<u>https://doi.org/10.52676/1729-7885-2023-4-77-84</u> УДК 538.958

МЫРЫШ СЕЛЕНИДІ НЕГІЗІНДЕГІ НАНОКРИСТАЛДАРДЫҢ РАМАНДЫҚ ТАЛДАУЫ

<u>А. Д. Акылбекова</u>*, Г. Ғ. Сарсехан, А. К. Даулетбекова, З. К. Баймуханов, А. Б. Усеинов

«Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті» КеАҚ, Астана, Қазақстан

* Байланыс үшін E-mail: aiman88_88@mail.ru

Бұл жұмыста темплэйтті синтез әдісімен мырыш селениді негізіндегі нанокристалдар синтезделіп, 800 °С және 1000 °C температурада термиялық күйдіруге дейін және кейін микро-раман спектроскопиясымен зерттелген нәтижелер келтірілген. Синтезделген үлгілерді термиялық өндеу АВЕРОН электровакуумдық пешінде, 60 минут ұзақтықта жүргізілді. Үлгілердің оптикалық қасиеттері – фотолюминесценция (ФЛ) және комбинациялық шашырау спектрлері (КШС) зерттелді. Фотолюминесценция спектрлерін өлшеу бөлме температурасында СМ2203 спектрофлуориметрінің көмегімен жүргізілді. Комбинациялық шашырау спектрлері Раман спектрометрімен (NT-MDT) өлшенді. Спектрометрде толқын ұзындығы 473 нм болатын қатты күйдегі лазері қолданылды. Мырыш селенитінің (ZnSeO₃) нанокристалдарының күйдіруге дейінгі комбинациялық шашырау спектрлері 665, 695, 825 және 973 см⁻¹ режимдерін көрсетті. Термиялық күйдіруден кейін шыңдардың төмендеу жағына ығысуы байқалды. Сонымен қатар, Раман спектрлері тұндыру уақытының ұзақтығымен LO-ығысуларын көрсетті. Бөлме температурасында мырыш селенидінің комбинациялық шашырау спектрлері ~199, ~247, 498 және 501 см⁻¹ негізгі шыңдарды көрсетті. 800 °C және 1000 °C температурада ZnSe термиялық өңдеу кезінде күйдіру температурасының жоғарылауымен көлденең-оптикалық (ТО)-фонондық және бойлық оптикалық (LO)-фонондық режимдер үшін асимметрияның кеңеюі және жарықтың комбинациялық шашырау сызықтарының пішіндеріндегі қызыл ығысулар байқалды. Мырыш селенидінің температураға байланысты фотолюминесценция спектрлері 350-650 нм толқын ұзындығында орналасқан кең жолақтармен ұсынылды. ФЛ спектрлері бөлме температурасында 300 нм-ден 800 нм-ге дейін, 5 нм қадаммен ксенон шамының көмегімен тіркелді. Мырыш селениді термиялық өңдеуге дейін 1,93, 2,3, 2,56, 2,75 және 2,97 эВ кезінде фотолюминесценция жолақтарын көрсетті. Жақын жолақ шекарасындағы ZnSe көлемдік сәулеленуі 2,84 эВ кезінде күшті сәулелену жолағына сәйкес келді. 3,2 эВ жолақтың шеті арқылы ZnO нанобөлшектерін сіңірумен байланысты. Күйдіруге дейінгі ZnSeO₃ үлгілері шамамен 2,82 эВ электромагниттік спектрдің көк аймағында фотолюминесценцияның бір кең жолағын көрсетеді. 1000 °С температурада термиялық күйдіруден кейін 2,86 эВ толқын ұзындығына ұзағырақ толқын аймағына ауысу байқалады. Термиялық күйдіру кристалдану үшін қолайлы болғандықтан, люминесценттік тиімділіктің жоғарылауына алып келді. Улгілерді 60 минут жоғары температурады күйдіру мырыш селениді мазмұнында температураның әсерінен Se жоғалуына алып келді. Мырыш селениді негізіндегі нанокристалдарды термиялық күйдіру температураның ұлғаюымен фотолюминесценция спектрлерінде FWHM өсуімен және қарқындылықтың төмендеуімен сипатталды.

Түйін сөздер: рамандық талдау, мырыш селениді, мырыш селениті, фотолюминесценция, термиялық өңдеу.

Кіріспе

Соңғы уақытта бір өлшемді наноматериалдар жаңа және жоғары қасиеттеріне және наноэлектроникада құрылыс материалы ретінде әлеуетті қолданылуына байланысты кеңінен зерттелуде [1–4].

Жаңа электронды құрылғыларды құру қажеттілігі компоненттердің көлемін едәуір азайтуға қабілетті жаңа технологиялардың дамуын ынталандырады. Тректі темплэйтті технология – бұл әртүрлі материалдардың, соның ішінде полимерлердің, жартылай өткізгіштердің және диэлектриктердің наноөлшемді кеуектерін жасау үшін қолдануға болатын өте өнеркәсіптік әдіс. Кремний субстратында орналасқан SiO₂ қабатында кеуектер жасау және оларды әртүрлі заттармен және олардың қосылыстарымен селективті толтыру әртүрлі әсерлерге сезімтал құрылымдарды жасайды [5]. Бұл құрылымдар опто- және наноэлектроникада қолданыла алады.

Соңғы жылдары A²B⁶ типті кеңінен қолданылатын мырыш сульфиді ZnS, кадмий сульфиді CdS, кадмий селениді CdSе сияқты материалдармен қатар, наноқұрылымды мырыш селениді (ZnSe) жартылай өткізгіш тікелей кең зоналы байланыс материалы ретінде айтарлықтай назар аударды, өйткені ол бөлме температурасында 2,8-2,99 эВ диапазонының энергиясына және осы құрылымдардың әртүрлі модификациясына байланысты бірегей қасиеттерге ие [6]. Мырыш селениді негізіндегі материалдар өзінің озық оптикалық және электрлік қасиеттеріне және бөлме температурасындағы үздіксіз толқынды лазерлерге, жарық шығаратын диодтарға, көк және жасыл жарық шығаратын құрылғыларға әлеуетті қолданылуына байланысты үлкен зерттеу қызығушылығын тудырды [7-9]. Нәтижесінде физикалық қасиеттерін жақсарту мақсатында Zn негізіндегі бір өлшемді наноқұрылымдарының әртүрлі формалары SiO₂/Si трек темплэйтінде темплэйтті әдіспен сәтті синтезделді. Аталмыш темплэйтті синтез металл және жартылай өткізгіш нанокластерлер мен наноөткізгіштерді алудың ең қарапайым және арзан әдістерінің бірі екенін ескеру маңызды. [3, 10-11].

Оптоэлектроника, наноэлектроника және сенсорлар үшін жаңа перспективалық материалдарды алу тұрғысынан басқа күрделі мырыш негізіндегі оксидтерге негізделген наноматериалдарды, атап айтқанда SiO₂/Si шаблонында алынған ZnSeO₃ нанокристалдарын егжей-тегжейлі зерттеу де сөзсіз қызығушылық тудырады [12].

Мақалада мырыш селениді негізінде синтезделген нанокристалдардың оптикалық қасиеттерін зерттейміз. Жарықтың комбинациялық шашырау спектроскопиясы (Раман спектроскопиясы) материалдардың құрылымын зерттеудің қарапайым және ақпараттық әдісі болып табылады, сонымен қатар комбинациялық шашырауды өлшеуде алынған ZnSe, ZnSeO₃ наноқұрылымдарын қамтитын кең аймақты жартылай өткізгіш материалдардың сапасы туралы ақпарат алу үшін өте қолайлы.

Бұл жұмыстың мақсаты темплэйт әдісімен синтезделген және термиялық күйдіруге дейін және кейін микро-раман спектроскопиясы әдісімен өлшенген ZnSe және ZnSeO₃ нанокристалдарының оптикалық қасиеттерін зерттеу. Біздің нәтижелеріміз наноқұрылымды жартылай өткізгіш материалдарды олардың оптикалық қасиеттері мен фотоэлектрондық құрылғылар саласында қолдану тұрғысынан синтездеу процесін бақылау үшін маңызды деп санаймыз.

Материалдар мен әдістер

SiO₂/Si тректі темплэйтін дайындау

a-SiO₂/Si n - немесе р-типті құрылымы кремний пластинкасын (диск, диаметрі 10 см, 2.1-сурет) (Si-n немесе р-типті) 900 °С температурада ылғалды оттегі атмосферасында («Интеграл» ААҚ, Минск, Беларусь) термиялық тотықтыру арқылы жасалды. Эллипсометрия бойынша оксид қабатының қалыңдығы 600-700 нм болды. Жасырын тректерді жасау үшін а-SiO₂/Si дискілері ДЦ-60 удеткішінде (Астана, Қазақстан) 200 МэВ Хе иондарымен, 10⁷-10⁸ ион/см² флюенске дейін сәулеленді. Сәулеленген SiO2/Si шаблондарын химиялық өңдеу 4% HF + m(Pd) =0,025 г сулы ерітіндісінде, өңдеу температурасы Т = 18 °С, өңдеу уақыты 10 мин. Тректерді өңдеуден бұрын және кейін 15 минут ішінде изопропанолдағы үлгілердің бетін ультрадыбыстық тазарту (6.SB25-12DTS) жүргізілді. Өңдеуден кейін үлгілер ионсыздандырылған суда жуылды (18,2 МОм) [13].

Мырыш селениді мен селенитінің нанокристалдары бөлме температурасында темплейт синтезі әдісімен синтезделіп, зерттелді. [12, 14] еңбектерінде зерттелетін үлгілердің синтез режимдері мен тұндыру әдісі егжей-тегжейлі сипатталған.

Өлшеу жабдықтары

Синтезделген наноқұрылымдардың морфологиясы мен құрылымдық талдауын анықтау үшін JEOL JSM-7500F сканерлеуші электронды микроскоп және D8 ADVANCE ECO рентгендік дифрактометрі қолданылды. Химиялық құрылым, фазалық және полиморфтық құрылым, кристалдылық туралы толық ақпарат алу үшін Раман талдауы жүргізілді.

Синтезден кейін үлгілер вакуумда 800 және 1000 °С температурада термиялық күйдіруден өтті және комбинациялық шашырау және фотолюминесценция спектрлері зерттелді.

Улгілердің оптикалық қасиеттерін зерттеу үшін фотолюминесценция (ФЛ) қолданылды. Қозу ксенон шамынан 300 нм-ге тең энергиямен жүзеге асырылды. ФЛ спектрлері бөлме температурасында 300 нм-ден 800 нм-ге дейін тіркелді.

Раман спектроскопиясының өлшеу жабдығы ретінде Spectrum (NT-MDT) Раман спектрометрі қолданылды. Өлшеу толқын ұзындығы 473 нм болатын қатты күйдегі лазердің көмегімен жүргізілді. 1 см⁻¹ спектрлік ажыратымдылық 1800/500 дифракциялық тормен қамтамасыз етілді. Лазер үлгіге диаметрі 2 микрометр болатын 100х линзаның көмегімен фокусталды. Сигналдың жинақталу уақыты 100–200 секундты құрады.

Нәтижелер және талқылау

Рамандық талдау

1-суреттен көріп отырғанымыздай, шамамен 665, 695 см⁻¹-де орналасқан шыңдар 1 TO, 2TO ZnSe [6] фонондық режимдеріне жатады, шамамен 825 см⁻¹ шыңдары ZnSeO₃ [15] және шамамен 973 см⁻¹-де орналасқан шыңдар ZnO [16] – мен байланысты болуы мүмкін.

1 ТО тұндыру уақытының ұлғаюымен қарқындылықтың жоғарылауына қарай 1 ТО ығысуы байқалады (2 ТО). Тұндыру уақытының одан әрі ұлғаюымен (25 мин) бұл шың байқалмайды (жоғалады).

Тұндыру уақытының одан әрі ұлғаюымен комбинациялық шашырау спектрінде LO компоненттерінің кеңеюі байқалады (1-сур.), бұл нанокристалды фазаның болуын көрсетеді.

Бірлік темплэйт элементіне түсетін жарық ағынының әрбір компонент үшін зерттелетін нысан молекулаларының абсолютті концентрациясына тәуелділігі мына түрде жазылуы мүмкін [17]:

$I = d \cdot n \cdot J$,

J – қоздырғыш сәулеленудің қарқындылығы; *n* – молекулалардың абсолютті концентрациясы; *d* – лазерлік анализатордың спектрлік коэффициенті.

Есептеулер көрсеткендей, 190 см⁻¹ кезінде алынған мәліметтер ZnSeO₃ көлемі [15] деректеріне сәйкес келеді, ал 305 см⁻¹ кезінде [18] көрсетілген ZnO көлеміне сәйкес келеді.

Мырыш селенидінің және оның оксидінің нанокристалдарының өсу механизмін түсіну үшін АВЕРОН пешінде вакуумда 800 және 1000 °С температурада термиялық өңдеу жүргізілді және комбинациялық шашырау спектрлері өлшенді. Күйдіру 800 және 1000 °С температурада жүргізілді. 1-суреттен (а) көрініп тұрғандай, ZnSeO₃ пластиналарының үлгілері 800 °С (1) температурада термиялық күйдіруден кейін 663 см⁻¹ шыңы жылжудың төмендеуіне қарай 649 см⁻¹ ығысады, тиісінше қарқындылығы



1-сурет. ZnSeO3 жарықтың комбинациялық шашырау спектрлері күйдіруге дейін және кейін: а) 800 °С температурада, б) 1000 °С температурада, 473 нм қозу кезінде 1 см⁻¹ ажыратымдылықпен өлшенді

120 қ.б. артады. Бұл алтыбұрышты модификацияланған мырыш селенидінің кристалдарының түзілуіне байланысты болуы мүмкін. Күйдіру температурасының жоғарылауымен алтыбұрышты мырыш селенидіне жататын дифракциялық сызықтар тарылып, кристаллиттердің кеңеюін көрсетеді. 800 °С температурада термиялық күйдіруден кейін (15 мин үлгіде тұндырылған) жолақтардың максимумдарын қоспағанда, қарқындылықтың төмендеуі байқалады. Температураның жоғарылауымен FWHM (толық ені жарты максимумда) 978 см⁻¹-де өткір шыңның пайда болуымен аздап төмендеді. 1-суреттен (б), 1000 °С температурада термиялық күйдіруден кейін біз температураның жоғарылауымен қарқындылықтың төмендеуін байқаймыз, бірақ FWHM және оның қарқындылығының жоғарылауы байқалады, бұл нанобөлшектердің тығыздалуымен байланысты болуы мүмкін (кристалдылық дәрежесінің өсуі). 696 см⁻¹ (ZnSe) шыңы кристалдың аморфты құрылымына байланысты температураның жоғарылауымен 1000°С күйдірілгеннен кейін жоғалады. Раман спектрлеріндегі байқалған ығысулар мен шыңдардың кеңеюін [19] авторлар жақын байланыстардың тербеліс амплитудасының өзгеруінің әсерімен түсіндіреді.

2-суретте бөлме температурасында жазылған синтезделген ZnSe нанобөлшектерінің комбинациялық шашырау спектрі көрсетілген. ~199 және ~247 см⁻¹ кезінде алынған басым комбинациялык жарык шашырау жолақтары сәйкесінше ZnSe нанобөлшектерінің көлденең оптикалық (ТО) және бойлық оптикалық (LO) фонондық режимдеріне жатады. Қоспаларға байланысты режимдердің тербелісі байқалады. [20-21] әдебиеттерден ZnSe монокристалды пленкаларының LO фононының жиілігі 254 см⁻¹, ал монокристалды ZnSe жиілігі бөлме температурасында 255 см⁻¹, ал ZnSe поликристалды нанобөлшектері үшін ТО және LO фонон жиіліктері сәйкесінше 210 және 255 см⁻¹-де байқалды және беттің ұсақ бөлшектердің көлеміне жоғары қатынасы үшін жарықтың комбинациялық шашырауының кең шыңын береді.



2-сурет. ZnSe жарықтың комбинациялық шашырау спектрлері күйдіруге дейін және кейін: а) 800 °С температурада (1 – күйдіруге дейін, 2 – күйдіруден кейін), б) 1000 °С температурада (1 – күйдіруге дейін, 2 – күйдіруден кейін), 473 нм қозу кезінде 1 см⁻¹ ажыратымдылығымен өлшенді

Осы нәтижемен салыстырғанда LO және TO синтезделген ZnSe нанобөлшектерінің фонондық шыңдары төменгі жиілікке қарай ығысады, бұл синтезделген нанобөлшектердің шағын өлшемді және үлкен бетінің әсеріне байланысты болуы мүмкін. Тұндыру уақытының ұлғаюымен максимумның 245 см⁻¹ле тарылуы байкалады. нәтижесінде бұл шын 247 см⁻¹ өткір формасын алады, бұл синтезделген нанобөлшектердің жоғары кристалды екендігін көрсетеді. Сондай-ақ, LO фононының бірінші обертонына сәйкес келетін өте күшті шың бар, ол максимум 498-501 см⁻¹ болатын кең жолақ түрінде көрінеді, бұл өте элсіз ангармонияны көрсетеді [22]. Мырыш селенидінің және оның оксидінің нанокристалдарының өсу механизмін түсіну үшін вакуумда 800 және 1000 °С температурада АВЕРОН пешінде термиялық өңдеу жүргізілді және комбинациялық шашырау спектрлері өлшенді.

Нәтижесінде, 800 °С және 1000 °С температурада термиялық күйдіруден кейін, күйдіру температурасының жоғарылауымен ТО-фонондық және LОфонондық режимдер үшін асимметрияның кеңеюі және тербелмелі потенциалдың ангармониясына жатқызуға болатын жарықтың комбинациялық шашырау сызықтарының пішіндеріндегі қызыл ығысулар байқалады. Демек, температураның жоғарылауымен фонондар саны артады. Фонондардың көбеюі шашыраудың орташа ұзындығын қысқартады, бұл фонондар арасындағы шашырау ықтималдығын арттырады және осылайша тығыздықтың жоғарылауын есептеу арқылы өмір сүру уақытын қысқартады.

800 °С температурада күйдірілген ZnSe комбинациялық шашырау спектрі 253, 329, 437 және 521 см⁻¹ негізгі асимметриялық шыңдарды көрсетеді. 253 және 329 см⁻¹ шыңдары ZnSe бойлық оптикалық фонон режимдеріне сәйкесінше 1LO және 2LO ретінде жіктеледі. Сондай-ақ, 329 см⁻¹ жолағында 380 см⁻¹ жолағында айқын шың бар, ол көлденең-оптикалық (ТО) фонондық режимге жатады. 1000 °С температурада күйдірілген үлгі үшін ZnSe-ге қатысты барлық жолақтар жоғалады және өткізу қабілеттілігін өзгертпестен 434 см⁻¹ және 519 см⁻¹-де тек екі шың көрінеді. Тиісінше, бұл шыңдар ZnO жоғары тербеліс режиміне сәйкес келеді. ZnSe диапазонының ені кристалдылық дәрежесінің жоғарылауына байланысты күйдіру температурасының жоғарылауымен төмендеді. 800 °С күйдіргеннен кейін 436 см⁻¹-де обертондар салыстырмалы түрде жоғары температурада ғана көрінетіндігі атап өтілді (2-сур.). Жоғары температура үлкен q мәндерімен көбірек шашырау процестеріне мүмкіндік беретіндіктен, акустикалық фонондар мен энергия аймағының электрондары арасындағы өзара әрекеттесу маңыздырақ болады [23]. Сондықтан жоғары температурада жарықтың комбинациялық шашырау процесіне көбірек акустикалық фонондар қатысады.

Фотолюминесценция

Мырыш селенидінің температураға байланысты фотолюминесценция спектрлері, әдетте, 350–650 нм толқын ұзындығында орналасқан кең жолақтармен ұсынылады. ZnSe және ZnSeO₃ жазбаларының үлгілеріне арналған фотолюминесценция спектрлері 1000 °С температурада жүргізілген күйдіруге дейін және кейін 3-суретте көрсетілген. Өлшеу СМ2203 спектрофлуориметрінің көмегімен жүргізілді. Фотолюминесценцияны қоздыру толқын ұзындығы 300 нм, 5 нм қадаммен ксенон шамының көмегімен жүзеге асырылды.

3-суреттен көрініп тұрғандай, күйдіруге дейінгі ZnSe үлгілері 1,93, 2,3, 2,56, 2,75 эВ және 2,97 эВ кезінде фотолюминесценция жолақтарын оттегі жолағымен және Zn мырыш бос орнымен шартталған 2,3 эВ максималды қарқындылығымен көрсетеді [24]. Оттегі бос орындарымен байланысты фотолюминесценция жолағы 2,3 эВ (539 нм) спектрінің қысқа толқын ұзындығында максимумға ие, ал байланысаралық оттегі атомдарымен байланысқан жолақ 1,93 эВ (642 нм) толқын ұзындығында максимумға ие. Максимумдардың орналасуы және олардың қарқындылығы қоздырғыш сәулеленудің толқын ұзындығына [25] және материалдың құрылымына [26] байланысты өзгеруі мүмкін. 2,56 эВ (484 нм) төмен сәулелену жолағынан туындаған өзін-өзі белсендіретін люминесценция Zn/Se бос орындарымен және аралық күйлермен байланысты кейбір донорлық-акцепторлық жұптарға байланысты болуы мүмкін [27]. 2,75 эВ жолағы байланысаралық мырышқа сәйкес келеді [28].



3-сурет. ZnSe жазбаларының фотолюминесценция спектрлері-тұндырудан кейін (бөлме температурасында күйдірілгенге дейін). Фотолюминесценцияның қозуы толқын ұзындығы 300 нм болатын сәулелену арқылы жүзеге асырылды

1000 °С температурада вакуумда термиялық күйдіруден кейін (4-сурет) барлық шыңдар (жолақтар) аз толқынды аймаққа ауысады. Төртінші шыңның айтарлықтай төмендеуі. 2,2 эВ (550 нм) кезінде ақауға (АЛ) байланысты сәулелену күшейеді, бұл жоғары температурада селеннің жоғалуы нәтижесінде пайда болатын көптеген ақауларға байланысты. Осылайша, АЛ эмиссиясы негізінен Se жоғалуынан туындаған ақаулардың жоғарылауына байланысты күшейе түсті деген қорытынды жасауға болады. 2,56 эВ-ден 2,84 эВ-ге дейінгі диапазонда сәулелену шыңының көк ығысуы байқалады. Мұны кванттық шектеу әсерімен түсіндіруге болады [29]. Жақын жолақ шекарасындағы ZnSe көлемдік сәулеленуі 2,84 эВ кезінде күшті сәулелену жолағына сәйкес келеді. 3,2 эВ жолақтың шеті арқылы ZnO нанобөлшектерін сіңірумен байланысты [30].



4-сурет. ZnSe пластиналарының фотолюминесценция спектрлері вакуумда 1000 °С температурада – 60 мин термиялық күйдіруден кейін. Фотолюминесценцияның қозуы толқын ұзындығы 300 нм болатын сәулелену арқылы жүзеге асырылды

Температураның жоғарылауымен термиялық күйдіруден кейін FWHM аздап өсті және қарқындылығы төмендеді. FWHM төмен жиілікті фонондардың экситондық шашырауына байланысты артады. Аймақаралық өтулерді қоспағанда, барлық басқа бақыланатын өтулер ZnSe-дегі донорлық-акцепторлық ауысулардан немесе өтулердің жетілмегендігінен туындайды.

Кристалдануға жоғары күйдіру температураларында қол жеткізіледі, бұл люминесценция тиімділігінің жоғарылауына әкеледі. Алайда, шамадан тыс жоғары температураға байланысты кристалдану дәрежесін төмендетуге болады. Жоғары температурада селеннің жоғалуы ZnSe мөлшерінің төмендеуіне әкеледі, бұл жолақтың шеттеріндегі сәулеленудің жарқыл қарқындылығының төмендеуіне әкеледі.

Ұзақ күйдіру уақыты ТО тығыздығын арттыра отырып, кристалдану үшін қолайлы деп саналады. Алайда, ZnSe мазмұны Se жоғалуымен ұзақ уақыт бойы суретте расталған күйдіру кезінде азайды, бұл жарқырау қарқындылығының төмендеуіне және кванттық өлшемнің айқын әсеріне әкелді. Демек, 4суретте көрсетілгендей сәулелену шыңының айқын көк ығысуы байқалады [31].

5-суреттен көріп отырғанымыздай, ZnSeO₃ үлгілері күйдірілгенге дейін электромагниттік спектрдің көк аймағында максимумы шамамен 2,82 эВ болатын фотолюминесценцияның бір ғана кең жолағын көрсетеді. 1000 °С температурада термиялық күйдіруден кейін бұл жолақтың максимумы 2,86 эВ толқын ұзындығына сәл ұзағырақ толқын аймағына ауысады. ZnO WS-да 3,52 эВ максимумы бар ФЛ жоқ экситонды люминесценциямен түсіндіріледі (3,32– 3,27 эВ) [32]. Авторлардың жұмыстарын [33–34] сәйкес 2,8 эВ аймағындағы фотолюминесценция жолағы кристалдық тор байланыысаралық оттегі атомдарының болуынан туындаған ZnO ақауларымен байланысты болуы мүмкін.



5-сурет. ZnSeO3 пластиналарының фотолюминесценция спектрлері-тұндырудан кейін (бөлме температурасында күйдірілгенге дейін). Фотолюминесценцияның қозуы толқын ұзындығы 300 нм болатын сәулелену арқылы жүзеге асырылды



6-сурет. ZnSeO3 пластиналарының фотолюминесценция спектрлері вакуумда 1000 °C температурада – 60 мин күйдірілгеннен кейін. Фотолюминесценцияның қозуы толқын ұзындығы 300 нм болатын сәулелену арқылы жүзеге асырылды

Күйдіруден кейін (6-сурет) ZnO-дегі оттегінің иондалған бос орындарымен байланысты фотолюминесценция жолағының қарқындылығының төмендеуі байқалады. Кристалдық тордың байланысараларында оттегі атомдарының болуына байланысты жолақтың фотолюминесценциясының қарқындылығы өзгеріссіз қалады. 2,2, 2,5 эВ аймағындағы шыңдар мырыштың бос орнына байланысты ZnSe-мен байланысты болуы мүмкін [35].

Қорытынды

Мырыш селениді мен селениті нанокристалдарының оптикалық қасиеттері зерттелді. Кристалдардың өсу механизмін зерттеу үшін 800 және 1000 °С температурада термиялық өңдеу жүргізілді. Термиялық өңдеуден кейін комбинациялық шашырау спектрлері, фотолюминеспенция спектрлері алынды. Рамандық зерттеулер ZnSe үшін 800 °С және 1000 °С температурада термиялық күйдіруден кейін, күйдіру температурасының жоғарылауымен қызыл ығысулар байқалғанын көрсетті. Жоғары температурада жарықтың комбинациялық шашырау процесіне акустикалық фонондар көбірек қатысты. ZnSeO3 нанокристалдарын термиялық күйдіруден кейін комбинациялық шашырау спектрлерінде температура әсерінен қарқындылық төмендеді. ZnSe және ZnSeO₃ үлгілеріне арналған фотолюминесценция спектрлері термиялық күйдіруден кейін FWHM өсуі және қарқындылықтың төмендеуі байқалды. Күйдіру ұзақтығы ФЛ тығыздығын арттыра отырып, кристалдану үшін қолайлы деп саналды.

Алғыс

Жұмыс Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігінің қолдауымен AP13268607 «SiO₂/Si трек темплэйттегі жартылай өткізгіштік наноқұрылымдардың қалыптасу ерекшеліктері» гранттық жобасы аясында орындалды.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР / REFERENCES

- Lohar, G.M., Dhaygude, H.D., Patil, R.A., Ma, Y.R. and Fulari, V.J. Studies of Properties of Fe2+ Doped Zn Senano-Needles for Photoelectrochemical Cell Application // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. -2015. - 26, - P. 8904–8914. https://doi.org/10.1007/s10854-015-3572-4
- Koo S.M., Fujiwara, A., Han J.P., Vogel E.M., Richter C.A. and Bonevich J.E., Shi L. C. High Inversion Current in Silicon Nanowire Field Effect Transistors // Nano Letters. – 2004. –Vol. 4. – P. 2197–2201. https://doi.org/10.1021/nl0486517
- Zhang X.W., Tang Z.J., Hu D., Meng D. and Jia S.W. Nanoscale p-n Junctions Based on p-Type ZnSe Nanowires and Their Optoelectronic Applications // Materials Letters. – 2016. – Vol. 168. – P. 121–124. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.01.044
- Garnett E. and Yang P.D. Light Trapping in Silicon Nanowire Solar Cells // Nano Letters. – 2010. – Vol. 10. – P. 1082–1087. https://doi.org/10.1021/n1100161z
- Reutov V.F., Dmitriev S.N. Ion-track nanotechnology // Ros. Khim. Zh. – 2002. – Vol. 46. – P. 74–80.
- Huiling L., Biben W., Lijun L. Study on Raman spectra of zinc selenide nanopowders synthesized by hydrothermal method // Journal of Alloys and Compounds. – 2010, – V. 506. – P. 327–330. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.06.201
- Jabri S., Amiri G., Sallet V., Souissi A., Meftah A., Galtier P. and Oueslati M. Study of the Optical Properties and Structure of ZnSe/ZnO Thin Films Grown by MOCVD with Varying Thicknesses // Physica B. – 2016. –Vol. 489. – P. 93–98. https://doi.org/10.1016/j.physb.2016.02.025

- Wang C.R., Wang J., Li Q. and Yi G.C. ZnSe-Si Bi-Coaxial Nanowire Heterostructures // Advanced Functional Materials. – 2005. – Vol. 15. – P. 1471–1477. https://doi.org/10.1002/adfm.200400564
- Zhang X.T., Liu Z., Leung Y.P., Li Q. and Hark S.K. Growth and Luminescence of Zinc-Blende-Structured ZnSe Nanowires by Metal-Organic Chemical Vapor Deposition // Applied Physics Letters. – 2003. – Vol. 83. – P. 5533–5535. https://doi.org/10.1063/1.1638633
- Giniyatova S., Dauletbekova A., Baimukhanov, Z., Vlasukova L., Akilbekov A., Usseinov A., Kozlovskiy A., Akylbekova A. Structure, electrical properties and luminescence of ZnO nanocrystals deposited in SiO₂/Si track templates // Radiat. Meas. – 2019. – Vol. 125, P. 52– 56. https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2019.04.001
- Akilbekov A., Akylbekova A., Usseinov, A., Kozlovskyi A., Baymukhanov Z., Giniyatova S., Popov A.I., Dauletbekova A. Ion track template technique for fabrication of ZnSe₂O₅ nanocrystals // Nuclear Instrum. Methods Phys. Res. B. – 2020. – Vol. 476. P. 10–13. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2020.04.039
- Dauletbekova A., Akylbekova A., Sarsekhan G., Usseinov A., Baimukhanov Z., Kozlovskiy A., Vlasukova L. A., Fadey F. Komarov, Popov A. I., Akilbekov A.T. Ion-Track Template Synthesis and Characterization of ZnSeO₃ Nanocrystals // Crystals. – 2022. – Vol. 12. – P. 817. https://doi.org/10.3390/ cryst12060817
- Акылбекова А., Шаяманов Б., Усеинов А., Даулетбекова А., Баймуханов З., Козловский А., Гиниятова Ш., Попов А.И., Байжуманов М..
 Экспериментальные и теоретические исследования нанокристаллов ZnSe₂O₅ // Вестник ЕНУ. – 2020. – № 1(130). С. 34-43. [Akylbekova A., Shayamanov B., Useinov A., Dauletbekova A., Baymukhanov Z., Kozlovskiy A., Giniyatova Sh., Popov A.I., Bayzhumanov M.. Eksperimental'nye i teoreticheskie issledovaniya nanokristallov ZnSe₂O₅ // Vestnik ENU. – 2020. – No. 1(130). P. 34-43. (In Russ.)]
- Akylbekova A.D., Baimukhanov Z.K., Dauletbekova A.K., Creation of ZnSe nanoclusters in a silicon dioxide track template on silicon // EFRE–2022 Congress Proceedings. – P. 1192–1197. https://doi.org/10.56761/EFRE2022.R3-P-908801
- Igor V. Pekov, Natalia V. Zubkova , Vasiliy O. Yapaskurt, Sergey N. Britvin , Nikita V. Chukanov, Inna S. Lykova, Evgeny G. Sidorov and Dmitry Y. Pushcharovsky. Zincomenite, ZnSeO₃, a new mineral from the Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. Eur. // J. Mineral. – 2016. – Vol. 28(5). – P. 997–1004. https://doi.org/10.1127/ejm/2016/0028-2564
- 16. Zinc Oxide Raman Spectrum // ZnO raman spectrum | Raman for life (ramanlife.com) 15.09.2023
- 17. Бажанов Ю.В., Власов В.И., Вовк С.М., Кондратов С.В., Мартыненко Б.Г., Позняк В.Н., Ракович Н.С., Третьяков А.В. Количественный анализ газовых сред методом спектроскопии комбинационного рассеяния света // Аналитика и контроль. – 1998. – № 3-4. – С. 65–74. [Bazhanov Yu.V., Vlasov V.I., Vovk S.M., Kondratov S.V., Martynenko B.G., Poznyak V.N., Rakovich N.S., Tret'yakov A.V. Kolichestvennyy analiz gazovykh sred metodom spektroskopii kombinatsionnogo rasseyaniya sveta. // Analitika i kontrol'. – 1998. – No. 3-4. – P. 65–74. [In Russ.)]

- Zuo J., Xu C., Zhang L., Xu B., Wu R. Lattice variation and Raman spectroscopy in hierarchical heterostructures of zinc antimonate nanoislands on ZnO nanobelts // J. Raman Spectrosc. – 2001. – Vol. 32. – P. 979–985. https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/2/025704
- Sarigiannis D., Pack J.D., Kioseoglou G., Petrou A., Mountziaris T.J. Characterization of vapor-phase-grown ZnSe nanoparticles // Appl. Phys. Lett. – 2002. – Vol. 80. – P. 4024–4026/ https://doi.org/10.1063/1.1481769
- Schreder B., Materny A., Kiefer W., Bacher G., Forchel A., Landwehr G. Resonance Raman spectroscopy on strain relaxed CdZnSe/ZnSe quantum wires // J. Raman Spectrosc. – 2000. – Vol. 31. – P. 959–963. https://doi.org/10.1002/1097-4555(200011)31:11<959::AID-JRS613>3.0.CO;2-I
- Lermann G., Bischof T., Materny A., Kiefer W., Kummell T., Bacher G., Forchell A., Landwehr G. Resonant micro-Raman investigations of the ZnSe–LO splitting in II–VI semiconductor quantum wires // J. Appl. Phys. – 1997. – Vol. 81. – P. 1446–1450. https://doi.org/10.1063/1.364181
- 22. Mountziaris T.J., Pack J.D., Stoltz S., Yu W.Y., Petrou A., Mattocks P.G., Metalorganic vapor phase epitaxy and characterization of Zn_{12x}Fe_xSe films // Appl. Phys. Lett. – 1996. – Vol. 68. – P. 2270. https://doi.org/10.1063/1.115881
- 23. Gong Ke, David F. Kelley, and Anne Myers Kelley, Resonance Raman Spectroscopy and Electron–Phonon Coupling in Zinc Selenide Quantum Dots // J. Phys. Chem. C. – 2016, – Vol.120. – P. 29533–29539. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b12202
- 24. Su Z., Sha J., Pan G., Liu J., Yang D., Dickinson C. and Zhou W. Temperature-Dependent Raman Scattering of Silicon Nanowires // The Journal of Physical Chemistry B. – 2006. – Vol. 110. – P. 1229-1234. https://doi.org/10.1021/jp0558690
- 25. Аминов У.А., Галаев А.А., Георгобиани А.Н., Эльтазаров Б.Т. Фотолюминесценция селенида цинка, ионно-имплантированного кислородом // Краткие сообщения по физике ФИАН. – 1996 г. – С. 11–12. [Aminov U.A., Galaev A.A., Georgobiani A.N., El'tazarov B.T. Fotolyuminestsentsiya selenida tsinka, ionnoimplantirovannogo kislorodom // Kratkie soobshcheniya po fizike FIAN. – 1996 g. – Р. 11–12. (In Russ.)]
- 26. Zhang W.C., Wu X.L., Chen H.T., Zhu J., Huang G.S. Excitation wavelength dependence of the visible photoluminescence from amorphous ZnO granular films // J. Appl. Phys. 2008. Vol. 103. P. 3718. https://doi.org/10.1063/1.2924421

- Чубенко Е.Б., Бондаренко В.П., Balucani М. Видимая фотолюминесценция пленок ZnO, сформированных электрохимическим методом на кремниевых подложках // Письма в ЖТФ. – 2009. – Том 35. – Вып. 24. – С. 74–80. [Chubenko E.B., Bondarenko V.P., Balucani M. Vidimaya fotolyuminestsentsiya plenok ZnO, sformirovannykh elektrokhimicheskim metodom na kremnievykh podlozhkakh // Pis'ma v ZhTF. – 2009. – Vol. 35. – Issue 24. –P. 74–80. (In Russ.)]
- Kazmersky, L. L., ed. Polycrystalline and Amorphous Thin Films and Devices. – 1980. C. 135–152. New York: Academic Press.
- Yamaguchi M., Yamamoto A., Kondo M. Photoluminescence of ZnSe single crystals diffused with a group-III element // J. Appl. Phys. – 1977. – Vol. 48. – P. 5237. https://doi.org/10.1063/1.323554
- 30. Kai Ou, Shenwei Wang, Miaoling Huang, Yanwei Zhang, Yu Wang, Xiaoxia Duan, Lixin Yi. Influence of thickness and annealing on photoluminescence of nanostructured ZnSe/ZnS multilayer thin films prepared by electron beam evaporation // Journal of Luminescence. – 2019/ – Vol. 199. – P. 34–38.
- https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.03.014
 31. Yadav K., Dwivedi Y., Jaggi N. Effect of annealing temperature on the structural and optical properties of ZnSe nanoparticles // J. Mater Sci: Mater Electron. 2015. Vol. 26. P. 2198–2204. https://doi.org/10.1007/s10854-015-2668-1
- Kumano H., Ashrafi A.A., Ueta A. et al. Luminescence properties of ZnO films grown on GaAs substrates by molecular-beam epitaxy excited by electron–cyclotron resonance oxygen plasma // J. Crystal Growth. – 2000. – Vol. 214–215. No. 1–2. – P. 280–283. https://doi.org/10.1016/S0022-0248(00)00091-9
- Gao F., Naik S.P., Sasaki Y., Okubo T. Preparation and optical property of nanosized ZnO electrochemically deposited in mesoporous silica films // Thin Solid Films. – 2006. – Vol. 495. – P. 68. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.08.303
- 34. Chen H.G., Shi J.L., Chen H.R., Yan J.N., Li Y.S., Hua Z.L., Yang Y., Yan D.S. The preparation and photoluminescence properties of ZnO-MCM-41 // Opt. Mater. – 2004. – V. 25. – P. 79. https://doi.org/10.1016/S0925-3467(03)00229-5
- 35. Degoda V.Ya., Sofienko A.O. Specific Features of the Luminescence and Conductivity of Zinc Selenide on Exposure to X-Ray and Optical Excitation // Semiconductors. – 2010. – Vol. 44. No. 5. – P. 568–574. https://doi.org/10.1134/S1063782610050040

РАМАНОВСКИЙ АНАЛИЗ НАНОКРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ СЕЛЕНИДА ЦИНКА

<u>А. Д. Акылбекова</u>^{*}, Г. Г. Сарсехан, А. К. Даулетбекова, З. К. Баймуханов, А. Б. Усеинов

НАО «Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева», Астана, Казахстан

* E-mail для контактов: aiman88_88@mail.ru

В данной работе представлены результаты, которые были синтезированы нанокристаллами на основе селенида цинка методом термического синтеза и исследованы с помощью микро-рамановской спектроскопии до и после термического отжига при 800 °C и 1000 °C. Термическая обработка синтезированных образцов проводилась в электровакуумной печи АВЕРОН, продолжительностью 60 минут. Исследованы оптические свойства образцов – фотолюминесценция (ФЛ) и спектры комбинационного рассеяния (КРС). Измерения спектров фотолюминесцен-

ции проводились при комнатной температуре с помощью спектрофлуориметра СМ2203. Спектры комбинационного рассеяния измерялись Рамановским спектрометром (NT-MDT). В спектрометре использовался твердотельный лазер с длиной волны 473 нм. Спектры комбинационного рассеяния нанокристаллов селенита цинка (ZnSeO₃) до отжига показали режимы 665, 695, 825 и 973 см⁻¹. После термического отжига наблюдалось смещение пиков в сторону понижения. Кроме того, Рамановские спектры показали LO-сдвиги с продолжительностью времени осаждения. Спектры комбинационного рассеяния селенида цинка при комнатной температуре показали основные пики в 199, 247, 498 и 501 см⁻¹. При термической обработке ZnSe при 800 °C и 1000 °C наблюдалось расширение асимметрии для горизонтально-оптических (TO)-фононных и продольных оптических (LO)-фононных режимов с повышением температуры отжига и красными смещениями в формах линий комбинационного рассеяния света. Спектры фотолюминесценции селенида цинка в зависимости от температуры были представлены широкими полосами, расположенными на длинах волн 350-650 нм. Спектры ФЛ регистрировались при комнатной температуре от 300 до 800 нм с шагом 5 нм с помощью ксеноновой лампы. Селенид цинка перед термической обработкой показал полосы фотолюминесценции при 1,93, 2,3, 2,56, 2,75 и 2,97 эВ. Объемное излучение ZnSe на границе ближайшей полосы соответствовало полосе сильного излучения при 2,84 эВ. 3,2 эВ связан с поглощением наночастиц ZnO через край полосы. Образцы ZnSeO₃ до отжига показывают одну широкую полосу фотолюминесценции в синей области электромагнитного спектра около 2,82 эВ. После термического отжига при 1000 °С наблюдается переход на более длинную волновую область с длиной волны 2,86 эВ. Поскольку термическое отжиг подходит для кристаллизации, он привел к повышению люминесцентной эффективности. 60 минут высокотемпературного обжига образцов привели к потере Se из-за воздействия температуры на содержание селенида цинка. Термическое сжигание нанокристаллов на основе селенида цинка характеризовалось увеличением FWHM и снижением интенсивности в спектрах фотолюминесценции с увеличением температуры.

Ключевые слова: трековые технологии, трековый темплэйт SiO₂/Si, рамановский анализ, оксидные полупроводники, термообработка.

RAMAN ANALYSIS OF NANOCRYSTALS BASED ON ZINC SELENIDE

A. D. Akylbekova^{*}, G. G. Sarsekhan, A. K. Dauletbekova, Z. K. Baimukhanov, A. B. Usseinov

L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan

* E-mail for contacts: aiman88_88@mail.ru

This paper presents the results that were synthesized by nanocrystals based on zinc selenide by thermal synthesis and studied using micro-Raman spectroscopy before and after thermal annealing at 800 °C and 1000 °C. The heat treatment of the synthesized samples was carried out in the AVERON electric vacuum furnace, lasting 60 minutes. The optical properties of the samples - photoluminescence (PL) and raman spectra - have been studied. Photoluminescence spectra were measured at room temperature using a CM2203 spectrofluorimeter. Raman spectra were measured using a Raman spectrometer (NT-MDT). The spectrometer used a solid-state laser with a wavelength of 473 nm. Raman spectra of zinc selenite (ZnSeO₃) nanocrystals before annealing showed modes 665, 695, 825 and 973 cm⁻¹. After thermal annealing, a downward shift of peaks was observed. In addition, the Raman spectra showed LO shifts with the duration of the deposition time. The Raman spectra of zinc selenide at room temperature showed the main peaks at 199, 247, 498 and 501 cm⁻¹. During heat treatment of ZnSe at 800 °C and 1000 °C, an expansion of asymmetry was observed for horizontal optical (TO)-phonon and longitudinal optical (LO)-phonon modes with an increase in annealing temperature and redshifts in the shapes of Raman lines. The photoluminescence spectra of zinc selenide, depending on temperature, were represented by wide bands located at wavelengths of 350-650 nm. The PL spectra were recorded at room temperature from 300 to 800 nm in 5 nm increments using a xenon lamp. Zinc selenide before heat treatment showed photoluminescence bands at 1.93, 2.3, 2.56, 2.75 and 2.97 eV. The volume radiation of ZnSe at the boundary of the nearest band corresponded to the band of strong radiation at 2.84 eV. 3.2 eV is associated with the absorption of ZnO nanoparticles through the edge of the band. ZnSeO₃ samples before annealing show one wide band of photoluminescence in the blue region of the electromagnetic spectrum about 2.82 eV. After thermal annealing at 1000 °C, a transition to a longer wave region with a wavelength of 2.86 eV is observed. Since thermal annealing is suitable for crystallization, it has led to an increase in luminescent efficiency. 60 minutes of high-temperature firing of the samples resulted in a loss of Se due to the effect of temperature on the zinc selenide content. Thermal combustion of zinc selenide-based nanocrystals was characterized by an increase in FWHM and a decrease in intensity in the photoluminescence spectra with increasing temperature.

Keywords: track technologies, SiO₂/Si track templating, Raman analysis, oxide semiconductors, thermal annealing.