https://doi.org/10.52676/1729-7885-2024-2-18-26
УДК 538.958

ТЕМПЛЕЙТТІ СИНТЕЗ ӘДІСІ АРҚЫЛЫ АЛЫНҒАН ЖАҢА НАНОҚҰРЫЛЫМДЫ МАТЕРИАЛ

А. Д. Акылбекова[1*], Г. Ғ. Сарсехан[1], А. Б. Базарбек[1], Г. М. Аралбаева[1], Д. А. Джунисбекова[1], Б. Б. Майбазарова[2], А. А. Кисабекова[3]

[1] Л.Н. Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан
[2] Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан
[3] Жаратылыстану жоғары мектебі, Ә. Марғұлан атындағы Павлодар педагогикалық университеті, Павлодар, Қазақстан

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

Мақалада a-SiO_2/Si-n трек матрицасында ең қарапайым әдіс болып табылатын химиялық тұндыру әдісімен алынған мырыш диселенатының нанокристалдарын эксперименттік зерттеу нәтижелері келтірілген. SiO_2/Si трек үлгісі ДЦ-60 циклотронында (Астана, Қазақстан) 200 МэВ ($\Phi = 10^8$ ион/см^2) энергиясы бар Хе иондарымен сәулелену арқылы, содан кейін сулы ерітіндіде фтор қышқылымен (HF) химиялық өңдеу арқылы алынды. Химиялық өңдеуден бұрын изопропанолмен үлгі бетін 15 минут бойы ультрадыбыстық тазарту (6.SB25-12DTS) жүргізілді. Өңдеуден кейін үлгілер ионсыздандырылған сумен жуылды (18,2 МОм). Тректі темплейтіне химиялық тұндыру бөлме температурасында 60 минут бойы жүргізілді. Электролит ретінде мырыш хлориді және селен диоксидінен тұратын ерітінді қолданылды ($ZnCl_2$ – 3,4 г/л, SeO_2 – 0.2 г/л). Тұндырудан кейінгі үлгілердің беті Hitachi S-4800 сканерлейтін электронды микроскоппен (СЭМ) зерттелді. Морфологиялық талдау нанокеуектердің толу дәрежесінің температураға байланысты өзгеретіндігін көрсетті. Рентгендік құрылымдық талдау (РҚТ) D8 ADVANCE ECO рентгендік дифрактометрінің көмегімен жүргізілді. Рентгендік құрылымдық талдау деректеріне сәйкес, a-SiO_2/Si-n трек матрицасындағы мырыштың химиялық тұндырылуы орторомбты кристалды құрылымы бар $ZnSe_2O_5$ нанокристалдарының пайда болуына әкелді. Кристалдық тордың эксперименттік параметрлері, кристалл тығыздығы, тиімді заряд және химиялық байланыстың популяциясы атомдық орбитальдардың сызықтық комбинацияларының жуықтауында орындалған кванттық химиялық есептеулердің нәтижелерімен және басқа әдеби деректермен жақсы үйлеседі. Эмпирикалық емес есептеулер $ZnSe_2O_5$-тің Г-нүктесінде тікелей диапазоны бар екенін көрсетті, ал атомдардың есептелген тиімді зарядтары аралас иондық коваленттік байланыс түзетін химиялық байланыстарға айтарлықтай коваленттік үлесті көрсетеді. Фотолюминесценция (ФЛ) толқын ұзындығы 300 нм жарықпен қоздырылып, бөлме температурасында өлшенді. ФЛ спектрлері мырыш оксиді мен мырыш селенидінің люминесценция симбиозы ретінде қарастырылды. Химиялық тұндырылған үлгілердің ФЛ спектрі бөлме температурасында 2,6-дан 3,2 эВ-ге дейінгі толқын ұзындығы аралығындағы кең жолақтан тұрады.

Түйінді сөздер: *темплейтті синтезі, химиялық тұндыру, мырыш диселенаты, трек шаблондары, фотолюминесценция.*

КІРІСПЕ

Иондық тректі технологиялары қазіргі уақытта жаңа макро және наноматериалдарды алудың қуатты тәсілі болып табылады. Иондық тректер мен онымен байланысты бояу орталықтары әртүрлі материалдардың көптігінде байқалып егжей-тегжейлі зерттелді [1–4]. Бұл технологияның ең жарқын және әсерлі қолданылуы ядролық мембраналар деп аталатын полимерлі тректі мембраналарын жасаумен байланысты [5–6]. Қазіргі уақытта ядролық мембраналарға сұраныс пен қажеттілік жоғары және қарқынды өсуде. Ядролық мембраналар полимерлі пленканы ауыр иондармен сәулелендіру, содан кейін оны физика-химиялық өңдеу арқылы алынады.

Нәтижесінде бастапқы пленка цилиндр тәрізді кеуектері бар микрофильтрациялық мембранаға айналады. Мұндай жүйелер физика, медицина және биологияда кеңінен қолданылады [7]. Атап айтқанда, 0,5–1 мкм кеуекті ядролық мембраналар физика-химиялық зерттеулерде, сондай-ақ биологиялық және медициналық эксперименттерде аналитикалық мақсаттарда кеңінен қолданылады, ал диаметрі 0,1–0,2 мкм кеуекті мембраналар жартылай өткізгіш құрылғылардың электроникасында технологиялық материалдарды жұқа тазарту сүзгілерін жасау үшін қолданылады. Екінші жағынан, ең кіші кеуекті құрылымдар (<0,1 мкм) газдарды өңдеу техникасында және микробиология өнеркәсібінде қолданылады [5–7].

Соңғы жылдары темплейтті синтез әдісін қолдана отырып, ядролық мембраналар әртүрлі наноматериалдарды, соның ішінде Ni, Pt, Cu, Ag және Au нанотүтікшелерін [8], сондай-ақ Ag, Cu, Pt [9], Ni, Ag, Au, Zn және Cu нанобөлшектерін [10–14] өндіру үшін сәтті қолданылды. Полимерлі материалдардан басқа, a-SiO_2/Si құрылымдары иондық тректі темплейті ретінде жиі пайдаланылды. Содан кейін шаблон ретінде a-SiO_2/Si қолдана отырып, Au металл нанокластерлері [15], Ni және Cu нанобөлшектері [16], мырыш оксидінің нанокристалдары [17, 18] немесе CdTe нанокристалдары [19] сияқты келесі құрылымдар сәтті

алынды, сол себепті темплейтті синтез әдісі кремний технологиясына интеграциялануы және микро-, опто- және наноэлектроника үшін қолданылуы үшін A^3B^5 және A^2B^6 қосылыстарына негізделген жартылай өткізгіш материалдарды жобалау және жобалау үшін әлі де перспективалы және табысты болып табылады [6–7].

1-кестеде a-SiO_2/Si тректі темплейтінде наноқұрылымдарды құру үшін қолданылатын материалдар мен әдістер туралы ақпарат берілген.

1- кесте. a-SiO_2/Si тректі темплэйтті синтезі арқылы алынған оксидті наноқұрылымдар

Наноқұрылымдардың типтері	Әдісі	Әдебиет
Сфалерит, вюрцит, тас тұзы құрылымдары бар ZnO нанокристалдары	электрохимиялық тұндыру	20
CdO нанокристалдары	химиялық тұндыру	21
$ZnSeO_3$ нанокристалдары	электро- және химиялық тұндыру	22
CuO нанокристалдары	электрохимиялық тұндыру	23
SnO_2 нанокристалдары	электро- және химиялық тұндыру	24

Бұл жұмыста a-SiO_2/n-Si тректі темплейтіне химиялық тұндыру (ХТ) әдісін қолдана отырып, мырыш диселенидінің ($ZnSe_2O_5$) нанокристалдары түзілді. Синтезделген $ZnSe_2O_5$ нанокристалдары ZnO және ZnSe-ге ұқсас қасиеттерге ғана емес, сонымен қатар өзінің ерекше сипаттамаларына ие болады деп күтуге болады. Сондықтан да алынған нәтижелер $ZnSe_2O_5$ нанокристалдарын қазіргі уақытта сенсорларда, оптоэлектрондарда және наноэлектрондық жүйелерде әртүрлі белсенді элементтер ретінде пайдалану мүмкіндігін зерттеуге қызығушылық тудырады деп күтуге болады.

Біздің жұмысымыздың негізгі мақсаты химиялық тұндыру арқылы алынған $ZnSe_2O_5$ нанокристалдарының құрылымы мен негізгі физикалық қасиеттерін зерттеу. Нәтижелерді растау үшін заманауи кванттық-химиялық әдістерді қолдана отырып, әртүрлі физика-химиялық қасиеттер мен атом құрылымын компьютерлік модельдеу жүргізілді.

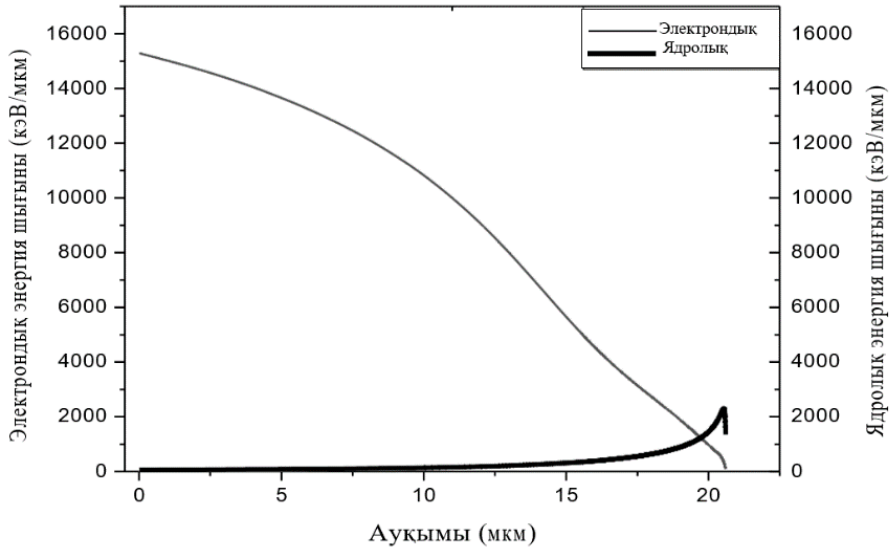
МАТЕРИАЛДАР МЕН ӘДІСТЕР

SiO_2/Si-де нанокеуекті оксид қабатын құру үшін ДЦ-60 үдеткішінде жылдам ауыр иондармен сәулелену қолданылады, содан кейін тректі химиялық ою, алынған нанокеуектерді сынау жоғары ажыратымдылықтағы сканерлеуші электронды микроскопия арқылы жүзеге асырылды. Нанокеуектерді толтыру үшін химиялық тұндыру қолданылды.

Латентті тректерді жасау үшін a-SiO_2/Si дискілері ДЦ-60 үдеткішінде (Астана, Қазақстан) 200 МэВ Xe иондарымен, 10^7–10^8 ион/см^2 флюенске дейін сәулеленді. Таңдалған флюенс интервалында тректердің қабаттасуы байқалмайды, бұл тректердің бетіне біркелкі таралуына және радиациялық ақаулардың төмен фонына мүмкіндік береді.

1-суретте SRIM коды арқылы S_e электронды энергия шығыны, S_n ядролық энергия шығыны және 200 МэВ ксенон ионының a-SiO_2/Si-де жүру ұзындығы есептеулері берілген.

SRIM кодына сәйкес, SiO_2 қабатындағы Xe иондарының электронды энергия шығыны ядролық энергия шығынынан шамамен 2 ретке жоғары. SiO_2 қабатындағы электронды энергия шығынының мөлшері іс жүзінде тұрақты және ≈15.2 кэВ нм$^{-1}$ құрайды. Бұл SiO_2 матрицасында жасырын тректі қалыптастыру үшін шекті мәннен (4 кэВ нм$^{-1}$) әлдеқайда жоғары [26]. Егер энергияның иондану шығыны 4 кэВ нм$^{-1}$-ден асса, жасырын тректер бірдей пішінді және тар өлшемді кеуектер түзеді, ал тректерді тиімділігі шамамен 100% жетеді.



1-сурет. SRIM кодымен есептелген SiO_2/Si құрылымындағы 200 МэВ энергиясы бар Xe иоңы үшін электронды және ядролық энергия шығыны [25]

Сәулеленген a-SiO_2/Si-n үлгілерін химиялық өңдеу 18 °С температурада палладий (m(Pd) = 0,025 г) қоспасы бар 4% HF сулы ерітіндісінде жүргізілді. Иондық трекterді өңдеуге дейін және кейін изопропанолдағы үлгі бетін 15 минут бойы ультрадыбыстық тазарту (6.SB25-12DTS) жүргізілді. Өңдеуден кейін үлгілер ионсыздандырылған сумен жуылды (18,2 МОм).

$ZnSe_2O_5$ нанокристалдарын химиялық тұндыру үшін электролит қолданылды: $ZnCl_2$ – 3,4 г/л, SeO_2 – 0.2 г/л, тұндыру уақыты-60 мин. Мырыш хлориді мен селен диоксиді 100 мл тазартылған сумен біріктіру арқылы ерітілді. pH ерітіндісі тұз қышқылын (pH = 3) қосу арқылы реттелді. Алынған ерітінді магниттік араластырғышта 15 минут ішінде қарқынды араластырылды. Тұндыру бөлме температурасында (25 °С) және жоғары температурада (70 °С) 60 минут бойы жүргізілді. Тұндырудан кейін үлгілер бөлме температурасында 10 минут ауада кептірілді.

Тұндырудан кейін алынған үлгілердің морфологиясы мен көлденең қималары Hitachi S-4800 сканерлейтін электронды микроскоппен зерттелді. Құрылымдық қасиеттері D8 ADVANCE ECO рентгендік дифрактометрінің көмегімен жүргізілді. CRYSTAL бағдарламасы арқылы атом құрылымын анықтау үшін компьютерлік модельдеу жүргізілді.

НӘТИЖЕЛЕР МЕН ТАЛҚЫЛАУ

СЭМ талдауы зерттеу үлгілерінің нанокеуектерін толтыру дәрежесі 25 °С және 70 °С кезінде 94% және 55% екенін көрсетті. Нанокеуектерді толтыру субстраттың температурасы мен өткізгіштік түріне байланысты екендігі анықталды. Нанокеуетердің диаметрі 305 нм-ден 321 нм-ге дейін алынды.

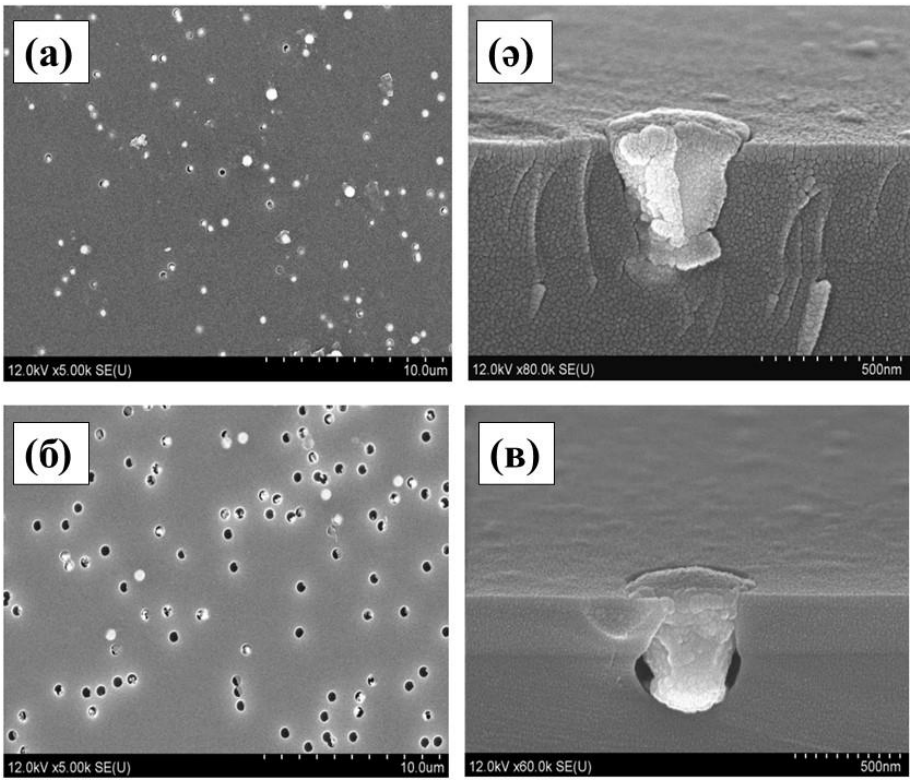
Үлгілерді рентгендік құрылымдық зерттеу орторомбты кристалдық құрылымы бар $ZnSe_2O_5$ монофазалық нанокристалдарының және *Pbcn* (60) кеңістіктік тобының құрылуын анықтады (3-сурет, 2-кесте).

Рентгенограммалар 2θ = 40,267 және 2θ = 40,417 дифракциялық шыңдарын көрсетеді, бұл шыңдар кристаллографиялық бағытқа сәйкес келеді (231).

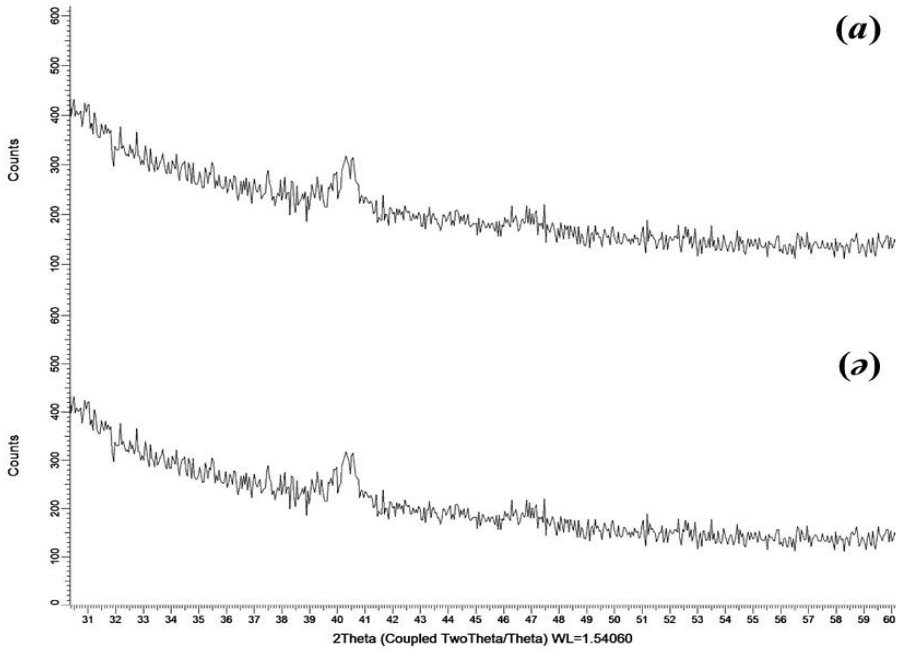
2-кестеде тұндырылған үлгілердің рентгендік талдаудан кейінгі деректер, *a* және *c* параметрлері және Шеррер теңдеуі бойынша [27]:

$$\tau = \frac{k\lambda}{\beta cos\theta}$$

кристаллиттердің орташа өлшемдерін есептеу нәтижелері көрсетілген. Максимумның жартысындағы ені (FWHM) 0,689 және 0,411, ал кристалдылық дәрежесі сызықтардың асимметриясының ені мен формасын (61 және 46%) бағалау арқылы псевдо-Войгт функциясын қолдану арқылы анықталады.



2 – сурет. ХТ-дан кейінгі екі үлгінің беті мен көлденең қималарының СЭМ суреттері (а, ә – 25 °С кезінде; б, в – 70 °С кезінде).



3-сурет. ХТ кейін зерттелетін үлгілердің рентгендік дифрактограммалары: а – 25 °С температурада; ә – 70 °С температурада

2-кесте. $ZnSe_2O_5$ нанокристалдарының ХТ-дан кейінгі параметрлері

(hkl)	2θ°	d, Å	L, nm	Ұяшық параметрі, Å	Кристаллдық дәрежесі, %	FWHM	Фаза мазмұны, %
231	40,267	2,23791	13,64	a=6,72621 b=10,32387 c=6,01448	61	0,689	100
231	40,417	2,22993	22,86	a=6,77804 b=10,42815 c=6,03697	46	0,411	100

Химиялық тұндырудан кейін рентгендік құрылымдық талдауда орторомбты элементар ұяшықтың параметрлері $ZnSe_2O_5$ монокристалдар үшін алынған мәліметтермен сәйкес келетінін көрсетті [28].

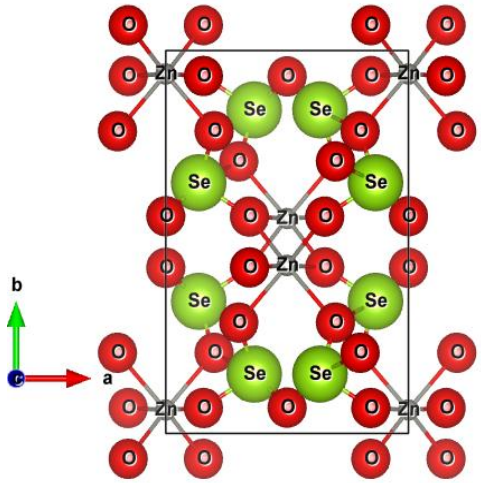
Компьютерлік модельдеу

$ZnSe_2O_5$ нанокұрылымдарының алынған эксперименттік қасиеттерін растау үшін біз тығыздық функционалы теориясының LDA-PZ айырбастау-корреляциялық функционалын пайдалана отырып, атомдық орбитальдардың (ЛКАО) сызықтық комбинацияларының жуықтауында эмпирикалық емес есептеулер жасадық [18–19]. Есептеулер CRYSTAL [20] бағдарламасында орындалды. Бұл бағдарлама хартри-Фок әдісін, тығыздықтың функционалдық теориясының (DFT) әдістерін және периодты (3D, 2D, 1D) жүйелер үшін жергілікті Гаусс функцияларының негізімен (жиынтығымен) біріктірілген әртүрлі гибридті жуықтауларды қолдана отырып, кристалдық жүйелердің электрондық құрылымын есептейді. Бағдарлама өзін жартылай өткізгіш және диэлектрлік материалдардың кең ауқымының әртүрлі қасиеттерін сипаттайтын сенімді құрал ретінде көрсетті. $ZnSe_2O_5$ кристалына кіретін әр түрлі атомдардың атомдық орбитальдарын сипаттау үшін Гаусс типті функциялардың келесі базистік жиынтығы таңдалды: мырыш (Zn) атомы және оттегі (O) үшін джафе (Jaffe) негізі [21], ал селен (Se) атомы үшін Таулер негізі (Towler) [22]. Кулондық және айырбастау интегралдары үшін өзін-өзі сәйкестендіру (SCF) есептеулерінде келесі дәлдік шектері таңдалды 10^{-7}, 10^{-7}, 10^{-7}, 10^{-7}, 10^{-14}. Атомдардың тиімді зарядтары мен байланыстардың популяциясы Малликен талдауы арқылы есептелді [23].

Ең алдымен, $ZnSe_2O_5$ идеалды кристалдық құрылымының толық энергиясының жаһандық минимумын табу үшін Пауэлл (Powell) әдісін қолдана отырып, тор параметрлерінің эксперименттік мәндерінде Zn, Se, O атомдарының *sp* және *d* қабықшаларының сыртқы орбитальдарының экспоненттік мәндері оңтайландырылды [24]. Базисті оңтайландыру кристалдың толық энергиясын едәуір ұтуға (3,26 эВ-ға төмендетуге) және тыйым салынған аймақтың мәнін 2,36 эВ-ден 2,8 эВ-ге дейін түзетуге әкеледі. Сыртқы орбитальдардың көрсеткіштерін оңтайландыру нәтижелері 3-кестеде келтірілген.

3-кесте. Таза $ZnSe_2O_5$-те PBE0 функционалдығы үшін BS оңтайландырылғанға дейін және кейін Гаусс типті орбитальдар дәрежесінің көрсеткіштері (Bohr-2)

Орбиталь типі	Дейін	Кейін
Zn		
sp	0,62679	0,633193
sp	0,5033	0,145549
d	0,51592	0,491497
Se		
sp	0,9459	1,021851
sp	0,1642	0,144029
O		
sp	0,536420	0,426216
sp	0,23973	0,154619



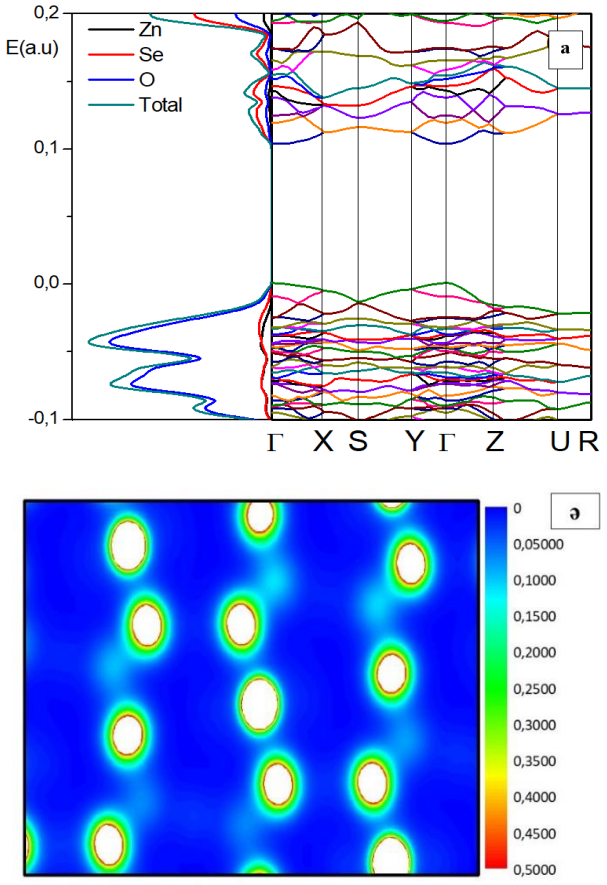
4-сурет. $ZnSe_2O_5$ бірлік ұяшығының атомдық құрылымы (32 атом)

Кристалдың әртүрлі қасиеттерін (физикалық, механикалық және т.б.) табу үшін 32 атомнан тұратын қарапайым $ZnSe_2O_5$ ұяшығының периодтық моделі қолданылды (4-сурет) [28, 35]. Есептелген тор параметрлері (a, b, c), кристалл тығыздығы (ρv), атомдардағы тиімді зарядтар (q_{eff}) 4-кестеде келтірілген.

4-кесте. $ZnSe_2O_5$ негізгі қасиеттері

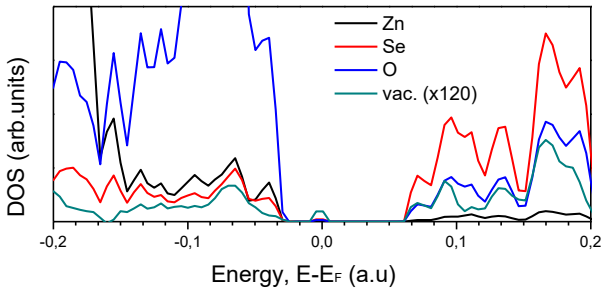
Параметрлер	Экспер. нәт.	Есептеулер	Экспер. нәт.
a, Å	6,752125 Å	6,86	6,797 ± 0,002 Å
b, Å	10,37601 Å	10,14	10,412 ± 0,003 Å
c, Å	6,025725 Å	5,77	6,068 ± 0,002 Å
Кеңістіктік топ	*Pbcn*	*Pbcn*	*Pbcn*
ρ_V (г/см^3)	4,69	4,971	4,69
q_{eff} (Zn/Se/O)	–	+1,23 / +1,41 / -0,833	–

5-суретте кристалдың кеңістіктік құрылымы электронды күйдің тығыздығымен бірге көрсетілген, одан тыйым салынған аймақ 0,102 a.u. (1 a.u.=27,21 эВ) немесе 2,8 эВ екенін көруге болады, бұл жұмыстағы басқа есептелген 3,04 эВ жолақ мәнімен жақсы сәйкес келеді [35]. Кристалл Г-нүктесіндегі ең төменгі мәнді түзузоналы.

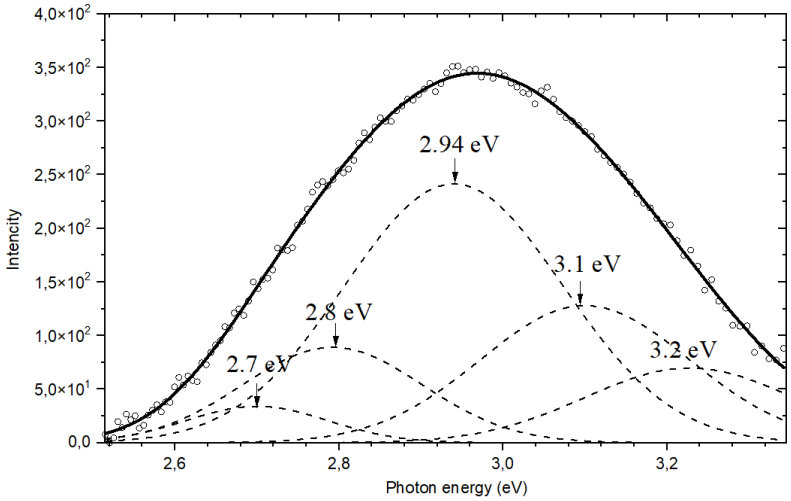


5-сурет. Таза $ZnSe_2O_5$ электронды күйінің болжамды тығыздығымен бірге кристалдың аймақтық құрылымы: а – күй тығыздығы (PDOS) және аймақтық құрылымы; ə – заряд тығыздығының картасы

6-суретте оттегі бос орны бар $ZnSe_2O_5$ кристалының күй тығыздығының ұқсас есебі келтірілген. Есептеу 128 атомнан тұратын кеңейтілген ұяшықта жүргізілді. Идеал кристалдан айырмашылығы, вакансия енгізілгеннен кейін валенттік аймақтың жоғарғы жағында бос емес ақаулы деңгейлер пайда болады, бұл вакансия ішінде электронды зарядтың жеткілікті локализациясын көрсетеді. Шынында да, Малликеннің талдауы бойынша, вакансияда 0,15 *e* (электрон) тең заряд жиналады.



6 – сурет. Ферми деңгейіне сәйкес бір оттегі вакансиясы (V_O) $ZnSe_2O_5$ үшін болжамды күй тығыздығы (DOS) Ескерту – ақаулардың концентрациясы 1,25 ат .%. құрайды PDOS 120 есе көбейтіледі



7-сурет. ХТ-дан кейінгі ФЛ дифференциалды спектрлері

Сонымен қатар, вакансияға жақын жерде атомдық релаксация жүреді, нәтижесінде ең жақын Zn және Se атомдары вакансияға сәйкесінше 0,54 Å және 0,21 Å ығысады, ал ең жақын оттегі атомы, керісінше, вакансиядан 0,06 Å бағытында ығысады. Бұл әрекетті оңай түсіндіруге болады: оң зарядталған Zn және Se атомдары вакансияға кулондық тартымдылықты сезінеді, ал теріс зарядталған оттегі керісінше – итереді.

Фотолюминесценция

$ZnSe_2O_5$ люминесценттік қасиеттерін мырыш оксиді мен мырыш селенидінің люминесценция симбиозы ретінде қарауға болады. 7-суретте ХТ-дан кейінгі ФЛ дифференциалды спектрлері көрсетілген.

Химиялық тұндырылған үлгілердің ФЛ спектрі бөлме температурасында 2,6-дан 3,2 эВ-ге дейінгі толқын ұзындығы аралығындағы кең жолақтан тұрады. Спектрдің Гаусс компоненттеріне ыдырауы 2,8 эВ, 2,94 эВ және 3,1 эВ максимумдарымен шамамен үш негізгі жарқыл жолағын бөлуге мүмкіндік берді. ХТ арқылы алынған ФЛ спектрін талдау логикасына сүйене отырып, біз ZnO үшін де 2,8 эВ максимум оттегі вакансияларымен (V_O) жарқырауды есептей аламыз [36]. 2,94–3,1 эВ (көк ФЛ) максимумдары бар жолақ ZnO-дағы мырыш (Zn) вакансиясына байланысты [36].

$ZnSe_2O_5$ люминесценциясын $ZnSeO_3$ [22] нанокристалдары сияқты мырыш оксиді мен мырыш селенидінің люминесценциясының қосындысы ретінде күтуге болады. Негізінен мырыш (V_{Zn}) және оттегі (Vo) вакансиясының жарқырауымен байланысты ФЛ көруге болады. ZnO WS-де 3,52 эВ максимумы бар ФЛ жоқ экситондық люминесценциямен түсіндіріледі (3,32–3,27 эВ) [37, p. 283]. ФЛ спектрінде максимум 1,98 эВ болатын жолақ жоқ. ZnSe, бұл жолақты авторлар [38, p. 569] мырыш вакансиясы мен таяз қоспа донорынан тұратын күрделі орталыққа: V_{Zn+D}. Әрі қарай ИҚ жарқырауы өте әлсіз.

Фотолюминесценция спектрлерін одан әрі түсіндіру үшін люминесценцияның қозуының сәйкес спектрлерін егжей-тегжейлі өлшеу және талдау қажет, бұл әрі қарай зерттеу тақырыбы болатыны сөзсіз.

Қорытынды

Бұл жұмыс SiO_2/Si трек темплейтіндегі мырыш пен селеннің күрделі оксидті қосылыстарының монокристалдарын синтездеуге және зерттеуге арналған. Жұмыста SiO_2/Si құрылымдары негізінде тректі темплейттерін қалыптастыру бойынша жұмыстар жүргізілді.

Химиялық тұндыру әдісі арқылы энергиясы 200 МэВ (a-SiO_2/n-Si) болатын Xe иондарымен тректі темплейтіне синтезделген $ZnSe_2O_5$ нанокристалдары орторомбты кристалдық құрылымы және монокристалдарға сәйкес келетін кристалдық тор параметрлері бар. бағдарламалық пакетінің көмегімен $ZnSe_2O_5$ торының параметрлері есептелді, олар тәжірибелік параметрлерге жақын болды. Құрылымдар ДЦ-60 үдеткішінде сәулеленді, тректер химиялық өңдеуден өтті. Таңдалған сәулелену режимі нанопоралардың біркелкі таралуына мүмкіндік берді. Құрамында мырыш пен селен бар ерітінділерді пайдалана отырып, химиялық тұндырумен темплейтті синтезі жүргізілді. SiO_2/Si құрылымдарының кеуектеріне тұндырылған наноқұрылымдардың морфологиялық, құрылымдық және фотолюминесценттік қасиеттері зерттелді.

Эмпирикалық емес есептеулер $ZnSe_2O_5$-тің Г-нүктесінде тікелей диапазоны бар екенін көрсетті, ал атомдардың есептелген тиімді зарядтары аралас иондық коваленттік байланыс түзетін химиялық байланыстарға айтарлықтай коваленттік үлесті көрсетеді. Фотолюминесценция (ФЛ) толқын ұзындығы 300 нм жарықпен қоздырылып, бөлме температурасында өлшенді. ФЛ спектрлері мырыш оксиді мен мырыш селенидінің люминесценция симбиозы ретінде қарастырылды. Химиялық тұндырылған үлгілердің ФЛ спектрі бөлме температурасында 2,6-дан 3,2 эВ-ге дейінгі толқын ұзындығы аралығындағы кең жолақтарды қамтиды.

Алғыс

Жұмыс Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғары білім министрлігінің қолдауымен AP13268607 «SiO_2/Si тректі темплэйттегі жартылай өткізгіштік наноқұрылымдардың қалыптасу ерекшеліктері» гранттық жобасы аясында орындалды.

ПАЙДАЛАНЫЛҒАН ӘДЕБИЕТТЕР / REFERENCES

1. Dauletbekova A., Schwartz K., Sorokin M.V., Russakova A., Baizhumanov M., Akilbekov A., Koloberdin M. F. center creation and aggregation in LiF crystals irradiated with 14N, 40Ar, and 84Kr ions // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2014. – Vol. 326. – P. 311–313. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2013.09.026
2. Dauletbekova A., Schwartz K., Sorokin M.V., Maniks J., Rusakova A., Koloberdin M., Zdorovets M. LiF crystals irradiated with 150 MeV Kr ions: Peculiarities of color center creation and thermal annealing // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2013. – Vol. 295. – P. 89–93. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2012.11.004
3. Crespillo M.L., Agulló-López F., Zucchiatti A. Cumulative approaches to track formation under swift heavy ion (SHI) irradiation: Phenomenological correlation with formation energies of Frenkel pairs // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2017. – Vol. 394. – P. 20–27. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2016.12.022
4. Ananchenko D.V., Nikiforov S.V., Kuzovkov V.N., Popov A.I., Ramazanova G.R., Batalov R.I., Bayazitov R.M., Novikov H.A. Radiation-induced defects in sapphire single crystals irradiated by a pulsed ion beam // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At. – 2020. – Vol. 466. – P. 1–7.
5. Apel P.Y. Track-etching // In book: Encyclopedia of membrane science and technology. – NY., 2013. – P. 1–25.
6. Apel P. Track etching technique in membrane technology. Radiation Measurements. – 2001. – Vol. 34. – P. 559–566. https://doi.org/10.1016/s1350-4487(01)00228-1
7. Hoek M.V., Tarabara V.V. (Eds.) Track-Etching. Encyclopedia of Membrane Science and Technology, Part IV. Membrane Applications, Wiley. – 2013. – P. 2390.
8. Velleman L., Shapter J. G., Losic D. Gold nanotube membranes functionalised with fluorinated thiols for selective molecular transport // Journal of Membrane Science. – 2009. – Vol. 328. – P. 121–126.
9. Muench F., Oezaslan M., Seidl T., Lauterbach S., Strasser P., Kleebe H.-J., Ensinger W. Multiple activation of ion track etched polycarbonate for the electroless synthesis of metal nanotubes // Applied Physics A. – 2011. – Vol. 105. – P. 847–854. https://doi.org/10.1007/s00339-011-6646-z
10. Enculescu I., Sima M., Enculescu M., Matei E., Toimil Molares M.E., Cornelius Th. Nickel nanotubes prepared by electroless deposition in ion track templates // Optoelectron. Adv. Mat. – 2008. – Vol 3. – P. 133–136.
11. Shao P. Gold nanotube membranes: Preparation, characterization and application for enantioseparation // J. Membr. Sci. – 2005. – Vol. 255. – P. 1–11.
12. Kumar V., Singh R., Chakarvarti S.K. Novel electroless template based synthesis of silver microtubules and their characterization. Dig. // J. Nanomater. Biostruct. – 2007. – Vol. 2. – P. 163–167.
13. Pashchanka M., Hoffmann R.C., Gurlo A., Swarbrick J.C., Khanderi J., Engstler J., Issanin A., Schneider J.J. A molecular approach to Cu doped ZnO nanorods with tunable dopant content // Dalton Trans. – 2011. – Vol. 40. – P. 4307.
14. Kadyrzhanov D.B., Zdorovets M.V., Kozlovskiy A.L., Kenzhina L.E., Petrov A.V. Modification of structural and conductive properties of Zn nanotubes by irradiation with electrons with an energy of 5 MeV // Mater. Res. Express. – 2017. – Vol. 4. – P. 125023.
15. Kluth P., Johannessena B., GloverC.J., Foran M.C. Ridgway Disorder in Au and Cu nanocrystals formed by ion implantation into thin SiO_2 // Nucl. Instr. Meth. B. – 2005. – Vol. 238. – P. 285–289.
16. Ivanova Yu.A., Ivanou D.K., Fedotov A.K., Streltsov E.A., Demyanov S.E., Petrov A.V., Kaniukov E.Yu., Fink D. Electrochemical deposition of Ni and Cu onto monocrystalline n-Si (100) wafers and into nanopores in Si/SiO_2 template // J Mater Sci. – 2007. – Vol. 42. – P. 9163–9169.
17. Dauletbekova A., Vlasukova L., Baimukhanov Z., Akilbekov A., Kozlovskiy A., Giniyatova Sh., Seitbayev A., Usseinov A., Akylbekova A. Synthesis of ZnO nanocrystals in SiO_2/Si track template: Effect of electrodeposition parameters on structure // Physica Stat solidi B. – 2019. – Vol. 5. – P. 1800408.
18. Giniyatova Sh., Dauletbekova A., Baimukhanov Z., Vlasukova L., Akilbekov A., Usseinov A., Kozlovskiy A., Akylbekova A. Structure, electrical properties and luminescence of ZnO nanocrystals deposited in SiO_2/Si track templates // Radiation measurements – 2019. – Vol. 125. – P. 52–56.
19. Ivanou D.K., Streltsov E.A., Fedotov A.K., Mazanik A.V., Fink D., Petrov A. Electrochemical deposition of PbSe and CdTe nanoparticles onto p-Si (100) wafers and into nanopores in SiO_2/Si (100) structure // Thin Solid Films. – 2005. – Vol. 490. – P. 154–160.
20. Dauletbekova A.K., Alzhanova A.Y., Akilbekov A.T. et al. Synthesis of Si/SiO_2/ZnO nanoporous materials using chemical and electrochemical deposition techniques // AIP Conference Proceedings. – 2016. – Vol. 1767, No. 1. – P. 020005-1–020005-4.
21. Akilbekov A., Balakhayeva R., Dauletbekova A. et al. Ion track template technology for fabrication of CdTe and CdO nanocrystals // Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B. – 2020. – Vol. 481. – P. 30–34.
22. Akylbekova A., Dauletbekova A., Sarsekhan G., Usseinov A. et al. Ion-Track Template Synthesis and Characterization of $ZnSeO_3$ Nanocrystals // Crystals. – 2022. – Vol. 12. – No. 817. – P. 1–-14.
23. Сарсехан Г.Ғ., Акылбекова А.Д., Баймуханов З.К., Усеинов А.Б. Формирование наноструктур оксида меди в диоксиде кремния методом электрохимического осаждения // «Фундаментальные и прикладные проблемы физики полупроводников, микро- и наноэлектроники» материалы II- международной конференции – Ташкент, 2023. – С. 44-46. [Sarsekhan G., Akylbekova A.D., Baimukhanov Z.K., Usseinov A.B. Formation of copper oxide nanostructures in silicon dioxide by electrochemical deposition // “Fundamental

and applied problems of physics of semiconductors, micro- and nanoelectronics" materials of II- International Conference – Tashkent, 2023. – P. 44–46. (In Russ.)]
24. Джунисбекова Д.А., Даулетбекова А.К., Баймуханов З.К., Баубекова Г.М. Акылбекова А.Д. Синтез нанопроволок орторомбического диоксида олова в трековых темплэйтах // Вестник национального ядерного центра Республики Казахстан – 2023. – № 3(95). – С. 121–127. [Junisbekova D.A., Dauletbekova A.K., Baimukhanov Z.K., Baubekova G.M. Akylbekova A.D. Synthesis of nanowires of orthorhombic tin dioxide in track templates // Bulletin of the National Nuclear Centre of the Republic of Kazakhstan – 2023. – No. 3(95). – P. 121–127. (In Russ.)]
25. Ziegler J.F., Biersack J.P., Ziegler M.D. SRIM-The Stopping and Range of Ions in Matter. – Chester, 2008. – 278 p.
26. Kaniukov E.Yu., Ustarroz J., Yakimchuk D.V. et al. Tunable nanoporous silicon oxide templates by swift heavy ion tracks technology // J. Nanotechnology. – 2016. – Vol. 27. – P. 1153051-1–1153051-13.
27. Langford J.I., Wilson A.J.C. Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size // J. Appl. Crystallogr. – 1978. – Vol. 11. – No. 2. – P. 102–113. https://doi.org/10.1107/S0021889878012844
28. Meunier G., Bertaud M. Cristallochimie du Selenium (+IV). II. Structure Crystalline de $ZnSe_2O_5$ // Acta Crystallographica. Section B, Structuralscience. –1974. – Vol. 30. – No. 12. – P. 2840–2843. https://doi.org/10.1107/S0567740874008272
29. Perdew J.P., Zunger A. Self-interaction correction to density functional approximations for many-electron systems // Phys. Rev. B. – 1981. – Vol. 23. – P. 5048–5079. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.23.5048
30. Dirac P.A.M. Note on exchange phenomena in the Thomas-Fermi atom // Proc. Cambridge Phil. Soc. – 1930. – Vol. 26. – No. 3. – P. 376–385.
31. Dovesi R., Saunders V.R., Roetti R. et al. CRYSTAL14: User's Manual. – Torino: University of Torino, 2016. – 382 p.
32. Jaffe J.E., Hess A.C. Hartree-Fock study of phase changes in ZnO at high pressure // Phys. Rev. B. – 1993. – Vol. 48. – No. 11. – P. 7903–7909. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.7903
33. Towler M.D., Zicovich-Wilson C. Selenium basis set for the crystal program // https://vallico.net/mike_towler/basis_sets/Se_basis.txt. 4.04.2019.
34. Mulliken R. S. Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions // J. Chem. Phys. – 1955. – Vol. 23. – No. 10. – P. 1833–1840. http://dx.doi.org/10.1063/1.1740588
35. mp – 18373: $ZnSe_2O_5$ // https://materialsproject.org/materials.25.02.2021
36. Studenikin S.A., Golego N., Cocivera M. Fabrication of green and orange photoluminescent, undoped ZnO films using spray pyrolysis // J. Appl. Phys. – 1998. – Vol. 84. No. 4. – P. 2287–2294. https://doi.org/10.1063/1.368295
37. 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.
38. 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.

НОВЫЙ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЙ МАТЕРИАЛ, ПОЛУЧЕННЫЙ МЕТОДОМ ТЕМПЛЕЙТНОГО СИНТЕЗА

А. Д. Акылбекова[1*], Г. Г. Сарсехан[1], А. Б. Базарбек[1], Г. М. Аралбаева[1], Д. А. Джунисбекова[1], Б. Б. Майбазарова[2], А. А. Кисабекова[3]

[1] Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан
[2] Казахский национальный женский педагогический университет, г. Алматы, Казахстан
[3] Высшая школа Естествознания, Павлодарский педагогический университет им. А. Маргулана, Павлодар, Казахстан

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

В статье представлены результаты экспериментального исследования нанокристаллов диселенита цинка, полученных методом химического осаждения, который является самым простым методом в матрице треков a-SiO_2/Si-n. Образец трека SiO_2/Si был получен облучением ионами Xe с энергией 200 МэВ ($\Phi = 10^8$ ионов/см^2) на циклотроне ДЦ-60 (Астана, Казахстан) с последующей химической обработкой фтористой кислотой (HF) в водном растворе. Перед химической обработкой была проведена ультразвуковая очистка поверхности образца изопропанолом в течение 15 минут (6.SB25-12DTS). После обработки образцы промывали деионизированной водой (18,2 МОм). Химическое осаждение темплейта трека проводилось при комнатной температуре в течение 60 минут. В качестве электролита использовался раствор, состоящий из хлорида цинка и диоксида селена ($ZnCl_2$ – 3,4 г/л, SeO_2 – 0,2 г/л). Поверхность образцов после осаждения была исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-4800 (СЭМ). Морфологический анализ показал, что степень наполнения нанопор варьируется в зависимости от температуры. Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводился с помощью рентгеновского дифрактометра D8 ADVANCE ECO. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, химическое осаждение цинка в матрице следа a-SiO_2/Si-n привело к образованию нанокристаллов $ZnSe_2O_5$ с

орторомбической кристаллической структурой. Экспериментальные параметры кристаллической решетки, плотность кристаллов, эффективный заряд и популяция химической связи хорошо согласуются с результатами квантово-химических расчетов и другими литературными данными, выполненными в приближении линейных комбинаций атомных орбиталей. Неэмпирические расчеты показали, что $ZnSe_2O_5$ имеет прямой диапазон в точке Г, а рассчитанные эффективные заряды атомов демонстрируют значительный ковалентный вклад в химические связи, образующие смешанные ионные ковалентные связи. Фотолюминесценция (ФЛ) измерялась возбуждением света с длиной волны 300 нм при комнатной температуре. ФЛ-спектры рассматривались как симбиоз люминесценции оксида цинка и селенида цинка. Спектр ФЛ химически осажденных образцов состоит из широкой полосы в диапазоне длин волн от 2,6 до 3,2 эВ при комнатной температуре.

Ключевые слова: *темплейтный синтез, химическое осаждение, диселенит цинка, трековые шаблоны, фотолюминесценция.*

NEW NANOSTRUCTURED MATERIAL OBTAINED BY THE METHOD OF TEMPLATE SYNTHESIS

A. D. Akylbekova[1*], G. G. Sarsekhan[1], A. B. Bazarbek[1], G. M. Aralbayeva[1], D. A. Junisbekova[1], B. B. Maybazarova[2], A. A. Kissabekova[3]

[1] L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan
[2] Kazakh national women's teacher training university, Almaty, Kazakhstan
[3] Higher School of Natural Science, Pavlodar Pedagogical University named after A. Margulan, Pavlodar, Kazakhstan

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

The article presents the results of an experimental study of zinc diselenide nanocrystals obtained by chemical deposition, which is the simplest method in the a-SiO_2/Si-n track matrix. A sample of the SiO_2/Si track was obtained by irradiation with Xe ions with an energy of 200 MeV (F = 10^8 ions/cm^2) on a DC-60 cyclotron (Astana, Kazakhstan) followed by chemical treatment with fluoric acid (HF) in an aqueous solution. Before chemical treatment, ultrasonic cleaning of the sample surface with isopropanol was performed for 15 minutes (6.SB25-12DTS). After treatment, the samples were washed with deionized water (18.2 MOm). The chemical deposition of the track template was carried out at room temperature for 60 minutes. A solution consisting of zinc chloride and Selenium dioxide ($ZnCl_2$ – 3.4 g/l, SeO_2 – 0.2 g/l) was used as the electrolyte. The surface of the samples after deposition was examined using a Hitachi S-4800 scanning electron microscope (SEM). Morphological analysis showed that the degree of filling of nanopores varies depending on temperature. X-ray diffraction analysis (XRD) was performed using the D8 ADVANCE ECO X-ray diffractometer. According to X-ray diffraction analysis, the chemical deposition of zinc in the a-SiO_2/Si-n trace matrix led to the formation of $ZnSe_2O_5$ nanocrystals with an orthorhombic crystal structure. The experimental parameters of the crystal lattice, crystal density, effective charge and chemical bond population are in good agreement with the results of quantum chemical calculations and other literature data performed in the approximation of linear combinations of atomic orbitals. Nonempirical calculations have shown that $ZnSe_2O_5$ has a direct range at the G point, and the calculated effective charges of atoms demonstrate a significant covalent contribution to chemical bonds forming mixed ionic covalent bonds. Photoluminescence (PL) was measured by excitation with light with a wavelength of 300 nm in the room temperature. The PL spectra were considered as a symbiosis of luminescence of zinc oxide and zinc selenide. The PL spectrum of chemically deposited samples consists of a wide band in the wavelength range from 2.6 to 3.2 eV at room temperature.

Keywords: *template synthesis, chemical deposition, zinc diselenide, track templates, photoluminescence.*