cu_2SnS_3 i Cu_2ZnSnS_4 [Synthesis and study of electrical conductivity properties of solar energy materials Cu_2SnS_3 and Cu_2ZnSnS_4]. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*, 2020, vol. 10, no. 2, pp. 58–66.
8. Yang H., Yang S., Kong J., Dong A., Yu S. Obtaining information about protein secondary structures in aqueous solution using Fourier transform IR spectroscopy. *Nature protocols*, 2015, vol. 10, no. 3, pp. 382–396. <https://doi.org/10.1038/nprot.2015.024>
9. Bacherikov Y. Y., Vorona I. P., Markevich I. V., Korsunskaya N. O., Kurichka R. V. Competition of the self-activated and Mn-related luminescence in ZnS single crystals. *Solid State Communications*, 2018, vol. 274, pp. 31–35. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2018.02.017>
10. Nekrasov A. A., Ivanov V. F., Vannikov A. V. Effect of pH on the structure of absorption spectra of highly protonated polyaniline analyzed by the Alentsev – Fock method. *Electrochimica acta*, 2001, vol. 46, no. 26–27, pp. 4051–4056. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00693-4](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00693-4)
11. Slyotov M. M., Gavaleshko O. S., Kinzerska O. V. Preparation and luminescent properties of α -ZnSe heterolayers with surface nanostructure. *Journal of Nano-and Electronic Physics*, 2017, vol. 9, no. 5, pp. 05046. [https://doi.org/10.21272/jnep.9\(5\).05046](https://doi.org/10.21272/jnep.9(5).05046)
12. OriginPro 9.1. OriginLab Corporation, One Roundhouse Plaza, Suite 303, Northampton, MA 01060, United States. 1800-969-7720. Available at: www.OriginLab.com. (accessed 16.12.2021)
13. Sadekar H. K., Ghule A. V., Sharma R. 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*, 2011, vol. 509, no. 18, pp. 5525–5531. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.02.089>

14. Tang T. P., Wang W. L., Wang S. F. The luminescence characteristics of ZnS_xSe_{1-x} phosphor powder. *Journal of alloys and compounds*, 2009, vol. 488, no. 1, pp. 250–253. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.08.098>
15. Gopi C. V., Venkata-Haritha M., Kim S. K., Kim H. J. Improved photovoltaic performance and stability of quantum dot sensitized solar cells using Mn–ZnSe shell structure with enhanced light absorption and recombination control. *Nanoscale*, 2015, vol. 7, no. 29, pp. 12552–12563. <https://doi.org/10.1039/C5NR03291A>
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, no. 4, pp. 203–239. <https://doi.org/10.1080/09506608.2016.1243291>
17. 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, no. 2, pp. 69–76. <https://doi.org/10.3103/S1061386213020052>
18. 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. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.02.063>
19. Tian Z., Chen Z., Yuan X., Cui W., Zhang J., Sun S., Liu G. Preparation of ZnSe powder by vapor reaction during combustion synthesis. *Ceramics International*, 2019, vol. 45, no. 14, pp. 18135–18139. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.321>
20. Kovalenko A. V., Plakhtii Y. 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. <https://doi.org/10.15407/fm25.04.665>
21. Kovalenko A. V., Plakhtii Y. G., Khmelenko O. V. Research of photoluminescence spectra of $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ nanocrystals obtained by method of self-propagation high-temperature synthesis. *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 2019, vol. 11, no. 4, pp. 04031-1-04031-5. [https://doi.org/10.21272/jnep.11\(4\).04031](https://doi.org/10.21272/jnep.11(4).04031)
22. 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, no. 2, pp. 02007. [https://doi.org/10.21272/jnep.9\(2\).02007](https://doi.org/10.21272/jnep.9(2).02007)
23. 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, no. 1-2, pp. 23–44. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90176-7](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90176-7)
24. Alghamdi Y. Composition and band Gap controlled AACVD of ZnSe and ZnS_xSe_{1-x} thin films using novel single Source precursors. *Materials Sciences and Applications*, 2017, vol. 8, no. 10, pp. 726–737. <https://doi.org/10.4236/msa.2017.810052>

25. Wang Z., Zhan X., Wang Y., Safdar M., Niu M., Zhang J., Huang Y., He J. ZnO/ZnS_xSe_{1-x} core/shell nanowire arrays as photoelectrodes with efficient visible light absorption. *Applied Physics Letters*, 2012, vol. 101, no. 7, pp. 073105. <https://doi.org/10.1063/1.4745918>
26. Trubaieva O. G., Chaika M. A., Zelenskaya O. V. Mixed ZnS_xSe_{1-x} crystals as a possible material for alpha-particle and X-ray detectors. *Ukrainian journal of physics*, 2018, vol. 63, no. 6, pp. 546–551. <https://doi.org/10.15407/ujpe63.6.546>
27. Voitovich A. P., Kalinov V. S., Martynovich E. F., Novikov A. N., Stupak A. P. Luminescent method for determining low concentrations of a substance in optically dense media. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2011, vol. 78, no. 5, pp. 725–732. <https://doi.org/10.1007/s10812-011-9524-8>
28. Avilés M. A., Gotor F. J. Tuning the excitation wavelength of luminescent Mn²⁺-doped ZnS_xSe_{1-x} obtained by mechanically induced self-sustaining reaction. *Optical Materials*, 2021, vol. 117, pp. 111121. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111121>
29. Kovalenko A. V., Plakhtiy E. G., 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. <https://doi.org/10.3116/16091833/19/3/133/2018>
30. Kovalenko O. V., Vovk S. M., Plakhtii Y. G. Method of smoothing photoluminescence spectra. *Journal of Physics and Electronics*, 2018, vol. 26, no. 2, pp. 73–80. <https://doi.org/10.15421/331828>
31. Yang R. D., Tripathy S., Tay F. E., Gan L. M., Chua S. J. Photoluminescence and micro-Raman scattering in Mn-doped ZnS nanocrystalline semiconductors. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 2003, vol. 21, no. 3, pp. 984–988. <https://doi.org/10.1116/1.1568350>
32. 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. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.09.010>
33. Li X., Zhang F., Ma C., Deng Y., Zhang L., Lu Z., He N. Controlling the morphology of ZnS: Mn²⁺ nanostructure in hydrothermal process using different solvents and surfactants. *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, 2013, vol. 5, no. 2, pp. 271–276. <https://doi.org/10.1166/nnl.2013.1495>
34. Ghica D., Stefan M., Ghica C., Stan G. E. Evaluation of the segregation of paramagnetic impurities at grain boundaries in nanostructured ZnO films. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, vol. 6, no. 16, pp. 14231–14238. <https://doi.org/10.1021/am5035329>

Информация об авторах / Information about the Authors

Плахтий Евгений Георгиевич, соискатель кафедры теоретической и экспериментальной физики института инженерных и цифровых технологий, Белгородский государственный национальный исследовательский университет, г. Белгород, Российская Федерация, e-mail: plakhtii.ev@gmail.com, ORCID: 0000-0003-3805-5026

Захвалинский Василий Сергеевич, доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры теоретической и экспериментальной физики института инженерных и цифровых технологий, Белгородский государственный национальный исследовательский университет, г. Белгород, Российская Федерация, e-mail: zakhvalinskii@bsu.edu.ru, ORCID: 0000-0001-7055-8243

Бочаров Иван Вячеславович, аспирант кафедры теоретической и экспериментальной физики института инженерных и цифровых технологий, Белгородский государственный национальный исследовательский университет, г. Белгород, Российская Федерация, e-mail: 992282@bsu.edu.ru

Evgenii G. Plakhtii, Appicante of the Department of Theoretical and Experimental Physics of the Institute of Engineering and Digital Technologies, Belgorod State National Research University, Belgorod, Russian Federation, e-mail: plakhtii.ev@gmail.com, ORCID: 0000-0003-3805-5026

Vasily S. Zakhvalinsky, Dr. of Sci. (Physics and Mathematics), Professor, Professor of the Department of Theoretical and Experimental Physics of the Institute of Engineering and Digital Technologies, Belgorod State National Research University, Belgorod, Russian Federation, e-mail: zakhvalinskii@bsu.edu.ru, ORCID: 0000-0001-7055-8243

Ivan V. Bocharov, Post-Graduate Student of the Department of Theoretical and Experimental Physics of the Institute of Engineering and Digital Technologies, Belgorod State National Research University, Belgorod, Russian Federation, e-mail: 992282@bsu.edu.ru