

## МАТЕРІАЛОЗНАВСТВО

УДК 669.017

DOI: 10.30977/BUL.2219-5548.2023.101.1.35

## ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ПАРАМЕТРІВ ОБРОБЛЕННЯ НА КРИСТАЛІЧНУ СТРУКТУРУ НАНОКРИСТАЛІВ ZnSe ДЛЯ ГАРЯЧОПРЕСОВАНОЇ КЕРАМІКИ КЛАСІВ CLEARTRAN ТА MULTISPECTRAL

Плахтій Є. Г.<sup>1</sup>, Глушкова Д. Б.<sup>2</sup>, Волчук В. М.<sup>1</sup>, Саєнко В. О.<sup>2</sup><sup>1</sup>Придніпровська державна академія будівництва та архітектури<sup>2</sup>Харківський національний автомобільно-дорожній університет

**Анотація.** Нанокристали ZnSe синтезовано методом самопоширюваного високотемпературного синтезу (методом горіння) з різними початковими імпульсами струму. Відпал здійснювали в інтервалі температур  $T = 200 \div 800$  °C з кроком  $T = 100$  °C за атмосферного тиску на повітрі або в азоті. Наведено результати електронної мікрофотографії, електронного парамагнітного резонансу, рентгенодифракційного аналізу та фотолюмінесценції залежно від температури відпалу в повітрі або азоті. Отримано залежності резонансного значення магнітного поля ЕПР іонів  $Mn^{2+}$ , константи надтонкої структури  $A$  спектра електронного парамагнітного резонансу іонів  $Mn^{2+}$ , розташування максимуму та півширини інтегрального спектра фотолюмінесценції від температури відпалу на повітрі або в азоті. Після відпалу розмір нанокристалів збільшується на  $\sim 20$  %, збільшуються також частка кубічної фази та параметр ґратки нанокристалів, зменшується кількість дислокацій і мікронапруження, як порівняти з початковим зарядом. Для синтезу нанокристалів ZnSe з більш досконалою структурою рекомендується використовувати імпульс струму  $\sim 40$  А, а потім здійснювати відпал за температури  $T = 800$  °C в азоті. Одержані результати дозволяють використовувати синтезовані методом самопоширюваного високотемпературного синтезу нанокристали ZnSe для різноманітних оптоелектронних пристроїв або для отримання гарячопресованої кераміки класів Cleartran або Multispectral.

**Ключові слова:** нанокристали ZnSe, метод синтезу горінням, відпал, електронний парамагнітний резонанс, мультиспектральні класи.

## Вступ

Розроблення нових матеріалів, режимів їх оброблення та умов експлуатації зумовлені сучасними вимогами науково-технічного прогресу [1]. Одним із найперспективніших матеріалів із широким спектром застосування є селенід цинку. Найчастіше наноструктури на основі ZnSe застосовують у світлодіодах [2, 3], фотодетекторах, детекторах альфа-, гамма-, рентгеновського випромінювання [4, 5], польових випромінювачах [6, 7], сенсорах [8, 9], лазерах [10, 11], фотокаталізі [12,13], сонячних елементах [14, 15], інфрачервоних вікнах [16, 17], біомедичній галузі [18, 19] тощо (рис. 1).

На сьогодні одним із головних завдань матеріалознавства є отримання нанорозмірних матеріалів із заданими властивостями. Існує велика кількість методів синтезу нанокристалів (НК), зокрема це MBE, ALE, MOCVD, VPE, CVD, методи на основі розчину, відновлення, термічного розкладу, гідротермального процесу, друку, гідролізу,

алкоголізу тощо [2, 20–27]. Ці методи отримання нанокристалів (НК) представляють науковий, практичний та дослідницький інтерес, оскільки вони ефективні в синтезі НК з контролем розміру; більшість з них мають перевагу в низькій температурі синтезу або технологічній гнучкості. Проте одержання НК усіма перерахованими методами має недоліки, наприклад, високу вартість і досить високу складність синтезу.

Спрощення синтезу наноструктур, здешевлення процесів синтезу, низькі енерговитрати на одиницю продукції, простота використовуваного обладнання, його екологічна безпека, можливість створення гнучких технологій, які легко змінити від отримання одних матеріалів до отримання інших на такому самому обладнанні є важливими завданнями матеріалознавства [28,29]. Всі ці завдання можна вирішити за допомогою методу самопоширюваного високотемпературного синтезу (СВС). Основними недоліками цього методу є практична неможливість

отримання кристалів розміром, менше 50–100 нм, необхідність контролю за процесом реакції та можливе ущільнення зразків [28,29]. Проте останнім часом з'явилися дослідження, які дозволяють легко отримати нанокристали розміром до 4 нм з нанокристалів, отриманих методом СВС [30], що ще більше підвищує доцільність отримання НК ZnSe методом СВС, та дослідження особливостей цього методу.



Рис. 1. Схематична діаграма, що демонструє потенціал оптоелектронних властивостей і застосування типових низькорозмірних нанокристалів ZnSe (акроніми: ФЛ: фотолюмінесценція, КЛ: катодолумінесценція, ІЧС: інфрачервона спектроскопія)

Деякі закордонні дослідники та ми вже аналізували синтез нанокристалів ZnSe методом СВС [31–34], однак багато важливих питань щодо структури, спектрів електронного парамагнітного резонансу (ЕПР), поведінки відпалу та застосування НК ZnSe раніше не розглядалися.

#### Мета та постановка завдання

Відповідно до вищезазначеного метою цієї роботи було дослідження впливу параметрів оброблення на спектроскопічні властивості НК ZnSe для гарячопресованої кераміки класів Cleartran та Multispectral. Для вирішення цього питання в роботі реалізовані такі завдання:

1 з метою покращення спектроскопічних властивостей НК ZnSe потрібно здійснити серію термічних відпалів НК ZnSe, синтезованих методом СВС;

2 для синтезу нанокристалів ZnSe з більш досконалою структурою розробити режими оброблення на повітрі та в азоті.

#### Матеріали та методики досліджень

Синтез НК ZnSe здійснювали за методикою, наведеною в роботі [33]. Варто зазначити, що реакція синтезу була ініційована імпульсом струму з амплітудою  $\sim 35$  А або  $\sim 40$  А. Синтез здійснювали за атмосферного тиску на повітрі. Відпал здійснювали в інтервалі температур  $T = 200 \div 800$  °С з кроком  $T = 100$  °С за атмосферного тиску на повітрі або в азоті.

Отриманий порошок просіювали за допомогою дрібного сита з комірками 0,5 мм для видалення великих фракцій. Для рентгенодифракційного аналізу (РДА) порошок додатково просіювали за допомогою дрібного сита з розміром комірок 0,15 мм і насипали в спеціальну кювету. РДА отриманих НК здійснювали на дифрактометрі ДРОН-2 з використанням випромінювання  $\text{Co K}\alpha$ . Для аналізу ЕПР отриманий порошок насипали в кварцову ампулу. Спектр ЕПР досліджували на радіоспектрометрі Radiopan SE/X-2543. Для електронного мікроскопа попередньо подрібнений зразок насипали на кварцову підкладку, покриту сріблом, щоб усунути ефект зарядження. Зображення наночастинок отримано за допомогою сканувального електронного мікроскопа РЕММА-102-02. Фотолюмінесценцію (ФЛ) НК збуджували випромінюванням напівпровідникового лазера ( $\lambda_{\text{збуд}} = 3,04$  еВ). Спектри ФЛ реєстрували за стандартною методикою за кімнатної температури, як детектор випромінювання використовували фотоелектронний помножувач – 136.

#### Результати та обговорення

Синтезовані в процесі СВС НК ZnSe є порошком, тобто складними конгломератами (полікристалами) переважно дрібних кристалів сферичної форми та середнього розміру частинок  $\sim 1\text{--}10$  мкм, які легко розділяються в разі механічного впливу (рис. 2).

Дані РДА [33] демонструють, що цей порошок складався з НК зі змішаною кристалічною структурою. Розмір отриманих полікристалів корелює з розмірами частинок, закладених у початкову шихту. Для зменшення цих розмірів можна використовувати швидке охолодження отриманого кінцевого продукту. Це послабить процес зрощування НК [35].

Для покращення структури та фотолюмінесцентних властивостей НК ZnSe було здійснено декілька відпалів на повітрі та парах азоту. Тривалість кожного відпалу становила 30 хвилин, охолодження зразків було здійснено природним способом у середовищі відпалу.

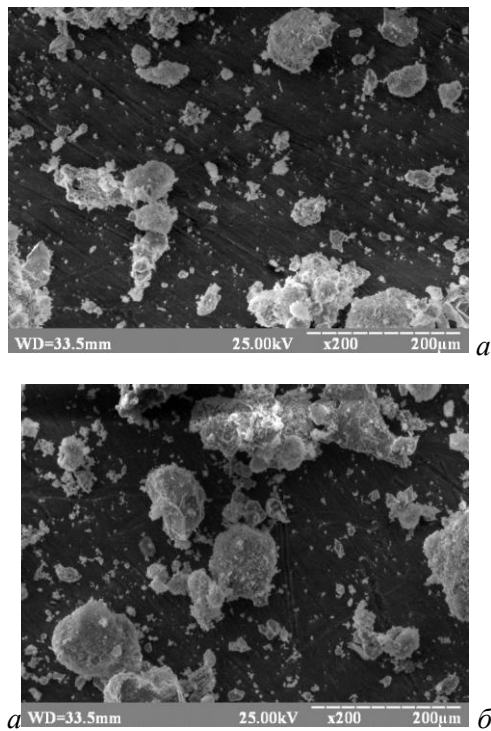


Рис. 2. Електронні мікрофотографії НК ZnSe до відпалу (а) та після відпалу (б), синтезованих за сили струму  $\sim 35\text{A}$

На рис. 3 наведено спектри ЕПР НК ZnSe, синтезовані за сили струму  $\sim 35\text{ A}$ . Під час відпалу цих НК ZnSe на повітрі в усьому діапазоні досліджуваних температур спостерігається наявність однієї надтонкої структури. Він складається з шести еквідистантних ліній (1), характерних для парамагнітних центрів  $\text{Mn}^{2+}$ , і широкого спектра ЕПР (2) (далі (1) і (2) тип спектрів). Сигнал типу (1) пов'язаний здебільшого з іонами  $\text{Mn}^{2+}$ , вбудованими в кубічну решітку, а сигнал типу (2) (шириною  $\sim 470\text{ G}$ ) зазвичай пов'язаний із сильною диполь-дипольною взаємодією між сусідніми іонами марганцю. Цей сигнал утворюється від пари іонів Mn або кластера Mn [36].

Зменшення інтенсивності спектрів типу (1) та збільшення інтенсивності спектрів типу (2) здійснюється нерівномірно. Інтенсивність спектрів ЕПР типу (1) під час відпалів за  $T = 200$  і  $300^\circ\text{C}$  змінюється несуттєво, як порівняти з початковим спектром. Це демонструє те, що структура нанокристалів ZnSe, зокрема кількість дислокацій, не змінюється під час відпалу за цих температур. За умови збільшення температури до  $T = 400^\circ\text{C}$  інтенсивність спектрів ЕПР іонів  $\text{Mn}^{2+}$  типу (1) зменшується майже в півтора рази, а сигнал типу (2) з'являється, що демонструє початок руху дислокацій і утворення більш енергетично вигідних структур.

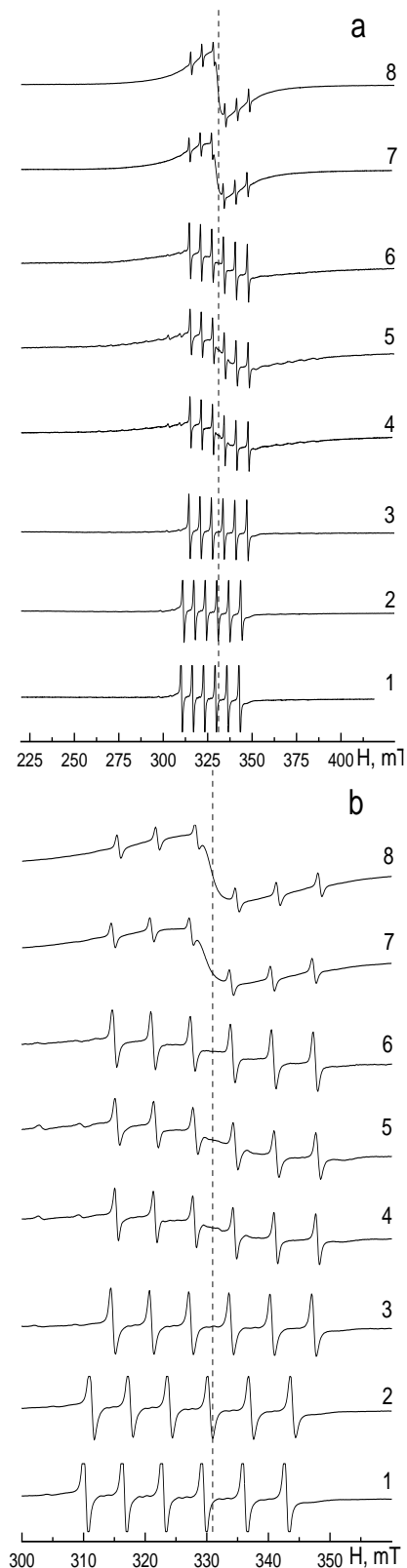


Рис 3. Спектр ЕПР (а) та частина спектра (б) нанокристалів ZnSe, синтезованих за сили струму  $\sim 35\text{ A}$ , під час відпалу на повітрі: 1 – початковий, 2 – відпал за  $200^\circ\text{C}$ , 3 – відпал за  $300^\circ\text{C}$ , 4 – відпал за  $400^\circ\text{C}$ , 5 – відпал за  $500^\circ\text{C}$ , 6 – відпал за  $600^\circ\text{C}$ , 7 – відпал за  $700^\circ\text{C}$ , 8 – відпал за  $800^\circ\text{C}$

Інтенсивність спектрів типів (1) і (2) в діапазоні  $T = 400 \div 600$  °C змінюється несуттєво. В інтервалі температур  $T = 400 \div 600$  °C ліворуч від шести ліній надтонкої структури іонів  $Mn^{2+}$  з'являються додаткові лінії, характерні для об'ємних кристалів ZnSe. Отже, в цьому діапазоні температур може відбуватися різке зростання та об'єднання кристалітів, що супроводжується зміною структури зразків.

У разі переходу від  $T = 600$  °C до  $T = 700$  °C інтенсивність спектрів ЕПР іонів типу  $Mn^{2+}$  (1) зменшується в два рази, а інтенсивність спектра ЕПР типу (2) зростає.

Це можна пояснити зменшенням кількості дислокацій, оскільки за  $T \sim 650$  °C дислокації починають рухатись і виходити на поверхню кристала [37].

Сума площ під інтегральними спектрами ЕПР збільшується за температур  $T \geq 400$  °C і досягає максимуму за  $T = 700 \div 800$  °C. Для цього є дві ймовірні причини: по-перше, можливо, що частина міжвузлового Mn знаходиться в іншому зарядовому стані з великим орбітальним моментом (наприклад, у міжвузлях), під час відпалу вбудовується в решітку та переходить у стан  $Mn^{2+}$ ; по-друге, під час реакції СВС більша кількість Mn може перебувати здебільшого в дислокаціях і водночас утворювати антиферомагнітні пари, які не подають сигналу ЕПР і Mn рівномірно поширюватися вздовж структури після відпалу [38].

На рис. 4б наведено залежність резонансного значення магнітного поля іонів  $Mn^{2+}$  і константи надтонкої структури  $A$  спектра ЕПР іонів  $Mn^{2+}$  від температури відпалу. Для вихідного спектра ЕПР визначено константу надтонкої структури  $A = 6,56$  мТл з  $g$ -фактором  $g = 2,007$ , що асоційована з іонами  $Mn^{2+}$  у кубічному середовищі. Максимальна зміна  $g$ -фактора відбувається за  $T = 300$  °C: константа надтонкої структури  $A = 6,35$  мТл,  $g$ -фактор  $g = 2,005$ .  $G$ -фактор не змінюється під час відпалу за більш високих температур. Для спектра ЕПР, отриманого після відпалу за  $T = 800$  °C, визначено константу надтонкої структури  $A = 6,57$  мТл з  $g$ -фактором  $g = 2,005$ . У роботі [36] наведено значення для надтонкої структури іонів  $Mn^{2+}$ , значення в роботі знаходяться в межах  $A = 6,09$  мТл і  $g = 2,007$  для іонів  $Mn^{2+}$ , які знаходяться в матриці, і до  $A = 6,55$  мТл і  $g = 2,003$ , що розташовані в об'ємних кристалах. Отримані значення  $g$ -фактора знаходяться в цьому діапазоні і свідчать про те,

що початкова структура наближена за своїм складом до НК, структура після відпалу більш рівномірна і за складом наближена до об'ємних кристалів.

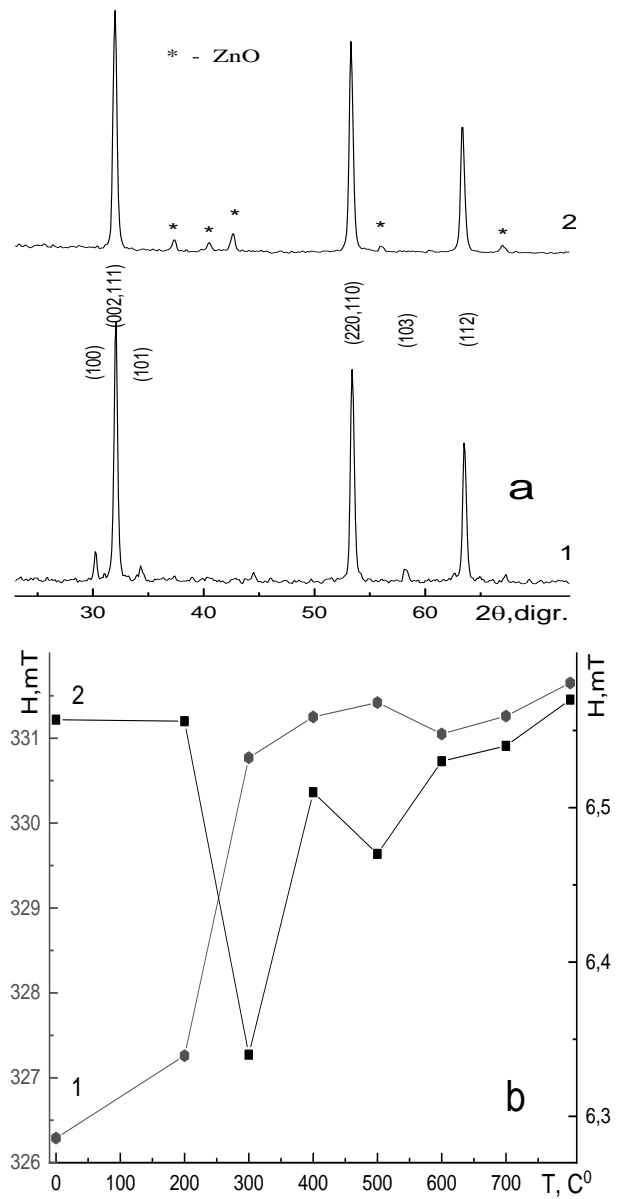


Рис. 4. Спектри РДА (а) нанокристалів ZnSe, синтезованих за сили струму  $\sim 35$  А, під час відпалу на повітрі: 1 – початковий; 2 – після відпалу за  $T = 800$  °C; залежність (б) резонансного значення магнітного поля шести ліній поглинання надтонкої структури іонів  $Mn^{2+}$  (1) і константи надтонкої структури  $A$  (2) спектра ЕПР іонів  $Mn^{2+}$  від температури відпалу

Дані РДА НК ZnSe, синтезованих за сили струму  $\sim 35$  А, наведені на рис. 4а, демонструють, що частка кубічної фази в нанокристалах ZnSe становить  $\sim (80 \pm 5)$  % до

відпалу та  $\sim (95 \pm 5) \%$  після відпалу. Структура НК стала більш однорідною після відпалу. Початковий зразок містив невелику кількість ( $\sim 1-2 \%$ ) додаткових фаз (фаза  $\text{Se}_2\text{O}_5$ ) на рівні шуму. Після термічного оброблення ці фази зникали і з'явилася фаза  $\text{ZnO}$  ( $\sim 3-4 \%$ ). Окислення  $\text{ZnSe}$  відбувається під час відпалу за температури більше ніж  $426^\circ\text{C}$  з утворенням фази  $\text{ZnO}$  [39], що наведено на діаграмі РДА; отже, для отримання більш чистих НК  $\text{ZnSe}$  з однорідною структурою необхідно здійснити процес відпалу без наявності кисню, що ми й зробили в цій роботі. Середній розмір кристалітів збільшується від  $\sim 60$  нм до відпалу до  $\sim 80$  нм після відпалу, це вказує на те, що температура, за якою розмір нанокристалів збільшується, є вищою. Ступені мікронапружень зменшилися з  $6,26 \cdot 10^{-4}$  до відпалу до  $3,77 \cdot 10^{-4}$  після відпалу. Щільність дислокацій зменшилася з  $4,41 \cdot 10^{10}$  до  $3,52 \cdot 10^{10}$ .

Крім того, параметр решітки збільшується з  $5,653 \text{ \AA}$  до відпалу до  $5,657 \text{ \AA}$  після нього. Це може бути зумовлено як збільшенням розмірів кристалітів, так і зменшенням ступенів мікронапружень. Варто зазначити, що в об'ємних кристалах параметр решітки становить  $5,6687 \text{ \AA}$ , а збільшення параметра решітки під час відпалу доводили й інші дослідники [40].

Спектри ЕПР нанокристалів  $\text{ZnSe}$ , синтезованих за сили струму  $\sim 40 \text{ A}$  під час відпалу в атмосфері азоту, наведені на рис. 5, також складаються із суми типів спектрів (1) і (2). У початковому спектрі ЕПР НК  $\text{ZnSe}$  безпосередньо присутня широка лінія типу (2). Можливо через те, що НК  $\text{ZnSe}$  переважно мають лише кубічну структуру, яка подана на рис. 6а. Інтенсивність спектрів ЕПР типів (1) і (2) в діапазоні значень за  $T = 0 \div 400^\circ\text{C}$  змінюється несуттєво через невелику кількість дислокацій та через те, що отримані НК  $\text{ZnSe}$  мають більш досконалу кубічну структуру. Отже, варто дослідити рух дислокацій за вищих температур. За умови зміни температури від  $T = 400^\circ\text{C}$  до  $T = 500^\circ\text{C}$  інтенсивність спектрів ЕПР іонів  $\text{Mn}^{2+}$  типу (1) зменшується майже вдвічі, а сигнал типу (2) збільшується, що може бути зумовлено початком руху дислокації. Також зменшується інтенсивність сигналу типу (1) за зміни температури від  $T = 600^\circ\text{C}$  до  $T = 700^\circ\text{C}$  та спостерігається посилення сигналу типу (2). Як зазначалося вище, це можна пояснити зменшенням кількості дислокацій та їх частковим виходом на поверхню [37].

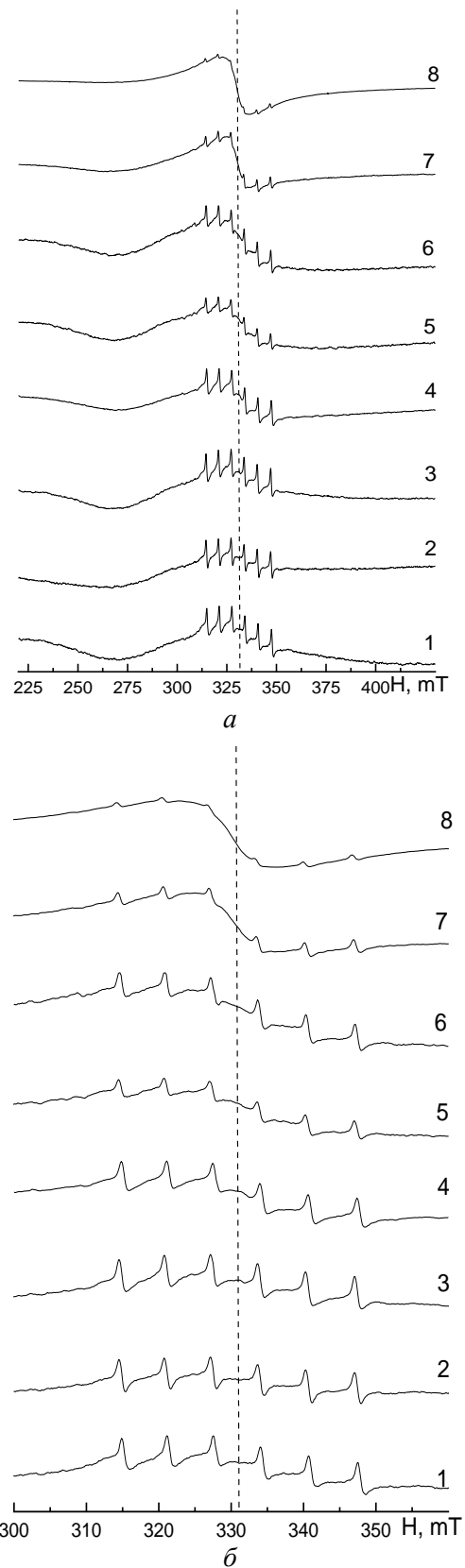


Рис. 5. Спектри ЕПР (а) та частина спектра (б) нанокристалів  $\text{ZnSe}$ , синтезованих за сили струму  $\sim 40 \text{ A}$  під час відпалу в азоті: 1 – початковий; 2 – відпал за  $200^\circ\text{C}$ ; 3 – відпал за  $300^\circ\text{C}$ ; 4 – відпал за  $400^\circ\text{C}$ ; 5 – відпал за  $500^\circ\text{C}$ ; 6 – відпал за  $600^\circ\text{C}$ ; 7 – відпал за  $700^\circ\text{C}$ ; 8 – відпал за  $800^\circ\text{C}$

За  $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$  інтенсивність спектра іонів  $\text{Mn}^{2+}$  під час відпалу в азоті значно нижча, ніж під час відпалу в кисні через більш досконалу структуру нанокристалів  $\text{ZnSe}$  у процесі відпалу в азоті та наявність меншої кількості дефектів, ніж під час відпалу на повітрі. На рис. 6б наведено залежність резонансного значення магнітного поля іонів  $\text{Mn}^{2+}$  і константи надтонкої структури  $A$  спектра ЕПР іонів  $\text{Mn}^{2+}$  від температури відпалу.  $G$ -фактор становить приблизно  $g = 2,005$  для всіх температур. Константи надтонкої структури  $A$  спектра ЕПР іонів  $\text{Mn}^{2+}$  знаходяться в діапазоні  $6,4 \div 6,6$  мТл.

Отримані значення  $g$ -фактора та константи  $A$  надтонкої структури спектра ЕПР іонів  $\text{Mn}^{2+}$  знаходяться в діапазоні, наведеному в [36]. Отже, початкова структура нанокристалів  $\text{ZnSe}$ , синтезованих за сили струму  $\sim 40$  А, більш однорідна за своїм складом і менше змінюється під час відпалу, ніж структура НК  $\text{ZnSe}$ , синтезованих за сили струму  $\sim 35$  А.

Наведені дані РДА НК  $\text{ZnSe}$ , синтезованих за сили струму  $\sim 40$  А, демонструють, що частка кубічної фази в нанокристалах  $\text{ZnSe}$  становить  $\sim (95 \pm 5)\%$  до відпалу та  $\sim (95 \pm 5)\%$  після відпалу. Структура НК стала більш однорідною. Початковий зразок не містив жодних додаткових фаз. Після термічного оброблення з'явилася фаза  $\text{ZnO}$  ( $\sim 2-3\%$ ). Найімовірніше, під час відпалу міжвузловий кисень з'єднався з цинком з утворенням фази  $\text{ZnO}$ . Однак інтенсивність цієї фази під час відпалу в парах азоту менша, ніж під час відпалу на повітрі.

Середній розмір кристалітів збільшується під час відпалу в парах азоту з 55 нм до відпалу до 80 нм після відпалу. Ступені мікронапружень зменшилися з  $6,57 \cdot 10^{-4}$  до  $3,12 \cdot 10^{-4}$ . Щільність дислокацій зменшилася з  $3,57 \cdot 10^{10}$  до  $2,05 \cdot 10^{10}$ . Крім того, під час відпалу в атмосфері азоту параметр решітки збільшується з 5,654 А до 5,659 А. Це може бути зумовлено як збільшенням розмірів кристалітів, так і зменшенням ступеня мікронапружень.

Ми вже розглядали спектри ФЛ НК  $\text{ZnSe}$  [33, 41], однак з їхньої реакції під час відпалу ми отримуємо раніше невідому інформацію. На рис. 7 наведено спектри ФЛ НК  $\text{ZnSe}$ , синтезованих за сили струму  $\sim 35$  А та після відпалу на повітрі за  $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а також локаційну залежність максимуму (1) та півширини (2) інтегрального спектра ФЛ від температури відпалу. Відповідно до наведе-

них даних, розташування максимуму під час відпалу плавно зміщується в бік більш великих енергій, найбільша зміна відбувається в інтервалі  $T = 600 \div 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ , що може підтвердити наше припущення щодо появи дислокацій на поверхні в цьому діапазоні температур.

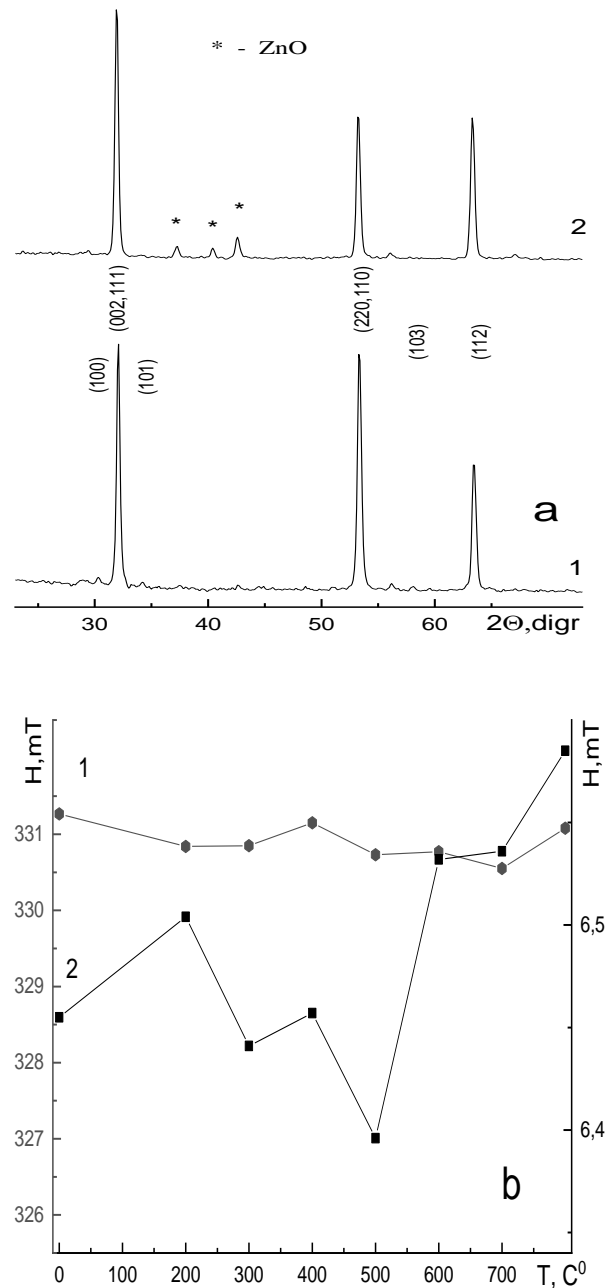


Рис. 6. Спектри РДА (а) нанокристалів  $\text{ZnSe}$  під час відпалу в азоті: 1 – початковий; 2 – після відпалу за  $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; залежність (б) резонансного значення магнітного поля широкої лінії поглинання іонів  $\text{Mn}^{2+}$  (1) та константи надтонкої структури  $A$  (2) спектра ЕПР іонів  $\text{Mn}^{2+}$  від температури відпалу

Спектр після відпалу помітно звужується, що демонструє більшу однорідність структури, отриманої після відпалу. Варто зазначити, що інтегральна інтенсивність спектрів ФЛ помітно збільшується після відпалу.

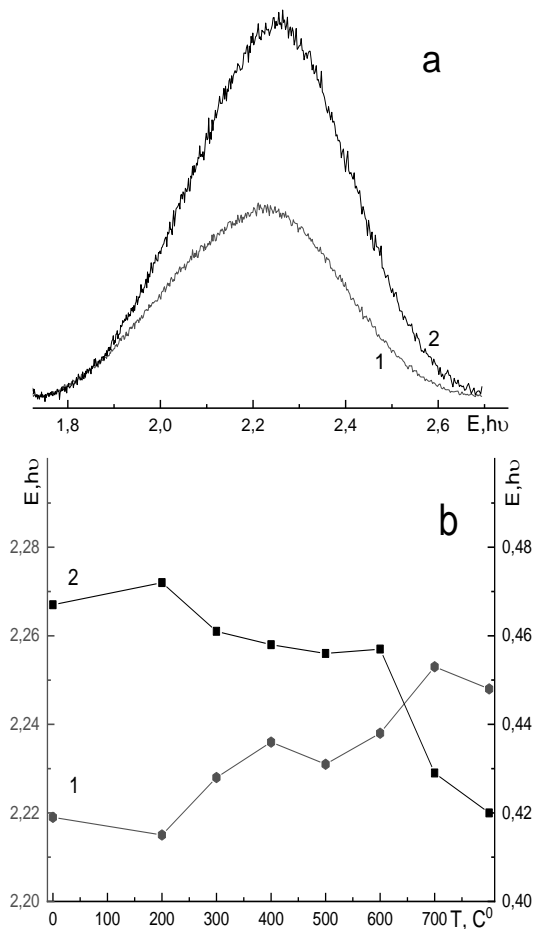


Рис. 7. Спектри ФЛ нанокристалів ZnSe(а): 1 – вихідний порошок; 2 – порошок після відпалу за  $T = 800$  °С на повітрі; залежність (б) розташування максимуму (1) та півширини (2) інтегрального спектра ФЛ від температури відпалу

У цій роботі ми не розкладали інтегральний спектр ФЛ на елементарні смуги, як це було зроблено в [42, 43], використовуючи методи згладжування на основі методу Тихонова та методу похідної спектроскопії, оскільки поведінка елементарних смуг може зміщувати акценти та містити зайву інформацію. Як підсумок можна визначити сферу застосування НК ZnSe, синтезованих методом СВС, зокрема отриманих під час додаткового відпалу за  $T = 800$  °С. Варто зазначити, що із синтезованих нами НК ZnSe можна отримати як НК, розміром приблизно 4 нм (технологія виробництва наведена в [30]), так і гарячепресовану кераміку класів Cleartran або Multispectral [44]. Це дозволяє викорис-

товувати їх як у будь-яких оптико-електронних пристроях, так і в галузях військової промисловості, наприклад, у тепловізорах чи в міцних захисних покриттях [45, 46].

На сьогодні більша частина отриманої кераміки ZnSe класу Cleartran або Multispectral виготовляється в процесі хімічного осадження з газової фази (CVD) [47] та іскрового плазмового спікання (SPS) [48], однак це довготривалі та складні процеси. Крім того, вартість отримання кераміки методами CVD і SPS дуже висока, а отримані кристали досить крихкі.

### Висновки

З метою покращення спектроскопічних властивостей НК ZnSe було здійснено декілька термічних відпалів НК ZnSe, синтезованих методом СВС. Розроблений підхід дозволяє отримати досліджувані НК ZnSe із заданими властивостями способом керування їхньою кристалічною структурою. Це відкриває перспективи подальшого застосування цього матеріалу в гарячепресованій кераміці класів Cleartran і Multispectral. Під час відпалу розмір НК збільшується на  $\sim 20$  %, збільшується частка кубічної фази, а також збільшується параметр решітки, як порівняти з початковим зарядом. Під час відпалу структура НК стає досконалішою, зменшується кількість дислокацій і мікронапруження.

Варто зазначити, що раціональний вибір режимів термооброблення дає змогу отримати матеріали із заданою структурою [49] та необхідним набором властивостей [50]. Під час відпалу як на повітрі, так і в середовищі азоту виникає фаза ZnO, тоді як кількість ZnO, що утворюється в середовищі азоту, є значно меншою. Для початкового спектра ЕПР НК ZnSe визначено константу надтонкої структури  $A = 6,26$  мТл з g-фактором  $g = 2,007$ , пов'язану з іонами  $Mn^{2+}$  у кубічному середовищі. Максимальна зміна g-фактора відбувається за  $T = 300$  °С. Константа надтонкої структури стає  $A = 6,35$  мТл, а g-фактор  $g = 2,005$ . G-фактор не змінюється під час відпалу за більш високих температур. Отримані НК можна застосовувати в будь-яких оптико-електронних пристроях, для отримання кераміки класів Cleartran або Multispectral.

### Література

1. V. S. Vahrusheva, D. B. Hlushkova, V. M. Volchuk et al. Problems of Atomic Science and Technology. **140**. 4 (2022).

2. P. H. Binh, N. T. Hung, IEEE Photonics Technology Letters. **28**. 18 (2016).
3. Qi Zhang, Huiqiao Li, Ying Ma et al. Progress in Materials Science. **83** (2016).
4. S. Jagtap, P. Chopade, S. Tadealli et al. Opto-Electronics Review. **27**. 1 (2019).
5. S. Galkin, I. Rybalka, L. Sidelnikova et al. Journal of Luminescence. **239** (2021).
6. X. Ropagnol, R. Morandotti, T. Ozaki et al. IEEE Photonics Journal. **3**. 2 (2011).
7. I. Dmitruk, N. Berezovska, V. Degoda et al. Journal of Nanomaterials. **2021** (2021).
8. U. Choudhari, S. Jagtap, Journal of Electronic Materials **49** (2020).
9. A. O. Sofiienko, V. Y. Degoda, Radiation Measurements. **47**. 1 (2012).
10. V. K. Nguyen, D. K. Pham, N. Q. Tran et al. Green Processing and Synthesis. **11**. 1 (2022).
11. M. H. Abib, X. Yao, G. Li et al. Nano. **11**. 08 (2016).
12. B. Feng, J. Cao, D. Han et al. Materials science in semiconductor processing. **27** (2014)
13. A. Chauhan, A. Sudhaik, P. Raizada et al. Process Safety and Environmental Protection. **170** (2023).
14. C. Sun, Y. Gu, W. Wen et al. Optical Materials. **81** (2018).
15. M. Chinnasamy, R. Rathanasamy, S. Sivaraj et al. Journal of Electronic Materials. **51**. 6 (2022).
16. D. Li, N. Wei, J. Yang et al. Optical Materials. **132** (2022).
17. J. K. Zhang, J. M. Shi, D. P. Zhao et al. Optical Engineering. **56**. 7 (2017).
18. X. Peng, F. Ai, L. Yan et al. Cell Reports Physical Science. **2**. 5 (2021).
19. S. Deghani, N. K. Nasab, M. Darroudi. Green synthesis and biomedical applications. Nanomedicine Journal. **9**. 1(2022).
20. A. Pawlis, G. Mussler, C. Krause et al. ACS applied electronic materials. **1**. 1 (2018).
21. M. Godlewski, E. Guziewicz, K. Kopalko et al. Journal of luminescence. **102** (2003).
22. S. R. Vangala, D. Brinegar, V. L. Tassev et al. Journal of Crystal Growth. **522** (2019).
23. E. A. Mironov, O. V. Palashov, S. S. Balabanov. Optics Letters. **46**. 9 (2021).
24. H. Sirringhaus, N. Tessler, R.H. Friend. Science. **280**. 5370 (1998).
25. T. Rakshit, S. Mandal, P. Mishra et al. Journal of nanoscience and nanotechnology. **12** (2012).
26. A. J. Varkey, A. F. Fort. Solar Energy Materials and Solar Cells. **29**. 3 (1993).
27. H.-C. Chiu, C.-S. Yeh. The Journal of Physical Chemistry C. **111**. 20 (2007).
28. E. A. Levashov, A. S. Mukasyan, A. S. Rogachev et al. International materials reviews. **62**. 4 (2017).
29. A. S. Rogachev, A. S. Mukasyan, Combustion for material synthesis. CRC press, 2014.
30. Y. Y. Bacherikov, A. V. Gilchuk, A. G. Zhuk et al. Journal of Luminescence. **194** (2018).
31. G. Liu, X. Yuan, J. Li et al. Materials & Design. **97** (2016).
32. Z. Tian, Z. Chen, X. Yuan et al. Ceramics International. **45**. 14 (2019).
33. Y. Plakhtii, O. Khmelenko. Physica Scripta. **98**. 3 (2023).
34. A. V. Kovalenko, Y. G. Plakhtii, O. V. Khmelenko. Functional materials. **25**. 4 (2018).
35. I. Borovinskaya, A. Gromov, E. A. Levachov et al. Elsevier. 2017.
36. D. S. Mazing, A. V. Nikiforova, A. S. Osinin et al. Applied Magnetic Resonance. **48**. (2017).
37. G. Ananthakrishna. Physics reports. **440**. 4–6 (2007).
38. N. E. Korsunskaya, Y. Y. Bacherikov, T. R. Stara et al. Semiconductors. **47** (2013).
39. M. Verma, A. Kaswan, D. Patidar et al. Journal of Materials Science: Materials in Electronics. **27** (2016).
40. V. I. Voronin, I. F. Berger, N. V. Proskurnina et al. The Physics of Metals and Metallography. **117** (2016).
41. A. V. Kovalenko, Y. G. Plakhtii, O. V. Khmelenko. Journal of nano- and electronic physics. **11**. 4 (2019).
42. A. V. Kovalenko, S. M. Vovk, Y. G. Plakhtii. Functional materials. **27**. 2 (2020).
43. A. V. Kovalenko, S. M. Vovk, Y. G. Plakhtii, Ukrainian journal of physical optics. **19**. 3 (2018).
44. G. R. Durand, N. Hakmeh, V. Dorcet et al. Journal of the European Ceramic Society **39**. 10 (2019).
45. D. C. Harris. Window and Dome Technologies and Materials. **6545** (2007).
46. S. S. Singh, S. Pratap, J. Prasad et al. Def. Sci. J. **48** (1998).
47. D. C. Harris, M. Baronowski, L. Henneman et al. Optical Engineering. **47**. 11 (2008).
48. C. Chlique, G. Delaizir, O. Merdrignac-Conanec. Opt. Mater. **33** (2011)
49. N. E. Kalinina, D. B. Glushkova, A. I. Voronkov et al. Functional materials. **26**. 3 (2019).
50. D. B. Hlushkova, V. A. Bagrov, S. V. Demchenko et al. Problems of Atomic Science and Technology. **140**. 4 (2022).

## References

1. V. S. Vahrusheva, D. B. Hlushkova, V. M. Volchuk et al. Problems of Atomic Science and Technology. **140**. 4 (2022).
2. P. H. Binh, N. T. Hung. IEEE Photonics Technology Letters. **28**. 18 (2016).
3. Qi Zhang, Huiqiao Li, Ying Ma et al. Progress in Materials Science. **83** (2016).
4. S. Jagtap, P. Chopade, S. Tadealli et al. Opto-Electronics Review. **27**. 1 (2019).
5. S. Galkin, I. Rybalka, L. Sidelnikova et al. Journal of Luminescence. **239** (2021).
6. X. Ropagnol, R. Morandotti, T. Ozaki et al. IEEE Photonics Journal. **3**. 2 (2011).
7. I. Dmitruk, N. Berezovska, V. Degoda et al. Journal of Nanomaterials. **2021** (2021).
8. U. Choudhari, S. Jagtap, Journal of Electronic Materials **49** (2020).



9. A. O. Sofienko, V. Y. Degoda. Radiation Measurements. **47**. 1 (2012).
10. V. K. Nguyen, D. K. Pham, N. Q. Tran et al. Green Processing and Synthesis. **11** 1 (2022).
11. M. H. Abib, X. Yao, G. Li et al. Nano **11**. 08 (2016).
12. B. Feng, J. Cao, D. Han et al. Materials science in semiconductor processing. **27** (2014).
13. A. Chauhan, A. Sudhaik, P. Raizada et al. Process Safety and Environmental Protection. **170** (2023).
14. C. Sun, Y. Gu, W. Wen et al. Optical Materials. **81** (2018).
15. M. Chinnasamy, R. Rathanasamy, S. Sivaraj et al. Journal of Electronic Materials. **51**. 6 (2022).
16. D. Li, N. Wei, J. Yang et al. Optical Materials. **132** (2022).
17. J. K. Zhang, J. M. Shi, D. P. Zhao et al. Optical Engineering. **56**. 7 (2017).
18. X. Peng, F. Ai, L. Yan et al. Cell Reports Physical Science. **2**. 5 (2021).
19. S. Dehghani, N. K. Nasab, M. Darroudi. Green synthesis and biomedical applications. Nanomedicine Journal. **9**. 1 (2022).
20. A. Pawlis, G. Mussler, C. Krause et al. ACS applied electronic materials. **1**. 1 (2018).
21. M. Godlewski, E. Guziewicz, K. Kopalko et al. Journal of luminescence. **102** (2003).
22. S. R. Vangala, D. Brinegar, V. L. Tassev et al. Journal of Crystal Growth. **522** (2019).
23. E. A. Mironov, O. V. Palashov, S. S. Balabanov, Optics Letters. **46**, 9 (2021).
24. H. Siringhaus, N. Tessler, R.H. Friend, Science. **280**. 5370 (1998).
25. T. Rakshit, S. Mandal, P. Mishra et al. Journal of nanoscience and nanotechnology. **12** (2012).
26. A. J. Varkey, A. F. Fort, Solar Energy Materials and Solar Cells. **29**. 3 (1993).
27. H.-C. Chiu, C.-S. Yeh. The Journal of Physical Chemistry C. **111**. 20 (2007).
28. E. A. Levashov, A. S. Mukasyan, A. S. Rogachev et al. International materials reviews. **62**. 4 (2017).
29. A. S. Rogachev, A. S. Mukasyan. Combustion for material synthesis. CRC press. 2014.
30. Y. Y. Bacherikov, A. V. Gilchuk, A. G. Zhuk, et al. Journal of Luminescence. **194** (2018).
31. G. Liu, X. Yuan, J. Li et al. Materials & Design. **97** (2016).
32. Z. Tian, Z. Chen, X. Yuan et al. Ceramics International. **45**. 14 (2019).
33. Y. Plakhtii, O. Khmelenko. Physica Scripta. **98**. 3 (2023).
34. A. V. Kovalenko, Y. G. Plakhtii, O. V. Khmelenko. Functional materials. **25**. 4 (2018).
35. I. Borovinskaya, A. Gromov, E. A. Levachov et al. Elsevier. 2017.
36. D. S. Mazing, A. V. Nikiforova, A. S. Osinin et al. Applied Magnetic Resonance. **48** (2017).
37. G. Ananthakrishna. Physics reports. **440**. 4–6 (2007).
38. N. E. Korsunskaya, Y. Y. Bacherikov, T. R. Stara et al. Semiconductors. **47** (2013).
39. M. Verma, A. Kaswan, D. Patidar et al. Journal of Materials Science: Materials in Electronics. **27** (2016).
40. V. I. Voronin, I. F. Berger, N. V. Proskurnina et al. The Physics of Metals and Metallography. **117** (2016).
41. A. V. Kovalenko, Y. G. Plakhtii, O. V. Khmelenko. Journal of nano- and electronic physics. **11**. 4 (2019).
42. A. V. Kovalenko, S. M. Vovk, Y. G. Plakhtii. Functional materials. **27**. 2 (2020).
43. A. V. Kovalenko, S. M. Vovk, Y. G. Plakhtii. Ukrainian journal of physical optics. **19**. 3 (2018).
44. G. R. Durand, N. Hakmeh, V. Dorcet et al. Journal of the European Ceramic Society **39**. 10 (2019).
45. D. C. Harris, Window and Dome Technologies and Materials. **6545** (2007).
46. S. S. Singh, S. Pratap, J. Prasad et al. Def. Sci. J. **48** (1998).
47. D. C. Harris, M. Baronowski, L. Henneman et al. Optical Engineering. **47**. 11 (2008).
48. C. Chlique, G. Delaizir, O. Merdrignac-Conanec. Opt. Mater. **33** (2011).
49. N. E. Kalinina, D. B. Glushkova, A. I. Voronkov et al. Functional materials. **26**. 3 (2019).
50. D. B. Hlushkova, V. A. Bagrov, S. V. Demchenko et al. Problems of Atomic Science and Technology **140**. 4 (2022).

**Плахтій Євген Георгійович**<sup>1</sup>, ст. викладач кафедри комп'ютерних наук, інформаційних технологій та прикладної математики, тел.: +38 (0562)-47-39-56, e-mail: [plakhtii.ev@gmail.com](mailto:plakhtii.ev@gmail.com), Придніпровська державна академія будівництва та архітектури, вул. Чернишевського, 24 а, Дніпро, 49600, Україна;

**Глушкова Діана Борисівна**<sup>2</sup>, д.т.н., проф., завідувач кафедри технології металів та матеріалознавства, тел.: 057-707-37-29, e-mail: [diana@khadi.kharkov.ua](mailto:diana@khadi.kharkov.ua), Харківський національний автомобільно-дорожній університет, вул. Ярослава Мудрого, 25, м. Харків, 61002, Україна,

**Волчук Володимир Миколайович**<sup>1</sup>, д.т.н., проф., завідувач кафедри матеріалознавства і обробки матеріалів, тел.: +38 (056)-745-23-72, e-mail: [volchuky@gmail.com](mailto:volchuky@gmail.com), Придніпровська державна академія будівництва та архітектури, вул. Чернишевського, 24 а, Дніпро, 49600, Україна,

**Сасенко Владислав Олександрович**<sup>2</sup>, інженер кафедри технології металів та матеріалознавства, тел.: 057-707-37-29, e-mail: [diana@khadi.kharkov.ua](mailto:diana@khadi.kharkov.ua), Харківський національний автомобільно-дорожній університет, вул. Ярослава Мудрого, 25, м. Харків, 61002, Україна.

### Investigation of the processing effect parameters on the spectroscopic properties of ZnSe nanocrystals for hot-pressed ceramics of the Cleartran and Multispectral classes

**Abstract. Problem.** The problem is unavailability of inexpensive ZnSe nanocrystals for hot-pressed ceramics of the Cleartran or Multispectral classes. **Goal.** The goal is to investigate and improve the structural features of ZnSe nanocrystals obtained by combustion synthesis during annealing in air or nitrogen. **Methodology.** ZnSe nanocrystals were characterized by combustion synthesis using electron scanning microscopy, X-ray diffraction analysis, electron paramagnetic resonance, and photoluminescence analysis. **Results.** To improve the spectroscopic properties of ZnSe nanocrystals were synthesized by combustion synthesis method (self-propagating high-temperature synthesis) with different initial current pulses, a series of thermal annealing was carried out in the temperature range  $T = 200\div 800$  °C with a step of  $T = 100$  °C at atmospheric pressure, in air or in nitrogen. The developed approach makes it possible to obtain the investigated ZnSe nanocrystals with specified properties by controlling their crystal structure. The dependences of the structure, characteristics of the magnetic field, and hyperfine structure of electron paramagnetic resonance, photoluminescence spectra during annealing in air or nitrogen from temperatures of annealing were obtained. In comparison with the initial charge, the size of nanocrystals grows by ~ 20 %, the fraction of the cubic phase increases, the parameters of nanocrystals

lattice grows, and the number of dislocations and microstress decrease after annealing. It is recommended to use a current pulse of ~ 40 A, and then perform annealing at a temperature of  $T = 800$  °C in nitrogen for the synthesis of ZnSe nanocrystals with a more perfect structure. **Originality.** The annealing of ZnSe nanocrystals obtained by combustion synthesis in air or nitrogen was studied. **Practical value.** The obtained results allow using the synthesized ZnSe nanocrystals by combustion synthesis method for various optoelectronic devices or for obtaining hot-pressed ceramics of the Cleartran or Multispectral classes.

**Keywords:** ZnSe nanocrystals, combustion synthesis method, annealing, EPR, Multispectral classes.

**Plakhtii Yevhen**<sup>1</sup>, Senior Lect. of the Department of Computer Science, Information Technology and Applied Mathematics, Phone: +38 (0562)-47-39-56, e-mail: [plakhtii.ev@gmail.com](mailto:plakhtii.ev@gmail.com),

**Hlushkova Diana**<sup>2</sup>, Doct. Sc. (Tech.), Head of the Department of Technology of Metals and Materials Science, Phone: 057-707-37-29, e-mail: [diana@khadi.kharkov.ua](mailto:diana@khadi.kharkov.ua),

**Volchuk Volodymyr**<sup>1</sup>, Doct. Sc. (Tech.), Head of the Department of Materials Science and Materials Processing, Phone: +38 (056)-745-23-72, e-mail: [volchuky@gmail.com](mailto:volchuky@gmail.com),

**Saenko Vladislav**<sup>2</sup>, Engineer of the Department of Technology of Metals and Materials Science, Phone: 057-707-37-29, e-mail: [diana@khadi.kharkov.ua](mailto:diana@khadi.kharkov.ua).

---