Исследования структуры и стехиометрии ряда твердых растворов селенида цинка–марганца ZnSe–MnSe

© М.Д. Шарков, М.Е. Бойко, А.М. Бойко, В.И. Николаев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: mischar@mail.ru, boikomix@gmail.com

Поступила в Редакцию 5 мая 2026 г.
В окончательной редакции 24 июня 2026 г.
Принята к публикации 5 июля 2026 г.

Для образца химического состава $Zn_{0.99}Mn_{0.01}Se$, выращенного методом Бриджмена, проведены рентгеноструктурные исследования в режимах $\theta-2\theta$- и ω-сканирования. Сформулировано предположение, что в образце формируется ряд фазовых составляющих вида $Zn_{1-x}Mn_xSe$ с атомной долей Mn (относительно общего количества Mn и Zn) от 5 до 15%. Показано присутствие в образце фракций квазикогерентных кристаллитов, отклоненных друг от друга на $\sim 2.3'$ по пространственной ориентации.

Ключевые слова: полупроводниковые гетероструктуры, твердые растворы, рентгеноструктурный анализ, доменная структура, совершенство кристаллов.

DOI: 10.61011/FTP.2026.06.63895.9657

Селенид цинка ZnSe является прямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны от 2.6 до 2.7 эВ по разным литературным данным [1–3]. Селенид марганца MnSe (в основной форме) представляет собой прямозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны 1.1–1.2 эВ [4,5]. Оба селенида играют существенную роль в современной энергетике. ZnSe входит в число материалов, на основе которых производятся солнечные элементы [6]; MnSe представляет собой перспективный материал для применения в качестве катода в батареях [7,8]. На основе селенида цинка–марганца $Zn_{1-x}Mn_xSe$ разрабатываются лазерные структуры как видимого [9], так и инфракрасного диапазонов [10–12]. Соединения вида $Zn_{1-x}Mn_xSe$:Fe генерируют излучение в диапазоне 4–5 мкм [10]. Для селенидов, легированных хромом $Zn_{1-x}Mn_xSe$:Cr, более характерны диапазоны излучения 2.0–2.7 мкм (наиболее интенсивное излучение наблюдается при температурах до 100 K) [11] и 1.8–2.0 мкм [12]. От квантовых точек ZnSe:Mn/ZnS получено излучение при $\lambda = 597$ нм [9].

Основная модификация ZnSe имеет структуру сфалерита (группа $F\bar{4}3m$ (216), $a = 5.670$ Å, $Z = 4$ [13]; по карте ICDD 01-080-4457 — $a = 5.679$ Å). MnSe имеет решетку типа NaCl (группа $Fm\bar{3}m$ (225), $a = 5.462$ Å, $Z = 4$ [14]), однако также может формировать вюрцитную и сфалеритную фазы [15]. По данным работы [13], в твердых растворах $Zn_{1-x}Mn_xSe$ для параметров решетки действует линейная аппроксимация Вегарда [16], при этом гипотетической сфалеритной форме MnSe отвечает величина параметра $a = 5.902$ Å.

Образец с исходным химическим составом $Zn_{0.99}Mn_{0.01}Se$ [17] был синтезирован по методу Бриджмена [18]. Крупные кристаллы без образования двойников и поликристаллических фракций были получены при скорости потока ≤ 4 мм/ч и угле конуса тигля $\sim 40°$ во избежание двойникования. Образец, выбранный для анализа, представлял собой пластину размером примерно $5 \times 5 \times 2$ мм и не подвергался какой-либо механической обработке. Поэтому он не испытывал сильного механического воздействия, но при этом обладал макроскопической шероховатостью.

Для описываемого образца были проведены рентгеноструктурные измерения в режимах $\theta-2\theta$- и ω-сканирования. Дифракционные кривые получены на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7 (ФТИ им. А.Ф. Иоффе) с увеличенной базой в двукристальном режиме с применением кристалла-монохроматора Ge (220) и автоматической пошаговой регистрацией рассеянного излучения сцинтилляционным детектором SCSD-4C при излучении Cu$K_{\alpha 1}$ (1.5406 Å). Время накопления сигнала составляло 5 с, ширина коллимационных щелей — 0.1 мм, угловое разрешение — $12''$.

На дифракционной кривой присутствует пик, отвечающий рефлексу ZnSe 220 (45.192°; по данным работы [13] — 45.199°; по карте ICDD 01-080-4457 — 45.120°), что подтвердило ориентацию образца вдоль плоскости (110) ZnSe. Для рефлексов, которые могли бы наблюдаться в окрестностях ZnSe 440, отношение сигнал/шум оказалось слишком низким для количественного анализа данных.

На рис. 1, *a* показан фрагмент дифрактограммы в окрестности рефлекса ZnSe 220. Рефлекс сопровождается серией пиков более низкой интенсивности со стороны меньших углов рассеяния. Основными причинами появления пиков-сателлитов могут являться разброс фракций материала по межплоскостному расстоянию либо присутствие в образце стабильных по толщине слоев. Вариант со слоистостью образца маловероятен из-за формы образца с макроскопической шероховатостью; кроме того, в этом случае сателлиты наблюдались бы

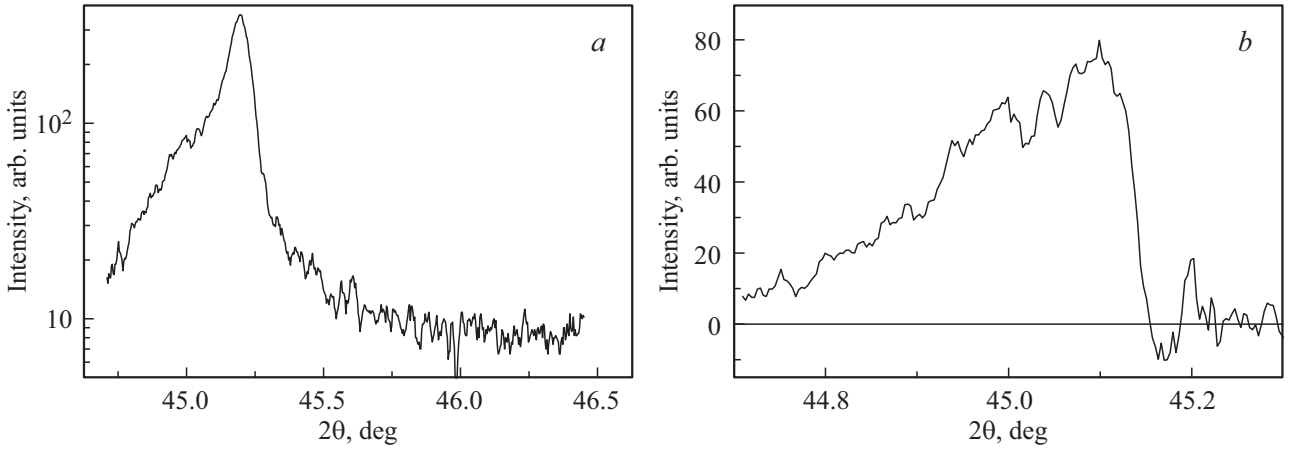


Рис. 1. *a* — участок рентгеновской дифрактограммы образца $Zn_{0.99}Mn_{0.01}Se$ в окрестности рефлекса ZnSe 220; *b* — та же кривая после вычитания модельного пика ZnSe 220.

с обеих сторон основного пика. Поэтому естественно предположить, что эти пики-сателлиты являются рефлексами от стабилизировавшихся нестехиометрических соединений $Zn_{1-x}Mn_xSe$ с различным содержанием марганца. Так как рефлексы-сателлиты смещены относительно доминирующего пика в сторону меньших углов, они отвечают бóльшим значениям межплоскостных расстояний. Со стороны более высоких углов сколь-либо заметные сателлиты отсутствуют, из чего следует, что основной пик описывает рефлекс с минимальным межплоскостным расстоянием среди возможных материалов $Zn_{1-x}Mn_xSe$. Следовательно, доминирующий пик отвечает именно рефлексу ZnSe 220 от чистого селенида цинка, обладающего наиболее компактной решеткой в ряду сфалеритных фаз $Zn_{1-x}Mn_xSe$ для малых значений x.

Ширина на половине высоты максимума (Full-Width-at-Half-Maximum, FWHM) доминирующего рефлекса отвечает оценке области когерентного рассеяния (ОКР) по модели Селякова–Шерера [19,20] — ~ 100 нм. Подход Селякова–Шерера, как известно, не учитывает вклада в FWHM рефлексов от микродеформаций кристаллитов образца. Поэтому величина 100 нм дает лишь нижнюю оценку размеров однородностей в направлении [110] ZnSe в изучаемом образце.

На рис. 1, *b* показана кривая, полученная после вычитания интенсивности рефлекса ZnSe 220, аппроксимированного гауссианом, из экспериментальной дифракционной кривой, приведенной на рис. 1, *a*. Наблюдается ряд пиков, отвечающих межплоскостным расстояниям 2.008, 2.011, 2.013, 2.015, 2.017 Å (более подробная информация приведена в таблице). Так как вычитание аппроксимации из исходного рефлекса может привести к появлению ложных пиков, анализировались лишь те сателлиты, присутствие которых (как отдельных пиков или в виде ступенчатой структуры) проявлялось уже на исходной кривой. В соответствии с линейной аппроксимацией Вегарда такие пики могли бы отвечать химическому составу $Zn_{1-x}Mn_xSe$ со значениями $x = 0.048$, 0.079, 0.099, 0.129, 0.155 соответственно. Таким образом в образце сформировались растворы с содержанием марганца от ~ 5 до 15 %. При такой стехиометрии в кристаллах $Zn_{1-x}Mn_xSe$ сохраняется сфалеритная решетка [13].

Положения максимума для доминирующего пика и пиков-сателлитов и вычисленные значения параметра решетки и доли атомов Mn от общего количества Mn и Zn

Угол 2θ, deg	Параметр a, Å	Доля Mn (Вегард)
45.192	5.670	0
45.099	5.681	0.048
45.038	5.688	0.079
44.999	5.693	0.099
44.941	5.700	0.129
44.890	5.706	0.155

Какой-либо информации в литературе о формировании твердых растворов $Zn_{1-x}Mn_xSe$ с дискретным (а не непрерывным) набором значений x в диапазоне $\sim 5-15$ % авторами найдено не было. Установление дискретного ряда значений x может быть обусловлено термодинамической стабильностью определенных вариантов химического состава либо кинетикой роста кристаллов методом Бриджмена.

На рис. 2 показана кривая ω-сканирования, полученная от рефлекса ZnSe 220. Кривая расщепляется на два пика с угловым расстоянием $2.3'$ между ними. Отсюда следует, что образец содержит два массива кристаллитов, отклоненных друг от друга на $\sim 2.3'$ по пространственной ориентации. Каких-либо еще фракций с отклонением ориентации, занимающих существенную долю объема образца, не наблюдается. Так как при ω-сканировании был выбран угол 2θ, расположенный близко к максимуму $\theta-2\theta$-кривой (45.192°), установленное разбиение на два массива с разориентацией

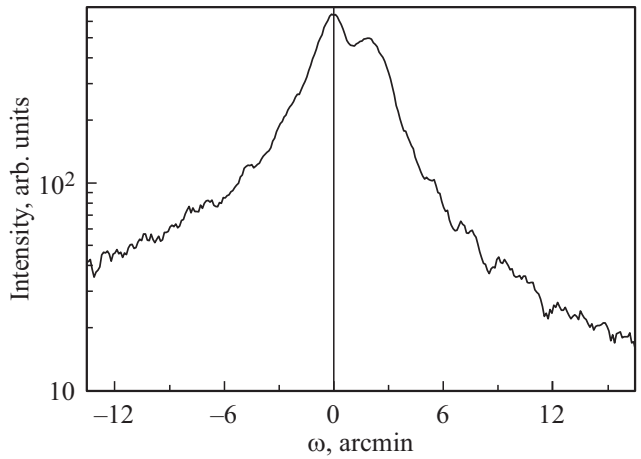


Рис. 2. Кривая качания (ω-сканирования) от образца $Zn_{0.99}Mn_{0.01}Se$, отвечающая рефлексу ZnSe 220.

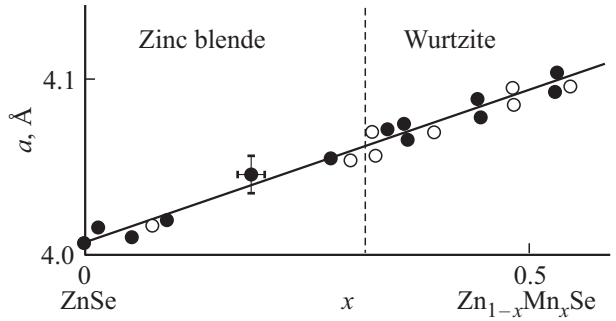


Рис. 3. Сведения о параметрах решетки для различных соединений $Zn_{1-x}Mn_xSe$, основанные на статье [13] (см. Fig. 1 в работе [13]). По горизонтальной оси (абсцисс) отложена величина, x, характеризующая стехиометрию материала, по вертикальной (ординат) — параметр решетки в Å. Кружки обозначают экспериментальные значения (темные — от порошков, светлые — от монокристаллов), прямая линия — аппроксимацию Вегарда.

$\sim 2.3'$ относится в первую очередь к кристаллитам ZnSe без содержания Mn, которые вносят основной вклад в доминирующий пик $\theta-2\theta$-дифрактограммы.

Исходя из наблюдаемого набора рефлексов можно сформулировать следующую гипотезу. В образце сформировался ряд стабильных твердых растворов $Zn_{1-x}Mn_xSe$ с определенными значениями $x \sim 0.05$, 0.08, 0.10, 0.13, 0.155.

Известные из литературы экспериментальные данные (см., например, [13]) не противоречат предположению о существовании дискретного набора стабильных соединений $Zn_{1-x}Mn_xSe$ в диапазоне значений x от 5 до 15 %. На рис. 3 показана зависимость параметров решетки соединений $Zn_{1-x}Mn_xSe$ от x на основе рисунка из статьи [13]. При этом вюрцитная фаза рассматривалась как модификация сфалеритной с перестановкой атомных слоев в направлении [111] кубической матрицы. Как видно из рис. 3, экспериментальные данные по параметру сфалеритной решетки a при малых x могут трактоваться как колеблющиеся вокруг фиксированных значений в пределах ошибки эксперимента авторов статьи [13].

В целом можно сделать следующие выводы. В образце наблюдается серия твердых растворов $Zn_{1-x}Mn_xSe$ при значениях $x \sim 0.05$, 0.08, 0.10, 0.13, 0.155. Сформулирована гипотеза о стабильности дискретного ряда растворов $Zn_{1-x}Mn_xSe$ при малых значениях доли марганца x (до ~ 15 %). Наблюдаются две фракции однородностей с разницей $2.3'$ по ориентации атомной матрицы.

Перспективным способом проверки формирования дискретного ряда фаз $Zn_{1-x}Mn_xSe$ может оказаться спектроскопия комбинационного рассеяния света (рамановское рассеяние), чувствительная к добавлению примесей в материалы.

Благодарности

Авторы благодарят Н.В. Козырева и Б.Р. Намозова (ФТИ им. А.Ф. Иоффе) за плодотворное сотрудничество.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] S.T. Lakshmikumar, A.C. Rastogi. Thin Sol. Films, **259** (2), 150 (1995). DOI: 10.1016/0040-6090(94)06433-4
[2] F. Vigue, E. Tournie, J.-P. Faurie. IEEE J. Quant. Electron., **37** (9), 1146 (2001). DOI: 10.1109/3.945319
[3] Y.P.V. Subbaiah, P. Prathap, M. Devika, K.T.R. Reddy. Physica B, **365**, 240 (2005). DOI: 10.1016/j.physb.2005.05.020
[4] V. Thanigaimani, M.A. Angadi. Thin Sol. Films, **245**, 146 (1994). DOI: 10.1016/0040-6090(94)90890-7
[5] T. Mahalingam, S. Thanikaikarasan, V. Dhanasekaran, A. Kathalingam, S. Velumani, J.-K. Rhee. Mater. Sci. Eng. B, **174**, 257–262 (2010). DOI: 10.1016/j.mseb.2010.03.026
[6] G. Brammertz, M. Shahjahan, A. Bin Shams, A.J. Lopez Garcia, A. Perez-Rodriguez, J. de Wild, M. Meuris, J. Poortmans, B. Verma. Thin Sol. Films, **767**, 139671 (2023). DOI: 10.1016/j.tsf.2023.139671
[7] C. Fang, X. Liu, S. Wang, J. Zhang, J. Zhao, X. Fan, B. Xu. Chem. Eng. J., **508**, 160999 (2025). DOI: 10.1016/j.cej.2025.160999
[8] W. Zhong, R. Zhao, Y. Zhu, Y. Xu, W. Chen, C. Peng. Adv. Funct. Mater., **35** (17), 2419720 (2025). DOI: 10.1002/adfm.202419720
[9] B.A. Akins, S.A. Ivanov, J.B. Plumley, S.M. Stephens, N.C. Cook, G.A. Smolyakov, M. Osinski. 2013 CLEO-PR Conf. (Optica Publishing Group, Kyoto, 2013) p. ThI3_7.
[10] M.E. Doroshenko, H. Jelinkova, V.V. Osiko, M. Jelinek, D. Vyhlidal, J. Sulc, M. Nemec, N.O. Kovalenko, A.S. Gerasimenko. J. Luminesc., 192, 1300 (2017). DOI: 10.1016/j.jlumin.2017.09.014
[11] A. Riha, H. Jelinkova, M.E. Doroshenko, M. Jelinek, J. Sulc, M. Nemec, D. Vyhlidal, N.O. Kovalenko. Materials, **15** (15), 5277 (2022). DOI: 10.3390/ma15155277

[12] M.E. Doroshenko, H. Jelinkova, A. Riha, K. Pierpoint. Mater. Today Commun., **37**, 107048 (2023). DOI: 10.1016/j.mtcomm.2023.107048
[13] D.R. Yoder-Short, U. Debska, J.K. Furdyna. J. Appl. Phys., **58** (11), 4056 (1985). DOI: 10.1063/1.335585
[14] H. Wiedemeier, A.K. Chaudhuri. Monatsh. Chem., **103** (1), 326 (1972). DOI: 10.1007/BF00912957
[15] A. Baroni. Z. Kristallogr., **99**, 336 (1938). DOI: 10.1524/zkri.1938.99.1.336
[16] Э.П. Домашевская, П.В. Середин, Э.А. Долгополова, И.Е. Занин, И.Н. Арсентьев, Д.А. Винокуров, А.Л. Станкевич, И.С. Тарасов. ФТП, **39** (3), 354 (2005). DOI: 10.1134/1.1882797 [E.P. Domashevskaya, P.V. Seredin, E.A. Dolgopolova, I.E. Zanin, I.N. Arsent'ev, D.A. Vinokurov, A.L. Stankevich, I.S. Tarasov. Semiconductors, **39** (3), 336 (2005)].
[17] N.V. Kozyrev, K.A. Baryshnikov, B.R. Namozov, I.I. Kozlov, M.E. Boiko, N.S. Averkiev, Yu.G. Kusrayev. PRB, **111** (13), 134432 (2025). DOI: 10.1103/PhysRevB.111.134432
[18] H. Zhu, S. Wang, M. Sheng, B. Shao, Y. He, Z. Liu, G. Zhou. Inorganics, **13** (2), 53 (2025). DOI: 10.3390/inorganics13020053
[19] М.Е. Бойко, М.Д. Шарков, А.М. Бойко, С.Г. Конников, А.В. Бобыль, Н.С. Будкина. ЖТФ, **85** (11), 1 (2015). DOI: 10.1134/S1063784215110067 [M.E. Boiko, M.D. Sharkov, A.M. Boiko, S.G. Konnikov, A.V. Bobyl, N.S. Budkina. Tech. Phys., **60** (11), 1575 (2015)].
[20] М.Е. Бойко, М.Д. Шарков, А.М. Бойко, П.Н. Бутенко, А.В. Алмаев, В.И. Николаев. Письма ЖТФ, **51** (1), 33 (2025). DOI: 10.61011/PJTF.2025.01.59518.20018 [M.E. Boiko, M.D. Sharkov, A.M. Boiko, P.N. Butenko, A.V. Almaev, V.I. Nikolaev. Tech. Phys. Lett., **51** (1), 30 (2025). DOI: 10.61011/TPL.2025.01.60132.20018]

Редактор А.Н. Смирнов

Structure and stoichiometry study for a series of Zinc–Manganese selenide ZnSe–MnSe solid solutions

M.D. Sharkov, M.E. Boiko, A.M. Boiko, V.I. Nikolaev

Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract X-ray structural studies in $\theta-2\theta$- and ω-scan modes were performed on a $Zn_{0.99}Mn_{0.01}Se$ sample grown by the Bridgman method. A number of phase components of the $Zn_{1-x}Mn_xSe$ type were assumed to have been formed within the sample, with the atomic fraction of Mn (relative to the total amount of Mn and Zn) ranging from 5 to 15 percent. The presence of quasi-coherent crystallite fractions deviated from each other by approximately 2.3 arcmin in spatial orientation was demonstrated.