

<https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-1-190-207>



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

Е. Г. Плахтий¹✉, В. С. Захвалинский¹, А. А. Трубаев¹, И. М. Голев²

¹ Белгородский государственный национальный исследовательский университет
ул. Победы 85, г. Белгород 308015, Российская Федерация

² Военно-учебный научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия
имени профессора Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина»
ул. Старых Большевиков 54а, г. Воронеж 394064, Российская Федерация

✉ e-mail: plakhtii.ev@gmail.com

Резюме

Цель исследования. Определение размерных характеристик, фазового и химического состава нанокристаллов ZnS_xSe_{1-x} с шагом параметра состава $x = 0,2$, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Методы. Характеризация полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза нанокристаллов ZnS_xSe_{1-x} с помощью сканирующей микроскопии, рентгенодифракционного анализа и электронного парамагнитного резонанса.

Результаты. Определены параметры кристаллической решетки синтезированных нанокристаллов $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$, они находились в пределах от $a = 5,386 \text{ \AA}$ (для $x = 1$) до $a = 5,633 \text{ \AA}$ (для $x = 0$). Определены размеры синтезированных нанокристаллов $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$, они составляли от $50 \pm 5 \text{ нм}$ до $80 \pm 5 \text{ нм}$. Построены зависимости состава полученного после синтеза порошка от состава заложенной шихты до синтеза, микронапряжений и размеров нанокристаллов в зависимости от параметра состава x , долей кубической и гексагональной фаз в зависимости от параметра состава x , полуширин узких и широкой линий спектра ЭПР от параметра x , резонансного значения магнитного поля широкой линии поглощения, обусловленной наличием ионов Mn^{2+} и константы A сверхтонкой структуры спектров ЭПР ионов Mn^{2+} от параметра x .

Заключение. Полученные нанокристаллы характеризуются высоким совершенством кристаллической структуры. Резкое изменение исследованных зависимостей для нанокристаллов $ZnS_{0.4}Se_{0.6}:Mn$ и при переходе из нанокристаллов $ZnS_{0.2}Se_{0.4}:Mn$ в $ZnS_{0.4}Se_{0.6}:Mn$ может быть объяснено наименьшим размером нанокристаллов $ZnS_{0.4}Se_{0.6}:Mn$, одновременным нахождением в твердом растворе практически одинакового количества S и Se и увеличением роли поверхностных явлений на границе нанокристаллов.

Ключевые слова: нанокристаллы; самораспространяющийся высокотемпературный синтез; микронапряжения; константа; сверхтонкая структура; спектр.

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

© Плахтий Е. Г., Захвалинский В. С., Трубаев А. А., Голев И. М., 2022

Для цитирования: Особенности нанокристаллов $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Е. Г. Плахтий, В. С. Захвалинский, А. А. Трубаев, И. М. Голев // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2022. Т. 12, № 1. С. 190–207. <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-1-190-207>

Поступила в редакцию 16.01.2022

Подписана в печать 18.02.2022

Опубликована 30.03.2022

Peculiarities of $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$, Nanocrystals Obtained by Combustion Synthesis

Evgenii G. Plakhtii¹✉, Vasily S. Zakhvalinskii¹, Aleksei A. Trubaev¹, Igor M. Golev²

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

² Air Force Training and Research Center "Air Force Academy named after Professor N. E. Zhukovsky and Yu. A. Gagarin"
54a Starykh Bolshevikov str., Voronezh 394064, Russian Federation

✉ e-mail: plakhtii.ev@gmail.com

Abstract

Purpose. Determination of the dimensional characteristics, phase and chemical composition of ZnS_xSe_{1-x} nanocrystals with a parameter step $x = 0.2$, obtained by the combustion synthesis.

Methods. Characterization of ZnS_xSe_{1-x} nanocrystals using scanning microscopy, X-ray diffraction analysis and EPR spectroscopy obtained by the combustion synthesis.

Results. We determined the crystal lattice parameters of the synthesized $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ nanocrystals, which were ranged from $a = 5.386 \text{ \AA}$ (для $x = 1$) to $a = 5.633 \text{ \AA}$ (для $x = 0$). We determined the sizes of the synthesized $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ nanocrystals, which were ranged from $50 \pm 5 \text{ nm}$ to $80 \pm 5 \text{ nm}$. The dependences of the loaded charge before synthesis and the powder obtained after synthesis, microstresses and sizes of nanocrystals depending on the parameter x , fractions of cubic and hexagonal phases depending on the parameter of composition x , half-widths of narrow and wide lines of the EPR spectrum on parameter x , the resonant value of the magnetic field of the broad absorption line due to Mn^{2+} ions and the constant A of the hyperfine structure of the EPR spectra of Mn^{2+} ions on the parameter x are plotted.

Conclusion. The obtained nanocrystals are characterized by a high perfection of the crystal structure. The change in the studied dependences for $ZnS_{0.4}Se_{0.6}:Mn$ nanocrystals and upon transition from $ZnS_{0.2}Se_{0.4}:Mn$ nanocrystals to $ZnS_{0.4}Se_{0.6}:Mn$ nanocrystals can be explained by the smallest size of $ZnS_{0.4}Se_{0.6}:Mn$ nanocrystals, the simultaneous presence of almost the same amount of S and Se in the solid solution, and an increase in the role of surface phenomena at the nanocrystal boundary.

Keywords: ZnS_xSe_{1-x} nanocrystals; combustion synthesis; microstresses; sizes of nanocrystals; hyperfine structure constant of EPR spectra.

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

For citation: Plakhtii E. G., Zakhvalinskii V. S., Trubaev A. A., Golev I. M. Peculiarities of $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$, 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): 190–207. (In Russ.) <https://doi.org/10.21869/2223-1528-2022-12-1-190-207>

Received 16.01.2022

Accepted 18.02.2022

Published 30.03.2022

Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии /
Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies. 2022; 12(1): 190–207

Введение

Нанокристаллы (НК) твердых растворов (ТР) ZnS_xSe_{1-x} и $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ являются экологически чистыми и дешевыми соединениями и применяются для создания светодиодов, полупроводниковых лазеров, электро- и фотолюминофоров, детекторов альфа, гамма и рентгеновского излучения, просветляющих покрытий, солнечных батарей [1–5]. Разработка и создание оптоэлектронных элементов, имеющих высокую эффективность и низкую стоимость, – одно из важнейших направлений развития физики конденсированного состояния [6; 7]. Для решения данной задачи был предложен метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, который характеризуется высокой скоростью получения нанокристаллов, возможностью получения нанокристаллов в больших объемах, низкой себестоимостью и энергопотреблением на единицу продукции, простотой используемого оборудования и его экологической безопасностью [8; 9]. Группы ученых из России и зарубежья давно применяют метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) для получения нанокристаллов сульфида и селенида цинка [10–14], однако получение твердых растворов сульфоселенидов цинка ранее производилось только нами [15; 16].

При этом исследованию особенностей НК $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$, полученных методом СВС, нами ранее не было уделено достаточно внимания.

Материалы и методы

Синтез НК твердых растворов ZnS_xSe_{1-x} с шагом параметра $x = 0,2$ производился в кварцевой ампуле, помещенной в герметичный стальной реактор. В ампулу загружали механически смешанные порошки Zn, S и Se, взятые в соответствующих пропорциях. Предварительное перемешивание шихты производилось с добавлением этилового спирта для улучшения процесса перемешивания. Соотношение S и Se в шихте при этом характеризуется параметром x_p . Легирование НК ZnS_xSe_{1-x} ионами Mn^{2+} осуществлялось путем добавления в исходную шихту соли $MnCl_2$ в количестве 10^{-2} вес. %. После сушки смеси инициация реакции синтеза проводилась тепловым импульсом, который обеспечивала нихромовая спираль, расположенная в верхней части реактора. Синтез проводился при атмосферном давлении в воздушной среде. В полученных НК ZnS_xSe_{1-x} соотношение между S и Se определялось параметром x .

Рентгенодифракционный анализ (РДА) полученных НК был проведен на дифрактометре ДРОН-2 с использованием излучения $Co K_\alpha$. Спектры ЭПР исследовались на радиоспектрометре Radiopan SE/X-2543. Изображение частиц НК было получено с помощью растрового электронного микроскопа РЕММА-102-02.

Результаты и их обсуждение

Нанокристаллы $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$, полученные методом СВС при токовом импульсе ~ 35 А, представляют собой порошок, электронные микрофотографии которого приведены на рисунке 1.

Представленные электронные микрофотографии позволяют сделать заключение, что синтезированный порошок состоит из нескольких фракций: крупных поликристаллов, поликристаллов со средними размерами 1–5 мкм и мелких НК. Пользуясь критерием Мержанова,

можно оценить температуры реакций $\sim 1800 \dots 2200$ К [17]. Появлению фракций разных размеров способствуют высокие температуры СВ-синтеза. Для уменьшения размеров полученных поликристаллов необходимо использовать быстрое охлаждение полученного конечного продукта, которое ослабит процесс сращивания НК [18]. Для уменьшения размера НК можно использовать травление конечного продукта в 1%-ном водном растворе смеси HNO_3 и H_2O_2 в течение 20 мин, что было предложено в работе [19].

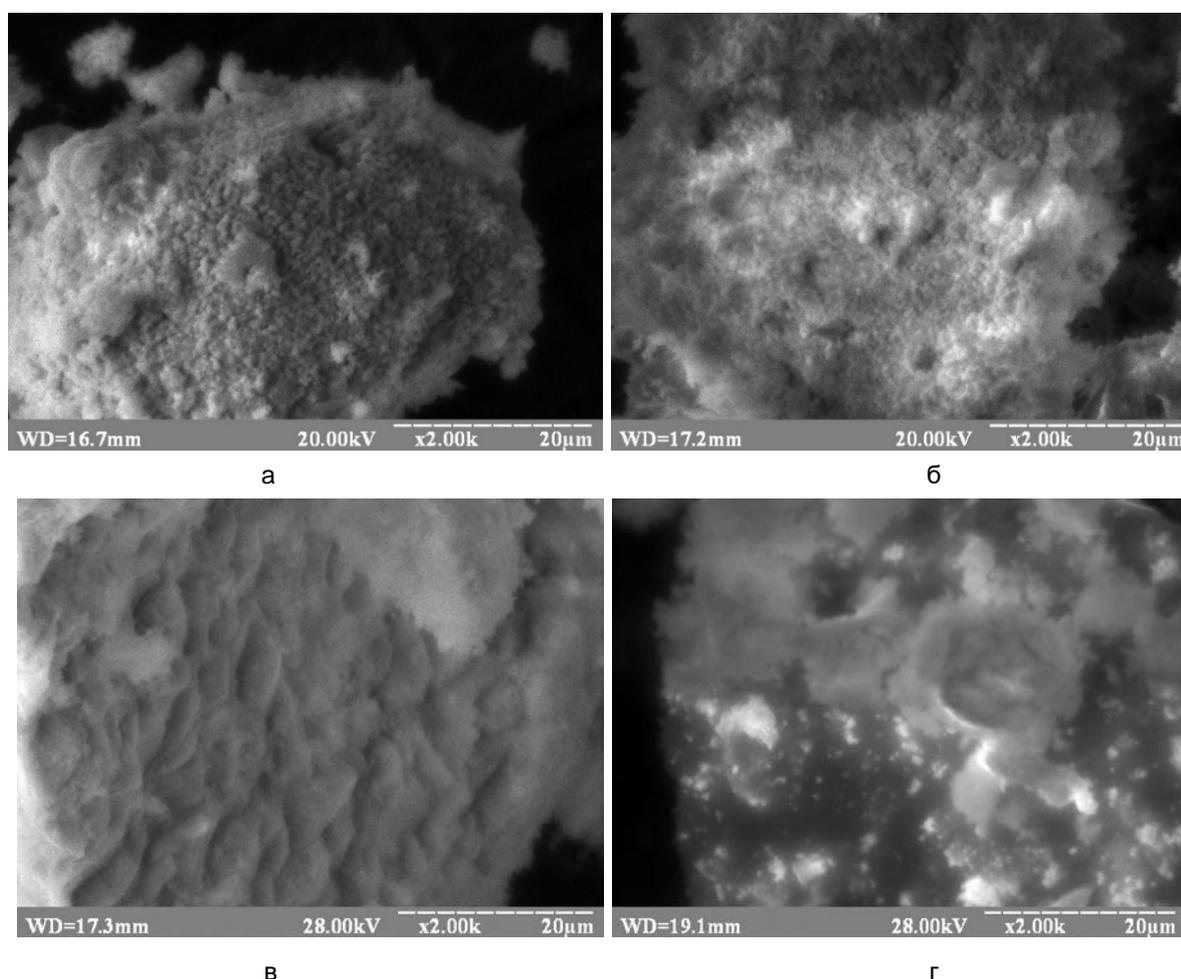


Рис. 1. Электронные микрофотографии НК $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ для составов с параметром: а – $x = 0$; б – $x = 0,2$, в – $x = 0,6$, г – $x = 1$

Fig. 1. Electron micrographs of $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ NC, for compositions with the parameter: а – $x = 0$; б – $x = 0,2$, в – $x = 0,6$, г – $x = 1$

На рисунке 2 приведены полные спектры РДА и расширенная область рентгенограмм от 28° до 38° для всех составов ТР НК $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$. Наблюдается плавное движение рефлексов при изменении состава x , что доказывает получение ТР НК $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$.

В полученных ТР НК $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ не наблюдается присутствие других кристаллических фаз. В работах некоторых других исследователей наблюдаются дополнительные фазы, например

фаза $Mn_{0.75}Zn_{0.25}S$ [19]. В нашей работе дополнительные фазы отсутствуют, т. к. импульс тока, которым инициировалась реакция СВС, имел амплитуду ~ 35 А, выше чем амплитуда импульса тока в работе [20]. Наши результаты коррелируют с результатами других авторов, показывающих, что величина первоначального температурного импульса, инициирующего СВС реакцию, влияет на размеры и на фазовый состав НК [21].

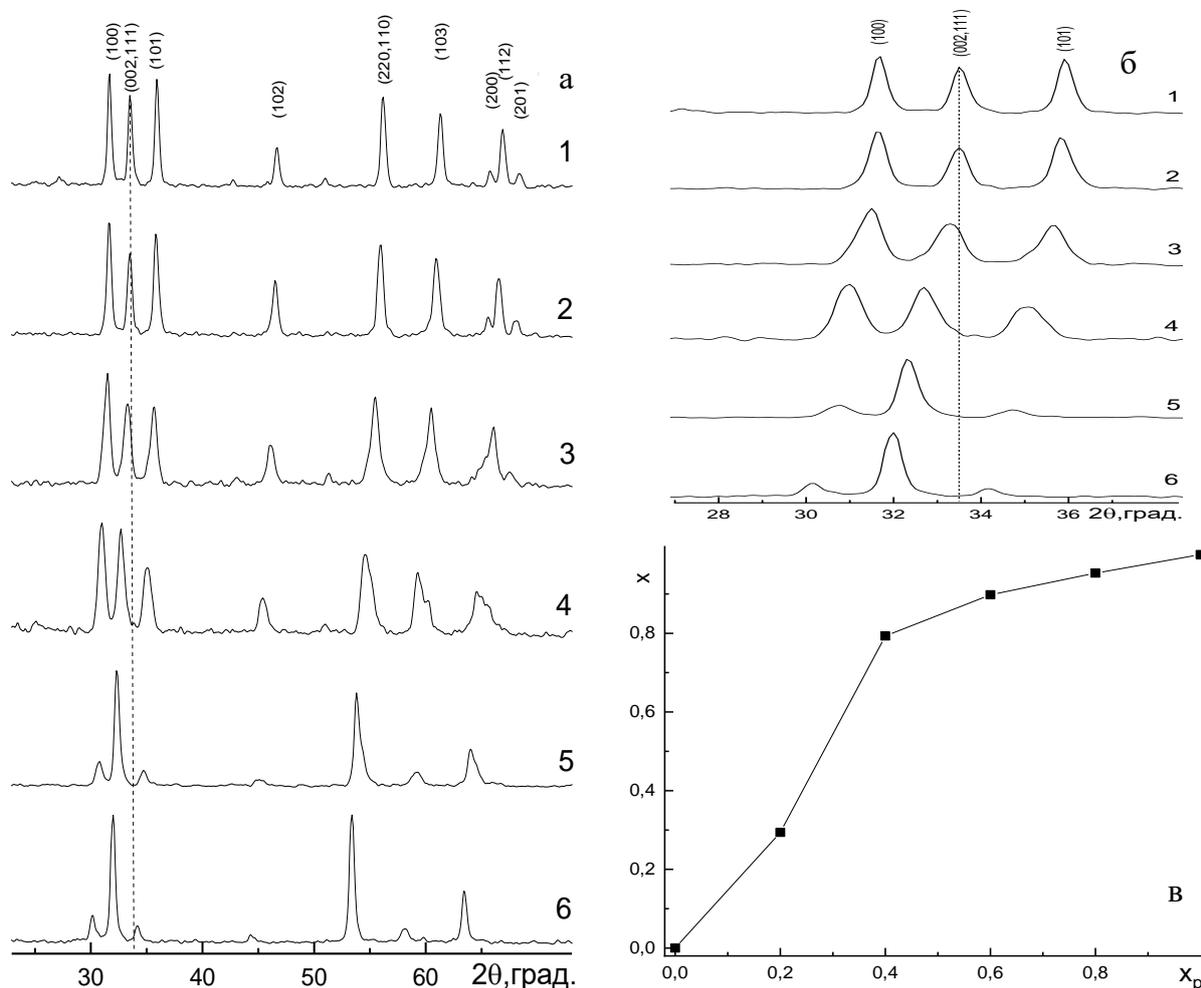


Рис. 2. Спектр РДА (а) и часть спектра РДА (б) НК $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$: 1 – $x = 1$; 2 – $x = 0,8$; 3 – $x = 0,6$; 4 – $x = 0,4$; 5 – $x = 0,2$; 6 – $x = 0$. Зависимость параметра x в НК ZnS_xSe_{1-x} от параметра x_p (в)

Fig. 2. XRD spectrum (a) and part of the XRD spectrum (б) $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ NC: 1 – $x = 0,8$; 2 – $x = 0,6$; 3 – $x = 0,4$; 4 – $x = 0,2$; 5 – $x = 0,2$; 6 – $x = 0$. Dependence of parameter x in NC ZnS_xSe_{1-x} on parameter x_p (в)

Во время реакции СВС НК $ZnS_xSe_{1-x}Mn$, при наличии селена в соединении, на стенках реактора выделялся осадок красного цвета. РДА-анализ показал, что в данном осадке присутствуют оксиды селена, α -селен и β -селен. Соответственно, можно предположить, что параметр x полученного порошка в НК ZnS_xSe_{1-x} не соответствует параметру x_p , соотношению S и Se в исходной шихте. Для нахождения параметра x был использован закон Вегарда, который характерен для кристаллов твердых растворов ZnS_xSe_{1-x} [22] и проявляется как линейная зависимость при постоянной температуре между свойствами кристаллической решетки сплава и концентрацией отдельных его элементов. Зависимость между этими параметрами приведена на рисунке 2, в. Видно, что данная зависимость носит нелинейный характер.

Чтобы рассчитать параметры кристаллической решетки для НК ТР $ZnS_xSe_{1-x}Mn$, было использовано соотношение для кубической решетки между параметром решетки a , межплоскостными расстояниями и индексами плоскостей (hkl) каждой из плоскостей и найдено среднее арифметическое [23]. Найденные параметры кристаллической решетки находились в пределах от $a = 5,386 \text{ \AA}$ (для $x = 1$) до $a = 5,633 \text{ \AA}$ (для $x = 0$). Из-за деформационных напряжений которые свойственны НК, полученные значения немного меньше, чем параметры кристаллической решетки монокристаллов ТР ZnS_xSe_{1-x} [24], которые

находятся в пределах $a = 5,4093 \text{ \AA}$ (для $x = 1$) до $a = 5,6687 \text{ \AA}$ (для $x = 0$).

Размеры НК $ZnS_xSe_{1-x}Mn$, полученные из формулы Дебая – Шеррера для составов $x = 0$, $x = 1$, находятся в пределах 80 ± 5 нм, для составов с параметрами $x = 0,2$, $x = 0,6$, $x = 0,8$ – 60 ± 5 нм, для состава $ZnS_{0,4}Se_{0,6}$ – 50 ± 5 нм. Зависимость размеров НК от параметра x_p приведена на рисунке 3, а. Степени микронапряжений кристаллической решетки НК $ZnS_xSe_{1-x}Mn$ ($\Delta d/d$) оценивались методом, описанным в [25], и находились в пределах от $1,36 \cdot 10^{-4}$ до $3,31 \cdot 10^{-3}$. Минимальная степень микронапряжений характерна для состава с $x = 1$, а максимальная – состава $x = 0,4$. Зависимость микронапряжений от параметра x_p приведена на рисунке 3, а.

Вклады гексагональной и кубических фаз оценены методом [26]. В НК ZnS доля гексагональной фазы составляет $\sim(75 \pm 5)\%$, кубической фазы $\sim(25 \pm 5)\%$, в НК $ZnS_{0,8}Se_{0,2}$ ($80 \pm 5\%$) и ($20 \pm 5\%$), в НК $ZnS_{0,6}Se_{0,4}$ ($75 \pm 5\%$) и ($35 \pm 5\%$), в НК $ZnS_{0,4}Se_{0,6}$ ($70 \pm 5\%$) и ($30 \pm 5\%$), в НК $ZnS_{0,2}Se_{0,8}$ ($15 \pm 5\%$) и ($85 \pm 5\%$), а в НК ZnSe ($15 \pm 5\%$) и ($85 \pm 5\%$) соответственно. Поведение гексагональной и кубической фазы приведено на рисунке 3, б. Максимальное изменение фаз наблюдается для параметров $x = 0,2 \dots 0,4$.

Плотности дислокаций оценивались методом, основанном на методе Вильямсона – Холла [27], и находились в пределах от $6,4 \cdot 10^{10}$ до $25,3 \cdot 10^{10}$. Минимальная плотность дислокаций была характерна для составов с $x = 1$ и $x = 0$, а максимальная – для составов с $x = 0,2$ и $x = 0,4$.

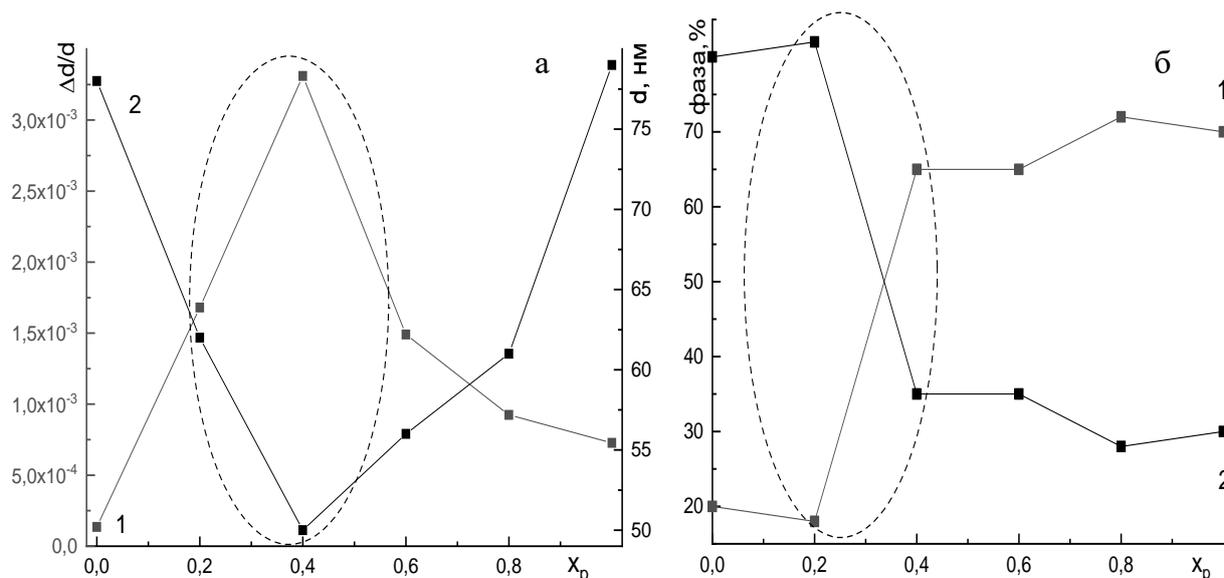


Рис. 3. Зависимости: а – микронапряжений (1) и размеров НК (2) $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ от параметра x_p ; б – долей кубической (1) и гексагональной (2) фаз в НК $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ от параметра x_p (пунктирными линиями отмечены области скачкообразных изменений в приведенных зависимостях)

Fig. 3. Dependences: а – of microstresses (1) and dimensions of NC (2) $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ on the x_p parameter; б – the fractions of (1) cubic and (2) hexagonal phases in $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ NCs on the x_p parameter (the dotted lines mark the areas of abrupt changes in the given dependencies)

Основываясь на приведенных выше результатах, можно судить о том, что методом СВС получены НК TP $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ практически однородных составов, которые характеризуются высоким совершенством кристаллической структуры [28].

Спектры ЭПР НК TP $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ приведены на рисунке 4. Для спектров ЭПР НК $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ характерны интенсивные и широкие линии сверхтонкой структуры, состоящие из шести эквидистантных линий, характерных для парамагнитных ионов Mn^{2+} . В НК составов $x = 1$ и $x = 0,8$ эти структуры линий являются сдвоенными, что подтверждают данные РДА о наличии гексагональной и

кубической фазы в этих НК. Отсутствие сдвоенных структур линий в других составах можно объяснить более высокой чувствительностью сигнала ЭПР Mn^{2+} к наличию кубической фазы [29] и, соответственно, намного более слабым сигналом ЭПР ионов Mn^{2+} , присущим гексагональной фазе. В этих же кристаллах наблюдается и одиночная линия ЭПР, обусловленная ионами Cr^{3+} . Можно сделать предположение, что ионы Cr^{3+} имеют сродство к атомам серы. В составах $0,8 \leq x \leq 1$ можно также наблюдать слабые по интенсивности запрещенные переходы.

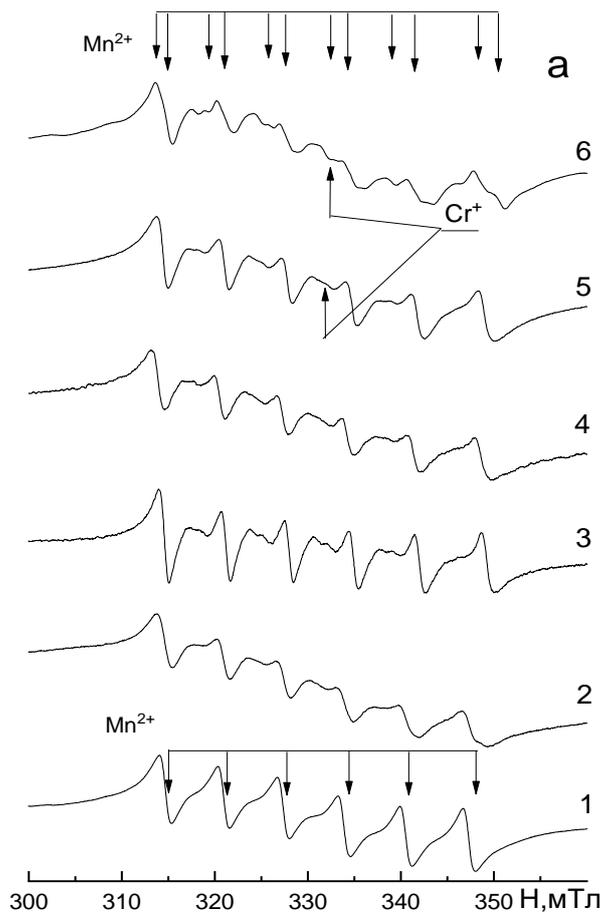


Рис. 4. Спектр ЭПР НК $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$ в зависимости от параметра x :
1 – $x = 1$; 2 – $x = 0,8$; 3 – $x = 0,6$; 4 – $x = 0,4$; 5 – $x = 0,2$; 6 – $x = 0$

Fig. 4. EPR spectrum 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 – $x = 0$

Зависимости полуширин узких и широкой линий спектра ЭПР от параметра x_p приведены на рисунке 5, а. Видно, что полуширина узких линий максимальна для параметра состава $x = 0,2$, $x = 0,8$ и минимальна для параметра состава $x = 0,4$, а полуширина широкой линии спектра ЭПР минимальна для $ZnSe$ и максимальна для состава $x = 0,4$. Известно, что увеличение полуширины узких линий с ростом концентрации вводимого Mn объясняется доминирующей ролью магнитного диполь-дипольного взаимодействия между центрами, в то время как появле-

ние широкой линии при увеличении концентрации Mn обусловлено увеличением роли обменного взаимодействия [30].

Так как в нашем эксперименте в шихту закладывается одинаковое количество Mn , соответственно можно предположить, что в $ZnS_{0,4}Se_{0,6}$ часть ионов Mn^{2+} не может войти в кубическую или гексагональную структуру и находится на поверхности либо в дефектных местах, где роль диполь-дипольного взаимодействия между ионами уменьшается, а роль обменного взаимодействия между ионами увеличивается.

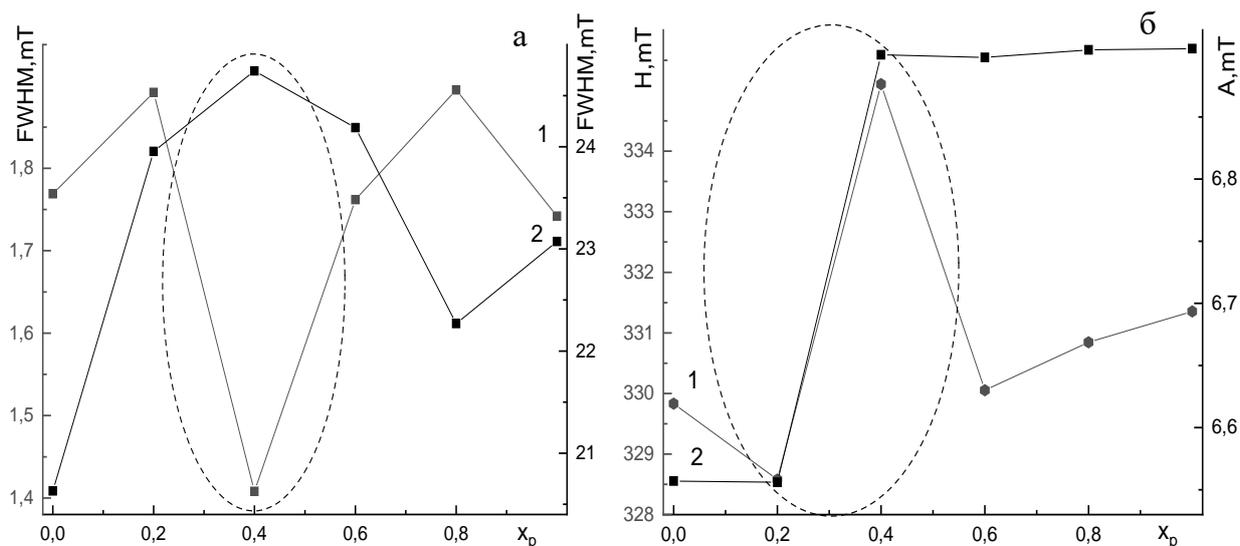


Рис. 5. Зависимости: а – полуширин узких (1) и широкой (2) линий спектра ЭПР от параметра x_p ; б – резонансного значения магнитного поля широкой линии поглощения, обусловленной ионами Mn^{2+} (1), и константы A сверхтонкой структуры (2) спектра ЭПР ионов Mn^{2+} от параметра x_p (пунктирными линиями отмечены области скачкообразных изменений в приведенных зависимостях)

Fig. 5. Dependences: а – the half-widths of (1) narrow and (2) wide lines of the EPR spectrum on the x_p parameter; б – the resonance value of the magnetic field of the broad absorption line due to Mn^{2+} ions (1) and the hyperfine structure constant A of the EPR spectrum of Mn^{2+} ions on the x_p parameter (the dotted lines mark the areas of abrupt changes in the given dependences)

На рисунке 5, б приведены зависимости резонансного значения магнитного поля широкой линии поглощения, обусловленной ионами Mn^{2+} , и константы A сверхтонкой структуры спектров ЭПР ионов Mn^{2+} , находящихся в кубическом окружении от параметра x_p . Наблюдается плавное движение резонансного значения магнитного поля широкой линии поглощения при изменении состава от Se к S. Обычно данную широкую линию приписывают ионам Mn^{2+} , расположенным в сильно дефектной области или области с высокой локальной концентрацией ионов марганца, связанных обменным взаимодействием [31; 32]. Некоторые авторы связывают дан-

ную широкую линию с кластерами марганца, связанными сильным обменным взаимодействием и демонстрирующим суперпарамагнитные свойства [29].

Заметим, что обменное взаимодействие зависит от ширины запрещенной зоны полупроводника и резонансное значение магнитного поля широкой линии поглощения, обусловленной ионами Mn^{2+} , должно увеличиваться при изменении состава ТР от Se к S, что косвенно подтверждает получение нами ТР НК $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$. Аномальное резонансное значение магнитного поля широкой линии поглощения, обусловленной ионами Mn^{2+} в НК $ZnS_{0.4}Se_{0.6}$, может быть связано с усилением локальных искажений

кристаллической решётки [33], что подтверждается данными РДА.

Также на рисунке 5, б заметим, что для составов с $0,4 \leq x \leq 1$ величина константы сверхтонкой структуры $A \sim 6,90$ мТл, что коррелирует с константой сверхтонкой структуры ионов Mn^{2+} , находящихся в кубическом окружении для объемных кристаллов и НК $ZnS_xSe_{1-x}Mn$ [15]. Установлено, что для составов с $0 \leq x \leq 0,2$ константа сверхтонкой структуры $A \sim 6,55$ мТл, это коррелирует с константой сверхтонкой структуры ионов Mn^{2+} , находящихся в кубическом окружении для объемных кристаллов и НК $ZnSe$ [15]. Можно сделать заключение, что в НК ZnS_xSe_{1-x} с $0,4 \leq x \leq 1$ ионы Mn^{2+} находятся в окружении ионов серы, а в НК ZnS_xSe_{1-x} с $0 \leq x \leq 0,2$ ионы Mn^{2+} находятся в окружении ионов селена. В НК $ZnS_{0,4}Se_{0,6}$ окружение ионов Mn^{2+} скачком изменяется.

Найденные экспериментально «особенности» нанокристаллов $ZnS_{0,4}Se_{0,6}$ замечены и другими исследователями [34; 35]. При этом объяснения, почему данный состав характеризуется одновременно: наименьшим размером НК, наивысшими микронапряжениями, наивысшими плотностями дислокаций, самыми узкими полуширинами линий сверхтонкой структуры ионов Mn^{2+} и самой широкой полушириной линии поглощения спектра в этих работах, дано не было. Мы предполагаем, что основной вклад вносит наименьший размер нанокристаллов $ZnS_{0,4}Se_{0,6}$, одновременное нахождение в твердом растворе практически одинакового количества S

и Se и увеличение роли поверхностных явлений на границе кристаллитов, именно этим можно объяснить, например, увеличение подвижности носителей заряда, замеченное в [34]. Однако данное предположение требует дополнительных исследований.

Выводы

При синтезе НК ТР $ZnS_xSe_{1-x}Mn$ методом СВС происходило выделение осадка на стенах реактора, что приводило к несоответствию исходного состава и полученного в результате синтеза. Получены и проанализированы микрофотографии, результаты РДА и спектры ЭПР для всех составов НК ТР $ZnS_xSe_{1-x}Mn$, для определения структуры синтезированных НК. Параметры кристаллической решетки синтезированных НК $ZnS_xSe_{1-x}Mn$, находились в пределах от $a = 5,386 \text{ \AA}$ (для $x = 1$) до $a = 5,633 \text{ \AA}$ (для $x = 0$). Размеры синтезированных НК $ZnS_xSe_{1-x}Mn$ составляли от 50 ± 5 нм до 80 ± 5 нм. Найденны доли кубической и гексагональной фазы, а также микронапряжения и плотности дислокаций для всех составов НК $ZnS_xSe_{1-x}Mn$.

Полуширины узких линий и широкой линии спектра ЭПР, обусловленных ионами Mn^{2+} , определены для НК $ZnS_xSe_{1-x}Mn \sim 1,4 \dots 1,8$ мТл и $\sim 20,5 \dots 25$ мТл соответственно. Резонансное значение магнитного поля широкой линии поглощения, обусловленной ионами Mn^{2+} , определено равным $\sim 328 \dots 335$ мТл. При переходе из $ZnS_{0,2}Se_{0,4}Mn$ в $ZnS_{0,4}Se_{0,6}Mn$ резко изменяются доли

кубической и гексагональной фазы, происходит прыжок константы сверхтонкой структуры A спектров ЭПР с $A = 6,55$ мТл до $A = 6,9$ мТл, изменяется окружение ионов Mn^{2+} с атомов селена на атомы серы, происходит прыжок резонансного значения магнитного поля широкой линии поглощения, обусловленной ионами Mn^{2+} . НК $ZnS_{0.4}Se_{0.6}:Mn$ характеризу-

ются многими особенностями: наименьшим размером НК ~ 50 нм, наивысшими микронапряжениями $3,31 \cdot 10^{-3}$, наивысшими плотностями дислокаций $25 \cdot 10^{10}$, самыми узкими полуширинами линий сверхтонкой структуры ионов Mn^{2+} $\sim 1,4$ мТл и самой широкой полушириной линии поглощения спектра ЭПР ~ 25 мТл из ТР НК $ZnS_xSe_{1-x}:Mn$.

Список литературы

1. 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>
2. Optical and electrical applications of ZnS_xSe_{1-x} nanowires-network with uniform and controllable stoichiometry / J. Lu, H. Liu, C. Sun, M. Zheng, M. Nripan, G. S. Chen, G. M. Subodh, X. Zhang, C. H. Sow // *Nanoscale*. 2012. Vol. 4, No. 3. P. 976–981. <https://doi.org/10.1039/C2NR11459C>
3. Recent advances in zinc-containing colloidal semiconductor nanocrystals for optoelectronic and energy conversion applications / D. Chen, A. Wang, M. A. Buntine, G. Jia // *ChemElectroChem*. 2019. Vol. 6, No. 18. P. 4709–4724. <https://doi.org/10.1002/celec.201900838>
4. Chukavin A. I., Valeev R. G., Beltiukov A. N. Observation of excitons at room temperature in ZnS_xSe_{1-x} nanostructures embedded in a porous Al_2O_3 template // *Materials Chemistry and Physics*. 2019. Vol. 235. P. 121748. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121748>
5. 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>
6. Design principles and material engineering of ZnS for optoelectronic devices and catalysis / X. Xu, S. Li, J. Chen, S. Cai, Z. Long, X. Fang // *Advanced Functional Materials*. 2018. Vol. 28, No. 36. P. 1802029. <https://doi.org/10.1002/adfm.201802029>
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. Rogachev A. S., Mukasyan A. S. Combustion for material synthesis. CRC Press Taylor & Francis Group, 2015, 398 pp.

9. 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>

10. Kozitskii S. V., Pisarskii V. P., Ulanova O. O. Structure and phase composition of zinc sulfide produced by self-propagating high-temperature synthesis // Combustion, Explosion and Shock Waves. 1998. Vol. 34, No. 1. P. 34–39. <https://doi.org/10.1007/BF02671814>

11. 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>

12. Bacherikov Y. Y. Structural and optical properties of ZnS: Mn micro-powders, synthesized from the charge with a different Zn/S ratio / Y. Y. Bacherikov, N. P. Baran, I. P. Vorona, A. V. Gilchuk, A. G. Zhuk, Y. O. Polishchuk, N. E. Korsunskaya // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2017. Vol. 28, No. 12. P. 8569–8578. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-6580-8>

13. 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>

14. 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>

15. 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>

16. 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)

17. Merzhanov A. G., Borovinskaya I. P. Historical retrospective of SHS: An autoreview // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2008. Vol. 17, No. 4. P. 242–265. <https://doi.org/10.3103/S1061386208040079>

18. Амосов А. П., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. М.: Машиностроение-1, 2007. 567 с.

19. 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>

20. 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. 2007-1. [https://doi.org/10.21272/jnep.9\(2\).02007](https://doi.org/10.21272/jnep.9(2).02007)

21. Приемы регулирования дисперсной структуры СВС-порошков: от монокри-стальных зерен до наноразмерных частиц / А. П. Амосов, И. П. Боровинская, А. Г. Мер-жанов, А. Е. Сычев // *Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия*. 2006. № 5. С. 9–22.

22. Chuo H. X., Wang T. Y., Zhang W. G. Optical properties of ZnS_xSe_{1-x} alloy nanostruc-tures and their photodetectors // *Journal of alloys and compounds*. 2014. Vol. 606. P. 231–235. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.04.004>

23. Waseda Y., Matsubara E., Shinoda K. X-ray diffraction crystallography: introduction, examples and solved problems. Springer Science & Business Media, 2011. 310 p.

24. 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)

25. Determination of nanoparticle sizes by X-ray diffraction / G. A. Dorofeev, A. N. Stre-letskiy, I. V. Povstugar, A. V. Protasov, E. P. Elsukov // *Colloid Journal*. 2012. Vol. 74, No. 6. P. 675–685. <https://doi.org/10.1134/S1061933X12060051>

26. Microstructure and electroluminescence of ZnS: Cu, Cl phosphor powders prepared by firing with CuS nanocrystallites / Y. T. Nien, I. G. Chen, C. S. Hwang, S. Y. Chu // *Journal of electroceramics*. 2006. Vol. 17, No. 2. P. 299–303. <https://doi.org/10.1007/s10832-006-8913-5>

27. An improved X-ray diffraction analysis method to characterize dislocation density in lath martensitic structures / F. Hajy Akbary, J. Sietsma, A. J. Böttger, M. J. Santofimia // *Ma-terials Science and Engineering: A*. 2015. Vol. 639. P. 208–218. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.05.003>

28. Correlation between structural and magnetic properties of FeNi nanotubes with dif-ferent lengths / A. E. Shumskaya, A. L. Kozlovskiy, M. V. Zdorovets, S. A. Evstigneeva, A. V. Trukhanov, S. V. Trukhanov, L. V. Panina // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. Vol. 810. P. 151874. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151874>

29. Manganese clusterization in ZnS: Mn, Mg synthesized by self-propagating high-tem-perature synthesis / Y. Y. Bacherikov, I. P. Vorona, O. B. Okhrimenko, V. P. Kladko, A. G. Zhuk, S. M. Okulov, V. V. Kidalov // *Semiconductors*. 2020. Vol. 54, No. 3. P. 330–336. <https://doi.org/10.1134/S1063782620030033>

30. Electron-paramagnetic-resonance study of the Mn^{2+} luminescence center in $ZnS:Mn$ powder and thin films / T. H. Yeom, Y. H. Lee, T. S. Hahn, M. H. Oh, S. H. Choh // *Journal of applied physics*. 1996. Vol. 79, No. 2. P. 1004–1007. <https://doi.org/10.1063/1.360886>
31. Biswas S., Kar S., Chaudhuri S. Optical and magnetic properties of manganese-incorporated zinc sulfide nanorods synthesized by a solvothermal process // *The Journal of Physical Chemistry B*. 2005. Vol. 109, No. 37. P. 17526–17530. <https://doi.org/10.1021/jp053138i>
32. Ultrafast quenching of excitons in the $Zn_xCd_{1-x}S/ZnS$ quantum dots doped with Mn^{2+} through charge transfer intermediates results in manganese luminescence / D. Cherepanov, A. Kostrov, F. Gostev, I. Shelaev, M. Motyakin, S. Kochev, V. Nadtochenko // *Nanomaterials*. 2021. Vol. 11, No. 11. P. 3007. <https://doi.org/10.3390/nano11113007>
33. Symmetry and electronic structure of the Mn impurity in ZnS nanocrystals / T. A. Kennedy, E. R. Glaser, P. B. Klein, R. N. Bhargava // *Physical review B*. 1995. Vol. 52, No. 20. P. R14356. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.R14356>
34. VS G. K., Mahesha M. G. XPS analysis of $ZnS_{0.4}Se_{0.6}$ thin films deposited by spray pyrolysis technique // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 2021. Vol. 249. P. 147072. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2021.147072>
35. VS G. K., Mahesha M. G. Characterization of spray deposited ternary $ZnS_xSe_{(1-x)}$ thin films for solar cell buffers // *Surfaces and interfaces*. 2020. Vol. 20. P. 100509. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100509>

References

1. 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>
2. Lu J., Liu H., Sun C., Zheng M., Nripan M., Chen G. S., Subodh G. M., Zhang X., Sow C. H. Optical and electrical applications of ZnS_xSe_{1-x} nanowires-network with uniform and controllable stoichiometry. *Nanoscale*, 2012, vol. 4, no. 3, pp. 976–981. <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. *Chem-ElectroChem*, 2019, vol. 6, no. 18, pp. 4709–4724. <https://doi.org/10.1002/celec.201900838>
4. Chukavin A. I., Valeev R. G., Beltiukov A. N. Observation of excitons at room temperature in ZnS_xSe_{1-x} nanostructures embedded in a porous Al_2O_3 template. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, vol. 235, p. 121748. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121748>

5. 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>
6. Xu X., Li S., Chen J., Cai S., Long Z., Fang X. Design principles and material engineering of ZnS for optoelectronic devices and catalysis. *Advanced Functional Materials*, 2018, vol. 28, no. 36, p. 1802029. <https://doi.org/10.1002/adfm.201802029>
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 = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies*, 2020, vol. 10, no. 2, pp. 58–66.
8. Rogachev A. S., Mukasyan A. S. Combustion for material synthesis. CRC Press Taylor & Francis Group, 2015. 398 p.
9. 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>
10. Kozitskii S. V., Pisarskii V. P., Ulanova O. O. Structure and phase composition of zinc sulfide produced by self-propagating high-temperature synthesis. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 1998, vol. 34, no. 1, pp. 34–39. <https://doi.org/10.1007/BF02671814>
11. 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>
12. Bacherikov Y. Y., Baran N. P., Vorona I. P., Gilchuk A. V., Zhuk A. G., Polishchuk Y. O., Korsunskaya N. E. 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, P. 8569-8578. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-6580-8>
13. 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>
14. 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>
15. 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>

16. 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)
17. Merzhanov A. G., Borovinskaya I. P. Historical retrospective of SHS: An autoreview. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, 2008, vol. 17, no. 4, pp. 242–265. <https://doi.org/10.3103/S1061386208040079>
18. Amosov A. P., Borovinskaya I. P., Merzhanov A. G. Poroshkovaya tekhnologiya samorasprostranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza materialov [Powder technology of self-propagating high-temperature synthesis of materials]. Moscow, Mashinostroenie-1 Publ., 2007. 567 p.
19. 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>
20. 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, p. 2007-1. [https://doi.org/10.21272/jnep.9\(2\).02007](https://doi.org/10.21272/jnep.9(2).02007)
21. Amosov A. P., Borovinskaya I. P., Merzhanov A. G., Sychev A. Ye. Priyemy regulirovaniya dispersnoy struktury SVS-poroshkov: ot monokristal'nykh zeren do nanorazmernykh chastits [Methods for controlling the disperse structure of SHS powders: from single-crystal grains to nanosized particles]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Tsvetnaya metallurgiya = Proceedings of Higher Educational Institutions. Non-ferrous metallurgy*, 2006, no. 5, pp. 9–22.
22. Chuo H. X., Wang T. Y., Zhang W. G. Optical properties of ZnS_xSe_{1-x} alloy nanostructures and their photodetectors. *Journal of alloys and compounds*, 2014, vol. 606, pp. 231–235. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.04.004>
23. Waseda Y., Matsubara E., Shinoda K. X-ray diffraction crystallography: introduction, examples and solved problems. Springer Science & Business Media, 2011. 310 p.
24. 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)
25. Dorofeev G. A., Streletskii A. N., Povstugar I. V., Protasov A. V., Elsukov E. P. Determination of nanoparticle sizes by X-ray diffraction. *Colloid Journal*, 2012, Vol. 74, no. 6, pp. 675–685. <https://doi.org/10.1134/S1061933X12060051>

26. Nien Y. T., Chen I. G., Hwang C. S., Chu S. Y. Microstructure and electroluminescence of ZnS: Cu, Cl phosphor powders prepared by firing with CuS nanocrystallites. *Journal of electroceramics*, 2006, vol. 17, no. 2, pp. 299–303. <https://doi.org/10.1007/s10832-006-8913-5>
27. HajyAkbariy F., Sietsma J., Böttger A. J., Santofimia M. J. An improved X-ray diffraction analysis method to characterize dislocation density in lath martensitic structures. *Materials Science and Engineering: A*, 2015, vol. 639, p. 208–218. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.05.003>
28. Shumskaya A. E., Kozlovskiy A. L., Zdorovets M. V., Evstigneeva S. A., Trukhanov A. V., Trukhanov S. V., Panina L. V. Correlation between structural and magnetic properties of FeNi nanotubes with different lengths. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, vol. 810, p. 151874. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151874>
29. Bacherikov Y. Y., Vorona I. P., Okhrimenko O. B., Kladko V. P., Zhuk A. G., Okulov S. M., Kidalov V. V. Manganese clusterization in ZnS:Mn, Mg synthesized by self-propagating high-temperature synthesis. *Semiconductors*, 2020, vol. 54, no. 3, pp. 330–336. <https://doi.org/10.1134/S1063782620030033>
30. Yeom T. H., Lee Y. H., Hahn T. S., Oh M. H., Choh S. H. Electron-paramagnetic-resonance study of the Mn²⁺ luminescence center in ZnS: Mn powder and thin films. *Journal of applied physics*, 1996, vol. 79, no. 2, pp. 1004–1007. <https://doi.org/10.1063/1.360886>
31. Biswas S., Kar S., Chaudhuri S. Optical and magnetic properties of manganese-incorporated zinc sulfide nanorods synthesized by a solvothermal process. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, vol. 109, no. 37, pp. 17526–17530. <https://doi.org/10.1021/jp053138i>
32. Cherepanov D., Kostrov A., Gostev F., Shelaev I., Motyakin M., Kochev S., Nadtochenko V. Ultrafast quenching of excitons in the Zn_xCd_{1-x}S/ZnS quantum dots doped with Mn²⁺ through charge transfer intermediates results in manganese luminescence. *Nanomaterials*, 2021, vol. 11, no. 11, P. 3007. <https://doi.org/10.3390/nano11113007>
33. Kennedy T. A., Glaser E. R., Klein P. B., Bhargava R. N. Symmetry and electronic structure of the Mn impurity in ZnS nanocrystals. *Physical review B*, 1995, vol. 52, no. 20, p. R14356. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.R14356>
34. VS G. K., Mahesha M. G. XPS analysis of ZnS_{0.4}Se_{0.6} thin films deposited by spray pyrolysis technique. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 2021, vol. 249, p. 147072. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2021.147072>
35. VS G. K., Mahesha M. G. Characterization of spray deposited ternary ZnS_xSe_{1-x} thin films for solar cell buffers. *Surfaces and interfaces*, 2020, vol. 20, p. 100509. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100509>

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

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

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

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

Трубаев Алексей Андреевич, аспирант кафедры теоретической и экспериментальной физики института инженерных и цифровых технологий, Белгородский государственный национальный исследовательский университет, г. Белгород, Российская Федерация, e-mail: трубаев@mail.ru

Aleksei A. Trubaev, 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: трубаев@mail.ru

Голев Игорь Михайлович, доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры физики и химии, Военно-учебный научный центр Военно-воздушных сил, Военно-воздушная академия имени профессора Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина, г. Воронеж, Российская Федерация, e-mail: imgolev@mail.ru, ORSID: 0000-0001-7487-2141

Igor M. Golev, Dr. of Sci. (Physics and Mathematics), Professor, Professor of the Department of Physics and Chemistry, Military Educational and Scientific Center of the Air Force, Air Force Academy named after Professor N. E. Zhukovsky and Yu. A. Gagarin, Voronezh, Russian Federation, e-mail: imgolev@mail.ru, ORSID: 0000-0001-7487-2141