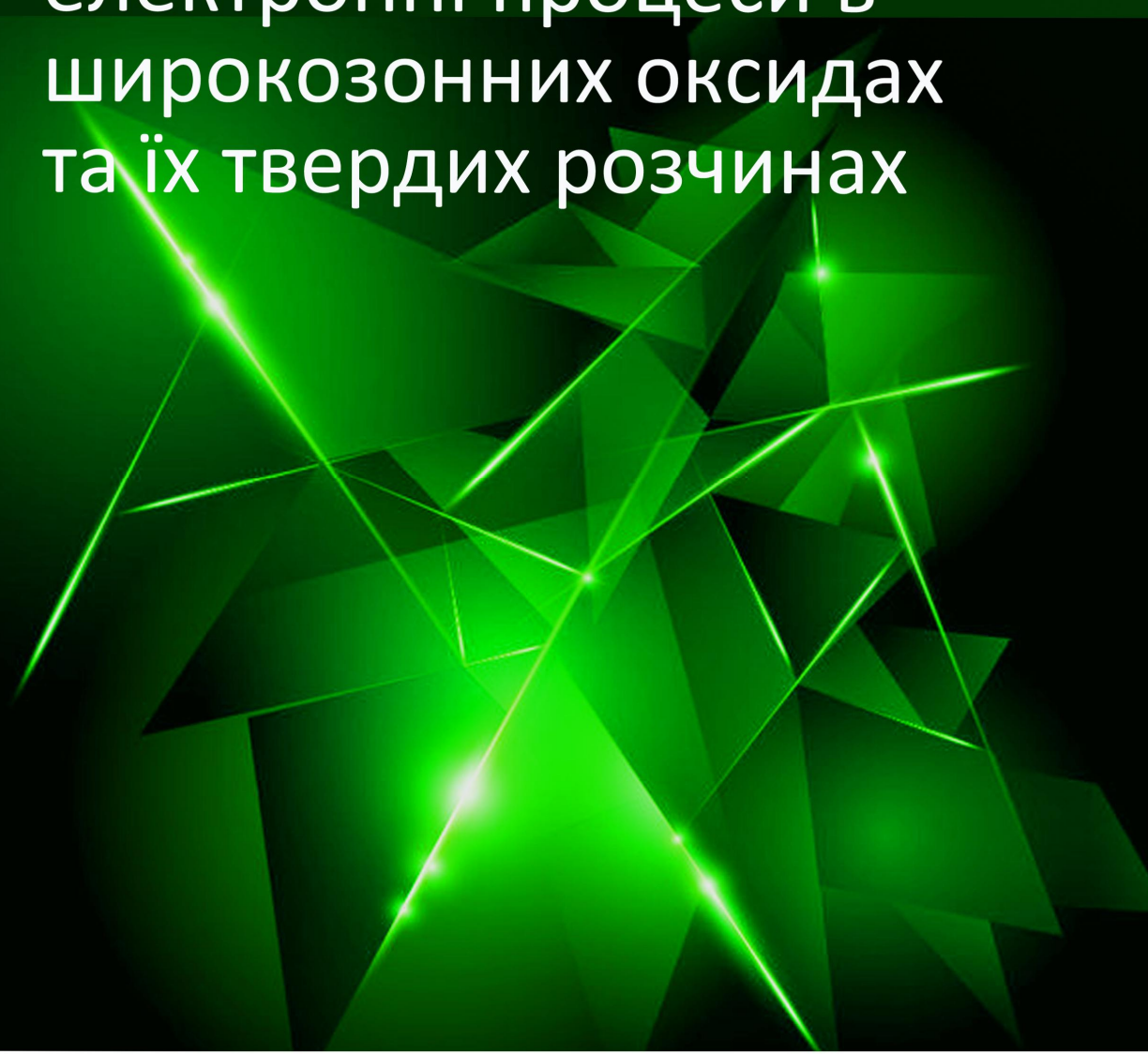


Мельничук О.В., Корсунська Н.О., Мельничук Л.Ю.,
Маркевич І.В., Борковська Л.В., Хоменкова Л.Ю.,
Венгер Є.Ф.

Структурні перетворення та нерівноважні електронні процеси в широкозонних оксидах та їх твердих розчинах



**Мельничук О.В., Корсунська Н.О., Мельничук Л.Ю., Маркевич І.В.,
Борковська Л.В., Хоменкова Л.Ю., Венгер Є.Ф.**

**СТРУКТУРНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ
ТА НЕРІВНОВАЖНІ ЕЛЕКТРОННІ
ПРОЦЕСИ В ШИРОКОЗОННИХ ОКСИДАХ
ТА ЇХ ТВЕРДИХ РОЗЧИНАХ**

монографія

Ніжин – 2024

УДК 537.9;538.9;544.032
М48

*Затверджено до друку Вченою радою
університету імені Миколи Гоголя
(протокол № 13 від 25.04.2024 р.)*

Рецензенти:

БЛОНСЬКИЙ Іван Васильович, чл.-кор. НАНУ, д. ф.-м. н., професор,
Інститут фізики НАНУ.

ЮХИМЧУК Володимир Олександрович, д. ф.-м. н.,
Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАНУ.

ТОРЧИНСЬКА Тетяна Вікторівна, д. ф.-м. н., професор,
Національний політехнічний інститут м. Мехіко, Мексика.

**Мельничук О.В., Корсунська Н.О., Мельничук Л.Ю., Маркевич І.В., Борковська Л.В.,
Хоменкова Л.Ю., Венгер Є.Ф.**

М48 Структурні перетворення та нерівноважні електронні процеси в широкозонних
оксидах та їх твердих розчинах: монографія / О.В. Мельничук, Н.О. Корсунська, Л.Ю.
Мельничук, І.В. Маркевич, Л.В. Борковська, Л.Ю. Хоменкова, Є.Ф. Венгер. – Ніжин:
Видавництво НДУ ім. М. Гоголя, 2024. – 274 с.
ISBN 978-617-527-301-2

Оксиди металів та їх тверді розчини є актуальними для створення різноманітних сенсорів, варисторів, світловипромінюючих приладів, детекторів високоенергетичного випромінювання, термолюмінесцентних та ультрафіолетових дозиметрів, кисневих датчиків, каталізаторів та паливних комірок, а також для маркування біологічних об'єктів та інших медичних цілей. У монографії основну увагу приділено таким матеріалам як ZnO , MgO та їх твердим розчинам $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, а також ZrO_2 , легованого різними домішками. Показано вплив різних технологічних чинників на їх оптичні та структурні характеристики. Наведено розроблені авторами теоретичні моделі для аналізу спектрів інфрачервоного відбивання оксидних матеріалів, що дозволяють визначати їх електрофізичні параметри. Показано використання комплексного поєднання неруйнівних оптичних методів для експресної діагностики кристалічної структури багатокомпонентних матеріалів.

Для студентів, аспірантів фізичних факультетів, а також для науковців, які працюють у галузі фізики твердого тіла.

Metal oxides and their solid solutions are used for the creation of various sensors, varistors, light-emitting devices, high-energy radiation detectors, thermoluminescent and ultraviolet dosimeters, oxygen sensors, catalysts and fuel cells, biomarkers and for other medical purposes. In the monograph, the main attention is paid to ZnO , MgO and their solid solutions $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, as well as ZrO_2 doped with various impurities. The influence of different technological factors on the optical and structural characteristics of these materials is shown. Theoretical models were developed by the authors for the analysis of infrared reflection spectra of oxide-based materials to determine their electrophysical parameters. The utility of several non-destructive optical methods for express monitoring of the crystalline structure of multicomponent materials is demonstrated.

For students and graduate students of physics faculties, as well as for scientists working in the field of solid state physics.

ISBN 978-617-527-301-2

УДК 537.9;538.9;544.032

© Мельничук О.В., Корсунська Н.О., Мельничук Л.Ю.,
Маркевич І.В., Борковська Л.В., Хоменкова Л.Ю., Венгер
Є.Ф., 2024
© НДУ ім. М. Гоголя, 2024

ЗМІСТ

ЗМІСТ.....	3
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	7
ВСТУП.....	8
РОЗДІЛ 1. Дослідження структурних, оптичних та електричних характеристик кераміки оксиду цинку-магнію.....	12
1.1. Вступ.....	12
1.2. Зразки досліджень.....	15
1.3. Методи досліджень.....	16
1.4. Розробка математичної моделі для моделювання спектрів ІЧ-відбивання оптично-анізотропних кристалів з різною концентрацією вільних носіїв заряду.....	19
1.5. Розробка програм для побудови поверхні зовнішнього ІЧ-відбивання...	20
1.6. Дослідження спектрів ІЧ-відбивання кераміки ZnO , $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ та їх моделювання.....	23
1.6.1. Спектри ІЧ-відбивання.....	25
1.7. Вплив вмісту магнію та температурних режимів спікання на структурні, оптичні та електричні характеристики полікристалічних зразків $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$	33
1.7.1. Вплив вмісту магнію.....	33
1.7.1.1. Структурні характеристики.....	33
1.7.1.2. Оптичні властивості зразків.....	39
1.7.2. Електричні характеристики зразків.....	42
1.7.2.1. Вплив вмісту магнію на провідність зразків.....	42
1.7.2.2. Спектри ІЧ-відбивання.....	43
1.7.3. Вплив температури відпалу на характеристики кераміки $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$	46
1.7.3.1. Структурні характеристики.....	46
1.7.3.2. Люмінесцентні характеристики.....	48
1.7.3.3. Електричні характеристики.....	49

1.7.3.4. Спектри ІЧ-відбивання.....	50
1.7.4. Обговорення результатів.....	51
1.7.4.1. Механізм формування твердих розчинів $Mg_xZn_{1-x}O$	51
1.7.4.2. Залежність провідності твердого розчину від фазового складу та природа бар'єрів.....	54
1.8. Оптичні та фотоелектричні характеристики кераміки $Mg_xZn_{1-x}O$, легованої різними акцепторними домішками.....	59
1.8.1. Люмінесцентні характеристики легованої кераміки ZnO	60
1.8.2. Люмінесцентні та оптичні характеристики твердих розчинів $Mg_xZn_{1-x}O$	65
1.8.3. Електричні характеристики та фотопровідність легованих твердих розчинів $Mg_xZn_{1-x}O$	69
1.8.4. Дослідження електричних і оптичних характеристик кераміки $Mg_xZn_{1-x}O$, легованої манганом.....	73
1.8.4.1. Дослідження спектрів ЕПР.....	74
1.8.4.2. Оптичні характеристики.....	75
1.8.4.3. Фотопровідність.....	82
1.8.4.4. Електричні характеристики.....	83
РОЗДІЛ 2. Дослідження впливу затухання фононів на властивості поверхневих поляритонів у нелегованій кераміці $Mg_xZn_{1-x}O$	88
2.1. Властивості ПП у нелегованій кераміці $Mg_xZn_{1-x}O$	88
2.2. Теоретичний метод визначення затухання ПП.....	97
2.3. Розповсюдження ПП по поверхні нелегованої кераміки $Mg_xZn_{1-x}O$	98
РОЗДІЛ 3. Дослідження впливу хімічного складу, сумісного легування декількома домішками та температурних режимів спікання ZrO_2 на структурні, люмінесцентні, оптичні та електричні характеристики.....	101
3.1. Вступ.....	101
3.2. Вплив температурних режимів відпалів на структурні та оптичні характеристики полікристалічних зразків ZrO_2 , легованого Sc та Ce та іншими рідкоземельними іонами.....	102

3.2.1. Вплив температурних обробок на структурні властивості порошків оксиду цирконію, одержаних хімічним осадженням.....	104
3.2.2. Вплив температурних обробок на оптичні властивості порошків оксиду цирконію, одержаних хімічним осадженням.....	107
3.2.3. Вплив температурних обробок на структуру керамічних зразків на основі оксиду цирконію, легованого скандієм та церієм, одержаних з комерційних порошків.....	109
3.2.4. Вплив температурних обробок на оптичні властивості зразків $10\text{Sc}1\text{CeSZ}$	111
3.2.5. Вплив температурних обробок на оптичні та люмінесцентні властивості зразків.....	115
3.2.6. Структурні властивості та хімічний склад легованих зразків ZrO_2	119
3.3. Неруйнівні методи дослідження сильно легованої кераміки ZrO_2	121
РОЗДІЛ 4. Дослідження магнітооптичних ефектів у кераміці ZnO	144
4.1. Вступ.....	144
4.2. Методика експериментального дослідження.....	148
4.3. Магнітооптичні ефекти Фарадея та Фогта.....	150
4.4. Магніторелекційний ефект у кераміці ZnO	157
4.5. Дослідження поверхневих поляритонів кераміки ZnO в сильному однорідному магнітному полі.....	167
РОЗДІЛ 5. Поверхневі та хвилевідні поляритони в плівках ZnO та $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ на оптично-анізотропних підкладках	176
5.1. Вступ.....	176
5.2. Метод поляритонної спектроскопії при дослідженні плівок ZnO та $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ на оптично-анізотропних підкладках.....	178
5.3. Математична модель для дослідження плівок ZnO та $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ на оптично-анізотропних підкладках.....	178
5.4. Дослідження поверхневих поляритонів у структурі $\text{ZnO}/6\text{H-SiC}$	179

5.5. Дослідження поверхневих поляритонів у структурі $Mg_xZn_{1-x}O/6H-SiC$	196
5.6. Дослідження оптично-анізотропних діелектричних підкладок Al_2O_3 методом ІЧ-спектроскопії.....	201
5.7. ПП у структурі полікристалічна оптично-анізотропних плівка ZnO на діелектричній підкладці Al_2O_3	202
5.8. ПП у структурі полікристалічна плівка $Mg_{0,2}Zn_{0,8}O$ на оптично-анізотропній діелектричній підкладці Al_2O_3	208
5.9. Хвилевідні поляритони у двошарових структурах легована плівка ZnO –підкладка $6H-SiC$	211
5.9.1. Вступ.....	211
5.9.2. Області існування та просторова структура ХП в двошаровій структурі $ZnO/6H-SiC$	212
5.9.3. Хвилевідні поляритони H -типу в структурі плівка ZnO –підкладка $6H-SiC$	217
5.9.3.1. Математична модель розрахунку спектрів ППВВ хвилевідних поляритонів H -типу.....	217
5.9.3.2. Розрахункові спектри ППВВ ХП H -типу.....	219
5.9.4. Хвилевідні поляритони E -типу в напівпровідниковій структурі плівка ZnO –підкладка $6H-SiC$	226
5.9.4.1. Математична модель розрахунку спектрів ППВВ хвилевідних поляритонів E -типу.....	226
5.9.4.2. Розрахункові спектри ППВВ ХП E -типу.....	228
5.9.5. Результати порівняння експериментальних і розрахункових спектрів ППВВ ХП E - і H -типів.....	232
УЗАГАЛЬНЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ВИСНОВКИ.....	237
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ.....	246

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ФЛ	—	фотолюмінесценція
УФ	—	ультрафіолетовий
ІЧ	—	Інфрачервоний
КРС	—	комбінаційне розсіювання світла
XRD	—	дифракція рентгенівських променів
ω	—	хвильове число
d	—	середній розмір зерна
E	—	Енергія
E_g	—	ширина забороненої зони
E_F	—	енергія рівня Фермі
n	—	електронний тип провідності напівпровідника
q	—	кутове положення піку рентгенівської дифракції
ат. %	—	атомний відсоток
мол. %	—	молярний відсоток
λ	—	довжина хвилі
ε	—	діелектрична проникність
T	—	Температура
ХП	—	хвилевідні поляритони
ЗФЛ	—	збудження фотолюмінесценції
СЗЛ	—	спектри збудження люмінесценції
n	—	електронний тип провідності напівпровідника
ν	—	частота хвилі випромінювання
РД	—	Рентгенівська дифракція
СЕМ	—	скануюча електронна мікроскопія
ВАХ	—	вольт-амперні характеристики
КРС	—	комбінаційне розсіювання світла
ППВВ	—	порушене повне внутрішнє відбивання
ПП	—	поверхневі поляритони

ВСТУП

Одним із важливих завдань розвитку різних галузей промисловості є розроблення нових високоефективних матеріалів. Одними з таких матеріалів є порошки та кераміка оксидів металів та їх твердих розчинів з широким спектром властивостей, зокрема, сорбційних, оптичних, фотокаталітичних, електрофізичних тощо. Хімічний склад та мікроструктура порошків, а також контроль технологічних параметрів виготовлення кераміки зумовлюють її експлуатаційні характеристики. Тому використання таких матеріалів для створення різних приладів та підвищення надійності їх роботи вимагає проведення теоретичних та експериментальних досліджень фізичних властивостей порошків та кераміки, визначення впливу різних зовнішніх чинників на їх структурні, оптичні та електричні характеристики, а також розробку методів їх неруйнівного контролю.

Відомо, що на властивості матеріалів суттєво впливають процеси дифузії домішок, їх взаємодія та сегрегація. Тому дослідження таких процесів та встановлення їх механізмів дозволяє з'ясувати їх роль у нерівноважних рекомбінаційних процесах та структурній трансформації, просторового розподілу домішок та їх взаємодії з власними дефектами ґратки. При цьому виникає потреба у розвитку теоретичних моделей, які дозволяють пояснити різноманітні явища в матеріалах з метою їх подальшого вдосконалення та визначення способів керування їх параметрами.

Досліджувані в роботі оксиди ZnO , MgO , ZrO_2 та їх тверді розчини є актуальними для створення різноманітних сенсорів, варисторів, світловипромінюючих приладів, в тому числі з білим випромінюванням, детекторів високоенергетичного випромінювання, термолюмінесцентних та ультрафіолетових дозиметрів, кисневих датчиків, каталізаторів та паливних комірок, а також для маркування біологічних об'єктів та інших медичних цілей. При цьому у багатьох випадках використовуються керамічні матеріали, в тому числі тверді розчини (наприклад, для варисторів, датчиків кисню, електролітів паливних комірок, газових сенсорів тощо). Зокрема, одним із досліджуваних

матеріалів є керамічні тверді розчини $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$. Відомо, що додавання MgO до ZnO сприяє збільшенню ширини забороненої зони ZnO , що дозволяє розширити робочий діапазон світлодіодів та фотодетекторів в ультрафіолетову ділянку, а також здебільшого до зменшення провідності. Водночас інформація про процес утворення твердого розчину $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, його зонну структуру, природу власних дефектів, вплив вмісту Mg на їх концентрацію та вплив різних домішок на електричні і оптичні характеристики цього матеріалу, є недостатньою, а іноді й суперечливою, що свідчить про потребу цілеспрямованої розробки методів впливу на характеристики твердих розчинів $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$. Тому у роботі проводилося дослідження структурних, оптичних та електричних властивостей керамічних зразків $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($0 \leq x \leq 1$) залежно від типу вихідної сировини та термічних обробок, а також впливу на них легування різними домішками.

Ще одним матеріалом, дослідження якого проводилося в даній роботі, є оксид цирконію. Відомо, що порошки нелегованого оксиду цирконію за нормальних умов мають моноклінну кристалічну структуру. Однак, для практичного застосування привабливішою є тетрагональна або кубічна структури, яка для чистого оксиду цирконію спостерігається за високих температур. Стабілізація цих кристалічних модифікацій за кімнатної температури досягається за рахунок легування ZrO_2 субвалентними домішками (зокрема, ітрієм, скандієм, кальцієм). При легуванні ними в оксиді цирконію внаслідок необхідності компенсації електричного заряду домішок утворюються кисневі вакансії, які відповідають за стабільність тетрагональної або кубічної фази. Формування вакансій є важливим для реалізації йонної провідності кераміки, що потрібно для створення датчиків кисню та паливних комірок. Крім того, t - і c -фази забезпечують кращу каталітичну активність порошків. Проте, стабілізація тетрагональної та кубічної фаз залежить від типу та концентрації домішок, а також технології одержання порошків та кераміки.

Тому з'ясування впливу методів одержання, процесів легування різними домішками на структурні, оптичні та електричні властивості матеріалів на основі зазначених вище оксидів металів є актуальним. Зокрема, важливим є

дослідження залежності внеску додаткових фаз від хімічного складу вихідних порошків (в тому числі неконтрольованих домішок) та температури спікання кераміки ZrO_2 , легованої Sc та Ce. Відкритим залишається також і питання щодо ймовірної сегрегації домішок, особливо у разі одночасного легування оксидів декількома домішками.

Виходячи з сказаного при виконанні даної роботи було досліджено структурні, оптичні, електричні та люмінесцентні характеристики керамічних зразків ZnO , $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, ZrO_2 , легуваних літієм, міддю, натрієм, сріблом, скандієм, церієм тощо. Для цього, зокрема, були розроблені математичні моделі та програми для дисперсійного аналізу спектрів зовнішнього ІЧ-відбивання та порушеного повного внутрішнього відбивання, що дозволило отримати оптичні та електрофізичні параметри досліджуваних матеріалів (кераміки та плівок на різних підкладках). Теоретично та експериментально досліджено різні типи поляритонів, в тому числі хвилевідні. Одержані результати наведено у наступних розділах:

У розділі 1 наведено методи дослідження, методику приготування зразків кераміки ZnO та $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, а також такі результати досліджень: 1) вплив хімічного складу полікристалічних твердих розчинів на основі ZnO на їх структурні, оптичні та електричні характеристики; 2) вплив температурних режимів спікання на структурні, оптичні та електричні характеристики полікристалічних зразків $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ з різним вмістом Mg; 3) оптичних характеристик та фотопровідності кераміки $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ з різним вмістом Mg, виготовленої з порошків з різним розміром часток та спечених за різних температур; 4) оптичних та фотоелектричних характеристик кераміки $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, легованої різними акцепторними домішками; 5) люмінесцентних характеристик кераміки $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ з різним вмістом Mg, легованої Mn; 6) оптичних характеристик та фотопровідності кераміки з різним вмістом Mg, легованої Mn, в тому числі сильно легованої.

У розділі 2 наведено результати дослідження впливу затухання фононів на властивості поверхневих поляритонів у нелегованій кераміці $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$.

У розділі 3 описано розроблену технологію виготовлення порошків нелегованого та легovanого різними домішками ZrO_2 , методику виготовлення кераміки твердих розчинів на основі ZrO_2 , а також наведені результати досліджень впливу хімічного складу порошків та кераміки, в тому числі при легуванні декількома домішками, на їх структурні та оптичні характеристики, впливу на ці характеристики і величину йонної провідності температурних режимів спікання кераміки ZrO_2 , легованої Sc та Ce.

У розділі 4 наведено результати досліджень магнітооптичних ефектів у кераміці ZnO та монокристалі MgO.

У розділі 5 наведено результати теоретичних та експериментальних досліджень поверхневих та хвилевідних поляритонів у плівках ZnO та $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ на оптично-анізотропних підкладках.

Роботу виконано за фінансування Національним фондом досліджень України за кошти державного бюджету проєкту 2020.02/0380 «Структурні перетворення та нерівноважні електронні процеси в широкозонних оксидах та їх твердих розчинах».

РОЗДІЛ 1. ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРНИХ, ОПТИЧНИХ ТА ЕЛЕКТРИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК КЕРАМІКИ ОКСИДУ ЦИНКУ-МАГНІЮ

1.1. Вступ

Однією з важливих задач розвитку різних галузей промисловості є розроблення нових високоефективних матеріалів. Одними з таких матеріалів є порошки оксидів металів та їх твердих розчинів з широким спектром властивостей, зокрема сорбційних, оптичних, фотокаталітичних, електрофізичних, тощо. На основі таких порошоків виготовляють керамічні матеріали, в тому числі багатокомпонентні. Хімічний склад та мікроструктура порошоків, а також контроль технологічних параметрів виготовлення кераміки зумовлюють її високі експлуатаційні характеристики. Використання таких матеріалів для створення різних приладів та підвищення надійності їх роботи вимагає проведення теоретичних та експериментальних досліджень фізичних властивостей порошоків та кераміки, визначення впливу різних зовнішніх факторів на їх структурні, оптичні та електричні характеристики, а також розробку методів неруйнівного контролю.

Відомо, що на властивості матеріалів суттєво впливають процеси дифузії домішок, їх взаємодія та сегрегація. Тому дослідження таких процесів та встановлення їх механізмів дозволяє з'ясувати їх роль в нерівноважних рекомбінаційних процесах та структурній трансформації, просторового розподілу домішок та їх взаємодії з власними дефектами ґратки. При цьому виникає потреба у розвитку теоретичних моделей, які дозволяють пояснити різноманітні явища в матеріалах з метою їх подальшого вдосконалення та визначення способів керування їх параметрами.

Серед великої кількості оксидів металів, значна увага приділяється широкозонним оксидам та їх твердим розчинам, зокрема оксиду цинку (ZnO) та його твердим розчинам з оксидом магнію ($\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$), оксиду цирконію (ZrO_2)

та його твердим розчинам з оксидами ітрію, скандію, церію, тощо. Такі матеріали можуть бути використані для створення різноманітних сенсорів, варисторів, світловипромінюючих приладів, в тому числі з білим випромінюванням, детекторів високоенергетичного випромінювання, термолюмінесцентних та ультрафіолетових дозиметрів, кисневих датчиків, лазерів, а також для маркування біологічних об'єктів та інших медичних цілей. Тому з'ясування впливу методів одержання, процесів легування на структурні, оптичні та електричні властивості матеріалів на основі зазначених вище оксидів металів є актуальним.

Відомо, що додавання MgO до ZnO сприяє збільшенню ширини забороненої зони ZnO , що дозволяє розширити робочий діапазон світлодіодів та фотодетекторів в ультрафіолетову область.

Водночас інформація про процес утворення твердого розчину $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, його зонну структуру, природу і енергетичні рівні власних дефектів, вплив вмісту Mg на їх концентрацію, вплив різних домішок, зокрема, Mn , на електричні і оптичні характеристики цього матеріалу, є недостатньою, а іноді й суперечливою, що свідчить про необхідність цілеспрямованої розробки методів впливу на характеристики твердих розчинів $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$.

Дійсно, внаслідок невідповідності кристалічної структури гексагонального ZnO і кубічного MgO , ці оксиди не дають неперервного ряду твердих розчинів. Передбачалося, що зі збільшенням вмісту Mg спочатку утворюються сплави з гексагональною структурою, потім – суміш гексагональної і кубічної фаз і, нарешті, кубічна фаза [1]. Проте, гранична межа вмісту магнію в сплаві $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ гексагональної структури не була достовірно встановлена: зокрема, були опубліковані різні граничні значення від $x = 0,15$ [2] до $x = 0,46$ [3]. Така різниця, швидше за все, пов'язана з тим, що більшість досліджень проводилася на тонких плівках із метастабільною структурою, одержаних в нерівноважних умовах. Тому необхідним є з'ясування механізму формування твердих розчинів $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ в рівноважних умовах. Одним з таких способів є виготовлення кераміки, який до того ж є зручним і простим, а керамічні зразки є придатними

для ряду практичних застосувань. Ще одним нез'ясованим питанням є причина зменшення величини електропровідності $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ при збільшенні вмісту магнію. Важливим є також пошук шляхів регулювання інтенсивністю та спектром випромінювання і величиною фотопровідності.

Таким чином, використання кераміки ZnO та MgO , а також їх твердих розчинів для створення різних приладів вимагає проведення теоретичних та експериментальних досліджень їх фізичних властивостей, визначення впливу різних зовнішніх факторів на їх структурні, оптичні та електричні характеристики, а також розробку методів неруйнівного контролю.

Тому у роботі проводилося дослідження структурних, оптичних та електричних властивостей керамічних зразків $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($0 \leq x \leq 1$), що відповідає випадку твердих розчинів, одержаних у рівноважних умовах. Досліджувалися їх характеристики в залежності від режимів спікання, а також вплив легування різними домішками.

Ще одним матеріалом, дослідження якого проводилося в даній роботі, є оксид цирконію. Відомо, що порошки нелегованого оксиду цирконію за нормальних умов мають моноклінну кристалічну структуру. Однак для практичного застосування більш привабливою є тетрагональна або кубічна структури, яка для чистого оксиду цирконію спостерігається за високих температур. Стабілізація цих кристалічних модифікацій за кімнатної температури досягається за рахунок легування ZrO_2 різними домішками. Зазвичай, ці домішки є субвалентними, зокрема, ітрій, скандій, серій, кальцій, тощо. При легуванні ними в оксиді цирконію утворюються кисневі вакансії, що викликано необхідністю компенсації електричного заряду домішок. Саме утворення вакансій відповідає за стабільність тетрагональної або кубічної фази. Нещодавно було показано, що стабілізацію тетрагональної/кубічної структури можна досягти за рахунок легування оксиду цирконію ізовалентними домішками і навіть домішками p-якої групи. В цій роботі наводяться результати досліджень впливу сумісного легування скандієм та церієм, а також наступних термічних обробок на структуру та оптичні властивості оксиду цирконію.

1.2. Зразки досліджень

Для виготовлення кераміки $Mg_xZn_{1-x}O$ було використано промислові порошки ZnO (з чистотою 99,9 %) та MgO (з чистотою 98,8 %), розмір зерен яких не перевищував 5 мікрон. Було також виготовлено кераміку ZnO та MgO .

Разом з цим для виготовлення кераміки було використано порошки, які проходили додаткове перемелювання у планетарному млині. Припускалося, що воно дозволить суттєво зменшити розміри зерен вихідних порошків. Для цього необхідну кількість порошку оксиду цинку (або оксиду магнію) змішували з дистильованою водою у цирконієвому стакані і додавали шарики з оксиду алюмінію діаметром 5 мм. Після цього стакан з сумішшю розташовували у планетарному млині і проводили перемелювання протягом 60 хв зі швидкістю обертання 350 об/хв, після чого одержану масу піддавали сушці за температури 190–200 °С на повітрі. За таких умов попередньої обробки розмір зерен зменшувався з 5,0 мкм до 1,5 мкм, але розподіл за розмірами кристалітів залишався широким. Для виготовлення зразків $Mg_xZn_{1-x}O$ проводили подібну процедуру, але при цьому у млині змішували відповідну кількість ZnO та MgO .

З попередньо підготовленої суміші формували зразки у вигляді круглих «таблеток» або «брусків» методом пресування. В якості зв'язки («біндеру») було використано дистильовану воду та/або пропіленгліколь. Зразки пресувалися при тиску 20 МПа/см².

Було виготовлено зразки $Mg_xZn_{1-x}O$, в яких вміст оксиду магнію варіювався в межах від 10 мол. % до 90 мол. % з кроком 10 мол. % x метою визначення граничної межі вмісту магнію, за якої відбувається утворення гексагональної фази $Mg_xZn_{1-x}O$. Вміст компонентів ZnO та MgO було розраховано з врахуванням молярних їх мас за формулою $m = (M \cdot x \%)/100$, де M – молярна маса відповідного оксиду, x % – молярний вміст цього оксиду, використаний для утворення суміші складу. Було враховано молярні маси ZnO (40,311 г/моль) та MgO (81,369 г/моль). Пресовані зразки відпалювалися протягом 3 годин за різних температур на повітрі і охолоджувалися разом з піччю.

Керамічні зразки ZnO та $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ різного складу, леговані Li , Na , Ag та Cu , формувалися із суміші порошків ZnO та MgO (чистоти 99,99 %) з водними розчинами LiNO_3 , AgNO_3 та CuSO_4 , MnSO_4 . У легованих зразках концентрація домішок змінювалася від 10^{18} см^{-3} до 10^{21} см^{-3} . Зразки висушували за кімнатної температури, спікали на повітрі протягом 3 год при $T = 1100\text{--}1150^\circ\text{C}$ і охолоджували разом із піччю. Низку зразків нелегованого ZnO спікали у парах Zn , у потоці N_2 або за присутності вуглецю у повітрі або потоці N_2 . У разі спікання у парах Zn зразки розміщувалися у закритому тиглі з порошком металевого Zn та відпалювалися у потоці N_2 . В усіх випадках отримували щільну кераміку із середніми розмірами $10 \times 3 \times 2 \text{ мм}^3$. Крім цього, були синтезовані нелеговані зразки за умов, які призводять до зростання надлишку цинку в ZnO , а саме у потоці азоту та/або повітря у присутності вуглецю.

1.3. Методи досліджень

Дослідження зразків проводилося за допомогою різних структурних та оптичних методів, а також методу електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) у випадку зразків, легованих манганом. Серед них зазначимо такі: дифракція рентгенівських променів, комбінаційне розсіяння світла, скануюча електронна мікроскопія, оптичне поглинання, люмінесценція, вимірювання вольт-амперних характеристик, фотопровідність. Хімічний склад зразків було досліджено за допомогою методу енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії та Оже-спектроскопії. При цьому вимірювання Оже-спектрів проводилося після травлювання іонами аргону поверхневого шару товщиною $\sim 100 \text{ нм}$. Зазначені вимірювання проводилися за допомогою Оже-мікрозонду JAMP-9500F (JEOL) з використанням процедури компенсації електричного заряду, що суттєво для зразків $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ з великим вмістом магнію через їх низьку провідність.

Для дослідження зразків методом рентгенівської дифракції використовувався високороздільний дифрактометр Philips X'Pert-PRO MRD (Голландія) з $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванням ($\lambda = 0,15418 \text{ нм}$) в ω - 2θ -геометрії.

Спектри КРС вимірювалися за допомогою спектрометра SilverNova (StellarNet) з роздільною здатністю близько $0,25 \text{ cm}^{-1}$. Як джерело збудження використовували RamuLaser (StellarNet) з довжиною хвилі 785 нм (Raman-HR-TEC-785) із регульованою потужністю від 0–499 мВт. Раманівський спектрометр з термоелектричним охолодженням з роздільною здатністю 4 cm^{-1} і високою чутливістю, а також раманівський зонд дозволяли отримати лазерну пляму діаметром 0,15 мм на поверхні зразка. Щільність потужності лазера на зразку завжди була достатньо низькою, щоб запобігти змінам властивостей. Спектри записували з часом інтегрування 15 с, що складає 3 с на спектр із 5-кратним усередненням. Поляризація розсіяного світла не аналізувалася.

Спектри мікро-КРС вимірювалися за допомогою спектрометра Horiba Jobin-Yvon T-64000 з роздільною здатністю близько $0,15 \text{ cm}^{-1}$. Як джерело збудження використовували He-Cd лазер Garnet LCM-DTL-374QT з довжиною хвилі випромінювання 325 нм.

Для контролю оптичних характеристик зразків проводили вимірювання спектрів дифузного розсіювання в діапазоні 200–1100 нм. Спектри вимірювалися за допомогою спектрометра SilverNova (StellarNet, США) як з поверхні керамічних зразків, так і з відколу. Зазначимо, що для деяких зразків проводилося їх додаткове шліфування до оптичного блиску. Було досліджено також спектри фотолюмінесценції (ФЛ) та її збудження (ЗФЛ).

Спектри люмінесценції вимірювалися з відколу або з поверхні зразка при збудженні світлом He-Cd лазера (325 нм). Вимірювання спектрів ЗФЛ проводилися в діапазоні 300–400 нм при збудженні світлом галогенової лампи, пропущеним через монохроматор МДР-23 на довжині хвилі, що відповідає максимуму смуги люмінесценції.

Спектри ЕПР вимірювалися за допомогою X-band спектрометра Varian E12 з границею чутливості $\sim 10^{12}$ центрів.

Електричні характеристики вимірювалися за постійного струму. Для цього на край відколу або поверхню зразків наносилися омичні контакти наплавленням індію. Усі вимірювання, крім електропровідності на постійному струмі,

проводилися за кімнатної температури. Електропровідність на постійному струмі реєструвалася в діапазоні 77–300 К.

Для контролю величини провідності зразків вимірювалася провідність на постійному струмі.

Для контролю електричних та оптичних характеристик зразків використовувались також спектри ІЧ-відбивання. Останні реєструвалися за допомогою спектрометрів Vertex 70 V FT-IR (Bruker) або Shimadzu IRTracer-100 (виробник корпорація Shimadzu, Японія) з приставкою дзеркального відбивання SRM-8000A за кута падіння збуджуючого світла відповідно 13° та 10° . Як еталон використано золоте дзеркало. Спектри записано з роздільною здатністю 1 см^{-1} . Для зменшення шорсткості поверхні кераміки використовувалося її полірування.

Спектри порушеного повного внутрішнього відбивання (ППВВ) отримано за допомогою спектрофотометра з Shimadzu IRTracer-100 з приставкою QATR-10, яка дозволяє проводити дослідження в спектральному діапазоні від 240 см^{-1} до 4000 см^{-1} за фіксованого кута падіння ІЧ-випромінювання $\varphi = 45^\circ$ на «напівциліндр» ППВВ виготовлений із алмазу ($\varepsilon = 6,08$).

Зазначимо, що використання цього методу для дослідження полікристалічних зразків може бути вельми важливим. Дійсно, у полікристалічних зразках (текстурованих плівках та кераміці) існує проблема визначення концентрації вільних носіїв заряду звичайними методами (вимірювання провідності за постійного струму та ефекту Холла), що пов'язано з присутністю бар'єрів на межах кристалічних зерен. У цьому випадку інформація про концентрацію вільних носіїв та їх рухливість у кристалітах ZnO може бути одержана з аналізу спектрів ІЧ-відбивання. Проте, незважаючи на широке використання методу ІЧ-спектроскопії для дослідження монокристалів та текстурованих плівок відомості про дослідження цим методом кераміки оксиду цинку в літературі відсутні. В той же час, порівняно з монокристалами та текстурованими плівками кераміка має значні відмінності. По-перше, це наявність кристалітів з різною орієнтацією оптичної осі по відношенню до напрямку падіння світла, по-друге, певна шорсткість поверхні, яка може ускладнювати отримання інформації про електричні параметри кристалітів.

Тому одним із завдань даної роботи було з'ясування можливості дослідження кераміки ZnO і $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ методом спектроскопії зовнішнього ІЧ-відбивання, зокрема, з'ясування особливостей спектрів ІЧ-відбивання та ППВВ керамічних зразків і можливості визначення оптичних та електрофізичних параметрів кристалітів, а також розробка методики дослідження оптично-анізотропних кристалічних речовин шляхом моделювання спектрів зовнішнього ІЧ-відбивання.

1.4. Розробка математичної моделі для моделювання спектрів ІЧ-відбивання оптично-анізотропних кристалів з різною концентрацією вільних носіїв заряду [4–6]

Для розробки математичної моделі як модельні об'єкти було вибрано монокристали ZnO . Такий вибір пов'язаний з тим, що монокристали ZnO мають структуру вюрциту і є оптично анізотропними. Водночас у спектрах ІЧ-відбивання кристалів ZnO можна спостерігати як оптичну анізотропію, так і ізотропію залежно від орієнтації оптичної осі кристала. Крім того, вони зазвичай мають значну концентрацію вільних носіїв заряду. Це дозволяє враховувати внесок у ІЧ-спектри відбивання як фононної підсистеми, так і плазмонної, а також спостерігати змішані плазмон-фононні збудження.

При розробці математичної моделі для легованих напівпровідникових структур залежність величини діелектричної проникності від частоти в області плазмон-фононної взаємодії використано у вигляді відомої формули Гельмгольца–Кеттлера (1.9) [4].

Розрахунки спектрів ІЧ-відбивання $RT(\nu)$ проведено за формулами, що враховують внесок у коефіцієнт відбивання об'ємних фононів і плазмонів:

$$RT(\nu) = \frac{\left\{ (K_0)^{\frac{1}{2}} - \left[2 \left((K_0)^{\frac{1}{2}} + \varepsilon_1 \right) \right]^{\frac{1}{2}} + 1 \right\}}{\left\{ (K_0)^{\frac{1}{2}} + \left[2 \left((K_0)^{\frac{1}{2}} + \varepsilon_1 \right) \right]^{\frac{1}{2}} + 1 \right\}}. \quad (1.1)$$

$$\varepsilon(\nu) = \varepsilon_1(\nu) + i\varepsilon_2(\nu),$$

$$\varepsilon_1 = \frac{A + B(1 - y_1)}{\left[(1 - y_1)^2 + Dy_1\right]} - \frac{A}{(D_p + x_1)},$$

$$\varepsilon_2 = \frac{B(Dy_1)^{\frac{1}{2}}}{\left[(1 - y_1)^2 + Dy_1\right]} + \frac{A\left(\frac{D_p}{x_1}\right)^{\frac{1}{2}}}{(D_p + x_1)},$$

$$K_0 = \varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2, \quad A = \varepsilon_\infty, \quad B = \varepsilon_0 - \varepsilon_\infty, \quad y_1 = \left(\frac{\nu}{\nu_T}\right)^2, \quad D = \left(\frac{\gamma_f}{\nu_T}\right)^2,$$

$$D_p = \left(\frac{\gamma_p}{\nu_p}\right)^2, \quad x_1 = \left(\frac{\nu}{\nu_p}\right)^2,$$

де ε_∞ , ε_0 – високочастотна і статична діелектричні проникності; ν_T , ν_L – частоти (в см^{-1}) поперечних і поздовжніх оптичних фононів; ν_p – частота плазмових коливань зони провідності; γ_f і γ_p – коефіцієнти затухання фононів і плазмонів; ν – частота ГЧ випромінювання (в см^{-1}).

1.5. Розробка програм для побудови поверхні зовнішнього ГЧ-відбивання

При створенні програм для розрахунку тримірних поверхонь зовнішнього ГЧ-відбивання в основу було покладено модульний принцип побудови програмного забезпечення (ПЗ). Це означає, що ПЗ складається із сукупності незалежних програмних модулів, що виконують строго визначені функції і які легко узгоджуються і об'єднуються в програмний комплекс для розв'язування самих різноманітних задач. Цей комплекс сам є модулем для побудови складніших програм, а ті модулі, з яких він складається, також являють собою суперпозицію взаємодіючих модулів нижчого рівня.

Як приклад розглянемо дисперсійний аналіз розрахункових та експериментальні спектрів ІЧ-відбивання для монокристала оксиду цинку за умови їх тривимірного подання. Монокристали були вирощені гідротермальним методом і представляли собою прямокутні паралелепіпеди ($10 \times 8 \times 8 \text{ мм}^3$) з гранями, що дозволяло вимірювати $RE(\nu)$ при $E \perp c$ і $E \parallel c$.

На рис. 1.1, *а* (точки – експеримент) показано тривимірну поверхню зовнішнього відбивання $R(\nu)$ при $E \perp c$ для різного ступеня легування зразків ZnO. Розрахунок спектрів ІЧ-відбивання проведено за представленим вище алгоритмом (модулі-моделі). Сканування проведено за частотою при фіксованому значенні плазмової частоти та коефіцієнта затухання для кожної фіксованої концентрації вільних носіїв. Для всіх кривих кут падіння в приставці ІЧ-відбивання становив 10° .

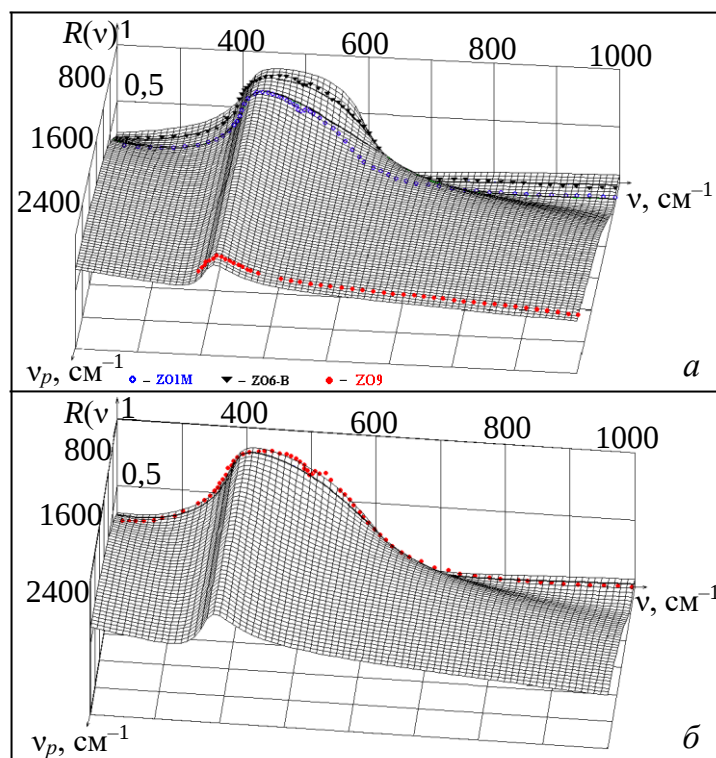


Рис. 1.1. Тривимірна поверхня зовнішнього відбивання $R(\nu)$ монокристалів ZnO з різним ступенем легування в ІЧ-області спектра: *а* – $E \perp c$; *б* – $E \parallel c$ (точки – експеримент, лінії – розрахунок). Для розрахунку набору кривих ν_p варіювалося в межах $400 \div 2200 \text{ см}^{-1}$

Наступні модулі (модулі даних – опрацювання даних – модулі-інтерфейси) відповідали за побудову тривимірної поверхні ІЧ-відбивання в діапазоні 200–1000 см^{-1} за зміни концентрації вільних носіїв зарядів (електронів) від 10^{16} см^{-3} до 10^{19} см^{-3} . Проведення дисперсійного аналізу теоретичних і експериментальних спектрів зовнішнього ІЧ-відбивання дозволило з високою точністю визначити оптичні та електрофізичні параметри для оксиду цинку для орієнтації $E \perp c$ і $E \parallel c$.

За допомогою дисперсійного аналізу спектрів $R(\nu)$ (точки – експеримент) визначено оптичні параметри плазмон-фононної підсистеми, наведені в табл. 1.1.

Таблиця 1.1. Параметри монокристалів ZnO, одержаних при порівнянні розрахункових $R(\nu)$ із експериментальними

Номер зразка	Зразок	$\nu_p, \text{см}^{-1}$		$\gamma_p, \text{см}^{-1}$		$\gamma_f, \text{см}^{-1}$		$\delta \cdot 10^3$		$\frac{\gamma_{p\perp}}{\gamma_{p\parallel}}$
		$E \perp c$	$E \parallel c$	$E \perp c$	$E \parallel c$	$E \perp c$	$E \parallel c$	$E \perp c$	$E \parallel c$	$\gamma_{p\parallel}$
1	ZO2-3	90	100	150	170	11	11	2,9	2,9	0,88
2	ZO1-3	240	250	280	260	13	13	3,0	3,6	1,08
3	ZO6-B	420	480	406	350	21	21	3,1	3,2	1,16
4	ZC1M	605	–	1020	–	14	–	2,0	–	–
5	ZO9	2115	–	1480	–	40	–	1,9	–	–

На рис. 1.1, б (точки – експеримент) подано поверхню зовнішнього відбивання $R(\nu)$ при $E \parallel c$ для зразків оксиду цинку, в яких концентрація електронів змінюється від 10^{18} см^{-3} до $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Отримані в роботі параметри монокристала ZnO дозволяють прогнозувати їх оптичні властивості в широкому діапазоні концентрацій носіїв зарядів. На рис. 1.1, а (лінії) показані теоретичні спектри ІЧ-відбивання ($E \perp c$) при $\gamma_f = 14 \text{ см}^{-1}$, даних табл. 1.1 та значеннях $\gamma_p = \nu_p$ від 1 см^{-1} до 250 см^{-1} . Істотні зміни в спектрах спостерігаються за концентрацій $10^{18} - 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Максимальна зміна коефіцієнта відбивання зареєстрована в діапазоні 500–900 см^{-1} .

Результати дисперсійного аналізу коефіцієнтів відбивання сильно легованих монокристалів ZnO при $E \perp c$ вказано в табл. 1.1. Форма спектрів якісно узгоджується з розрахунком. Максимальне відхилення розрахункових спектрів $R(\nu)$ від експериментальних спостерігається в області $500\text{--}700\text{ см}^{-1}$ (див. рис. 1.1). Ми пов'язуємо це відхилення з залежністю коефіцієнта затухання плазмон-фононої моди від частоти. Концентрація електронів у монокристалах ZnO (табл. 1.1, 1.2) розрахована з урахуванням наведених вище даних у табл. 1.1, в якій однозначно проявляється залежність коефіцієнтів затухання поперечних оптичних фононів γ_f і плазмонів γ_p від плазмової частоти ν_p . Величина $\gamma_{p\perp}$ змінюється від 150 см^{-1} до 1480 см^{-1} для сильно легованих монокристалів ZnO.

Таблиця 1.2. Електрофізичні параметри монокристалів ZnO, вирощених гідротермальним методом

Номер зразка	Зразок	$n_0, \text{см}^{-3}$	$\mu, \text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$		$\sigma, \text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$		$m_{\parallel}^*$	$\frac{m_{\perp}^*}{m_{\parallel}^*}$
			$E \perp c$	$E \parallel c$	$E \perp c$	$E \parallel c$		
1	ZO2-3	$9,3\cdot 10^{16}$	150	167	22	25	0,21	1,23
2	ZO1-3	$6,6\cdot 10^{17}$	80	96	85	101	0,23	1,13
3	ZO6-B	$2,0\cdot 10^{18}$	74	50	237	243	0,22	1,18
4	ZC1M	$4,2\cdot 10^{18}$	2,2	—	148	—	—	—
5	ZO9	$5,0\cdot 10^{19}$	1,5	—	1250	—	—	—

Детальний дисперсійний аналіз спектрів ІЧ-відбивання в області «залишкових променів» для монокристала ZnO наведено в розділі, присвяченому моделюванню спектрів відбивання кераміки.

1.6. Дослідження спектрів ІЧ-відбивання кераміки ZnO і $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, та їх моделювання [5–8]

Як уже зазначалося, особливостями кераміки, які відрізняють її від

монокристалів та текстурованих плівок, є наявність кристалітів з різною орієнтацією відносно напрямку падіння світла і певна шорсткість поверхні. Останнє може ускладнювати одержання інформації про електричні параметри кристалітів. Тому для з'ясування впливу цих чинників були виміряні спектри зовнішнього ІЧ-відбивання з пресованої поверхні і після її полірування, а моделювання проводилося для змінної орієнтації осі c . Для з'ясування впливу на спектри відбивання орієнтації кристала і концентрації вільних носіїв заряду досліджувалися також монокристали ZnO з метою подальшого використання одержаних результатів для аналізу спектрів відбивання кераміки. Для з'ясування орієнтації кристалітів у кераміці використовувалися спектри рентгенівської дифракції.

Спектри рентгенівської дифракції зразків нелегованої кераміки ZnO наведено на рис. 1.2.

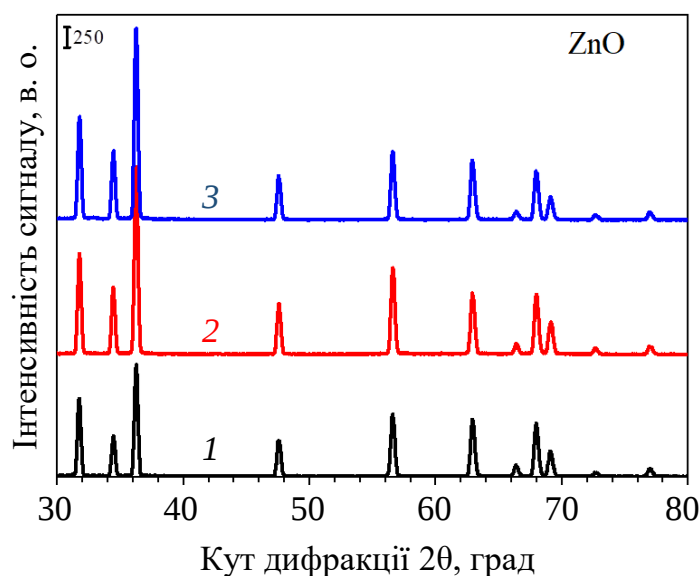


Рис.1.2. Спектри рентгенівської дифракції зразків нелегованої кераміки ZnO

Рентгенівські дифрактограми демонструють присутність піків, що відповідають гексагональному оксиду цинку, причому співвідношення інтенсивності різних піків не виявляє переважної орієнтації кристалітів у будь-якому напрямку [9], що свідчить про хаотичний розподіл кристалітів за напрямками c -осі. Присутності інших фаз не було виявлено.

1.6.1. Спектри ІЧ-відбивання

Монокристали ZnO . Теоретико-груповий аналіз прогнозує в ZnO дев'ять оптичних і три акустичних гілки [10], [11]. З 9 оптичних коливань два двократно вироджених коливання типу E_1 і A_1 активні в ІЧ-області спектра. Оскільки в ZnO між атомами здійснюється змішаний йонно-ковалентний зв'язок, далекодіюче кулонівське поле призводить до розщеплення коливань типу E_1 і A_1 на поздовжні і поперечні складові з частотами поперечних оптичних коливань E_1 і $A_1 - \nu_{T\perp}$ і $\nu_{T\parallel}$, а поздовжніх — $\nu_{L\perp}$ і $\nu_{L\parallel}$. Зазначимо, що в деяких випадках можуть також спостерігатися моди, пов'язані з комбінацією фононів. Зокрема, до цього може призводити легування [10], [11].

Якщо фонон поширюється вздовж осей X , Y (Z співпадає з напрямком оптичної осі c), то спостерігаються тільки чисті поздовжні фонони, що відповідає спектрам ІЧ-відбивання за орієнтації $E \perp c$ (рис. 1.3, крива 1). У разі поширення фонона вздовж осі Z в ІЧ-діапазоні спектра проявляються лише поперечні фонони, які формують спектр ІЧ-відбивання за орієнтації $E \parallel c$ (рис. 1.3, крива 2). Як випливає з табл. 1.1 і 1.2 монографії [4], лише у разі збудження коливань A_1 у Z напрямку, який співпадає з напрямком осі c , можна спостерігати спектр ІЧ-відбивання за орієнтації $E \parallel c$. В усіх інших випадках в ІЧ-області буде зареєстровано спектр ІЧ-відбивання за орієнтації $E \perp c$.

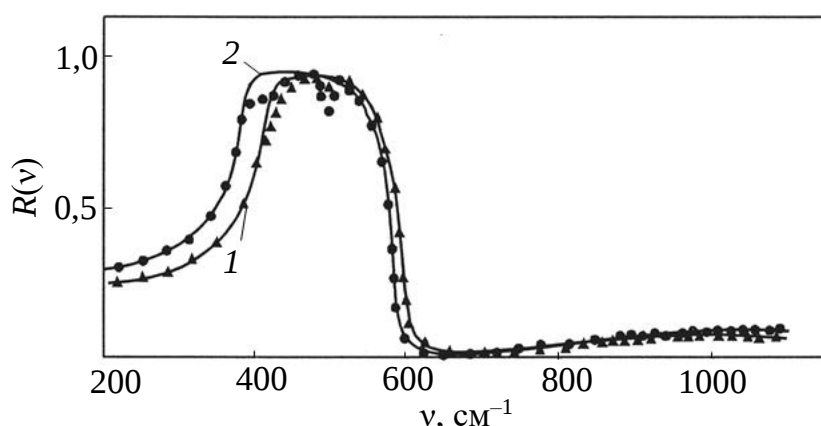


Рис. 1.3. $R(\nu)$ монокристала ZnO при $E \perp c$ і $E \parallel c$. Експеримент: символи $\blacktriangle$ — $E \perp c$; $\bullet$ — $E \parallel c$. Розрахунок: 1 — $E \perp c - \nu_p = 90 \text{ см}^{-1}$, $\gamma_p = 150 \text{ см}^{-1}$; $\gamma_f = 11 \text{ см}^{-1}$; $\delta = 0,29 \cdot 10^{-2}$; 2 — $E \parallel c - \nu_p = 100 \text{ см}^{-1}$, $\gamma_p = 170 \text{ см}^{-1}$; $\gamma_f = 11 \text{ см}^{-1}$; $\delta = 0,29 \cdot 10^{-2}$

Дисперсійний аналіз спектрів ІЧ-відбивання, проведений раніше для монокристалів оксиду цинку в області «залишкових променів» дозволив одержати оптичні параметри кристала в даному діапазоні частот [10], [11]. Ці параметри, наведені в табл. 1.3 монографії [4], використовувалися в подальшому під час розрахунку спектрів відбивання монокристала і кераміки.

Теоретичний розрахунок спектрів $RT(\nu)$ проводився в області «залишкових променів» ZnO з використанням підходів, описаних вище. На рис. 1.3 наведено експериментальні $RE(\nu)$ і розрахункові $RT(\nu)$ спектри ІЧ-відбивання при $E \perp c$ і $E \parallel c$ в діапазоні частот 200–4000 см^{-1} , одержані з використанням даних табл. 1.3 монографії [4]. Варійованим параметром являється затухання поперечного оптичного фонона. Розрахункові спектри (суцільні криві 1 і 2) відповідають моделі осцилятора кристала ZnO з коефіцієнтом затухання 11 см^{-1} . Середнє квадратичне відхилення δ становить $0,29 \cdot 10^{-2}$, тобто $\sim 0,3 \%$. Видно, що розраховані спектри добре описують експериментальні дані, за виключенням діапазону 400–480 см^{-1} .

Як показано в роботах [12–14], відмінності в спектрах на частотах 400–480 см^{-1} пов'язані з наявністю шорсткості поверхні та поверхневих дефектів. Що стосується мінімуму на частоті 504 см^{-1} , то він очевидно обумовлений комбінацією фононів $E_1(TO) + E_{2L}$, і його поява в експериментальному спектрі може бути пов'язана з присутністю в кристалі домішки літію, яка завжди спостерігається в кристалах, вирощених гідротермальним методом [4, 15, 16].

Рисунок 1.3 демонструє анізотропію оптичних властивостей ZnO на ділянці «залишкових променів». Як видно з рисунка, спектр для орієнтації $E \parallel c$ зсунутий у бік низьких частот у порівнянні зі спектром для $E \perp c$, причому найбільша відмінність у спектрах спостерігається в області поперечного фонона (400–200 см^{-1}). При цьому коефіцієнти відбивання в максимумах відбивання збігаються.

Для врахування наявності кристалітів з різною орієнтацією оптичної осі, що має місце в кераміці, проведено теоретичний розрахунок спектрів ІЧ-відбивання для змінної орієнтації осі – від $E \parallel c$ до $E \perp c$ (рис. 1.4). Моделювання проведено

при $\gamma_{f\perp} = 11 \text{ см}^{-1}$ для таких кутів між віссю c та вектором E $\varphi = 90^\circ$ (крива 1), 60° (крива 2), 45° (крива 3), 30° (крива 4), 0° (крива 5). Як видно, максимальні зміни спектрів ІЧ-відбивання спостерігаються при $\varphi = 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ$ і проявляються в появі мінімуму коефіцієнта відбивання в області поздовжнього оптичного фонона $570\text{--}590 \text{ см}^{-1}$, що дозволяє запропонувати оптичні методи визначення орієнтації оптичної осі в ZnO. Водночас в області поперечного фонону при зміні орієнтації від $E \perp c$ до $E \parallel c$ спостерігається поступовий зсув кривої відбивання в бік менших частот.

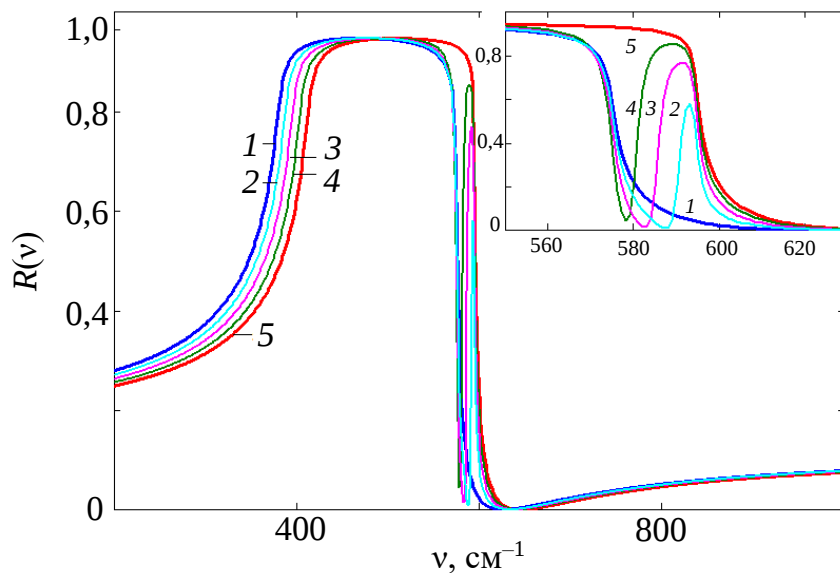


Рис. 1.4. Розрахункові спектри $RT(\nu)$ для кристала ZnO при зміні орієнтації оптичної осі від $E \parallel c$ (1) до $E \perp c$ (5): $\gamma_{f\perp,\parallel} = 11 \text{ см}^{-1}$ і $\nu_{p\perp} = 90 \text{ см}^{-1}$, $\gamma_{p\perp} = 150 \text{ см}^{-1}$; $\nu_{p\parallel} = 100 \text{ см}^{-1}$, $\gamma_{p\parallel} = 170 \text{ см}^{-1}$, $\varphi = 90^\circ$ (1), 60° (2), 45° (3), 30° (4), 0° (5)

Для з'ясування впливу концентрації вільних носіїв заряду на спектри ІЧ-відбивання проведений їх теоретичний розрахунок за варіювання $\nu_{p\perp}$ та $\gamma_{p\perp}$ (рис. 1.5). Спектри розраховані для орієнтації $E \perp c$ при зміні $\nu_{p\perp} = \gamma_{p\perp}$ від 1 см^{-1} до 1000 см^{-1} (криві 1–5) та значенні $\gamma_{f\perp} = 11 \text{ см}^{-1}$. Видно, що найсуттєвіші зміни спектрів ІЧ-відбивання спостерігаються при $\nu_{p\perp} = \gamma_{p\perp}$ в області $500\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$, що відповідає концентраціям $n_0 = 10^{18} \div 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

Таким чином, як видно з рис. 1.3–1.5, аналіз спектрів ІЧ-відбивання

дозволяє одержати інформацію про оптичні та електрофізичні параметри ZnO (зокрема, величину провідності, концентрацію і рухливість вільних носіїв заряду), а також про орієнтацію оптичної осі кристалів та якість обробки поверхні.

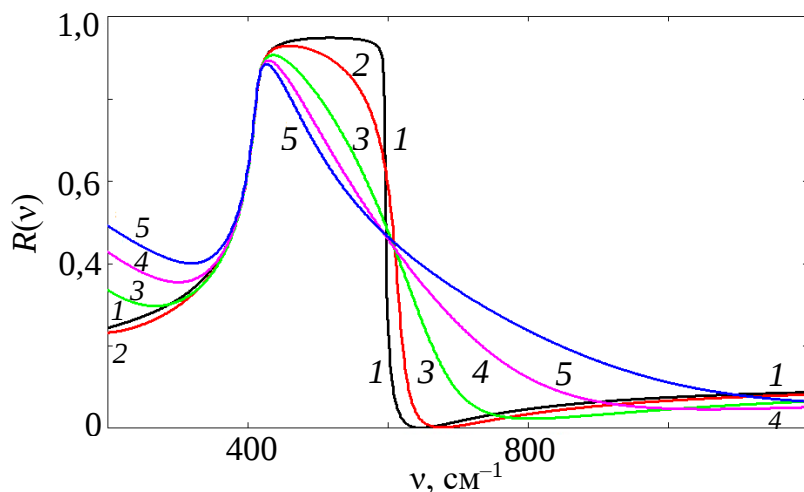


Рис. 1.5. Розрахункові спектри $RT(\nu)$ ZnO при $E \perp c$: $\gamma_{f\perp} = 11 \text{ см}^{-1}$ і $\nu_{p\perp} = \gamma_{p\perp} = 1 \text{ см}^{-1}; 250 \text{ см}^{-1}; 500 \text{ см}^{-1}; 750 \text{ см}^{-1}; 1000 \text{ см}^{-1}$ (криві 1–5 відповідно)

Кераміка ZnO [5]. На рис. 1.6 наведено теоретичні (суцільні лінії) та експериментальні (символи – •) спектри ІЧ-відбивання від поверхні неpolірованого та polірованого керамічних зразків ZnO в діапазоні $50 - 1000 \text{ см}^{-1}$. Моделювання спектрів ІЧ-відбивання проведено для polірованого зразка при використанні, як і у разі монокристала, дисперсійного аналізу Крамерса–Кроніга [11], [17], математичних виразів (1.1) та параметрів, наведених у табл. 1.3 монографії [4]. Моделювання експериментального спектра для випадку орієнтацій $E \perp c$ і $E \parallel c$ (криві 1 і 2 відповідно).

Як видно з рисунка, після polірування поверхні підвищується інтенсивність відбивання в діапазоні частот $400 - 500 \text{ см}^{-1}$, тоді як в інших частинах спектра зміни не відбуваються. При цьому зміна концентрації вільних носіїв заряду, як видно з рис. 1.5, впливає суттєво і на область частот $500 - 1000 \text{ см}^{-1}$. Це дозволяє відрізнити вплив на спектри ІЧ-відбивання шорсткості поверхні від впливу концентрації носіїв заряду.

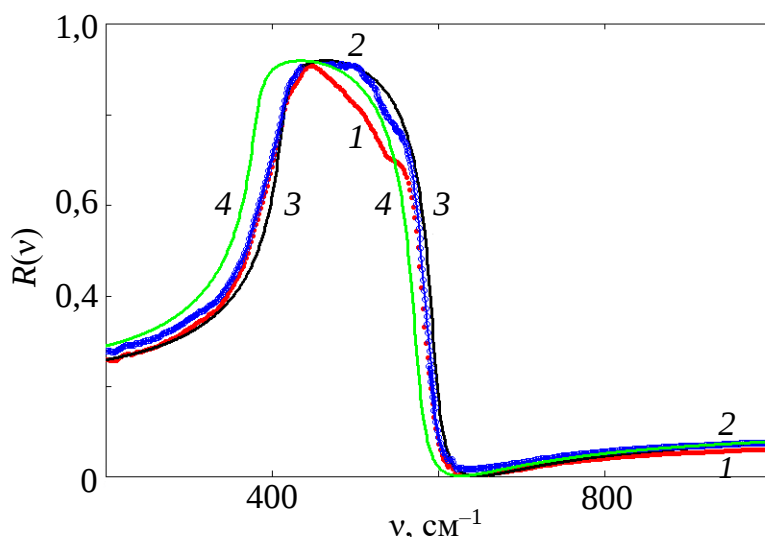


Рис. 1.6. Експериментальні криві $R(\nu)$ для нелегованої неполірованої (крива 1) і полірованої (крива 2) кераміки ZnO (символи •) та моделювання спектра відбивання полірованого зразка: 3 – розрахунок для $E \perp c$ – $\nu_p = 450 \text{ см}^{-1}$, $\gamma_p = 2400 \text{ см}^{-1}$; $\gamma_f = 13 \text{ см}^{-1}$; 4 – розрахунок для $E \parallel c$ при $\nu_p = 420 \text{ см}^{-1}$, $\gamma_p = 2200 \text{ см}^{-1}$; $\gamma_f = 13 \text{ см}^{-1}$ (середня квадратична похибка $\delta = 0,35 \cdot 10^{-2}$)

Порівняння спектрів ІЧ-відбивання від поверхні монокристалів та кераміки ZnO дозволяє стверджувати, що вони дуже близькі між собою. Отже, параметри, подані в табл. 1.3 монографії [4], та вказані математичні вирази (1.1) з належною точністю моделюють, як монокристали, так і кераміку ZnO.

Варто зазначити, що незважаючи на те, що, як показують дані рентгенівської дифракції, кристаліти в кераміці орієнтовані хаотично, спектри ІЧ-відбивання кераміки виявилися близькими до спектра відбивання, змодельованого для орієнтації $E \perp c$. Внесок поляризації $E \parallel c$ дуже незначний і можливо проявляється в діапазоні $390\text{--}400 \text{ см}^{-1}$, де спостерігається відхилення експериментальної кривої від розрахунку для $E \perp c$. Такий результат можна пояснити тим, що внесок у спектр відбивання для поляризації $E \perp c$ можуть давати всі кристаліти незалежно від їх орієнтації по відношенню до напрямку падіння світла, тоді як у спектр відбивання для поляризації $E \parallel c$ дають внесок лише кристаліти з певним напрямком осі c по відношенню до напрямку падіння світла. Дійсно, як зазначалося вище, лише у разі збудження коливань A_1 у Z

напрямку, який співпадає з напрямком осі c , можна спостерігати спектр ІЧ-відбивання за орієнтації $E \parallel c$. В усіх інших випадках в ІЧ-діапазоні буде зареєстровано спектр відбивання за орієнтації $E \perp c$.

Отже, спектри ІЧ-відбивання кераміки ZnO можна моделювати, враховуючи тільки орієнтацію $E \perp c$. Таке моделювання дозволяє визначити концентрацію вільних носіїв заряду та їх рухливість у кристалітах ZnO. При цьому для запобігання впливу шорсткості поверхні моделювання необхідно проводити в області частот, вище частоти LO-фонона. В цьому випадку, як показує табл. 1.3, шорсткість поверхні практично не впливає на оцінку концентрації носіїв заряду. Отже, незважаючи на можливий внесок у спектр відбивання шорсткості поверхні, моделювання дозволяє визначити величини провідності, концентрації та рухливості носіїв заряду навіть у неполірованому зразку.

Таблиця 1.3. Параметри кристалітів ZnO в неполірованому та полірованому зразках

Зразок	ν_p , см ⁻¹	γ_p , см ⁻¹	γ_f , см ⁻¹	Концентрація n_0 , см ⁻³	Провідність σ , Ом ⁻¹ · см ⁻¹	Рухливість μ , см ² /(В · с)
Полірований зразок	270	2000	13	$8,4 \cdot 10^{17}$	15,03	11,18
Неполірований зразок	280	2000	15	$9,02 \cdot 10^{17}$	16,17	11,19

Зазначимо, що для зразка кераміки, спектр якої наведено на рис. 1.6, значення провідності, виміряні на постійному струмі, становить 13 Ом⁻¹ · см⁻¹, що добре узгоджується з даними, одержаними з спектрів ІЧ-відбивання і свідчить про достовірність даних ІЧ-спектроскопії.

Кераміка $Mg_xZn_{1-x}O$ [6–8]. На рис. 1.7 наведено спектри ІЧ-відбивання $R(\nu)$ кераміки $Mg_xZn_{1-x}O$ залежно від вмісту оксиду магнію в речовині при $x = 0,25$ (точки 2, лінія 1) і $x = 0,33$ (точки 4, лінія 3). Розрахунок (криві 1 і 3) проведено при використанні багатоосциляторної математичної моделі з адитивним та

факторизованим вкладом у діелектричну проникність та співвідношень Крамерса–Кроніга. Параметри фононної підсистеми було отримано авторами [18] і подано у табл. 1.4. При використанні співвідношення Лідденна–Сакса–Теллера та методу дисперсійного аналізу спектрів ІЧ-відбивання у високочастотній області було визначено значення високочастотної діелектричної проникності, що становить 3,28. Згідно з рисунком, теоретичні результати добре узгоджуються з експериментальними даними для зразків з різним вмістом Mg. Із порівняння кривої 1 з точками 2 ($x = 0,25$) і кривої 3 з точками 4 ($x = 0,33$) визначено ступінь легування кераміки $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$.

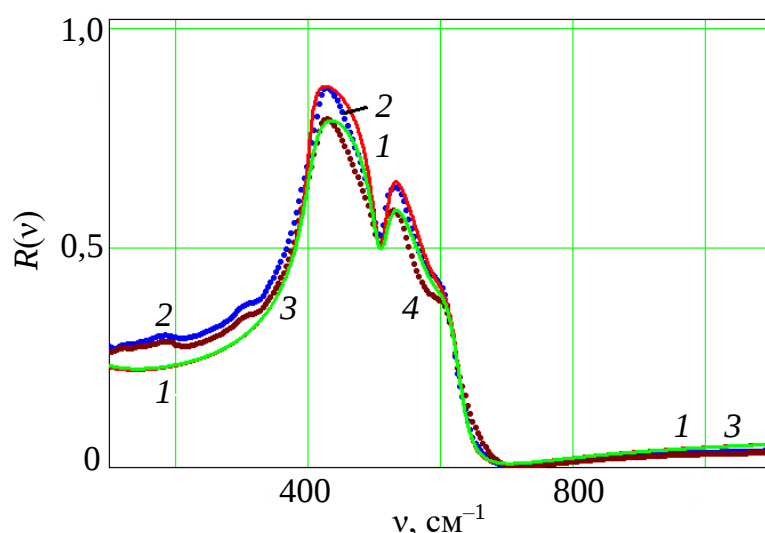


Рис. 1.7. $R(\nu)$ для кераміки $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$: розрахункові (лінії 1, 3) та експериментальні (символи • – 2, 4)

Таблиця 1.4. Параметри фононної підсистеми $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ [18]

Параметри	$\nu_{T1} (\gamma_{T1})$	$\nu_{L1} (\gamma_{L1})$	$\nu_{T2} (\gamma_{T2})$	$\nu_{L2} (\gamma_{L2})$	$\nu_{T3} (\gamma_{T3})$	$\nu_{L3} (\gamma_{L3})$
$E \perp c$	404,1	507	514,6	588	605,6	620,7
	(11,8)	(26,4)	(23,7)	(85,5)	(70,7)	(15,4)
$E \parallel c$	375,8	504,7	510,3	563,2	579,2	591,6
	(5,0)	(16,5)	(26,6)	(28,3)	(7,1)	(20,0)

Моделювання спектрів ІЧ-відбивання структури $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ проведено за врахування оптичної анізотропії. Виявлено, що збільшення вмісту Mg в кераміці

$\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ з $x = 0,25$ (крива 1) до $x = 0,33$ (крива 2) супроводжується змінами у спектрі зовнішнього ІЧ-відбивання в області «залишкових променів» оксиду цинку та оксиду магнію. Як було показано вище, області «залишкових променів» ZnO та MgO перекриваються відповідно в діапазонах $\nu_{T1}-\nu_{L1}$ та $\nu_{T2}-\nu_{L2}$. Однак, область «залишкових променів» ZnO розміщена між частотами $\nu_{T2}-\nu_{L2}$ для MgO , що було враховано під час моделювання та аналізу $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$.

З рис. 1.7 видно, що найвагоміші зміни спектрів $R(\nu)$ спостерігаються в діапазоні $400-600 \text{ см}^{-1}$, що зумовлено частотами поперечного і поздовжнього оптичного фонона досліджуваних матеріалів. Це, в свою чергу, вказує на можливість розробки практичних пристроїв для визначення вмісту магнію у структурах $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ методом ІЧ-спектроскопії.

Суттєві зміни спектра спостерігаються у проміжку $400-470 \text{ см}^{-1}$, де $R(\nu)$ на частоті 430 см^{-1} збільшується на 10 % у разі зменшення Mg з 0,33 до 0,25. Крім того, в цьому проміжку області спостерігається максимальна чутливість коефіцієнта відбивання $R(\nu)$ до зміни Mg в структурі $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$.

Розрахункові криві 1 та 3 для $R(\nu)$ отримано за параметрів фононої підсистеми $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, наведених у табл. 1.4. Параметри плазмонної частоти $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ при $x = 0,25$ (точки 2, лінія 1) і $x = 0,33$ (точки 4, лінія 3) змінювалися у межах 20 см^{-1} . Більшу відмінність одержано для затухання, що становить 50 см^{-1} . Визначені значення концентрації змінюються від $9 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ до 10^{18} см^{-3} при зміні вмісту Mg в структурі $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$. Отримані значення рухливості та провідності знаходяться відповідно у межах $24-26 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ і $38-41 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (табл. 1.5).

Таблиця 1.5. Електрофізичні параметри $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$

Зразок	$\nu_p, \text{ см}^{-1}$	$\gamma_p, \text{ см}^{-1}$	Концентрація $n_0, \text{ см}^{-3}$	Провідність $\sigma, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	Рухливість $\mu, \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$
$\text{Mg}_{0,25}\text{Zn}_{0,75}\text{O}$	280	850	$9,01 \cdot 10^{17}$	38,05	26,32
$\text{Mg}_{0,33}\text{Zn}_{0,67}\text{O}$	300	900	$1,04 \cdot 10^{18}$	41,25	24,86

Згідно з рис. 1.7, відбивання у високочастотній області $700\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ не залежить від вмісту Mg в кераміці $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$. Дійсно, для $\nu = 800\text{ см}^{-1}$ $R(800) \approx 0,02$ і монотонно зростає з частотою.

Зазначимо, що на відміну від кераміки ZnO значення електропровідності кераміки $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, виміряної на постійному струмі, відрізняються від значень, одержаних шляхом моделювання ІЧ спектрів. Виявилось, що додавання магнію призводить до зменшення електричної провідності кераміки, виміряної на постійному струмі, і ефект тим більший, чим більше вміст магнію. При цьому, на відміну від кераміки ZnO, вольт-амперні характеристики стають нелінійними. Більш детальне порівняння електричних характеристик, одержаних цими двома методами, і з'ясування причин розбіжності даних та нелінійності ВАХ буде проведено в наступних розділах.

1.7. Вплив вмісту магнію та температурних режимів спікання на структурні, оптичні та електричні характеристики полікристалічних зразків $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ [7, 8, 19–23]

1.7.1. Вплив вмісту магнію [7, 21–23]

Розглянемо особливості формування керамічних зразків твердих розчинів при різному вмісті магнію у шихті на прикладі зразків, спечених за температури $1100\text{ }^\circ\text{C}$.

1.7.1.1. Структурні характеристики [21, 22, 24]

Рентгенівська дифракція [5, 8, 21–24]. Дифрактограми всіх зразків демонструють присутність рефлексів як гексагональної ((100), (002), (101)), так і кубічної ((200), (220)) фаз. На рис. 1.8 представлені піки гексагональної (*a*) і кубічної (*б*, *в*) фаз, які зазвичай використовуються для контролю за формуванням твердого розчину.

Як видно з рис. 1.8, положення рефлексу (002) гексагональної фази (рис. 1.8, *a*), при збільшенні вмісту магнію зсувається в бік більших кутів, а рефлексу

(100) у бік менших кутів в порівнянні з відповідними положеннями рефлексів ZnO. Це відповідає зменшенню постійної ґратки вздовж c -осі і збільшенню її вздовж a -осі і свідчить про вбудовування магнію в ZnO і формування гексагональної фази твердого розчину [18, 25, 26]. Поряд з цим рефлекс (200) кубічної фази (рис. 1.8, в) зсувається в бік менших кутів, що свідчить про утворення кубічної фази твердого розчину. Відповідні залежності положення кутів рефлексу (002) гексагональної фази та рефлексу (200) кубічної наведено на рис. 1.9.

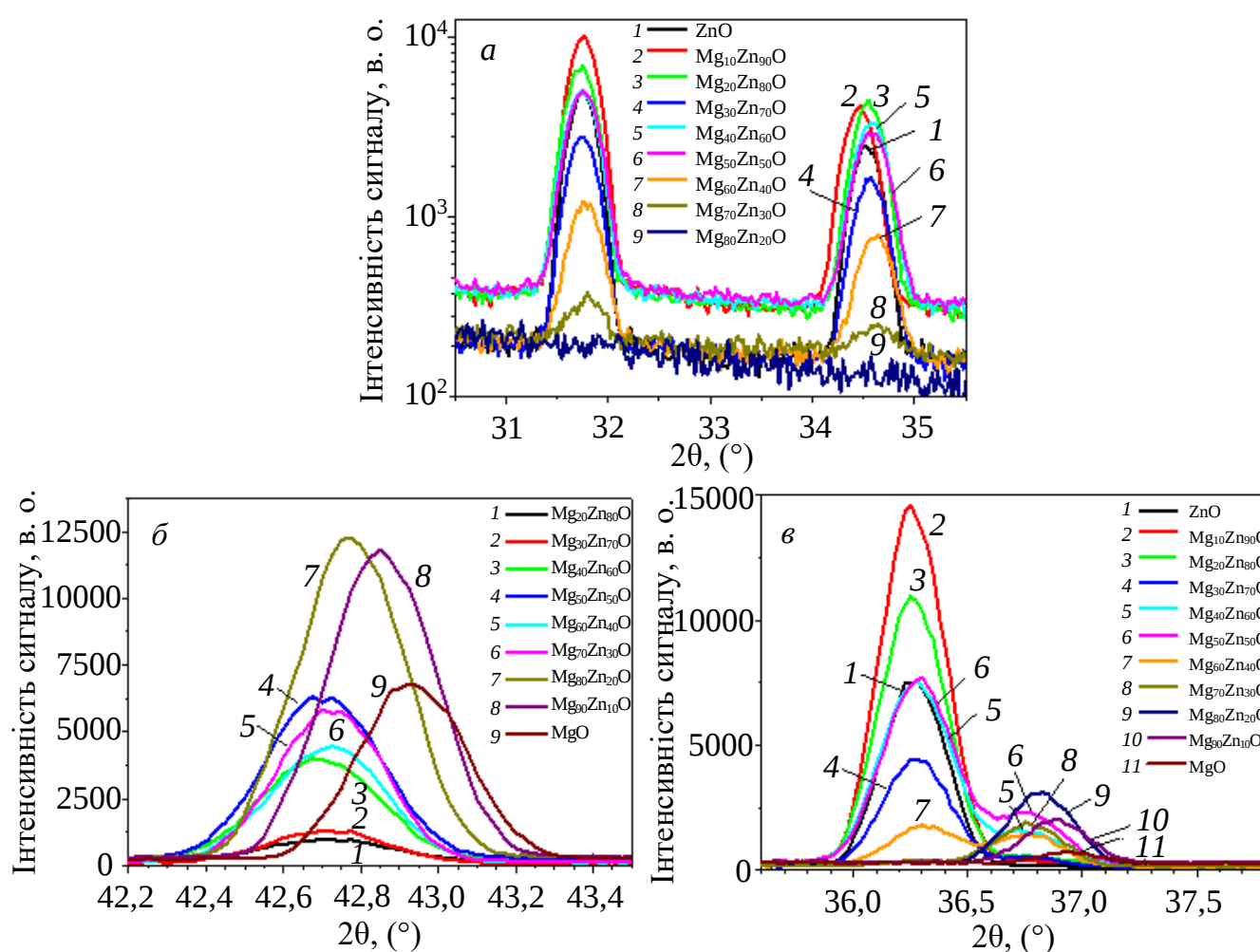


Рис. 1.8. Дифрактограми твердого розчину $MgZnO$ з різним вмістом магнію, відпалених за 1100 °С: *а* – піки (100) і (002) гексагональної фази; *б, в* – піки кубічної фази

Видно, що збільшення вмісту магнію до 70 % призводить до монотонного зсуву рефлексу (002). Це означає, що при використаному режимі відпалу межа

розчинності Mg в ZnO не досягається навіть при вмісті магнію в шихті до 70 %. В той же час, при збільшенні вмісту цинку значне зміщення рефлексу кубічної фази спостерігається до 30 % цинку у шихті, а потім воно сповільнюється, що може означати наближення до межі розчинності цинку в MgO.

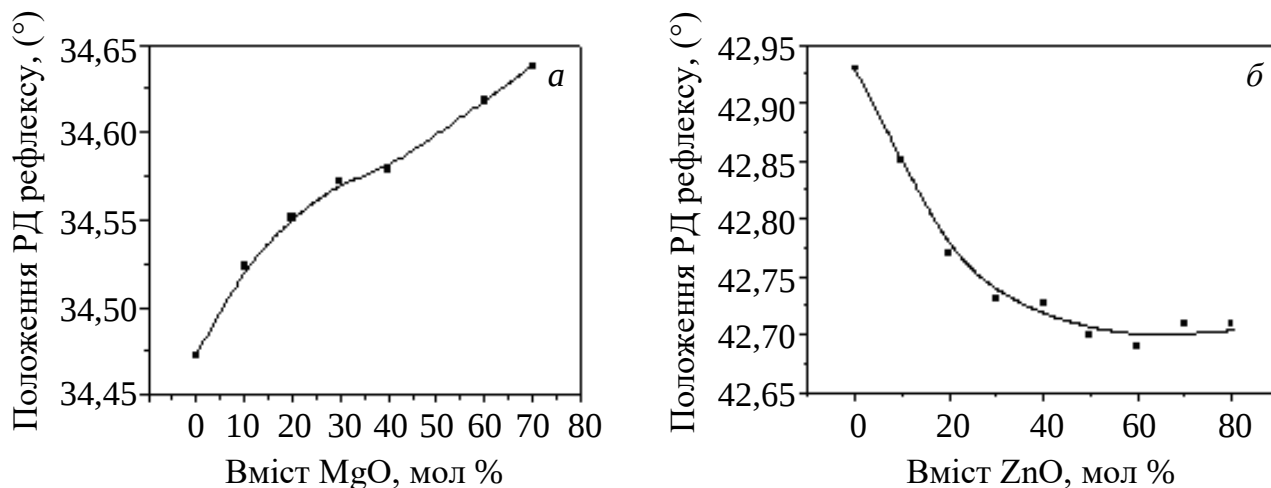


Рис. 1.9. Залежність положення рефлексу (002) гексагональної (а) і рефлексу (200) кубічної фази твердого розчину від вмісту MgO (а) або ZnO (б) відповідно

Дослідження методом СЕМ, Оже-спектроскопії і рентгенівської фотоелектронної спектроскопії [19–24, 27–29]. Розглянемо особливості формування кераміки на прикладі зразків $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$, спеченої за температури 1100 °С.

СЕМ зображення поверхні кераміки та розподіл елементів наведено на рис. 1.10.

Як видно з рис. 1.10, а, зразок складається з щільно спечених кристалітів мікронних розмірів і крім того містить досить великі пори, в яких розташовані кристаліти менші за розмірами. Вони менш щільно спечені і їх форма значно відрізняється від кристалітів в інших частинах зразка (рис. 1.11, а, б). Крім того, на деяких з них видно сходинки росту, що дозволяє зробити припущення, що вони утворилися в результаті кристалізації в процесі відпалу (рис. 1.11, б). Як видно з рис. 1.10, б, основна маса кристалітів має однаковий колір, що свідчить про те, що вони близькі за композиційним складом. В той же час, кристаліти в порах мають більш темний колір, тобто містять елементи з меншою масою. Як видно з рис. 1.10, в, г, розподіл магнію у щільно спечених кристалітах

(виміряний методом Оже-спектроскопії) не зменшується помітно від границі зерна до його середини (точки 1–4), тобто зерно повністю і досить рівномірно леговане магнієм. Отже, фаза ZnO , а отже і бар'єри $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}/\text{ZnO}$ в них відсутні. Крім того, вміст Zn в таких зернах значно перевищує вміст Mg , що відповідає гексагональній фазі твердого розчину.

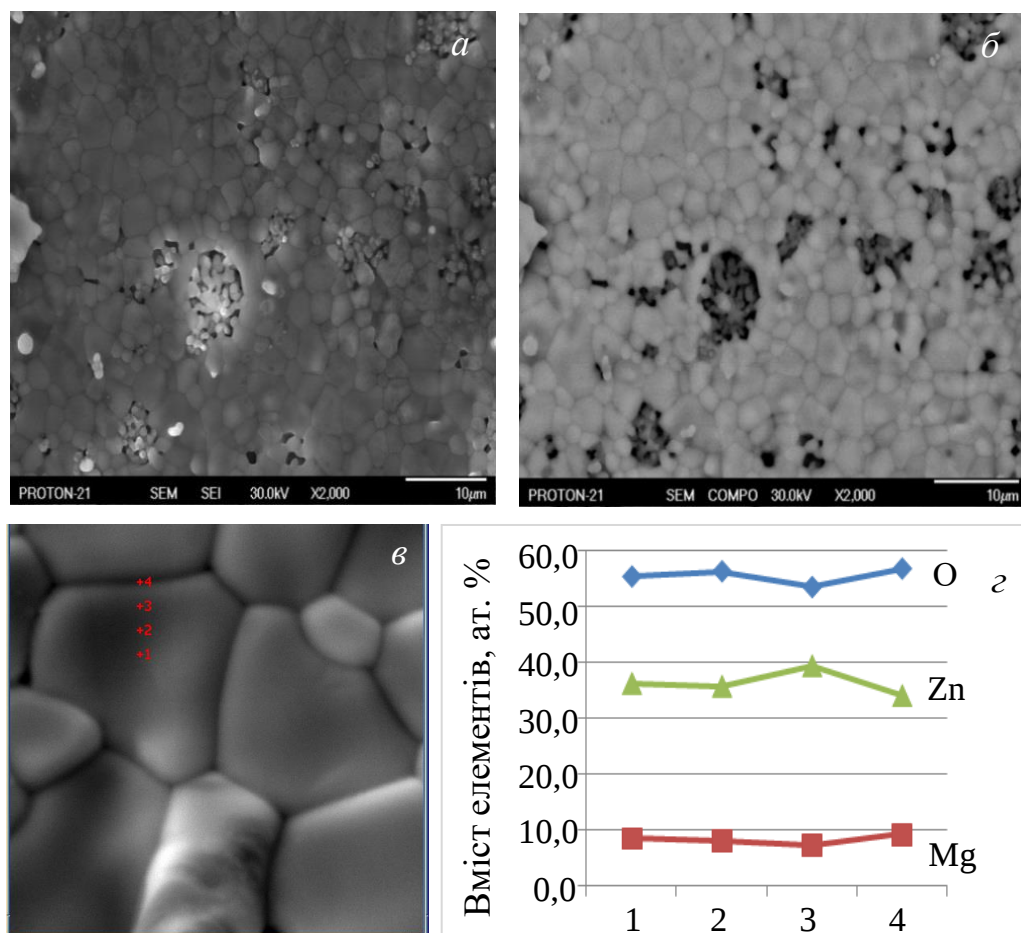


Рис. 1.10. *a* – SEMSEI – SEM зображення поверхні керамічного зразка $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$; *б* – SEMCOMPO – зображення композиційного складу (елементам з більшою масою відповідає більш світле зображення); *в* – збільшене зображення області зразка з щільно спеченими кристалітами, *г* – розподіл елементів вздовж поверхні зерна, виміряне методом Оже-спектроскопії

В той же час, у кристалітах, розташованих у великих порах, вміст магнію суттєво перевищує вміст цинку, що підтверджується даними Оже спектроскопії (рис. 1.11, *г*). Отже, можна зробити висновок, що вони являють собою кубічну фазу твердого розчину. Проте, на відміну від зерен гексагональної фази вміст

цинку помітно збільшується на границях зерна. Зазначимо також, що в кераміці крім цинку, магнію і кисню в помітній кількості присутній також вуглець.

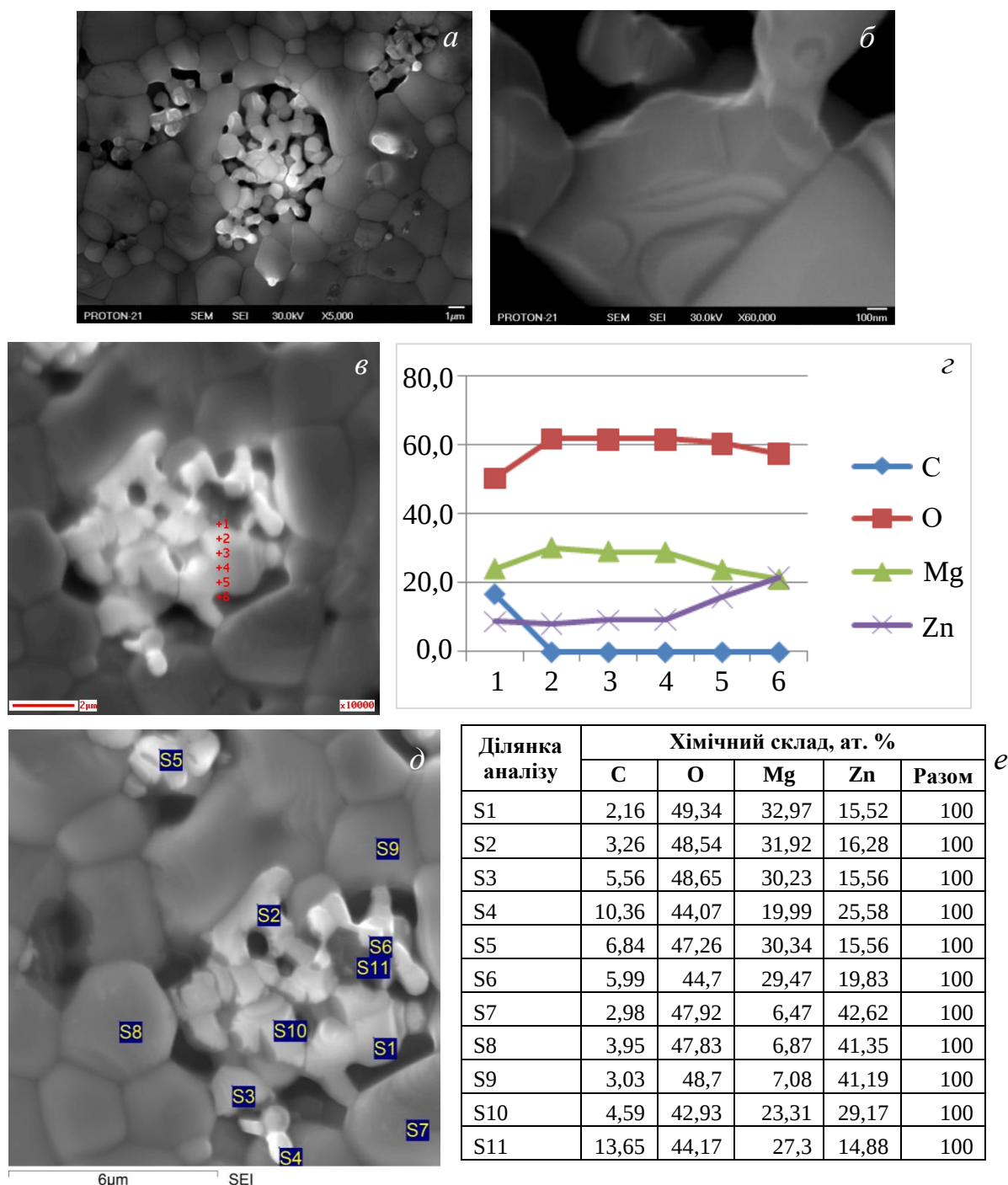


Рис. 1.11. СЕМ зображення поверхні зразка, що містить велику пору (а) та збільшене зображення кристалітів, що містяться у великих порах (б, в). г – розподіл елементів в кристалітах, розташованих в порах (в), одержаних з аналізу Оже-спектрів; д, е – ділянки зразка, що містить пори з кристалітами (д) та їх хімічний склад (е), визначений методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії. Температура спікання кераміки – 1100 °С

Вимірювання елементного складу різних кристалітів методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії свідчить, що вміст магнію в зернах гексагональної фази складає 6,5–7,0 ат. % (рис. 1.11, *д, е*), а вміст цинку в зернах кубічної фази варіює від 15 ат. % до 20 ат. %.

Більш детальний аналіз розподілу елементів виявив збільшення концентрації цинку та магнію на границях зерен (рис. 1.12). Це можна пояснити виходом вказаних елементів із зерен відповідних сполук, зокрема, в результаті нагрівання, як це, наприклад, спостерігалось у випадку ZnO [25]. Більш виражений ефект збагачення границь зерен цинком та магнієм має місце у випадку кераміки, виготовленої з порошків, що піддавалися попередньому перемелюванню (рис. 1.12) [27]. Отже іншою причиною збільшення концентрації цинку та магнію на границях зерен можуть бути механічні напруги. Зазначимо, що перемелювання не впливало суттєво на вміст магнію в гексагональних зернах твердого розчину.

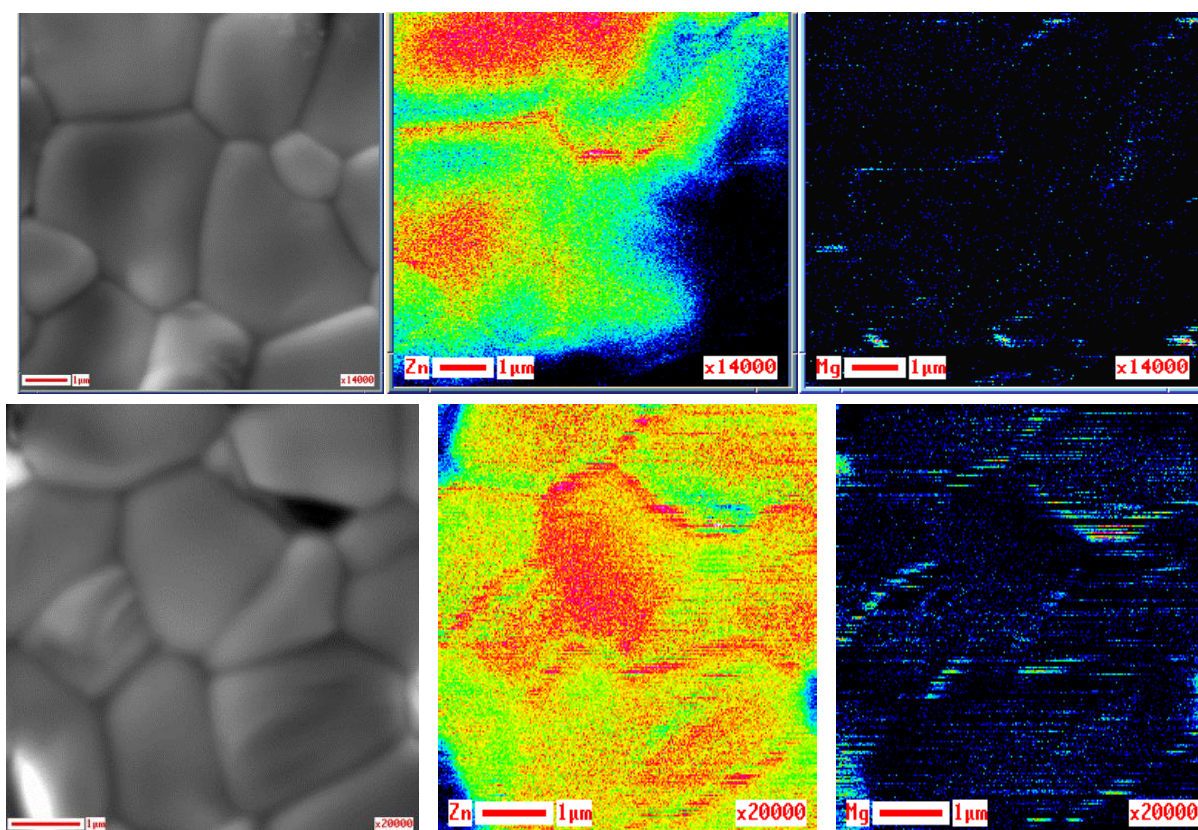


Рис. 1.12. СЕМ зображення ділянки поверхні та мапа розподілу елементів в кераміці $\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{80}\text{O}$, виготовленої з вихідних (*а*) та перемелених (*б*) порошків

Як показали наші дослідження кераміки ZnO, збагаченню міжзерених границь цинком сприяє не тільки перемелювання порошків, а й тиск пресування [19, 20].

Підвищення вмісту оксиду магнію, коли внесок ZnO і MgO, стає співмірним суттєво змінює морфологію кераміки. Як видно з рис. 1.13, де наведено зображення ділянки поверхні зразка $Mg_{0,5}Zn_{0,5}O$, в кераміці спостерігаються щільно спечені зерна різного складу. Як свідчать дані EDX, ці зерна сильно відрізняються вмістом магнію. В одних з них вміст магнію становить близько 35 ат. %, а в інших – ~ 7 ат. %, тобто ці зерна, вочевидь, відповідають кубічній та гексагональній фазам, відповідно. Зерна кубічної фази, як і випадку меншого вмісту оксиду магнію, містять сходинки росту, чого не спостерігається в зернах гексагональної фази.

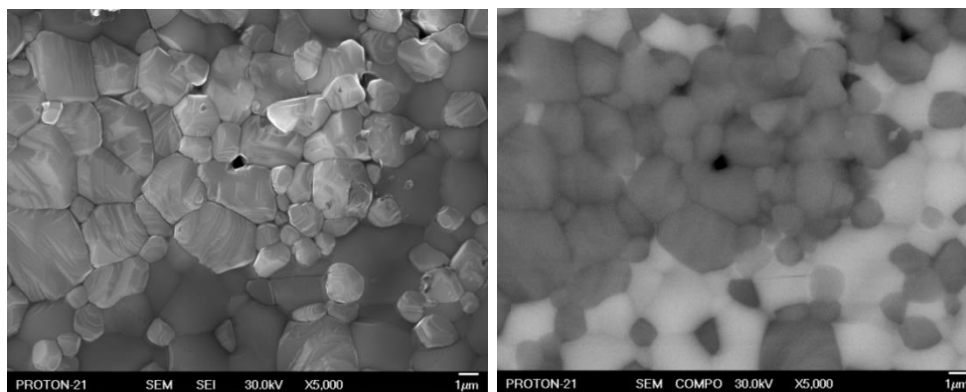


Рис. 1.13. SEM SEI і SEM COMPO зображення поверхні зразка $Mg_{0,5}Zn_{0,5}O$

1.7.1.2. Оптичні властивості зразків [22, 24, 30]

Інформація про утворення гексагональної фази твердого розчину може бути одержана також з люмінесцентних характеристик кераміки. У цьому випадку вимірювання екситонної люмінесценції і спектрів збудження домішкової смуги ФЛ є зручним методом реєстрації утворення твердого розчину, а також можливої присутності фази ZnO, оскільки зсуви смуг випромінювання або ЗФЛ твердих розчинів є більш значними, ніж зсуви рентгенівських рефлексів.

Спектри люмінесценції зразків ZnO і $Mg_xZn_{1-x}O$, зазвичай, містять екситонну і домішкову смуги випромінювання. Додавання магнію і збільшення його вмісту призводить до зсуву екситонної смуги у короткохвильовий бік. При цьому домішкова смуга зсувається у довгохвильовий бік, а її інтенсивність

зменшується (рис. 1.14, а). Зазначимо, що спектри, виміряні на поверхні керамічних зразків і зі сколотої поверхні виявилися близькими.

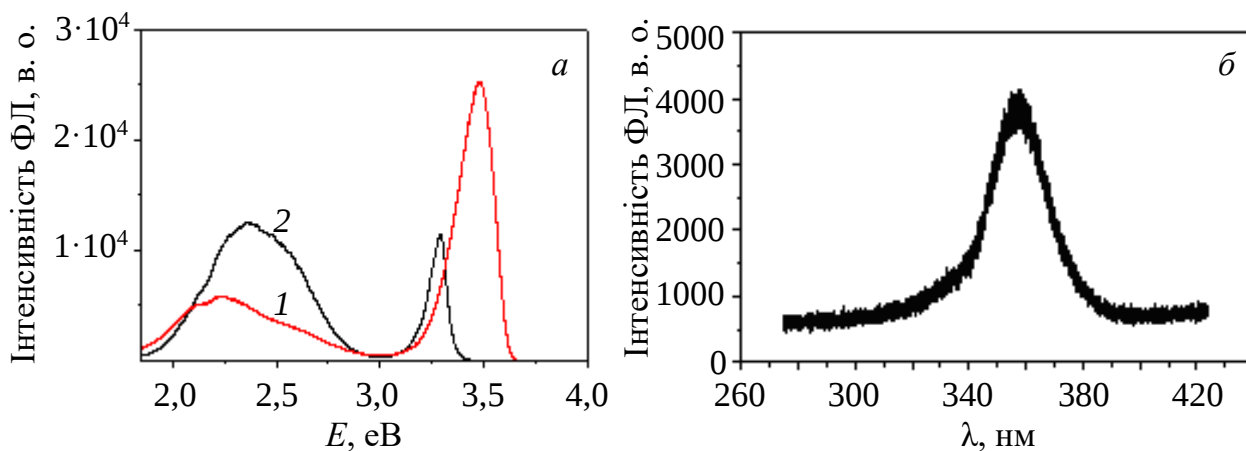


Рис. 1.14. а – спектри фотолюмінесценції зразків $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$ (крива 1) і ZnO (крива 2), відпалених за температури 1100 °С; б – спектр збудження домішкової смуги і зразку $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$

Спектр збудження домішкової смуги демонструє присутність піку в УФ області спектра, положення якого співпадає з положенням вільного екситону (рис. 1.14, б). Отже, залежність положення максимуму ЗФЛ від вмісту магнію дозволяє прослідкувати за зміною ширини забороненої зони гексагональної фази твердого розчину, тобто за вбудовуванням магнію в ґратку ZnO .

Виявилось, що при збільшенні вмісту оксиду магнію в шихті, тобто при вбудовуванні магнію в ґратку ZnO спостерігається постійний зсув максимуму спектру ЗФЛ від гексагональної фази твердого розчину у височастотній бік, що корелює зі зсувом піку рентгенівської дифракції (рис. 1.15) і свідчить про поступове збільшення ширини забороненої зони.

Одержані залежності підтверджуються також спектрами дифузного відбивання, перетвореними на спектри поглинання. Такі спектри наведені на рис. 1.16, а.

Як видно з рис. 1.16, а, в спектрах зразків твердих розчинів з вмістом магнію $\leq 60\%$ спостерігається пік в УФ області, положення якого зміщується у високоенергетичний бік зі збільшенням вмісту магнію. Цей пік відповідає поглинанню світла вільним екситоном в гексагональній фазі ZnO та $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$.

Залежність положення екситону від вмісту магнію, визначена з спектрів дифузного відбивання, добре корелює з відповідною залежністю максимуму ЗФЛ (рис. 1.16, б). При збільшенні вмісту магнію в шихті вище 70 % в спектри дифузного відбивання основний внесок дає кубічна фаза, що призводить до різкого зсуву краю поглинання у високоенергетичній бік.

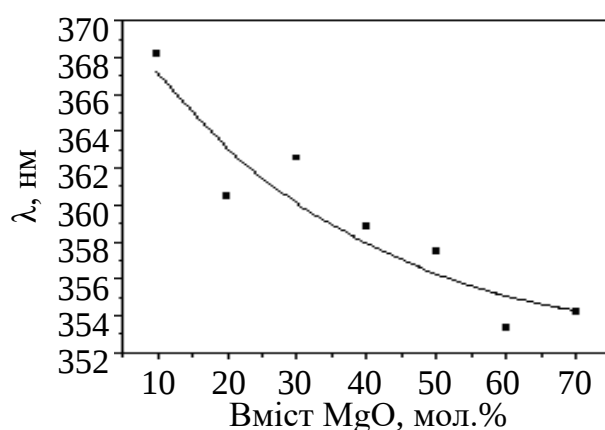


Рис. 1.15. Залежність максимуму спектра ЗФЛ від вмісту магнію ($T_{\text{відп}} = 1100\text{ }^{\circ}\text{C}$)

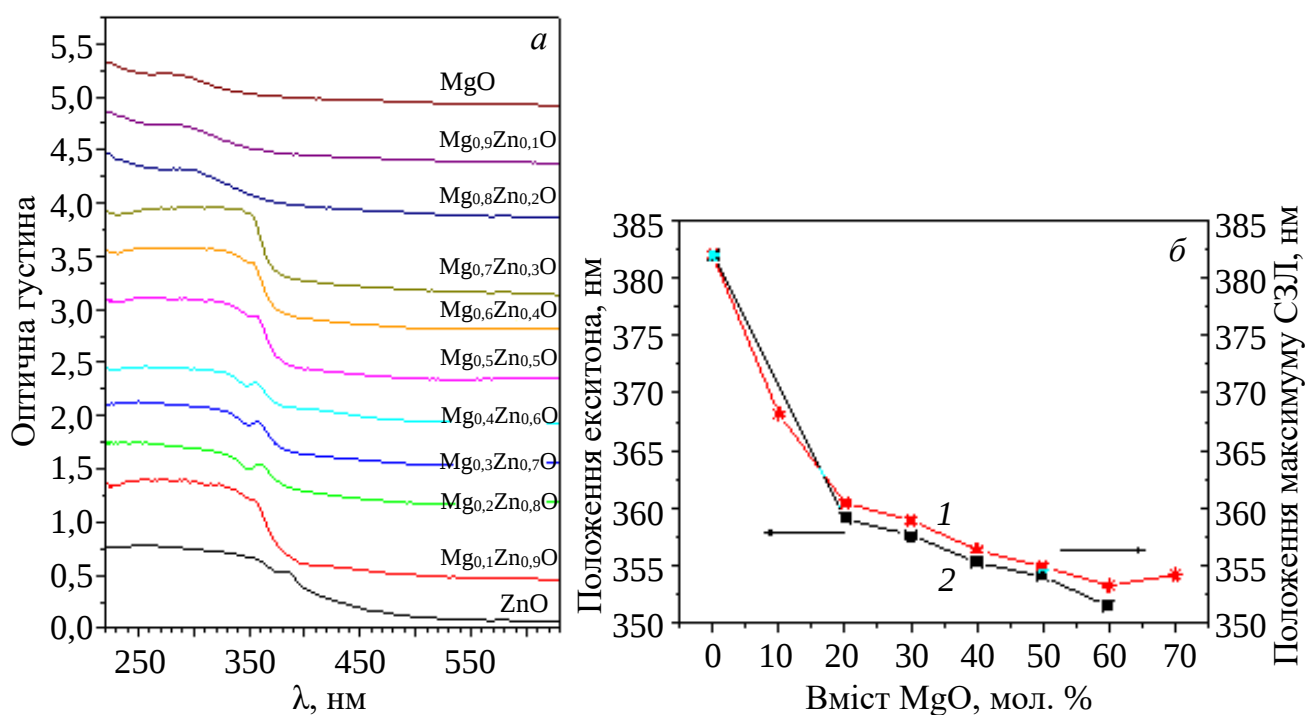


Рис. 1.16. Спектри дифузного відбивання зразків $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ з різним вмістом MgO (а), залежність положення екситонного максимуму від вмісту магнію в шихті в спектрах ЗФЛ (крива 1) і в спектрах дифузного відбивання (крива 2) (б)

Слід зазначити, що в зразках в вмістом магнію більше 70 мол. % спостерігається широка смуга поглинання з максимумом поблизу 290–300 нм, яка зазвичай спостерігається в оксиді магнію і є притаманною його власним дефектам, зокрема кисневим вакансіям. Інтенсивність цієї смуги зростає при збільшенні вмісту магнію, що свідчить про її належність кубічній фазі твердого розчину.

1.7.2. Електричні характеристики зразків [6, 7, 19, 20, 27, 31, 32]

1.7.2.1. Вплив вмісту магнію на провідність зразків [7, 19, 20, 22, 27]

Залежності величини питомого опору керамічних зразків $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ від вмісту магнію, виміряні на постійному струмі, подано на рис. 1.17. Видно, що додавання магнію зменшує величину провідності. Проте в інтервалі $x = 0,2\text{--}0,6$ величина провідності слабо залежить від вмісту магнію. Водночас при $x \geq 0,7$ провідність різко зменшується. При цьому зростає нелінійність ВАХ, що свідчить про вплив бар'єрів на величину провідності кераміки при вимірюванні на постійному струмі. Тому для одержання інформації про вплив вмісту магнію на електричні характеристики кристалітів твердого розчину використовувався метод зовнішнього ІЧ-відбивання.

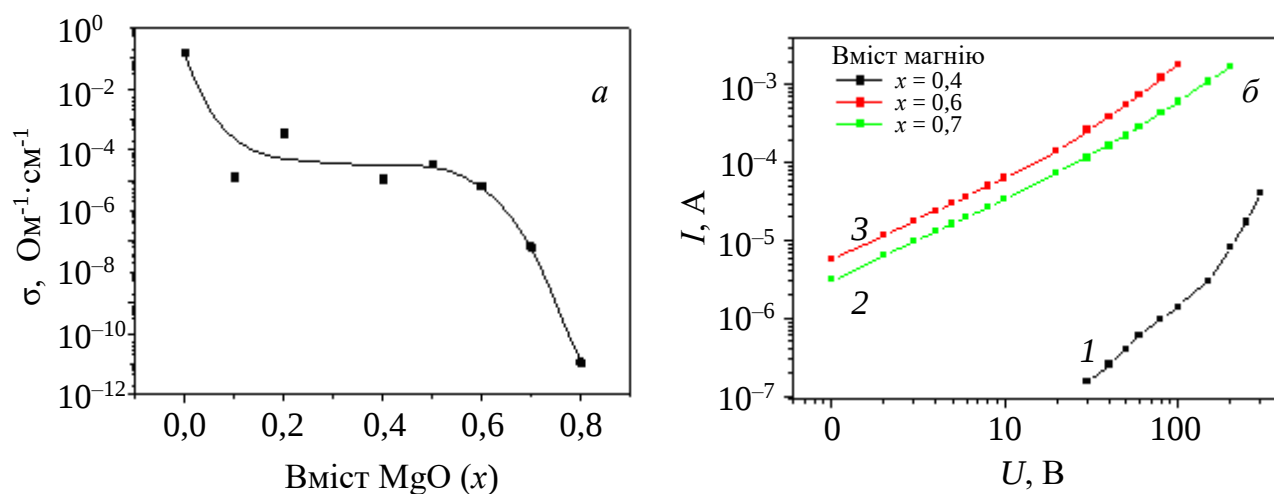


Рис. 1.17. Залежність величини провідності, виміряної на постійному струмі, від вмісту магнію для зразків, відпалених при 1100 °С (а) і ВАХ зразків з різним вмістом магнію (б). $T = 300 \text{ K}$

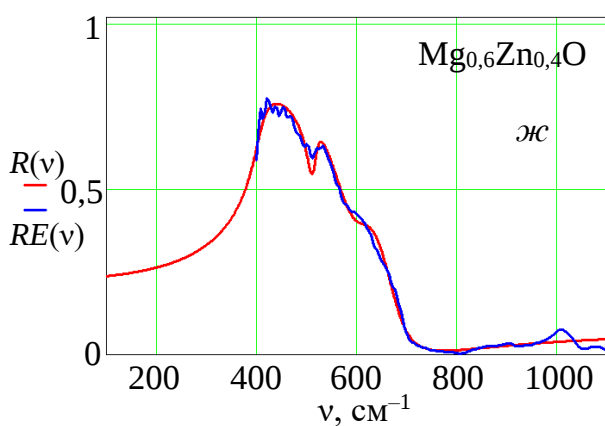
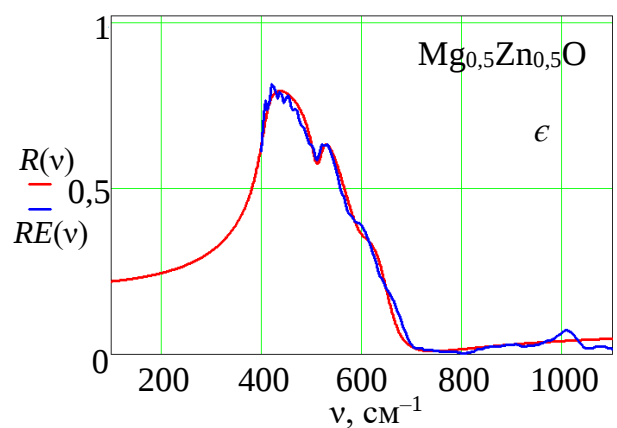
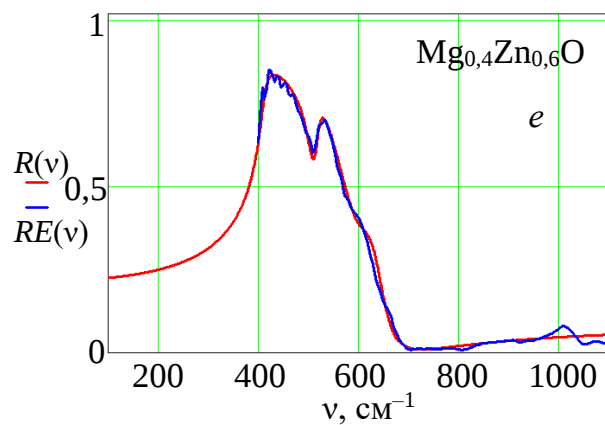
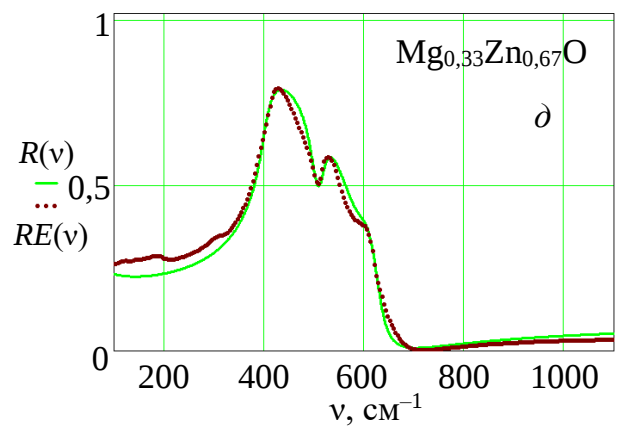
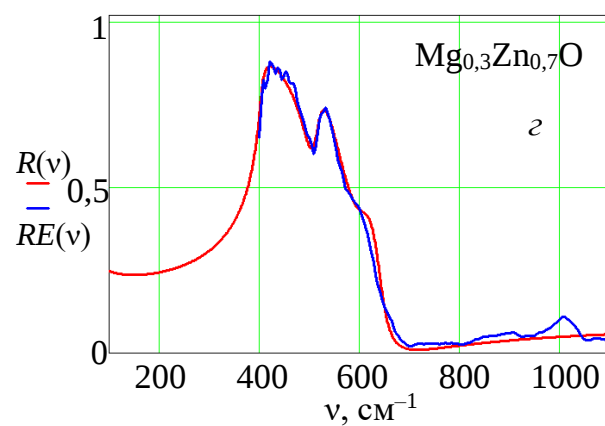
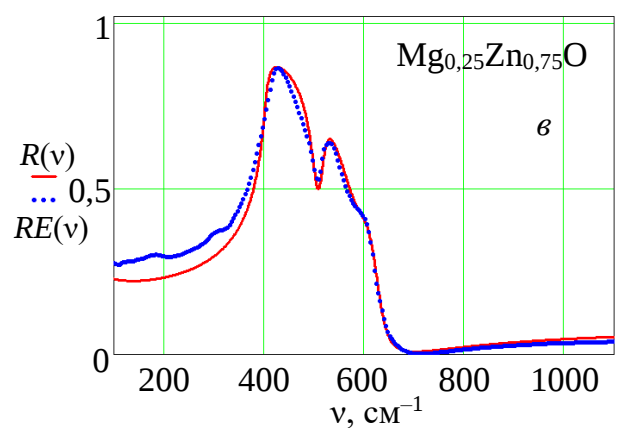
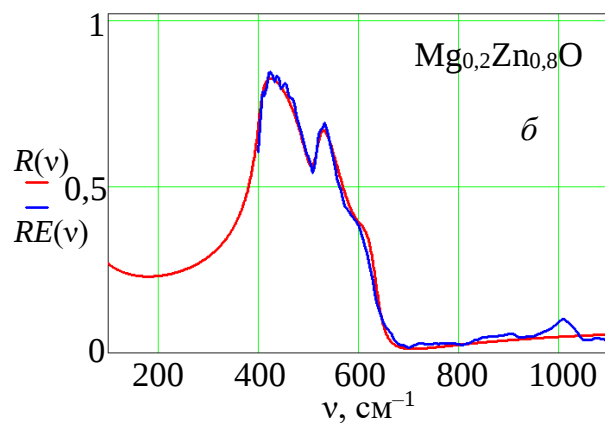
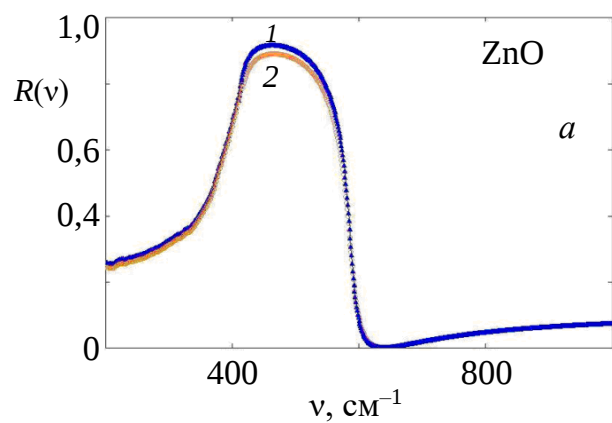
Зазначимо, що у випадку зразків, виготовлених із перемелених порошків, спостерігалось збільшення провідності порівняно зі зразками, виготовленими з вихідних порошків, за відсутності нелінійності ВАХ. При цьому також була практично відсутня температурна залежність провідності. В той же час розрахунок концентрації електронів при використанні літературних даних щодо величини рухливості дає значення $\sim 10^{14} \text{ см}^{-1}$, що не узгоджується з відсутністю температурної залежності провідності.

1.7.2.2. Спектри ІЧ-відбивання [6, 7, 31, 32]

Для одержання інформації про електричні характеристики зерен в досліджуваних зразках з ІЧ-спектрів зовнішнього відбивання було використано метод дисперсійного аналізу, описаний вище. Діелектрична проникність передбачалася комплексною, де в уявному вигляді враховувалося затухання, зумовлене ангармонічною взаємодією.

Спектри ІЧ відбивання та для кераміки $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ різного складу наведені на рис. 1.18. Їх моделювання дозволило визначити значення концентрації, провідності та рухливості твердих розчинів $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ при зміні вмісту Mg від 0 % до 70 %. Для моделювання гексагональної фази твердого розчину були використані параметри фононної підсистеми, наведені в таблиці 1.4. Параметри фононної підсистеми кубічної фази наведені в таблиці 1.6, а електрофізичні параметри кераміки $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ за різних значень x представлені в таблиці 1.7.

У разі збільшення внеску оксиду магнію, коли у спектрах ІЧ-відбивання спостерігається значний внесок кубічної фази твердого розчину, концентрація електронів зменшується. При цьому, внесок плазмону у спектр ІЧ-відбивання є відчутним і при $x = 0,7$. При більших x , коли в спектрах ІЧ-відбивання реєструється лише кубічна фаза, внесок плазмону не спостерігається, тобто ця фаза є високоомною.



Таблиця 1.7. Електрофізичні параметри кераміки $Mg_xZn_{1-x}O$ за різних значень x

Зразок	$\nu_p, \text{см}^{-1}$	$\gamma_p, \text{см}^{-1}$	Концентрація $n_0, \text{см}^{-3}$	Провідність $\sigma, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	Рухливість $\mu, \text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	Гекс. / Куб.
ZnO	270	800	$8,38 \cdot 10^{17}$	37,59	27,97	100 / 0
Mg ₁₀ Zn ₉₀ O	350	640	$1,80 \cdot 10^{18}$	65,6	22,7	
Mg ₂₀ Zn ₈₀ O	320	610	$1,50 \cdot 10^{18}$	57,5	23,8	88,5 / 11,5
Mg ₂₅ Zn ₇₅ O	280	850	$9,01 \cdot 10^{17}$	38,05	26,32	
Mg ₃₀ Zn ₇₀ O	280	680	$1,15 \cdot 10^{18}$	39,5	21,4	67,5 / 32,5
Mg ₃₃ Zn ₆₇ O	300	900	$1,04 \cdot 10^{18}$	41,25	24,86	
Mg ₄₀ Zn ₆₀ O	160	550	$3,8 \cdot 10^{17}$	15,9	26,5	54,4 / 45,6
Mg ₅₀ Zn ₅₀ O	120	400	$2,1 \cdot 10^{17}$	12,3	36,4	39,6 / 60,4
Mg ₆₀ Zn ₄₀ O	80	280	$9,4 \cdot 10^{16}$	7,8	51,9	20,3 / 79,7
Mg ₇₀ Zn ₃₀ O	50	110	$3,7 \cdot 10^{16}$	7,7	132,2	3,6 / 96,4
Mg ₈₀ Zn ₂₀ O	15	20				0 / 100
Mg ₉₀ Zn ₁₀ O	10	12				0 / 100

1.7.3. Вплив температури відпалу на характеристики кераміки $Mg_xZn_{1-x}O$ [21–23]

Вплив температури відпалу досліджувався в інтервалі 800–1120 °С на характеристики кераміки з вмістом магнію 20–50 % ($x = 0,2–0,5$).

1.7.3.1. Структурні характеристики

Рентгенівська дифракція. Рефлекси гексагональної та кубічної фаз твердого розчину для різних температур відпалу зразків $Mg_{0,2}Zn_{0,8}O$, і залежності положення рефлексу (002) гексагональної фази та рефлексу (200) кубічної від температури відпалу для зразків з різним x представлені на рис. 1.19.

За температури відпалу 800 °С положення рефлексу (002) гексагональної фази є практично однаковим для зразків з різним вмістом магнію і співпадає з положенням цього рефлексу в ZnO, а положення рефлексу (200) кубічної фази

співпадає з його положенням в MgO , тобто при цій температурі помітного формування твердого розчину не відбувається.

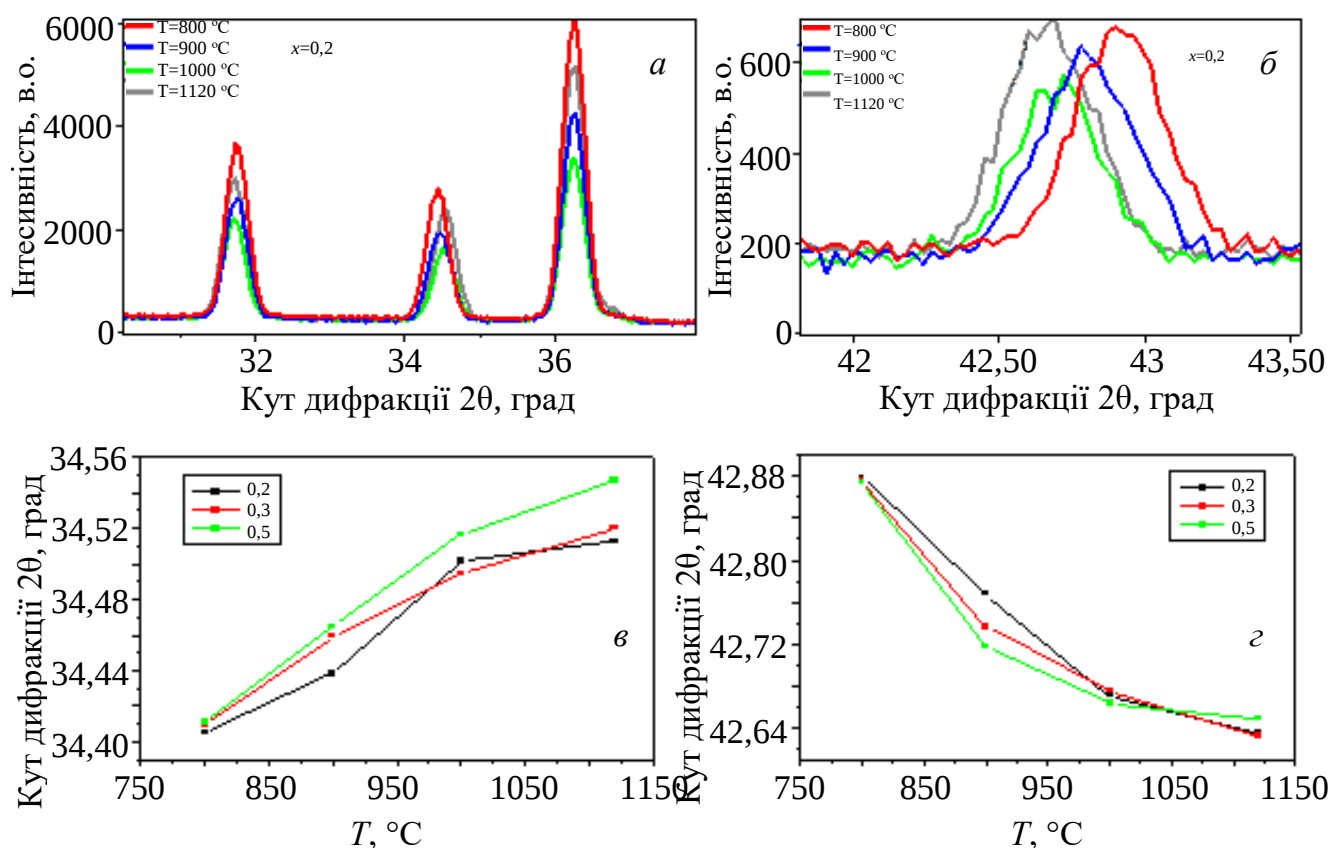


Рис. 1.19. Дифрактограми для зразків $\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$, відпалених за різних температур: рефлекси гексагональної фази (а), рефлекси кубічної фази (б); залежність положення рефлексу (002) гексаганальної фази твердого розчину (в) і рефлексу (020) кубічної фази від температури відпалу для різних x (г)

Підвищення температури відпалу до 900°C призводить до одночасного зсуву рефлексу (002) гексагональної фази у бік більших кутів, а рефлексу (200) кубічної у бік менших кутів, і цей зсув зростає з $T_{\text{від}}$. Отже, формування обох фаз твердого розчину починається одночасно за температури 900°C . Така температура початку формування гексагональної фази наводиться також в [26], що, на думку авторів, обумовлено процесом термодифузії Mg в ZnO . Проте, для формування кубічної фази наводяться більш високі температури (1100°C) [26], що пов'язується з процесами термодифузії Zn в MgO .

1.7.3.2. Люмінесцентні характеристики

На рис. 1.20 наведено спектри ЗФЛ для кераміки ZnO і $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ з $x = 0,2$; $0,3$ і $0,5$, відпалених за різних температур. Як видно, в зразках, відпалених при 800°C , положення екситонного максимуму не залежить від вмісту магнію і співпадає з положенням екситонного максимуму в ZnO . При підвищенні температури спікання до 900°C в спектрах ЗФЛ з'являється додатковий, більш короткохвильовий максимум, причому для $x = 0,2$ і $0,3$ поряд з ним присутній максимум, що відповідає ZnO . Його інтенсивність зменшується зі збільшенням x і при $x = 0,5$ він не спостерігається.

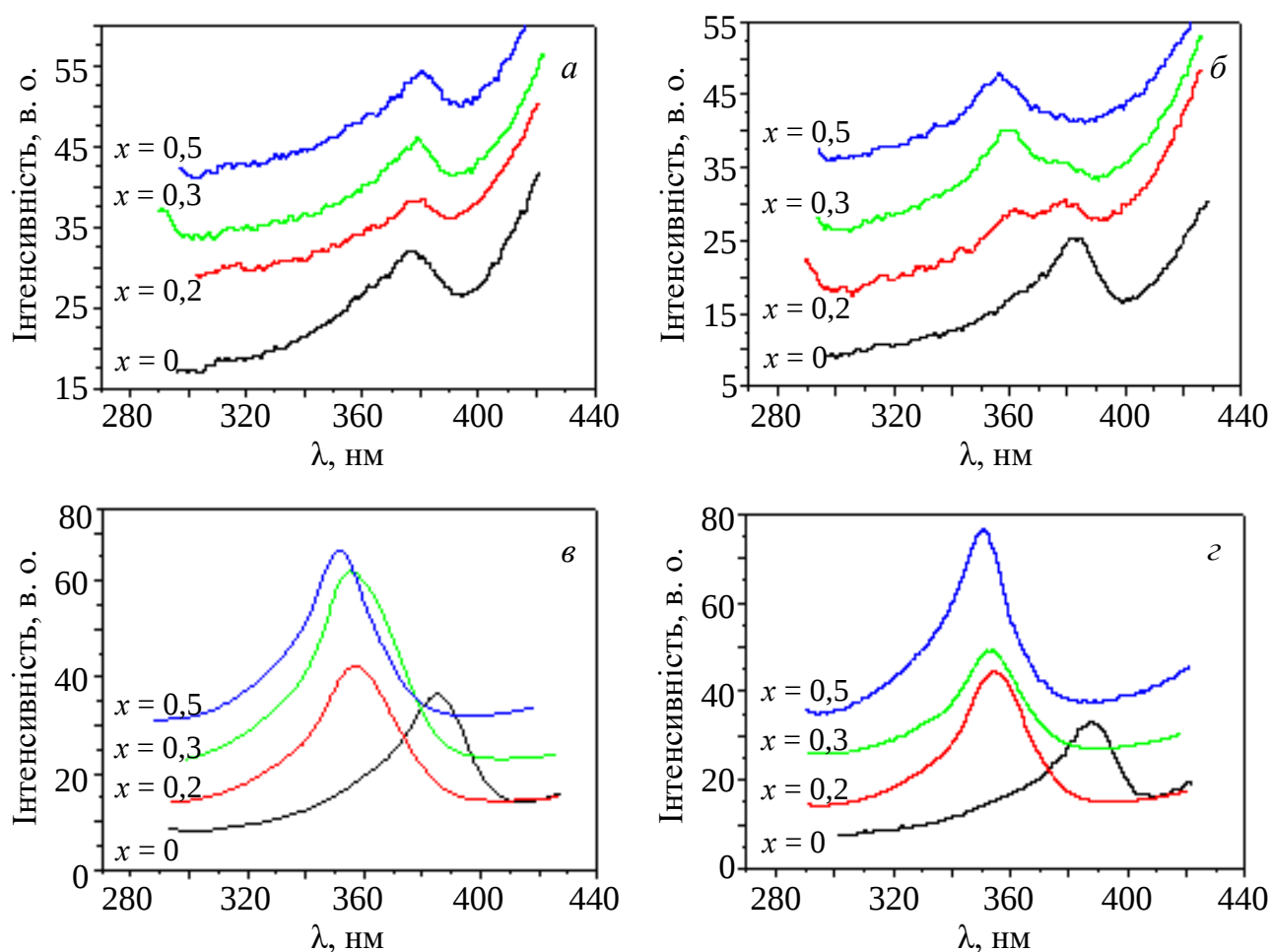


Рис. 1.20. Спектри ЗФЛ для кераміки ZnO і $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ з $x = 0$; $0,2$; $0,3$ і $0,5$, відпалених за температури 800°C (а), 900°C (б), 1000°C (в) і 1120°C (з). Для зручності спектри зсунуті по вертикалі

Положення короткохвильового максимуму в спектрах ЗФЛ залежить від вмісту магнію і зміщується у високоенергетичний бік зі збільшенням x . До цього ж ефекту призводить і підвищення температури відпалу (рис. 1.20, 1.21).

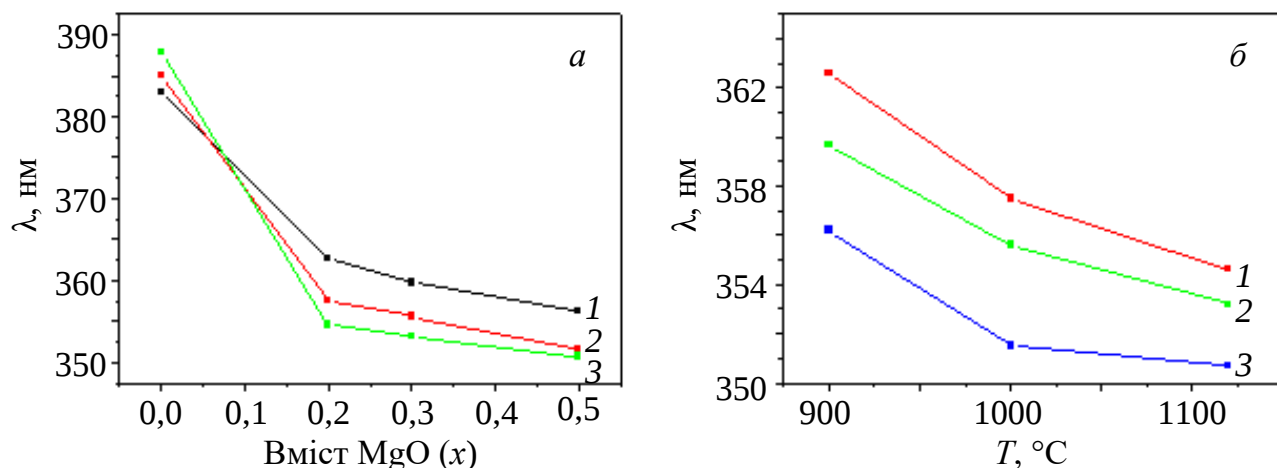


Рис. 1.21. Залежність положення максимум спектрів ЗФЛ від вмісту магнію: 1 – 900 °С; 2 – 1000 °С; 3 – 1120 °С (а) і температури відпалу: 1 – $x = 0,2$; 2 – $x = 0,3$; 3 – $x = 0,5$ (б)

Таким чином, наведені дані свідчать, що процес утворення гексагональної фази твердого розчину в кераміці починається при 900 °С, що узгоджується з результатами дослідження рентгенівської дифракції і з даними, наведеними в [26]. В той же час дифузія магнію в ZnO згідно з [33, 34] починається при $T > 700$ °С. Це дозволяє зробити висновок, що процес формування твердого розчину визначається не тільки дифузією цинку в MgO і магнію в ZnO, але й іншими процесами. Підвищення температури відпалу призводить до зсуву максимуму спектру ЗФЛ у короткохвильовий бік, що свідчить про збільшення вмісту магнію в ZnO, причому цей зсув є різкішим для менших x . Важливою особливістю спектрів ЗФЛ є поступовий зсув максимуму у короткохвильовий бік з підвищенням x .

1.7.3.3. Електричні характеристики

Залежності величини питомої провідності керамічних зразків $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, виміряної на постійному струмі, від вмісту магнію для зразків, відпалених за

різних температур, та зразків з різним вмістом магнію від температури відпалу, виміряні на постійному струмі, наведені на рис. 1.22.

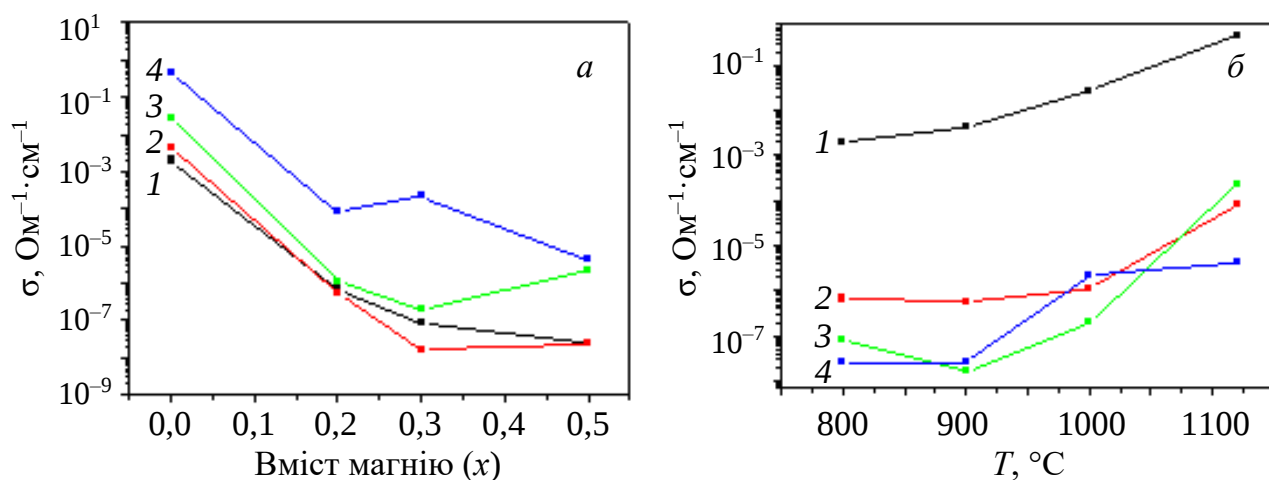


Рис. 1.22. *a* – залежність величини провідності від вмісту магнію для температур відпалу 800 °С (крива 1), 900 °С (крива 2), 1000 °С (крива 3) і 1120 °С (крива 4); *б* – залежність величини провідності від температури відпалу для зразків ZnO (крива 1) і $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ з $x = 0,2$ (крива 2), $x = 0,3$ (крива 3) і $x = 0,5$ (крива 4)

Як видно з рис. 1.22, *a*, збільшення вмісту магнію призводить до зменшення величини провідності. Це спостерігається для всіх температур відпалу, в тому числі і для $T_{\text{від}} = 800$ °С, коли твердий розчин не утворюється, що може бути пов'язане з погіршенням структури кераміки при додаванні магнію. На протилежність, при підвищенні температури відпалу, величина провідності збільшується (рис. 1.22, *б*), причому не тільки кераміки $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, але і ZnO, що може бути наслідком покращення структури.

1.7.3.4. Спектри ІЧ-відбивання

На рис. 1.23 наведено експериментальні спектри ІЧ-відбивання для твердих розчинів $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ з вмістом магнію відповідно: $x = 0$ (крива 1), 0,2 (крива 2), 0,3 (крива 3) та 0,5 (крива 4) за таких значень температури відпалу: 800 °С (*a*),

900 °C (б), 1000 °C (в) та 1120 °C (г). Експериментальні спектри зареєстровано в діапазоні 400–1000 cm^{-1} .

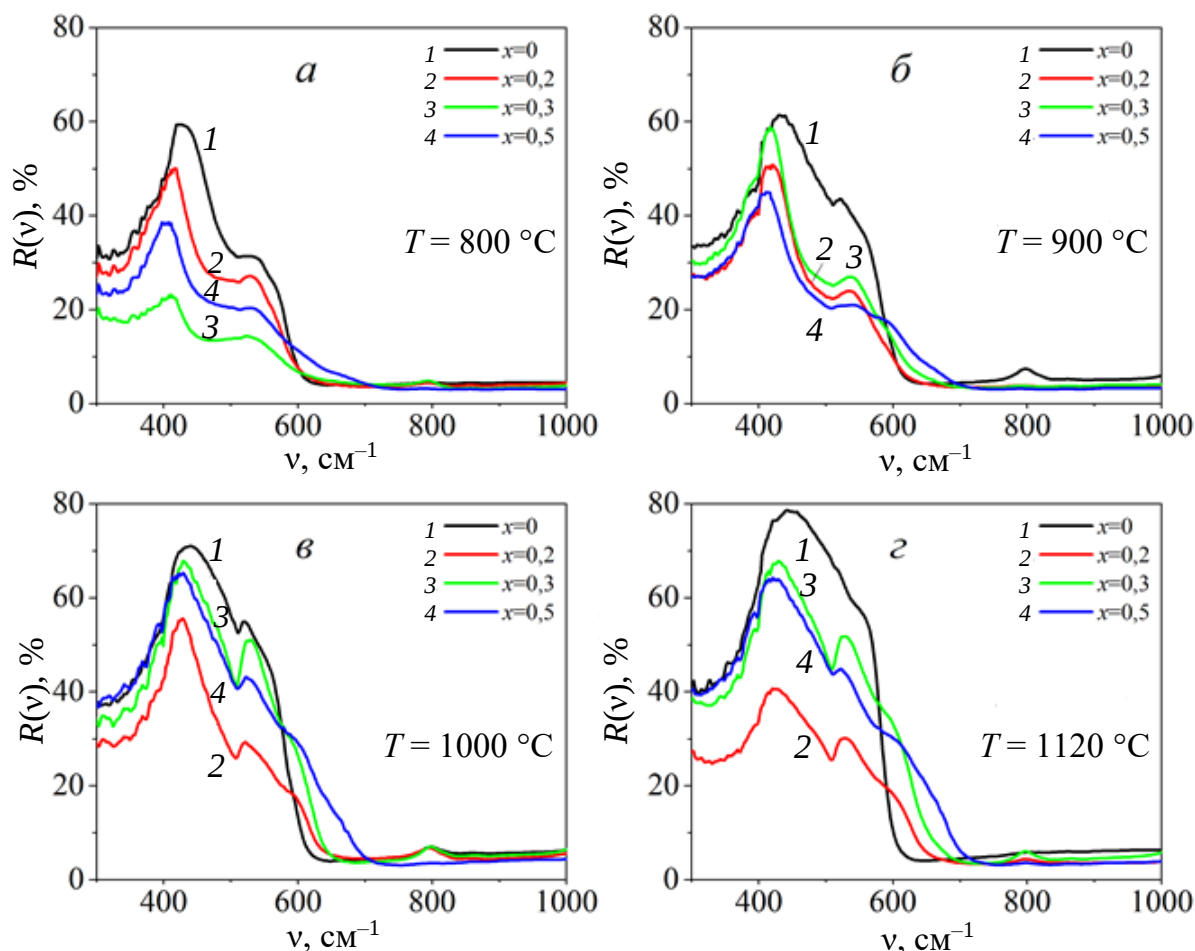


Рис. 1.23. Спектри ІЧ-відбивання зразків з $x = 0$ (криві 1), 0,2 (криві 2), 0,3 (криві 3) та 0,5 (криві 4), відпалених за температур 800 °C (а), 900 °C (б), 1000 °C (в) та 1120 °C (г)

Як показує моделювання ІЧ-спектрів відбивання, провідність, оцінена з ІЧ-спектрів, перевищує провідність, оцінену з вимірів на постійному струмі, що свідчить про присутність бар'єрів.

1.7.4. Обговорення результатів

1.7.4.1. Механізм формування твердих розчинів $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ [21–24]

Як видно з даних рентгенівської дифракції, зсув піків гексагональної та

кубічної фаз відбувається при спіканні кераміки одночасно, що свідчить про одночасне формування обох фаз твердого розчину. Це можна пояснити легуванням зерен ZnO магнієм і MgO цинком, яке за температур, коли можливий процес спікання кераміки, може відбуватися одночасно. Дійсно, легування ZnO магнієм має місце за температур вище 700 °C [26], а MgO цинком – за температур вище 200 °C [35–38], і при цьому дифузія може відбуватися з відповідних оксидів. Виходячи з цього, відсутність піків кубічної фази при $x \leq 0,1$ та піків гексагональної фази при $x \geq 0,8$ в рентгенівських дифрактограмах можна пояснити повним розчиненням MgO в зернах гексагональної фази та ZnO в зернах кубічної.

Наведені вище дані демонструють також, що морфологія кераміки $Mg_xZn_{1-x}O$ залежить від вмісту оксиду магнію. Так, при $x \leq 0,4$ характерним є формування щільно спечених зерен гексагональної фази і великих пор, в яких розташовані зерна кубічної фази. В той же час при більшому вмісті оксиду магнію в шихті формується спільний масив зерен кубічної та гексагональної фаз, де зерна обох фаз контактують. Крім того, зі збільшенням x підвищується поруватість кераміки, що, імовірно, пов'язано з поганим спіканням зерен оксиду магнію.

Однією з причин різної морфології може бути виявлена підвищена концентрація цинку і магнію на міжзерених границях, яка спостерігається при всіх значеннях x . Збагачення цих границь цинком, імовірно, обумовлено процесом його випаровування, який, як відомо [26, 39, 40], має місце за температур вище 800 °C. Збагачення міжзерених границь магнієм виражено слабше і механізм його появи не зовсім зрозумілий.

Підвищення концентрації цинку на міжзерених границях гексагональних зерен може призводити до їх щільного спікання і, внаслідок цього, до формування великих пор навколо зерен кубічної фази, що спостерігається у випадку $x \leq 0,4$. З другого боку, з виділенням магнію і його наступним плавленням та окисленням може бути пов'язана поява сходинок росту на зернах кубічної фази і зростання їх розмірів в порівнянні з розмірами часток вихідного

порошку MgO. Зокрема, їх форма є багатогранною (восьмигранною), що спостерігається у випадку окислення розплаву магнію [39].

Як свідчать наведені вище дані, збагачення границь зерен магнієм і цинком може також відігравати важливу роль в легуванні зерен вихідних оксидів і утворенні твердого розчину. Зокрема, можна припустити, що механізмом утворення гексагональної фази твердого розчину при $x \leq 0,4$ може бути дифузія магнію, звільненого з кристалітів MgO, вздовж цих границь і його наступне вбудовування у ґратку ZnO. На користь цього свідчить доволі близький елементний склад масиву зерен гексагональної фази твердого розчину, розташованих на значній відстані від зерен MgO. Це також може реалізуватися і при легуванні цинком кубічної фази оксиду магнію у випадку низького вмісту оксиду цинку у шихті. Цей механізм може бути домінуючим при низькому вмісті ZnO або MgO, коли безпосередній контакт частинок MgO і ZnO є обмеженим, тобто при малих ($x \leq 0,1$) та великих ($x \geq 0,8$) значеннях x .

Характерно, що у випадку, коли цей механізм є домінуючим, спостерігається рівномірний розподіл легуючої компоненти в зернах (магнію в гексагональних зернах і цинку в кубічних), що також може бути пов'язаним з дифузією цинку або магнію з границь зерен.

Інша ситуація реалізується при пропорційному близькому внеску обох оксидів ($0,4 < x < 0,6$), коли збільшується імовірність безпосереднього контакту зерен ZnO і MgO. В цьому випадку реалізуються умови для дифузії Mg безпосередньо в ZnO і Zn в MgO, що дійсно має місце. Про це свідчать збіднення цинком гексагональних зерен і магнієм кубічних поблизу границь, де вони контактують. З цим же пов'язана і підвищена концентрації Mg у гексагональних зернах і Zn в кубічних поблизу їх границь. Отже, при пропорційному внеску оксидів, крім легування з міжзерених границь, реалізується механізм легування при безпосередньому контакті зерен ZnO і MgO і в цьому випадку він може бути домінуючим.

Таким чином, при виготовленні кераміки $Mg_xZn_{1-x}O$ формуються одночасно гексагональна та кубічна фази твердого розчину. При цьому спостерігається два

механізми їх формування. Один з них обумовлений сегрегацією цинку та магнію на міжзерені границі і їх наступною дифузією в MgO і ZnO , відповідно, а другий пов'язаний з взаємною дифузією катіонів при безпосередньому контакті часток MgO і ZnO .

При реалізації механізму формування твердого розчину за рахунок появи цинку та магнію на границях зерен саме цей процес визначає температуру початку формування твердого розчину, оскільки дифузія Zn в MgO та Mg в ZnO , відповідно, відбувається за менших температур, ніж спікання кераміки. Проте, процеси дифузії також відіграють суттєву роль в формуванні твердого розчину і, зокрема, визначають розподіл елементів в зернах. Дійсно, з підвищенням температури відпалу максимум ЗФЛ від ZnO , присутній в кераміці спеченій за більш низьких температур, зникає, а положення максимуму від твердого розчину зсувається у високоенергетичний бік, що свідчить про більший вміст і більш рівномірний розподіл Mg в зернах ZnO .

Одночасно, поява магнію і цинку на границях зерен може призводити до процесу їх дифузії і наступного випаровування, який може конкурувати з процесом його вбудовування в кристаліти ZnO . Це може бути причиною збагачення цинком поверхні твердого розчину, а також немонотонного зсуву максимуму спектру ЗФЛ, який спостерігався в ранніх роботах. Дійсно, підвищення температури може призвести до більш різкого підвищення швидкості випаровування в порівнянні з процесом вбудовування магнію в ZnO .

1.7.4.2. Залежність провідності твердого розчину від фазового складу та природа бар'єрів [6, 7, 19, 20, 27, 31, 32]

Наведені дані дозволять також зробити деякі висновки про вплив структурних характеристик та розподілу елементів на провідність кераміки, величину і природу бар'єрів, які призводять до надлінійності ВАХ, а також оцінити концентрацію вільних електронів зернах залежно від співвідношення гексагональної та кубічної фаз.

Як видно з залежності величини провідності, виміряної на постійному струмі (рис. 1.17), вона слабо змінюється зі зростанням x до $x = 0,6$. Проте, при більшому вмісті MgO , зокрема, при $x = 0,7$ провідність зразка, виміряна на постійному струмі різко зменшуються, а надлінійність ВАХ зростає (рис. 1.17). В той же час, вона для всіх x залишається значно меншою, ніж величина, одержана з моделювання ІЧ-спектрів відбивання, що за наявності надлінійності ВАХ свідчить про присутність бар'єрів, природа яких може залежати від вмісту магнію. Співставлення з структурними характеристиками, а також додаткові експерименти з адсорбції та десорбції кисню дають можливість зробити висновки про їх можливу природу.

Зокрема, при невеликому вмісті Mg мало імовірним є прояв бар'єрів на границях між гексагональною та кубічними фазами, а також на границях $\text{ZnO}/\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, оскільки зерна гексагональної фази леговані однорідно. Проте, можуть проявлятися невеликі бар'єри, обумовлені незначною неоднорідністю легування різних кристалітів ZnO магнієм, що може призводити до варіації ширини забороненої зони твердого розчину. Можливою причиною виникнення бар'єрів може бути також адсорбція кисню на поверхні зерен [39, 41, 42].

Для з'ясування впливу адсорбції кисню на формування бар'єрів було досліджено вплив його фотодесорбції на електричні характеристики кераміки $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$. З цією метою після вимірювання ВАХ у темряві (рис. 1.24, а, крива 1) зразок протягом кількох годин освітлювався інтенсивним білим світлом, що, призводило до суттєвого збільшення його провідності і зникнення нелінійності ВАХ (рис. 1.24, а, крива 2). У такому стані зразок покривався прозорим герметичним лаком, після чого світло вимикалось і провідність зразка вимірювалася у темряві. Виявилося, що провідність поступово зменшується і з часом досягає вихідного значення (рис. 1.24, а, крива 3). Водночас у зразках кераміки $\text{ZnO}:\text{Mn}$, де, як відомо, домінуючу роль у формуванні бар'єрів відіграє адсорбція кисню [43], провідність в аналогічному експерименті після вимкнення світла і релаксації фотодобавки залишається підвищеною по відношенню до вихідної провідності, виміряної у темряві (рис. 1.24, б, криві 1 і 3). Це

обумовлено тим, що десорбція кисню призводить до зникнення в кристалітах приповерхневих областей виснаження і пов'язаних з ними бар'єрів. Таким чином, відсутність подібного ефекту в кераміці $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ свідчить, що адсорбція кисню на поверхні зерен не відіграє помітної ролі у формуванні бар'єрів в нелегованій Mn кераміці $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$. Отже бар'єри імовірно обумовлені деякою різницею в легуванні магнієм різних зерен гексагональної фази твердого розчину.

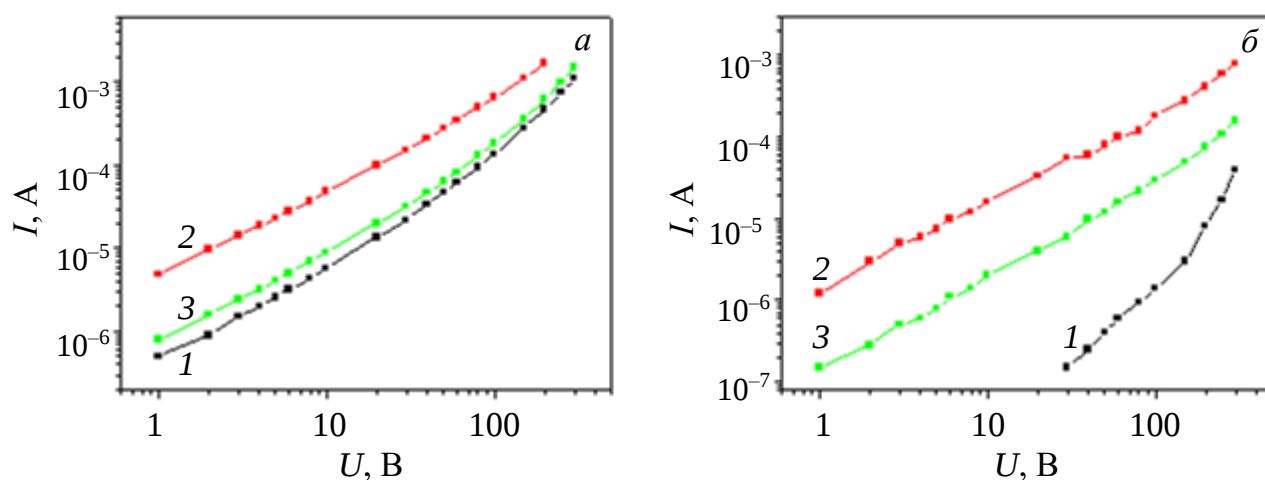


Рис. 1.24. *a* – ВАХ зразка $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$, виміряні в темряві (1), після заклеювання при освітленні (2), після витримання заклеєного зразка 20 годин в темряві (3); *б* – ВАХ кераміки ZnO:Mn , виміряні в темряві (1), після заклеювання при освітленні (2), після витримання заклеєного зразка 20 годин в темряві (3)

Як зазначалося вище, при $x = 0,7$ провідність зразка, виміряна на постійному струмі, різко зменшується, а надлінійність ВАХ зростає. Зростання надлінійності ВАХ свідчить про зростання величини бар'єрів в порівнянні зі зразками з меншим x , що є важливим для варисторів. В цьому випадку у зв'язку зі збільшенням числа зерен кубічної фази бар'єри можуть бути обумовленими границями між зернами гексагональної та кубічної фаз твердого розчину. Це узгоджується зі зміною морфології зразків при $x > 0,4$, коли в кераміці утворюється масив щільно спечених зерен різного складу.

Для оцінки внеску гексагональної та кубічної фаз у керамічні зразки з різними x були співставлені інтенсивності рентгенівських рефлексів гексагональної (101) і кубічної (020) фаз твердого розчину з урахування мас цинку та магнію. Залежність внеску різних фаз від x представлена на рис. 1.25. Як видно з рисунка, внесок гексагональної фази зменшується зі зростанням x і при $x \geq 0,8$ в дифрактограмах вона не спостерігається. З рис. 1.25 видно також, що ця фаза до $x < 0,4$ є домінуючою. В той же час, при $x > 0,6$ внесок кубічної фази в кераміці значно перевищує внесок гексагональної, що може обумовлювати вплив бар'єрів між двома фазами на величину провідності, виміряної на постійному струмі, при $x > 0,6$ і може обумовлювати різке зростання надлінійності ВАХ при $x = 0,7$.

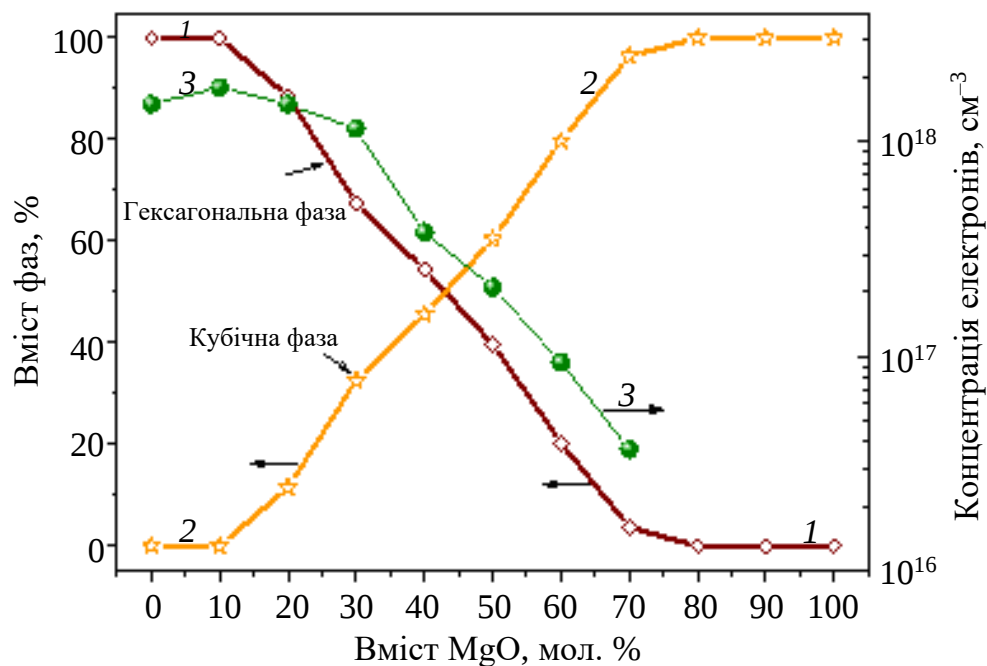


Рис. 1.25. Залежність внеску гексагональної (криві 1) та кубічної (криві 2) фаз твердого розчину, оціненої за даними РД, а також концентрації вільних електронів (крива 3) від вмісту оксиду магнію в шихті

Для одержання інформації про концентрацію вільних носіїв в різних зернах кераміки проаналізуємо дані таблиці 1.7 та інформацію про внесок різних фаз в керамічні зразки. Як видно з рисунка 1.25, збільшення вмісту магнію не змінює

суттєво концентрацію вільних електронів при збільшенні вмісту магнію до 30 % ($x = 0,3$) і ця концентрація близька до величини, що спостерігається в кераміці ZnO ($x = 0$). Оскільки при цьому гексагональна фаза є домінуючою, можна зробити висновок, що плазмон, який реєструється в спектрах ІЧ-відбивання, відноситься до гексагональної фази твердого розчину, а визначена з ІЧ-спектрів концентрація електронів є характеристикою цієї фази і не залежить від x в зазначеному інтервалі. Відомо, що величина провідності ZnO визначається міжвузельним цинком. Тому можна зробити висновок, що в гексагональній фазі твердого розчину при $x \leq 0,3$ провідність обумовлена цим дефектом.

При збільшенні x до 0,4 і вище концентрація носіїв починає зменшуватись і при $x = 0,7$ становить $3,7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, а при більших x плазмон не спостерігається.

Як видно з рис. 1.25, зменшення концентрації електронів корелює зі зменшення внеску гексагональної фази. В цьому випадку зменшення концентрації електронів при збільшенні x можна пояснити зменшенням концентрації носіїв у гексагональній фазі при збільшенні вмісту магнію, зменшенням концентрації Zn_i в гексагональній фазі внаслідок вилучення цинку для формування кубічної фази.

Зазначимо, що в області слабкої залежності провідності від внеску MgO і слабого відхилення ВАХ від лінійності може бути присутній додатковий механізм провідності, обумовлений внеском провідності через міжзеренні границі, збагачені цинком та магнієм.

Інша ситуація має місце для зразків, виготовлених з перемелених порошків. Як зазначалося вище, перемелювання порошків призводило до збільшення провідності відповідних зразків в порівнянні зі зразками, виготовленими з неперемелених порошків, і до зникнення нелінійності ВАХ. Це могло б бути наслідком більш рівномірного розподілу елементів і, відповідно, відсутності бар'єрів. Проте, відсутність температурної залежності електропровідності при низьких значеннях розрахованої концентрації електронів ($\sim 10^{14} \text{ см}^{-3}$) не можна пояснити провідністю, обумовленою зернами кераміки. Такі характеристики можна пояснити формуванням в кераміці низькоомних каналів, які шунтують

зерна. В цьому випадку провідність зразків визначають саме ці канали.

Зазначимо, що процедура перемелювання порошків часто застосовується при приготуванні кераміки, що викликає необхідність з'ясування природи провідних каналів. Необхідну інформацію можна отримати з мап розподілу елементів в зразку, виготовленого з перемелених порошків. Як видно, вздовж границь зерен спостерігається значне підвищення вмісту цинку та магнію. При цьому воно не завжди супроводжується підвищенням вмісту кисню, або це підвищення не так сильно виражене. Такий розподіл елементів свідчить про підвищений вміст атомів металу вздовж границь зерен, які можуть входити у склад окислу (сильно легований окисел з високою провідністю), або навіть існувати у вільному стані. Тому можна припустити, що саме такі границі і є каналами з високою провідністю. Зазначимо, що підвищення концентрації цинку і магнію на границях зерен може бути наслідком механічних навантажень в процесі перемелювання. Дійсно, такий ефект спостерігався у мікроструктурах ZnO під дією гідростатичного тиску [44, 45].

1.8. Оптичні та фотоелектричні характеристики кераміки $Mg_xZn_{1-x}O$, легованої різними акцепторними домішками [46, 47]

Відомо, що легування елементами I групи (які є акцепторами) призводить до зменшення провідності ZnO [48], (що може сприяти одержанню матеріалу *p*-типу провідності), а також призводить до появи додаткових смуг люмінесценції. Зокрема, легування ZnO домішками Li, Cu або Ag призводить до збільшення інтенсивності випромінювання у видимому діапазоні спектра, що також може бути корисним для створення світловипромінювальних приладів, в тому числі, з білим випромінюванням.

Одним з акцепторів, який вважається перспективною домішкою, незважаючи на досить суперечливі погляди щодо реалізації стійкої провідності *p*-типу при легуванні за рівноважних умов, є Li. Дійсно, теоретично передбачається, що Li у вузлах Zn (Li_{Zn}) дає неглибокий акцепторний рівень

[49], але у більшості експериментальних повідомлень припускається, що Li_{Zn} є глибоким акцептором, що відповідає за «жовту» люмінесценцію з максимумом поблизу 2,0–2,2 eV [50–52]. Легування літієм може впливати також на кристалічність матеріалу, а саме пригнічувати або сприяти зростанню нанокристалів в процесі термічного відпалу, як це було показано для плівок $\text{Zn}_{1-x}\text{Li}_x\text{O}$ у роботах [53, 54].

Подібні особливості впливу домішок I групи на характеристики матеріалу можна очікувати і для твердих розчинів $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$. Зокрема, легування міддю, сріблом і літієм кераміки $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ з невеликим вмістом магнію (до 20 %), коли формується переважно гексагональна фаза твердого розчину, призводило до появи смуг фотолюмінесценції (ФЛ) у жовтогарячій ділянці спектра і пов'язувалося з утворенням акцепторів Cu_{Zn} , Ag_{Zn} і Li_{Zn} [55]. Проте, вплив вмісту магнію у більш широкому діапазоні, а також вплив легування на інші оптичні характеристики (наприклад, спектри збудження ФЛ, спектри оптичного поглинання, які є важливими для створення випромінювачів) та на концентрацію вільних електронів не були з'ясовані. Дійсно, величина провідності визначалася лише за вимірами на постійному струмі, що не дозволяє одержати електричні характеристики зерен кераміки внаслідок присутності бар'єрів та кристалітів гексагональної та кубічної фаз. Крім того, недостатня увага була приділена дослідженню фотоелектричних характеристик кераміки. Тому в цій роботі були досліджені структурні, люмінесцентні, оптичні, фотоелектричні та електричні характеристики керамічних зразків ZnO і $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ з різним вмістом магнію, легуваних літієм, міддю та сріблом.

1.8.1. Люмінесцентні характеристики легованої кераміки ZnO

Відомо, що в нелегованій кераміці ZnO , синтезованій на повітрі, в спектрах ФЛ, виміряних за кімнатної температури, зазвичай спостерігається випромінювання вільного екситону, а також слабка широка дефектна смуга, яка, як відомо, складається з перекритих зеленої (510–520 нм) та жовтогарячої (600–620 нм)

смуг. В спектрах ЗФЛ обох смуг присутній максимум при 380 нм, який відповідає вільному екситону, і плече в області власного поглинання світла.

Легування акцепторами 1 групи призводить до зміни спектрів ФЛ і ЗФЛ. Як видно з рис. 1.26, у зразках, легуваних Cu, Ag та Li спостерігаються інтенсивні дефектні смуги при 540 нм, 580 нм і 610 нм відповідно, інтенсивність яких суттєво перевищує інтенсивність самоактивованих смуг.

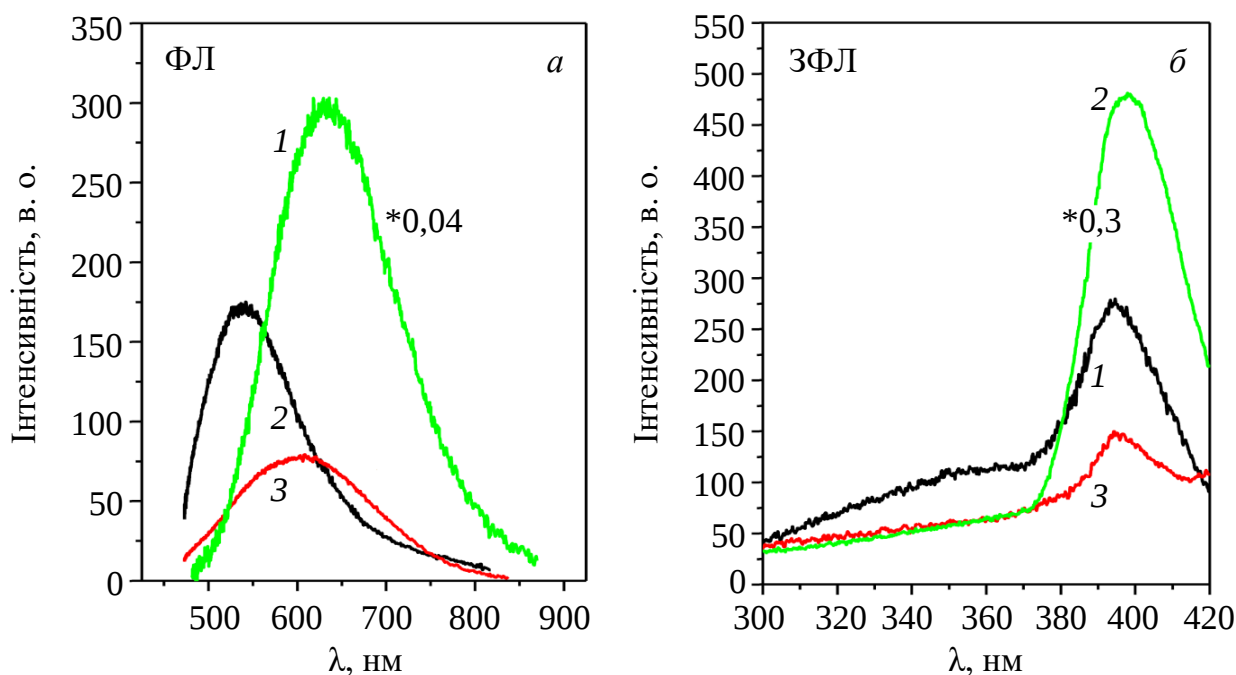


Рис. 1.26. Спектри ФЛ (а) та спектри ЗФЛ (б) для зразків ZnO, легуваних Li (1), Cu (2) і Ag (3)

У спектрах ЗФЛ спостерігається більш довгохвильовий максимум (при ~ 395 нм), положення якого не залежить від типу домішки. Він може бути суперпозицією максимуму, пов'язаного з вільним екситоном [56], і більш довгохвильового максимуму, ймовірно пов'язаного з дефектами.

Інтенсивність останнього, очевидно, перевищує інтенсивність екситонного максимуму, так що екситонний пік не спостерігається окремо. Для з'ясування природи максимуму ЗФЛ домішкової люмінесценції було проведено співставлення спектрів поглинання і спектрів ЗФЛ, а також впливу на спектри ЗФЛ відпалів у різних атмосферах.

Спектри поглинання зразків, легованих міддю, наведені на рис. 1.27 *а, б, в* і демонструють їх залежність від концентрації домішки. За низьких концентрацій ($n_{\text{Cu}} = 10^{17}\text{--}10^{19} \text{ см}^{-3}$) в спектрах поглинання спостерігається пік вільного екситону і поглинання в області зона-зонних переходів (рис. 1.27, крива 1). Збільшення концентрації міді до $n_{\text{Cu}} = 5 \cdot 10^{20}\text{--}10^{21} \text{ см}^{-3}$ призводить до розширення піку поглинання у довгохвильовий бік поблизу вільного екситону, що може бути наслідком його суперпозиції з більш довгохвильовим максимумом, імовірно пов'язаним з дефектами (крива 2).

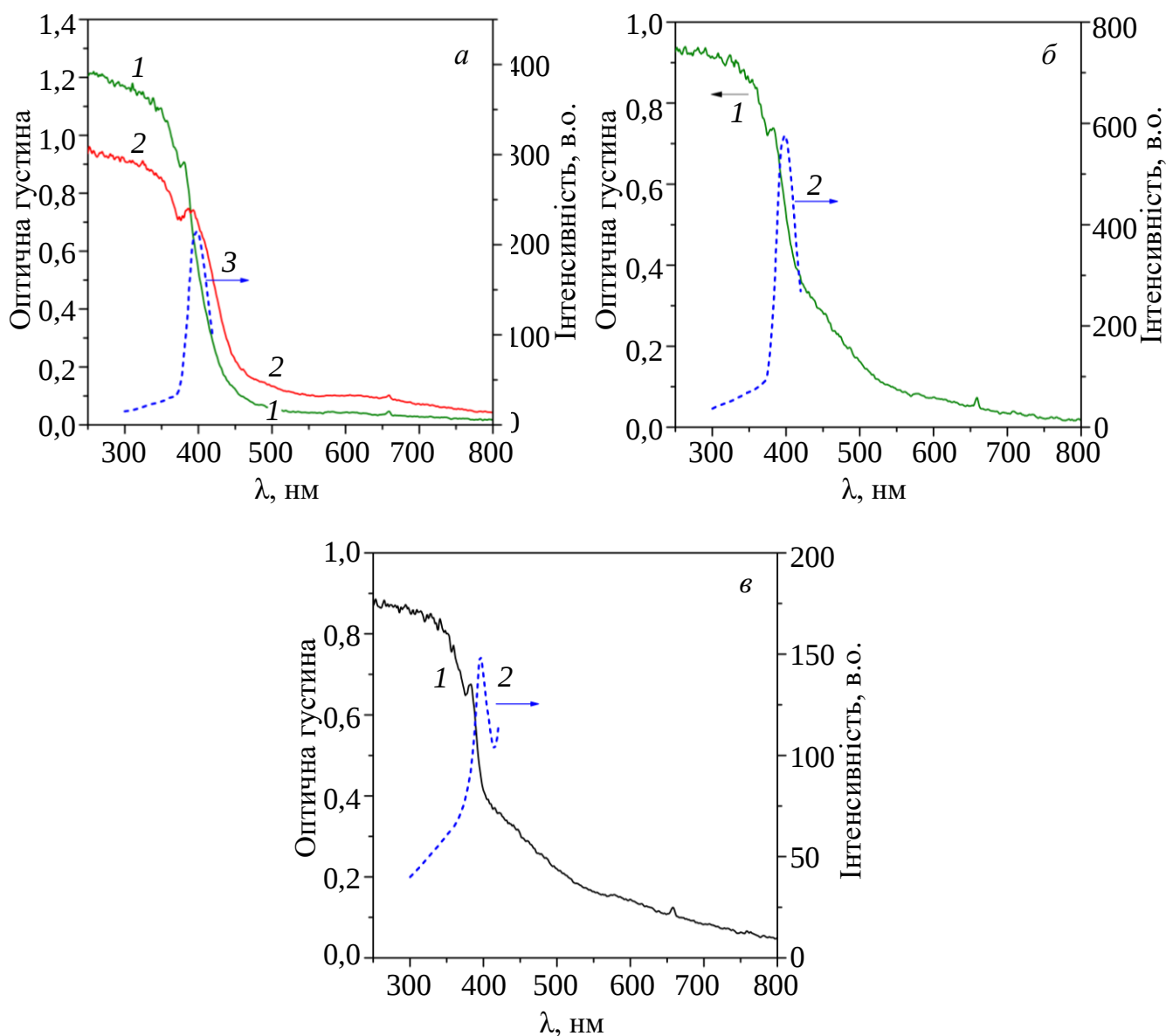


Рис. 1.27. Спектри поглинання та спектри ЗФЛ зразків: *а* – ZnO:Cu, $n_{\text{Cu}} = 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (1) та $5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (2, 3); *б* – ZnO:Li, $n_{\text{Li}} = 10^{20} \text{ см}^{-3}$; *в* – ZnO:Ag, $n_{\text{Ag}} = 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Спектр ЗФЛ зареєстровано для довжини хвилі 540 нм

Як видно з рис. 1.27, максимум спектра ЗФЛ (крива 3) зміщений у довгохвильовий бік по відношенню до вільного екситону, але знаходиться в межах піку, що спостерігається в спектрі поглинання сильно легованого зразка.

В спектрах поглинання зразків, легованих літієм рис. 1.27, б і сріблом рис. 1.27, в з концентрацією домішки $n_{\text{Li(Ag)}} \sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$, поблизу краю поглинання спостерігається лише пік вільного екситону (рис. 1.27, б, в). Максимум спектра ЗФЛ зміщений у довгохвильовий бік по відношенню до вільного екситону і не відокремлюється від нього в спектрах поглинання. Отже, максимум в спектрах ЗФЛ може бути суперпозицією максимуму, пов'язаного з вільним екситоном, і більш довгохвильового максимуму, імовірно пов'язаного з дефектами. Проте, за низької концентрації домішки останній не проявляється окремо в спектрах поглинання. Прояв цього максимуму зі зростанням концентрації домішки свідчить про те, що саме її вбудовування в ґратку ZnO призводить до його появи, причому він є більш ефективним у збудженні ФЛ домішки, ніж вільний екситон.

Таким чином, на відміну від нелегованих зразків, в яких люмінесценція дефектів збуджується, як правило, внаслідок поглинання світла вільним екситоном, в легованих зразках домішкові смуги люмінесценції збуджуються у специфічному максимумі, який при концентраціях домішки $\leq 10^{20} \text{ см}^{-3}$ не проявляється в спектрах поглинання світла. Це означає, що коефіцієнт поглинання світла в цьому максимумі менший, ніж у екситона і залежить від концентрації домішки. Тому можна припустити, що цей пік може бути пов'язаний з присутністю деяких дефектів, які формуються внаслідок легування і виконують роль центрів збудження. Враховуючи, що положення максимуму збудження практично не залежить від типу домішки, можна припустити, що у збудженні люмінесценції використаних акцепторних домішок бере участь один і той самий дефект і він є власним дефектом ґратки ZnO. Отже, можна припустити, що легування призводить до формування деякого комплексу, домішки і дефекту ґратки який обумовлює передачу енергії центру люмінесценції.

Таким чином, поява максимуму в області 390–400 нм в спектрах ЗФЛ домішкових центрів можна пояснити взаємодією між центрами випромінювання

і якимось дефектами, які формуються при легуванні поблизу від цих центрів і передають збудження центрам випромінювання. При цьому Оже процес може бути найбільш імовірним механізмом передачі енергії центру випромінювання. В цьому випадку енергія, що звільняється при безвипромінювальній рекомбінації нерівноважних носіїв у дефектах, що збуджуються світлом 395 нм, передається електронам на центрах випромінювання, що призводить до їх іонізації. Зворотній захват електрона іонізованим центром випромінювання призводить до появи люмінесценції. Таке явище спостерігалось в кристалах CdS [57].

Для з'ясування можливої природи дефектів, що відповідають за появу домішкового піку ЗФЛ, були проведено синтез керамічних зразків у різних атмосферах. Зокрема, нелегована кераміка ZnO була синтезована за умов, які збільшують, або зменшують надлишок Zn в ZnO, а саме: 1) в парах Zn, 2) в потоці N_2 і 3) в присутності вуглецю на повітрі або в потоці N_2 .

Виявилося, що спікання кераміки ZnO в парах цинку призводить до значного підсилення зеленої смуги випромінювання, чий спектр ЗФЛ демонструє максимум при 380 нм і різкий спад в бік більших довжин хвиль без будь якої ознаки додаткового піку.

В спектрах ЗФЛ зразків, спечених в потоці азоту, спостерігався широкий пік при ~ 390 нм з повільним спадом у бік більших довжин хвиль, що можна приписати перекриттю піків при 380 нм і 395 нм (рис. 1.28). Такий саме максимум ЗФЛ спостерігається і для зразків, спечених у присутності вуглецю на повітрі. В той же час у зразках, спечених в присутності вуглецю в потоці азоту, спостерігається два максимуми (екситонний і додатковий), причому останній пік домінує (рис. 1.28).

Оскільки спікання ZnO в парах Zn повинно призводити до появи атомів Zn_i , а спікання в потоці азоту в присутності вуглецю до видалення кисню зі зразка і формування вакансій кисню (V_o), можна думати, що саме кисневі вакансії потрібні для формування центрів збудження ФЛ.

Таким чином, легування кераміки ZnO акцепторами (Li, Cu, Ag) приводить до появи смуг люмінесценції у видимій області спектру, інтенсивність яких

суттєво перевищує інтенсивність смуг в нелегованих зразках, що свідчить про вбудовування домішок на місце цинку. При цьому, виникають також власні дефекти в підгратці кисню, які утворюють комплекси з домішкою і приймають участь у збудженні домішкових смуг люмінесценції, імовірно, внаслідок Оже-процесу.

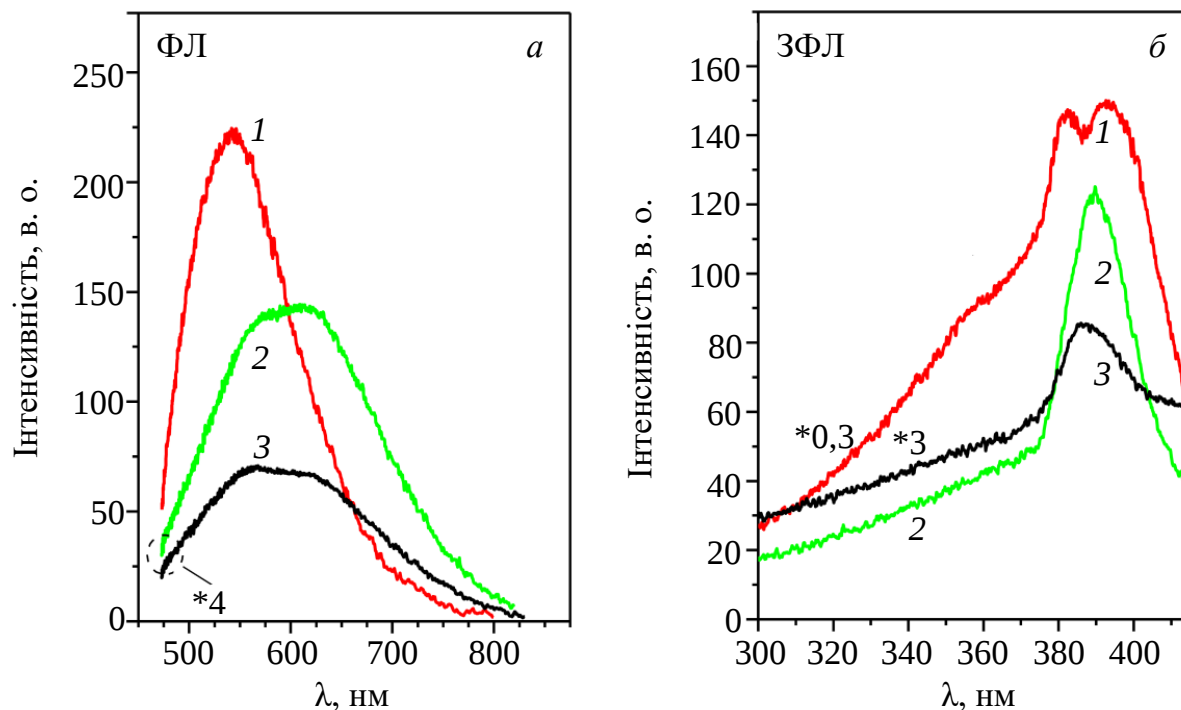


Рис. 1.28. Спектри ФЛ (а) і спектри ЗФЛ (б) для зразків ZnO, спечених у потоці азоту в присутності вуглецю (крива 1), на повітрі в присутності вуглецю (крива 2), та у потоці азоту (крива 3)

1.8.2. Люмінесцентні та оптичні характеристики твердих розчинів $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$

У зразках твердих розчинів $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, легованих міддю, сріблом і літієм, як і у зразках ZnO, спостерігалися смуги ФЛ, пов'язані з акцепторами Cu_{Zn} , Ag_{Zn} і Li_{Zn} , інтенсивність яких суттєво перевищувала інтенсивність самоактивованих смуг, що дозволяє підвищити інтенсивність випромінювання в усьому видимому діапазоні спектра.

Зростання вмісту магнію вище $x > 0,2$ призводить до зменшення інтенсивності домішкових смуг (рис. 1.29, верхня панель). Таку поведінку можна пояснити тим, що ці смуги, реєструються від гексагональної фази твердого розчину. Дійсно, як показано у попередніх розділах, при $x > 0,2$ спостерігається значне зменшення вмісту цієї фази в кераміці, що і призводить до зменшення інтенсивності люмінесценції. Що стосується кубічної фази, то за використаних умов збудження ФЛ світіння кубічної фази може не реєструватися внаслідок великої ширини її забороненої зони.

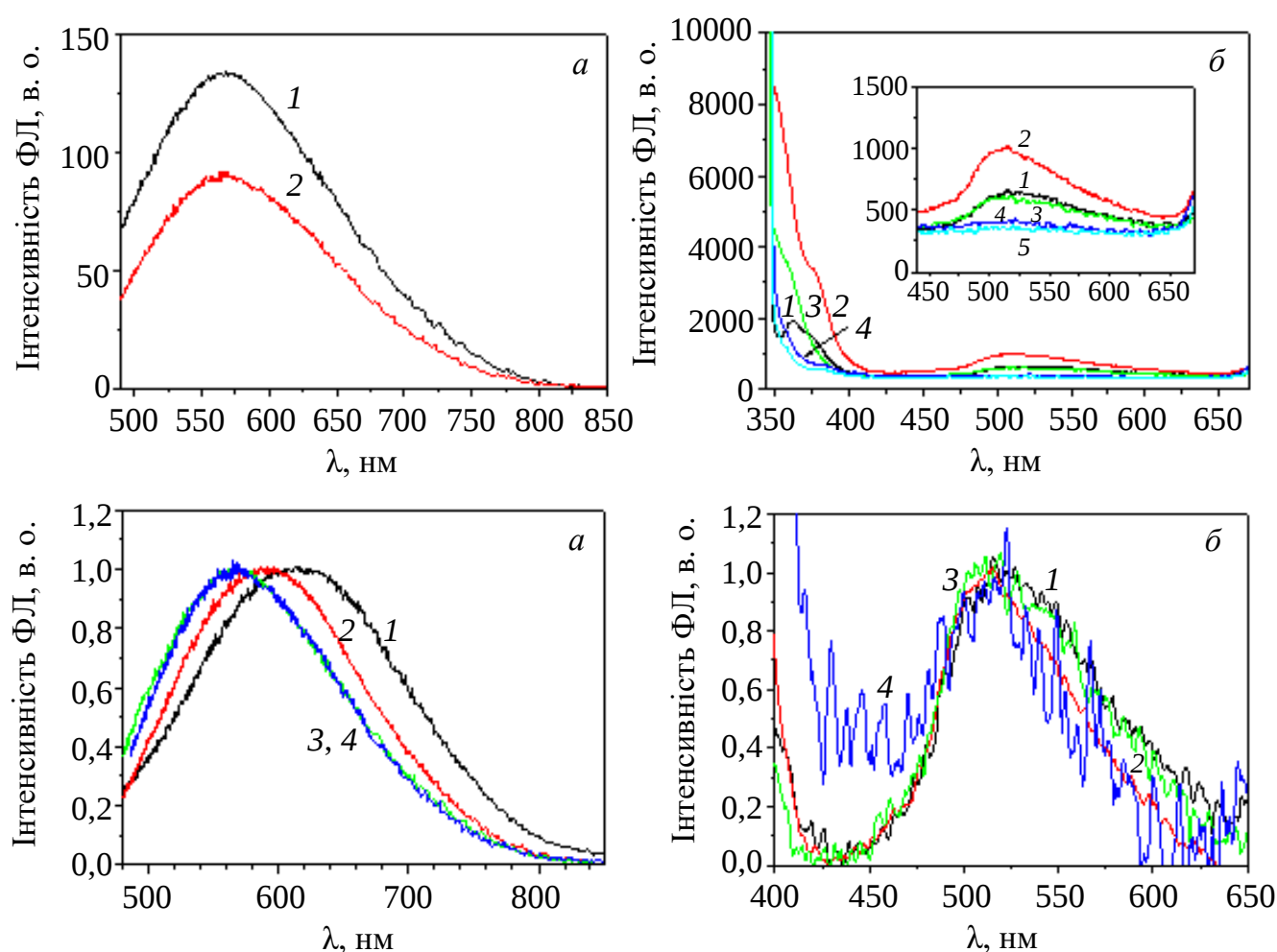


Рис. 1.29. верхня панель: *a* – Спектри ФЛ кераміки $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, легованої Li для зразків з $x = 0,2$ (1) та $0,34$ (2); *б* – спектри ФЛ кераміки $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, легованої Cu для зразків із $x = 0,1$ (1), $0,25$ (2), $0,34$ (3), $0,5$ (4), $1,0$ (5). Нижня панель: *a* – нормовані спектри ФЛ кераміки $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, легованої Li, для зразків із $x = 0$ (1), $x = 0,10$ (2), $x = 0,20$ (3) та $x = 0,34$ (4); *б* – кераміки, легованої легованої Cu, для зразків з $x = 0,10$ (1), $0,25$ (2), $0,34$ (3) та $0,5$ (4). $T_B = 1000^\circ\text{C}$

З другого боку, додавання магнію впливає на положення смуг, обумовлених зазначеними акцепторами. При цьому, виявилось, що цей вплив залежить від типу домішки (рис. 1.29, *а, б*, нижня панель). Зокрема, для зразків, легованих літієм (рис. 1.29, *а*) (рис. 1.29, *б*), смуга, обумовлена Li, помітно зсувається у короткохвильовий бік зі збільшенням вмісту магнію в діапазоні $x = 0 \div 0,2$ і зсув припиняється при збільшенні $x > 0,2$ (рис. 1.29 *а*, нижня панель). Інша ситуація має місце для зеленої смуги, обумовленої міддю. Її позиція не залежить від вмісту магнію (рис. 1.29, *а*, нижня панель).

Отже, можна виділити два типи домішкових смуг ФЛ, а саме: 1) смуги, які зміщуються у короткохвильовий бік із збільшенням ширини забороненої зони внаслідок утворення твердого розчину з оксидом магнію (помаранчеві смуги, що виникають внаслідок легування Ag і Li); 2) смуги, які при цьому не змінюють своєї позиції (зелена смуга, обумовлена домішкою міді). Тому можна зробити висновок, що різні центри випромінювання по-різному взаємодіють з кристалічною ґраткою матриці. Згідно з літературними даними [58, 59] смуги першого типу зумовлені рекомбінацією електронів із зони провідності або мілких донорів на глибокі акцептори Це, імовірно, реалізується для смуг, обумовлених літієм та сріблом, а також самоактивованої зеленої та помаранчевої смуг [59, 60], тобто їх зсув у бік більших енергій обумовлений збільшенням відстані між зоною провідності і енергетичним рівнем відповідного центра внаслідок збільшення ширини забороненої зони при легуванні частинок ZnO магнієм. При цьому сповільнення зсуву при $x > 0,2$ можна пояснити наближенням до граничної межі розчинення магнію в ZnO. Дійсно, як видно з рис. 1.30, зсув максимуму ФЛ при збільшенні x в супроводжується зсувом положення вільного екситону (тобто збільшенням ширини забороненої зони). Проте, при цьому зсув положення максимуму смуги ФЛ за збільшення вмісту магнію є меншим, ніж зсув положення вільного екситону.

Поведінку смуг другого типу можна пояснити тим, що: а) енергетичний рівень відповідного центра «прив'язаний» до зони, з якої відбувається рекомбінація носіїв на центр; б) випромінювання обумовлене внутрішньо-

центровими переходами, при цьому параметри ґратки практично не впливають на відстань між основним і збудженим енергетичними рівнями центра. Останнє, очевидно, має місце для мідних центрів. Зазначимо, що люмінесценція, пов'язана з внутрішньо-центровими переходами в іона міді спостерігалася, наприклад, в кристалах CdS [61].

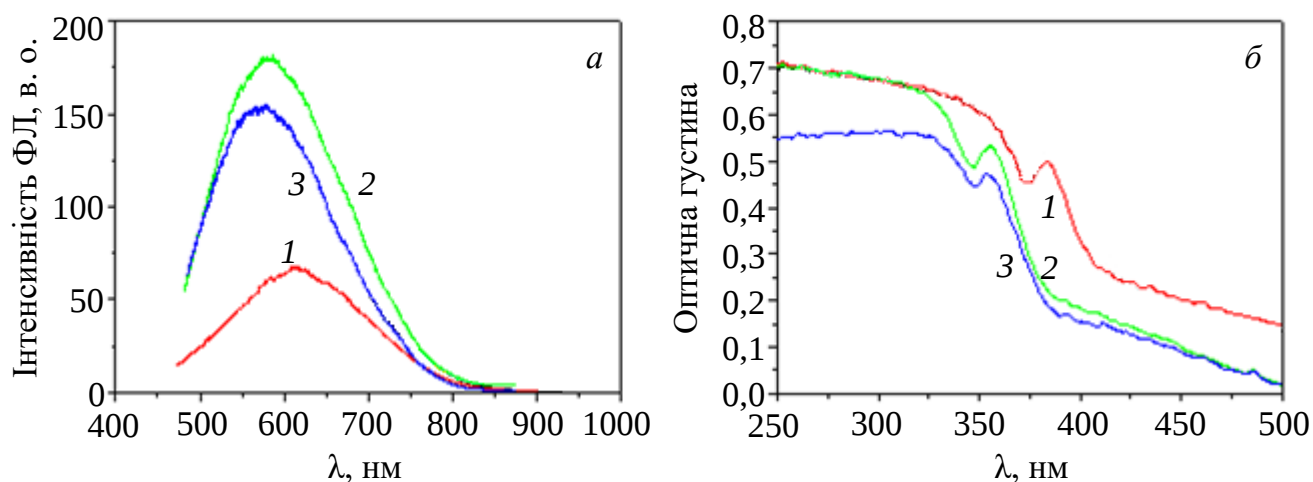


Рис. 1.30. Спектри ФЛ (а) і спектри поглинання (б) зразків нелегованої та легованої літієм кераміки ZnO, а також легованих зразків $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$ і $\text{Mg}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{O}$. Крива 1 – $\text{ZnO}:\text{Li}$; 2 – $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}:\text{Li}$ (10^{20} см^{-3}); 3 – $\text{Mg}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{O}:\text{Li}$ (10^{20} см^{-3})

На рис. 1.31 наведено спектри ЗФЛ і поглинання для нелегованої та легованої літієм кераміки $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$, а також легованої кераміки $\text{Mg}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{O}$. Як видно, для нелегованого зразка спектр ЗФЛ самоактивованої помаранчевої смуги співпадає з максимумом поглинання вільним екситоном (рис. 1.31, а).

В той же час максимум у спектрі ЗФЛ легованого зразка, аналогічно випадку кераміки ZnO, домінує більш довгохвильовий максимум, який перекривається зі смугою поглинання вільного екситону (рис. 1.31, б). Така сама ситуація спостерігається і для легованого літієм зразка з $x = 0,5$ (рис. 1.31, в, г). Слід зазначити, що положення максимуму спектра ЗФЛ також зсувається у короткохвильовий бік при додаванні магнію і не спостерігається окремо в спектрах поглинання.

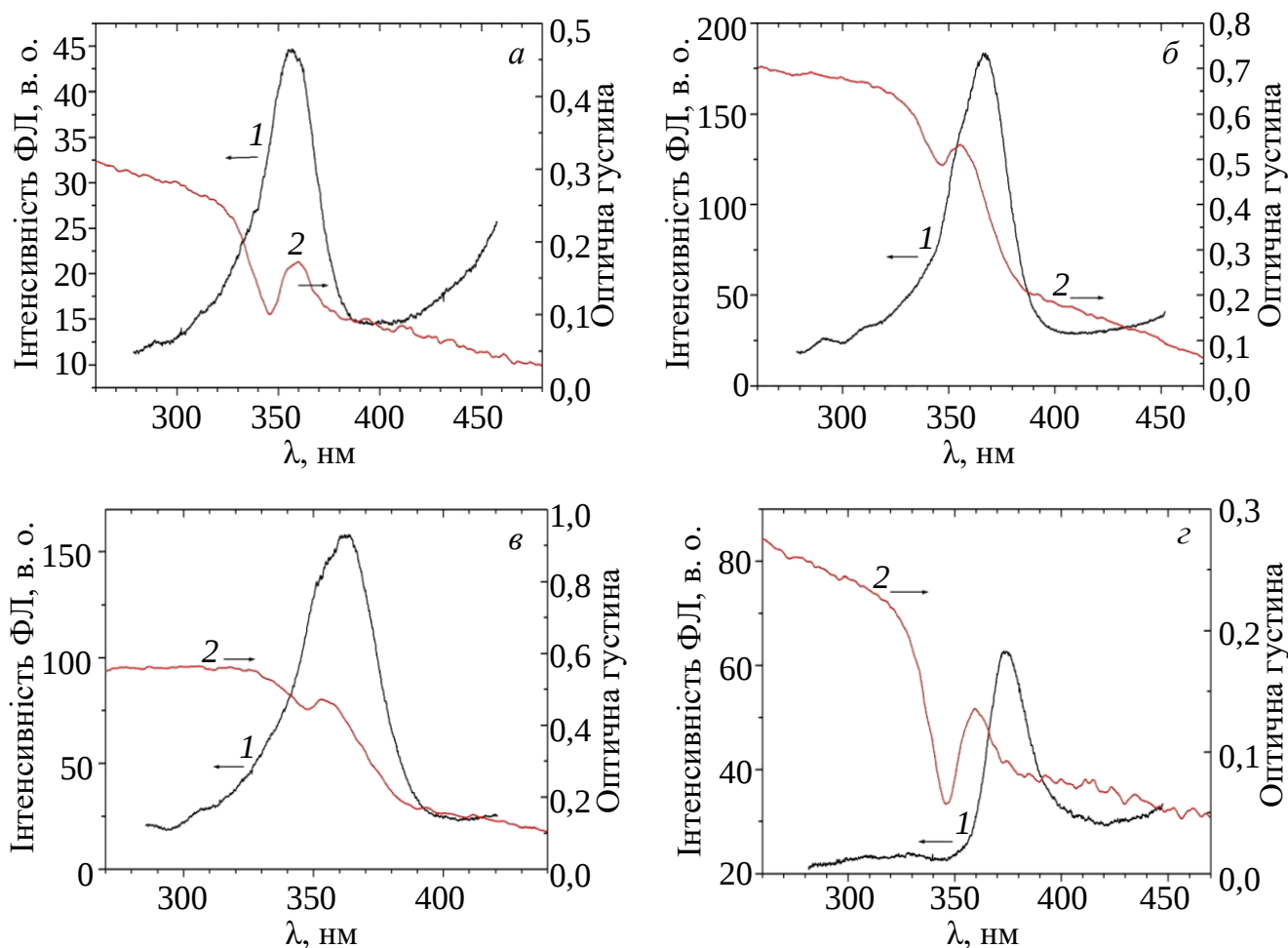


Рис. 1.31. Спектри поглинання і ЗФЛ для нелегованого (а) та легованого літієм (б) зразка $\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$, а також легованого зразка $\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}$ (в), (г), виміряні з двох різних поверхонь

1.8.3. Електричні характеристики та фотопровідність легованих твердих розчинів $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$

Легування кераміки твердих розчинів призводило до суттєвого зростання питомого опору, виміряного на постійному струмі, в порівнянні з нелегованими зразками. При цьому вольт-амперні характеристики були надлінійними, а фотопровідність у зразках, легованих міддю і відпалених при 1000 °С, була відсутня (рис. 1.32, а, б). Зазначимо, що така ж ситуація спостерігалася і в зразках, легованих сріблом (не наведено). Проте, у зразках, легованих літієм і відпалених при 1000 °С і 1100 °С, фотопровідність спостерігалася (рис. 1.32, в).

Імовірною причиною відсутності фотопровідності у випадку легування міддю і сріблом може бути висока провідність зерен кераміки, яка, в свою чергу, може залежати від багатьох технологічних факторів (температури відпалу, концентрації та типу домішки, матеріалу тиглю, сполук, з яких проводиться легування тощо).

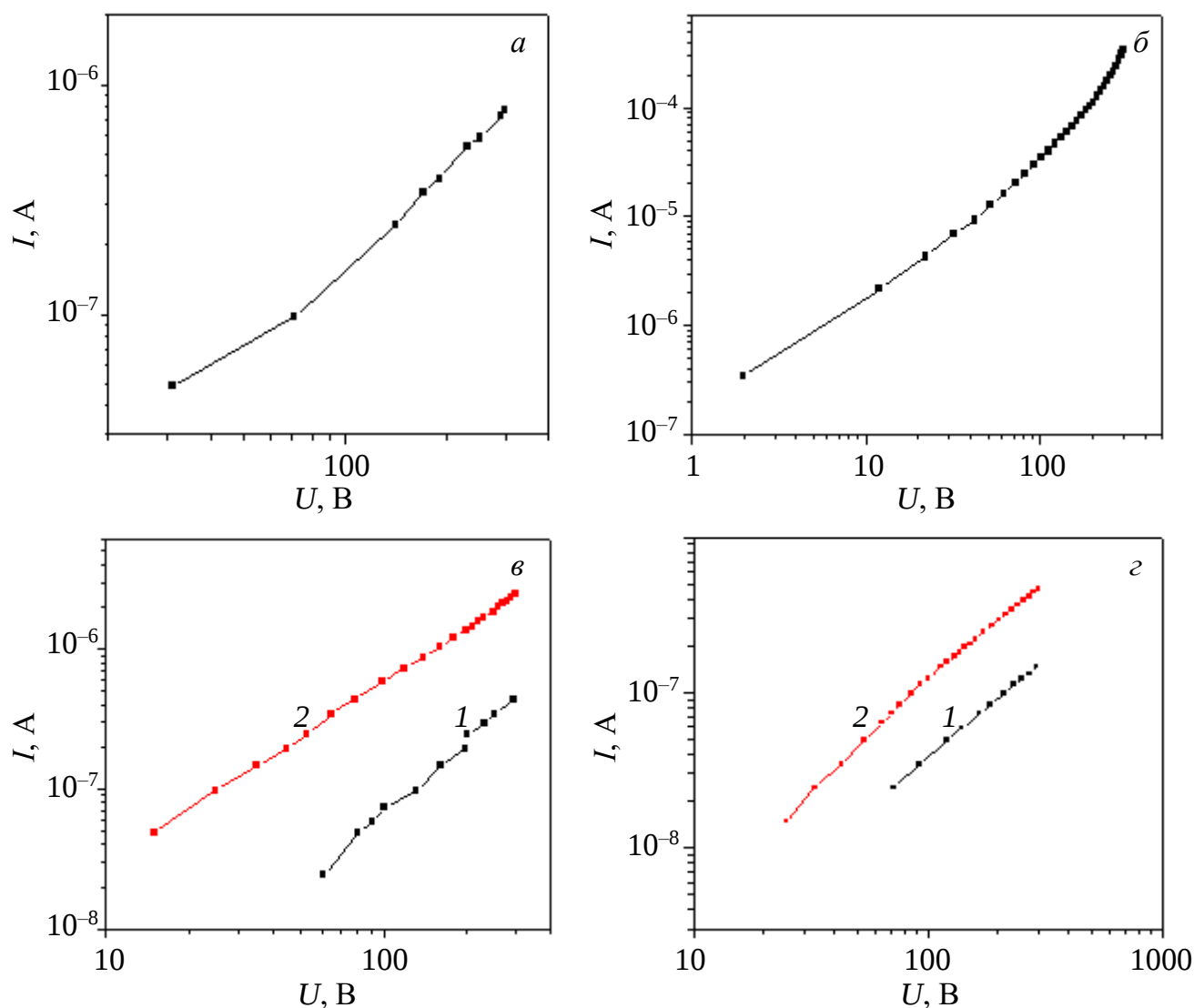


Рис. 1.32. Вольт-амперні характеристики: *а* – $\text{Mg}_{0,25}\text{Zn}_{0,75}\text{O}-\text{CuCl}_2$ (10^{19} см^{-3}) – 1000 °C; *б* – $\text{Mg}_{0,34}\text{Zn}_{0,66}\text{O}-\text{CuSO}_4$ (10^{19} см^{-3}) – 1000 °C; *в* – $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}-\text{Li}$ (10^{20} см^{-3}) – 1100 °C (5 год) у темноті (1) та при освітленні (2); *г* – $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}-\text{Li}$ (10^{19} см^{-3}) – 1000 °C (3 год) у темноті (1) та при освітленні (2)

Для з'ясування впливу провідності зерен на величину фотоструму були виміряні і змодельовані спектри ІЧ-відбивання для зразків з різним вмістом

літію, відпалених за різних температур у різних тиглях. Відповідні спектри наведені на рис. 1.33. Наведені електричні параметри, одержані під час моделювання ІЧ-спектрів кераміки $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$, відносяться до гексагональної фази твердого розчину, оскільки вона є домінуючою. Виявилося, що збільшення температури спікання з $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ не змінює істотно концентрацію електронів у зернах кераміки. Проте, вплив має матеріал тигля, в якому спікалася кераміка. Так, спікання у платиновому тиглі призводить до зменшення концентрації електронів в ~ 2 рази в порівнянні зі зразками, спеченими в кераміці. Мінімальне одержане значення для зразків, легованих літієм, складає $5,3 \cdot 10^{16}\text{ см}^{-3}$. Результати оцінки електричних характеристик подано в табл. 1.8.

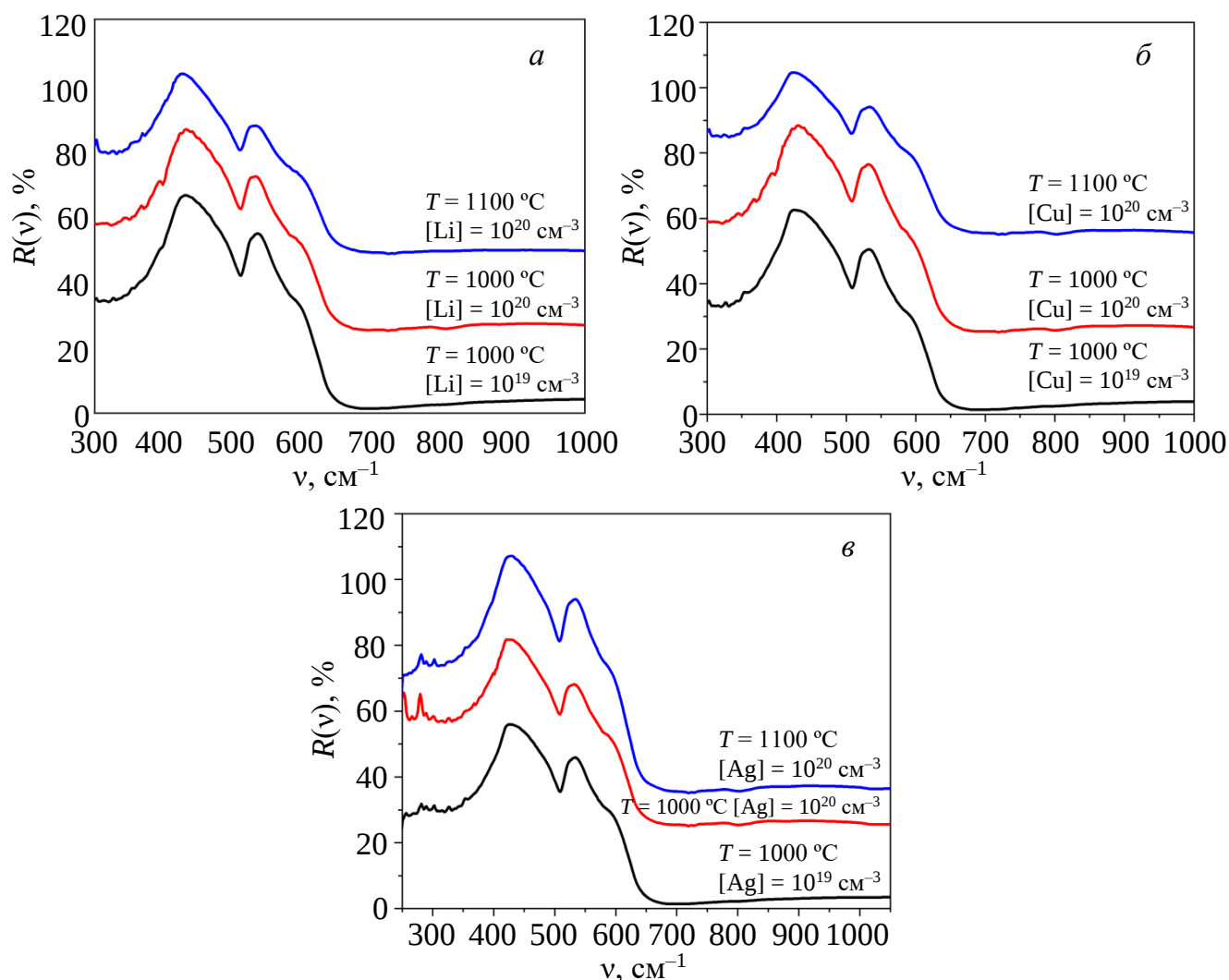


Рис. 1.33. Спектри ІЧ-відбивання кераміки $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$, легованої Li – *a*, Cu – *б* та Ag – *в*

Таблиця 1.8. Електрофізичні параметри зразків $\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{80}\text{O}$

Зразок	ν_p , см^{-1}	γ_p , см^{-1}	n_0 , см^{-3}	σ , $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	μ , $\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$
Нелеговані зразки					
$\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{80}\text{O} - 1100\text{ }^\circ\text{C}$	220	750	$7,1\cdot 10^{17}$	22,1	19,4
$\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{80}\text{O} - 1000\text{ }^\circ\text{C}$	210	850	$6,5\cdot 10^{17}$	17,1	17,7
Зразки, леговані Li					
$\text{LiNO}_3, 10^{20}\text{ см}^{-3} - 1100\text{ }^\circ\text{C}$	180	350	$4,8\cdot 10^{17}$	41,6	31,7
$\text{LiNO}_3, 10^{20}\text{ см}^{-3} - 1000\text{ }^\circ\text{C}$	160	250	$3,8\cdot 10^{17}$	35,08	58,18
Зразки, леговані Na					
$\text{Na}_2\text{CO}_3, 10^{19}\text{ см}^{-3} - 1000\text{ }^\circ\text{C}$	100	160	$1,47\cdot 10^{17}$	21,41	90,91
$\text{NaCl}, 10^{19}\text{ см}^{-3} - 1000\text{ }^\circ\text{C}$	85	120	$1,06\cdot 10^{17}$	20,62	121,02
Зразки, леговані Cu					
$\text{CuNO}_3, 10^{19}\text{ см}^{-3} - 1000\text{ }^\circ\text{C}$	180	980	$4,8\cdot 10^{17}$	11,3	14,8
Зразки, леговані Ag					
$\text{AgNO}_3, 10^{19}\text{ см}^{-3} - 1000\text{ }^\circ\text{C}$	160	850	$3,7\cdot 10^{17}$	10,31	17,1

Для зразків, легованих натрієм за тих самих умов, що і зразки з літієм, концентрація електронів практично не відрізнялася від величини, одержаної у випадку легування літієм і не залежала від типу сполук, з яких проводилося легування. В той же час, для зразків, легованих міддю і сріблом, концентрація електронів майже не відрізнялася від концентрації в нелегованих зразках.

Отже, виходячи з одержаних даних, можна зробити наступні висновки: 1) зменшення концентрації рівноважних електронів залежить від типу домішки і є суттєво більшим у випадку Li і Na, ніж у випадку Cu і Ag, 2) основною причиною відсутності фотопровідності в зразках, легованих міддю і сріблом, є, очевидно, висока концентрація рівноважних електронів, на фоні якої добавка фотоелектронів непомітна. Проте, вона може спостерігатися за температури рідкого азоту.

1.8.4. Дослідження електричних і оптичних характеристик кераміки $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, легованої манганом [29, 30, 62–67]

Домішка мангану є однією з найбільш досліджуваних домішок в оксиді цинку. За допомогою цієї домішки поліпшують характеристики варисторів на його основі, а також намагаються отримати високотемпературний феромагнетик.

Як відомо, легування ZnO манганом приводить до послаблення екситонної і гасіння самоактивованої люмінесценції, при цьому люмінесценція, пов'язана з манганом, не спостерігається. Відомо, що у легованих манганом ZnS і ZnSe має місце яскраве випромінювання, обумовлене внутрішньо-центровими переходами в іонах $\text{Mn}_{\text{Zn}}^{2+}$. Відсутність такого випромінювання в ZnO:Mn пояснюють тим, що збуджені стани $\text{Mn}_{\text{Zn}}^{2+}$ центрів у цьому матеріалі розташовані в зоні провідності.

На користь цього свідчить поява широкої неструктурованої смуги поглинання, в області 400–600 нм, яку пов'язують з фотоіонізацією манганових центрів [68, 69], а також появи домішкової фотопровідності у тій же області спектру [68]. При цьому спектри поглинання і фотопровідності мають одну і ту ж червону границю, яку пов'язують з відстанню енергетичного рівня центру Mn_{Zn} , від дна c -зони [70].

З другого боку, можна сподіватись, що завдяки збільшенню ширини забороненої зони оксиду цинку через додавання магнію, перший збуджений стан манганового центру опиниться у забороненій зоні, внаслідок чого з'явиться випромінювання, пов'язане з манганом. Разом з тим, на відміну від оксиду цинку, легуванню якого різними домішками присвячені численні роботи, вплив таких домішок на характеристики твердих розчинів $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ є мало дослідженим. Крім того, потребує з'ясування механізм пов'язаної з манганом фотопровідності в ZnO . Дійсно, поява фотопровідності в області смуги поглинання, обумовленої манганом, означає, що переходи $\text{Mn}_{\text{Zn}}^{2+} \rightarrow \text{Mn}_{\text{Zn}}^{3+}$ призводять до появи вільних електронів. Проте фотопровідність навряд чи може бути пов'язана їх з рекомбінацією на центри $\text{Mn}_{\text{Zn}}^{3+}$, які мають великий переріз

захоплення електронів завдяки своєму зарядовому стану (захоплення електрону в полі притягуючого потенціалу).

Тому метою даної роботи є дослідження впливу домішки мангану на електричні і оптичні характеристики гексагональної фази твердого розчину $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ отриманого в термодинамічних умовах і порівняння цих характеристик з такими для легованого манганом оксиду цинку, а також з'ясування механізму обумовленої манганом фотопровідності ZnO .

1.8.4.1. Дослідження спектрів ЕПР [62, 63, 65–67]

Як було показано раніше, за термодинамічних умов гранична розчинність магнію у гексагональній фазі твердого розчину $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ дорівнює 20 ат. % ($x = 0,2$) [71], при цьому формування гексагональної і кубічної фаз відбувається одночасно. Легування манганом не впливає на формування цих фаз, а наявність мангану у концентрації 0,01–1,0 ат. % не змінює помітно положення піків рентгенівської дифракції. При цьому фази, обумовлені будь-якими сполуками мангану, не спостерігаються.

Сpektри ЕПР твердих розчинів різного складу ($x = 20\text{--}70\%$), відпалених за температур (1050 °C і 1150 °C) наведені на рис. 1.34.

Як видно з рис. 1.34, спектри зразків, відпалених за температури 1050 °C, складаються з шести ліній, характерних для парамагнітних центрів Mn^{2+} (манган на місці катіону) у кубічній ґратці MgO , тобто при цій температурі спікання манган вбудовується переважно в зерна кубічної фази твердого розчину. При цьому положення піків не залежить від вмісту цинку. При підвищенні температури спікання в спектрах ЕПР крім ліній, що відповідають кубічній ґратці, спостерігаються 6 вузьких ліній, які є характерними для іона Mn^{2+} на місці катіону в гексагональному ZnO [72], і широкий сигнал, який зазвичай спостерігається у сильно легованому ZnO . Останній може бути обумовлений іонами Mn^{2+} , локалізованими в областях з їх високою концентрацією [73, 74].

Крім того, цей сигнал може бути пов'язаний з присутністю додаткових фаз (наприклад, ZnMn_2O), хоч останні не спостерігаються в рентгенограмах. Отже, манган вбудовується в обидві фази твердого розчину у вигляді іону Mn^{2+} на місці катіону і легше вбудовується в кубічну фазу.

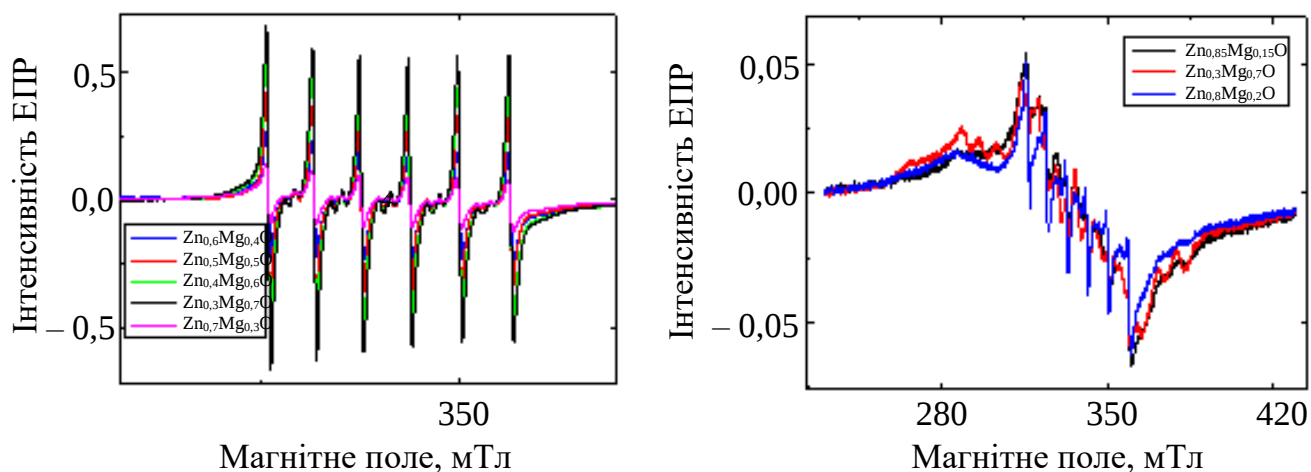


Рис. 1.34. Спектри ЕПР зразків $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ з різним вмістом магнію, відпалених за температури відпалу 1050 °С – а та 1150 °С – б. $n_{\text{Mn}} = 0,1$ ат. %

1.8.4.2. Оптичні характеристики [30, 64, 66, 67]

Спектри поглинання і фотоструму для нелегованих та легованих манганом керамічних зразків ZnO та $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$ наведені на рис. 1.35.

Видно, що легування манганом як ZnO , так і $\text{Mg}_{0,25}\text{Zn}_{0,75}\text{O}$ приводить до появи широкої неструктурованої смуги поглинання у видимій області спектра (рис. 1.35, а). В тій же спектральній області у легованих зразках з'являється смуга домішкової фотопровідності (рис. 1.35, б), при цьому для твердого розчину спостерігається зсув обох смуг у короткохвильовий бік по відношенню до таких для легованого оксиду цинку. Як можна бачити з наведених спектрів, червона границя домішкового поглинання для кожного зразка співпадає з такою для домішкової фотопровідності і дорівнює 580 нм (2,14 еВ) для $\text{Mg}_{0,25}\text{Zn}_{0,75}\text{O}:\text{Mn}$ і 620 нм (2,0 еВ) для $\text{ZnO}:\text{Mn}$. Це означає, що всі збуджені

світлом з центрів Mn_{Zn} електрони опиняються в s -зоні, а червона границя відповідає відстані манганового центру від дна s -зони. Таким чином, у твердому розчині, легovanому манганом, основний енергетичний рівень центру $\text{Mn}_{\text{Zn}}^{2+}$ знаходиться на 0,14 еВ далі від дна s -зони, ніж в $\text{ZnO}:\text{Mn}$.

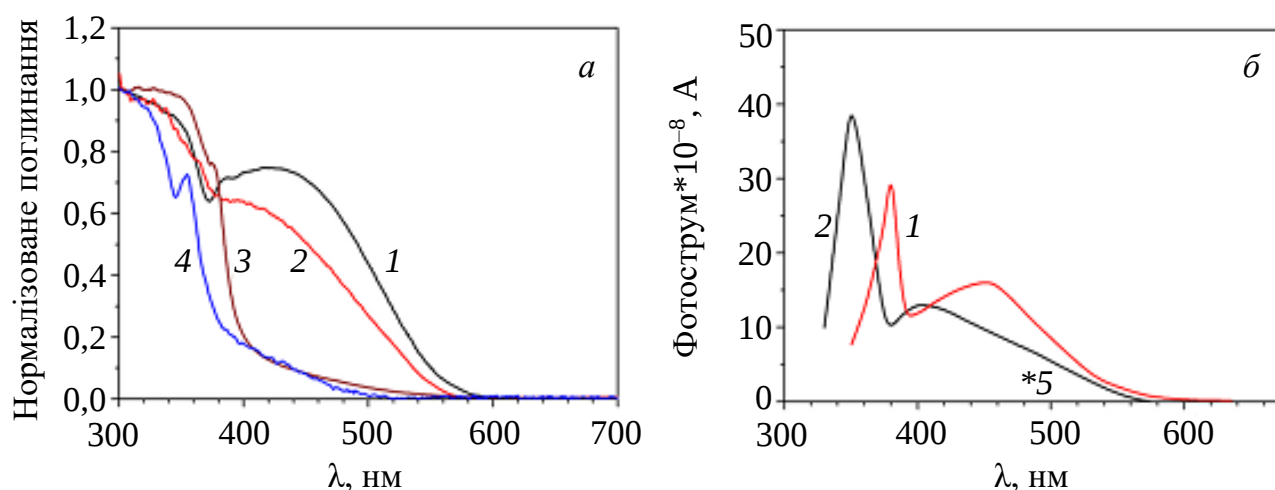


Рис. 1.35. Нормовані спектри оптичного поглинання – а і фотопровідності – б. $\text{ZnO}:\text{Mn}$ (1), $\text{Mg}_{0,25}\text{Zn}_{0,75}\text{O}:\text{Mn}$ (2), ZnO (3) і $\text{Mg}_{0,25}\text{Zn}_{0,75}\text{O}$ (4)

Збільшення ширини забороненої зони E_z через додавання магнію до оксиду цинку можна оцінити, виходячи із зсуву піку власної фотопровідності, положення якого співпадає з таким для вільного екситона і дорівнює 380 нм (3,27 еВ) в оксиді цинку і 350 (3,55 еВ) нм у твердому розчині, тобто, $\Delta E_z = 0,28$ еВ. Отже, основний енергетичний рівень манганового центру внаслідок утворення твердого розчину віддаляється від верхньої межі валентної зони також на 0,14 еВ.

Співпадіння червоної границі спектру фотопровідності легovanого манганом твердого розчину з такою для спектру поглинання, а також відсутність в останньому окремого більш довгохвильового піку свідчить про те, що в отриманій у термодинамічних умовах гексагональній фазі твердого розчину $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}:\text{Mn}$ вже перший збуджений рівень манганового центру знаходиться в зоні провідності і в такому матеріалі люмінесценція, пов'язана з манганом, як і в

ZnO:Mn, має бути відсутньою. Цей висновок підтверджується результатами вимірювання ФЛ і КЛ.

Спектри ФЛ нелегованого і легованого манганом твердого розчину, отримані при збудженні світлом азотного лазера (337 нм), наведені на рис. 1.36. Відомо, що легування манганом оксиду цинку приводить до гасіння домішкової люмінесценції, пов'язаної з дефектами ґратки [75, 76]. Як видно з рисунка, такий же ефект спостерігається і внаслідок легування манганом $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$.

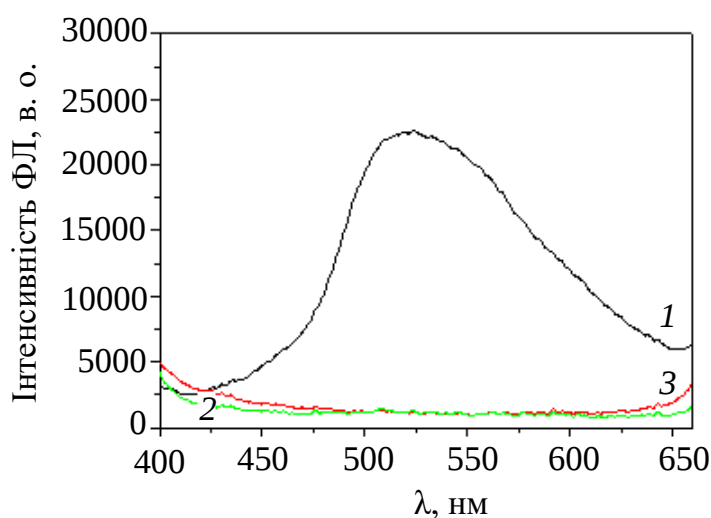


Рис. 1.36. Спектри ФЛ нелегованої (1) та легованої манганом 0,1 ат. % (2) і 1 ат. % (3) кераміки $\text{Mg}_{0,25}\text{Zn}_{0,75}\text{O}$

Збудження високоенергетичними електронами дає змогу зафіксувати випромінювання не тільки від гексагональної фази твердого розчину $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, як це має місце при збудженні азотним лазером, але і від кубічної його фази, а також від легованого манганом оксиду магнію. Крім того, таке збудження є вельми потужним, що дозволяє отримати спектри випромінювання, обумовлені дефектами ґратки. Спектри КЛ легованих манганом оксиду цинку, оксиду магнію і твердого розчину $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}:\text{Mn}$ наведені на рис. 1.37.

Як видно з рисунка, спектри КЛ ZnO:Mn містять смугу вільного екситона з максимумом при 380 нм і широку неструктуровану смугу у видимій області. Остання є характерною для нелегованого оксиду цинку і обумовлена власними дефектами ґратки. В спектрах КЛ MgO:Mn спостерігається яскрава червона

смуга з максимумом при 750 нм, інтенсивність якої збільшується із зростанням вмісту мангану і яка, згідно з літературними даними, пов'язана з центрами $\text{Mn}_{\text{Mg}}^{2+}$ [77]. Спектри КЛ твердого розчину $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}:\text{Mn}$ складаються з трьох смуг: смуги вільного екситона з максимумом при 350 нм, неструктурованої смуги в області 400–600 нм, яка зазвичай спостерігається в нелегованому $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ гексагональної структури [55], і червона смуга, спектральне розташування і форма якої фактично співпадають з такими для червоної смуги легованого манганом оксиду магнію.

Зсув екситона у короткохвильовий бік по відношенню до оксиду цинку свідчить про утворення твердого розчину, який, згідно з результатами по вимірюванню дифракції рентгенівських променів, поряд з гексагональною фазою містить також і кубічну. Оскільки, як свідчать спектри ЕПР в обох фазах присутні центри, пов'язані з манганом ($\text{Mn}_{\text{Zn}}^{2+}$ в гексагональній фазі) і ($\text{Mn}_{\text{Mg}}^{2+}$ в кубічній) (рис. 1.34), саме центри $\text{Mn}_{\text{Mg}}^{2+}$, очевидно, відповідають за червону смугу КЛ в легованому манганом твердому розчині. У гексагональній фазі випромінювання, пов'язане із манганом, є відсутнім. Про відсутність такого випромінювання у цій фазі свідчать і результати вимірювання ФЛ (рис. 1.36).

Таким чином, збільшення ширини забороненої зони внаслідок утворення гексагональної фази $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ за термодинамічних умов є недостатнім для отримання випромінювання, пов'язаного з центром Mn^{2+} . При цьому в кубічній фазі спостерігається відповідна люмінесценція. Більше того, як показано нижче, в кубічній фазі можна також спостерігати випромінювання, обумовлене йоном Mn^{4+} .

Зокрема, дослідження спектрів ФЛ кераміки $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, легованої манганом, виявило, що в ній може спостерігатися серія смуг у червоному діапазоні спектра (650–750 нм) при збудженні УФ світлом з енергією квантів, яка менша за ширину забороненої зони ZnO . Інтенсивність цієї ФЛ зменшувалася зі зменшенням вмісту кубічної фази в кераміці і з ростом температури відпалу від 900 °C до 1200 °C. Вона співпадала за спектральним положенням зі смугами ФЛ, зумовленої йонами Mn^{4+} та Cr^{3+} в MgO [78–81].

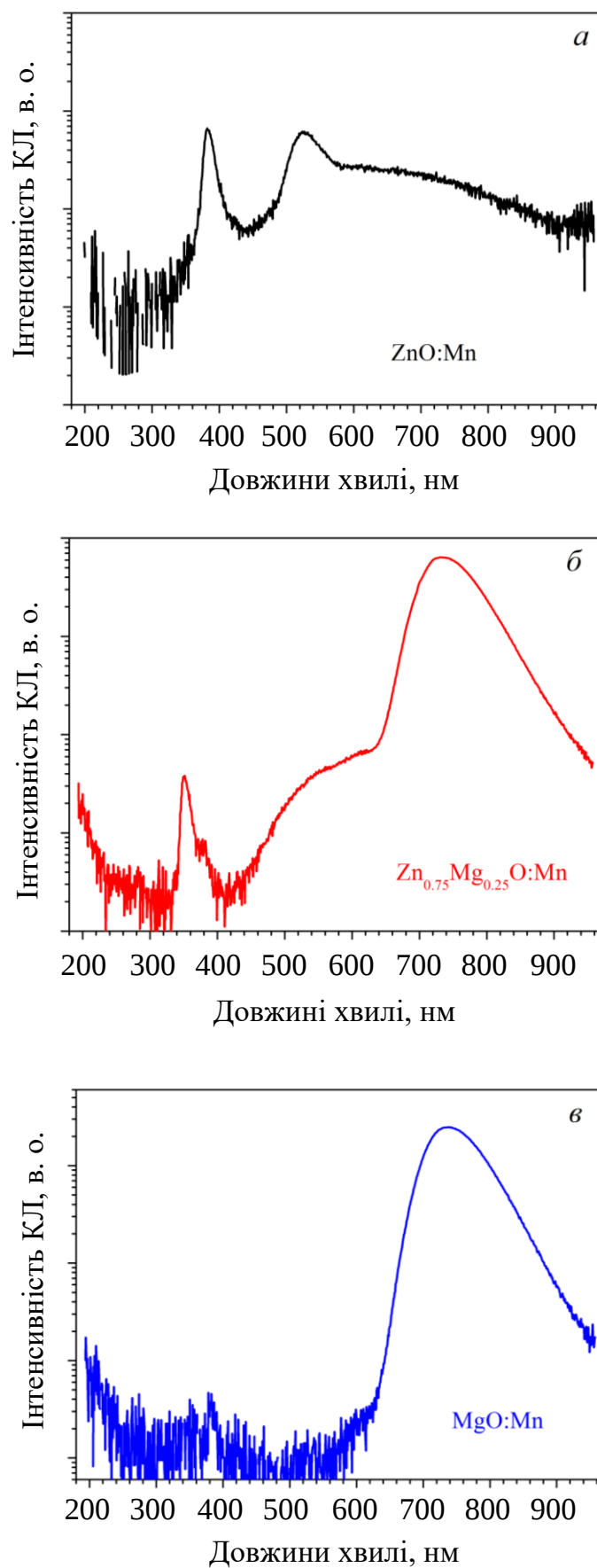


Рис. 1.37. Спектри катодолюмінесценції легованої манганом кераміки ZnO *a*), MgO *б*) і Mg_{0,25}Zn_{0,75}O *в*). $n_{\text{Mn}} = 0,15$ ат. %. $T = 300$ К

Для детального дослідження природи цієї ФЛ була виготовлена за температур 900–1200 °С серія зразків кераміки $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ з $x = 0,3, 0,5, 0,7$ та 1,0, одночасно легованої 0,01 ат.% Mn та 3 ат.% Li. Легування Li було необхідним для компенсації надлишкового електричного заряду Mn^{4+} . Зразки з $x = 1,0$ відповідають оксиду магнію (MgO).

Легування Mn окремих фаз кераміки було підтверджено методами ЕПР, дифузного відбиття та ФЛ. Спектри ЕПР кераміки (рис. 1.38, а) містили сигнали, спричинені йонами Mn^{2+} , які заміщають катіони як у гексагональній, так і в кубічній кристалічних фазах, та йонами Mn^{4+} та Cr^{3+} у кубічній фазі [82–84]. Сигнал ЕПР Mn^{4+} спостерігався лише у зразках, одночасно легованих Mn і Li. З підвищенням температури відпалу інтенсивність сигналу Mn^{2+} у кубічній фазі завжди зростала, а сигналу Mn^{4+} – зменшувалася. Це вказує на зміну зарядового стану іонів мангану. Можна припустити, що зменшення концентрації іонів Mn^{4+} за вищих температур відпалу відбувається за рахунок виходу Li з кубічної фази.

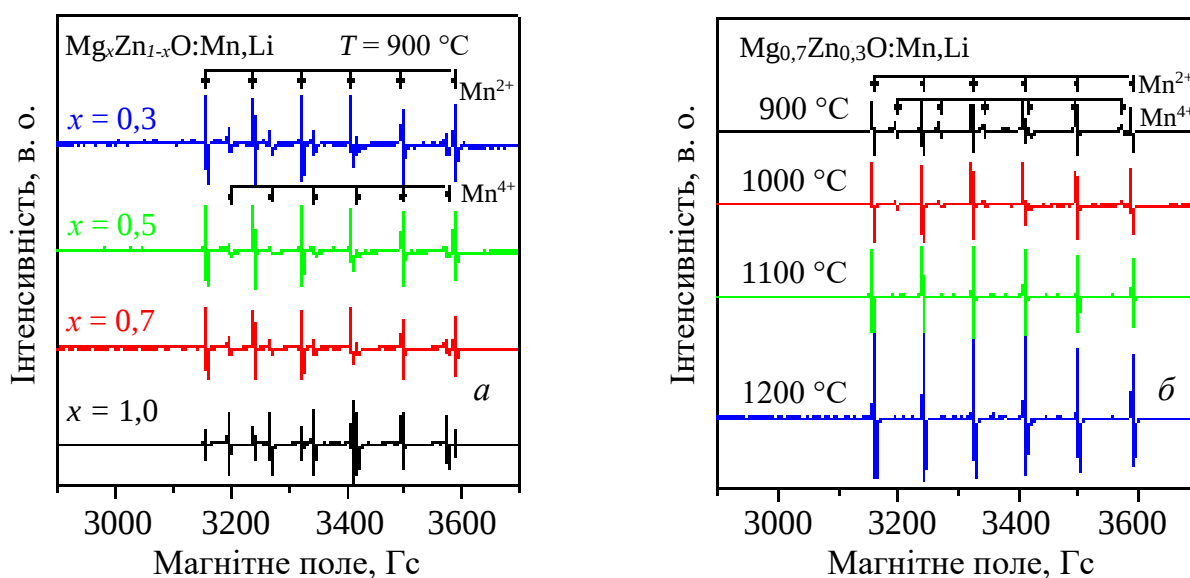


Рис. 1.38. Спектри ЕПР керамік $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}:\text{Mn}, \text{Li}$ ($x = 0,3, 0,5, 0,7$ та 1,0), відпалених при 900 °С (а) та керамік $\text{Mg}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{O}:\text{Mn}, \text{Li}$ (б), відпалених за різних температур

Параметри парамагнітних центрів мангану в кераміці $\text{MgO}:\text{Mn}, \text{Li}$ були

отримані з моделювання експериментальних спектрів за допомогою спінового гамільтоніана, що враховує електронні та ядерні Zeemanівські взаємодії, а також надтонкі та тонкі взаємодії: $g = 2,0016$ і $|A| = 81,5 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ для Mn^{2+} та $g = 1,994$ і $|A| = 70,9 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ для Mn^{4+} . Ці значення були однаковими для MgO:Mn , Li та $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O:Mn}$, Li з різними x і добре узгоджуються з літературними даними для іонів Mn^{2+} та Mn^{4+} в MgO .

У спектрах низькотемпературної ФЛ керамік $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O:Mn}$, Li (рис. 1.39, а) спостерігалися лінії ФЛ, які добре узгоджуються з ФЛ MgO , зумовленою забороненими за спіном переходами ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ іонів Mn^{4+} , що заміщають вузлові йони Mg (смуги в діапазоні 650–700 нм) та іонів Cr^{3+} на місці Mg (у діапазоні 700–750 нм). Смуга 653,5 нм є нуль-фононною лінією (R-лінією) переходу іона Mn^{4+} , а смуги в діапазоні 660–680 нм є його фононними модами. Для всіх зразків підвищення температури відпалу призводило до зниження інтенсивності ФЛ іонів Mn^{4+} (рис. 1.39, б), що узгоджується з даними ЕПР.

У твердих розчинах $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O:Mn}$, Li лінії ФЛ Mn^{4+} є уширеними, хоча їхнє спектральне положення майже не змінюється з x . Уширення ліній ФЛ, імовірно, пов'язане з локальними варіаціями довжини та/або кутів зв'язків у « Mn^{4+} –ліганд». Структурне розупорядкування в твердому розчині також впливає на термічне гасіння інтенсивності ФЛ Mn^{4+} , яке відрізняється для керамік з різним x (рис. 1.39, в). Структура окремих ліній у спектрі низькотемпературної ФЛ керамік MgO:Mn і $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O:Mn}$ була слабо вираженою на фоні широкої безструктурної смуги, інтенсивність якої слабо змінювалася у разі підвищення температури від 77 до 293 К і була при 77 К в 20–50 разів меншою, ніж в аналогічній кераміці, одночасно легованій Mn і Li (рис. 1.39, в). За аналогією з ФЛ іонів Cr^{3+} в MgO можна припустити, що ця широка смуга ФЛ пов'язана з іонами Mn^{4+} в ромбодричному оточенні (які утворюють комплекс дефектів з акцептором) і відбувається внаслідок спин-дозволеного ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ переходу йону Mn^{4+} . У цих зразках акцепторами можуть слугувати неконтрольовані домішки металів І групи або вакансії катіона.

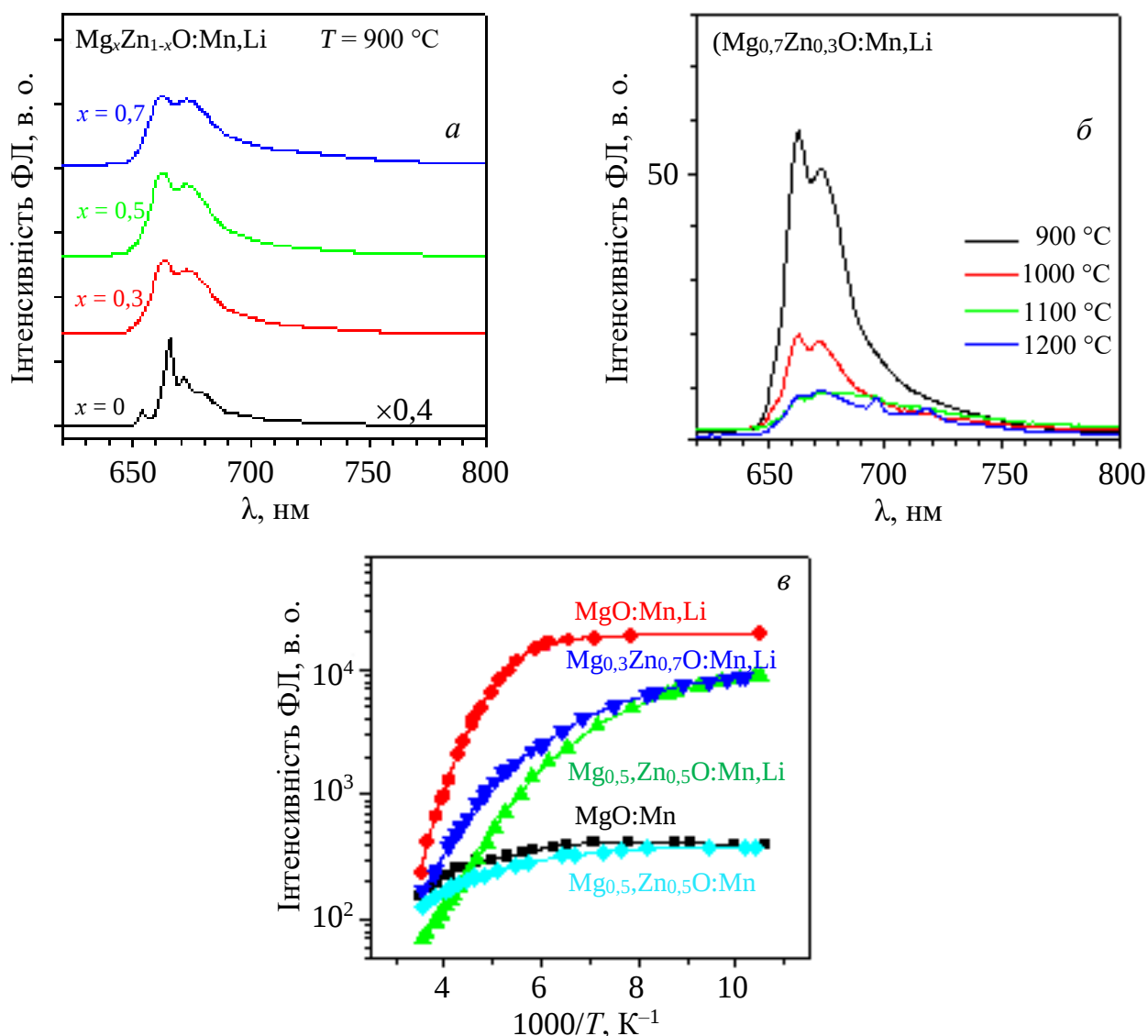


Рис. 1.39. Спектри ФЛ при $T = 77\text{ K}$ керамік $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O:Mn, Li}$ ($x = 0,3, 0,5, 0,7$ та $1,0$), відпалених при 900 °C (а), і керамік з $x = 0,7$, відпалених за різних температур (б), температурні залежності інтенсивності ФЛ лінії $665,5\text{ nm}$ у різних кераміках, спечених при 900 °C (в). $\lambda_{\text{ЗБ}} = 411\text{ nm}$

1.8.4.3. Фотопровідність [63]

Спектри фотопровідності кераміки ZnO:Mn і ZnO:Mn:Li наведені на рис. 1.40. Видно, що легування Li призводить до помітного підсилення власної та домішкової фоточутливості. Кераміка ZnO:Mn:Cu була високоомною і жодної фотовідповіді для неї не спостерігалось у всьому досліджуваному спектральному діапазоні, що можна пояснити тим, що дефекти Cu_{Zn} є центрами швидкої рекомбінації.

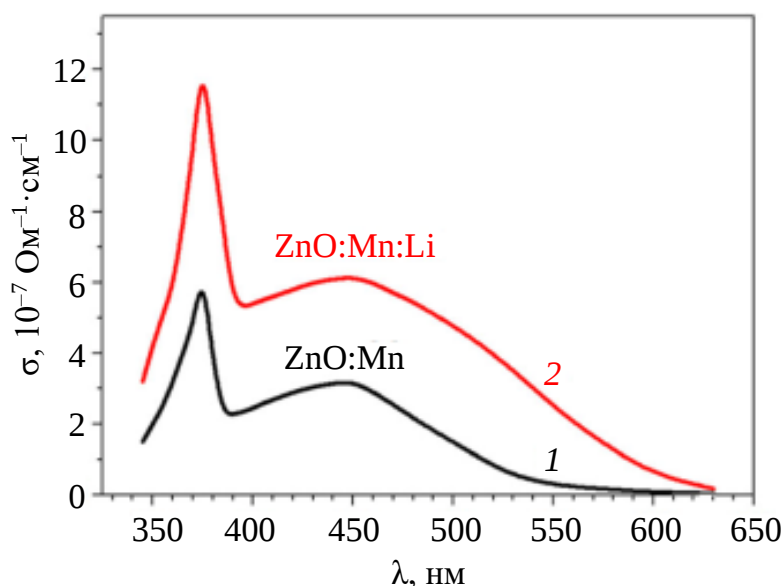


Рис. 1.40. Спектри фотопровідності кераміки ZnO:Mn (1) та ZnO:Mn:Li (2)

Водночас характерне поглинання, пов'язане з присутністю центрів $\text{Mn}_{\text{Zn}}^{2+}$, спостерігалось в зразках ZnO:Mn:Cu, а також у ZnO:Mn та ZnO:Mn:Li. Таким чином, фотоіонізація цих центрів у зразках ZnO:Mn:Cu має місце, але не супроводжується появою фотопровідності, пов'язаної з манганом.

Отримані результати показують, що зміна концентрації центрів фоточутливості, що обумовлюють власну фотопровідність, впливає не тільки на неї, але й на фотопровідність, пов'язану з Mn: чим більша перша, тим вище остання і обидва вони знижуються при зменшенні концентрації центрів фоточутливості. Така кореляція свідчить про існування взаємодії між центрами фоточутливості, з якими пов'язана власна фотопровідність, і центрами Mn_{Zn} , що призводить до переходу фотозбуджених дірок з іонів $\text{Mn}_{\text{Zn}}^{3+}$ до центрів фоточутливості і рекомбінації фотозбуджених електронів на ці центри. В нелегованому і легovanому манганом ZnO вони пов'язані з вакансіями цинку, в зразках ZnO:Mn:Li – з акцепторами Li_{Zn} .

1.8.4.4. Електричні характеристики [65]

Вплив сполук мангану, які використовуються при легуванні кераміки ZnO, на її електричні характеристики. Відомо, що легування кераміки ZnO манганом

призводить до появи надлінійності вольт-амперних характеристик і використовується при виготовленні варисторів. Проте, як показано нижче, ВАХ залежать від сполуки мангану, з якої відбувається легування. Були досліджені два типи зразків: виготовлені з суміші порошків ZnO з водним розчином MnSO_4 (зразки типу А) або з розчином MnCl_2 (зразки типу В). Вміст Mn в шихті становив 0,3 ат. % та 3 ат. %. Присутність центрів Mn_{Zn} у зразках обох типів підтверджується спектрами ЕПР. Проте, виявилось, що ВАХ зразків обох типів відрізняються: зразки типу А демонструють варисторні характеристики, в той час як в зразках типу В вольт-амперні характеристики виявилися лінійними (рис. 1.41).

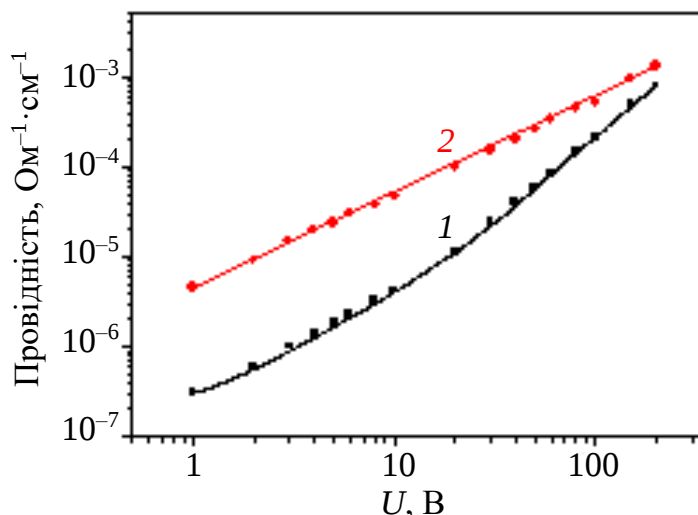


Рис. 1.41. ВАХ зразків типу А (крива 1) і В (крива 2) з концентрацією мангану $n_{\text{Mn}} = 0,3$ ат. %

Цю різницю можна пояснити різними хімічними реакціями, які мають місце при спіканні кераміки. В зразках типу А має місце поява MnO_2 внаслідок термічної декомпозиції MnSO_4 ($\text{MnSO}_4 = \text{MnO}_2 + \text{SO}_2$) і подальша реакція MnO_2 з ZnO, що призводить до формування фази ZnMn_2O_4 . Щодо зразків типу В, то у них відбувається реакція $\text{MnCl}_2 + \text{Zn} = \text{Mn} + \text{ZnCl}_2$ з подальшою сублимацією ZnCl_2 і дифузією Mn у зерна ZnO.

Щоб підтвердити формування фази ZnMn_2O_4 в зразках, легованих з використанням MnSO_4 , були виміряні спектри комбінаційного розсіювання світла

для кераміки типу А з вмістом мангану $n_{\text{Mn}} = 3$ ат. %. Було виявлено піки при 325 см^{-1} і 680 см^{-1} , які є характерними для шпінелі ZnMn_2O_4 [85]. Зазначимо, що у спектрах КРС кераміки типу В такі сигнали відсутні.

Таким чином, аналіз характеристик зразків ZnO:Mn , легованих манганом різними способами, та порівняння одержаних результатів з літературними даними дозволяють зробити висновок, що варисторні характеристики кераміки ZnO:Mn обумовлені формуванням шару ZnMn_2O_4 на міжзерених границях під час спікання та наступною адсорбцією кисню на поверхні зерен. Це призводить до появи високоомних областей в приповерхневій області зерен, що і дозволяє отримати фотопровідність.

Електричні характеристики кераміки $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, легованої манганом. Для кераміки $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O:Mn}$ було досліджено вплив концентрації мангану на питомий опір зразків з різним вмістом магнію. Виявилось, що легування манганом приводить до збільшення питомого опору і цей ефект посилюється із зростанням x . Залежність питомого опору ρ від концентрації мангану n_{Mn} для зразків з $x = 0,2$ наведено на рис. 1.42.

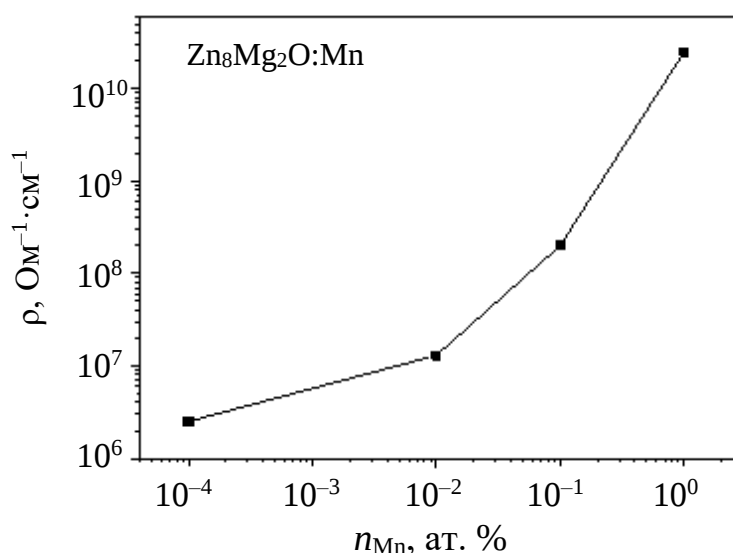


Рис. 1.42. Залежність питомого опору зразків $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O:Mn}$ від вмісту мангану

Як свідчать попередні дослідження, легування манганом полікристалічного оксиду цинку також супроводжується зменшенням його електропровідності.

Оскільки манган є ізовалентною домішкою в ZnO, утворення центрів Mn_{Zn} не впливає на електропровідність останнього, а її зменшення обумовлене формуванням бар'єрів на границях кристалітів [86]. Такі бар'єри утворюються внаслідок адсорбції на поверхні кристалітів атмосферного кисню, який відіграє роль акцептора і створює на поверхні кристаліту від'ємний електричний заряд, при цьому процес адсорбції активується присутністю домішки мангану у міжкристалітному прошарку [87]. Внаслідок захоплення киснем вільних електронів оксиду цинку, виникає поверхневе електричне поле, в якому відбувається дрейф рухливих мілких донорів, що відповідають за електропровідність – позитивно заряджених йонів міжвузлового цинку Zn_i – до поверхні кристаліту. Оскільки концентрація таких донорів в ZnO є достатньо великою, зменшення електропровідності об'єму кристаліту через накопичення їх частини, необхідної для компенсації від'ємного заряду кисню, біля поверхні, буде незначним. Отже, формується структура з тонкошаровим приповерхневим бар'єром і низькоомним об'ємом, що забезпечує нелінійність вольт-амперних характеристик (ВАХ) (рис. 1.43, крива 1).

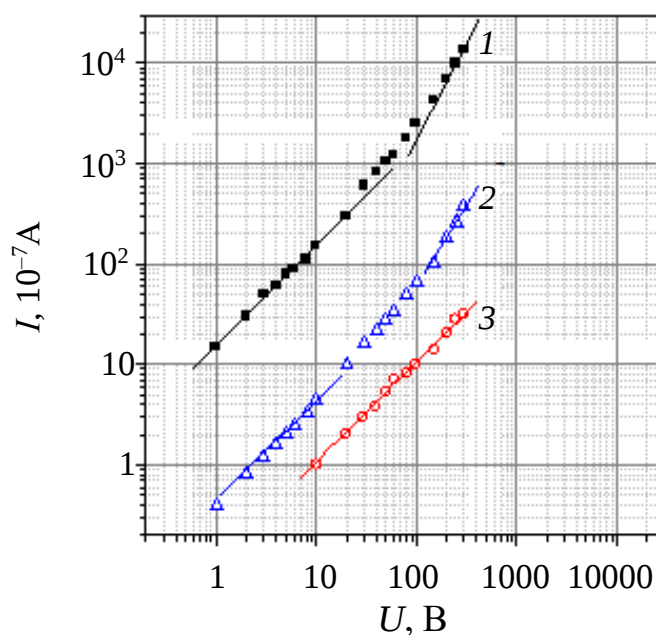


Рис. 1.43. ВАХ зразків ZnO:Mn (1) та $Mg_{0,2}Zn_{0,8}O:Mn$. $n_{Mn} = 0,01$ ат. % (1, 2) та 0,1 ат. % (3)

Оскільки, як було показано раніше, концентрація вільних електронів у твердому розчині $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$ практично не відрізняється від такої в кераміці ZnO і що легування манганом не приводить до зменшення цієї концентрації, можна припустити, що аналогічні процеси формування бар'єрів на границях кристалітів мають місце і в легованій манганом гексагональній фазі твердого розчину $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$.

Втім, нелінійність ВАХ у зразках $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}:\text{Mn}$ послаблюється у порівнянні з такою в $\text{ZnO}:\text{Mn}$ з тим самим вмістом мангану і практично зникає при збільшенні n_{Mn} (рис. 1.43, криві 2, 3). Тому процес формування міжкристалітних бар'єрів у легованому манганом твердому розчині потребує подальшого дослідження.

Таким чином, отримані результати показують, що виготовлений за термодинамічних умов твердий розчин $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}:\text{Mn}$ гексагональної структури не дає змоги отримати пов'язане з манганом випромінювання і не придатний як матеріал для варисторів.

РОЗДІЛ 2. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ЗАТУХАННЯ ФОНОНІВ НА ВЛАСТИВОСТІ ПОВЕРХНЕВИХ ПОЛЯРИТОНІВ У НЕЛЕГОВАНІЙ КЕРАМІЦІ $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$

2.1. Властивості ПП у нелегованій кераміці $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ [4, 6, 88, 89]

Вперше затухання окремо фононних та плазмових мод у «напівнескінченному» середовищі теоретично проаналізовано у статті [90]. Авторами показано, що затухання поверхневих поляритонів (ПП) монотонно збільшується з частотою та досягає величини власного затухання у кристалі. У роботі [91], за використання методу [90], теоретично проаналізовано затухання фононних мод у структурі типу «сендвіч» та показано існування в цьому випадку так званих довгопробіжних поляритонних мод. Особливості затухання поляритонів в експериментах ППВВ зі скануванням за кутом детально проаналізовано в статті [92]. Дисперсійне рівняння ПП з дійсним хвильовим вектором та комплексною частотою досліджено теоретично та експериментально в роботі [93].

При введенні у кристалічну ґратку полярного напівпровідника домішкового атома або дефекту в спектр оптичних коливань вносяться додаткові моди, що характеризують лише оточення домішки [94]. Ці моди можуть бути локальними щільними або резонансними [4, 94.] При введенні домішки в бінарне з'єднання з концентрацією, співрозмірною з основною речовиною, утворюється змішаний кристал. Як відомо, дисперсійні залежності $v_s(K_x)$ (v_s – частота ПП; K_x – хвильовий вектор вздовж осі x) та коефіцієнти затухання ПП в оптично-ізотропних та оптично-анізотропних монокристалах достатньо добре досліджені [4, 94]. Однак, дисперсія і коефіцієнти затухання ПП у твердих розчинах, незважаючи на їх актуальність, є мало дослідженими.

Розглянемо основні характеристики ПП твердих розчинів $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$. Для твердих розчинів $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ фононний спектр є двомодовим, для якого характерним є наявність коливань двох мод із частотами, що мають значення поблизу частоти поперечного оптичного фонона MgO та ZnO , інтенсивності коливань кожного з яких безпосередньо пов'язані з їх вкладом у твердий розчин.

Для з'ясування оптичних характеристик кераміки $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ було проведено експериментальні дослідження двома методами, а саме: ІЧ-відбивання та ППВВ. Це зумовлено тим, що метод зовнішнього ІЧ-відбивання менш чутливий до характеристик поверхні, ніж метод ППВВ, проте він містить значну частку інформації про оптичні властивості (показник заломлення і коефіцієнт поглинання) і є набагато простішим. Для кількісної інтерпретації спектрів зовнішнього ІЧ-відбивання та ППВВ кераміки $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ розрахунки і дисперсійний аналіз $\nu_s(K_x)$ проведено для прикладу при $x = 0,2$. Цей склад було вибрано у відповідності до граничної розчинності MgO в ZnO (коли формується гексагональна фаза твердого розчину за термодинамічних умов [36, 95, 96]).

На рис. 2.1 наведено експериментальні (точки 1 – зразок № 91–48) та розрахункові (лінія 2) спектри ІЧ-відбивання нелегованої кераміки $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$. Експериментальний спектр $R(\nu)$ для нелегованої кераміки $\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{80}\text{O}$ отримано за допомогою спектрофотометра IRTracer-100 (Shimadzu, Японія) з приставкою дзеркального відбивання SRM-8000A. Для отримання інформації про електричні та оптичні характеристики кераміки із спектрів ІЧ-відбивання використано метод дисперсійного аналізу [4, 15].

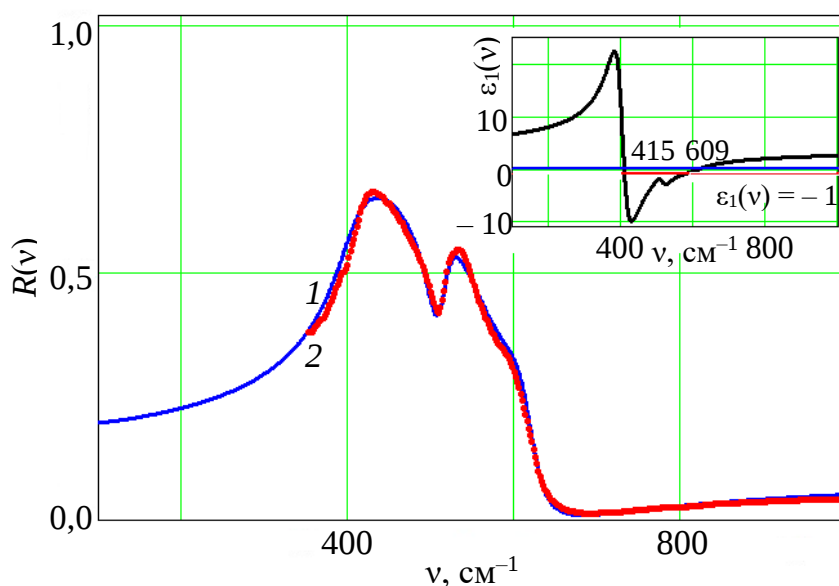


Рис. 2.1. Експериментальні та теоретичні спектри ІЧ-відбивання для зразка $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$ (зразки № 91-48), відпаленого за температури 1050 °С. На вставці: експериментальний спектр дійсної частини діелектричної проникності $\epsilon_1(\nu)$

Розрахункова крива на рис. 2.1 (лінія 2) отримана при використанні багатоосциляторної моделі за адитивного вкладу кожного осцилятора для орієнтацій $E \perp c$ і $E \parallel c$. Крім того, під час моделювання використано математичні вирази, що враховують вклад фононної та плазмонної підсистем кераміки в спектр ІЧ-відбивання. У результаті аналізу даних фононної та плазмонної підсистем, отриманих шляхом вимірювання коефіцієнта ІЧ-відбивання $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$, було показано, що спектри $R(\nu)$ можна описати досить точно з урахуванням затухання об'ємних фононів та плазмонів за орієнтації $E \perp c$ [18, 97–99]. Аналіз узгодження теоретичних з експериментальними коефіцієнтами відбивання $R(\nu)$ проводили методом найменших квадратів [4, 94]. Відхилення значень розрахункового коефіцієнта відбивання від експериментального становить $\delta = 0,01$.

За допомогою моделювання спектрів ІЧ-відбивання $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$ визначено оптичні (n та k) та електрофізичні параметри кераміки, які використано для дослідження поверхневих поляритонів фононного типу (концентрацію носіїв заряду ($n_0 = 1,2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$), питому провідність ($\sigma = 1,863 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) та рухливість ($\mu = 96,9 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$).

На рис. 2.1 (вставка) подано експериментальний спектр дійсної частини діелектричної проникності $\varepsilon(\nu)$ для кераміки $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$, який отримано за допомогою програмного забезпечення спектрометру IRTracer-100 в актуальній ділянці частот. Жирною (червоною) лінією вздовж осі абсцис показано частотний проміжок ($415\text{--}609 \text{ см}^{-1}$), в якому значення $\varepsilon(\nu) \leq -1$, а отже, виконується одна з умов існування поверхневих фононних поляритонів відповідно на межі «кераміка $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($0 \leq x \leq 1$) – повітря» [4, 94].

Поверхневі поляритони є нерадіаційними модами, тому й не можуть проявлятися у спектрах зовнішнього ІЧ-відбивання. Проте, при використанні методу ППВВ вказані обмеження відсутні [4, 94]. Як приклад, на рис. 2.2 наведено розрахунковий спектр ППВВ (крива 3) для кераміки $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$ за орієнтації $E \perp c$ для зразка № 91-48, що відповідає нелегованій кераміці. Оскільки концентрація вільних носіїв невелика ($n_0 \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$), збуджуючі

поверхневі поляритони мають, в основному, фононний тип і знаходяться в проміжку «залишкових променів» ZnO і MgO. Спектри ППВВ для вказаної структури розраховано при скануванні за частотою ІЧ-випромінювання на проміжку $300\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ та незмінному куті падіння ІЧ-випромінювання у призмі ППВВ $\varphi = 45^\circ$. Мінімуми експериментальних спектрів ППВВ відповідають частотам $\nu_{\min} = 496,8\text{ см}^{-1}$ (низькочастотний) і $561,2\text{ см}^{-1}$ (високочастотний). При цьому ширина спектрів $\Gamma_{\Pi,2}$ відповідно складає 7 см^{-1} і 15 см^{-1} .

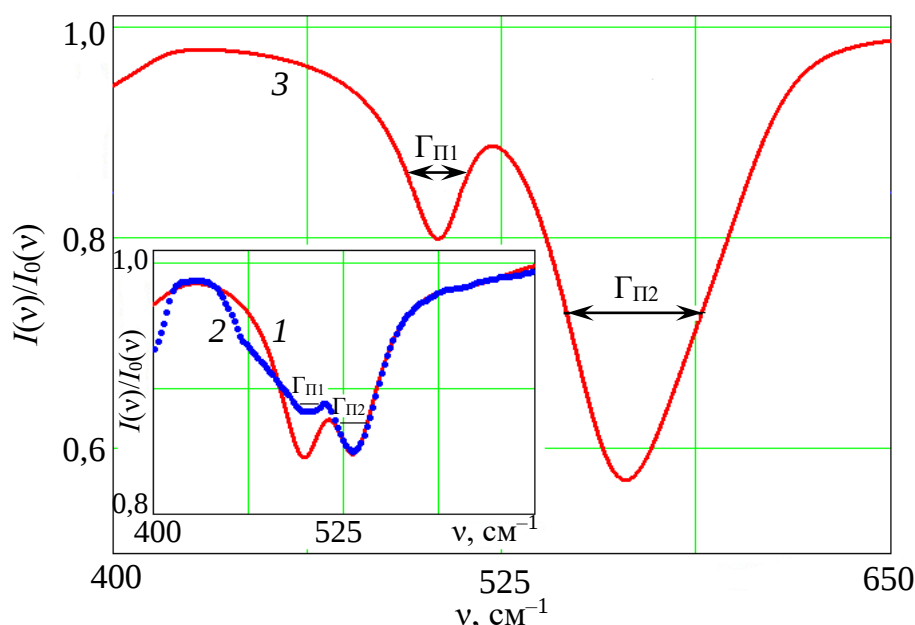


Рис. 2.2. Спектр ППВВ нелегованої кераміки $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$: крива 1 – розрахунок; точки 2 – експеримент для зразка № 91-48; крива 3 – розрахунок при збільшених коефіцієнтах затухання фононної та плазмонної підсистем

На вставці наведено експериментальний (2 – точки) та теоретичний (1 – лінія) спектри ППВВ для структури $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$ за орієнтації $E \perp c$. Моделювання проведено за використання параметрів фононної та плазмонної підсистем, отриманих методом дисперсійного аналізу спектрів ІЧ-відбивання, поданих на рис. 2.1. Кут падіння ІЧ-випромінювання в елементі ППВВ становив $\varphi = 45^\circ$.

На рис. 2.3 подано дисперсійні залежності фононних ПП (залежність частоти ПП від хвильового вектора) для твердого розчину $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$. Розрахунки дисперсійних гілок ПП $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$ були виконані при використанні виразу для дисперсії ПП у системі «вакуум–підкладка» [4, 94, 96]:

$$(\beta_1 + \beta_2)(\beta_2 + \beta_3) + (\beta_1 - \beta_2)(\beta_2 - \beta_3)\exp(-2\chi_2 d) = 0, \quad (2.1)$$

де $\beta_i = \varepsilon_i / \chi_i$, $\chi_i = [K^2 - \varepsilon_i(\nu)\omega^2/c^2]^{1/2}$; $\omega = 2\pi\nu$, $i = 1, 2$ (1 – повітря; 2 – кераміка $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$); $\varepsilon_{2,3} = \varepsilon_{2,3\infty} + [\omega_{T2,3}^2(\varepsilon_{2,30} - \varepsilon_{2,3\infty})/(\omega_{T2,3}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_{2,3})]$; $\varepsilon_1 = 1$; K – x -компонента хвильового вектора ПП.

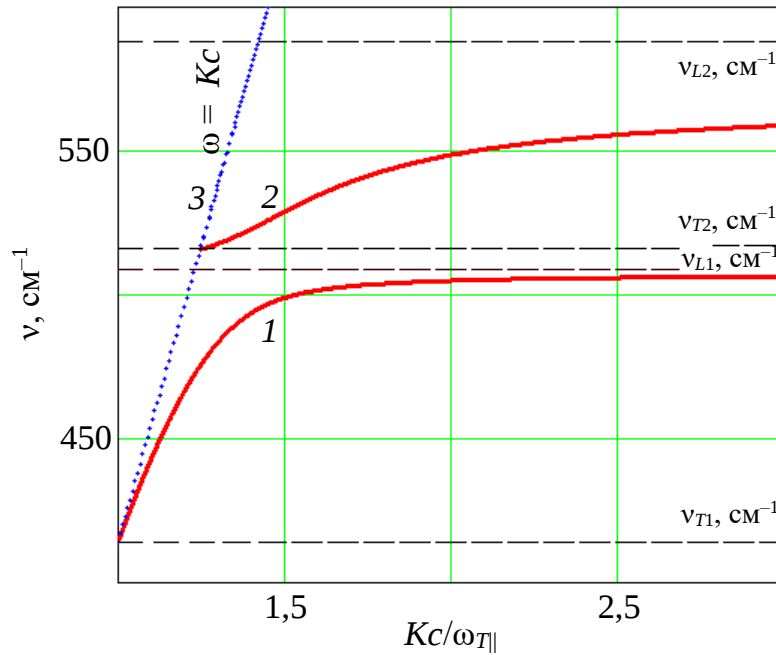


Рис. 2.3. Дисперсійні залежності фонових ПП для кераміки $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$ за орієнтації $E \perp c$ при $\nu_p = 90 \text{ cm}^{-1}$, $\gamma_p = 150 \text{ cm}^{-1}$ (параметри зразка № 91-48)

ПП, розповсюджуючись по поверхні твердих розчинів, поглинаються в результаті дисипативних процесів, що призводить до виникнення уявної частини тензора діелектричної проникності. Тому характеристикою ПП є коефіцієнт затухання $\Gamma_{\text{пп}}(\nu)$. За наявності шорсткості на поверхні кристала ПП затухають, навіть, коли діелектрична проникність кристала дійсна. Це відбувається в результаті двох механізмів: випромінювання енергії у вакуум або розсіювання її на шорсткості поверхні під час переходу в інші стани ПП, що призводить до зсуву дисперсійної залежності ПП в довгохвильову ділянку і зростання ширини спектрів ППВВ $\Gamma_{\text{пп}}(\nu)$ [4]. Похила пряма 3 на рис. 2.3 відповідає закону дисперсії об'ємних поляритонів. Її рівняння має вигляд $K = \omega/c$ і вона слугує асимптотою верхньої поляритонної гілки [94].

Ширина лінії в спектрах ППВВ визначається як затуханням плазмонів γ_p , так і фононним затуханням $\gamma_f(\nu)$. Оскільки плазмова частота в нелегованій кераміці $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ значно менша частоти поздовжнього оптичного фонона і вплив коефіцієнта затухання плазмонної підсистеми можна не враховувати, вивчатимемо вплив в сумарну ширину тільки фононного затухання. Для кераміки $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ можливе збільшення затухання ПП, обумовлене збільшенням дисипативних параметрів матеріалу в приповерхневому шарі, яке може бути викликане, наприклад, наявністю розірваних хімічних зв'язків на поверхні або розсіяння ПП на нерівностях поверхні, включаючи процеси другого та вищих порядків.

У літературі існує низка методів дослідження коефіцієнтів затухання ПП, серед яких провідне місце належить методу гармонічного осцилятора і комплексної частоти, детальніший аналіз про які наведено в роботах [94, 100, 101]. Проте, як правило, їх застосування вимагає оптично гладкої поверхні кристала і затухання об'ємного фонона, яке задовольняє умову $\gamma_f(\nu) \ll \nu_T$.

Автори [102] запропонували графічний метод визначення параметрів ангармонізму і оптичних сталих кристалів за спектрами ППВВ. В основному дослідження коефіцієнтів затухання поверхневих поляритонів проводилися для високочастотної оптичної гілки монокристалів [4, 11, 103–108]. У цій роботі ми вперше досліджували високочастотні (ν^+) і низькочастотні (ν^-) дисперсійні залежності ППФП і застосували вказаний спосіб для визначення коефіцієнтів затухання нелегрованої кераміки $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$ за орієнтації $E \perp c$.

На рис 2.4 подано методику визначення за спектрами ППВВ коефіцієнта затухання ПП нелегрованої кераміки $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ в актуальній ділянці частот. Визначення оптичних сталих за спектрами ППВВ має низку переваг у порівнянні з методами еліпсометрії, пропускання, відбивання тощо, оскільки значення мінімуму у спектрі характеризує частоту поверхневого поляритона, а ширина смуги – його затухання $\Gamma_{\text{пп}}$. Таким чином, за виміряною шириною смуги $\Gamma_{\text{п}}$ в експериментальному (змодельованому) спектрі ПП можна визначати величини $\Gamma_{\text{пп}}$. Отже, крива 1 на рис. 2.4 – дисперсійна гілка, а штрихові криві 2 і 3

визначають ширину Γ_{π} у спектрі ППВВ. «Істинна» ширина спектрів згідно з [11] дорівнює коефіцієнту затухання ПП $\Gamma_{\text{ПП}}$ і визначається різницею частот, що розміщені на перетині перпендикулярної прямої до осі абсцис, яка проходить через дисперсійну точку (точку мінімуму на дисперсійній кривій, що відповідає частоті ПП) зі штриховими кривими.

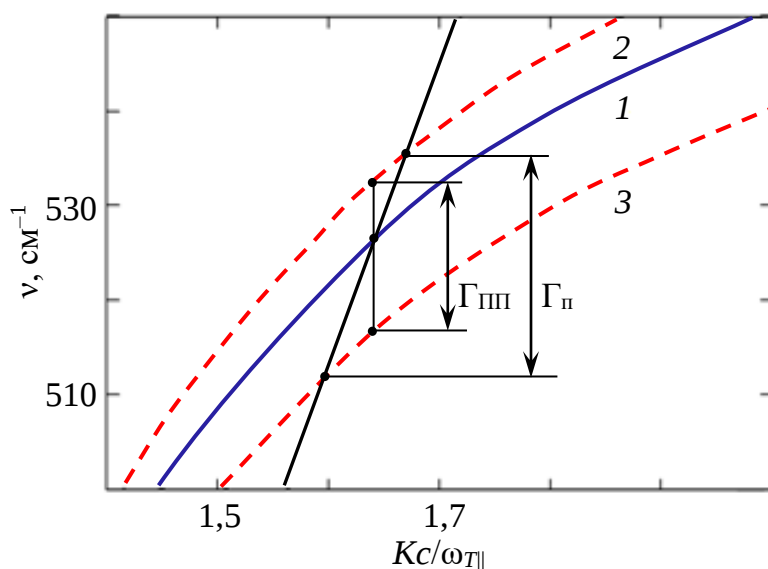


Рис. 2.4. Дисперсійна залежність ПП для кераміки $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$

Оскільки дисперсійна залежність ПП має плавну залежність частоти від хвильового вектора, є можливим знайти залежність коефіцієнта затухання ПП від частоти ПП графічним методом. На рис. 2.4 показано дисперсійну точку, де, відповідно, Γ_{π} – ширина спектра ППВВ і $\Gamma_{\text{ПП}}$ – коефіцієнт затухання ПП.

На рис. 2.5 показано, як приклад, розрахункову дисперсійну залежність $\nu_s(K)$, яку отримано на основі опрацювання спектрів ППВВ для кераміки $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$ в проміжку існування ПП – в частотному діапазоні 415–609 cm^{-1} [93]. Використані параметри зразка № 91-48, що відповідає концентрації електронів $n_0 = 1,18 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ при $\gamma_f(\nu) = 13,8 \text{ cm}^{-1}$ (нижня дисперсійна гілка) і 17,7 cm^{-1} (верхня дисперсійна гілка). Точками показані мінімуми спектрів ППВВ кераміки $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$, опрацьованих за методикою побудови дисперсійних залежностей [4, 11]. Значення $\Gamma_{\pi 1,2}$ відповідають ширині спектрів ПП кераміки $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$ (див. рис. 2.2), а $\Gamma_{\text{ПП} 1,2}$ – «істинна» ширина спектрів, що дорівнює коефіцієнту

затухання ПП. У нелегованому зразку $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$ проявляються дві дисперсійні гілки, що узгоджується з рис. 2.2 та 2.3.

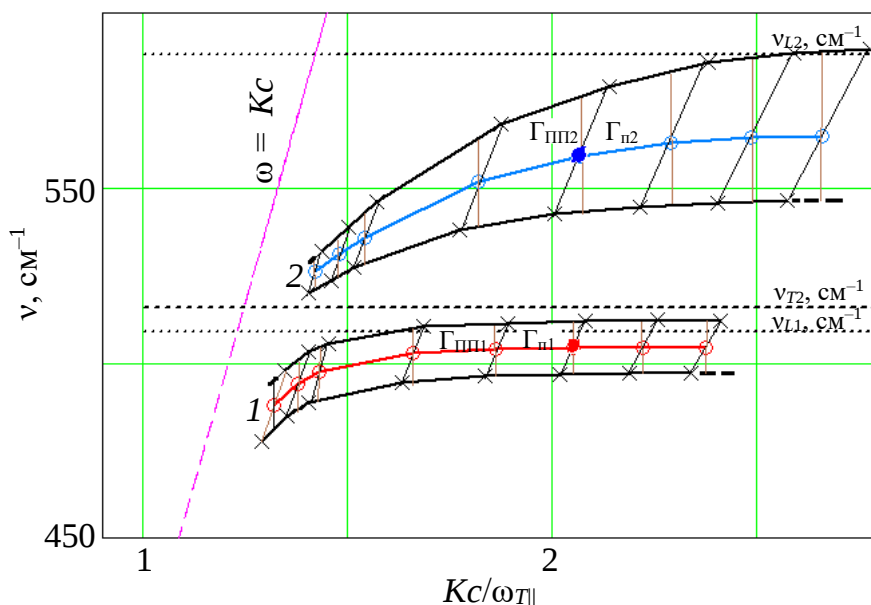


Рис. 2.5. Дисперсійна залежність (зразок MgZnO). $\Gamma_{\text{п1}}$, $\Gamma_{\text{п2}}$ та $\Gamma_{\text{ПП1}}$, $\Gamma_{\text{ПП2}}$ – ширина та коефіцієнт затухання ПП відповідно нижньої та верхньої дисперсійних гілок нелегованої кераміки $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$

У діапазоні від 415 cm^{-1} до 509 cm^{-1} розміщена нижня дисперсійна гілка, для якої $\Gamma_{\text{ПП1}}$ змінюється від $12,0 \text{ cm}^{-1}$ до $15,1 \text{ cm}^{-1}$, а для верхньої дисперсійної гілки, яка проявляється в діапазоні від 515 cm^{-1} до 590 cm^{-1} , $\Gamma_{\text{ПП2}}$ змінюється від $10,0 \text{ cm}^{-1}$ до 45 cm^{-1} при $\gamma_f(\nu)$ для нижньої гілки $13,8 \text{ cm}^{-1}$ та $17,7 \text{ cm}^{-1}$ відповідно. Частота ПП та ширина спектра і коефіцієнт затухання ПП фонованого типу для зразка № 91-48 $\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{80}\text{O}$ подано в табл. 2.1.

Відмітимо, що «істинна» ширина спектрів ППВВ і ПП для кераміки $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ обговорюється вперше, хоча дослідження ПП були проведені раніше (див., наприклад, роботи [98, 99]). До даної роботи основна увага приділялася лише дисперсійним залежностям ПП $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$. Важливим результатом досліджень є експериментальне підтвердження можливості збудження ПП в області «залишкових променів» кераміки $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$.

На рис. 2.3, 2.5 показані низькочастотні (криві 1) і високочастотні (криві 2) дисперсійні залежності ПП кераміки $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$.

Таблиця 2.1. Частоти та коефіцієнти затухання ПП кераміки $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$

Низькочастотна дисперсійна гілка				Високочастотна дисперсійна гілка			
$\nu_{\text{пп1}},$ см^{-1}	$Kc/\omega_{T\parallel}$	$\Gamma_{\text{п1}},$ см^{-1}	$\Gamma_{\text{пп1}},$ см^{-1}	$\nu_{\text{пп2}},$ см^{-1}	$Kc/\omega_{T\parallel}$	$\Gamma_{\text{п2}},$ см^{-1}	$\Gamma_{\text{пп2}},$ см^{-1}
487,8	1,32	22,0	12,0	526,2	1,42	14,0	10,0
493,9	1,38	20,0	13,6	531,2	1,48	16,0	12,0
497,3	1,43	18,0	14,3	535,9	1,54	20,0	14,0
502,7	1,66	17,0	14,6	551,9	1,82	33,0	25,0
504,0	1,86	17,0	15,2	559,2	2,07	40,0	33,0
504,4	2,05	17,0	15,1	563,0	2,29	46,0	40,0
504,5	2,22	17,0	15,1	564,6	2,49	48,0	42,0
504,5	2,38	17,0	15,1	564,8	2,66	50,0	45,0

Зафарбовані точки на рис. 2.6 відповідають експериментальним даним для a – низько- та b – високочастотної дисперсійних кривих, які визначені описаним вище методом.

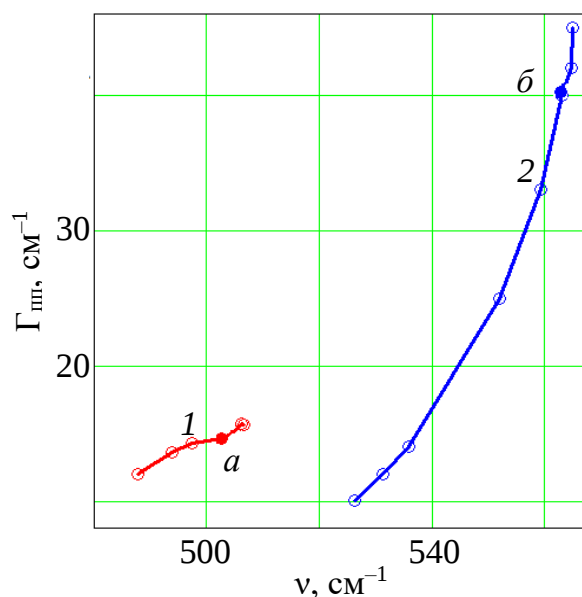


Рис. 2.6. Залежність коефіцієнта затухання ПП від частоти $\Gamma_{\text{пп}}(\nu)$ для кераміки $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$: 1 – нижня дисперсійна гілка; 2 – верхня дисперсійна гілка

Згідно з [4, 94] в області малих хвильових векторів, що характеризується

сильною дисперсією, ширина смуги Γ_{Π} у спектрі ППВВ більша, ніж значення коефіцієнта затухання $\Gamma_{\Pi\Pi}$ ППФП, і однозначно залежить від $\Gamma_{\Pi\Pi}$. Значення частоти мінімуму і напівширини спектра ППВВ (див. рис. 2.2) ми використовували для побудови дисперсійних залежностей і залежностей коефіцієнтів затухання ППФП від частоти. Криві 1 і 2 на рис. 2.6 показують залежність коефіцієнта затухання ПП для нижньої ν^- і верхньої дисперсійних гілок ν^+ нелегованої кераміки $\text{Mg}_{20}\text{Zn}_{80}\text{O}$. Зміна частоти ПП від $526,2 \text{ см}^{-1}$ до $564,8 \text{ см}^{-1}$ супроводжується збільшенням коефіцієнта затухання ПП від 10 см^{-1} до 45 см^{-1} для ν^+ і від 12 см^{-1} до $15,1 \text{ см}^{-1}$ для ν^- за сталих значень фононої підсистеми. Зміна коефіцієнтів затухання ПП нелегованої кераміки $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$ пов'язана з внеском у дисипацію енергії плазмової підсистеми і механічних коливань йонів кристалічної ґратки.

На рис. 2.6 подано залежність коефіцієнта затухання $\Gamma_{\Pi\Pi}$ ПП від частоти для низькочастотної (1) і високочастотної (2) дисперсійних гілок кераміки $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$. Зафарбовані точки на кривих 1 (а) та 2 (б) характеризують експериментальне значення коефіцієнта затухання $\Gamma_{\Pi\Pi}$ низько- та високочастотної дисперсійних кривих, які отримані із експериментального спектра ППВВ нелегованої кераміки $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$ (зразок № 91-48). Незаштриховані точки на кривих 1 і 2 визначено шляхом математичного моделювання спектрів ППВВ при скануванні за частотою та фіксованих кутах ГЧ-випромінювання від 30° до 60° за допомогою розрахунку $\Gamma_{\Pi\Pi}$ графічним методом на основі спектрів ППВВ.

2.2. Теоретичний метод визначення затухання ПП [4]

Якщо поверхню кераміки $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ вважати гладкою, то залежність коефіцієнта затухання ПП від частоти можна записати у вигляді [4, 108]:

$$\Gamma_{\Pi\Pi}(\nu) = \frac{\varepsilon_2(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\nu^2\nu_T^2\gamma_f}{\varepsilon_\infty(\varepsilon_2 + \varepsilon_\infty)\left(\left(\nu_{\Pi\Pi}^{+,-}\right)^2 - \nu^2\right)^2 + \varepsilon_2\left(\nu_{\Pi\Pi}^{+,-}\right)^2\nu_T^2}, \quad (2.2)$$

де $v_{\text{пн}}^{+,-} = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 + 1}{\varepsilon_\infty + 1}} \cdot v_T$ – гранична частота нижньої та верхньої дисперсійних гілок ПП за $K \rightarrow \infty$; ε_2 – діелектрична проникність зазору між елементом ППВВ і зразком $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ (у даному разі $\varepsilon_2 = 1$).

На рис. 2.7 наведено розрахункову залежність коефіцієнта затухання ПП від частоти, одержану за допомогою рівняння (2.2).

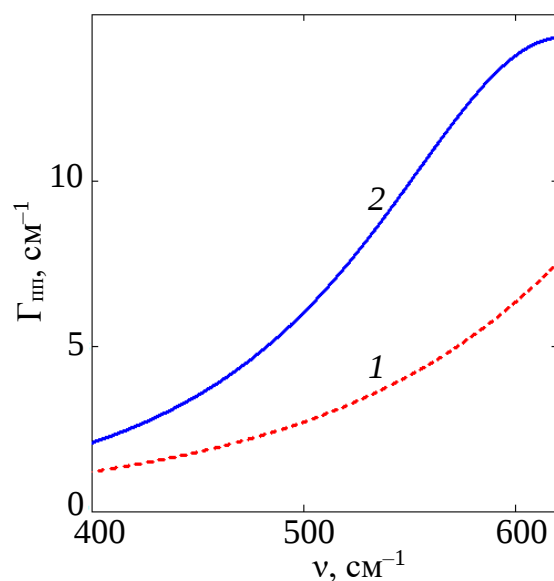


Рис. 2.7. Теоретична залежність коефіцієнта затухання ПП від частоти $\Gamma_{\text{пп}}(\nu)$ для кераміки $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$: 1 – нижня дисперсійна гілка; 2 – верхня дисперсійна гілка

З рисунка випливає, що зі збільшенням частоти ПП, яка характеризує низько- та високочастотні ділянки спектра в кераміці $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$, зростає коефіцієнт затухання ПП. Така сама закономірність спостерігається і у випадку дослідження монокристалів MgO та ZnO . Як видно з табл. 2.1, за умови збільшення кута падіння та зростання частоти ПП у кераміці $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$ коефіцієнт затухання ПП також зростає.

2.3. Розповсюдження ПП по поверхні нелегованої кераміки $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ [4]

Однією з важливих характеристик поляритонних збуджень, що має

прикладний характер, є середня довжина вільного пробігу ПП. У роботах Аграновича та ін. висвітлено дослідження поверхневих поляритонів в кристалічних тілах при опису усієї сукупності оптичних ефектів на поверхні [109, 110]. Слід зазначити, що показник заломлення ПП χ_x вводиться так само, як і для об'ємних хвиль:

$$K_x = 2\pi\nu\chi_x. \quad (2.3)$$

Крім того, необхідно пам'ятати, що χ_x залежить від діелектричних проникностей обох межуючих середовищ:

$$\chi_x(\nu) = \sqrt{\frac{\varepsilon_1(\nu) \cdot \varepsilon_2(\nu)}{\varepsilon_1(\nu) + \varepsilon_2(\nu)}} \quad (2.4)$$

За врахування коефіцієнта затухання показник заломлення ПП є комплексною величиною, тобто $\chi_x(\nu) = \chi'_x(\nu) + i\chi''_x(\nu)$ і його уявна частина визначає коефіцієнт поглинання поверхневих поляритонних збуджень середовищем α :

$$\alpha(\nu) = 4\pi\nu\chi''_x(\nu). \quad (2.5)$$

Величина, обернена коефіцієнту поглинання, характеризує довжину вільного пробігу поверхневих поляритонних збуджень, іншими словами, відстань, на якій інтенсивність ПП зменшується в e разів у порівнянні з початковим значенням:

$$L(\nu) = \frac{1}{\alpha(\nu)} \quad (2.6)$$

На гладкій поверхні поділу двох ізотропних середовищ затухання ПП обумовлено лише діелектричними втратами в межуючих середовищах, і довжину пробігу ПП можна визначити з виразу (2.6) за допомогою діелектричних проникностей середовищ [94]:

$$\frac{1}{L(\nu)} = \frac{2\pi^2 \nu^2 B(\nu)}{k'_x(\nu) D(\nu)}, \quad (2.7)$$

де

$$k'_x(\nu) = 2\pi\nu \sqrt{\left[\frac{1}{2D(\nu)} \left[A(\nu) + \sqrt{(A(\nu))^2 + B(\nu)^2} \right] \right]},$$

$$A(\nu) = \varepsilon'_2(\nu) (\varepsilon'_1(\nu)^2 + \varepsilon''_1(\nu)^2) + \varepsilon'_1(\nu) (\varepsilon'_2(\nu)^2 + \varepsilon''_2(\nu)^2);$$

$$B(\nu) = \varepsilon''_2(\nu) (\varepsilon'_1(\nu)^2 + \varepsilon''_1(\nu)^2) + \varepsilon''_1(\nu) (\varepsilon'_2(\nu)^2 + \varepsilon''_2(\nu)^2);$$

$$D(\nu) = (\varepsilon'_2(\nu) + \varepsilon'_1(\nu))^2 + (\varepsilon''_2(\nu) + \varepsilon''_1(\nu))^2.$$

На межі поділу твердого розчину і повітря можливе розповсюдження ПП фононного типу, якщо в деякому проміжку частот діелектричні проникності мають різні знаки ($\varepsilon_1(\nu)\varepsilon_2(\nu) < 0$), що спостерігається для нелегованої кераміки $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ в області «залишкових променів».

Як приклад, на рис. 2.8 наведено розрахункову залежність довжини вільного пробігу для нелегованої кераміки $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$ в області «залишкових променів». Розрахунок виконано для двох дисперсійних гілок за виразом (2.7).

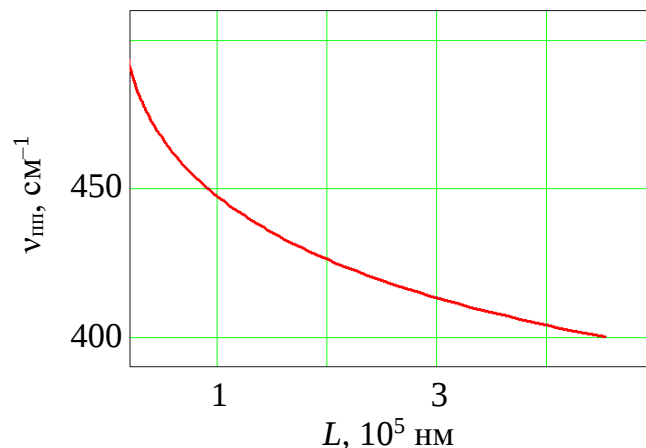


Рис. 2.8. Теоретична залежність довжини вільного пробігу від частоти ПП для кераміки $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$

РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ, СУМІСНОГО ЛЕГУВАННЯ ДЕКІЛЬКОМА ДОМІШКАМИ ТА ТЕМПЕРАТУРНИХ РЕЖИМІВ СПІКАННЯ ZrO_2 НА СТРУКТУРНІ, ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ, ОПТИЧНІ ТА ЕЛЕКТРИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ

3.1. Вступ

Цирконій (ZrO_2) – це універсальний матеріал, який існує у різних формах, таких як кристали, кераміка, плівки, порошки та нанопорошки. Він має унікальні механічні, електричні, термічні та оптичні властивості, що робить його придатним для різноманітних застосувань, включаючи високотемпературні та корозійно-стійкі покриття, радіаційні детектори, біологічні маркери, каталізатори, датчики кисню та оксидні паливні комірки. При цьому для багатьох важливих застосувань ZrO_2 необхідно легувати іншими оксидами металів (Y_2O_3 , EuO , CeO_2 та ін.). Це може суттєво змінити його властивості, зокрема, кристалічну структуру, яка часто є критичним чинником у багатьох застосуваннях.

Чистий діоксид цирконію за кімнатної температури зазвичай має моноклінну (*m*) кристалічну структуру, яка може перетворюватися на тетрагональну (*t*) і кубічну (*c*) за температур, що перевищують $1100\text{ }^\circ\text{C}$ [111]. Для отримання об'ємного ZrO_2 зі стабільними *t*- і *c*-фазами при кімнатній температурі використовують його легування субвалентними катіонами [112]: ітрієм [111], кальцієм [113], скандієм [114], церієм [115], тербієм [116] тощо. Найпоширенішим серед них є ітрій, який може утримуватися в матриці ZrO_2 після відпалу за високих температур. Стабілізація обох фаз досягається за рахунок утворення кисневих вакансій, необхідних для компенсації заряду домішки. Водночас нанорозмірний ZrO_2 може мати тетрагональну або кубічну структуру за рахунок великої площі поверхні нанокристалів.

Окрім стабілізації тетрагональної або кубічної фаз через утворення кисневих вакансій додавання субвалентних домішок здатне змінювати інші властивості оксиду цирконію [36, 117–126]. Зокрема, легування рідкоземельними йонами призводить до появи інтенсивного світіння в певному

спектральному діапазоні [121, 122], а легування йонами міді сприяє появі специфічної зеленої фото- та катодолюмінесценції [123, 124].

3.2. Вплив температурних режимів відпалів на структурні та оптичні характеристики полікристалічних зразків ZrO_2 , легованого Sc та Ce та іншими рідкоземельними йонами [127–129]

Однією з задач цієї роботи було виготовлення нанорозмірних порошків ZrO_2 та $ZrO_2(Sc,Ce)$ і з'ясування впливу термічних відпалів на їх характеристики, а також на характеристики комерційних порошків $ZrO_2(Sc,Ce)$. Іншою задачею було виготовлення кераміки з комерційних порошків і вивчення впливу на їх властивості температури спікання.

Наразі, оксид цирконію, легований одночасно декількома домішками, виготовляють у Японії (компанія Tosoh, DKKK), США (Praxair, Strem), Merck та ін. В Україні порошки оксидів металів виготовляються в поодиноких лабораторіях. Що і зумовлює актуальність даної роботи.

Зазначимо, що у діапазоні нанорозмірних частинок значний вплив на властивості матеріалів має величина наночастинок. Особливо цей ефект проявляється в матеріалах за величин наночастинок принаймні менше десяти нанометрів. Зокрема, розміри частинок порошку значно впливають на ефективність каталітичних реакцій, а також характеристики кераміки. Важливо, що розміри частинок і їх структура залежить від способу одержання порошків, вихідних матеріалів та наступних обробок. Тому в даній роботі проводився синтез порошків і досліджувався вплив зміни кількості домішки, температури та часу відпалу під час синтезу, а також вплив температури відпалу комерційних порошків на їх структурні та оптичні характеристики. Крім того, була виготовлена кераміка з різних комерційних порошків і досліджений вплив технологічних параметрів на її характеристики.

Для дослідження впливу умов виготовлення на характеристики зразків було використано методи рентгенівської дифракції, комбінаційного розсіювання світла та електронної мікроскопії, дифузного відбивання та фотолюмінесценції.

Синтез нанопорошків ZrO_2

Нелеговані порошки ZrO_2 було одержано методом хімічного осадження з використанням оксинітрату цирконію $ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ як вихідної сировини. Зазначимо, що використання нітратів дозволяє мінімізувати внесок вуглецю та/або хлору в склад порошків. Вказані домішки виявляються у складі порошків, якщо останні виготовлені з карбонатної або хлоридної сировини.

Змішаний із дистильованою водою оксинітрат цирконію перемішували за допомогою магнітної мішалки з підігрівом протягом 40–60 хв за температури 60 °С. В ролі осаджувача було використано 25%-водний розчин аміаку (NH_3), який поступово додавався у розчин. Отриману суміш висушували на повітрі за температури 70–80 °С до стадії утворення гідрогелю. Час висушування залежав від об'єму та кількості речовини і складав 24–72 год. Після цього проводилася додаткова термічна обробка одержаної речовини за температури $T = 150$ °С у термічній шафі з метою видалення води та залишкових ОН-груп, що призводило також до остаточного випаровування аміаку.

Леговані ітрієм порошки ZrO_2 було одержано методом хімічного сумісного осадження. При цьому в розчин з $ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ додавався нітрат ітрію $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ у співвідношенні, необхідному для отримання вмісту ітрію у порошок від 5 мол. % до 40 мол. % Y_2O_3 з кроком 5 мол. %.

Одержаний ксерогель відпалювався у печі за температур в діапазоні від 400 °С до 1100 °С (рис. 3.1). Час кальцинування для кожної партії зразків також був різний і змінювався в межах 60–300 хв.



Рис. 3.1. Порошки ZrO_2 , кальциновані за різної температури: (9a) – 400 °С; (9b) – 500 °С; (9c) – 600 °С; (9d) – 700 °С

Синтез кераміки на основі ZrO_2

Досліджувалась кераміка двох типів: кераміка, одержана спіканням комерційних легованих порошків $ZrO_2(Sc,Ce)$, спечена за температур 1000–1400 °С. Для виготовлення зразків використовували прес-форму, яка складалася з 6 окремих паралелепіпедів. У попередньо очищену спиртом форму засипали порошок, трамбували його одним із паралелепіпедів, після чого закручували прес-форму за допомогою двох гвинтів, що знаходяться на бічній поверхні тримача форми. Після цього форму розташовували у гідравлічному пресі LCP20 (UNIPRESS, Польща) та проводили пресування зразка.

Після встановлення прес-форми у пресі та закріпленні її за допомогою гвинта, який розташований зверху, прикладали тиск, що контролювали за допомогою манометра. Після завершення пресування прес-форма розбиралася і з неї діставали готовий спресований зразок.

Порошки пресувалися під тиском $P = 4\text{--}250$ МПа. Довжина та ширина зразків становила 25 мм та 7 мм, відповідно, а його товщина залежала від кількості використаної речовини (рис. 3.2). Після пресування зразки відпалювалися у муфельній печі за температур $T = 1000\text{--}1400$ °С протягом $t = 3$ год на повітрі.



Рис. 3.2. Вигляд пресованих зразків різної маси, одержаних із комерційного порошку ZrO_2

3.2.1. Вплив температурних обробок на структурні властивості порошків оксиду цирконію, одержаних хімічним осадженням

Як зазначалося вище, одним із неруйнівних методів дослідження структурних властивостей матеріалів є метод комбінаційного розсіювання світла

(КРС). На рис. 3.3 наведено спектри КРС порошків ZrO_2 , синтезованих методом хімічного осадження та відпалених за різних температур. Спектри КРС вимірювалися при збудженні світлом з довжиною хвилі 785 нм та порівнювалися з відомими в літературі даними [111].

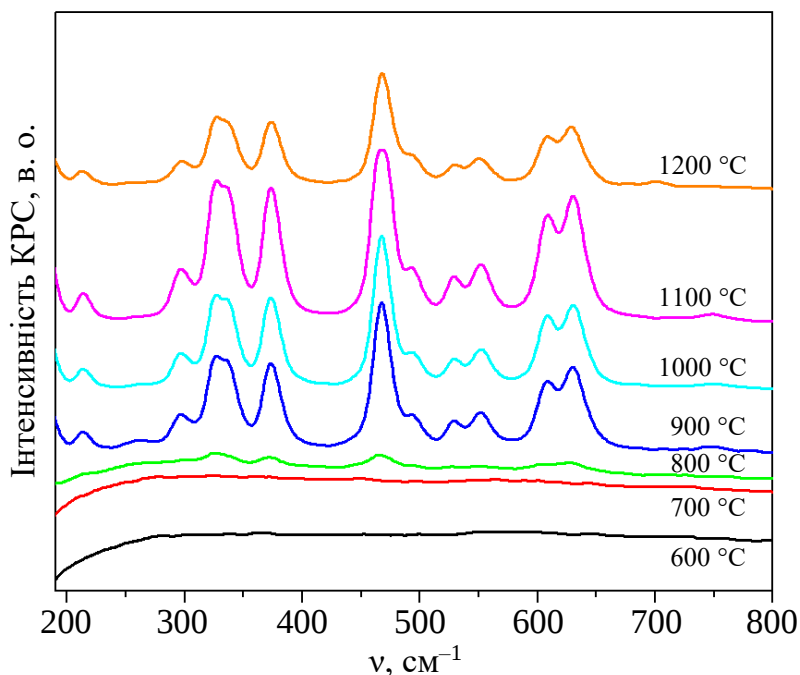


Рис. 3.3. Спектр КРС нанопорошків чистого ZrO_2 , синтезованих методом хімічного осадження та відпалених за різних температур

Подвійний пік в діапазоні $555\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ притаманний моноклінній фазі. При її трансформації в тетрагональну фазу буде реєструватися лише один максимум в цьому діапазоні. Подвійний пік було зареєстровано для нанопорошків чистого оксиду цирконію, синтезованих методом осадження в нашому дослідженні та відпалених за температур вище $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. Крім цього, в спектрах КРС були присутні максимуми поблизу 470 cm^{-1} , 375 cm^{-1} , 330 cm^{-1} (дублет) та 310 cm^{-1} , положення яких збігаються з положеннями КРС смуг, що відповідають моноклінній фазі. Зазначимо, що за менших температур відпалу ($600\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$) нанопорошків у відповідних спектрах КРС інтенсивність всіх смуг є набагато меншою, а іноді вони не реєструються, що пов'язано з інтенсивним релеївським розсіюванням. Це свідчить про те, що порошки є аморфними та/або нанокристалічними з малими розмірами зерен.

Для з'ясування типу кристалічної структури зразків, відпалених за менших температур, проводилося дослідження зразків методом рентгенівської дифракції. Відомо, що рентгенограма моноклінної фази чітко відрізняється від сигналів тетрагональної та кубічної фаз, тоді як дві останні фази мають схожі сигнали.

Розрізнити кубічну та тетрагональну фази дозволяє аналіз форми сигналу та положення максимумів в області кутів $2\theta = 70\text{--}76^\circ$. Зокрема, наявність двох максимумів при $2\theta \approx 73,2^\circ$ і $74,5^\circ$ вказує на тетрагональну фазу, тоді як реєстрація лише одного максимуму поблизу 74° може бути ознакою кубічної фази. Хоча при зменшенні розмірів зерен оксиду цирконію рентгенограма може наближатися до сигналу кубічної фази внаслідок уширення максимумів при зменшенні розмірів області когерентного розсіювання внаслідок перекриття двох максимумів при $2\theta \approx 73,2^\circ$ і $74,5^\circ$. Проте, в цьому випадку максимум буде залишатися асиметричним. Таким чином, аналіз форми сигналу РД в області кутів $2\theta = 70\text{--}76^\circ$ дозволяє розрізнити тетрагональну та кубічну фази оксиду цирконію. В той же час, наявність трьох максимумів при $2\theta \approx 71,0^\circ$, $72,4^\circ$ та $75,2^\circ$ вказує на утворення моноклінної фази.

Проаналізуємо рентгенограми, одержані для порошків оксиду цирконію, спектри КРС яких наведено на рис. 3.3. Можна бачити ряд рефлексів, які відповідають різним кристалічним фазам: моноклінній, тетрагональній та кубічній (рис. 3.4).

Нанопорошки ZrO_2 , відпалені за температури відпалу 600 та 700°C , демонструють піки при $2\theta \approx 30,3^\circ$ і $35,2^\circ$, що є характерними для тетрагональної фази. Піки при $2\theta \approx 28,2^\circ$, $31,5^\circ$ і $34,2^\circ$ вказують на присутність моноклінної фази. Інтенсивність максимуму при $2\theta \approx 30,3^\circ$ спадає у разі збільшення температури відпалу від 600°C до 900°C , і він повністю зникає при $T \geq 1000^\circ\text{C}$. При цьому відбувається поступове зростання максимумів за значень $2\theta \approx 28,2^\circ$, $31,5^\circ$ і $34,2^\circ$, які притаманні моноклінній фазі, що свідчить про трансформацію аморфної/тетрагональної фази в моноклінну за збільшення температури відпалу. Напівширина рефлексів зменшується, що є наслідком зростання розмірів областей когерентного розсіювання, і є ознакою зростання зерен порошку за розмірами.

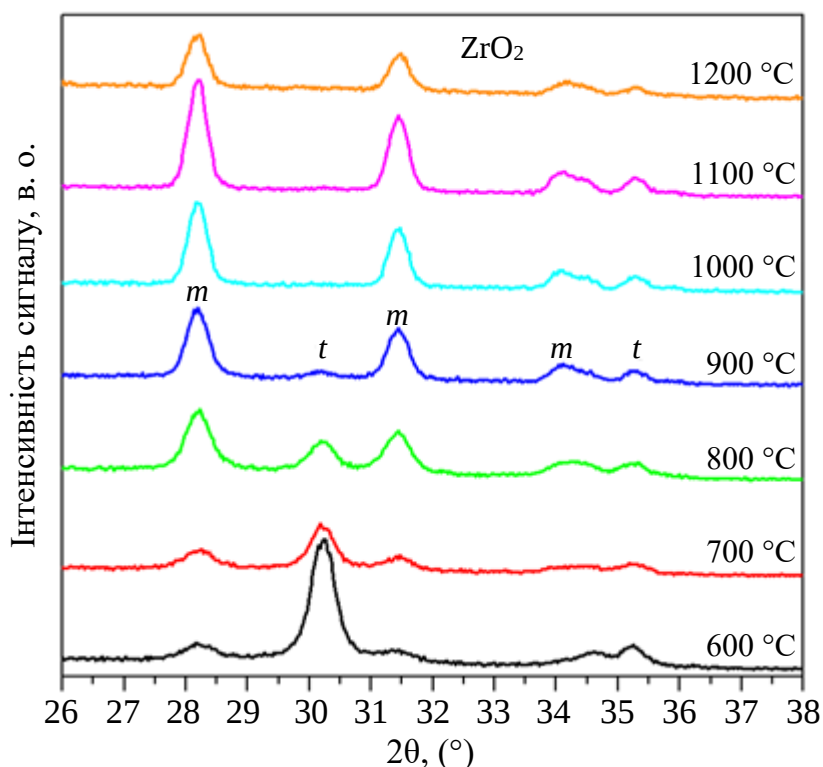


Рис. 3.4. Рентгенограмми порошків ZrO_2 , одержаних методом хімічного осадження та відпалених за температур 600–1200 °С. *m* – моноклінна фаза; *t* – тетрагональна фаза

Отже, при зростанні температури відпалу до 800 °С внесок тетрагональної фази зменшується, а внесок рефлексів від моноклінної фази стає помітним при 800 °С. За високих температур відпалу (1100–1200 °С) порошок має моноклінну структуру, що корелює з результатами, одержаними методом КРС.

3.2.2. Вплив температурних обробок на оптичні властивості порошків оксиду цирконію, одержаних хімічним осадженням [128, 129]

Для аналізу оптичних властивостей вихідних оксидів проводилося вимірювання спектрів дифузного відбивання в ультрафіолетовому і видимому діапазонах. Аналіз спектрів порошків, виготовлених методом хімічного осадження (рис. 3.5), виявив, що при відпалі $T \leq 700$ °С форма спектрів не змінюється. Зростання температури відпалу в діапазоні $T = 700$ –1100 °С призводить до появи смуг з максимумами поблизу 240 нм та 300 нм, а при

подальшому збільшенні температури до 1200 °С – уширенню смуги за рахунок появи додаткової смуги на ділянці 350–400 нм.

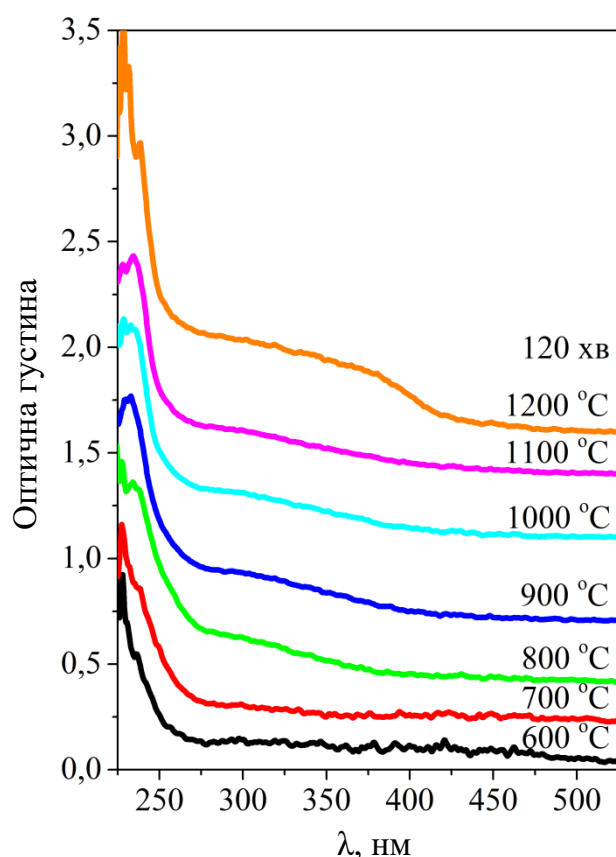


Рис. 3.5. Спектри оптичного поглинання порошків нелегованого оксиду цирконію, виготовлених методом осадження за температур $T = 600\text{--}1200$ °С. Час відпалу – $t = 120$ хв. Криві зсунуті вертикально для зручності

Очевидно, що така зміна оптичних властивостей порошків з температурою відпалу зумовлена трансформацією їх кристалічної структури. Зазвичай вважається, що виникнення смуг поглинання пов'язане з утворенням кисневих вакансій, які є ознакою формування тетрагональної та/або кубічної фази [124]. В той же час підвищення температури відпалу порошків стимулює формування моноклінної фази. Можна зробити припущення, що різні смуги поглинання, які спостерігаються в спектрах дифузного відбивання тетрагональної та моноклінної фаз, притаманні кисневим вакансіям у різних модифікаціях оксиду цирконію.

З іншого боку зростання температури відпалу сприяє також зростанню розмірів зерен, що, в свою чергу, не тільки змінює тип кристалічної ґратки

оксиду цирконію, а також зменшує площу поверхні зерен. Внаслідок цього кількість дефектів, розташованих у приповерхневій області зерен, зменшується.

З'ясування природи додаткової смуги поглинання потребує проведення додаткових досліджень структури, зокрема, методами електронної мікроскопії.

3.2.3. Вплив температурних обробок на структуру керамічних зразків на основі оксиду цирконію, легованого скандієм та церієм, одержаних з комерційних порошків [127]

Керамічні зразки на основі ZrO_2 , легованого скандієм (Sc) та церієм (Ce), одержували з використанням комерційних порошків із хімічним складом 10 мол. % Sc_2O_3 – 1 мол. % CeO_2 – 89 мол. % ZrO_2 (позначених далі як 10Sc1CeSZ). При цьому використовували сировину двох типів: і) порошок фірми DKKK (Японія), одержаний гідротермальним методом та іі) порошок фірми Praxair (США), одержаний методом піролізу. Порошки подрібнювали у млині з використанням цирконієвих кульок із додаванням етанолу протягом 24 годин, після чого висувували на повітрі. Одержані порошки піддавалися пресуванню з тиском 30 МПа та спікали протягом 90 хв за температур 1000–1400 °С на повітрі. Разом зі спіканням пресованих зразків проводили відпал відповідних порошків.

На рис. 3.6 подано рентгенограми зразків, одержаних з порошків фірм DKKK та Praxair і відпалених за різних температур. Можна бачити, що характерні рефлекси при $2\theta \approx 30,4^\circ$, $35,2^\circ$, $50,6^\circ$ та $74,5^\circ$ реєструються у спектрах РД зразків і свідчать про кубічну кристалічну структуру кераміки, незалежно від типу вихідної сировини. Зростання температури відпалу до 900 °С не змінювало положення максимумів та їх інтенсивність, що є ознакою стабільності структури.

Як видно з рис. 3.6, рентгенограми зразків, виготовлених з обох типів порошків, подібні. Аналіз рентгенограм вказує на кубічну структуру всіх порошків незалежно від температури відпалу. Спільним для обох типів порошків є зростання області когерентного розсіювання з температурою відпалу.

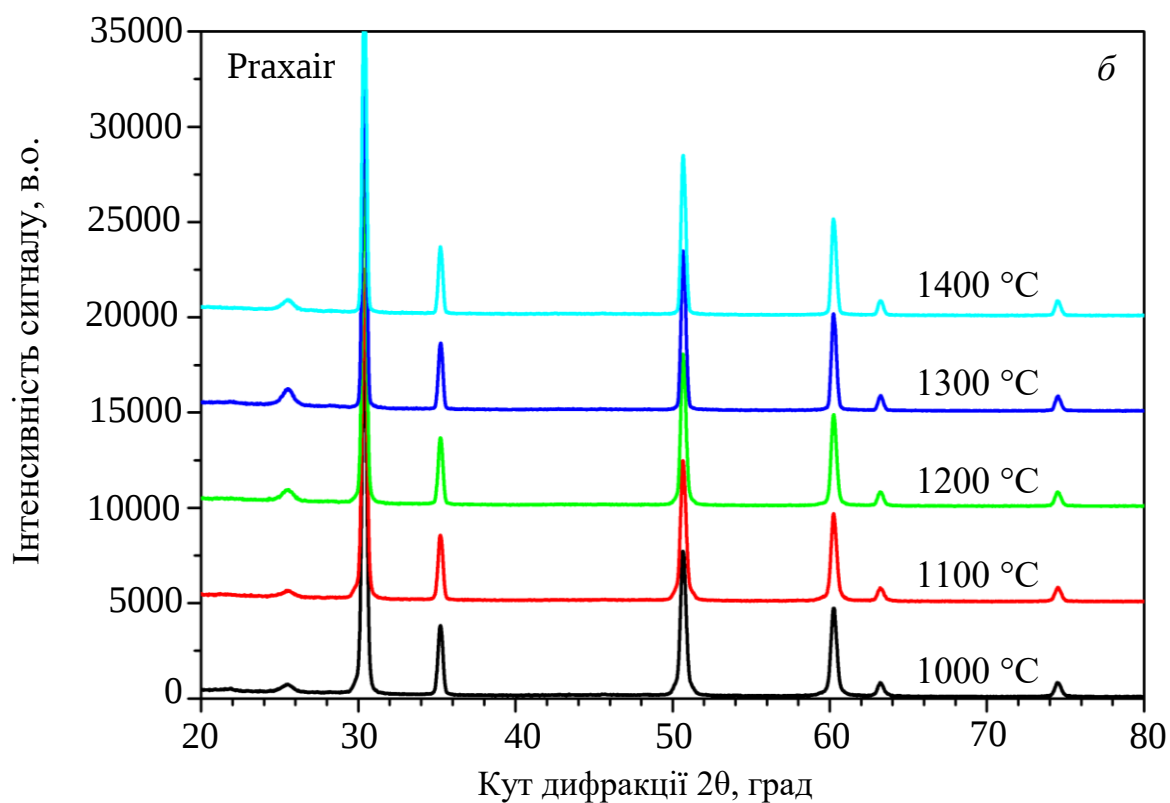
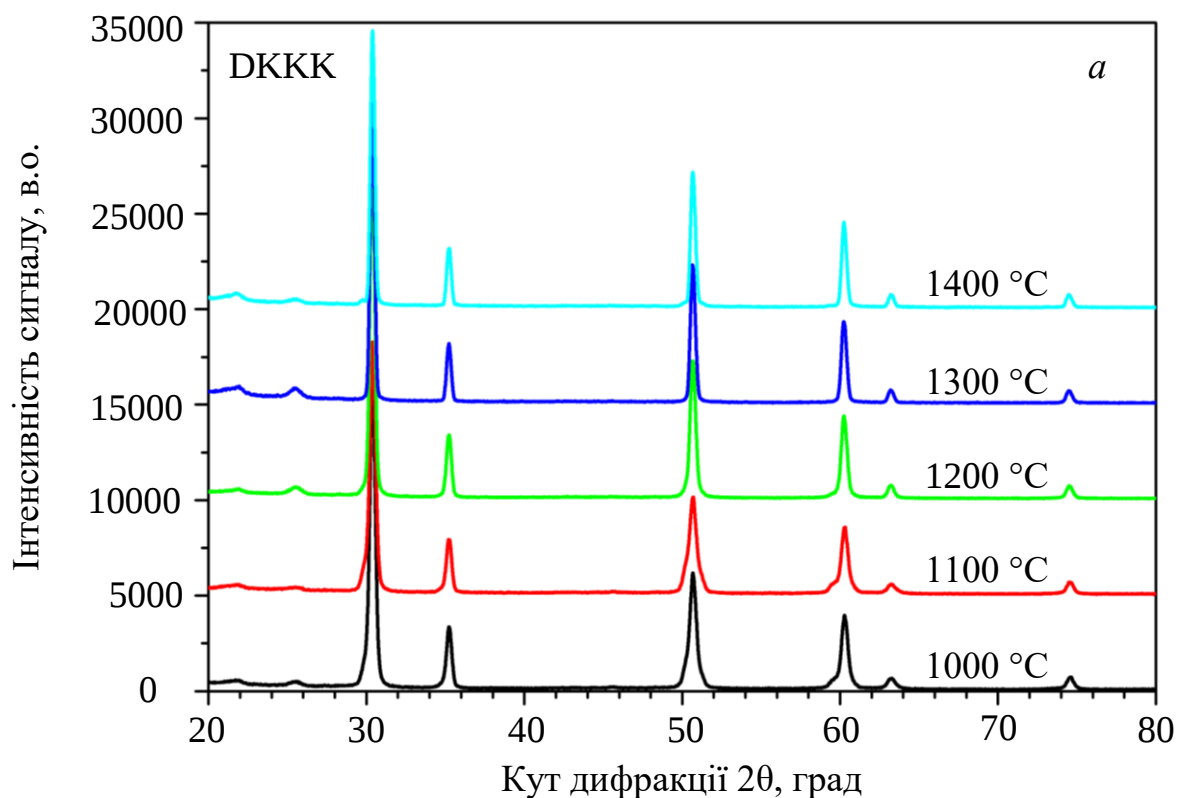


Рис. 3.6. Рентгенограми керамічних зразків, виготовлених з порошків $\text{ZrO}_2(\text{Sc,Ce})$ фірми DKKK (а) і Praxair (б) і спечених за різних температур

3.2.4. Вплив температурних обробок на оптичні властивості зразків 10Sc1CeSZ

На рис. 3.7 наведені спектри дифузного відбивання для керамічних зразків, виготовлених з порошків фірми Praxair (а) і ДККК (б) і спечених за різних температур. У спектрах обох типів кераміки спостерігається край зона-зонного поглинання і широка додаткова смуга в області 250–400 нм. Проте, інтенсивність смуги в області 250–400 нм вища для кераміки, виготовленої з порошків Praxair. Збільшення температури спікання призводить до зростання її інтенсивності, уширення і зсуву максимуму у довгохвильовий бік, причому останній ефект більш виражений у випадку кераміки ДККК. Таку поведінку додаткової смуги можна пояснити тим, що вона складається з двох смуг, інтенсивність яких по-різному змінюється з температурою спікання. З її зростанням переважно зростає інтенсивність більш довгохвильової смуги (з максимумом $\sim 310\text{--}320$ нм), що і призводить до уширення і зсуву всієї смуги у довгохвильовий бік.

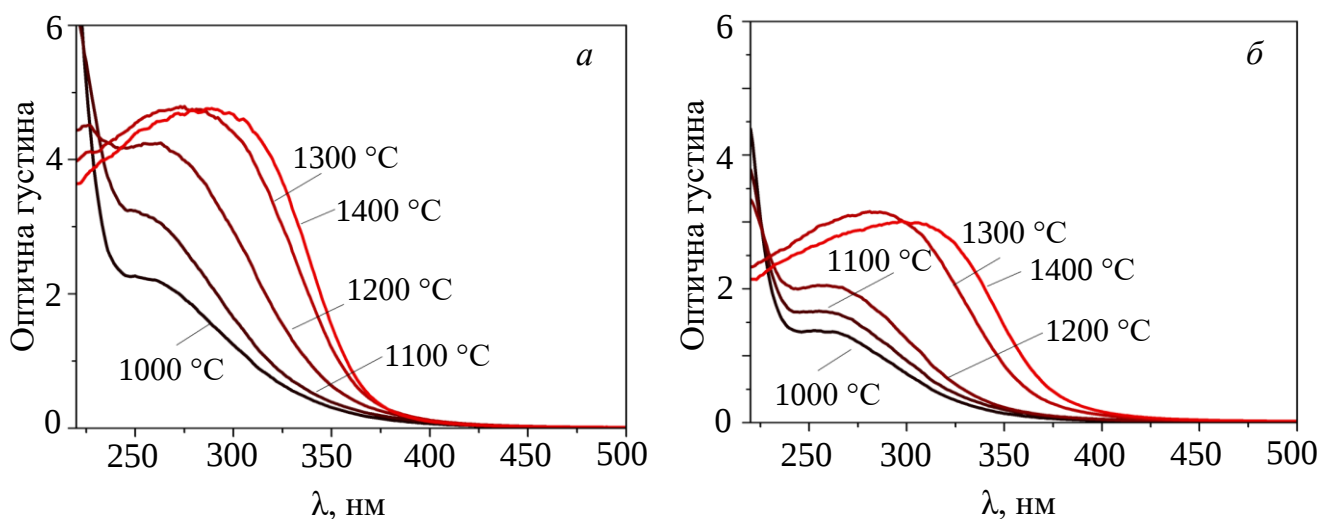


Рис. 3.7. Спектри дифузного відбивання, виміряні для кераміки з порошків Praxair (а) та ДККК (б), та спечені за температури 1000–1400 °С

Можливо, що довгохвильова смуга з'являється лише за температур спікання $T \geq 1200$ °С. В цей же час відбувається зменшення внеску зона-зонного поглинання, що може бути пов'язано з його зсувом у високоенергетичний бік.

Останнє може бути обумовленим зменшення кількості дефектів, які формують край поглинання Урбаха. При цьому, у випадку кераміки з порошків Pgraxair з'являється додатковий більш вузький максимум при 240 нм. Такий максимум може бути пов'язаний з вільним екситоном [130], або з переходом електрона на кисневій вакансії з основного у збуджений стан [131]. У першому випадку поява цього максимуму може свідчити про покращення структури кераміки, в той час як у другому – про зміну зарядового стану вакансій (появу електрона на вакансії, яка у випадку компенсації акцептором Sc зазвичай електрона не містить). Проте, обидва випадки узгоджуються зі зміщенням краю зона-зонного поглинання у високоенергетичний бік. Зазначимо, що максимум при 240 нм частіше спостерігається в порошках, ніж в кераміці, що може свідчити на користь його зв'язку з кисневими вакансіями, розташовані у приповерхневій області зерен.

Що стосується смуги з максимумом при 310–320 нм, то вона може бути пов'язана з кисневими вакансіями, оскільки її зростання супроводжується зростання провідності кераміки [132]. Можливо, що вона пов'язана з вакансіями в приповерхневій області зерен. Проте, її природа потребує додаткових досліджень, зокрема, хімічного складу зразків, які включатимуть крім виявлення неосновних домішок також і визначення відхилення від стехіометрії. Дійсно, проведений попередній аналіз хімічного складу зразків, відпалених при 1400 °C, виявив присутність домішок кремнію та алюмінію у зразках. Ці домішки можуть сприяти спіканню кераміки, а домішка алюмінію, крім того, призводити до появи додаткових кисневих вакансій. Крім того, необхідним є дослідження дефектів методом електронного парамагнітного резонансу, що може дозволити з'ясування зарядового стану кисневих вакансій.

Методом імпедансної спектроскопії досліджено залежність іонної провідності зерен кераміки $\text{ZrO}_2(\text{Sc}, \text{Ce})$, виготовленої з порошків DKKK, від температури спікання. Виявлено, що збільшення температури спікання призводить до значного збільшення величини провідності (рис. 3.7, в).

На основі співставлення даних рентгенівської дифракції, СЕМ і рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (XPS) показано, що виявлене

нами раніше збільшення провідності зерен при збільшенні температури спікання кераміки, виготовленої з порошків DKKK, обумовлено крім зміни структурних характеристик збільшенням вмісту кисневих вакансій, а також зменшенням кількості Zr–OH зв'язків [127].

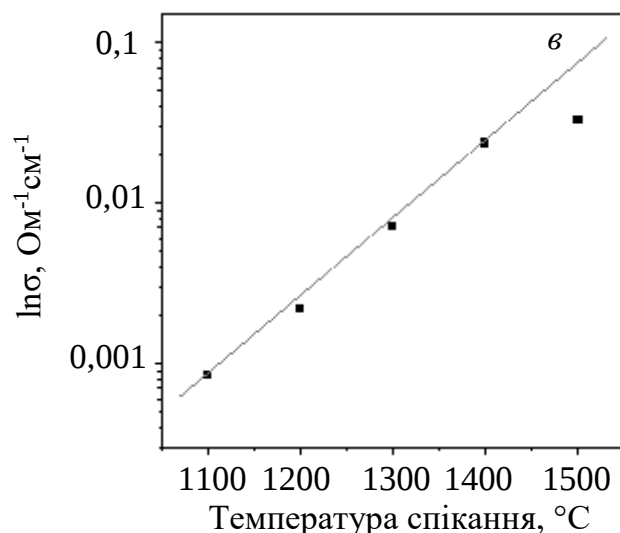


Рис. 3.7, в. Залежність питомої провідності зерен кераміки $\text{ZrO}_2(\text{Sc}, \text{Ce})$ від температури спікання

Виготовлення зразків на основі ZrO_2 , легованого рідкоземельними іонами

Ще однією задачею роботи було одержання зразків ZrO_2 , легованих різними рідкоземельними іонами, в тому числі одержання кераміки методом твердофазної реакції. Методом твердофазної реакції було отримано керамічні зразки на основі ZrO_2 , легованого європієм або церієм, або додатково легованих скандієм або ітрієм, зокрема, кераміку $(\text{Eu}, \text{Y})\text{-ZrO}_2$ та $(\text{Sc}, \text{Ce})\text{-ZrO}_2$. Для цього використовувалися нелеговані порошки ZrO_2 , Y_2O_3 , Sc_2O_3 , CeO_2 , EuO у відповідному співвідношенні. Вміст ZrO_2 обирався таким, що дорівнював 89 ваг. %, а вміст інших домішок складав 11 ваг. % (табл. 3.1).

Характеристики кераміки, одержаної методом твердофазної реакції, порівнювалися з властивостями кераміки, виготовленої зі стабілізованих порошків додатково легованих рідкоземельними іонами, або з порошків, легованих безпосередньо в процесі сумісного осадження. Як вихідну сировину використовували комерційні порошки фірм Tosoh (Японія) та DKKK, Daiichi

Kigenso Kagaku Kogyo (Японія), Praxair (США) та Zirconia Ukraine Ltd. (Україна), а також порошки, виготовлені безпосередньо в ІФН ім. В.Є. Лашкарьова.

Таблиця 3.1. Типи зразків, спосіб їх виготовлення та виробник порошків

№ серії	Спосіб одерж.	Хімічний склад шихти, ваг. %					Виробник вихідної сировини
		ZrO ₂	Sc ₂ O ₃	CeO ₂	Y ₂ O ₃	EuO	
C1-10Sc-1Ce	ТР	89	10	1	–	–	Zirconia Ukraine Ltd.
C4-10Y-1Eu	ТР	89	–	–	10	1	ІФН НАНУ
C5-8Y-3Eu	ОС	89	–	–	8	3	ІФН НАНУ
C6-8Y-3Eu	ЛС	89	–	–	8	3	Tosoh, ІФН НАНУ

Примітка: ТР – твердофазна реакція оксидів при спіканні; ОС – осадження та спікання; ЛС – легування при спіканні

Виготовлення порошків легованого ZrO₂ методом хімічного осадження

Порошки ZrO₂ було одержано з використанням оксинітрату цирконію ZrO(NO₃)₂·6H₂O та нітрату ітрію Y(NO₃)₂·6H₂O. Легування європієм виконувалося при додаванні хлориду європію у суміш нітратів. Зазначимо, що раніше було показано, що використання вихідної нітратної сировини дозволяє мінімізувати внесок вуглецю та/або хлору у хімічний склад порошків. Використання хлориду європію у даному експерименті зумовлено його кращою розчинністю, ніж відповідного нітрату, не зважаючи на те, що одержані порошки можуть містити незначну кількість хлору [133]. «Домішкові» розчини додавалися у розчин нітрату цирконію у кількості, необхідної для отримання кубічної фази ZrO₂.

Змішаний із дистильованою водою оксинітрат цирконію перемішували за допомогою магнітної мішалки з підігрівом протягом 40–60 хв за температури $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Як осаджувач було використано водний розчин аміаку (25 %), який поступово додавався у розчин солей. Отриману суміш висушували на повітрі за

температури 70–80 °С до стадії утворення гідрогелю, після чого температуру висушування підвищували до $T = 150$ °С і підтримували до повного випаровування води та залишкових ОН-груп. Утворений ксерогель перетирався і розділявся на окремі партії, кожна з яких піддавалася кальцинуванню протягом 2 годин за температури $T = 600$ – 1200 °С. У такий саме спосіб були отримані порошки оксиду цирконію, леговані церієм та скандієм, результати дослідження яких наведено нижче, а також сировина для виготовлення кераміки. Додаткове легування європієм виконувалося при додаванні хлориду європію у суміш нітратів.

Для виготовлення кераміки порошки пресувалися під тиском $P = 50$ МПа. Пресовані зразки відпалювалися у муфельній печі за температур $T = 600$ – 1400 °С протягом $t = 180$ хв на повітрі, після чого вони охолоджувалися до кімнатної температури разом з піччю.

3.2.5. Вплив температурних обробок на оптичні та люмінесцентні властивості зразків [31, 32, 129]

Вимірювання спектрів дифузного відбивання зразків, легованих скандієм та церієм, показало, що їх форма є подібною для кераміки різних виробників (рис. 3.7) і містить смугу в області 250–400 нм.

Дослідження оптичних характеристик зразків серії С4–С6 виявило, що у спектрі поглинання поряд із цією смугою (імовірно пов'язаною з кисневими вакансіями), спостерігається сигнал, зумовлений іонами Eu^{3+} , який призводить до суттєвого зменшення оптичної густини (рис. 3.8, вставка). Це свідчить про можливість одержання випромінювання таких зразків у червоному діапазоні спектра.

Дійсно, використання монооксиду європію (EuO) дозволяє отримати іони Eu^{3+} під час відпалу сумішей оксидів за температур, що перевищують 800–850 °С. За таких температур відбувається розпад EuO і вивільнення рідкоземельних іонів для подальшого легування. Такий спосіб є менш шкідливим у порівнянні з розчиненням оксидів у азотній кислоті для отримання нітрату європію.

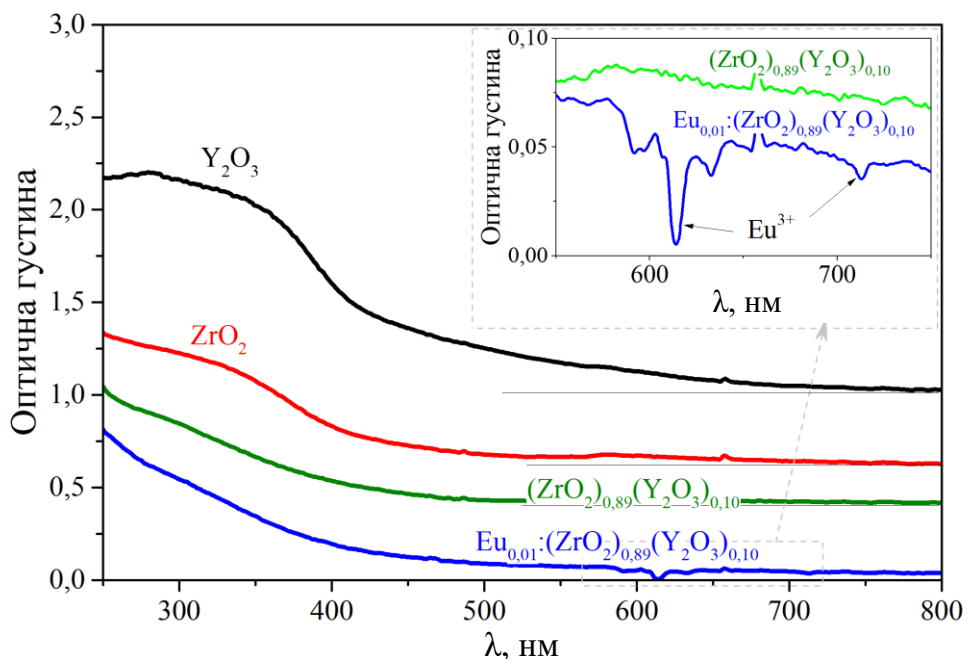


Рис. 3.8. Спектри дифузного відбивання оксиду цирконію та оксиду ітрію, а також їх твердого розчину, в тому числі легованого європійм (C4-10Y-1Eu). Зразки відпалені при $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 3 год на повітрі

Дослідження спектрів люмінесценції цих зразків виявило характерні для Eu^{3+} смуги випромінювання за кімнатної температури (рис. 3.9).

Інтенсивність цього випромінювання зростає при збільшенні температури відпалу від $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$, тоді як смуга ФЛ, пов'язана з власними дефектами оксиду цирконію, зменшується за інтенсивністю. Таку поведінку спектрів ФЛ залежно від температури можна пояснити покращенням передачі енергії від матриці до рідкоземельних іонів, зокрема від кисневих вакансій, які є складовими власних центрів випромінювання. Це може бути обумовлено, наприклад, зменшенням відстані між вакансіями і іонами європію, або збільшенням кількості іонів Eu_{Zr} .

Зазначимо, що у кераміці, виготовленої з порошків, легованих домішками Y та Eu у процесі їх осадження, максимальна інтенсивність спостерігається за температур близько $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, тоді як у кераміці, виготовленій спіканням оксидів, – при $1100\text{--}1250\text{ }^{\circ}\text{C}$. При цьому, максимальна інтенсивність у першому випадку спостерігається поблизу 590 nm , а за більшої температури відпалу – поблизу 612 nm . Така поведінка спектрів ФЛ може бути пов'язана з різним кристалічним

оточенням іонів європію, зокрема, іони Eu^{3+} можуть розташовуватися в матриці Y_2O_3 , яка є більш природньою для них, а також в матриці ZrO_2 або твердому розчині оксидів цирконію-ітрію. Співіснування декількох фаз у кераміці, одержаної у разі спікання оксидів, було продемонстровано при дослідженні їх структурних властивостей (рис. 3.10).

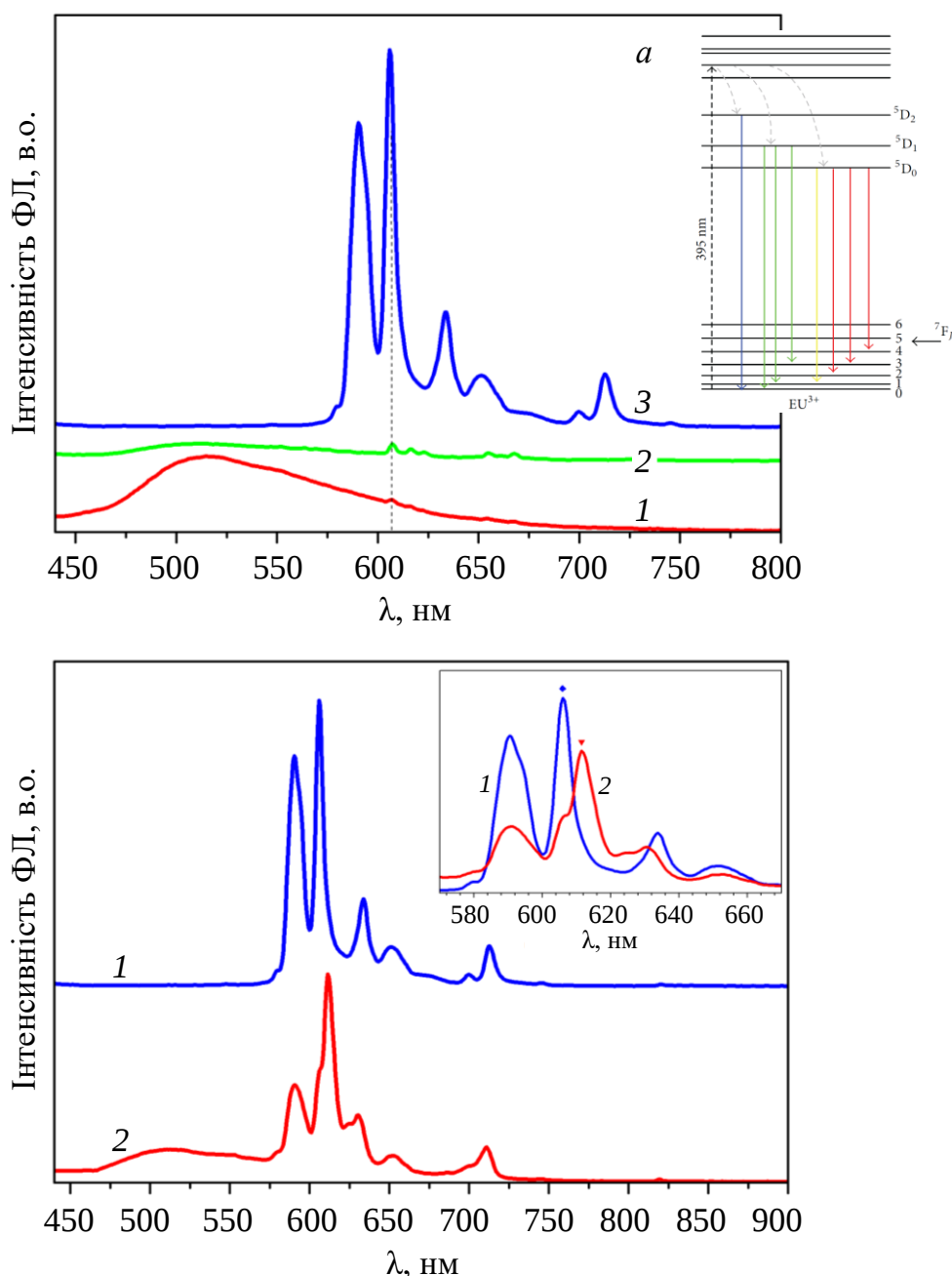


Рис. 3.9. (а) Спектри ФЛ зразків С4-10Y-1Eu, відпалених при 1050 (1), 1150 (2) протягом 3 год на повітрі; (б) порівняння спектрів ФЛ зразків, виготовлених з легованих порошків та з їх твердого розчину, в тому числі легованого європієм (С4-10Y-1Eu). Зразки відпалені при 1250 °С протягом 3 год на повітрі

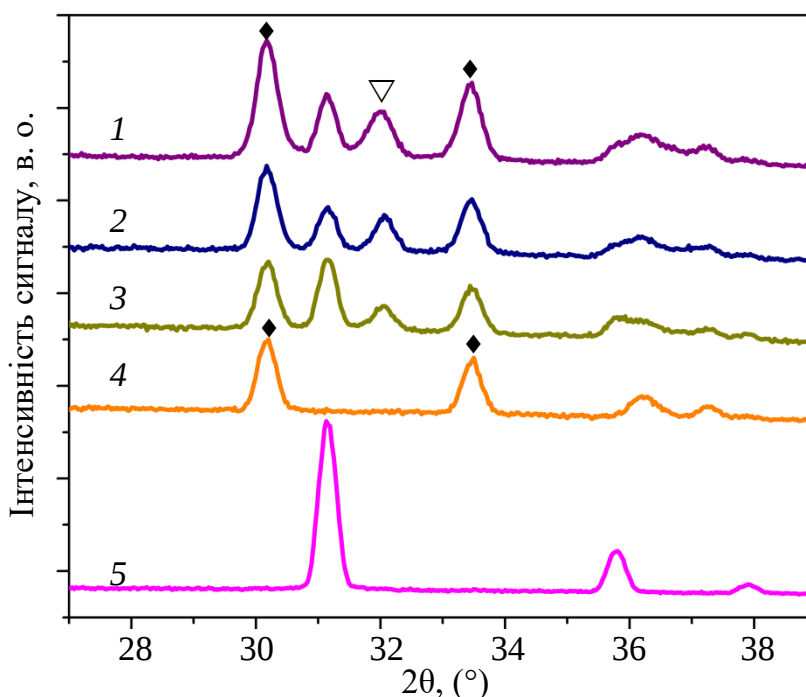


Рис. 3.10. Рентгенограми кераміки (Y,Eu)-ZrO₂, одержаної спіканням відповідних оксидів (серія C4-10Y-1Eu (криві 1, 2) та C5-8Y-3Eu (крива 3)), а також чистого ZrO₂ (4) та Y₂O₃ (5) за температури 1100 °C (2) та 1250 °C (1, 3–5). Символами (♦) та (▽) позначено моноклінну та тетрагональну фази ZrO₂

Порівняння зразків серії C5-8Y-3Eu та C6-8Y-3Eu, легованих європійм, виявило, що максимальну інтенсивність ФЛ рідкоземельних іонів Eu³⁺ демонструють керамічні зразки, виготовлені на основі порошків 8 % Y-ZrO₂ (Tosoh) та EuO за температури 1250 °C (серія C6-8Y-3Eu). При цьому висока інтенсивність порошків серії C5-8Y-3Eu, виготовлених методом сумісного осадження, може бути обумовлена більш однорідним легуванням зерен, ніж при спіканні оксидів. Оптимізація ефективності випромінювання рідкоземельних іонів є предметом подальших досліджень.

Для порошків, легованих ітрієм та міддю, на основі порівняння структурних характеристик та спектрів дифузного відбивання визначено технологічні умови, що дозволяють контролювати розмір зерен, тип кристалічної структури та природу поверхневих речовин, що важливо для розробки каталізаторів та паливних комірок. Виготовлено нанокристалічні порошки (Cu,Y)-ZrO₂ з великою площею поверхні та дисперсним Cu₂O на поверхні зерен і запропоновано їх для каталізу, зокрема, CO-PROX реакції.

3.2.6. Структурні властивості та хімічний склад легованих зразків ZrO_2 [6, 31, 32, 129, 134]

Типи зразків, їх хімічний склад та спосіб їх виготовлення та виробник порошків наведені в таблиці 3.1.

Характеристики кераміки, одержаної методом твердофазної реакції, порівнювалися з властивостями кераміки, виготовленої зі стабілізованих порошків, додатково легованих рідкоземельними іонами, або з порошків, легованих безпосередньо в процесі сумісного осадження. Як вихідну сировину використовували комерційні порошки фірм Tosoh (Японія) та Zirconia Ukraine Ltd. (Україна), а також порошки, виготовлені безпосередньо в ІФН ім. В.Є. Лашкарьова.

На рис. 3.11 наведено рентгенограми для кераміки С1, спеченої за температур 1000–1400 °С. Можна бачити, що рефлекси при $2\theta \approx 30,4^\circ$, $35,2^\circ$, $50,6^\circ$ та $74,5^\circ$ реєструються у спектрах РД зразків і свідчать про наявність кристалітів з кубічною структурою.

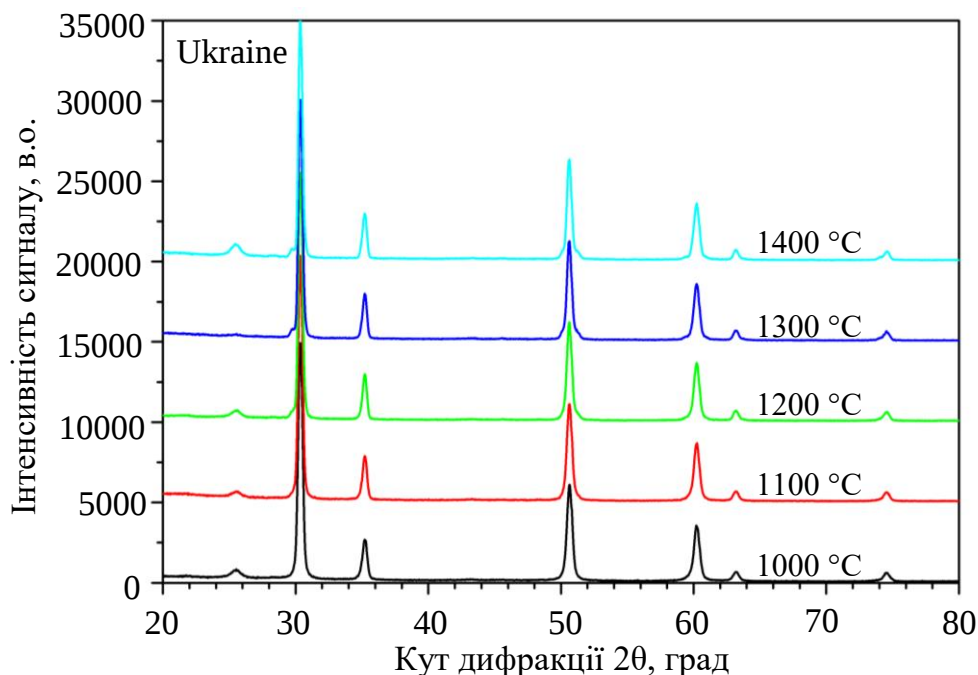


Рис. 3.11. Рентгенограми кераміки ZrO_2 спеченої за температури 1000–1400 °С протягом 3 год на повітрі

Оскільки для зразків на основі оксиду цирконію більшість піків, характерних для тетрагональної та кубічної фаз, мають близькі положення, то для їх відокремлення було проаналізовано рентгенограми в діапазоні кутів $2\theta = 73\text{--}75^\circ$. Виявилося, що дійсно в більшості зразків С1 в цьому діапазоні спостерігається лише один пік при $2\theta \approx 74,5^\circ$. Проте, при підвищенні температури спікання до $1300\text{ }^\circ\text{C}$ і $1400\text{ }^\circ\text{C}$ в цьому діапазоні з'являється подвійний пік, що характерно для появи внеску гексагональної фази.

Вихідний порошок С1-10Sc-1Ce має найменші розміри частинок та найбільшу площу поверхні (20 нм та $50\text{ м}^2/\text{г}$ відповідно). Синтез кераміки призводить до зростання частинок за розмірами і за температури $1400\text{ }^\circ\text{C}$ вони становлять $\sim 300\text{ нм}$.

Дослідження зразків оксиду цирконію, легованих ітрієм, порошоків, одержаних сумісним осадженням, та відповідної кераміки виявили, що вони мають кубічну структуру. Додаткове легування не призводило до зміни кристалічної структури. В той же час, у кераміці, виготовленої методом твердофазної реакції оксидів ZrO_2 та Y_2O_3 за температур $1100\text{ }^\circ\text{C}$ та $1250\text{ }^\circ\text{C}$, було зареєстровано також утворення фази тетрагонального твердого розчину Y-ZrO_2 . Легування європієм з вмістом близько $1\text{ ваг. \%}$ не впливало на кристалічну структуру зразків.

Ще одним типом досліджуваних легованих зразків ZrO_2 є шари, леговані германієм [20]. Ці дослідження мали на меті визначити роль германію в стабілізації аморфної структури ZrO_2 , а також з'ясувати можливість одержання германієвих кристалітів в «high-k» матриці, що дозволило б використовувати такі матеріали не тільки в якості тунельного шару підзатворного діелектрика, а також в якості ядра, в якому зберігається заряд, що є важливим для створення елементів пам'яті на основі цих матеріалів.

Дослідження спектрів КРС показало, що в спектрах всіх невідпалених зразків Ge-ZrO_2 присутня асиметрична широка смуга, що відповідає фононам першого порядку германію. Швидкий (30 с) відпал зразків за температур $T_A = 600\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ призводить до суттєвого зростання інтенсивності цієї смуги, зсуву її максимуму у бік більших частот до $292,0\text{--}298,4\text{ см}^{-1}$ та суттєвого зменшення напівширини, що є ознакою формування кристалітів германію в шарах. При цьому утворення включень германію відбувається при $T_A = 550\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$, а їх кристалізація при

$T_A = 600\text{--}725\text{ }^{\circ}\text{C}$. На основі досліджень рентгенівської дифракції показано, що домішка германію може стабілізувати аморфну структуру оксиду цирконію.

3.3. Неруйнівні методи дослідження сильно легованої кераміки ZrO_2 [6, 31, 32]

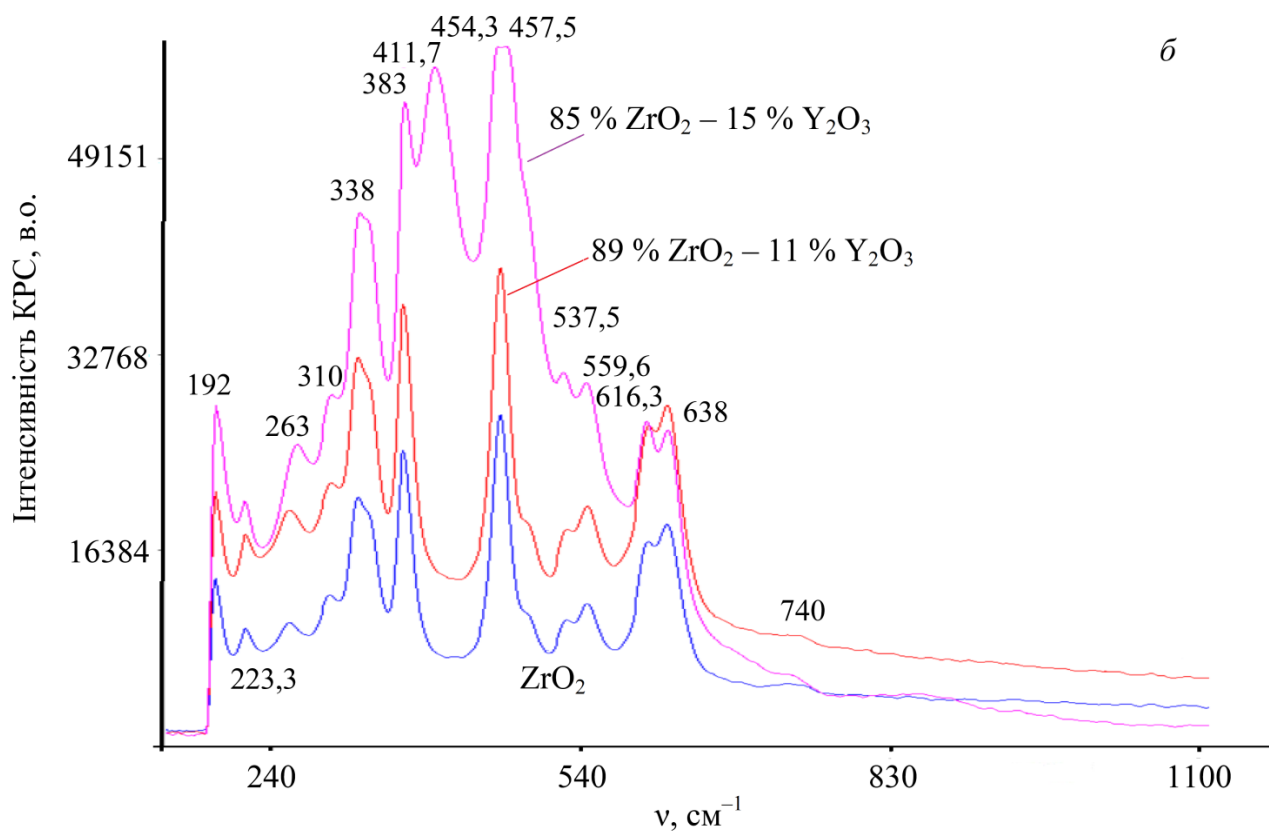
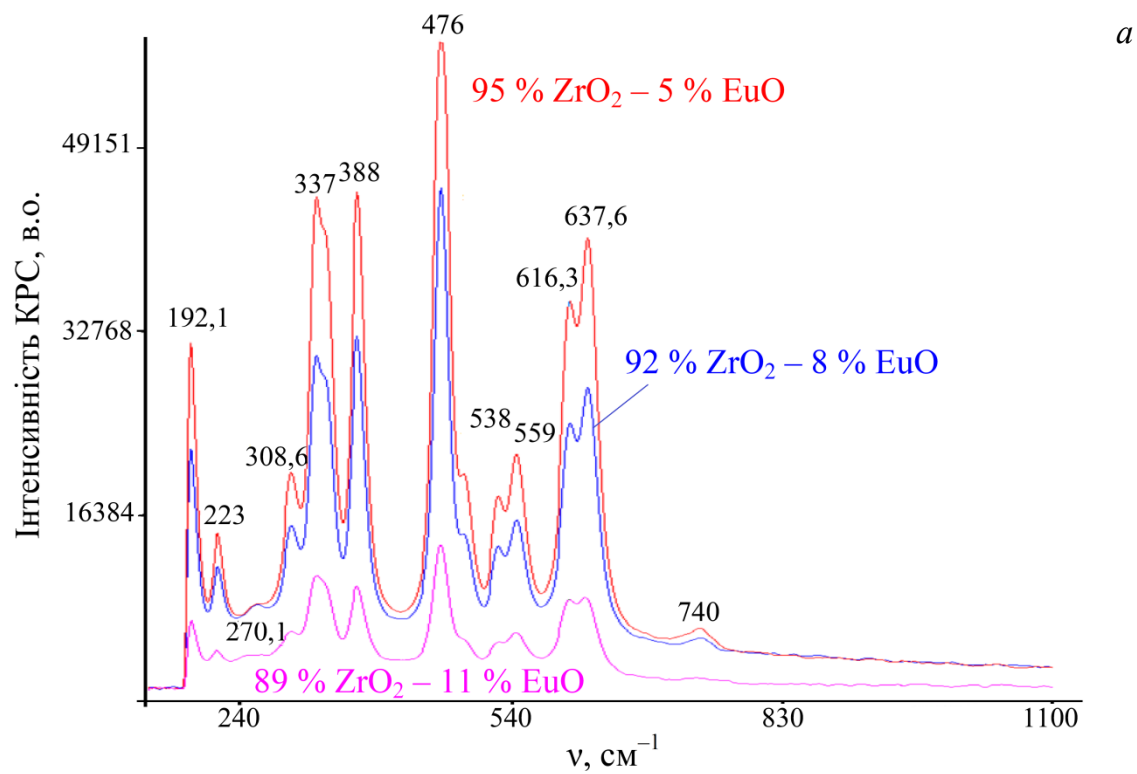
Як зазначалося вище, серед використовуваних у проєкті неруйнівних методів дослідження структурних властивостей матеріалів є метод комбінаційного розсіювання світла (КРС), зовнішнього ІЧ-відбивання та порушеного повного внутрішнього відбивання (ППВВ).

Як відомо, дослідження структурних властивостей кераміки та їх хімічного складу можна проводити за допомогою методів рентгенівської дифракції та просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ) [135, 136]. Однак такі експерименти є трудомісткими, а ПЕМ належить до деструктивних методів. У літературі описано наявність кореляції результатів, отриманих цими методами, відповідно з результатами, отриманими за допомогою таких оптичних методів, як комбінаційне розсіювання, зовнішнє ІЧ-відбивання, дифузне відбивання в УФ-діапазоні тощо [122–124, 137–140].

Спектроскопія комбінаційного розсіювання

Спектри комбінаційного розсіювання було виміряно в геометрії зворотного розсіювання за допомогою попередньо налаштованої системи спектрометра раманівського розсіювання (StellarNet Inc., США), що складалася з лазера Ramulaser на 785 нм із регульованою потужністю від 0–499 мВт, Raman-HR-TEC-785. Раманівський спектрометр з термоелектричним охолодженням з роздільною здатністю 4 см^{-1} і високою чутливістю, а також раманівський зонд дозволяли отримати лазерну пляму діаметром 0,15 мм на поверхні зразка. Щільність потужності лазера на зразку завжди була достатньо низькою, щоб запобігти змінам властивостей. Спектри записували з часом інтегрування 15 с, що складає 3 с на спектр із 5-кратним усередненням. Поляризація розсіяного світла не аналізувалася.

На рис. 3.12 наведено спектри КРС кераміки ZrO_2 , легованої Y, Eu та Ce. Спектри КРС порівнювалися з відомими в літературі даними [117, 126].



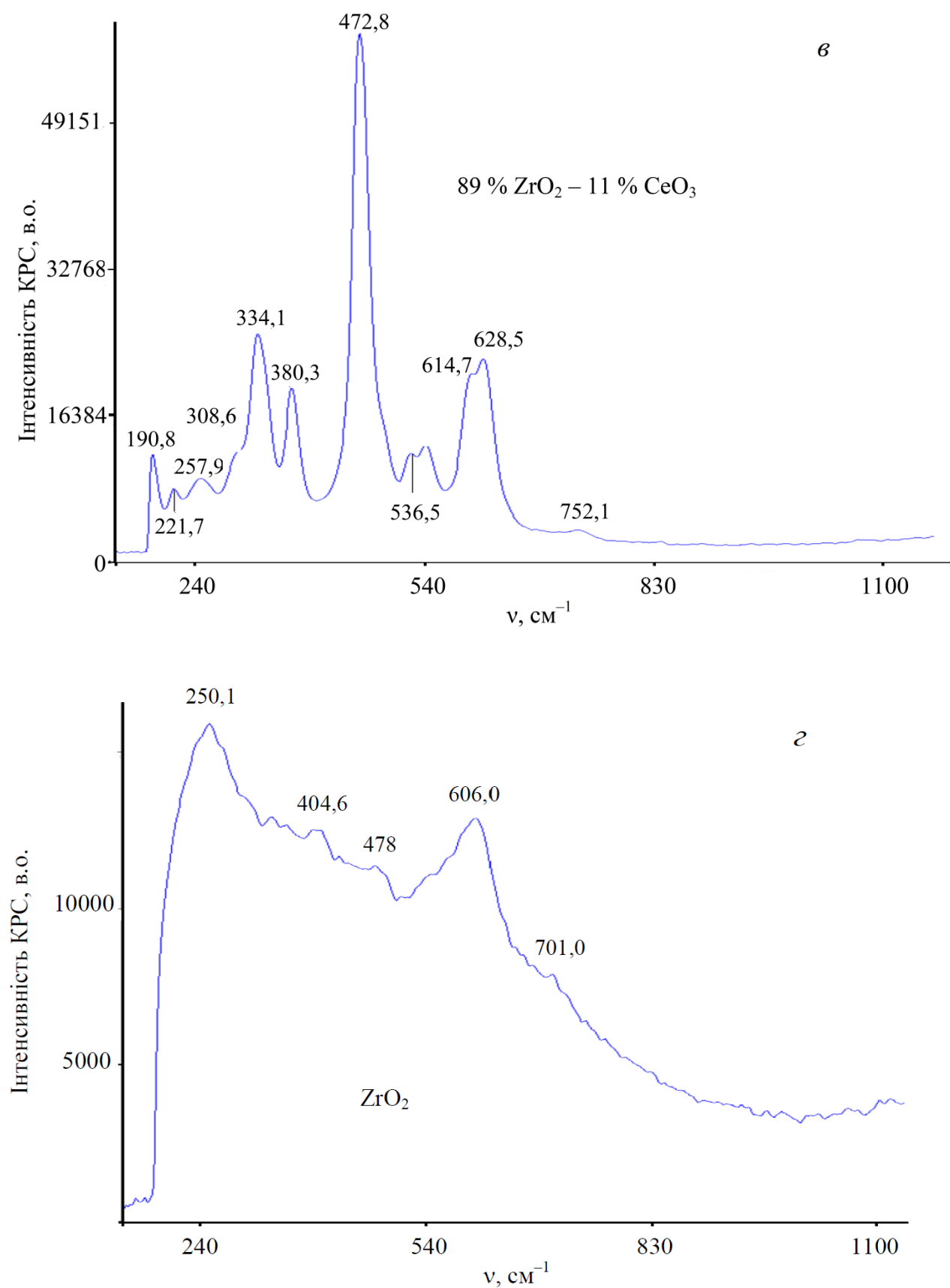


Рис. 3.12. Спектри КРС кераміки ZrO₂, виготовленої з комерційних порошків за різної температури: *а* – легованої EuO; *б* – Y₂O₃; *в* – CeO₂; *з* – ZrO₂(Sc,Ce). Довжина хвилі світла збудження – 785 нм

Зазначимо, що подвійний пік у діапазоні $555\text{--}650\text{ см}^{-1}$ притаманний моноклінній фазі [117]. При її трансформації в тетрагональну фазу буде реєструватися лише один максимум в цьому діапазоні.

Як видно з рис. 3.12, у зразках, легованих ітрієм, присутні піки як моноклінної, так і тетрагональної фаз, у зразках, легованих церієм, крім моноклінної і тетрагональної фаз, присутня ще і кубічна фаза. Наявність моноклінної фази в цих зразках може бути пов'язана з неповним легуванням зерен ZrO_2 , а наявність тетрагональної та кубічної фаз є наслідком легування. Зразки, леговані європієм, демонструють моноклінну фазу, що може бути обумовлено недостатньою кількістю Eu вбудованого в ґратку ZrO_2 . Стосовно зразків $\text{ZrO}_2(\text{Sc}, \text{Ce})$, то вони мають кубічну структуру, що узгоджується з даними рентгенівської дифракції [36].

Спектроскопія зовнішнього ІЧ-відбивання

У даній частині роботи, нами проведено дослідження оптичними методами ІЧ-спектроскопії та ППВВ кераміки ZrO_2 , легованої ітрієм та європієм. Як зазначалося, ці методи дозволяють визначати параметри фононої підсистеми.

Як було показано раніше, комбінаційне розсіяння чутливе до симетрії кристала, і його можна застосувати для характеристики фазового перетворення ZrO_2 . Однак у спектрах комбінаційного розсіювання фонони для фази $c\text{-ZrO}_2$ іноді важко розрізнити для кераміки зі змішаними фазами, через велику кількість активних фононів та близькість їх положення для деяких фаз. У цьому випадку може бути корисною спектроскопія зовнішнього ІЧ-відбивання та ППВВ, оскільки кількість активних фононів, що проявляються у відповідних спектрах, менша.

Для моделювання спектрів ІЧ-відбивання та ППВВ кераміки зі змішаними фазами була побудована математична модель та програми для дисперсійного аналізу спектрів для різних фаз, що дозволяє визначити їх присутність в зразках зі змішаними фазами та виявити області частот, де можуть бути зафіксовані поляритони.

Аналіз спектрів ІЧ-відбивання кераміки ZrO_2 за наявності однієї з фаз проводились за допомогою математичної моделі, що враховує взаємодію

інфрачервоного випромінювання тільки з фононною підсистемою через те, що оксид цирконію є діелектриком [4, 36, 96].

Теоретичні дослідження спектрів ІЧ-відбивання кераміки ZrO_2 проведено в області «залишкових променів» на основі моделі діелектричної проникності з адитивним та факторизованим вкладом активних оптичних фононів в ІЧ-області [4] за математичними виразами (3), (4) [141] та даними роботи [142–147] для випадку, що враховує взаємодію ІЧ-випромінювання з фононною підсистемою. Моделювання проведено при використанні співвідношень Крамерса–Кроніга. При моделюванні спектрів ІЧ-відбивання використано математичні вирази багатоосциляторної моделі [4]. Взаємоузгоджені параметри осциляторів для різної модифікації кераміки ZrO_2 були отримані методом КРС (див рис. 3.12) та зовнішнього ІЧ відбивання і представлені в табл. 3.2. Одержані параметри узгоджуються з даними робіт [94, 142–147]. Залежно від модифікації кількість осциляторів змінюється від одного для кубічної модифікації до семи для моноклінної модифікації. Області «залишкових променів» кераміки ZrO_2 знаходяться в діапазоні між частотами поперечного і поздовжнього оптичного фонона (ν_T, ν_L). Розрахунки зіставлялися з експериментальними спектрами кераміки.

Таблиця 3.2. Взаємно узгоджені об'ємні параметри ZrO_2 ($T = 293$ К)

Параметри	ϵ_0	ϵ_∞	$\nu_T, \text{см}^{-1} (\gamma_f, \text{см}^{-1})$	$\nu_L, \text{см}^{-1} (\gamma_f, \text{см}^{-1})$
ZrO_2 , кубічна	17,0	4,8	375 (45)	695 (45)
ZrO_2 , тетрагональна	25	4,8	164 (97)	232 (119)
			339 (69)	354 (95)
			467 (106)	650 (139)
			580 (35)	581 (39)
			672 (172)	734 (113)
ZrO_2 , моноклінна	16	4,8	92 (100)	104 (190)
			337 (55)	382 (80)
			410 (31)	423 (38)
			480 (70)	515 (60)
			534 (100)	556 (90)
			570 (80)	617 (160)
			740 (250)	760 (150)

Кубічна модифікація $c\text{-ZrO}_2$

На рис. 3.13 наведено розраховані спектри ІЧ-відбивання для зразка ZrO_2 з кубічною структурою. Для з'ясування впливу затухання фононої підсистеми на спектр ІЧ-відбивання проведено їх теоретичний розрахунок при варіюванні коефіцієнта затухання поперечного оптичного фонона γ_f від 30 см^{-1} (крива 1) до 130 см^{-1} (крива 11) з кроком $\Delta\gamma_f = 10\text{ см}^{-1}$. Видно, що найсуттєвіші зміни спектрів ІЧ-відбивання спостерігаються між частотами поперечного і поздовжнього оптичного фонона. Максимальна зміна має місце на частотах 580 см^{-1} та 650 см^{-1} .

Як видно з рис. 3.13, збільшення коефіцієнта затухання γ_f супроводжується зменшенням значень $R(\nu)$ на 20 % в області «залишкових променів» кераміки ZrO_2 і збільшенням $R(\nu)$ на 10 % на частоті 680 см^{-1} .

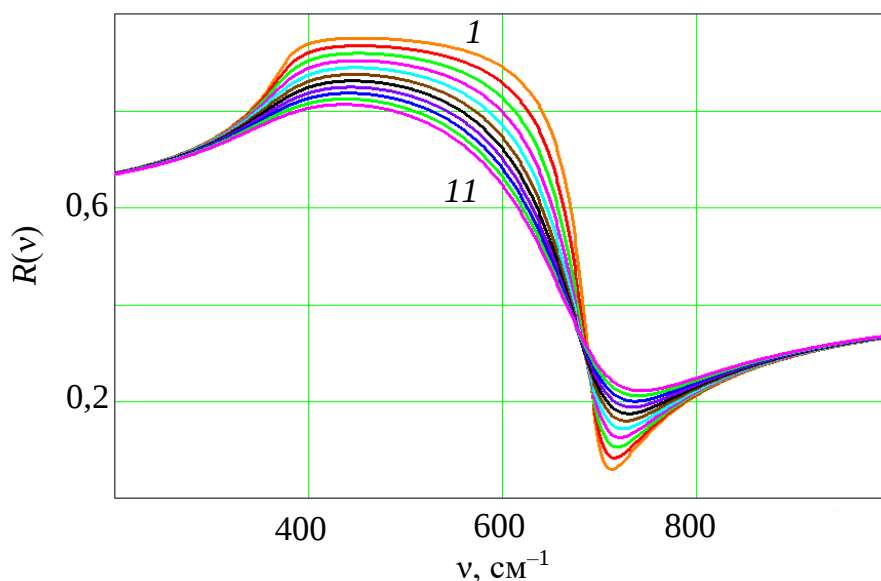


Рис. 3.13. Розрахункові спектри $R(\nu)$ ZrO_2 з кубічною структурою при $E \perp c$. $\gamma_f = 30\text{ см}^{-1}$ (крива 1), $\gamma_f = 130\text{ см}^{-1}$ (крива 11). Крок $\Delta\gamma_f = 10\text{ см}^{-1}$ (криві 1–11 відповідно)

На рис. 3.14 наведено розрахункові криві дійсної $\epsilon_1(\nu)$ та уявної $\epsilon_2(\nu)$ частин діелектричної проникності ZrO_2 з кубічною структурою, отримані розв'язанням оберненої задачі спектроскопії зовнішнього ІЧ-відбивання. Жирною лінією вздовж осі абсцис вказано частотне «вікно», в якому можливе існування поверхневих (граничних) фононних поляритонів [4].

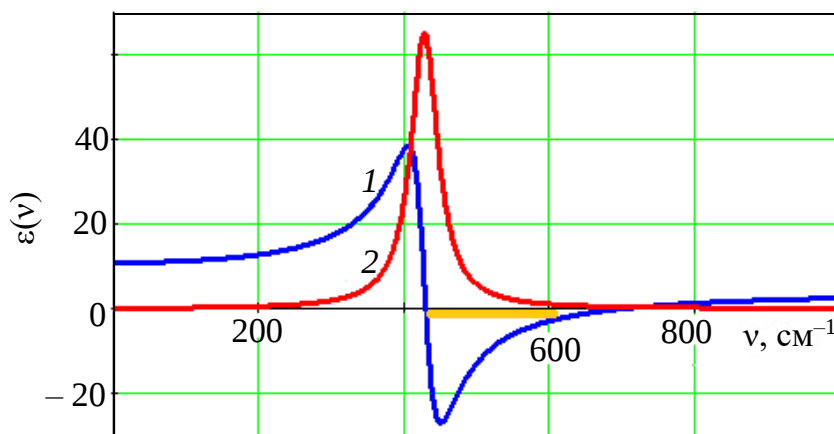


Рис. 3.14. Розрахункові криві дійсної $\varepsilon_1(\nu)$ (крива 1) та уявної $\varepsilon_2(\nu)$ (крива 2) частини діелектричної проникності для кераміки ZrO_2 з кубічною структурою

Тетрагональна модифікація ZrO_2

На рис. 3.15 наведено теоретичні спектри ІЧ-відбивання для тетрагональної фази кераміки ZrO_2 . Розрахунок проведено в діапазоні частот $100\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ за врахування адитивного та факторизованого вкладу осциляторів у фононну підсистему ZrO_2 та при використанні об'ємних параметрів оксиду цирконію.

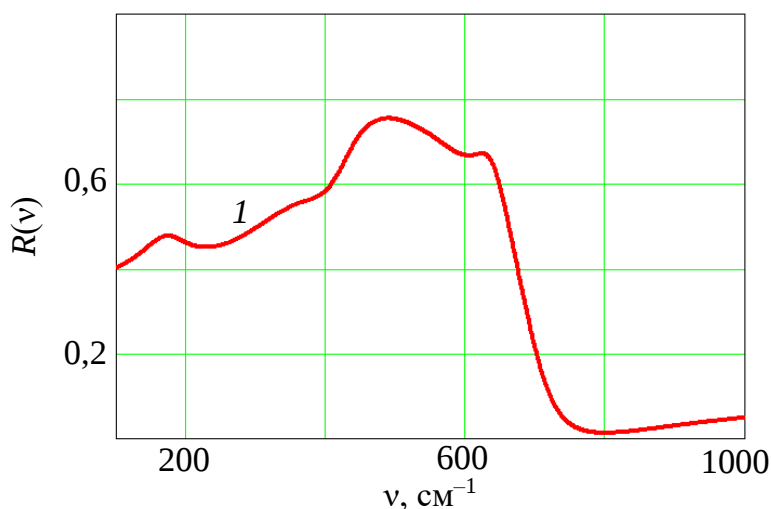


Рис. 3.15. Спектри ІЧ-відбивання кераміки ZrO_2 із тетрагональною структурою

Коефіцієнт затухання поперечного і поздовжнього оптичного фону визначено методом КРС і узгоджується з даними робіт [143, 148].

На рис. 3.16 наведено розрахункові спектри дійсної $\varepsilon_1(\nu)$ та уявної $\varepsilon_2(\nu)$

частини діелектричної проникності ZrO_2 з тетрагональною структурою. Жирною лінією вздовж осі абсцис вказано частотне «вікно», в якому можливе існування поверхневих (граничних) фононних поляритонів.

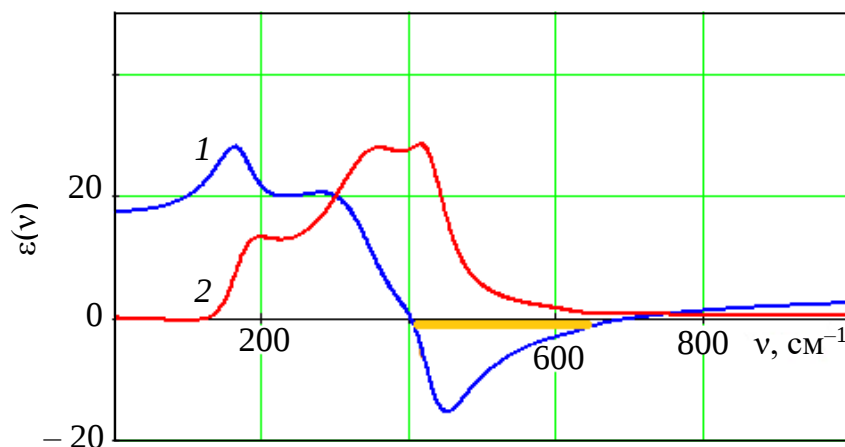


Рис. 3.16. Розрахункові криві дійсної $\epsilon_1(\nu)$ (крива 1) та уявної $\epsilon_2(\nu)$ (крива 2) частини діелектричної проникності для кераміки ZrO_2 з тетрагональною структурою

Моноклінна модифікація $m\text{-ZrO}_2$

На рис. 3.17 наведено теоретичні спектри ІЧ-відбивання для моноклінної фази кераміки ZrO_2 . Моделювання спектра ІЧ-відбивання кераміки ZrO_2 проведено при використанні об'ємних параметрів ZrO_2 , отриманих методом КРС і поданих у табл. 3.2 та на рис. 3.12, б для моноклінної модифікації. Розрахунок $R(\nu)$ виконано в діапазоні частот 100–1000 cm^{-1} .

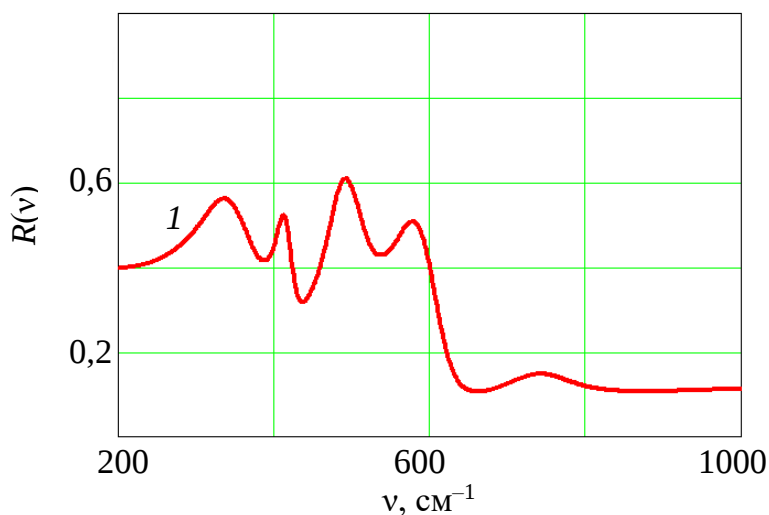


Рис. 3.17. Розрахункові спектри $R(\nu)$ ZrO_2 моноклінної модифікації

Розрахункові спектри дійсної $\varepsilon_1(\nu)$ та уявної $\varepsilon_2(\nu)$ частини діелектричної проникності ZrO_2 з моноклінною структурою наведено на рис. 3.18.

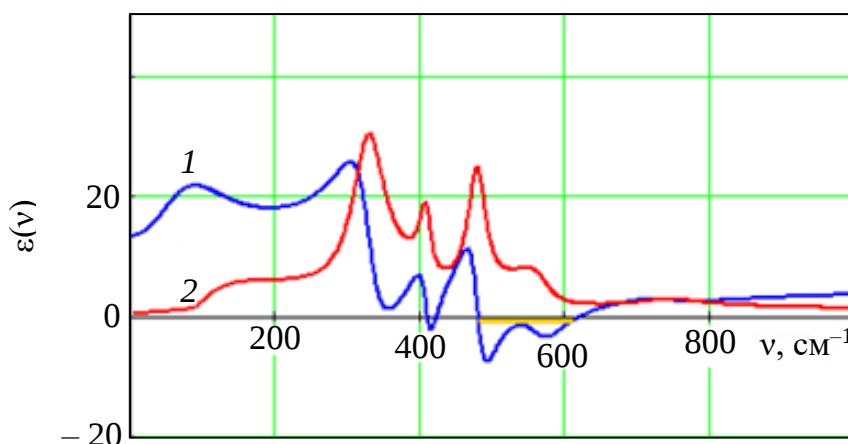


Рис. 3.18. Розрахункові криві дійсної $\varepsilon_1(\nu)$ (крива 1) та уявної $\varepsilon_2(\nu)$ (крива 2) частини діелектричної проникності для кераміки ZrO_2 з моноклінною структурою

Таким чином, як показує розрахунок, області частот аномальної дисперсії, де $\varepsilon_1(\nu) \leq -1$, залежать від модифікації ZrO_2 і розташовані у проміжку 430–656 cm^{-1} для кубічної фази, у проміжку 465–652 cm^{-1} для тетрагональної фази та відповідно 408–423 cm^{-1} і 482–611 cm^{-1} для моноклінної фази.

Співставлення з експериментом

Аналіз спектрів ІЧ-відбивання для кераміки $\text{ZrO}_2(\text{Sc}, \text{Ce})$

На рис. 3.19 наведено теоретичні (суцільна лінія – 2) та експериментальні (символи • – 1) спектри ІЧ-відбивання від поверхні досліджуваного керамічного зразка $\text{ZrO}_2(\text{Sc}, \text{Ce})$ в діапазоні 100–1500 cm^{-1} .

Моделювання спектрів ІЧ-відбивання проведено для полірованого зразка кераміки ZrO_2 при використанні, як і у разі монокристала, дисперсійного аналізу та співвідношень Крамерса–Кроніга [4], математичних виразів (3), (4) звіту [141] та параметрів, наведених у табл. 3.2. Моделювання проведено за використання співвідношень Крамерса–Кроніга та даних, отриманих методом КРС, які узгоджуються з даними роботи [142] і подані у табл. 3.2. Значення статичної

діелектричної проникності визначено авторами даної статті при використанні співвідношення Ліддена–Сакса–Теллера [4]. Для проведення дисперсійного аналізу спектрів ІЧ-відбивання використано математичний редактор Mathcad.

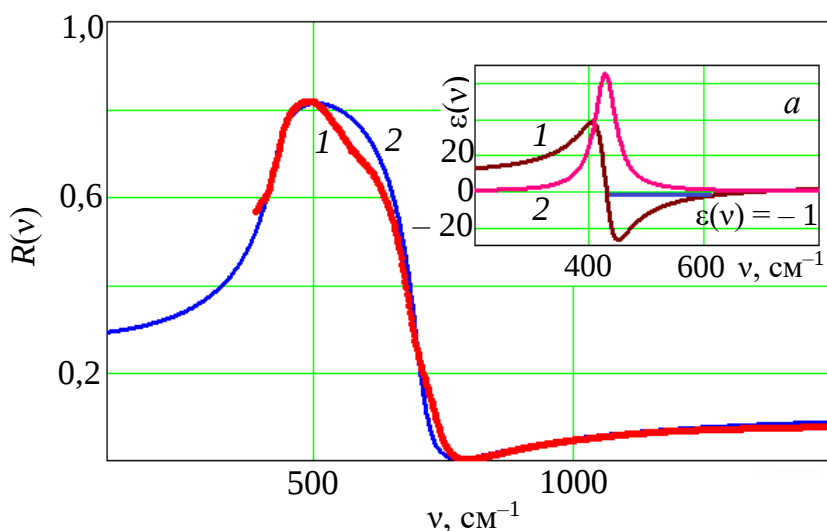


Рис. 3.19. Експериментальні (точки 1) та розрахункові спектри $R(\nu)$ кераміки $\text{ZrO}_2(\text{Sc}, \text{Ce})$: $\gamma_f = 45 \text{ см}^{-1}$. Вставка a : дійсна (крива 1) та уявна (крива 2) частини діелектричної проникності $\text{ZrO}_2(\text{Sc}, \text{Ce})$

Згідно з рис. 3.19 розрахункова крива дуже близька до експериментальної при врахуванні фононів тільки кубічної структури, що узгоджується з даними КРС. Отже, параметри, подані в табл. 3.2, та вказані математичні вирази (3) і (4) [141] з належною точністю моделюють цю кераміку. Варійованим параметром при дисперсійному аналізі було взято коефіцієнт затухання фононної підсистеми. Найкраще узгодження теорії з експериментом отримано при $\gamma_f = 45 \text{ см}^{-1}$ при середній квадратичній похибці $\delta = 0,3 \cdot 10^{-2}$.

На рис. 3.19 (вставка) подано експериментальний спектр дійсної (крива 1) та уявної (крива 2) частин діелектричної проникності $\varepsilon(\nu)$ для кераміки ZrO_2 (кубічна модифікація), який отримано за допомогою математичного забезпечення IRTracer-100 в актуальному діапазоні частот. Як і у випадку наведеного вище теоретичного спектра, значення $\varepsilon(\nu) \leq -1$ спостерігається в частотному проміжку $430\text{--}656 \text{ см}^{-1}$, а отже, в ньому виконується одна з умов

існування поверхневих фононних поляритонів відповідно на межі кераміка–повітря [4, 96]. Експериментальний спектр $\varepsilon(\nu)$ показує інтегральний зв'язок між дійсною $\varepsilon_1(\nu)$ та уявною $\varepsilon_2(\nu)$ частинами діелектричної проникності.

Очевидно, що більш точні дані можна отримати під час побудови так званої поверхні відбивання $R(\nu, \gamma_f)$. Поверхня відбивання являє собою тривимірне подання коефіцієнта відбивання ZrO_2 і моделюється при одночасній зміні двох параметрів: частоти ІЧ-випромінювання і коефіцієнта затухання фононів.

Нами вперше розроблено програми для проведення дисперсійного аналізу експериментальних спектрів ІЧ-відбивання з використанням розрахованої поверхні відбивання.

На рис. 3.20 наведено розраховану поверхню ІЧ-відбивання та експериментальний спектр для зразка $\text{ZrO}_2(\text{Sc}, \text{Ce})$. Розрахунок поверхні відбивання проведено скануванням за частотою та коефіцієнтом затухання фононної підсистеми при кроці сканування відповідно $\Delta\nu = 1 \text{ см}^{-1}$ та $0,01\gamma_f$. За відсутності взаємодії випромінювання з керамічною поверхнею ZrO_2 $R(\nu, \gamma_f) = 1$ і в даній області поверхня плоска, але за наявності збудження коливань фононної підсистеми на поверхні $R(\nu, \gamma_f)$ проявляються «ущелини» (рис. 3.20).

Глибина «ущелин» залежить від параметрів системи: частоти ІЧ-випромінювання, коефіцієнта затухання поперечного оптичного фонона тощо. Розрахунки показують, що зміна коефіцієнта затухання γ_f від 30 см^{-1} до 80 см^{-1} практично не проявляється в спектрах $R(\nu, \gamma_f)$ відповідно у діапазонах $100\text{--}360 \text{ см}^{-1}$ і $800\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$. Однак зміна частот фононів та високочастотної і статичної діелектричних проникностей призводить до значної деформації спектра $R(\nu, \gamma_f)$ в області «залишкових променів» кераміки ZrO_2 .

Точками на вказаній поверхні ІЧ-відбивання наведено експериментальний спектр кераміки $c\text{-ZrO}_2$. Дисперсійним аналізом сімейства розрахункових кривих та експериментальних даних показано, що найкраще узгодження теорії з експериментом спостерігається при коефіцієнті затухання фононної підсистеми $\gamma_f = 45,3 \text{ см}^{-1}$.

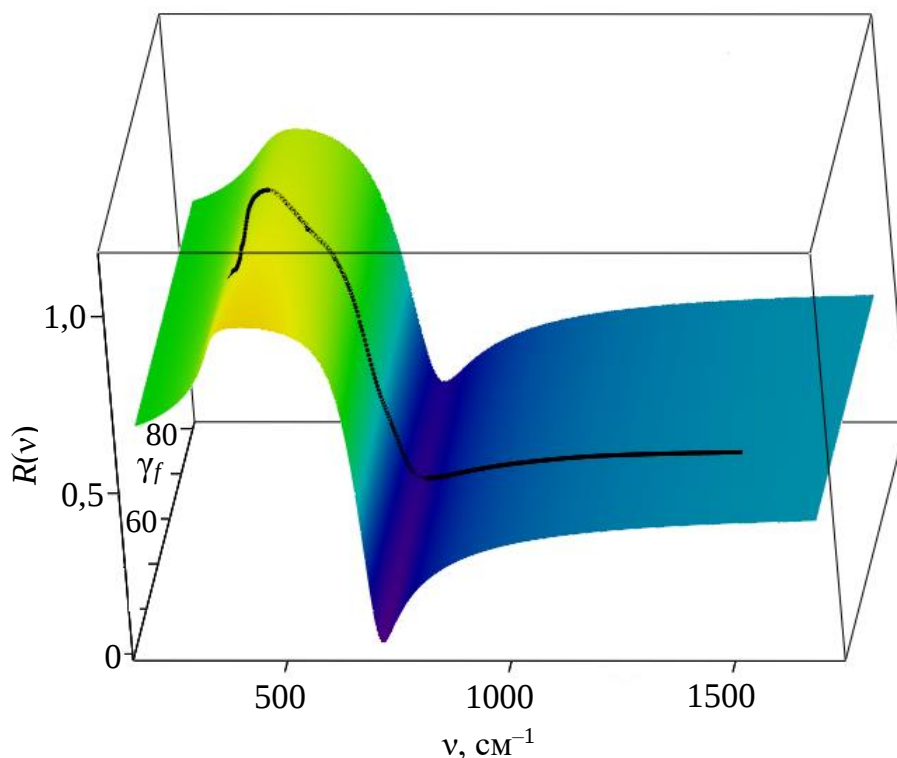


Рис. 3.20. Поверхня ІЧ-відбивання ZrO_2 (кубічна модифікація) за орієнтації $E \perp c$. Точки – експеримент для зразка $\text{ZrO}_2(\text{Sc,Ce})$ кубічної модифікації

Аналіз спектрів ІЧ відбивання для кераміки $\text{ZrO}_2(3\text{Y})$

На рис. 3.21 подано експериментальний (точки – 1) спектр та криву підгонки (лінія – 2) для зразка 3Y-ZrO_2 тетрагональної модифікації.

Розрахунок $R(\nu)$ виконано для ZrO_2 в діапазоні частот $100\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ за параметрів фононої підсистеми, вказаних у табл. 3.2 для тетрагональної модифікації. Коефіцієнт затухання поперечного і поздовжнього оптичного фонона визначено із ширини спектрів КРС. Як видно з рис. 3.21, експериментальна крива досить добре узгоджується з розрахунковою для тетрагональної структури. Водночас, у спектрах КРС, крім тетрагональної фази, реєструється наявність моноклінної фази. Таку розбіжність можна пояснити двома чинниками: тим, що частоти фононів цих двох фаз, які проявляються в ІЧ-спектрах, близькі, або тим, що внесок моноклінної фази суттєво менший, ніж тетрагональної.

На рис. 3.21 (вставка а) подано експериментальний спектр дійсної $\varepsilon_1(\nu)$

(крива 1) та уявної $\varepsilon_2(\nu)$ (крива 2) частин діелектричної проникності для кераміки ZrO_2 (тетрагональна модифікація). Жирною лінією вздовж осі абсцис виділено проміжок $465\text{--}652\text{ см}^{-1}$, де $\varepsilon(\nu) \leq -1$, а отже, виконується одна з умов існування поверхневих фононних поляритонів на межі кераміка $t\text{-ZrO}_2$ –повітря.

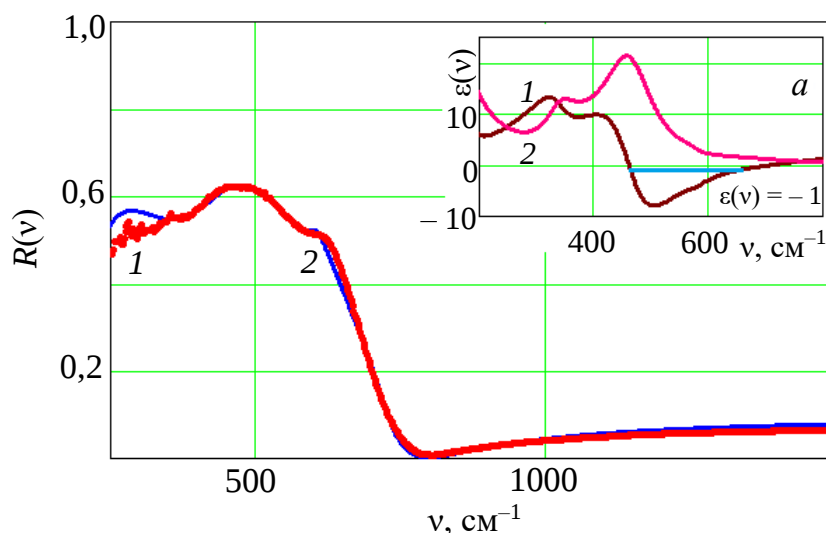


Рис. 3.21. Експериментальні (точки 1 – зразок 3Y-ZrO_2) та розрахункові (лінія – 2) спектри $R(\nu)$ ZrO_2 (тетрагональна модифікація). Вставка *a*: дійсна (крива – 1) та уявна (крива – 2) частини діелектричної проникності ZrO_2 тетрагональної модифікації

Аналіз спектрів ІЧ-відбивання для кераміки $\text{ZrO}_2(\text{Eu})$

На рис. 3.22 подано експериментальний спектр зразка $\text{ZrO}_2\text{--EuO}_2$ (точки – червона крива) та крива підгонки (лінія – синя крива). Методом дисперсійного аналізу спектрів ІЧ-відбивання узгоджено частоти поперечного і поздовжнього оптичного фонона кожного осцилятора та визначено коефіцієнти затухання фононів. Спектр добре моделюється у припущенні, що зразок має моноклінну структуру, що узгоджується з даними КРС.

На рис. 3.22 (вставка *a*) наведено частотну залежність діелектричної проникності $\varepsilon(\nu)$. Крива 1 відповідає дійсній частині $\varepsilon_1(\nu)$, а крива 2 – уявній частині $\varepsilon_2(\nu)$ діелектричної проникності ZrO_2 . У частотних проміжках $408\text{--}423\text{ см}^{-1}$ та $482\text{--}510\text{ см}^{-1}$ значення $\varepsilon(\nu) \leq -1$, тобто на цих проміжках також виконується одна з умов існування поверхневих фононних поляритонів на межі

кераміка $m\text{-ZrO}_2$ –повітря [4, 94]. Частоти максимумів для експериментальної і змодельованої кривої відповідно дорівнюють 352 (357), 419 (422), 497 (497), 579 (586), 744 cm^{-1} , що узгоджується з даними робіт [145, 147] для моноклінної фази.

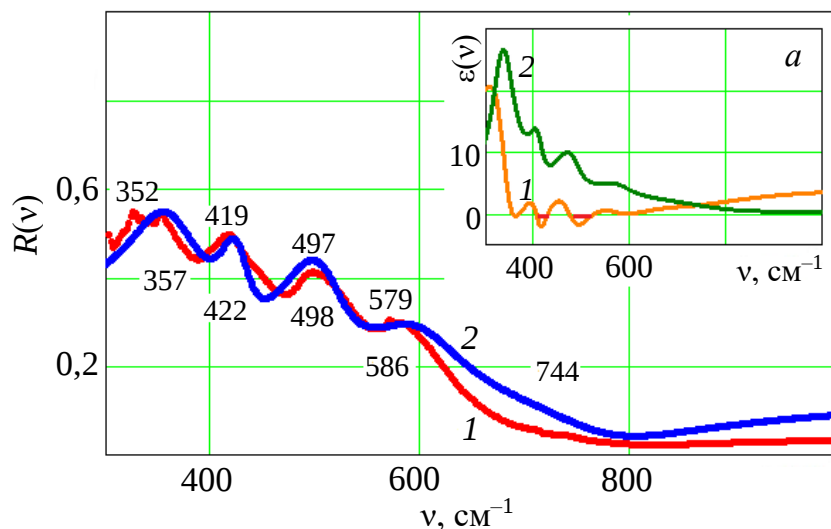


Рис. 3.22. Експериментальні (точки 1 – $\text{ZrO}_2\text{-EuO}_2$) та розрахункові (лінія – 2) спектри $R(\nu)$ ZrO_2 моноклінної модифікації

Отже, у даній частині роботи продемонстровано можливість дослідження сильно легованої кераміки ZrO_2 методом спектроскопії ІЧ-відбивання. Одержані математичні вирази та розроблені на їх основі програми дозволили провести розрахунок (дисперсійний аналіз) спектрів ІЧ-відбивання для трьох фаз. За допомогою спектроскопії КРС визначено оптичні параметри фононної підсистеми, а із спектрів ІЧ-відбивання за використання співвідношення Ліддена–Сакса–Теллера згідно з методикою, описаною в монографії [4], отримано значення статичної та височастотної діелектричної проникності.

Одержані взаємоузгоджені параметри осциляторів наведено в табл. 3.2.

Розрахунок спектрів ІЧ-відбивання для трьох фаз показав, що їх мінімуми знаходяться в околі 700–720 cm^{-1} для $c\text{-ZrO}_2$, 790–800 cm^{-1} для $t\text{-ZrO}_2$ і 820–840 cm^{-1} для $m\text{-ZrO}_2$ фази. При цьому зміна значення коефіцієнта затухання фонона γ_f практично не впливає на спектральне положення мінімуму для кожної фази. Таким чином, ця особливість ІЧ-відбивання може бути використана для визначення типу кристалічної структури кераміки.

Достовірність отриманих результатів підтверджується узгодженням експериментальних спектрів для керамічних зразків $\text{ZrO}_2(\text{Sc,Ce})$, $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ і $\text{ZrO}_2(\text{Eu})$, які мають відповідно кубічну, тетрагональну і моноклінну фази, із відповідними змодельованими кривими.

Спектроскопія порушеного повного внутрішнього відбивання

Як зазначалося, поверхневі поляритони є нерадіаційними поверхневими електромагнітними збудженнями, які не взаємодіють із світлом під час експериментального дослідження поглинання і відбивання, оскільки дисперсійна крива ПП не перетинається із «світловою прямою». Проте, як було показано нами в роботі [4], ці труднощі відсутні при використанні модифікованого методу порушеного повного внутрішнього відбивання, геометричну схему якого наведено на рис. 2.1 [4].

Як зазначалося, фізичною основою методу ППВВ є явище проникнення світла з оптично більш густого середовища в менш густе за умов повного внутрішнього відбивання. Кут падіння повинен бути більшим критичного. ПП збуджуються в області простору з уявним хвильовим вектором. Для цього між елементом ППВВ та досліджуваним кристалом утворюють зазор d_z , що заповнений повітрям або іншою діелектричною речовиною з малим значенням показника заломлення. Частина випромінювання, що падає, проникає в зразок і поглинається на визначеному інтервалі довжин хвиль, внаслідок чого відбивання виявляється не повним, а «порушеним повним внутрішнім відбиванням». У зазорі утворюється експоненційно спадаюче уздовж осі z електромагнітне поле (вісь z спрямована нормально до поверхні). Хвильовий вектор K в проміжку зазору є величиною уявною і $K < 0$, що дає змогу для виконання закону збереження енергії та імпульсу, а значить, і призводить до поглинання світла за рахунок взаємодії з поверхневими коливаннями [137, 144]. Під час дослідження оксидів металів методом ППВВ в області «залишкових променів» з'являється мінімум, частота якого відповідає частоті поверхневого поляритона $\nu_{\text{ПП}}$.

У даній частині роботи стояло завдання теоретично дослідити та експериментально підтвердити можливості існування, збудження та розповсюдження поверхневих фононних поляритонів у сильно легованій кераміці ZrO_2 .

Як було показано вище, для трьох модифікацій кераміки ZrO_2 області аномальної дисперсії знаходяться в різних діапазонах частот, в яких $\varepsilon_1(\nu) \leq -1$: для кубічної фази $c\text{-ZrO}_2$ – $430\text{--}656\text{ см}^{-1}$; для тетрагональної фази $t\text{-ZrO}_2$ – $465\text{--}652\text{ см}^{-1}$; для моноклінної фази $m\text{-ZrO}_2$ – $408\text{--}423\text{ см}^{-1}$ і $482\text{--}611\text{ см}^{-1}$.

Кубічна модифікація $c\text{-ZrO}_2$

На рис. 3.23 наведено теоретичні (криві – 1, 2, 3, 5, 6) та експериментальні (точки – 4) спектри ППВВ для кубічної фази $c\text{-ZrO}_2$ (зразок $\text{ZrO}_2(\text{Sc}, \text{Ce})$) при скануванні за частотою ІЧ-випромінювання на ділянці $200\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ при фіксованих значеннях кута падіння $\varphi = 30^\circ$ (1), 38° (2), 40° (3), 45° (4), 50° (5), 55° (6). Експериментальний спектр ППВВ зареєстровано при скануванні за частотою при фіксованому куті $\varphi = 45^\circ$ (точки – 4). Моделювання спектра ППВВ легованої кераміки $c\text{-ZrO}_2$ виконано за незмінних параметрів фононної підсистеми, поданих у табл. 3.2, та при варіюванні коефіцієнта затухання фононної підсистеми. Дисперсійним аналізом встановлено, що найкраще узгодження теорії з експериментом зареєстровано при значенні $\gamma_f = 85\text{ см}^{-1}$.

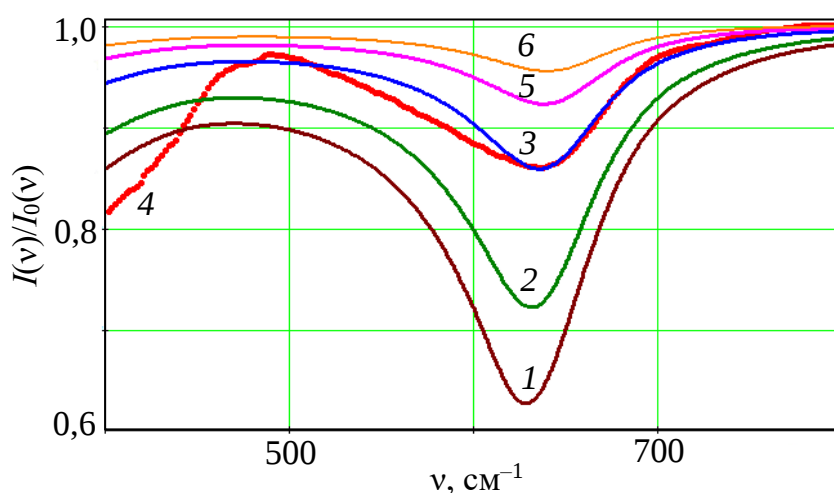


Рис. 3.23. Розрахункові (криві – 1, 2, 3, 5, 6) та експериментальні (точки – 4) спектри ППВВ для кубічної фази $c\text{-ZrO}_2(\text{Sc}, \text{Ce})$: $\varphi = 30^\circ$ (1), 38° (2), 40° (3), 45° (4), 50° (5), 55° (6). Експериментальний спектр ППВВ (точки – 4): $\varphi = 45^\circ$

З аналізу експериментального спектра ППВВ (точки 4) було визначено мінімуми спектрів та значення частот, що визначають ширину спектрів $\Gamma_{п1,2}$, значення хвильових векторів, ширину спектра $\Delta\Gamma_{п}$ та коефіцієнти затухання ПП $\Gamma_{пп}$, які наведено в табл. 3.3.

Таблиця 3.3. Результати розрахунку параметрів ПП кубічної фази c-ZrO₂

$\varphi, ^\circ$	$\nu_{пп}, \text{см}^{-1}$	K_x	$\Gamma_{п1}, \text{см}^{-1}$	K_{x1}	$\Gamma_{п2}, \text{см}^{-1}$	K_{x2}	$\Delta\Gamma_{п}, \text{см}^{-1}$	$\Gamma_{пп}, \text{см}^{-1}$
38	632	2,242	574	2,036	672	2,384	98,0	62,0
40	633	2,344	574	2,126	674	2,496	100,0	65,1
45	635	2,587	577	2,351	679	2,766	101,0	68,3
50	636	2,807	579	2,555	681	3,005	102,0	70,2
55	637	3,006	581	2,742	683	3,223	102,0	70,8

На рис. 3.24 подано розрахункові дисперсійні залежності для сильно легованої кераміки c-ZrO₂. Розрахунки дисперсійної кривої 1 ПП c-ZrO₂ було виконано при використанні виразу для дисперсії ПП в системі «повітря–кераміка ZrO₂» [117, 149, 150]. Точкою показано експериментальне значення для сильно легованої кераміки c-ZrO₂ кубічної модифікації (зразок ZrO₂(Sc,Ce)). Похила пряма на рисунку відповідає закону дисперсії об'ємних поляритонів. Її рівняння має вигляд $K = \omega/c$ і вона слугує асимптотою верхньої поляритонної гілки [4, 94]. Граничне значення ν_s визначається із рівняння $\epsilon_{\perp}(\nu) = -1$. Крива 2 характеризує дисперсійну залежність об'ємних поляритонів [94].

На рис. 3.25 показано визначення коефіцієнта затухання ПП для зразка ZrO₂(Sc, Ce) графічним методом, описаним у попередніх розділах. Крива 1 на рис. 3.25 – дисперсійна гілка, а штрихові криві 2 і 3 визначають напівширину $\Gamma_{п}$ спектра ППВВ. «Істинна» ширина спектрів, згідно з роботою [4], дорівнює коефіцієнту затухання ПП $\Gamma_{пп}$ і визначається різницею частот, що знаходяться на перетині перпендикулярної прямої до осі абсцис, яка проходить через дисперсійну точку, зі штриховими кривими $\Gamma_{п}$. За виміряною шириною смуги $\Gamma_{п}$

в розрахунковому та експериментальному спектрах ППВВ визначено величини $\Gamma_{\text{пн}}$ (їх вказано у табл. 3.3).

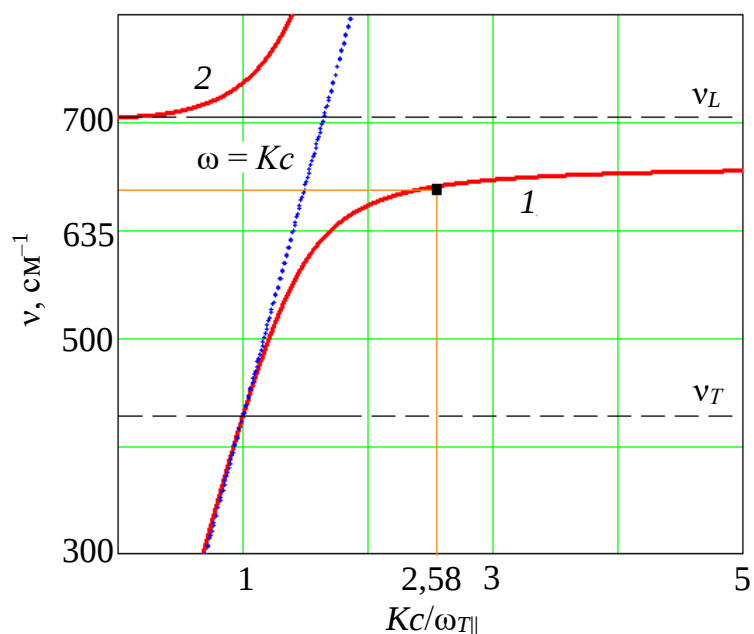


Рис. 3.24. Дисперсійні криві $v_s(K)$ ПП ZrO_2 (кубічна модифікація). Розрахунок – крива 1. Точка – експеримент для зразка $\text{ZrO}_2(\text{Sc}, \text{Ce})$

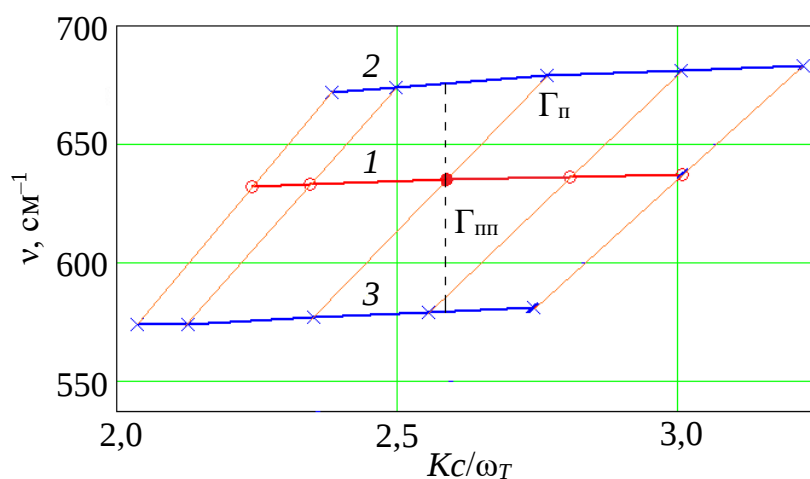


Рис. 3.25. Дисперсійна залежність (крива – 1) для сильно легованої кераміки ZrO_2 кубічної модифікації. Криві 2 і 3 – верхня і нижня $\Gamma_{\text{п}}$. Зафарбована точка – експеримент; незафарбовані точки – розрахункові дані. $\Gamma_{\text{пн}}$ – експериментальне значення коефіцієнта затухання ПП для зразка $\text{ZrO}_2(\text{Sc}, \text{Ce})$

Якщо поверхню кераміки ZrO_2 вважати гладкою, то залежність коефіцієнта

затухання ПП від частоти $\Gamma_{\text{пп}}(\nu)$ можна записати у вигляді [94]

$$\Gamma_{\text{пп}}(\nu) = \frac{\varepsilon_2(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\nu^2\nu_T^2\gamma_f}{\varepsilon_\infty(\varepsilon_2 + \varepsilon_\infty)\left((\nu_{pf}^+)^2 - \nu^2\right)^2 + \varepsilon_2(\nu_{pf}^+)^2\nu_T^2}, \quad (3.1)$$

де ν_{pf}^+ – гранична частота ПП за $K \rightarrow \infty$; $\varepsilon_2 = 1$ – діелектрична проникність повітря.

На рис. 3.26 наведено теоретичні залежності коефіцієнта затухання ПП $\Gamma_{\text{пп}}(\nu)$ від частоти ПП для сильно легованої кераміки $c\text{-ZrO}_2$ (кубічна модифікація). Розрахунок проведено за формулою (3.1) для кераміки з різною якістю обробки поверхні (шорсткість збільшується від кривої 1 до кривої 3): крива 1 розрахована при $\gamma_f = 45 \text{ см}^{-1}$, крива 2 – $\gamma_f = 60 \text{ см}^{-1}$, крива 3 – $\gamma_f = 80 \text{ см}^{-1}$. Параметри фоновної підсистеми вказано в табл. 3.2 для кубічної фази. За рисунком збільшення шорсткості сильно легованої кераміки ZrO_2 супроводжується збільшенням коефіцієнта затухання ПП.

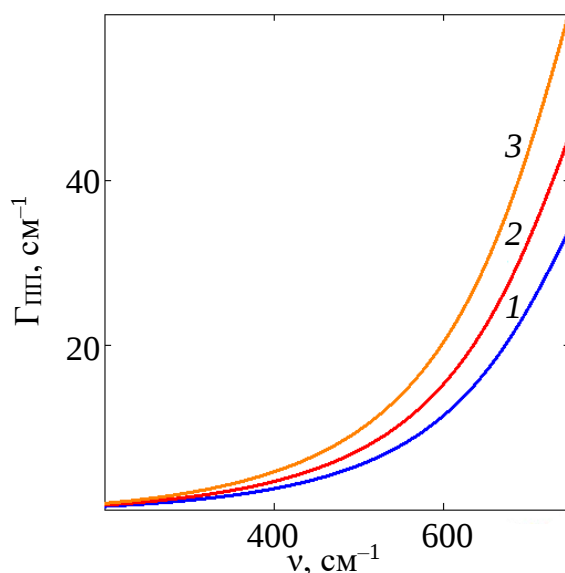


Рис. 3.26. Залежність коефіцієнта затухання ПП від частоти $\Gamma_{\text{пп}}(\nu)$ для сильно легованої кераміки $c\text{-ZrO}_2$: 1 – $\gamma_f = 45 \text{ см}^{-1}$, 2 – $\gamma_f = 60 \text{ см}^{-1}$, 3 – $\gamma_f = 80 \text{ см}^{-1}$

На рис. 3.27 подано теоретичні залежності довжини вільного пробігу від частоти ПП для сильно легованої кераміки $c\text{-ZrO}_2$ (кубічна модифікація). Розрахунок проведено за математичними виразами (2.7) при $\gamma_f = 45 \text{ см}^{-1}$ (крива

1), при $\gamma_f = 60 \text{ см}^{-1}$ (крива 2) і при $\gamma_f = 80 \text{ см}^{-1}$ (крива 3). Як видно з рис. 3.27, довжина вільного пробігу ПП обернено пропорційна коефіцієнту затухання фононної підсистеми сильно легованої кераміки ZrO_2 та частоті ПП і відповідно становить 0,26 мкм (крива 1), 0,2 мкм (крива 2) та 0,15 мкм (крива 3).

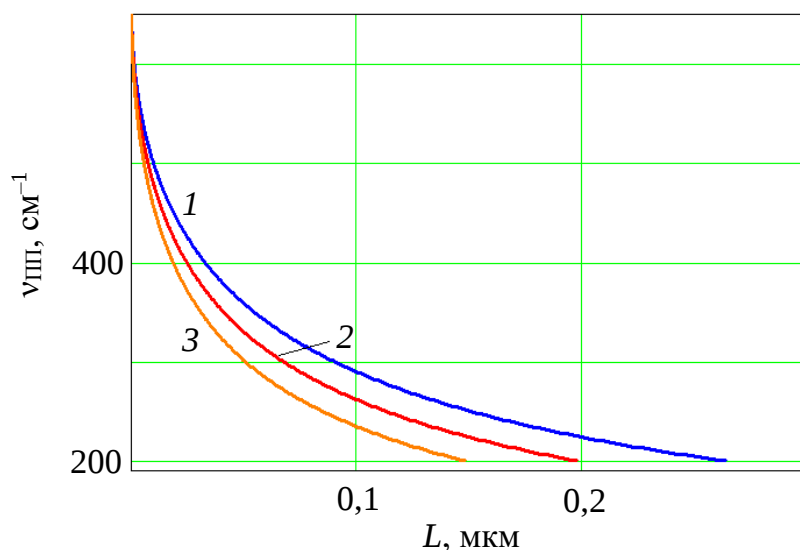


Рис. 3.27. Залежність довжини вільного пробігу від частоти ПП для сильно легованої кераміки $c\text{-ZrO}_2$: 1 – $\gamma_f = 45 \text{ см}^{-1}$; 2 – $\gamma_f = 60 \text{ см}^{-1}$; 3 – $\gamma_f = 80 \text{ см}^{-1}$

Тетрагональна та моноклінна модифікації сильнолегованої кераміки $t\text{-ZrO}_2$

На рис. 3.28 подано розрахункові спектри ППВВ для тетрагональної фази сильнолегованої кераміки $t\text{-ZrO}_2$. Розрахунок виконано за математичними виразами (4.11) [4] при $\varphi = 45^\circ$. Значення фононної підсистеми наведено в табл. 3.2.

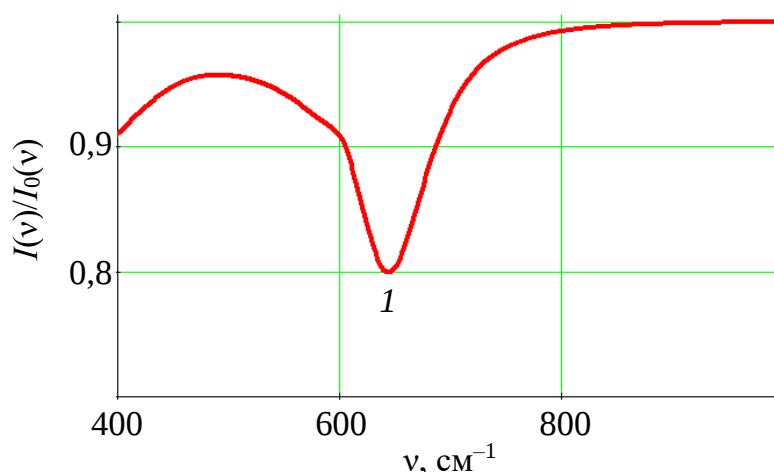


Рис. 3.28. Розрахункові спектри ППВВ для тетрагональної фази кераміки $t\text{-ZrO}_2$ за $\varphi = 45^\circ$

Частота ПП для $t\text{-ZrO}_2$ становить 644 см^{-1} , що узгоджується з визначеними вище проміжками існування ПП.

На рис. 3.29 подано розрахункові спектри ППВВ для моноклінної фази сильно легованої кераміки $m\text{-ZrO}_2$. Розрахунок виконано за математичними виразами для багатоосциляторної моделі подання діелектричної проникності при скануванні за частотою $\nu = 200\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ та кутом падіння ІЧ-випромінювання відповідно: $\varphi = 35^\circ$ (крива 1), 40° (крива 2), 45° (крива 3) та 55° (крива 4). Значення фононної підсистеми вказано в табл. 3.2 для моноклінної фази. Як було показано раніше, на ділянках $m\text{-ZrO}_2$ $408\text{--}423\text{ см}^{-1}$ і $482\text{--}611\text{ см}^{-1}$ для моноклінної фази виконується умова $\text{де } \varepsilon_1(\nu) \leq -1$. Спектр ППВВ містить низку смуг поглинання на вказаних ділянках, де виконується зазначена умова. Проте лише в діапазоні $570\text{--}611\text{ см}^{-1}$ виконується друга умова, яка вказує на необхідність зменшення інтенсивності коефіцієнта поглинання $I(\nu)/I_0(\nu)$ при збільшенні кута падіння. Частота ПП для моноклінної фази сильно легованої кераміки $m\text{-ZrO}_2$ зростає від 594 см^{-1} (для $\varphi = 35^\circ$ (крива 1)) до 603 см^{-1} (для $\varphi = 55^\circ$ (крива 4)).

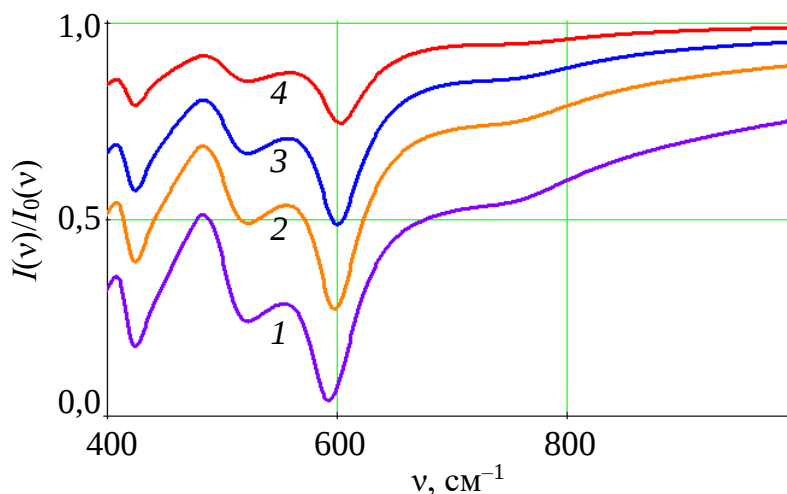


Рис. 3.29. Розрахункові спектри ППВВ для моноклінної фази сильно легованої кераміки $m\text{-ZrO}_2$ при зміні кута падіння світла: 1 – 35° ; 2 – 40° ; 3 – 45° , 4 – 55°

На рис. 3.30 подано експериментальні спектри ППВВ для моноклінної фази кераміки ZrO_2 сильно легованої EuO . Експеримент проведено за допомогою спектрофотометра Shimadzu IRTracer-100 з приставкою ППВВ QATR-10, яка дозволяє проводити дослідження в області «залишкових променів» ZrO_2 при скануванні за частотою та фіксованого кута падіння ІЧ випромінювання $\varphi = 45^\circ$.

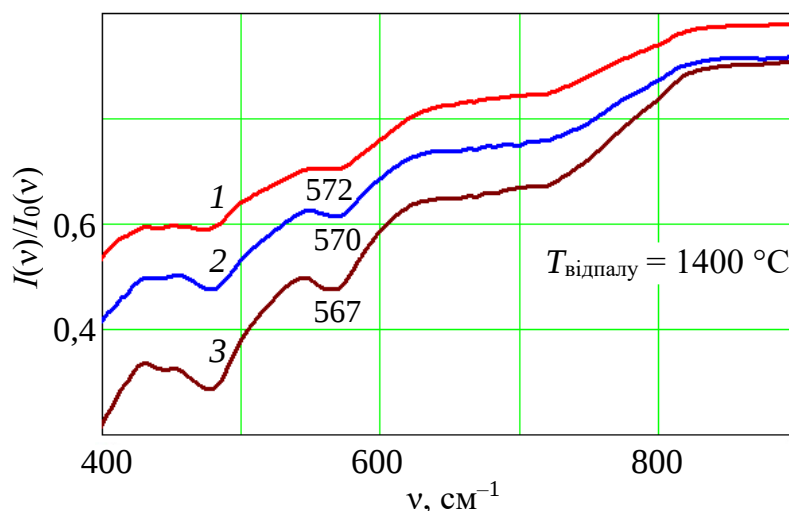


Рис. 3.30. Експериментальні спектри ППВВ для моноклінної фази сильно легованої кераміки ZrO_2 . Крива 1 – 11 % EuO – 89 % ZrO_2 ; крива 2 – 8 % EuO – 92 % ZrO_2 ; крива 3 – 5 % EuO – 95 % ZrO_2

Як видно з рис. 3.30, в проміжку $430\text{--}652\text{ см}^{-1}$ в сильно легованій кераміці моноклінної фази збуджуються ПП. При збільшенні вмісту EuO частота мінімуму в околі 570 см^{-1} зміщується в діапазон більших частот. Для кераміки ZrO_2 , легованої 11 % EuO (крива 1), частота ПП $\nu_{\text{пп}} = 572\text{ см}^{-1}$. Для кераміки ZrO_2 , легованої 8 % EuO (крива 2), частота ПП $\nu_{\text{пп}} = 570\text{ см}^{-1}$ і для ZrO_2 , легованої 5 % EuO , частота ПП $\nu_{\text{пп}} = 567\text{ см}^{-1}$ (крива 3). Таким чином, отримані результати дозволяють неруйнівним методом ППВВ визначати ступінь легування кераміки ZrO_2 .

На рис. 3.31 подано експериментальні спектри ППВВ для моноклінної фази кераміки $t\text{-ZrO}_2$. Зразки ZrO_2 було спресовано за тисків $75\text{--}250\text{ МПа/см}^2$ (відповідно криві 1–3). Усі зразки відпалювалися одночасно у муфельній печі.

Температура відпалу становила $T = 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Проведені експериментальні дослідження методом ППВВ не виявили відмінностей у спектрах ППВВ. Частота ПП для усіх трьох спектрів залишилась незмінною – 571 см^{-1} , проте при збільшенні тисків спостерігається збільшення інтенсивності спектрів ППВВ, що можна пояснити зменшенням поруватості кераміки.

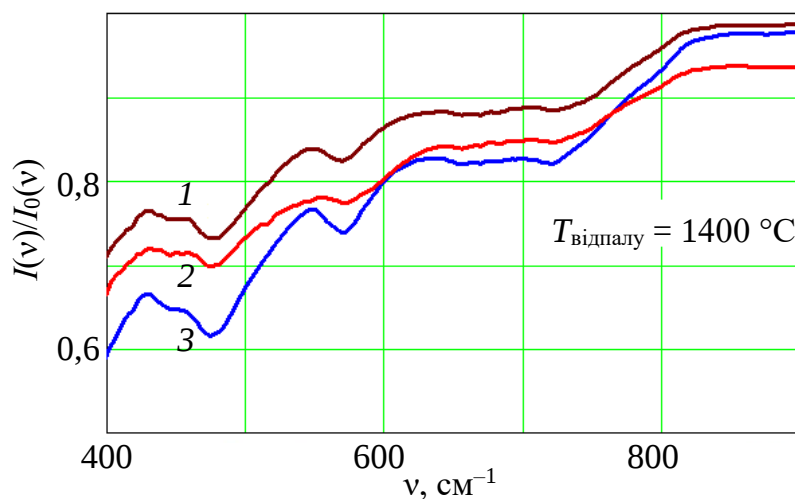


Рис. 3.31. Експериментальні спектри ППВВ для моноклінної фази кераміки $t\text{-ZrO}_2$, спресовані за різних тисків: крива 1 – $P = 75\text{ МПа/см}^2$; крива 2 – $P = 150\text{ МПа/см}^2$; крива 3 – 250 МПа/см^2

РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ МАГНІТООПТИЧНИХ ЕФЕКТІВ У КЕРАМІЦІ ZnO

4.1. Вступ

Магнітооптичний ефект привертає широкий інтерес, оскільки він надає безконтактний, потенційно безенергетичний, високочутливий і просторово-часовий спосіб визначення характеристик магнітного матеріалу та маніпуляції світлом. Інтенсивні дослідження демонструють свій потенціал у різноманітних застосуваннях, таких як оптичний зв'язок, зберігання даних, фазовий модулятор, оптичний ізолятор і датчик магнітного поля [151–157].

Питання дослідження зміни оптичних властивостей речовини залежно від її намагніченості або від сили прикладеного до неї магнітного поля у науковій літературі висвітлені достатньо добре і характеризують собою науковий напрямок, який активно розвивається і має назву – магнітооптика речовини [151, 152]. Так, у роботі [151] показано, що при розміщенні напівпровідника у магнітному полі виникає низка нових ефектів, зокрема, ефект Зеємана, діамагнітне зміщення та переходи між рівнями Ландау тощо, детальніший аналіз яких розглянуто в роботі [152]. Авторами [153] досліджено спектральні залежності в кубічному магнітному напівпровіднику, квадратичний по магнітному полю ефект Коттона–Мутона (ефект Фогта), лінійні по магнітному полю невзаємні двозаломлення та ефект Фарадея. Показано, що ефект Фогта є анізотропним для кубічних магнітних напівпровідників. Розповсюдження хвиль в одновісних напівпровідниках за умови, що магнітне поле не паралельне осі кристала, описано в [154]. Зокрема, вказано, що явище зміщення циклотронного та плазмового резонансів пов'язане з їх перетворенням у комбіновані циклотронно-плазмові резонанси. Ефект Фарадея в кубічних та гексагональних кристалах без детального аналізу формул для фарадеївського обертання розглянуто в роботі [155].

Проте, як свідчать численні дослідження [156–163], магнітне поле впливає

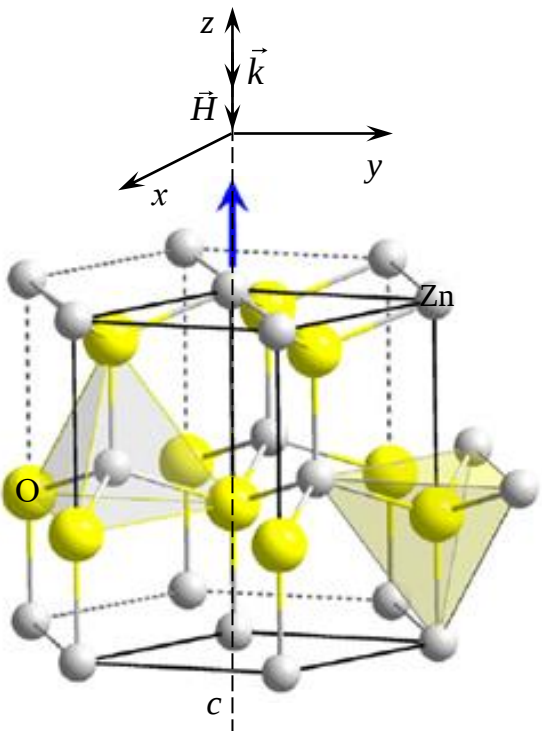
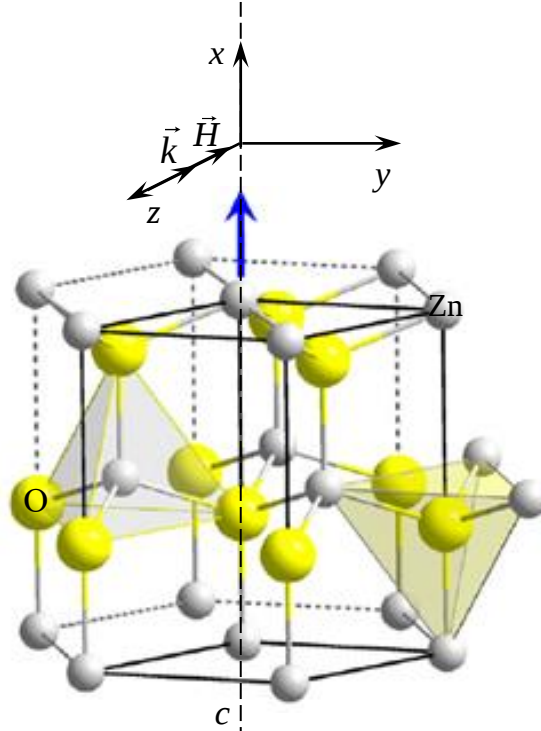
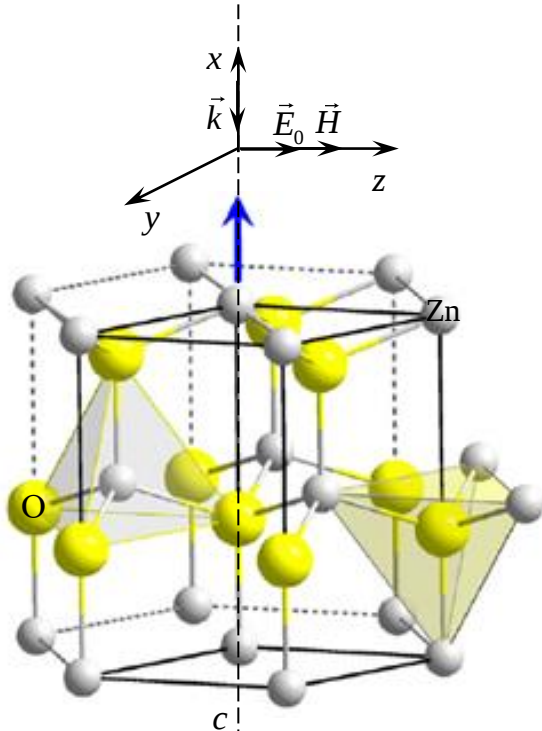
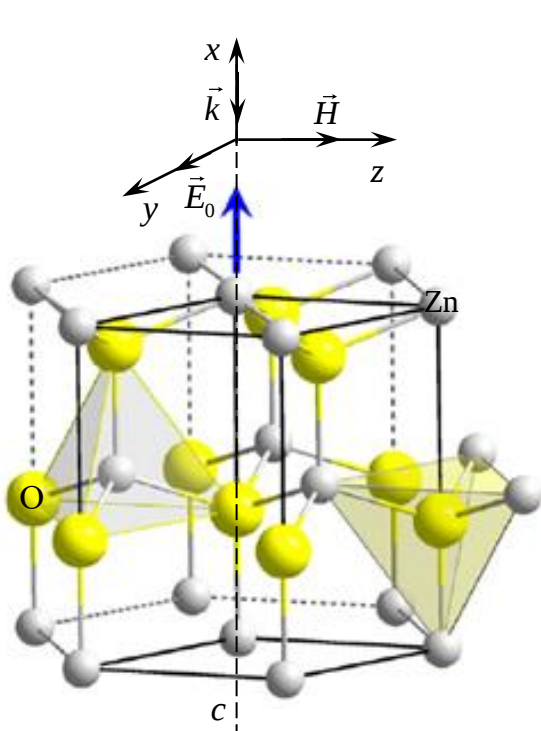
на характеристики не тільки магнітних напівпровідників, але й зумовлює появу різних магнітних ефектів у немагнітних твердих тілах. Перші спроби виявити вплив магнітного поля на структуру та фізико-механічні характеристики діамагнітних кристалів здійснено в роботах [156, 157]. Пізніше було виявлено низку магнітних ефектів у люмінесцентних [159, 160] та радіоспектроскопічних [161–163] дослідженнях різних діамагнітних кристалів. Наразі отримано велику кількість експериментальних фактів, які свідчать про помітний вплив магнітних полів на різні характеристики немагнітних кристалів [164, 165].

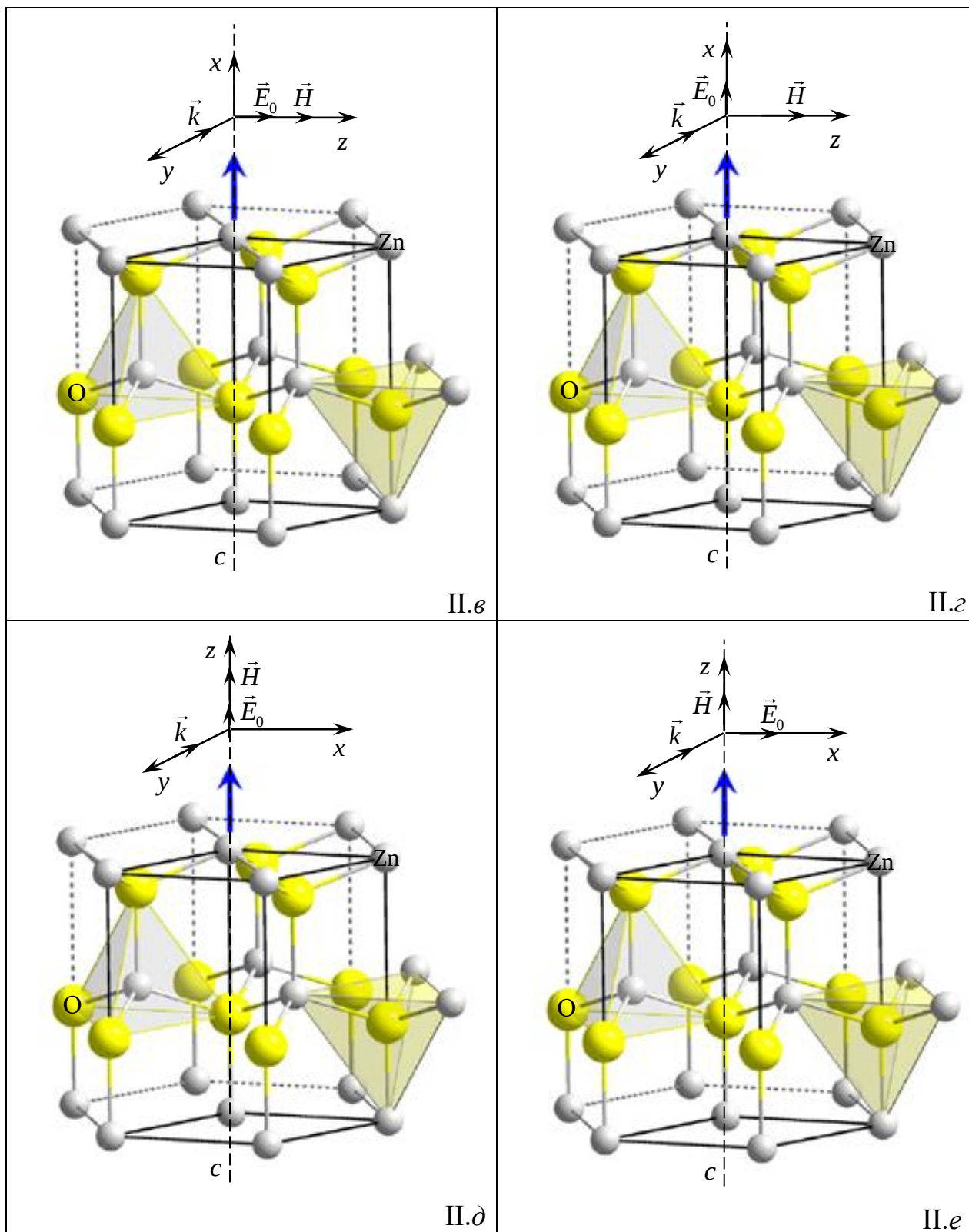
Авторами [166] досліджено зміни у спектрах відбивання кристалічних діелектриків Al_2O_3 , LiF , MgO , викликані впливом магнітного поля. Виявлено, що магнітне поле призводить до помітної зміни величини відбивання в околі довжин хвиль, які відповідають збудженню оптичних фононних мод в досліджуваних кристалах. На спектрах магнітовідбивання спостерігалися різкі піки в діапазонах, в яких досліджуваний матеріал характеризується мінімальною відбивальною здатністю.

Магнітооптичні властивості кераміки на основі оксиду цинку також становлять особливий інтерес, оскільки вони дозволяють поєднати високу оптичну прозорість ZnO разом із магнетизмом. Магнітооптичні явища (магнітний круговий дихроїзм [167, 168], ефект М.О.Фарадея [169] та ефект М.О. Керра [170, 171]) цікаві як з фундаментальної точки зору, так і для застосування в різноманітних пристроях (системи зберігання інформації, датчики магнітного поля, оптичні ізолятори тощо).

За допомогою магнітного поля вивчалися причини виникнення зеленої люмінесценції в ZnO [172]. Авторами [173] були проведені експерименти з фарадеївського обертання на матеріалах ZnO , які мають одновісну симетрію. Аналогічні експерименти для двох політипів SiC описано в роботі [174]. Група фізиків у Лос-Алалосі дослідила ефект Фарадея в CdS , ZnO та інших кристалах, розміщуючи їх у магнітні поля до 180 Тл [175]. Цікавими є дослідження спектрів відбивання ZnO в магнітних полях до 50 кЕ при 1,6 К [176], які уточнили дані про $E_{\text{св}}$ та E_{g} кристала ZnO і дозволили визначити ефективні маси дірок та діркових поляронів.

Таблиця 4.1. Взаємне розташування векторів $\vec{H}$, $\vec{E}_0$, $\vec{k}$, c у кераміці ZnO із кубічною та гексагональною фазою ($\vec{E}_0$ та $\vec{H}$ – електричний та магнітний вектори електромагнітної хвилі)

Конфігурація Фарадея	
 I.a	 I.б
Конфігурація Фогта	
 II.a	 II.б



Відомості про дослідження магнітооптичних явищ у кераміці ZnO методами спектроскопії зовнішнього ІЧ-відбивання на початок виконання роботи у літературі були відсутні.

У даній частині роботи проведено дослідження із з'ясування впливу магнітного поля на спектри ІЧ-відбивання та ППВВ кераміки ZnO.

Як приклад, розглянемо кераміку ZnO з різним ступенем легування Mn. У попередньому звіті [141] нами показано, що при дослідженні керамічних зразків методом ІЧ-спектроскопії можуть виникати додаткові проблеми, оскільки порівняно з монокристалами і текстурованими плівками кераміка має суттєві відмінності. По-перше, це наявність кристалітів з різною орієнтацією оптичної осі щодо напрямку падіння світла та, по-друге, певна шорсткість поверхні, що може ускладнити отримання інформації про електричні параметри кристалітів.

Як показано в роботах [36, 94, 141], порівняння спектрів ІЧ-відбивання монокристалів та кераміки ZnO дозволяє стверджувати, що вони дуже близькі між собою. Отже, параметри, подані в табл. 6, та вказані математичні вирази (3) і (4) [141] з належною точністю моделюють, як монокристали, так і кераміку ZnO.

У монографії [4] наведено математичні вирази для моделювання спектрів ІЧ-відбивання монокристалів ZnO, де авторами розглянуто усі можливі випадки розміщення оптичної осі кристала c по відношенню до поверхні ZnO xy та напрямку дії однорідного магнітного поля $\vec{H}$. Раніше було показано можливість використання математичних виразів для розрахунку спектрів ІЧ-відбивання монокристалів ZnO для моделювання кераміки ZnO [36, 96, 141]. Враховуючи, що кераміка ZnO містить гексагональну фазу з переважаючою орієнтацією $E \perp c$, розглянемо конфігурації Фарадея та Фогта, які відповідають вказаній кераміці (див. табл. 4.1).

4.2. Методика експериментального дослідження

Досліджувався вплив магнітного поля на оптичні характеристики кераміки з різною концентрацією вільних носіїв заряду (зразки нелеговані та леговані манганом). Леговані зразки виготовлялися з суміші порошків ZnO (чистоти 99,9 %) з водним розчином $MnSO_4$. Суміш висушувалася за кімнатної температури та пресувалася при тиску $P = 50 \text{ МПа/см}^2$. Одержані прямокутні зразки відпалювалися на повітрі протягом 3 годин за температури $1100 \text{ }^\circ\text{C}$. Нелеговані зразки виготовлялися, як і раніше, із суміші порошків ZnO з водою

або при пресуванні сухих порошків. Досліджувався також вплив магнітного поля на спектри ІЧ-відбивання монокристалів ZnO і MgO.

На рис. 4.1 подано схему експериментальної установки. Зразок розміщувався між полюсами магніту на спеціальному тримачі.

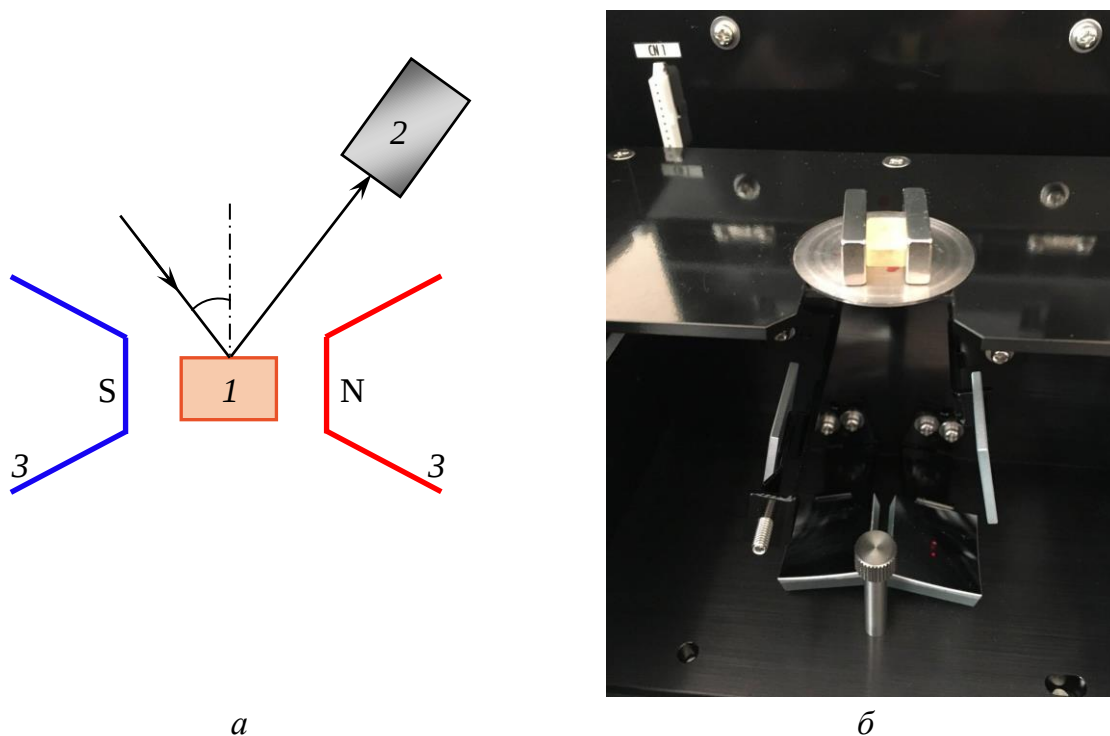


Рис. 4.1. *а* – Схема експериментальної установки: 1 – зразок; 2 – ІЧ-фотоприймач спектрометра Shimadzu IRTracer-100; 3 – полюси електромагніту; *б* – модифікована приставка SRM-8000A для вимірювання спектрів ІЧ-відбивання у магнітному полі

Всі вимірювання проводилися за кімнатної температури за максимально доступного в даному експерименті магнітного поля – 10 кЕ, отриманого за допомогою двох однакових постійних магнітів. Представлені нижче спектральні залежності коефіцієнта відбивання, пропускання та МРЕ отримано шляхом усереднення на спектрофотометрі максимальної кількості сканувань (240 сканів) виконаних у кожній точці спектра. Як тест проводилися вимірювання спектрів ІЧ-відбивання для монокристала 6H-SiC. Зразки фіксувалися на алюмінієвому столику з метою запобігання їх зсуву при ввімкненні магнітного поля.

4.3. Магнітооптичні ефекти Фарадея та Фогта

У даному параграфі наведено розрахунок спектрів ІЧ-відбивання при різних значеннях величини магнітного поля для випадку конфігурацій Фарадея і Фогта і проведено співставлення з експериментом для $H = 0$, що дозволило визначити параметри кераміки, які потім були використані для розрахунків за наявності магнітного поля. При розрахунках враховано вплив магнітного поля на рух вільних носіїв заряду (циклотронний ефект) та обертання площини поляризації світла.

Конфігурація Фарадея – магнітне поле та напрям поширення світлової хвилі $\vec{k}$ направлено вздовж нормалі до поверхні кристала і оптична вісь кристала паралельна магнітному полю ($\theta = 0$) (табл. 4.1, I.a), показник заломлення $n_{\pm}$ визначається співвідношеннями (1.29) [4].

У другому випадку оптична вісь перпендикулярна до магнітного поля (табл. 4.1 – випадок – I.б), а кут між віссю кристала та хвильовим вектором $\theta = \pi / 2$. Коефіцієнт відбивання $R(\nu)$ визначається із виразу (1.1), де $n_{\pm}$ – показник заломлення еліптично поляризованих хвиль, який за даних умов задано співвідношенням (1.30) [4].

На рис. 4.2 та 4.3 подано спектри ІЧ-відбивання кераміки ZnO за орієнтації, поданої в табл. 4.1 (випадок – I.б), за відсутності та наявності дії однорідного магнітного поля для кераміки з різною величиною провідності.

Криві 1 на рис. 4.2 і 4.3 відповідають розрахованим спектрам відбивання $R(\nu)$ за відсутності дії магнітного поля на кераміку ZnO, а криві 5 (точки) – експериментальним спектрам для зразків з різною концентрацією електронів (нелегований зразок і легований манганом ZnO:Mn). Найкраще узгодження теоретичної кривої з експериментальною зареєстровано за $\nu_p = 110 \text{ см}^{-1}$, $\gamma_p = 600 \text{ см}^{-1}$ і $\gamma_f = 9 \text{ см}^{-1}$ при $\delta = 0,0025$ ($n_0 = 1,38 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) (рис. 4.2) та $\nu_p = 200 \text{ см}^{-1}$, $\gamma_p = 700 \text{ см}^{-1}$ і $\gamma_f = 29 \text{ см}^{-1}$ при $\delta = 0,0035$ ($n_0 = 4,6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) (рис. 4.3) для нелегованого та легovanого зразків відповідно. Криві 2–4 (рис. 4.2) відповідають залежностям $R(\nu)$ за наявності однорідного магнітного поля 30° (крива 2), 65° (крива 3) та 100° (крива 4) кЕ.

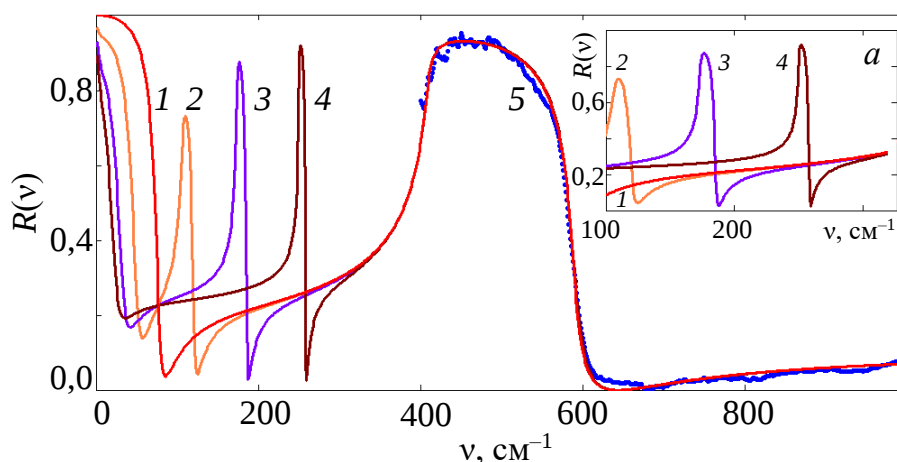


Рис. 4.2. Спектри ІЧ-відбивання $R(\nu)$ нелегованої кераміки ZnO в однорідному магнітному полі: 1 – $H = 0$; 2 – $H = 30$ кЕ; 3 – $H = 65$ кЕ; 4 – $H = 100$ кЕ; 5 – експеримент ($n_0 = 1,38 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$). На вставці: а – залежність $R(\nu)$ в діапазоні частот від 100 см^{-1} до 350 см^{-1}

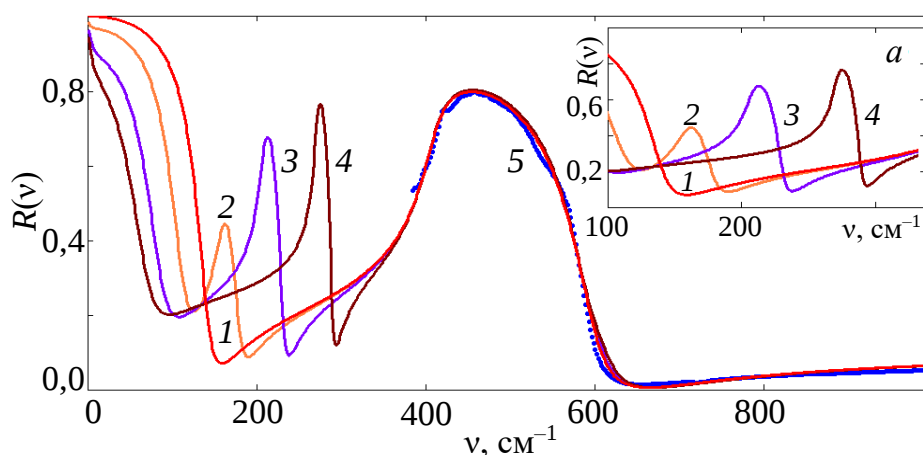


Рис. 4.3. Спектри відбивання $R(\nu)$ легованої кераміки ZnO в однорідному магнітному полі: 1 – $H = 0$ Е; 2 – $H = 30$ кЕ; 3 – $H = 65$ кЕ; 4 – $H = 100$ кЕ; 5 – експеримент ($n_0 = 4,6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$). На вставці: а – залежність $R(\nu)$ у діапазоні частот від 100 до 350 см^{-1}

З рис. 4.2 і 4.3 видно, що для кераміки ZnO відповідно з концентрацією $n_0 = 1,38 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ та $n_0 = 4,6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ вплив сильного магнітного поля (30÷100 кЕ) на спектр відбивання помітний тільки в окремих ділянках частот $0 \div 320 \text{ см}^{-1}$ (нелегована кераміка ZnO – рис. 4.2) та $0 \div 350 \text{ см}^{-1}$ (легована кераміка ZnO – рис. 4.3), які розміщені лівіше області залишкових променів.

Частоти максимумів для нелегованої та легованої кераміки оксиду цинку

змінюються в діапазоні $110\text{--}252\text{ см}^{-1}$ (криві 2–4 на рис. 4.2) і $164\text{--}277\text{ см}^{-1}$ (криві 2–4 на рис. 4.3) відповідно за наявності дії на кераміку однорідного магнітного поля у межах $30\div 100\text{ кЕ}$. Як випливає з рис. 4.2, 4.3, збільшення величини однорідного магнітного поля у межах $0\div 100\text{ кЕ}$ супроводжується збільшенням частоти максимуму та зменшенням частоти низькочастотного мінімуму.

Частоти мінімумів для нелегованої кераміки ZnO в однорідному магнітному полі (рис. 4.2): 58 см^{-1} та 122 см^{-1} (крива 2), 43 см^{-1} та 181 см^{-1} (крива 3), 36 см^{-1} та 248 см^{-1} (крива 4). При збільшенні концентрації вільних носіїв зарядів в ZnO до $n_0 = 4,6 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-3}$ за дії однорідного магнітного поля частоти мінімумів зміщуються у високочастотну область (див. рис. 4.3): 125 см^{-1} та 188 см^{-1} (крива 2), 109 см^{-1} та 234 см^{-1} (крива 3), 98 см^{-1} та 285 см^{-1} (крива 4).

Конфігурація Фогта – електромагнітні хвилі поширюються в кераміці ZnO уперек сильного однорідного магнітного поля $\vec{H}$, яке довільно напрямлене відносно осі кристала і описуються дисперсійним рівнянням [177–179]:

$$(\varepsilon_{xx} \cos^2 \varphi + \varepsilon_{yy} \sin^2 \varphi) n^4 - (\bar{\varepsilon}_{yy} \cos^2 \varphi + \bar{\varepsilon}_{xx} \sin^2 \varphi + \bar{\varepsilon}_{zz}) n^2 + |\varepsilon_{ij}| = 0, \quad (4.1)$$

де φ – кут між хвильовим вектором $\vec{k}$ та віссю x координатної системи.

Розглянемо окремо випадки конфігурації Фогта.

II.a, II.б. Вісь кристала перпендикулярна відбиваючій поверхні.

II.a. Якщо в падаючій хвилі вектор електричного поля $\vec{E}_0 \parallel \vec{H}$ (табл. 4.1, II.a), то для коефіцієнта відбивання згідно з джерелами [4, 179] отримаємо

$$R = \left| \frac{1 - \sqrt{\varepsilon_{\perp}^{\infty} (1 - v_{p\perp}^2 / v^2)}}{1 + \sqrt{\varepsilon_{\perp}^{\infty} (1 - v_{p\perp}^2 / v^2)}} \right|^2, \quad (4.2)$$

тобто R не залежить від величини магнітного поля.

II.б. Якщо в хвилі, що падає на поверхню кераміки ZnO, вектор електричного поля $\vec{E}_0 \perp \vec{H}$ (табл. 4.1, II.б), то коефіцієнт відбивання

$$R = \left| \frac{1 - n}{1 + n} \right|^2, \quad (4.3)$$

де n – показник заломлення незвичайної хвилі:

$$n = \sqrt{\frac{\varepsilon_{\perp}^{\infty} (v^2 - \tilde{v}_{+}^2)(v^2 - \tilde{v}_{-}^2)}{v^2 (v^2 - \Omega^2 - v_{p\parallel}^2)}}; \quad (4.4)$$

$\tilde{v}_{\pm}^2$ визначаються за формулами:

$$\tilde{v}_{\pm}^2 = \frac{1}{2} (v_{p\parallel}^2 + v_{p\perp}^2 + \Omega^2) \pm \frac{1}{2} \left[\Omega^4 + 2\Omega^2 (v_{p\parallel}^2 + v_{p\perp}^2) + (v_{p\parallel}^2 - v_{p\perp}^2)^2 \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (4.5)$$

П.в, П.г. Вісь кристала паралельна відбиваючій поверхні та перпендикулярна магнітному полю $\vec{H}$.

П.в. Якщо при цьому $\vec{E}_0 \parallel \vec{H}$ (табл. 4.1, П.в), то залишається в силі рівність (4.2).

П.г. Якщо ж вектор $\vec{E}_0$ поляризований уздовж осі кристала (табл. 4.1, П.г), то коефіцієнт відбивання визначається за формулою (4.3), де

$$n = \sqrt{\frac{\varepsilon_{\parallel}^{\infty} (v^2 - \tilde{v}_{-}^2)(v^2 - \tilde{v}_{+}^2)}{v^2 (v^2 - \Omega^2 - v_{p\perp}^2)}}. \quad (4.6)$$

П.д, П.е. Вісь кристала паралельна магнітному полю $\vec{H}$.

П.д. Якщо $\vec{E}_0 \parallel \vec{H}$ (табл. 4.1, П.д), то коефіцієнт відбивання можна визначити з виразу [4, 179]

$$R = \left| \frac{1 - \sqrt{\varepsilon_{\parallel}^{\infty} (1 - v_{p\parallel}^2 / \omega^2)}}{1 + \sqrt{\varepsilon_{\parallel}^{\infty} (1 - v_{p\parallel}^2 / \omega^2)}} \right|^2. \quad (4.7)$$

П.е. Якщо $\vec{E}_0 \perp \vec{H}$ (табл. 4.1, П.е), то коефіцієнт відбивання визначається за формулою (4.3), де

$$n^2 = \varepsilon_{\perp}^{\infty} \frac{(v^2 - v_{+}^2)(v^2 - v_{-}^2)}{v^2 (v^2 - v_r^2)}, \quad (4.8)$$

$$v_{\pm}^2 = v_{p\perp}^2 + \frac{\Omega^2}{2} \left(1 \pm \sqrt{1 + 4 \frac{v_{p\perp}^2}{\Omega^2}} \right), \quad (4.9)$$

$$v_r^2 = \Omega^2 + v_{p\perp}^2. \quad (4.10)$$

З рис. 4.2 видно, що під дією однорідного магнітного поля збільшується кількість мінімумів та максимумів коефіцієнта відбивання і відбувається їх зміщення у високочастотну ділянку зі зростанням величини магнітного поля. Проведені математичні розрахунки показали, що у випадках I.б, II.б, II.г, II.е (табл. 4.1) кількість мінімумів та максимумів не відрізняється від випадку I.а. У табл. 4.2 наведено значення частот мінімумів та максимумів спектрів відбивання залежно від величини та напрямку магнітного поля відносно оптичної осі та досліджуваної поверхні кераміки оксиду цинку. Ці дані узгоджуються з експериментальними.

Таблиця 4.2. Частоти мінімумів та максимумів спектрів відбивання кераміки ZnO з низькою концентрацією вільних носіїв ($n_0 = 1,38 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) у магнітному полі

H, кЕ	$v_{\min}, \text{см}^{-1}$					$v_{\max}, \text{см}^{-1}$				
	I.а	I.б	II.б	II.г	II.е	I.а	I.б	II.б	II.г	II.е
10^{-3}	83	85	83	80	90	—	—	—	—	—
30	117	122	118	121	118	72	79	106	105	99
65	167	181	177	186	172	140	156	170	170	156
100	232	248	245	248	232	218	245	239	239	225

Дослідженнями, описаними в роботі [4, 177, 179], показано, що у разі поширення неполяризованого світла вздовж магнітного поля електричний вектор хвилі завжди перпендикулярний полю і може бути розкладений на дві рівні циркулярно поляризовані складові з протилежними напрямками обертання. За умови поширення в напрямку, перпендикулярному до напрямку дії

магнітного поля, неполяризоване світло може бути розкладене на дві лінійно поляризовані складові паралельно і перпендикулярно полю. Остання складова зумовлює розщеплення мінімуму у спектрах відбивання.

Як видно з рис. 4.3, в діапазонах частот $370\text{--}640\text{ см}^{-1}$ та $840\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ вплив однорідного магнітного поля на зразок відсутній. У діапазоні від 250 см^{-1} до 380 см^{-1} спостерігається максимальна зміна коефіцієнта зовнішнього відбивання легованого монокристала, зумовлена дією однорідного магнітного поля на зразок ZnO (рис. 4.3, вставка *a*). На відміну від попереднього випадку, в околі 300 см^{-1} в ІЧ-спектрах зовнішнього відбивання зареєстровано прояв нових максимумів та мінімумів за збільшення величини магнітного поля. Однак, згідно з математичним експериментом, їх амплітуда та зміщення у височастотний ІЧ-діапазон за умови зростання магнітного поля – незначні, оскільки домішки в кераміці ZnO призводять до розширення рівнів Ландау. За даних умов для задовільного поділу рівнів необхідні сильні магнітні поля.

На рис. 4.4 показано теоретичний спектр зовнішнього ІЧ-відбивання для низькоомної кераміки ZnO ($n_0 = 5 \cdot 10^{18}\text{ см}^{-3}$) у випадку II.e.

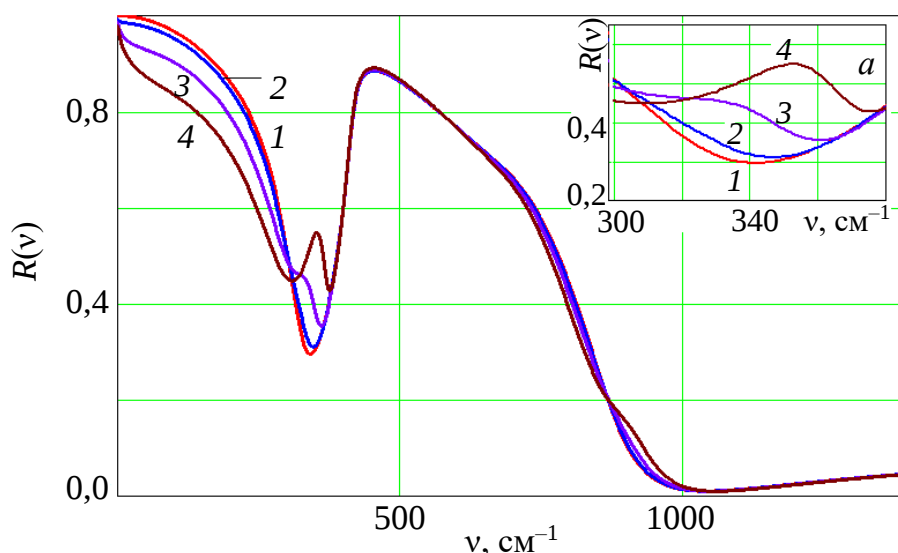


Рис. 4.4. Спектри ІЧ-відбивання низькоомної кераміки ZnO в однорідному магнітному полі: 1 – $H = 0\text{ Е}$; 2 – $H = 30\text{ кЕ}$; 3 – $H = 65\text{ кЕ}$; 4 – $H = 100\text{ кЕ}$. Вставка *a* – залежність $R(\nu)$ в діапазоні частот від 300 до 380 см^{-1} . Випадок II.e

Математичний експеримент показав, що спектри ІЧ-відбивання за інших

орієнтацій, наведених у табл. 4.1, відрізняються лише діапазонами частот, де реєструється вплив однорідного магнітного поля на коефіцієнт відбивання кераміки ZnO за наявності кубічної та гексагональної фаз. Так, у випадку I.a (табл. 4.1) вплив магнітного поля на кераміку ZnO спостерігається за спектрами ІЧ-відбивання в діапазоні частот 0–380 см^{-1} , у випадку I.б – 0–350 см^{-1} , для II.б – 0–380 см^{-1} , для II.г – 0–350 см^{-1} , II.е – 0–360 см^{-1} та значно менший на ділянках 710–890 см^{-1} (випадок – I.a), 730–900 см^{-1} (випадок – I.б), 630–910 см^{-1} (випадок – II.б), 620–940 см^{-1} (випадок – II.г), 640–840 см^{-1} (випадок – II.е). Це вказує, що на спектри ІЧ-відбивання мають вплив кубічної та гексагональної фази. Як показано вище за спектрами зовнішнього ІЧ-відбивання вперше виявлено прояв анізотропії, спричиненої магнітним полем.

На рис. 4.5 показано теоретичний спектр зовнішнього ІЧ-відбивання для кераміки ZnO з концентрацією $n_0 = 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (випадок II.е). Математичний експеримент для $R(\nu)$ виконано за таких значень: $\nu_p = 100 \text{ см}^{-1}$, $\gamma_p = 100 \text{ см}^{-1}$ та $H = 1\text{--}100 \text{ кЕ}$ при коефіцієнті затухання оптичного фонона $\gamma_f = 20 \text{ см}^{-1}$. Частоти мінімумів відповідно для кривих 1–4 становлять 102 см^{-1} (крива 1), 125 см^{-1} (крива 2), 178 см^{-1} (крива 3), 245 см^{-1} (крива 4) за максимумів у низькочастотній ділянці спектра: 105 см^{-1} (крива 2), 166 см^{-1} (крива 3) і 238 см^{-1} (крива 4).

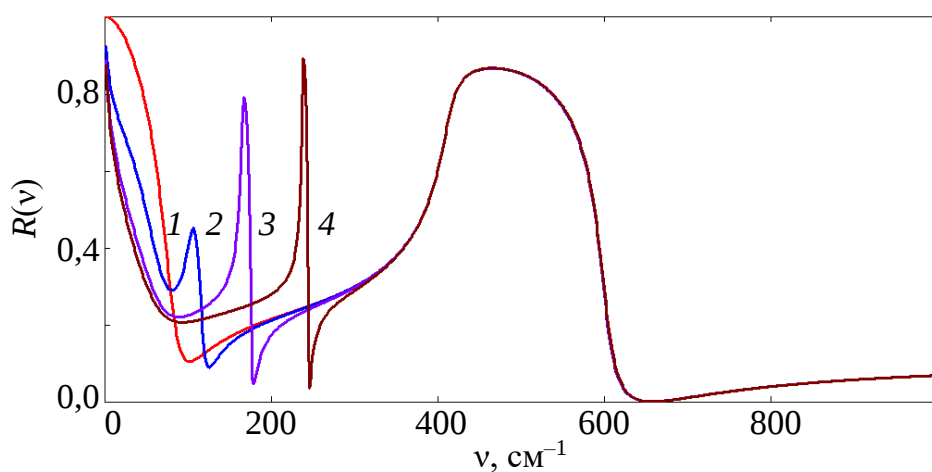


Рис. 4.5. Спектри ІЧ-відбивання нелегованої кераміки ZnO в однорідному магнітному полі ($\nu_p = 100 \text{ см}^{-1}$, $\gamma_p = 100 \text{ см}^{-1}$ і $\gamma_f = 20 \text{ см}^{-1}$): 1 – $H = 0 \text{ Е}$; 2 – $H = 30 \text{ кЕ}$; 3 – $H = 65 \text{ кЕ}$; 4 – $H = 100 \text{ кЕ}$

На рис. 4.6 подано залежність частоти мінімуму в спектрах ІЧ-відбивання від величини магнітного поля для нелегованої кераміки ZnO (рис. 4.2, табл. 4.2). Як видно з рисунка, залежність $\nu_{\min}(H)$ має лінійний характер (рис. 4.6), що є характерним для «віялової діаграми» (залежності частот максимумів магнітопоглинання від магнітного поля) [4, 179]. Математичний експеримент показав, що аналогічною буде залежність частот максимумів (див. рис. 4.2) від однорідного магнітного поля. За кутом нахилу цих прямих можна визначити електрофізичні параметри кераміки ZnO, зокрема, ефективну масу [4, 177–180].

Таким чином, аналіз експериментальних та змодельованих спектрів зовнішнього ІЧ-відбивання дозволив з'ясувати вплив концентрації вільних носіїв заряду на спектр відбивання кераміки ZnO в однорідному магнітному полі.

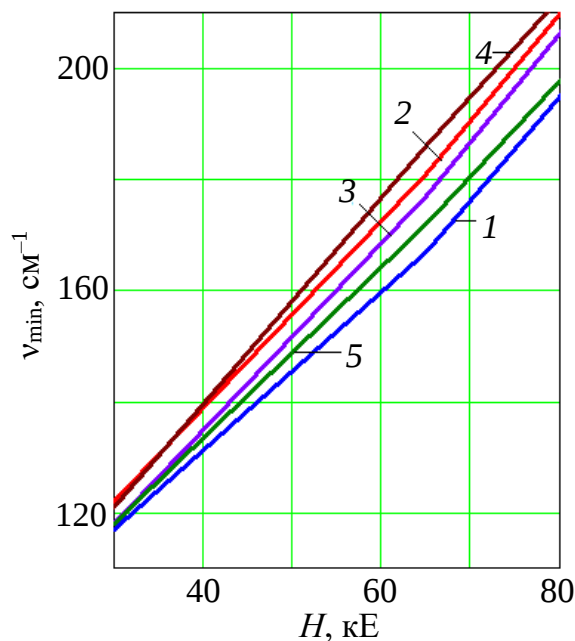


Рис. 4.6. «Віялова діаграма» нелегованої кераміки ZnO. Криві 1–5 відповідають орієнтаціям (табл. 4.1): I.a (крива 1); I.б (крива 2); II.б (крива 3); II.г (крива 4); II.е (крива 5)

4.4. Магніторелекційний ефект у кераміці ZnO

Теоретичні дослідження кераміки ZnO в однорідному магнітному полі методами ІЧ-спектроскопії

На відміну від попереднього розділу, де розглядалися спектри ІЧ-

відбивання в магнітному полі, в цьому розділі ми розглянемо магнітореклекційний ефект (MRE), який відтворює кількісну зміну спектрів ІЧ-відбивання після прикладання магнітного поля. Вказаний ефект має таке аналітичне представлення:

$$\Delta R / R_0 = (R_0 - R_H) / R_0, \quad (4.11)$$

де R_H , R_0 – коефіцієнти відбивання світла кристалом за наявності й відсутності однорідного магнітного поля відповідно. Це дозволяє візуалізувати також і слабо виражені особливості впливу магнітного поля.

Уперше явище MRE для монокристалів ZnO та 6H-SiC із гексагональною та кубічною складовими теоретично було вивчено і експериментально підтверджено в роботах [4, 177, 181].

На рисунку 4.7 подано спектр магнітовідбивання $\Delta R/R$ від поверхні нелегованої кераміки ZnO в p -поляризованому випромінюванні за умови дії однорідного магнітного поля різної величини: 30 кЕ (крива 1), 65 кЕ (крива 2) та 100 кЕ (крива 3). Розрахунок проведено за допомогою співвідношень (4.11) для орієнтації Π_e (табл. 4.1). Магнітне поле орієнтовано перпендикулярно напрямку розповсюдження ІЧ-випромінювання і паралельно поверхні кераміки ZnO.

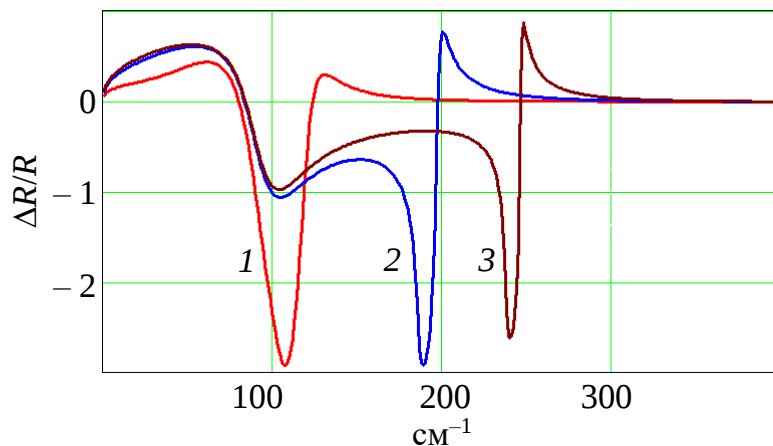


Рис. 4.7. Спектр магнітовідбивання нелегованої кераміки ZnO із концентрацією електронів 10^{17} см^{-3} в однорідному магнітному полі 30 кЕ (крива 1), 65 кЕ (крива 2) та 100 кЕ (крива 3) (конфігурація Фогта, орієнтація Π_e)

Як видно з рисунка, при дії магнітного поля у спектрах $\Delta R/R$ в ІЧ-діапазоні спектра проявляються додаткові мінімуми, частоти яких дорівнюють 108 см^{-1} (крива 1), 189 см^{-1} (крива 2), 240 см^{-1} (крива 3). Ці частоти відповідають частотам додаткових максимумів у спектрах ІЧ-відбивання нелегованої кераміки ZnO (рис. 4.2) за наявності дії на кристал магнітних полів 30 кЕ, 65 кЕ та 100 кЕ відповідно.

Як видно з рисунка, значення $\Delta R/R \approx 2,92\%$ (крива 1), $2,91\%$ (крива 2) та $2,62\%$ (крива 3) для нелегованої кераміки ZnO за даного магнітного поля.

На рис. 4.8 наведено спектри магнітовідбивання $\Delta R/R$ для низькоомної кераміки ZnO ($n_0 = 5,0 \cdot 10^{18}\text{ см}^{-3}$) за значень зовнішніх магнітних полів відповідно 30 кЕ (крива 1), 65 кЕ (крива 2) та 100 кЕ (крива 3). Як видно з рисунка, для вказаної кераміки спектри магнітовідбивання ZnO мають мінімуми на таких частотах: $\nu = 331\text{ см}^{-1}$, 338 см^{-1} , 350 см^{-1} на проміжку $400\text{--}500\text{ см}^{-1}$, що відповідають значенням $\Delta R/R = -0,14$; $-0,64$; $-1,0$ та $\nu = 941\text{ см}^{-1}$, 945 см^{-1} , 951 см^{-1} на проміжку $700\text{--}1050\text{ см}^{-1}$, що відповідають значенням $\Delta R/R = -0,05$; $-0,3$; $-0,85$.

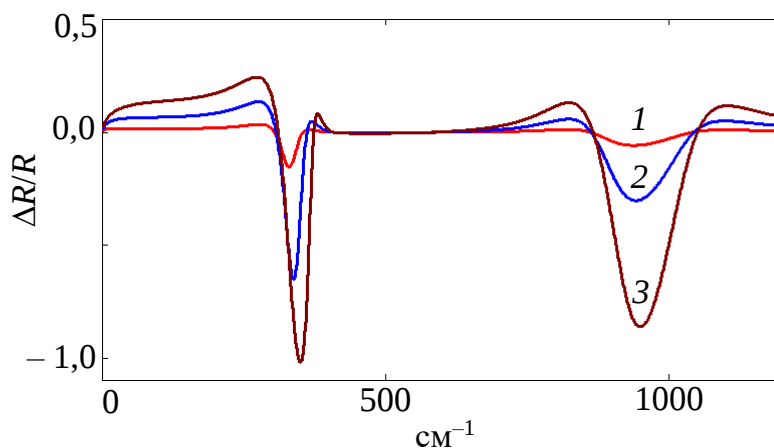


Рис. 4.8. Спектр магнітовідбивання $\Delta R/R$ низькоомної кераміки ZnO у однорідному магнітному полі за 30 кЕ (крива 1), 65 кЕ (крива 2) та 100 кЕ (крива 3) (конфігурація Фогта II.e)

Частоти в проміжку $300\text{--}400\text{ см}^{-1}$ відповідають частотам додаткових максимумів у спектрах відбивання кераміки ZnO на рис. 4.4 (табл. 4.1,

конфігурація II.e) за наявності впливу на кераміку магнітних полів 30 кЕ (крива 1), 65 кЕ (крива 2) та 100 кЕ (крива 3) відповідно. Слід зазначити, що МРЕ проявляється у низькоомній кераміці ZnO за дії однорідного магнітного поля більше 5 кЕ [166]. Друга ділянка мінімумів відповідає ділянці краю поглинання LO-фонона, в якій ще проявляється вплив плазмової підсистеми. Прояв цих мінімумів може бути пов'язаний із впливом циклотронного ефекту на плазмову підсистему.

Експериментальні дослідження кераміки ZnO в однорідному магнітному полі методами ІЧ-спектроскопії

На рис. 4.9 наведено експериментальні спектри зовнішнього ІЧ-відбивання для кераміки ZnO:Mn, виміряні за відсутності (крива 1) та наявності (криві 2, 3) однорідного магнітного поля. Магнітне поле було орієнтовано перпендикулярно до напрямку розповсюдження ІЧ-випромінювання і паралельно поверхні кераміки. Як видно, розміщення кераміки у магнітному полі супроводжується збільшенням коефіцієнта відбивання в усьому ІЧ-діапазоні спектра. При цьому максимальні зміни зареєстровано у проміжку між частотами поперечного і поздовжнього оптичного фонона.

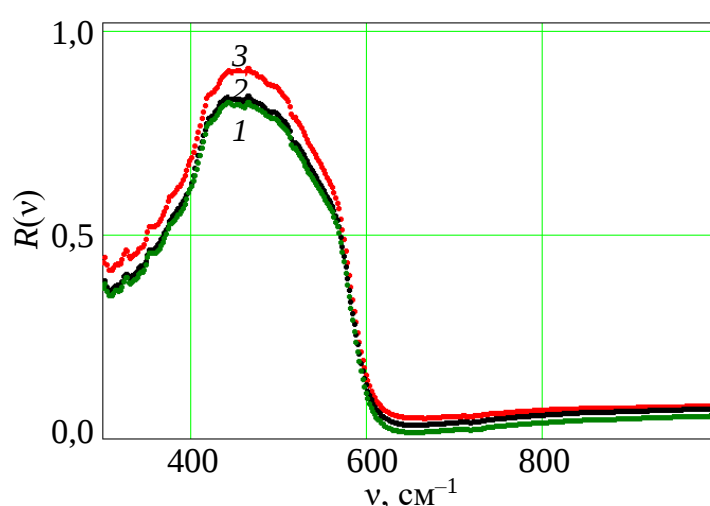


Рис. 4.9. Експериментальні спектри ІЧ-відбивання $R(\nu)$ кераміки ZnO:Mn, ($n_{\text{Mn}} = 10^{20} \text{ см}^{-3}$) з концентрацією електронів $n_0 = 8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$: без магнітного поля (крива 1); за наявності магнітного поля: $H = 3 \text{ кЕ}$ (крива 2) і 10 кЕ (крива 3)

Експериментальний спектр магнітовідбивання $\Delta R/R$ для цього зразка наведено на рис. 4.10. Числові значення $\Delta R/R$ отримані за формулою (4.11) з використанням математичного редактора MathCad та даних експериментальних спектрів ІЧ-відбивання, за умови дії на зразок магнітного поля та за відсутності останнього. Як видно з рисунка, на кривих $\Delta R/R$ в ділянці слабого відбивання спостерігається мінімум, глибина якого зростає зі збільшенням величини магнітного поля, а положення практично не змінюється.

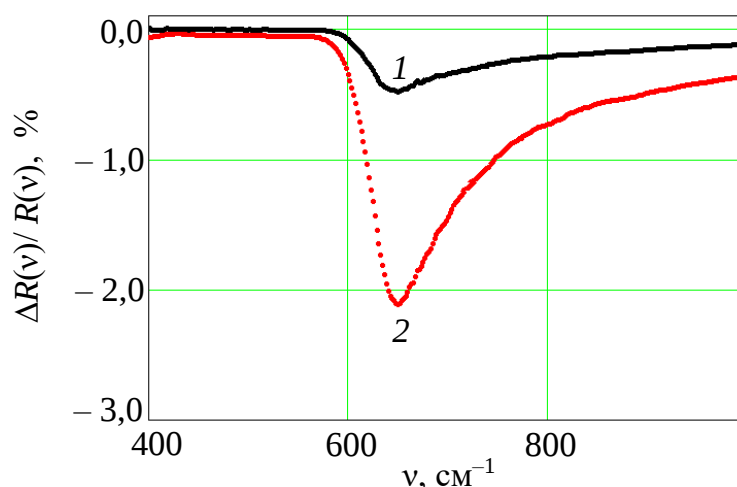


Рис. 4.10. Експериментальні спектри магнітовідбивання кераміки ZnO:Mn ($n_{\text{Mn}} = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) з концентрацією електронів $n_0 = 8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$: криві 1, 2 – $H = 3 \text{ кЕ}$ та 10 кЕ . Частоти мінімуму МРЕ: $\nu_{\text{min}} = 648 \text{ cm}^{-1}$ (крива 1); 650 cm^{-1} (крива 2)

Зазначимо, що аналогічний вплив магнітного поля на спектри ІЧ-відбивання спостерігався і в монокристалах ZnO.

На рис. 4.11 наведено вплив магнітного поля на спектри ІЧ-відбивання для кераміки ZnO:Mn ($n_{\text{Mn}} = 10^{21} \text{ cm}^{-3}$) з $n_0 = 1,4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, а відповідний спектр магнітовідбивання подано на рис. 4.12.

Порівняння спектрів магнітовідбивання для цих двох зразків показує, що глибина мінімуму зростає не тільки зі збільшенням величини магнітного поля, а й зі зростанням концентрації електронів (рис. 4.11). Слід зазначити, що у разі збільшення величини магнітного поля проявляється незначний зсув спектрального положення мінімумів магнітовідбивання у височастотну ділянку ($\nu_{\text{min}} = 648 \text{ cm}^{-1}$ на кривій 1 і 651 cm^{-1} на кривій 2). До цього самого призводить і збільшення концентрації електронів ($\nu_{\text{min}} = 655 \text{ cm}^{-1}$).

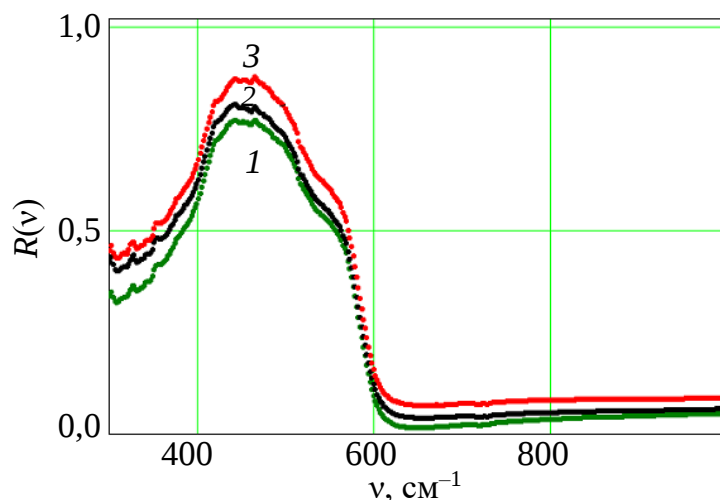


Рис. 4.11. Експериментальні спектри ІЧ-відбивання кераміки ZnO:Mn ($n_{\text{Mn}}=10^{21} \text{ cm}^{-3}$ і $n_0 = 1,4 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$): 1 – $H = 0 \text{ E}$; 2 – $H = 3 \text{ кЕ}$, 3 – $H = 10 \text{ кЕ}$

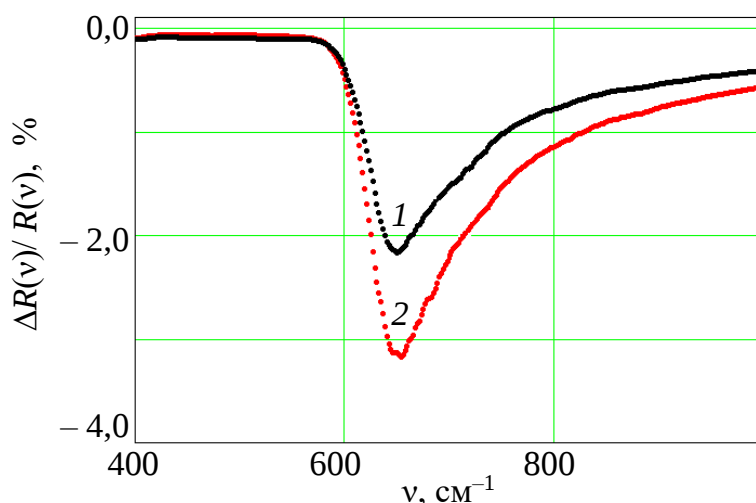


Рис. 4.12. Експериментальні спектри $\Delta R/R$ для кераміки ZnO:Mn із $n_{\text{Mn}} = 10^{21} \text{ cm}^{-3}$: криві 1, 2 – $H = 3 \text{ кЕ}$ і 10 кЕ . Частоти мінімумів для МРЕ: $\nu_{\text{min}} = 650 \text{ cm}^{-1}$ (крива 1), 653 cm^{-1} (крива 2)

Як видно із спектрів ІЧ-відбивання і магнітовідбивання, можна припустити, що магнітне поле впливає як на фононну систему (область залишкових променів), так і на плазмову, що проявляється у впливі концентрації електронів на криві МРЕ.

Цей вплив може бути пов'язаний із взаємодією плазмової та фононної підсистем, тобто зміни в фононній підсистемі можуть бути зумовленими впливом магнітного поля на плазмон. Очевидно, що і магнітне поле може

впливати на фононну підсистему незалежно від плазмової. Для з'ясування ролі кожної з підсистем ми виконали моделювання спектрів ІЧ-відбивання кераміки ZnO, а також дослідили експериментально та теоретично вплив магнітного поля на спектри ІЧ-відбивання монокристала MgO, який є діелектриком.

Результати моделювання спектрів ІЧ-відбивання кераміки ZnO:Mn без та за наявності магнітного поля наведено на рис. 4.14.

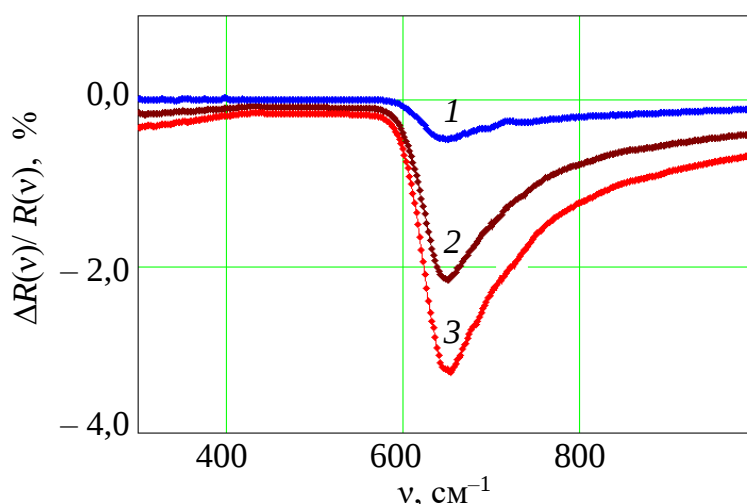


Рис. 4.13. Експериментальні спектри $\Delta R/R$ легованої кераміки ZnO:Mn: криві 1, 2 – $H = 3$ кЕ та 10 кЕ ($n_{\text{Mn}} = 10^{20} \text{ см}^{-3}$, $n_0 = 8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$); крива 3 – $H = 10$ кЕ ($n_{\text{Mn}} = 10^{21} \text{ см}^{-3}$, $n_0 = 1,4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$)

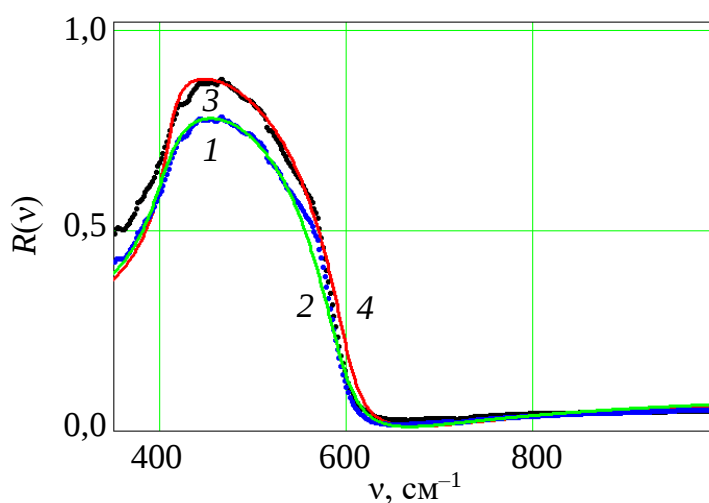


Рис. 4.14. Спектри ІЧ-відбивання кераміки ZnO:Mn ($n_{\text{Mn}} = 10^{21} \text{ см}^{-3}$) до (криві 1 і 2) та після (криві 3 і 4) прикладання магнітного поля $H = 10$ кЕ. Криві 1, 3 – експеримент; криві 2, 4 – моделювання

Параметри кераміки ZnO:Mn, одержані з моделювання, подано в табл. 4.3.

Як видно з результатів моделювання, вплив магнітного поля на спектри ІЧ-відбивання можна описати зменшенням коефіцієнтів затухання фононів і збільшенням коефіцієнта затухання плазмону за незмінної концентрації вільних електронів, тобто потрібно врахувати зміни в обох підсистемах.

Таблиця 4.3. Взаємно узгоджені об'ємні параметри легованої кераміки ZnO:Mn ($n_{\text{Mn}} = 10^{21} \text{ см}^{-3}$)

Параметри	ν_T , см^{-1}	ν_L , см^{-1}	γ_T , см^{-1}	γ_L , см^{-1}	ν_p , см^{-1}	γ_p , см^{-1}	ϵ_∞	ϵ_0	n_0 , см^{-3}
ZnO:Mn	412	591	38	38	350	700	3,95	8,1	$1,4 \cdot 10^{18}$
ZnO:Mn (за магнітного поля $H = 10 \text{ кЕ}$)	412	591	15	15	350	1200	3,8	8,1	$1,4 \cdot 10^{18}$

У разі кристала MgO плазмова система не повинна давати внесок у залежність ІЧ-спектрів від магнітного поля. Водночас, як і у випадку кераміки ZnO, для кристала MgO спостерігається вплив магнітного поля на спектри ІЧ-відбивання в області залишкових променів (рис. 4.15). Тому можна припустити, що за цієї умови магнітне поле впливає на фононну підсистему, причому його наявність призводить до зменшення коефіцієнта затухання фононів, оскільки відбивання в області залишкових променів зростає. Для перевірки цього припущення було виконано моделювання спектрів ІЧ-відбивання та здійснено розрахунок спектра магнітовідбивання MgO.

На рис. 4.15 наведено експериментальні та змодельовані спектри ІЧ-відбивання монокристала MgO, де наявні на рисунку точки 1, 3 відповідають експериментальним даним монокристала MgO, а лінії 2, 4 – розрахунковим спектрам. Моделювання спектрів виконано за врахування багатоосциляторної математичної моделі [4, 36].

Під час моделювання використано частоти поперечного і поздовжнього оптичного фононів [182, 183, 184]. Для взаємоузгодження теоретичної кривої з експериментальною параметром, що варіюється, взято затухання поперечного і

поздовжнього оптичного фонона, причому збіг теорії з експериментом отримано при $\delta = 2 \cdot 10^{-4}$.

Найкраще узгодження відповідно теоретичної кривої з експериментальною зареєстровано за параметрів, поданих нижче у табл. 4.4.

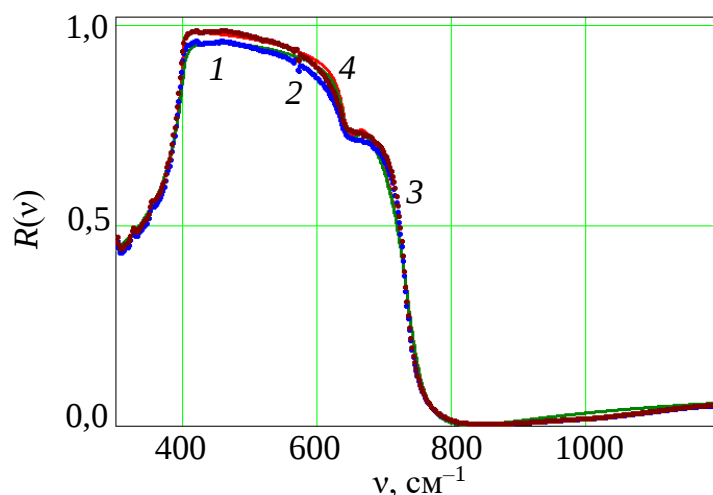


Рис. 4.15. Спектри відбивання $R(\nu)$ монокристала MgO в однорідному магнітному полі: 1, 2 – $H = 0$ Е; 3, 4 – $H = 10$ кЕ. Точки 1, 3 – експеримент; криві 2, 4 – розрахунок

Таблиця 4.4. Взаємно узгоджені об'ємні параметри монокристала MgO [182, 183, 184] ($T = 293$ К)

Параметри	ν_{T1} , см^{-1}	ν_{T2} , см^{-1}	ν_{L1} , см^{-1}	ν_{L2} , см^{-1}	γ_{T1} , см^{-1}	γ_{T2} , см^{-1}	γ_{L1} , см^{-1}	γ_{L2} , см^{-1}
MgO	400	646	738	644	2	30	35	28
MgO (за магнітного поля $H = 10$ кЕ)	400	646	738	644	1	25	30	24

На рис. 4.16, а, б подано експериментальний та розрахунковий спектри $\Delta R/R$ для монокристала MgO. Теоретичний спектр $\Delta R/R$ отримано за формулою (4.11), а експериментальний – за умови дії на зразок магнітного поля. Як видно з рисунка, на кривих $\Delta R/R$ в ділянці слабого відбивання спостерігається максимум на частоті $\nu_{\text{max}} = 832 \text{ см}^{-1}$ – експериментальний спектр (рис. 4.16, а) і $\nu_{\text{max}} = 825 \text{ см}^{-1}$ – теоретичний спектр (рис. 4.16, б).

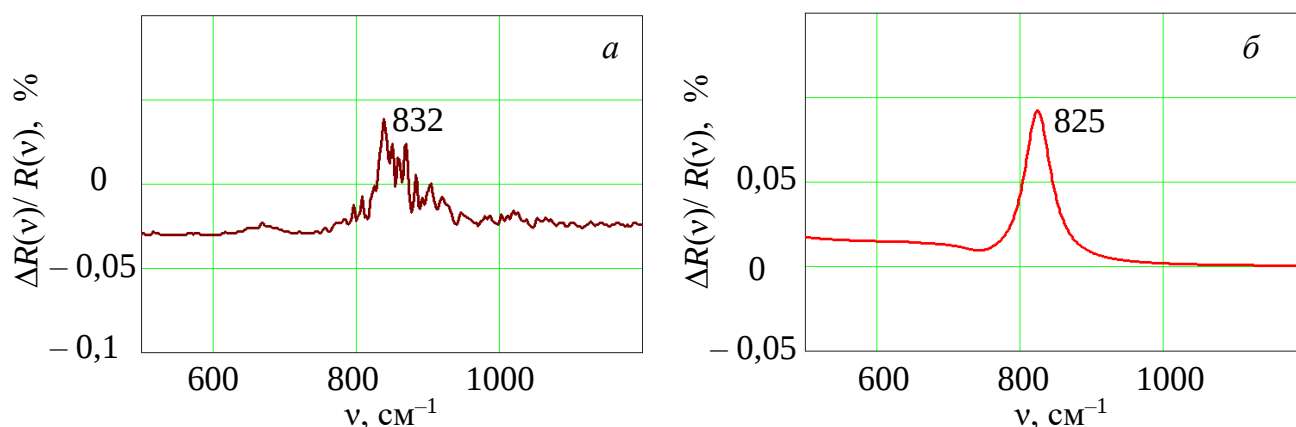


Рис. 4.16. *a* – експериментальний спектр $\Delta R/R$ монокристала MgO (за наявності магнітного поля $H = 10$ кЕ); *б* – теоретичний спектр $\Delta R/R$ монокристала MgO

Як видно, змодельований спектр магнітовідбивання в припущенні, що причиною зміни ІЧ-спектрів відбивання є зменшення коефіцієнта затухання фононів, є подібним до експериментального у спектрах магнітовідбивання спостерігається максимум в області мінімуму відбивання.

Таким чином, в діелектрику причиною магніторефлекційного ефекту є зменшення коефіцієнта затухання оптичних фононів. Водночас, у матеріалі, де наявна плазмова підсистема, знак магнітовідбивання у високочастотній області протилежний (замість максимуму спостерігається мінімум), що логічно приписати впливу плазмону. При цьому, можливо, по-перше, що фононна і плазмонна підсистеми реагують на магнітне поле незалежно, та, по-друге, можливо причиною змін фононної підсистеми в магнітному полі є взаємодія цих підсистем. У цьому разі зміни, що спостерігаються в ІЧ-спектрах відбивання за наявності магнітного поля, визначаються його впливом на плазмонну підсистему.

При цьому цей механізм у матеріалі з достатньо великою концентрацією вільних носіїв заряду може бути домінуючим у порівнянні з ефектом безпосереднього впливу магнітного поля на фононну підсистему. Це узгоджується з тим, що зміна коефіцієнта відбивання в магнітному полі в області залишкових променів в кристалі MgO значно менша, ніж в кераміці ZnO.

4.5. Дослідження поверхневих поляритонів кераміки ZnO в сильному однорідному магнітному полі

Дослідженню різних типів поляритонів у напівнескінчених одновісних кристалах за врахування затування та за його відсутності присвячено низку робіт [11, 94, 186–189]. Значно менше досліджено властивості поверхневих поляритонів (ПП) із врахуванням дії на оптично-ізотропний кристал зовнішнього магнітного поля та плазмон-фононної взаємодії [190–193]. Р. Тарханяном було показано, що при розміщенні полярного напівпровідника в зовнішньому магнітному полі можливе збудження ПП [179]. Аналогічні результати отримані в роботах [194–196] для монокристалів InSb, де показано, що за різної величини магнітного поля спостерігаються збудження поверхневих магнітоплазмонних фононних поляритонів. Що стосується дослідження ПП кераміки, розміщеної у сильному однорідному магнітному полі, то такі відомості в літературі відсутні.

У даній роботі досліджено вплив сильного однорідного магнітного поля на властивості поверхневих поляритонів кераміки ZnO за орієнтації $c \parallel y$, $\vec{k} \perp c$, $xy \parallel c$, $\vec{H} \perp \vec{k}$, $\vec{H} \parallel y$, $k_x = k$, $k_{y,z} = 0$ (рис. 4.17).

Спектри ППВВ кераміки оксиду цинку зареєстровані за допомогою спектрофотометра Shimadzu IRTracer-100 за методикою, поданою в роботах [4, 94].

Розглянемо нелеговану та леговану Mn кераміку ZnO, в якій збудження та поширення ПП відбувається уздовж поверхні кераміки (див. рис. 4.17). Вісь x розташована в напрямку поширення електромагнітної хвилі при $c \parallel y$.

Розрахунок коефіцієнта ППВВ світла $R(\nu) = I(\nu) / I_0(\nu)$ в ІЧ-діапазоні спектра проведено за математичним виразом (2.18) [11].

На рис. 4.18 подано експериментальний спектр ППВВ (точки 1) для нелегованої кераміки оксиду цинку ($n_0 = 1,15 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$) за орієнтації $C \parallel y$, $\vec{k} \perp C$, $xy \parallel C$, що зареєстровано на спектрофотометрі Shimadzu IRTracer-100 з використанням приставки QATR-10 за кута 45° . Для моделювання спектрів

ППВВ використано параметри фононної та плазмонної підсистем, які визначено методом ІЧ-відбивання та детальніше описано та подано вище. Криві 2, 3, 4 – розрахункові спектри ППВВ в однорідному магнітному полі для нелегованої кераміки ZnO. Розрахунок проведено за орієнтації $\vec{H} \perp \vec{k}$, $\vec{H} \parallel y$ за величин магнітного поля, що відповідно становлять $H = 0$ (крива 2), 65 кЕ (крива 3) та 100 кЕ (крива 4).

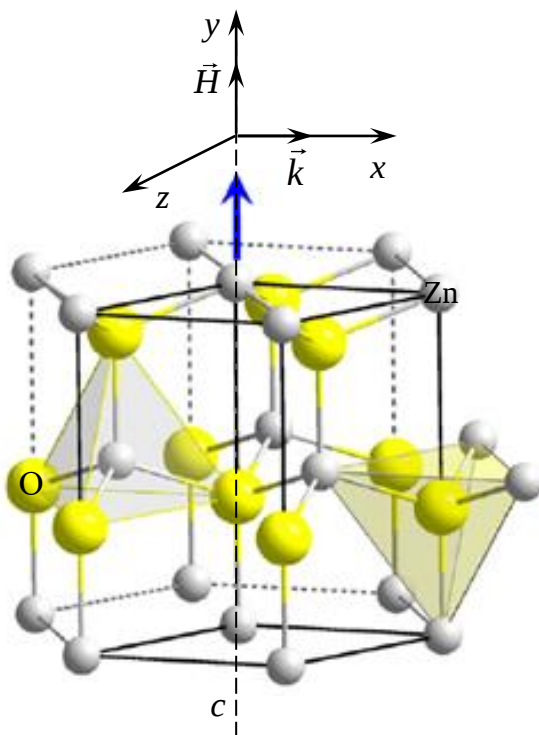


Рис. 4.17. Взаємне розміщення векторів $\vec{H}$, $\vec{k}$ та координатних осей x , y , z у кераміці ZnO за дослідження ПП

Мінімуми експериментальних і розрахункових спектрів відповідають частотам $\nu_{\min} = 512 \text{ см}^{-1}$ (2), 513 см^{-1} (3), 514 см^{-1} (4). Для наочності спектри 3 і 4 зсунуті вертикально відносно кривої 2 на 5 %. Напівширина спектрів ППВВ (криві 2–4) відповідно становить $\Gamma_{\pi} = 29 \text{ см}^{-1}$. Сканування проводилося за частотою та за різних значень однорідного магнітного поля відповідно: 0 Е (крива 2), 65 кЕ (крива 3) та 100 кЕ (крива 4).

Як видно з рис. 4.18, магнітне поле не впливає на інтенсивність коефіцієнта поглинання в околі мінімуму спектра ППВВ і не змінює частоту мінімуму в межах похибки експерименту.

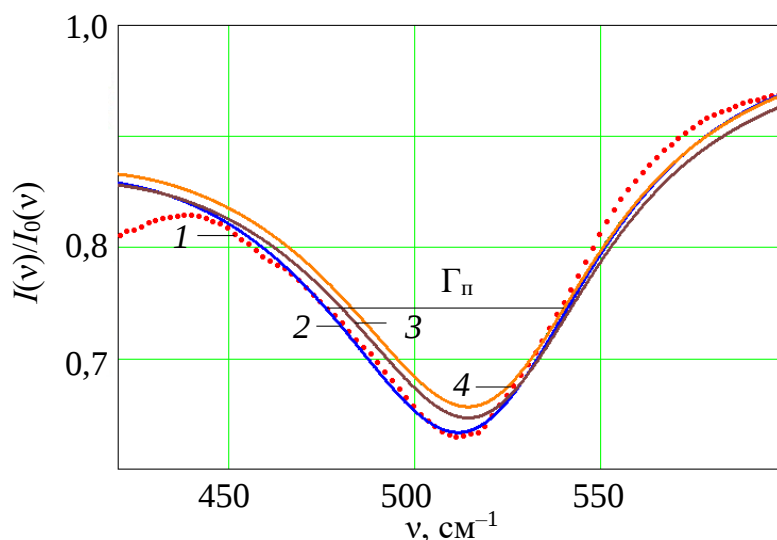


Рис. 4.18. Спектри ППВВ кераміки ZnO ($n_0 = 1,15 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$); $C \parallel y$, $\vec{k} \perp C$, $xy \parallel C$, $\vec{H} \perp \vec{k}$, $\vec{H} \parallel y$, $k_x = k$, $k_{y,z} = 0$: 2 – $H = 0 \text{ Е}$; 3 – $H = 65 \text{ кЕ}$; 4 – $H = 100 \text{ кЕ}$; $\Gamma_\pi = 29 \text{ см}^{-1}$; $\varphi = 45^\circ$, $\nu_{\min} = 513 \text{ см}^{-1}$. Криві 2–4 – розрахунок; точки 1 – експеримент при $H = 0$

На рис. 4.19 наведено спектри ППВВ для кераміки оксиду цинку з більш високою концентрацією вільних електронів ($n_0 = 1,2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) за орієнтації $C \parallel y$, $\vec{k} \perp C$, $xy \parallel C$ за кута падіння в призмі ППВВ 45° . При розрахунках використано наведені вище дані легованої кераміки ZnO (кут падіння 45°). Розрахунок проведено при значеннях магнітного поля відповідно $H = 0$ (крива 2) та 30 кЕ (крива 3), 65 кЕ (крива 4) і 100 кЕ (крива 5) (орієнтація $\vec{H} \perp \vec{k}$, $\vec{H} \parallel y$). Точки (крива 1) – експеримент ($H = 0 \text{ кЕ}$).

Мінімуми спектрів відповідають частотам $\nu_{\min} = 535 \text{ см}^{-1}$ (криві 1, 2), $534,4 \text{ см}^{-1}$ (крива 3), $532,3 \text{ см}^{-1}$ (крива – 4), $531,4 \text{ см}^{-1}$ (крива 5). Напівширина спектрів при цьому $\Gamma_\pi = 88 \text{ см}^{-1}$ (крива 1, 2), $89,4 \text{ см}^{-1}$ (крива 3), $92,3 \text{ см}^{-1}$ (крива 4) та $94,2 \text{ см}^{-1}$ (крива 5).

У розділі 2 було описано методику визначення коефіцієнта затухання поверхневих поляритонів $\Gamma_{\text{сп}}$ за виміряною шириною смуги Γ_π у спектрі ППВВ, згідно з якою коефіцієнти затухання ПП становлять $\Gamma_{\text{сп}} = 45 \text{ см}^{-1}$ (криві 1, 2), 48 см^{-1} (крива 3), 51 см^{-1} (крива 4) та 54 см^{-1} (крива – 5).

Як видно із наведених спектрів ППВВ, збільшення величини магнітного

поля супроводжується збільшенням напівширини спектрів ППВВ, а отже, і затухання ПП. Експериментальний спектр (рис. 4.19, точки 1) зареєстровано при скануванні за частотою і незмінних значеннях кута падіння ІЧ-випромінювання ($\varphi = 45^\circ$).

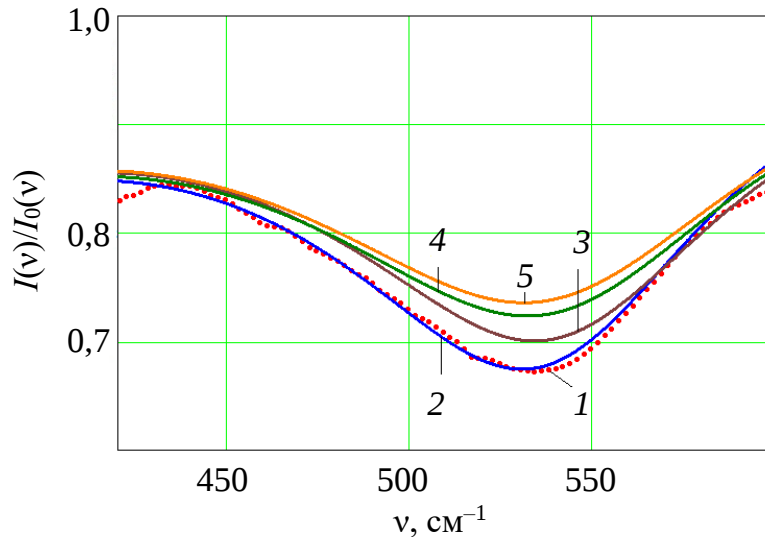


Рис. 4.19. Спектри ППВВ ZnO ($n_0 = 1,2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$); $C \parallel y$, $\vec{k} \perp C$, $xy \parallel C$, $\vec{H} \perp \vec{k}$, $\vec{H} \parallel y$, $k_x = k$, $k_{y,z} = 0$: 2 – $H = 0$ Е; 3 – $H = 30$ кЕ, 4 – 65 кЕ; 5 – $H = 100$ кЕ; $\varphi = 45^\circ$. Криві 2–5 – розрахунок; точки 1 – експеримент при $H = 0$

Збільшення концентрації вільних носіїв зарядів до $n_0 = 1,2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при незмінних значеннях величини однорідного магнітного поля 30 кЕ, 65 кЕ та 100 кЕ і кута падіння супроводжується зміщенням частоти ПП в високочастотну ділянку спектра.

На рис. 4.20 подано експериментальні спектри ППВВ для нелегованої кераміки ZnO (криві 1, 1' – $n_0 = 1,15 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$) та легованої манганом кераміки ZnO:Mn (криві 2, 2' – $n_{\text{Mn}} = 10^{20} \text{ см}^{-3}$, $n_0 = 8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$), (криві 3, 3' – $n_{\text{Mn}} = 10^{21} \text{ см}^{-3}$, $n_0 = 1,4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) за орієнтації $C \parallel y$, $\vec{k} \perp C$, $xy \parallel C$, $\vec{H} \perp \vec{k}$, $\vec{H} \parallel y$, $k_x = k$, $k_{y,z} = 0$. Криві 1', 2', 3' зареєстровано за дії на кераміку ZnO однорідного магнітного поля (кут падіння ІЧ-випромінювання в призмі ППВВ $\varphi = 45^\circ$). Частоти мінімуму спектрів відповідно дорівнюють $\nu_{\text{min}} = 515 \text{ см}^{-1}$ (криві 1, 1'), $\nu_{\text{min}} = 523 \text{ см}^{-1}$ (криві 2, 2') та $\nu_{\text{min}} = 525 \text{ см}^{-1}$ (криві 3, 3').

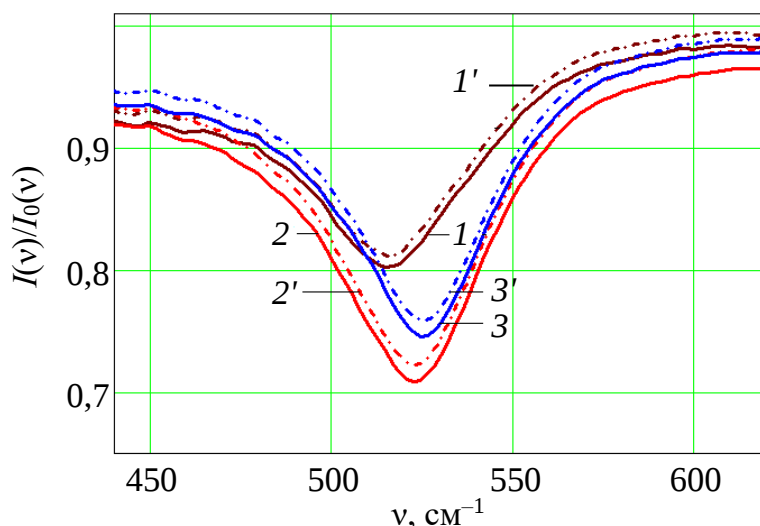


Рис. 4.20. Експериментальні спектри ППВВ нелегованої кераміки ZnO (криві 1, 1' – $n_0 = 1,15 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$) та легованої кераміки ZnO:Mn (криві 2, 2' та 3, 3' – $n_{\text{Mn}} = 10^{20} \text{ см}^{-3}$, $n_0 = 8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) та $n_{\text{Mn}} = 10^{21} \text{ см}^{-3}$, $n_0 = 1,4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$; $C \parallel y$, $\vec{k} \perp C$, $xy \parallel C$, $\vec{H} \perp \vec{k}$, $\vec{H} \parallel y$, $k_x = k$, $k_{y,z} = 0$. Криві 1, 2, 3 – без магнітного поля; криві 1', 2', 3' – за наявності магнітного поля $H = 10 \text{ кЕ}$

Як видно з порівняння рис. 4.18–4.20, дія на кераміку ZnO однорідного магнітного поля до $H = 10 \text{ кЕ}$ не призводить до помітної зміни частоти мінімуму у спектрах ППВВ. Проте змінюється напівширина спектра ППВВ у межах 1 % та коефіцієнт затухання ПП. Крім того, за рис. 4.20 збільшення концентрації електронів призводить до зсуву частоти мінімуму у високочастотну ділянку.

Авторами [4, 185] показано, що параметри МРЕ для ППВВ можна визначити так:

$$\Delta I / I_0 = (I_0 - I_H) / I_0, \quad (4.12)$$

де I_H , I_0 – коефіцієнти ППВВ за наявності й відсутності однорідного магнітного поля відповідно.

На рис. 4.21 подано експериментальні спектри МРЕ $\Delta I / I_0$ для різного ступеня легованої кераміки ZnO:Mn за дії однорідного магнітного поля $H = 10 \text{ кЕ}$ (криві 2, 3). Крива 1 відповідає кераміці ZnO:Mn з концентрацією $n_{\text{Mn}} = 10^{20} \text{ см}^{-3}$, а крива 2 – кераміці ZnO:Mn з концентрацією $n_{\text{Mn}} = 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Як видно з рисунка, мінімуми частот зареєстровано в проміжку $400\text{--}500 \text{ см}^{-1}$. Із

порівняння кривих 1 та 2 видно, що при збільшенні легування кераміки ZnO:Mn за дії однорідного магнітного поля $H = 10$ кЕ спостерігаються зміни МРЕ в усьому діапазоні спектра.

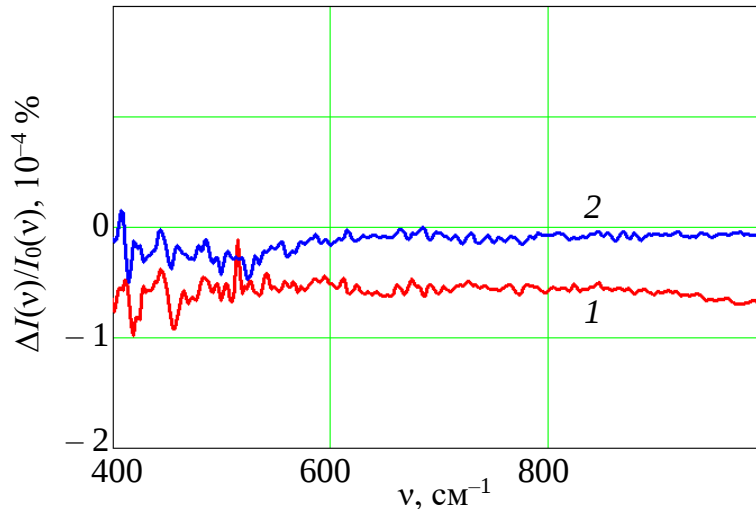


Рис. 4.21. Експериментальні спектри МРЕ $\Delta I / I_0$ легованої кераміки ZnO:Mn: крива 1 – $H = 10$ кЕ ($n_{\text{Mn}} = 10^{20} \text{ см}^{-3}$, $n_0 = 8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$); крива 2 – $H = 10$ кЕ ($n_{\text{Mn}} = 10^{21} \text{ см}^{-3}$, $n_0 = 1,4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$)

Таким чином, при порівнянні спектрів МРЕ отриманих методами ІЧ-відбивання та ППВВ (див. рис. 4.13 та 4.21) для кераміки легованої Mn при дії однорідного магнітного поля $H = 10$ кЕ слід відмітити, що метод ІЧ-спектроскопії зовнішнього відбивання є більш придатним (чутливим) для дослідження фізичних процесів пов'язаних з дією магнітних полів.

На рис. 4.22 подано дисперсійні криві кераміки оксиду цинку за відсутності дії магнітного поля та неврахуванні затухання фононної й плазмонної підсистем за орієнтації $C \parallel y$, $\vec{k} \perp C$, $xy \parallel C$. Концентрація вільних носіїв заряду в ZnO змінювалася від $n_0 = 1,15 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ (криві 1, 1') до $n_0 = 1,2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (криві 3, 3').

Криві 2 і 2' зареєстровано при $n_0 = 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Лінії 1–3 відповідають високочастотним дисперсійним гілкам із граничними значеннями частоти $\nu_s^+(k) = 541,6 \text{ см}^{-1}$ (крива 1), $553,3 \text{ см}^{-1}$ (крива 2) та $575,1 \text{ см}^{-1}$ (крива 3); 1'–3' – низькочастотні дисперсійні гілки із граничними значеннями частоти, де $\nu_s^-(k) = 65,2 \text{ см}^{-1}$ (крива 1'), 134 см^{-1} (крива 2') та $196,3 \text{ см}^{-1}$ (крива 3').

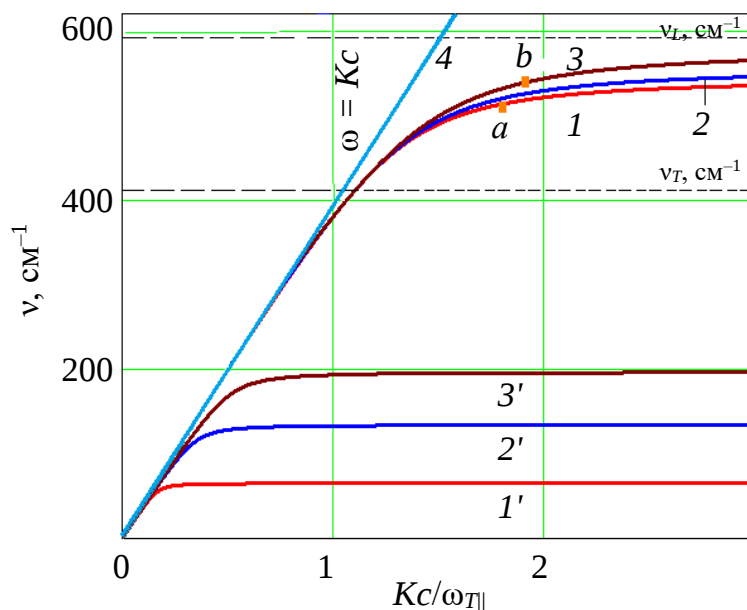


Рис. 4.22. Дисперсійні криві різного ступеня легованої кераміки оксиду цинку при $C \parallel y$, $\vec{k} \perp C$, $xy \parallel C$. Криві 1–3 та 1'–3' – високочастотна та низькочастотні дисперсійні гілки: 1, 1' – $n_0 = 1,15 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$; 1, 1' – $n_0 = 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$; $n_0 = 1,2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (криві 3, 3')

Розрахунок дисперсійних кривих ПП проведено за формулами робіт [4, 94] та використанні даних отриманих методом ІЧ-відбивання. Символами a , b показано експериментальні значення, отримані методом ППВВ.

З рис. 4.22 видно, що збільшення концентрації вільних носіїв зарядів (електронів для ZnO) супроводжується зміщенням частоти ППФП у високочастотну ділянку спектра ППВВ.

Високочастотні гілки поверхневих поляритонів незалежно від ступеня легування зразка починаються з частоти, що відповідає значенню $\nu = \nu_{T\perp}$, і існують при $k \gg \omega/c$ ($\omega = 2\pi\nu$ – циклічна частота), асимптотично наближаючись до граничної частоти ПП [4, 11, 94, 179].

На рис. 4.23 показано дисперсійні криві легованої кераміки ZnO за наявності дії на кераміку однорідного магнітного поля величиною 0 Е (крива 1, 1'), 30 кЕ (крива 2, a) і 65 кЕ (криві 3, b) за орієнтації $\vec{H} \perp \vec{k}$.

Згідно з рис. 4.23 високочастотна дисперсійна крива не змінюється при

скануванні магнітного поля від 0 Е до 65 кЕ, тоді як нижня дисперсійна гілка із зростанням величини магнітного поля зміщується в діапазон менших частот. Лінії $1'$, a , b відповідають низькочастотним дисперсійним гілкам із граничними значеннями частоти $\nu_s(k) = 196 \text{ см}^{-1}$ (крива $1'$), $173,7 \text{ см}^{-1}$ (крива a) та $147,5 \text{ см}^{-1}$ (крива b).

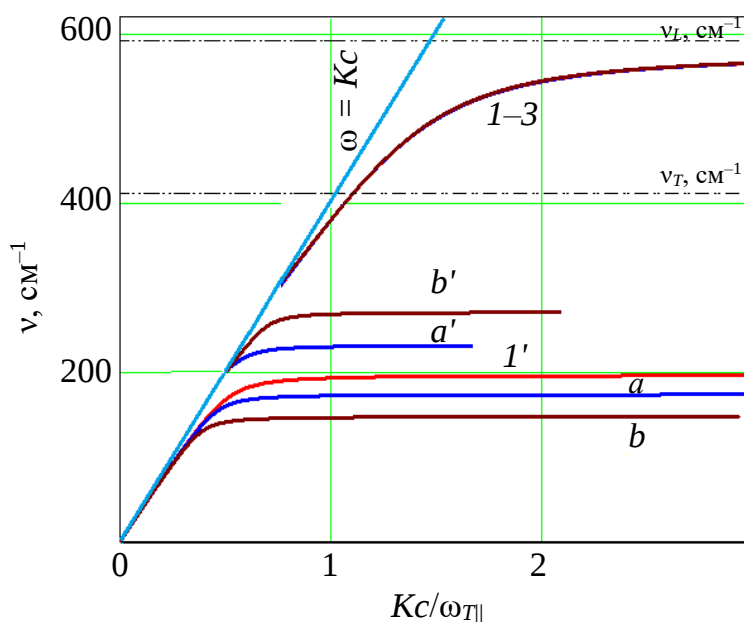


Рис. 4.23. Дисперсійні залежності легованої кераміки ZnO за орієнтації $C \parallel y$, $\vec{k} \perp C$, $xy \parallel C$, $\vec{H} \perp \vec{k}$, $\vec{H} \parallel y$, $k_x = k$, $k_{y,z} = 0$ у магнітному полі: 1, $1'$ – 0 Е; 2, a , a' – 30 кЕ; 3, b , b' – 65 кЕ

Крім того, як впливає з рис. 4.23, наявність дії магнітного поля на кераміку ZnO в діапазоні частот від 230 см^{-1} до 270 см^{-1} призводить до прояву ще однієї дисперсійної гілки, обмеженої значенням хвильового вектора. При зростанні величини зовнішнього магнітного поля від 30 кЕ (крива – a') до 65 кЕ (крива b') вказана дисперсійна гілка зміщується в діапазон високих частот з 200 см^{-1} до 300 см^{-1} . Це обумовлено тим, що при збільшенні величини магнітного поля Ω зміщуються в високочастотну ділянку, при цьому розщеплюється зв'язок між плазмонами та фононами і з'являється «чиста» фононна дисперсійна гілка [4, 11, 105]. Аналогічним є вплив магнітного поля на дисперсійні залежності нелегованої та сильно легованої кераміки ZnO. Граничні частоти «чистих»

фононних дисперсійних гілок становлять 232 см^{-3} (крива a') і 271 см^{-1} (крива b') відповідно.

Таким чином, на рис. 4.22, 4.23 наведено розрахункові дисперсійні залежності при врахуванні гексагональної фази та відсутності затухання в них. Дослідження дисперсійних кривих із врахуванням затухання для магнітоплазмонів та для поверхневих плазмон-фононних мод у магнітному полі проведено у роботах [94, 197, 198]. Автори зареєстрували загин (поворот) назад у розрахункових дисперсійних кривих в оптично ізотропному середовищі з врахуванням затухання магнітоплазмонів.

РОЗДІЛ 5. ПОВЕРХНЕВІ ТА ХВИЛЕВИДНІ ПОЛЯРИТОНИ В ПЛІВКАХ ZnO ТА $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ НА ОПТИЧНО-АНІЗОТРОПНИХ ПІДКЛАДКАХ [4, 99, 199–202]

5.1. Вступ

У попередніх роботах авторів [4, 10, 43, 203–211] було показано, що дослідження умов збудження поверхневих хвиль (в яких енергія розповсюджується тільки вздовж поверхні або межі поділу [4, 94]) та їх розповсюдження в структурах типу плівка–підкладка дозволяє одержати інформацію про елементарні збудження різного типу (зокрема, фонони та плазмони) та їх взаємодію (фонон-фононну, електрон-фононну і електрон-електронну тобто про оптичні та електрофізичні характеристики).

Значну увагу було приділено теоретичним і експериментальним дослідженням поверхневих електромагнітних хвиль (фононних, плазмонних, плазмон-фононних тощо) в оптично-ізотропних кристалах [4, 15, 94]. Менше вивчено властивості поверхневих фононних та плазмон-фононних поляритонів в оптично-анізотропних кристалах [4, 94]. Але набагато меншу увагу було зосереджено на вивченні різних типів поляритонних збуджень у напівпровідникових та діелектричних оптично-анізотропних структурах. Серед таких структур слід відзначити тонкі плівки ZnO та $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ різного ступеня легування, нанесені на напівпровідникову (6H-SiC) та діелектричну (SiO_2 , Al_2O_3) підкладки [1, 97, 212–221]. Між тим, завдячуючи своїм унікальним властивостям (наприклад, високій фоточутливості, високому виходу фото- і катодолюмінесценції, наявності піро- і п'єзоефекту) плівки ZnO та $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ є перспективними матеріалами для створення найрізноманітніших оптоелектронних приладів нового покоління, побудованих на використанні об'ємних та поверхневих хвиль [1, 215–221]. Плівки ZnO і $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ є перспективним матеріалом для створення антивідбивних, струмопровідних шарів у сонячних елементах великої площі [212, 222–225], тощо. Перевагою

приладів на основі ZnO є їх мініатюрність, висока ефективність роботи в широкому частотному діапазоні, а також можливість інтеграції з іншими мікроелектронними елементами [226–228]. Для створення приладів різного призначення використовують різні типи підкладок.

Плівки ZnO та $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ можуть бути нанесені на оптично-ізотропні та оптично-анізотропні підкладки, наприклад Si, SiO_2 , Al_2O_3 6H-SiC та ін.

Особливої уваги заслуговують підкладки на основі карбіду кремнію (SiC), які широко використовуються при розробці напівпровідникових люмінесцентних індикаторів, лічильники ядерних випромінювань, високотемпературні діоди, тензодатчики та ін. [228–232] на основі ZnO та $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$. Це – єдине бінарне з'єднання кремнію та вуглецю, яке існує в твердій фазі та характеризується сильним йонно-ковалентним зв'язком, що зумовлює особливі фізико-хімічні властивості (наприклад, радіаційну та хімічну стійкість) [4, 203, 205–208, 231, 232]. Монокристалам типу 6H-SiC притаманна сильна анізотропія властивостей плазмонної підсистеми та слабка анізотропія фононної підсистеми.

Вибір оксиду алюмінію (Al_2O_3) у якості діелектричних підкладок обумовлено високою прозорістю вказаного матеріалу у широкому спектрі, а значна стійкість до великих щільностей оптичного випромінювання робить його дуже перспективним матеріалом для використання в якості оптичних дзеркал напівпровідникових лазерів. Завдяки поєднанню унікальних оптичних властивостей, високої твердості, термостійкості, хімічної інертності, а також теплозахисних характеристик оксид алюмінію є перспективним матеріалом для широкого спектру конструкційних застосувань. Для нас цей матеріал в першу чергу цікавий, як оптично-анізотропний діелектрик, на який нанесено шари ZnO та $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$. Область «залишкових променів» вказаних матеріалів розміщена в середній ділянці ІЧ спектра [4, 10, 11, 233–235].

Однак, незважаючи на широкі перспективи використання плівок ZnO та $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ [212, 222–229], нанесених на оптично-анізотропні підкладки 6H-SiC та Al_2O_3 вплив параметрів плівки та підкладки на характеристики поверхневих поляритонів досліджено недостатньо.

5.2. Метод поляритонної спектроскопії при дослідженні плівок ZnO та $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ на оптично-анізотропних підкладках

Як відомо, метод поляритонної спектроскопії належить до неруйнівних методів дослідження оптичних та електрофізичних властивостей тонких напівпровідникових та діелектричних оксидних плівок, що дозволяє контролювати їх якість і структурну досконалість [4, 15, 94], і дає інформацію не лише про фізико-хімічні властивості плівки, але й про параметри підкладки та стан якості обробки її поверхні.

5.3. Математична модель для дослідження плівок ZnO та $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ на оптично-анізотропних підкладках

Теоретичні дослідження спектрів ІЧ-відбивання плівки ZnO та $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ на «напівнескінченній» напівпровідниковій (6H-SiC) та діелектричній підкладці (Al_2O_3) проведено в області «залишкових променів» оксиду цинку, оксиду магнію, карбіду кремнію (політип 6H) та оксиду алюмінію за математичними виразами для випадку $E \perp c$, поданими у роботах [10, 97, 203, 233, 234], які враховують взаємодію ІЧ-випромінювання з фононною та плазмонною підсистемами плівки $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ та «напівнескінченної» підкладки 6H-SiC (Al_2O_3).

Розрахунок спектрів ППВВ проведено за формулами, що враховують взаємодію ІЧ випромінювання з фононною та плазмовою підсистемами плівки ZnO та $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ і «напівнескінченної» напівпровідникової підкладки 6H-SiC та з фононною взаємодією діелектричної підкладки Al_2O_3 для випадку $E \perp c$ і $E \parallel c$ при використанні математичного редактора «MATHCAD»:

$$R(\nu, \varphi) = \left(\left| \frac{1 + i \cdot P(\nu, \varphi)}{1 - i \cdot P(\nu, \varphi)} \right| \right)^2 \quad (5.1)$$

де

$$P(\nu, \varphi) = \frac{\beta_2(\nu, \varphi)}{\beta_1(\nu, \varphi)} \cdot \frac{\beta_3(\nu, \varphi) \cdot A(\nu, \varphi) + \beta_2(\nu, \varphi) \cdot \tanh(k_2(\nu, \varphi) \cdot 2 \cdot \pi \cdot \nu \cdot d)}{\beta_2(\nu, \varphi) + \beta_3(\nu, \varphi) \cdot A(\nu, \varphi) \cdot \tanh(k_2(\nu, \varphi) \cdot 2 \cdot \pi \cdot \nu \cdot d)},$$

$$A(v, \varphi) = \frac{\beta_4(v, \varphi) + \beta_3(v, \varphi) \cdot \tanh(k_3(v, \varphi) \cdot 2 \cdot \pi \cdot v \cdot 1)}{\beta_3(v, \varphi) + \beta_4(v, \varphi) \cdot \tanh(k_3(v, \varphi) \cdot 2 \cdot \pi \cdot 1 \cdot v)},$$

$$\beta_1(v, \varphi) = \frac{\varepsilon_1}{k_1(v, \varphi)}, \beta_2(v, \varphi) = \frac{\varepsilon_2}{k_2(v, \varphi)}, \beta_3(v, \varphi) = \frac{\varepsilon_3}{k_3(v, \varphi)}, \beta_4(v, \varphi) = \frac{\varepsilon_4}{k_4(v, \varphi)}$$

$$k_1(v, \varphi) = \sqrt{\varepsilon_1} \cdot \cos(\varphi), k_2(v, \varphi) = \sqrt{(k_x(v, \varphi))^2 - \varepsilon_2}, k_3(v, \varphi) = \sqrt{(k_x(v, \varphi))^2 - \varepsilon_3(v, \varphi)},$$

$$k_4(v, \varphi) = \sqrt{(k_x(v, \varphi))^2 - \varepsilon_4(v, \varphi)}, k_x(v, \varphi) = \sqrt{\varepsilon_1} \cdot \sin(\varphi)$$

знаки 1–4 належать відповідно до призми ППВВ, вакуумному зазору товщиною d_c , тонкій напівпровідниковій плівці ZnO або $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ товщиною d_f та «напівнескінченному» напівпровіднику (6H-SiC) або діелектрику (Al_2O_3); $\varepsilon_3(v)$ і $\varepsilon_4(v)$ – діелектрична проникність відповідно плівки та підкладки, яка адитивно враховує вклад активних оптичних фононів v_T і плазмонів v_p ; всі інші позначення є загально узвичаєними.

5.4. Дослідження поверхневих поляритонів у структурі ZnO/6H-SiC

ZnO та 6H-SiC належать до просторової групи вюрциту $P6_3mc$ [4, 10, 11, 207, 235, 236]. Однак, не зважаючи на їх широке використання, відомості про дослідження ПП в системі типу тонка плівка ZnO на підкладці 6H-SiC в літературі практично відсутні. На сьогоднішній день в літературі існує ряд наукових праць по дослідженню плівок оксиду цинку на підкладках [208–211, 237–242]. За допомогою неруйнівних методів ZnO були визначені їх об'ємні параметри ZnO [204, 211, 226–229, 238]. Однак, на початок виконання роботи лише частково було проведено теоретичне та експериментальне дослідження можливостей існування, збудження та розповсюдження поверхневих поляритонів у структурі ZnO/6H-SiC при різних значеннях концентрації вільних носіїв зарядів (електронів) та товщини плівки.

а) Методика отримання плівок ZnO на напівпровідникових 6H-SiC та діелектричних підкладках Al₂O₃

Тонкі текстуровані плівки ZnO були одержані методом плазмохімічного осадження із газової фази з застосуванням високолетючих металоорганічних з'єднань β-дикетонатів цинку, індію, алюмінію і галію, які широко використовуються в оптоелектроніці. При варіюванні умов їх синтезу, а також використанні відпалу і легування, були одержані плівки оксиду цинку з питомим опором від 10^{-4} Ом·см до 10^{10} Ом·см на діелектричній підкладці сапфіру з орієнтацією (0001). Вказаний метод дозволив знизити температуру підкладки до 200 °С у порівнянні з температурами 450–600 °С при використанні методу термічного розкладання. Швидкість росту плівок ZnO складала 0,1–0,15 мкм/год. Товщина плівок визначалась за допомогою інтерферометра МІІІ-4 і змінювалась від 0,1 мкм до 1,2 мкм при концентраціях електронів в ZnO від $2 \cdot 10^{17}$ см⁻³ до $5 \cdot 10^{18}$ см⁻³. Одержані високо текстуровані плівки оксиду цинку, орієнтовані $E \perp c$ і $E \parallel c$ відносно площини підкладки і мали текстуру (001). Плазмохімія, як метод створення плівок, забезпечує високу адгезію і хімічну чистоту продукту, дозволяє наносити однорідні за складом і товщині покриття на деталі складної конфігурації [242].

Вимірювання спектрів ІЧ-відбивання від поверхні двошарової системи типу напівпровідник-напівпровідник проведено на спектрофотометрі Shimadzu IRTracer-100 з приставкою дзеркального відбивання SRM-8000A.

Вимірювання спектрів ППВВ та багаторазового порушеного повного внутрішнього відбивання (БППВВ) проведено за допомогою приставок QATR-10 та ATR-8000A.

Одержані плівки ZnO на напівпровідникових 6H-SiC та діелектричних підкладках Al₂O₃ досліджувались методами спектроскопії поверхневих поляритонів. Спектри ППВВ одержані в діапазоні 240–4000 см⁻¹. При розрахунках спектрів ППВВ використана математична модель системи активний шар на активній підкладці [11]. При розрахунках використовувались об'ємні параметри, що відповідають орієнтації $E \perp c$ і $xy \parallel c$, де c – оптична вісь підкладки. В розрахунках використано дані для ZnO і Al₂O₃ що одержані в роботах [4, 15, 36, 94, 97, 241, 243].

б) Спектри ІЧ-відбивання у структурі ZnO/6H-SiC

Для вирощування високо текстурованих плівок оксиду плівок ZnO на підкладках 6H-SiC були відібрані підкладки 6H-SiC, які мали розміри $5 \times 7 \times 0,5$ мм³. Концентрація електронів в *c*-зоні визначалась за допомогою вимірювання пропускання зразків 6H-SiC при $E \perp c$ на довжині хвилі $\lambda = 0,628$ мкм і становила $n_0 = 5 \cdot 10^{17} - 2 \cdot 10^{18}$ см⁻³ (зразки типу Z84-Z88). Одержані дані добре узгоджуються з результатами вимірювання ефекту Холла. Підкладка 6H-SiC мала орієнтацію $c \perp xy$. Перед початком осадження плівок ZnO вказані підкладки 6H-SiC піддавалися плазмохімічному очищенню при потужності ВЧ плазмового розряду 700 Вт і тиску 0,3 Торр в атмосфері кисню. Плівки одержувалися методом плазмо-хімічного осадження. Швидкість росту плівок ZnO складала 0,1–0,15 мкм/год. Товщина плівок визначалась за допомогою інтерферометра МІІІ-4 і змінювалася від 0,1 мкм до 0,8 мкм при концентраціях електронів в ZnO від $2 \cdot 10^{17}$ см⁻³ до $5 \cdot 10^{19}$ см⁻³. Одержані високо текстуровані плівки оксиду цинку, орієнтовані $E \perp c$ і $E \parallel c$ відносно площини підкладки і мали текстуру (001).

Експериментальні спектри $R(\nu)$ реєструвалися при зміні положення структури ZnO/6H-SiC в площині *xy*. Виявлено відмінність спектрів ІЧ-відбивання в області «залишкових променів» ZnO і 6H-SiC, що свідчить про прояв оптичної анізотропії та необхідність врахування при моделюванні спектрів ІЧ-відбивання 6H-SiC та ZnO/6H-SiC наявності оптичної анізотропії фононної та плазмонної підсистем за методикою [4, 36]. При розрахунках використано об'ємні параметри для ZnO і 6H-SiC, які представлено в табл. 1.3 та 3.1 [4].

На рис. 5.1, *а* показано експериментальні (точки – 1) і розрахункові (лінія – 2) залежності коефіцієнта ІЧ-відбивання для різного ступеня легування монокристалів 6H-SiC від частоти. Розрахунок проведено при врахуванні взаємодії ІЧ-випромінювання з фононною та плазмовою підсистемами напівпровідникової підкладки 6H-SiC. Аналіз спектрів ІЧ-відбивання від поверхні ZnO/6H-SiC (*б*) в області «залишкових променів» проведено за

допомогою математичної моделі типу «поглинаюча» плівка на «поглинаючій напівнескінченній» підкладці при врахуванні оптичної анізотропії плівки та підкладки.

На рис. 5.1, б показано експериментальні (точки – 1) розрахункові (лінія – 2) залежності коефіцієнта відбивання для різного ступеня легування структури ZnO/6H-SiC від частоти при різних товщинах плівки та ступенях легування плівки та підкладки. Розрахунок проведено за виразами, що враховують взаємодію ІЧ-випромінювання з фононною та плазмовою підсистемами плівки ZnO і напівпровідникової підкладки 6H-SiC за орієнтацій $E \perp c$ і $E \parallel c$ [4].

За допомогою методу дисперсійного аналізу отримані значення товщин плівок, які складають $d_f = 0,1$ (зразки типу – Z87, Z88); $d_f = 0,2$ мкм (зразки типу – Z86); $d_f = 0,55$ мкм (зразки типу – Z84); $d_f = 0,8$ мкм (зразки типу – Z85). Моделювання спектрів ІЧ-відбивання від поверхні підкладки 6H-SiC (див. рис. 5.1, а)) та структури ZnO/6H-SiC (рис. 5.1, б) виконано за методикою описаною у [4]. Невідомими є параметри плівки ν_p , γ_p і γ_f .

Параметри плівки ν_p і γ_p , які найбільш сильно впливають на форму розрахункового спектра, підбирались так, щоб досягти найкращого узгодження між розрахунковими та експериментальними спектрами за методом найменших квадратів. Приклади розрахункових спектрів відбивання показані на рис. 5.1, а, б (криві 2), що демонструє досягнуту ступінь узгодження з експериментом ($\delta = 10^{-2}$). Одержані значення ν_p , γ_p , γ_f для плівки оксиду цинку різної товщини в структурі ZnO/6H-SiC представлено в табл. 5.1, 5.2.

Зміна товщини плівки від 0,1 мкм до 0,8 мкм характеризується збільшенням коефіцієнта відбивання $R(\nu)$ в області $400\text{--}600\text{ см}^{-1}$ від 0,1 (зразки типу – Z87, Z88) (рис. 5.1, б)) до 0,5 (зразки типу – Z84, Z85). На частоті 1000 см^{-1} спостерігається зміна $R(\nu)$ від $3 \cdot 10^{-3}$ для $d_f = 0,1$ мкм (зразки типу – Z84, Z85) до 0,12 для $d_f = 0,8$ мкм (зразки типу – Z85). Збільшення товщини плівки ZnO при незмінних параметрах фононної та плазмової підсистем призводить до значної деформації спектра $R(\nu)$ в проміжку «залишкових променів» оксиду цинку (зразки типу – Z85).

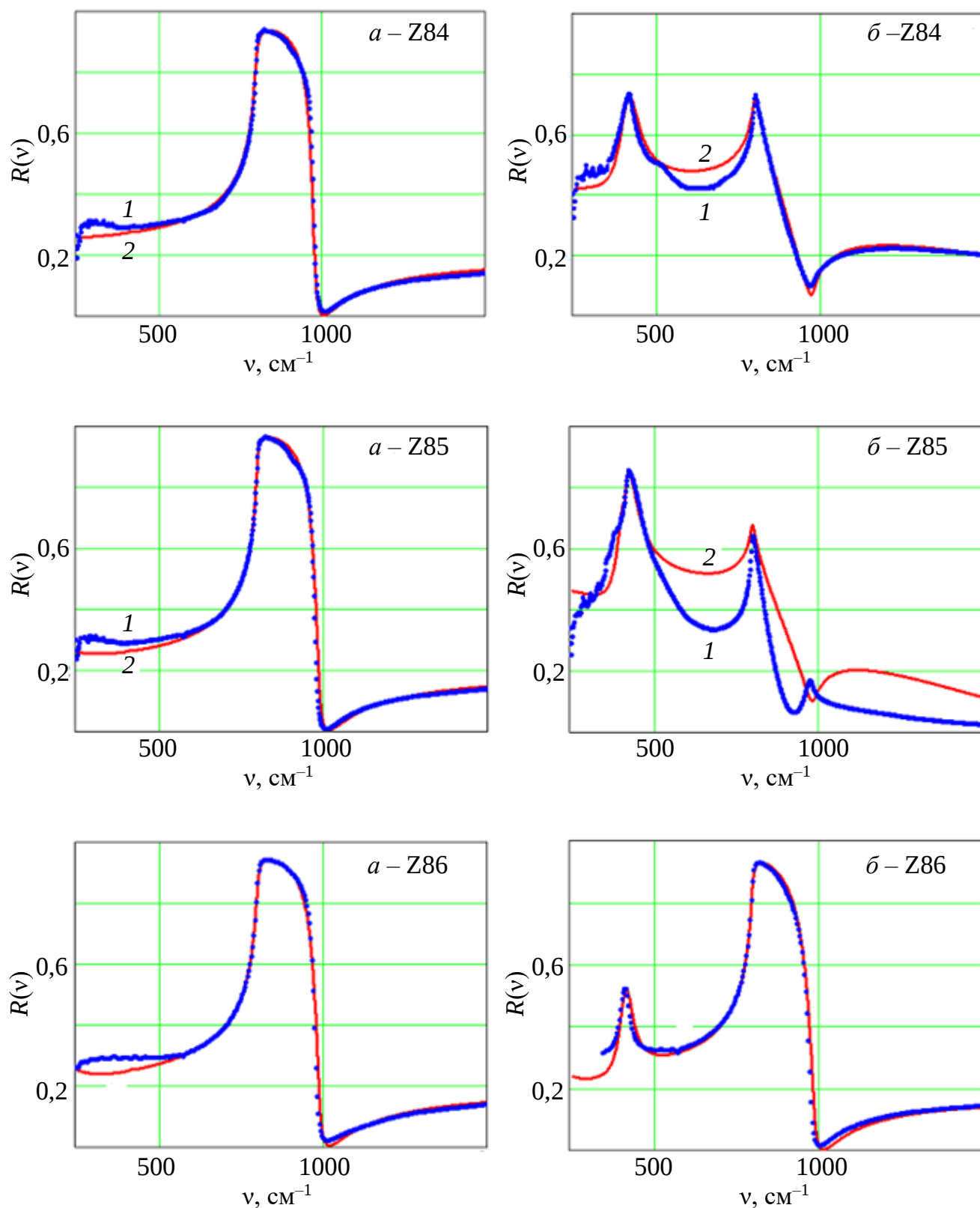


Рис. 5.1. Експериментальні (точки) та розрахункові (лінії) спектри ІЧ-відбивання $R(\nu)$ для підкладки 6H-SiC (a) та структури ZnO/6H-SiC (б) з різною товщиною плівки та ступенем легування ZnO і 6H-SiC

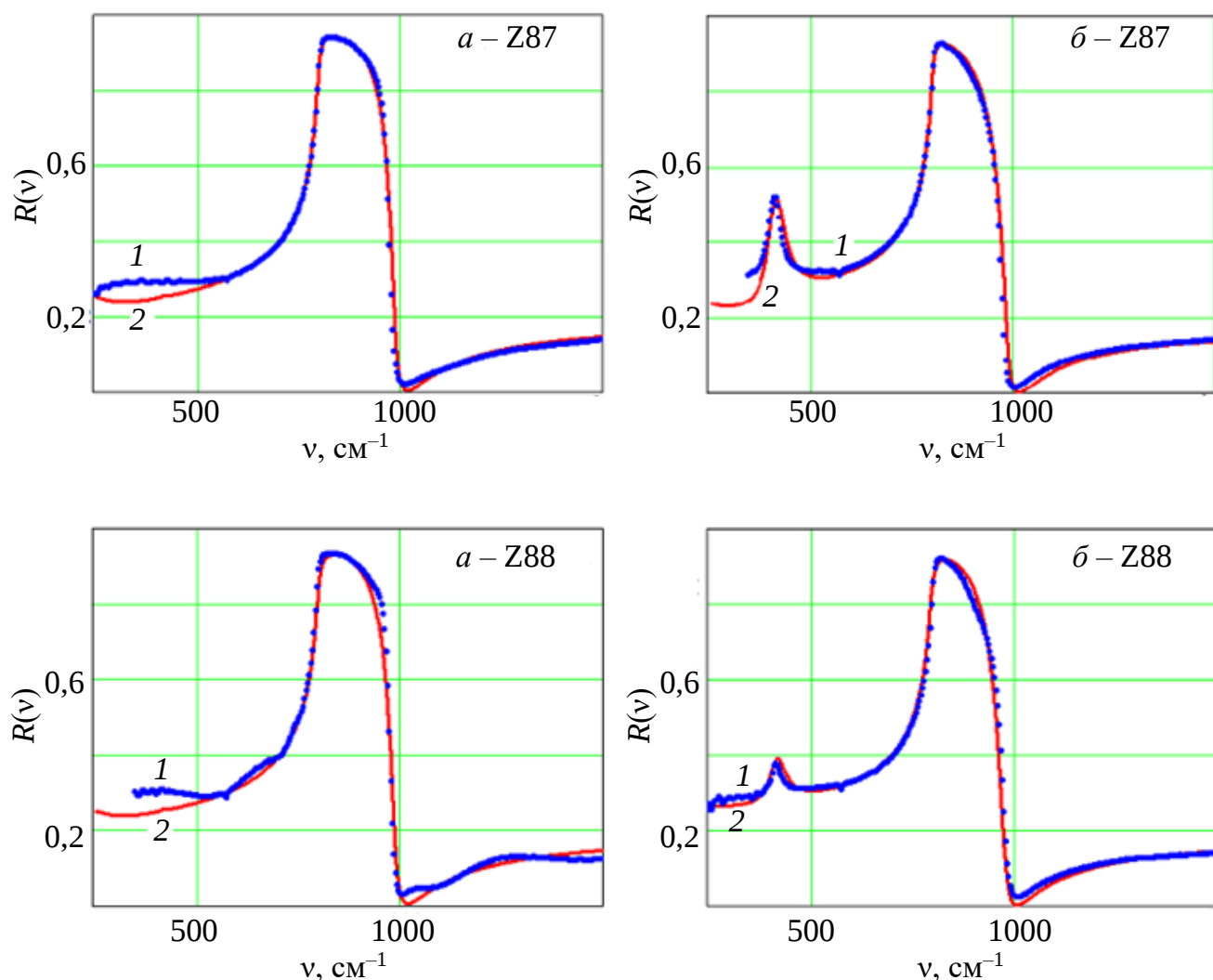


Рис. 5.1. (продовження). Експериментальні (точки) та розрахункові (лінії) спектри ІЧ-відбивання $R(v)$ для підкладки 6H-SiC (а) та структури ZnO/6H-SiC (б) з різною товщиною плівки та ступенем легування ZnO і 6H-SiC

Із рис. 5.1, б видно, що збільшення концентрації та рухливості електронів в плівці ZnO призводить до істотного деформування спектра ІЧ-відбивання в проміжку максимуму «залишкових променів» структури ZnO/6H-SiC при фіксованому значенні товщини плівки.

З рис. 5.1 видно, що збільшення електронів у плівках оксиду цинку від $4,6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ до $1,7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ призводить до істотного деформування спектра відбивання в області між частотами поперечного і повздовжнього оптичного фонона. Легування підкладки супроводжується зміною коефіцієнта відбивання у височастотному в проміжку «залишкових променів» 6H-SiC.

Таблиця 5.1. Електрофізичні параметри підкладки 6H-SiC

Зразок (підкладка SiC-6H)	ν_p , см^{-1}	γ_p , см^{-1}	γ_f , см^{-1}	d_f , нм	Концентрація n_0 , см^{-3}	Провідність σ , $\text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1}$	Рухливість μ , $\text{см}^2/(\text{В с})$
Z84	190	480	10	—	$6,6 \cdot 10^{17}$	51,2	48,5
Z85	300	500	5	—	$1,6 \cdot 10^{18}$	122,5	46,5
Z86	300	350	9	—	$1,6 \cdot 10^{18}$	175,1	66,5
Z87	250	200	28	-	$7,3 \cdot 10^{17}$	136,2	116,4
Z88	300	900	12	-	$1,6 \cdot 10^{18}$	68,1	25,9

Таблиця 5.2. Електрофізичні параметри плівки ZnO в структурі ZnO/6H-SiC

Зразок (плівка ZnO)	ν_p , см^{-1}	γ_p , см^{-1}	γ_f , см^{-1}	d_f , нм	Концентрація n_0 , см^{-3}	Провідність σ , $\text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1}$	Рухливість μ , $\text{см}^2/(\text{В с})$
Z84	1500	1700	28	550	$2,6 \cdot 10^{19}$	545,9	13,2
Z85	1200	1000	12	800	$1,7 \cdot 10^{19}$	539,9	22,4
Z86	380	900	28	200	$1,7 \cdot 10^{18}$	66,2	24,9
Z87	200	300	25	100	$4,6 \cdot 10^{17}$	55,0	74,6
Z88	200	300	40	100	$4,6 \cdot 10^{17}$	55,0	74,6

Достатньо добре узгодження $R_T(\nu)$ і $R_E(\nu)$ в ІЧ-області спектра (зразки типу – Z86–Z88) підтверджує достовірність одержаних авторами [4] взаємно узгоджених об’ємних параметрів для оксиду цинку та можливість їх використання при вивченні високо текстурованих плівок ZnO. Проведений математичний експеримент вказує, що при товщинах плівки $d_f < 90$ нм форма спектра $R(\nu)$ визначається переважно параметрами підкладки 6H-SiC, а для плівки оксиду цинку при $d_f > 10$ мкм $R(\nu)$ має форму спектра відбивання «напівнескінченного» монокристала оксиду цинку. Зміна ступеня легування підкладки 6H-SiC від $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ до $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ характеризується зміщенням $R_E(\nu)$

і $R_T(\nu)$ в області мінімуму «залишкових променів» підкладки 6H-SiC на 18 см^{-1} та необхідністю врахування при аналізі спектрів $R(\nu)$ наявності плазмон-фононної взаємодії. Коефіцієнт згасання фонона γ_f в плівці ZnO суттєво впливає на спектр відбивання структури ZnO/6H-SiC тільки в області частоти поперечного оптичного фонона оксиду цинку (412 см^{-1}). В інших діапазонах вплив γ_f на $R(\nu)$ практично відсутній. Коефіцієнт згасання фононів в плівці ZnO визначався за методикою, описаною в [11, 36].

В експериментальних спектрах ІЧ-відбивання в структурі ZnO/6H-SiC (рис. 5.1, б) спостерігаються два максимуми відповідно на частотах 412 см^{-1} і 818 см^{-1} , що якісно узгоджуються з розрахунковими залежностями (криві 2). Неузгодження розрахункових кривих у діапазоні $410\text{--}440\text{ см}^{-1}$ з експериментальними даними пов'язано як із проявом оптичної анізотропії так і часткового врахування плазмон-фононної взаємодії у плівках ZnO та підкладках 6H-SiC. Неузгодженість $R_E(\nu)$ і $R_T(\nu)$ в області $960\text{--}990\text{ см}^{-1}$ є наслідком неточності вимірювання $R_E(\nu)$ за рахунок різкої зміни коефіцієнта відбивання від 0,96 до 0,05. Зміна концентрації електронів у плівках ZnO від $5\cdot 10^{17}\text{ см}^{-3}$ до $5\cdot 10^{18}\text{ см}^{-3}$ призводить до зміщення мінімумів в діапазонах $300\text{--}390\text{ см}^{-1}$ і $480\text{--}720\text{ см}^{-1}$ у височастотну область відповідно на 6 см^{-1} і 18 см^{-1} . Різкий спад в області $300\text{--}390\text{ см}^{-1}$ на рис. 5.1, б пов'язаний із плазовими коливаннями вільних носіїв зарядів (електронів) у плівці ZnO та підкладці 6H-SiC.

Причиною розбіжності $R_T(\nu)$ з $R_E(\nu)$ є прояв тонкого порушеного шару на поверхні 6H-SiC товщиною $\leq 0,1\text{ мкм}$, викликаного обробкою поверхні карбіду кремнію. Прояв порушеного шару тільки на частотах $800\text{--}960\text{ см}^{-1}$ пов'язаний із тим, що в даній області ІЧ-випромінювання взаємодіє найбільш активно з приповерхневим шаром, оскільки показники заломлення і поглинання відповідно рівні $n \approx 4\text{--}13$ і $k \approx 1\text{--}8$, що визначає глибину взаємодії при відбиванні $\leq 1\text{ мкм}$. В інших діапазонах частот глибина проникнення ІЧ-випромінювання в 6H-SiC значно більша ($4\text{--}8\text{ мкм}$) і порушені шари практично не проявляються.

Отже, як видно із рис. 5.1, б спектри ІЧ-відбивання у структурі ZnO/6H-SiC добре моделюються при використанні об'ємних взаємно узгоджених параметрів

для монокристалів оксиду цинку та карбїду кремнію (полїтип 6H), отриманих в [4]. Це підтверджує перспективність неруйнівного методу ІЧ-спектроскопії при визначенні оптичних та електрофізичних властивостей плївок ZnO і ступеня їх текстурованості. На основі аналізу структури ZnO/6H-SiC встановлено, що шари оксиду цинку мають концентрації електронів $n_0 = (4,6 \div 260) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, рухливості $\mu_L = (13 \div 75) \text{ см}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$ та питому провідність $\sigma_0 = (55 \div 66) \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (див. табл. 5.1, 5.2).

в) Спектри ППВВ у структурі ZnO/6H-SiC

Згідно з [4, 11, 15, 94] існування ПП на межі двох середовищ визначається діелектричною проникністю цих середовищ. За допомогою математичного виразу (5.1) визначено дійсну та уявну частини діелектричної проникності плівки ZnO та підкладки 6H-SiC при врахуванні їх оптичної анізотропії.

На рис. 5.2 показані дійсні частини діелектричної проникності $\varepsilon_1(\nu)$ ZnO (1) і $\varepsilon_2(\nu)$ 6H-SiC (2) для системи напівпровідникова плівка на оптично-анізотропній напівпровідниковій підкладці при врахуванні взаємодії фононної та плазмової підсистем. Розрахунок для плівки ZnO та підкладки монокристала 6H-SiC проведено в актуальній області частот плівки та підкладки. Виділена область вздовж осі абсцис вказує на ті частотні «вікна», в яких дане середовище є поверхнево-активним, а отже можливе існування поверхневих фононних та плазмон-фононних поляритонів.

Як видно із рисунка, у випадку плівка ZnO на підкладці 6H-SiC області аномальної дисперсії обох середовищ розміщені в різних частотних діапазонах. Кожне із середовищ буде поверхнево-активним у відповідному діапазоні ($380\text{--}590 \text{ см}^{-1}$ для ZnO та $788\text{--}970 \text{ см}^{-1}$ для 6H-SiC), при цьому друге середовище буде поверхнево-неактивним. Отже, для досліджуваної системи справедливе співвідношення щодо розташування частот поперечних і поздовжніх оптичних фононів $\nu_{T1} < \nu_{L1} < \nu_{T2} < \nu_{L2}$, якому індекси 1 та 2 відносяться відповідно до плівки ZnO та підкладки 6H-SiC.

На рис. 5.3, а, б показано розрахункову залежність коефіцієнта ППВВ

нелегованої структури ZnO/6H-SiC від частоти при різних кутах падіння. Розрахунок проведено за формулами (5.1).

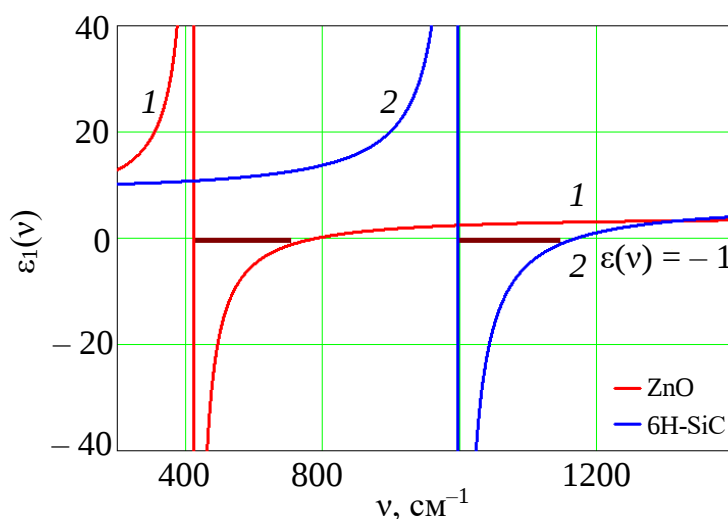


Рис. 5.2. Залежність дійсної частини діелектричної проникності від частоти в напівпровідниковій структурі ZnO/SiC 6H: 1 – $\varepsilon_1(\nu)$ для ZnO; 2 – $\varepsilon_2(\nu)$ для 6H-SiC

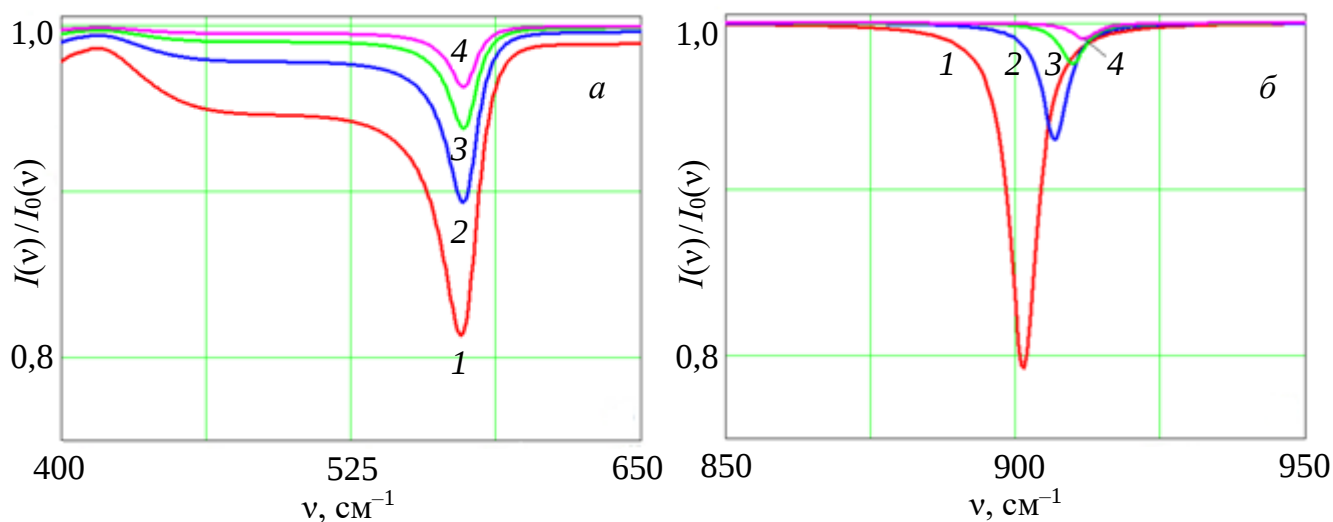


Рис. 5.3. Розрахункові спектри ППВВ $I(\nu)/I_0(\nu)$ структури ZnO/6H-SiC при $\varphi = 40^\circ$ (1), 45° (2), 50° (3), 55° (4); плівка ZnO товщиною $d_f = 0,5$ мкм при $\nu_p = \gamma_p = 1$ см $^{-1}$; $\gamma_f = 10$ см $^{-1}$; підкладка 6H-SiC з $\nu_p = \gamma_p = 1$ см $^{-1}$; $\gamma_f = 5$ см $^{-1}$; а – спектр ППВВ в проміжку 400–650 см $^{-1}$, б – в проміжку 850–950 см $^{-1}$

При розрахунках використано об'ємні параметри для ZnO і 6H-SiC, які

представлено в табл. 1.3 та 3.1 [4]. Крива 1 розрахована при $\nu_p = \gamma_p = 1 \text{ см}^{-1}$ (плівка) та $\nu_p = \gamma_p = 1 \text{ см}^{-1}$ (підкладка), що означає практично повну відсутність впливу плазмової підсистеми на спектр ІЧ-відбивання від системи ZnO/6H-SiC в усьому досліджуваному діапазоні. Криві 1–4 відповідають товщині $d_f = 0,5 \text{ мкм}$ при концентрації вільних носіїв зарядів (електронів) в плівці і підкладці $n_0 = 10^{15} \text{ см}^{-3}$.

На рис. 5.4, а, б наведено розрахункову залежність коефіцієнта ППВВ для структури сильно легована плівка ZnO на сильно легованій підкладці. З рисунка видно, що збільшення концентрації та рухливості електронів в плівці ZnO та підкладці 6H-SiC призводить до істотного деформування спектра ППВВ в області максимуму «залишкових променів», де діелектрична проникність структури ZnO/6H-SiC при фіксованому значенні товщини плівки є від'ємною.

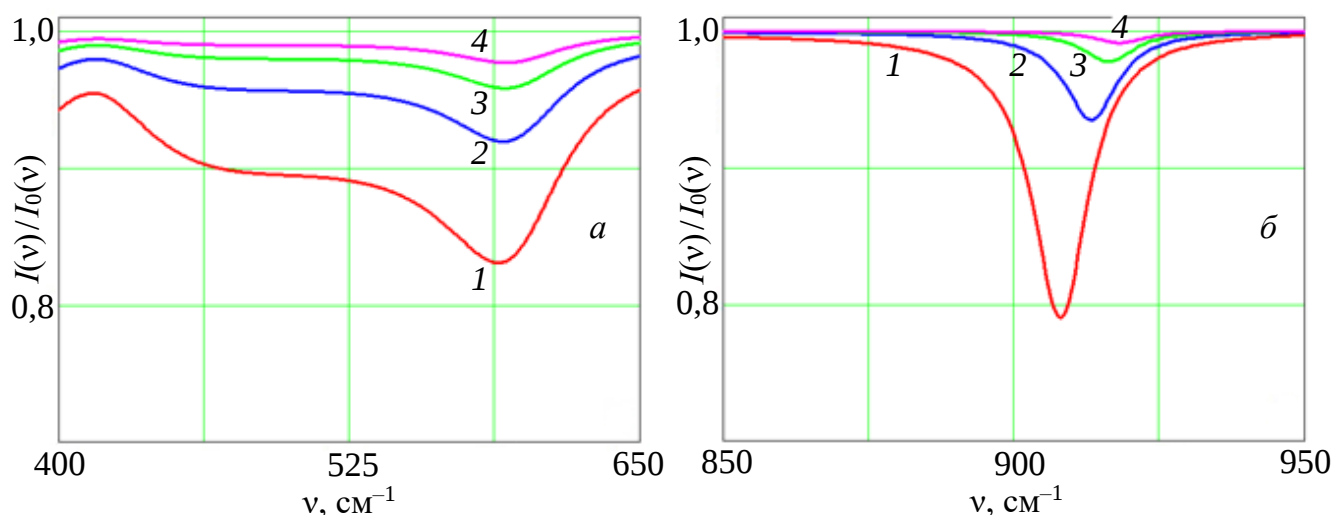


Рис. 5.4. Розрахункові спектри ППВВ $I(v)/I_0(v)$ структури ZnO/6H-SiC при $\varphi = 40^\circ$ (1), 45° (2), 50° (3), 55° (4); сильно легована плівка ZnO товщиною $d_f = 0,5 \text{ мкм}$ при $\nu_p = 290 \text{ см}^{-1}$, $\gamma_p = 400 \text{ см}^{-1}$; $\gamma_f = 20 \text{ см}^{-1}$; сильно легована підкладка 6H-SiC з $\nu_p = 170 \text{ см}^{-1}$, $\gamma_p = 440 \text{ см}^{-1}$; $\gamma_f = 5 \text{ см}^{-1}$; а – спектр ППВВ в проміжку 400–650 см^{-1} ; б – в проміжку 850–950 см^{-1}

Розрахунок кривих 1–4 проведено при використанні формул (5.1) та даних 1.3 та 3.1 [4]. Параметри плазмонної підсистеми наведено у підписах до рисунку.

На рис. 5.5, а, б представлено спектри ППВВ за $\varphi = 45^\circ$ для структури напівпровідникова нелегована плівка оксиду цинку на нелегованій

напівпровідниковій підкладці 6H-SiC з концентрацією електронів $n_0 = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Товщина плівки ZnO змінюється від $d_f = 0,1 \text{ мкм}$ (крива 1) до $d_f = 1,5 \text{ мкм}$ (крива 7). Концентрація електронів у плівці оксиду цинку становить $n_0 = 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Зміна товщини плівки від 0,1 мкм (1) до 1,5 мкм (7) характеризується зміною коефіцієнта ППВВ $I(\nu)/I_0(\nu)$ в усій області спектра. Мінімуми спостерігаються на частотах: $588,932 \text{ см}^{-1} - \varphi = 28^\circ$; $582,922 \text{ см}^{-1} - \varphi = 30^\circ$; $575,907 \text{ см}^{-1} - \varphi = 35^\circ$; $567,894 \text{ см}^{-1} - \varphi = 40^\circ$; $562,883 \text{ см}^{-1} - \varphi = 45^\circ$; $557,875 \text{ см}^{-1} - \varphi = 50^\circ$; $553,868 \text{ см}^{-1} - \varphi = 55^\circ$. Різкий спад коефіцієнта ППВВ $I(\nu)/I_0(\nu)$ в проміжках $500\text{--}600 \text{ см}^{-1}$ та $800\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$ на рис. 5.5 пов'язаний із збудженням у плівці ZnO та підкладці 6H-SiC поверхневих поляритонів фононного типу [4, 11, 15, 94]. Збільшення товщини плівки ZnO при незмінних параметрах фононної та плазмової підсистем призводить до значної деформації спектра $I(\nu)/I_0(\nu)$ в проміжку «залишкових променів» оксиду цинку.

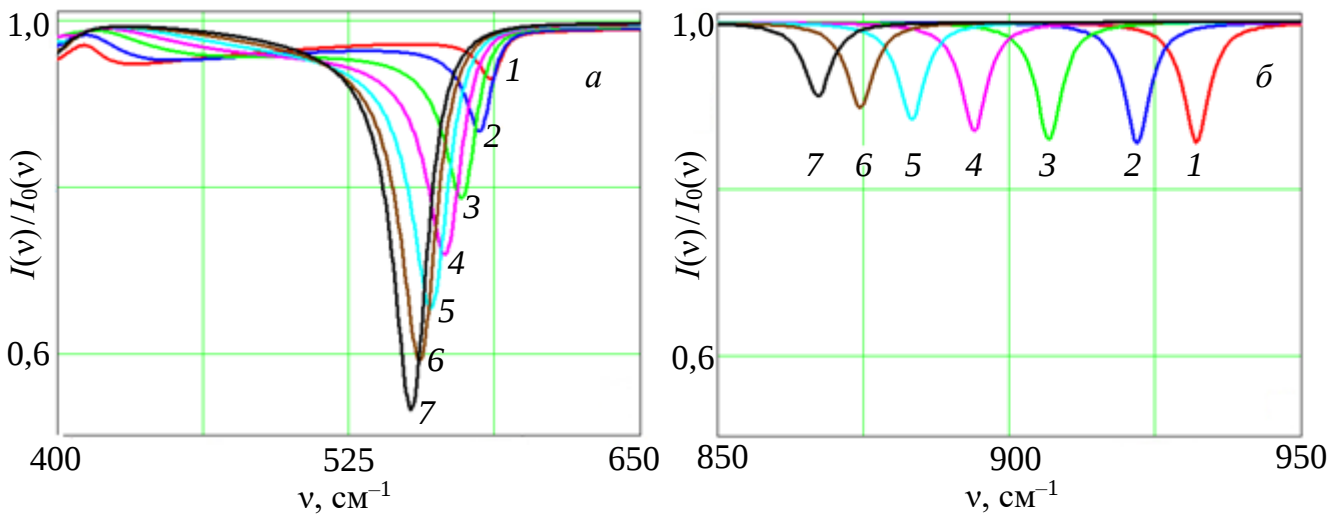


Рис. 5.5. Розрахункові спектри ППВВ $I(\nu)/I_0(\nu)$ нелегованої структури ZnO/6H-SiC при $\varphi = 45^\circ$, $d_f = 0,1, 0,25, 0,5, 0,75, 1,0, 1,25, 1,5$, які відповідають кривим 1–7

На рис. 5.6, а, б лініями наведено розрахункові спектри ППВВ від поверхні структури легованої плівки ZnO на нелегованій підкладці 6H-SiC в залежності від частоти та коефіцієнта затухання плазмонів за незмінного кута падіння в призмі ППВВ, величині зазору та товщині плівки. Із рис. 5.6 видно, що

збільшення концентрації та рухливості електронів в плівці ZnO призводить до істотного деформування спектра відбивання в області «залишкових променів» ZnO та 6H-SiC.

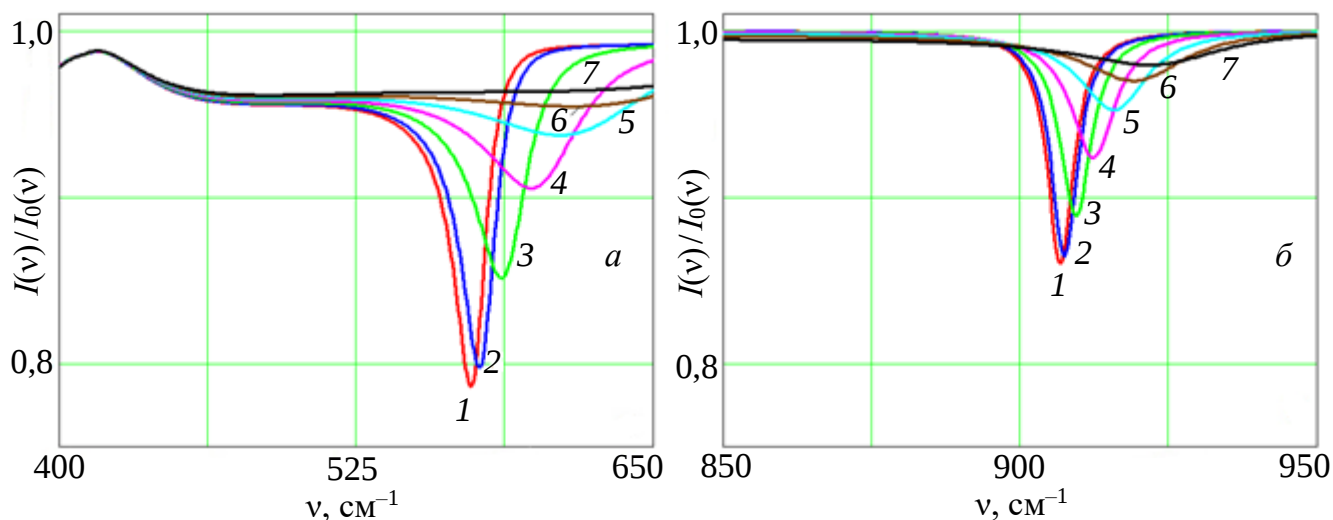


Рис. 5.6. Розрахункові спектри ППВВ $I(v)/I_0(v)$ структури ZnO/6H-SiC при $\varphi = 45^\circ$, $d_f = 0,5$ та $d_c = 3,5$ мкм. Криві 1–7 розраховані за $\nu_{pZnO} = \gamma_{pZnO} = 1$ см⁻¹ (1), 100 см⁻¹ (2), 200 см⁻¹ (3), 300 см⁻¹ (4), 400 см⁻¹ (5), 500 см⁻¹ (6), 600 см⁻¹ (7), $\gamma_{fZnO} = 10$ см⁻¹; $\nu_{p6H-SiC} = \gamma_{p6H-SiC} = 1$ см⁻¹ $\gamma_{f6H-SiC} = 5$ см⁻¹

Розрахунок кривих 1–7 проведено при $\nu_{pZnO} = \gamma_{pZnO} = 1, 100 \div 600$ см⁻¹ при $\Delta\nu_p = 100$ см⁻¹, товщина плівки ZnO становила $d_f = 0,5$ мкм. Як видно, збільшення електронів у плівках оксиду цинку від 10^{15} см⁻³ до 10^{18} см⁻³ призводить до збільшення частоти мінімуму та зменшення інтенсивності спектра структури ZnO/6H-SiC. Згідно [4, 11, 15, 94] частота мінімуму спектра ППВВ відповідає значення частоти поверхневого поляритона фононного та плазмон-фононного типу в області де кожне із середовищ є поверхнево-активним.

Експериментальні дослідження ПП проведено в два етапи. На першому етапі (рис. 5.7, а зразки типу – Z84, Z85, Z88) методом ППВВ було виконано експериментальні дослідження підкладки 6H-SiC та проведено дисперсійний аналіз спектрів ППВВ 6H-SiC при використанні математичних виразів (5.1) та (5.2) та параметрів фононної та плазмової підсистем представлених у таблицях 5.1, 5.2. Змінними параметрами були значення проміжку d_3 між призмою та

монокристалом 6H-SiC, частота $\nu_{p6H-SiC}$ і коефіцієнт затухання плазмонів $\gamma_{p6H-SiC}$ плівки, що дозволило отримати уточнені параметри підкладки 6H-SiC. Ступінь узгодження теорії з експериментом не перевищував $\delta = 2 \cdot 10^{-1}$.

На другому етапі (рис. 5.7, б зразки типу – Z84, Z85, Z88) проведено дослідження структур ZnO/6H-SiC з різним ступенем легування та товщин плівки. Дисперсійний аналіз проведено за виразами (5.1), що враховують взаємодію ІЧ-випромінювання з фононною та плазмовою підсистемами плівки ZnO і напівпровідникової підкладки 6H-SiC за орієнтацій $E \perp c$ і $E \parallel c$ представлених у таблицях 5.1, 5.2 та 1.3, 3.1 монографії [4].

Як слідує із представлених даних у таблицях 5.1, 5.2 поверхневі поляритони зареєстровані для всіх типів зразків ZnO/6H-SiC (Z84, Z85, Z88) незалежно від товщини плівки та концентрації вільних носіїв у плівці та підкладці. Крім того запропоновані математичні вирази (5.1) для проведення дисперсійного аналізу якісно продемонстрували узгодження теорії та експерименту.

На рис. 5.8 наведені експериментальні (точки – 1) та розрахункові (лінії – 2) спектри $I(\nu)/I_0(\nu)$ ППВВ в діапазоні $350\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ для структури тонка напівпровідникова нелегована плівка ZnO ($n_0 \leq 1 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-3}$) на слабо легованій напівпровідниковій «напівнескінченній» підкладці 6H-SiC при $E \perp c$ ($n_0 \leq 5 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-3}$) і товщині плівки оксиду цинку $d_f = 0,3\text{ мкм}$ (зразок типу ZS-3L) та $d_f = 0,4\text{ мкм}$ (зразок типу ZS-4L). Експериментальні спектри ППВВ отримано в області «залишкових променів» ZnO та 6H-SiC за фіксованого кута падіння ІЧ випромінювання $\varphi = 45^\circ$. Концентрація електронів у 6H-SiC відповідно рівна $n_0 = 5 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-3}$ (зразок ZS-3L) і $n_0 = 2 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-3}$ (зразок ZS-4L). Мінімуми спектрів на рис. 5.8, б відповідають частотам $\nu_{\min} = 526\text{ см}^{-1}$ і 916 см^{-1} для зразка ZS-3L і $\nu_{\min} = 509\text{ см}^{-1}$ і 914 см^{-1} для зразка ZS-4L. Змодельовані спектри, розраховані за параметрами для слабо легованої структури: плівка ZnO – $\nu_{pZnO} = 80\text{ см}^{-1}$ ($n_0 = 7,3 \cdot 10^{16}\text{ см}^{-3}$), $\gamma_{pZnO} = 500\text{ см}^{-1}$; підкладка 6H-SiC – $\nu_{p6H-SiC} = 165\text{ см}^{-1}$ ($n_0 = 5 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-3}$), $\gamma_{p6H-SiC} = 210\text{ см}^{-1}$ для зразка – ZS-3L та $\nu_{pZnO} = 95\text{ см}^{-1}$ ($n_0 = 1,03 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-3}$), $\gamma_{pZnO} = 380\text{ см}^{-1}$; підкладка 6H-SiC – $\nu_{p6H-SiC} = 105\text{ см}^{-1}$ $n_0 = 2 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-3}$, $\gamma_{p6H-SiC} = 140\text{ см}^{-1}$ для зразка – ZS-4L.

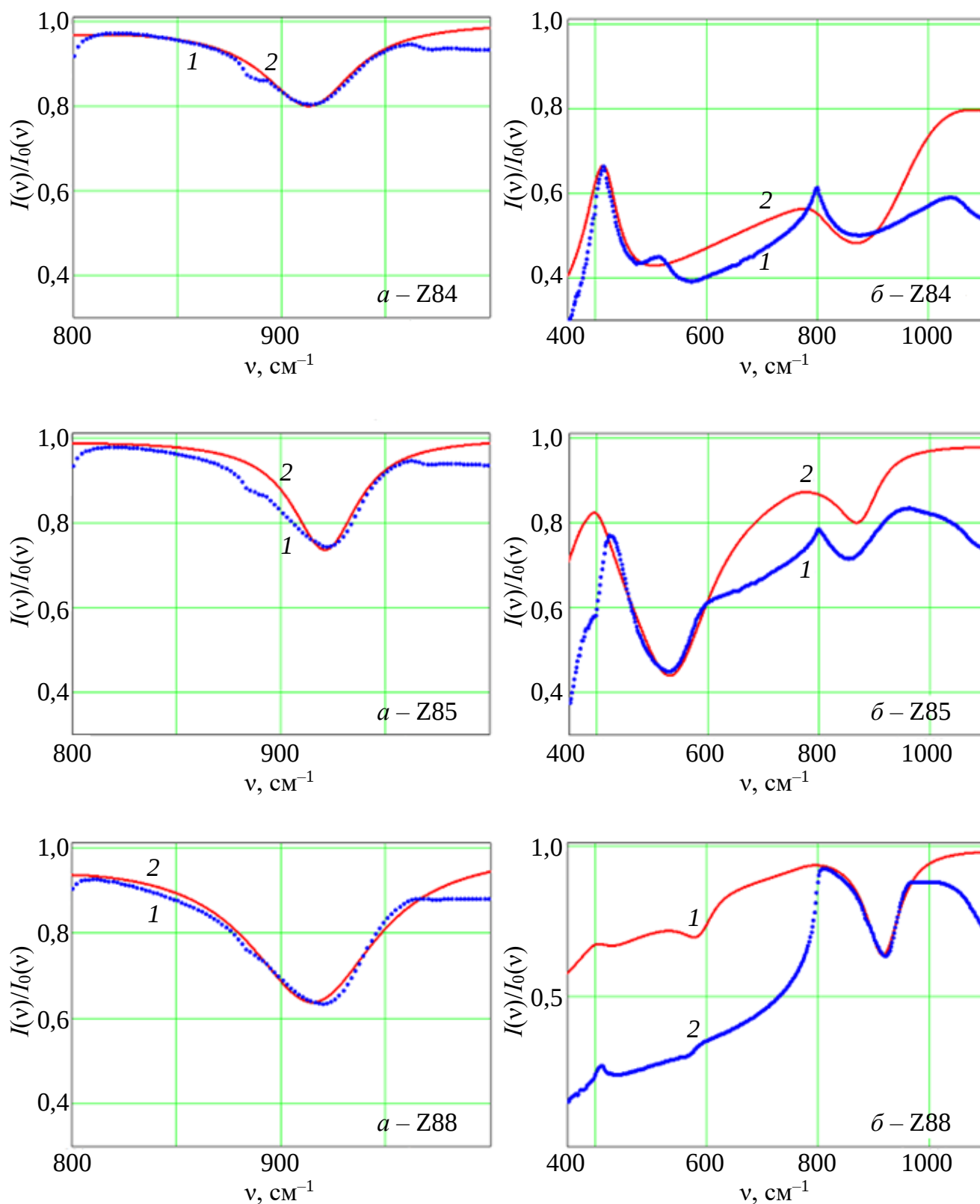


Рис. 5.7. Експериментальні (точки – 1) та розрахункові (крива – 2) спектри ППВВ $I(v)/I_0(v)$ для плівки ZnO на підкладці 6H-SiC. *a* – ППВВ підкладки з різною концентрацією електронів (таблиця 5.1), *б* – ППВВ плівки з різною та концентрацією електронів (таблиця 5.2) на 6H-SiC підкладці

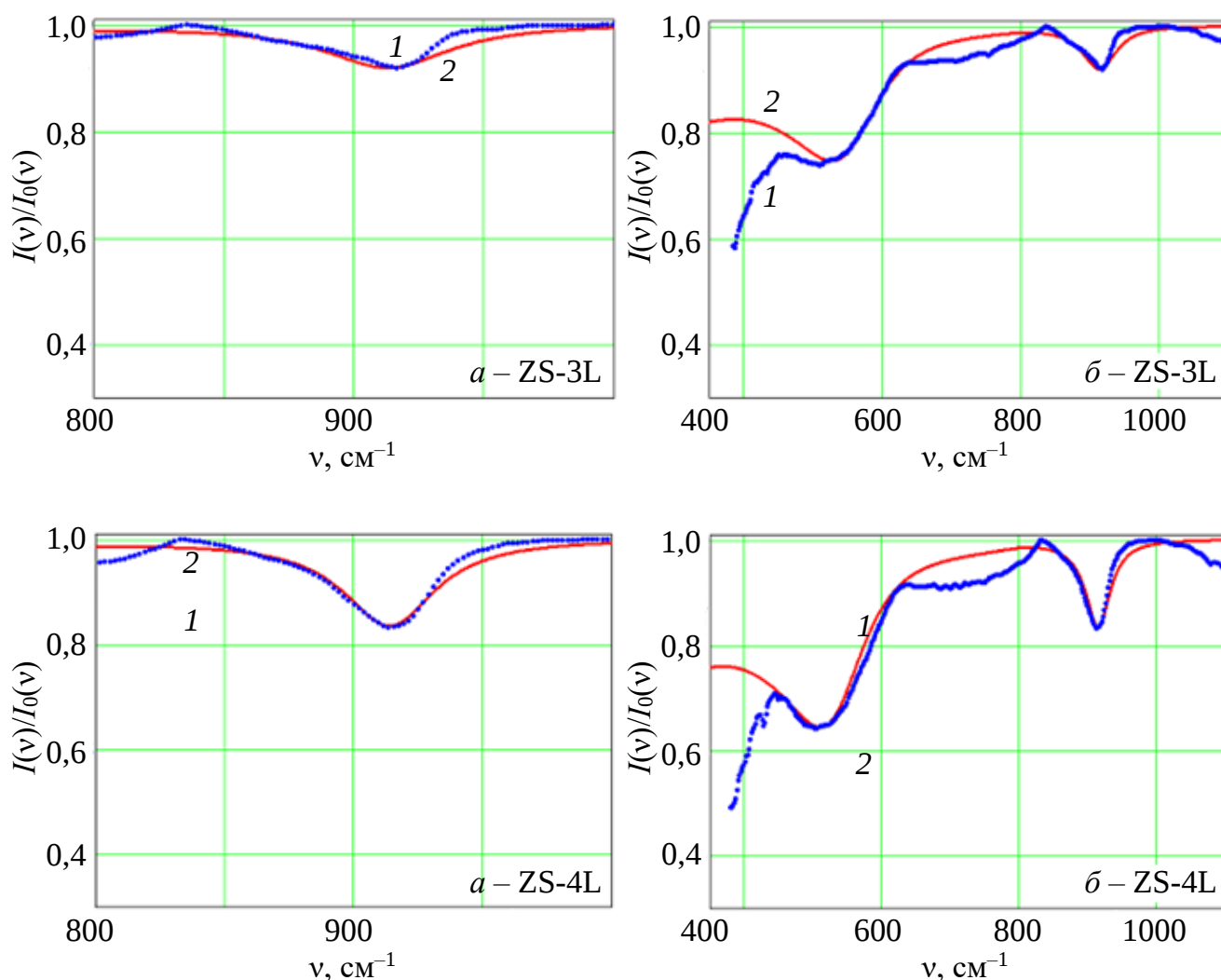


Рис. 5.8. Спектри $I(v)/I_0(v)$ ППВВ для підкладки (а) та структури ZnO/6H-SiC (б) з різною товщиною плівки ZnO: $d_f = 0,3$ мкм (зразок ZS-3L) та $d_f = 0,4$ мкм (зразок ZS-4L). 1 – експеримент, 2 – розрахунок. Підкладка 6H-SiC – $n_0 = 5 \cdot 10^{17}$ см^{-3} (зразок ZS-3L), $n_0 = 2 \cdot 10^{17}$ см^{-3} (зразок ZS-4L)

Параметри фоновної підсистеми представлено в табл. 1.3 та 3.1 [4].

Розбіжності на проміжку $600 \div 800$ см^{-1} пов'язані із проявом порушеного шару в монокристалах 6H-SiC та збільшеним коефіцієнтом затухання фононів і плазмонів у структурах ZnO/6H-SiC.

На рис. 5.9 показано теоретичну поверхню порушеного повного внутрішнього відбивання для слабо легованої структури ZnO/6H-SiC при скануванні відповідно по частоті в діапазоні $400\text{--}1000$ см^{-1} при фіксованих кутах падіння ІЧ випромінювання в призмі ППВВ в межах від 25° до 60° для плівки

товщиною $d_f = 0,5$ мкм на підкладці 6H-SiC. Величина зазору для всіх спектрів ППВВ становила $d_c = 3$ мкм.

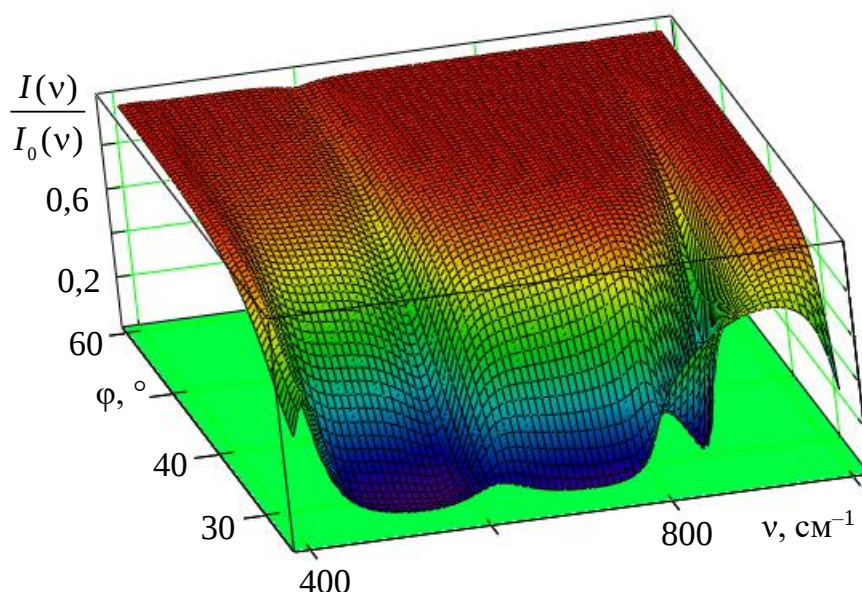


Рис. 5.9. Поверхня модифікованого ППВВ системи плівка ZnO на підкладці 6H-SiC при $E \perp c$. 400–600 см^{-1} – актуальна область частот плівки ZnO; 800–1000 см^{-1} – актуальна область частот підкладки 6H-SiC

В системі ZnO/6H-SiC є дві межі поділу: повітря–плівка ZnO та плівка ZnO–підкладка 6H-SiC. 6H-SiC на відміну від ZnO характеризується сильною анізотропією властивостей плазмової підсистеми [4, 11, 94]. Аналіз спектрів ПП системи ZnO/SiC-6H, яка складається із двох поверхнево-активних середовищ, показав, що на межі плівка–підкладка може існувати два ПП і ще один ПП на межі плівка–повітря.

Сpektри ППВВ розраховані при параметрах фононної підсистем плівки та підкладки представлених у таблиці 5.2 та 1.3, 3.1 [4]. Розрахунок виконано за параметрів плазмонної підсистеми, які відповідають легованій плівці ZnO: $\nu_{p\text{ZnO}} = 290 \text{ см}^{-1}$, $\gamma_{p\text{ZnO}} = 400 \text{ см}^{-1}$ та підкладці 6H-SiC: $\nu_{p\text{ZnO}} = 170 \text{ см}^{-1}$, $\gamma_{p\text{ZnO}} = 440 \text{ см}^{-1}$.

Як видно, $\nu_p \approx \nu_L$, тому необхідне врахування впливу взаємодії фононної та плазмової підсистем на спектр ППВВ в системі ZnO/6H-SiC в усьому досліджуваному діапазоні. Сpektри ППВВ розраховані при концентраціях

вільних носіїв зарядів (електронів) відповідно в плівці $n_0 = 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ і підкладці $n_0 = 2,4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. При збільшенні кута падіння спостерігається зміщення частоти мінімуму в спектрах ППВВ в більш високочастотну область та зменшення напівширини (рис. 5.9). При $d_f > 0,1 \text{ мкм}$ спостерігається зближення мінімумів в області збудження ПП в плівці ZnO. За допомогою математичного експерименту показано, що при $d_f = 10 \text{ мкм}$ високочастотні та низькочастотні мінімуми в спектрах ППВВ співпадають між собою та даними для монокристала оксиду цинку. В спектрах ППВВ в діапазоні $400\text{--}600 \text{ см}^{-1}$ проявляється лише один мінімум для кожного кута падіння ІЧ-випромінювання в призмі ППВВ. Збільшення концентрації та рухливості електронів в плівці ZnO призводить до істотного деформування спектра ППВВ в області залишкових променів структури ZnO/6H-SiC при фіксованому значенні товщини плівки.

Характерною особливістю всіх спектрів на рис. 5.2–5.9 є наявність у спектрах ППВВ мінімумів в діапазонах $380\text{--}480 \text{ см}^{-1}$ і $780\text{--}980 \text{ см}^{-1}$, зумовлених збудженням поверхневих поляритонів у плівці оксиду цинку та підкладці карбід кремнію (політип 6H). Для легованих плівок ZnO на підкладках 6H-SiC збільшення напівширини спектра $I(\nu)/I_0(\nu)$ в області $400\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$ пов'язано з впливом концентрації та рухливості електронів властивості ПП фононного та плазмон-фононного типу.

5.5. Дослідження поверхневих поляритонів у структурі $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}/6\text{H-SiC}$

У даній частині роботи проводились дослідження ПП у структурі $\text{MgZnO}/6\text{H-SiC}$ без урахування поглинання плівки та підкладки в ІЧ-області спектра. На рис. 5.10 показано теоретичні залежності дійсної частини діелектричної проникності $\epsilon_1(\nu)$ MgZnO (крива 1) і 6H-SiC (крива 2) для системи плівка (MgZnO) на оптично-анізотропній напівпровідниковій підкладці (6H-SiC).

Розрахунок $\epsilon_1(\nu)$ для плівки $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ та підкладки монокристала 6H-SiC проведено в актуальній області частот плівки та підкладки. Жирними лініями вздовж осі абсцис показано частотні «вікна», в яких можливе існування

поверхневих фонових та плазмон-фонових поляритонів відповідно на межі плівка-повітря та підкладка-повітря [4, 94].

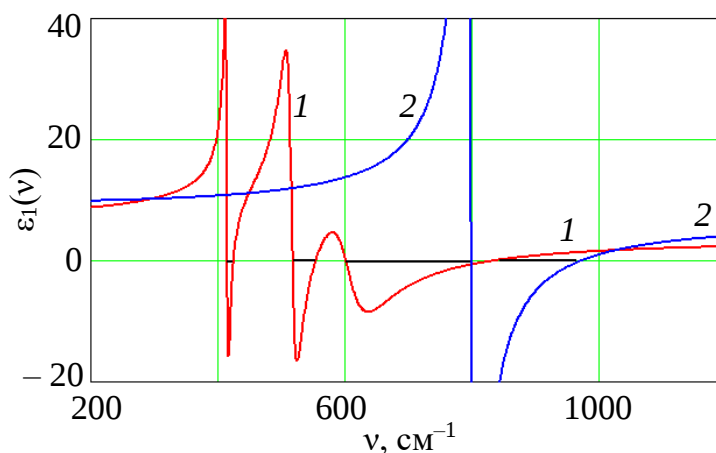


Рис. 5.10. Залежність дійсної частини діелектричної проникності $\epsilon_1(\nu)$ від частоти при орієнтації $E \perp c$: крива 1 – MgZnO ; крива 2 – 6H-SiC

Як видно з рисунка, у разі системи плівка $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ на підкладці 6H-SiC області аномальної дисперсії обох середовищ містяться в різних частотних проміжках. Кожне із середовищ буде поверхнево-активним у відповідному діапазоні $418\text{--}424\text{ cm}^{-1}$, $517\text{--}553\text{ cm}^{-1}$ і $601\text{--}796\text{ cm}^{-1}$ для $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ та $810\text{--}960\text{ cm}^{-1}$ для 6H-SiC , при цьому друге середовище є поверхнево-неактивним.

На рис. 5.11, 5.12 наведено спектри ППВВ для структури $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}/6\text{H-SiC}$ за орієнтації $E \perp c$. Спектри ППВВ для вказаної структури розраховано при куті падіння ІЧ-випромінювання у призмі ППВВ $\varphi = 30^\circ$ (криві 1 та 1') та $\varphi = 33^\circ$ (криві 2 та 2') за незмінної товщини зазору між зразком і призмою ППВВ для всіх спектрів. Подані спектри ППВВ розраховано у діапазоні $100\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ і отримано при скануванні за частотою та фіксованому куті падіння ІЧ-випромінювання в призмі ППВВ. При розрахунках спектрів ППВВ використано методику, наведену в роботі [4, 11, 36]. Розрахункові параметри фонових підсистем $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$ і 6H-SiC подано у табл. 5.3 та 1.3, 3.1 [4].

На рис. 5.11, 5.12 криві 1 та 2 розраховані за умови відсутності впливу плазмонної підсистеми на спектр ППВВ. Як видно з рис. 5.11, порівняння кривих 1 і 1' вказує, що у разі збільшення концентрації вільних носіїв зарядів

(електронів) у підкладці до $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (значення коефіцієнта затухання поперечного оптичного фонона $\gamma_{f\perp 2} = 20 \text{ см}^{-1}$, частота та коефіцієнт затухання плазмонів відповідно $\nu_{p\perp 2} = 550 \text{ см}^{-1}$, $\gamma_{p\perp 2} = 620 \text{ см}^{-1}$) призводить до відмінностей у спектрах ППВВ у діапазоні $700\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$, який характеризує область «залишкових променів» підкладки 6H-SiC за орієнтації $E \perp c$. Легування плівки $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$ (частота та коефіцієнт затухання плазмонів відповідно $\nu_{p\perp 1} = 550 \text{ см}^{-1}$, $\gamma_{p\perp 1} = 620 \text{ см}^{-1}$) призводить до появи відмінностей (криві 1 і 1') на рис. 5.12 практично в усій ІЧ-області спектра, особливо на ділянках $380\text{--}600 \text{ см}^{-1}$ та $800\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$.

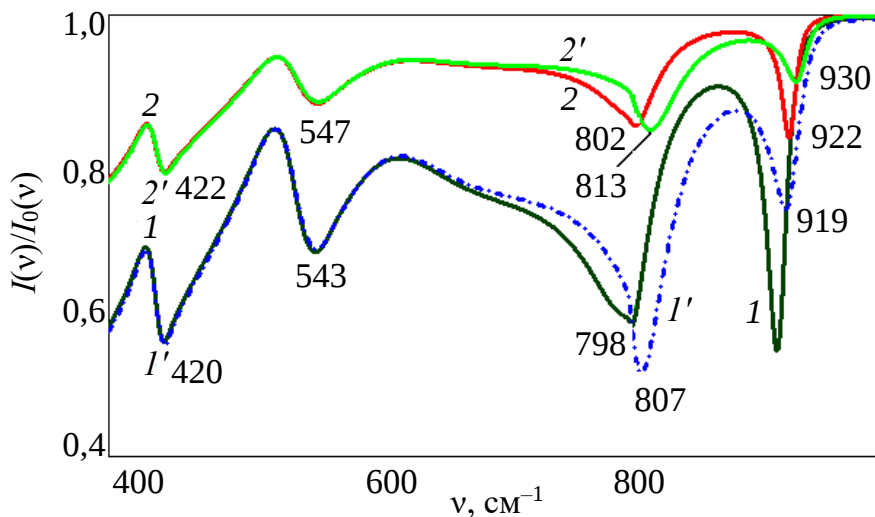


Рис. 5.11. Спектри ППВВ структури $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}/6\text{H-SiC}$: крива 1, 2 – нелегована плівка $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$ на нелегованій підкладці 6H-SiC при орієнтації $E \perp c$; крива 1', 2' – нелегована плівка $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$ на легованій підкладці 6H-SiC при орієнтації $E \perp c$

Як видно з рисунків, на ділянках $400\text{--}600 \text{ см}^{-1}$ та $700\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$ у спектрах ППВВ має місце різка зміна інтенсивності коефіцієнта пропускання. Криві 1, 2 на рис. 5.11 і 5.12 є ідентичними та наведені на графіках для з'ясування проміжків у спектрах ППВВ, де наявні відмінності $I(v)/I_0(v)$ між легованими та нелегованими структурами. Розрахунок проведено при $\nu_{p\perp 1,2} = \gamma_{p\perp 1,2} = 1 \text{ см}^{-1}$ (індекси 1, 2 відносяться відповідно до плівки та підкладки), $d_f = 0,5 \text{ мкм}$ при $\gamma_{f\perp 6\text{H-SiC}} = 3 \text{ см}^{-1}$. Порівняння кривих 1 і 1' та 2 і 2' на рис. 5.11, 5.12 дозволили

виявити проміжки, в яких спостерігається вплив плазмонної підсистеми підкладки (рис. 5.11) або плівки (рис. 5.12) на спектр ППВВ структури $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}/6\text{H-SiC}$. Як видно з рисунків, у спектрах ППВВ існують відмінності коефіцієнта пропускання для кривих 1 і 1' та 2 і 2' відповідно для системи «нелегована плівка $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$ – сильно легована підкладка 6H-SiC» (рис. 5.11) та «сильно легована плівка $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$ – нелегована підкладка 6H-SiC» (рис. 5.12).

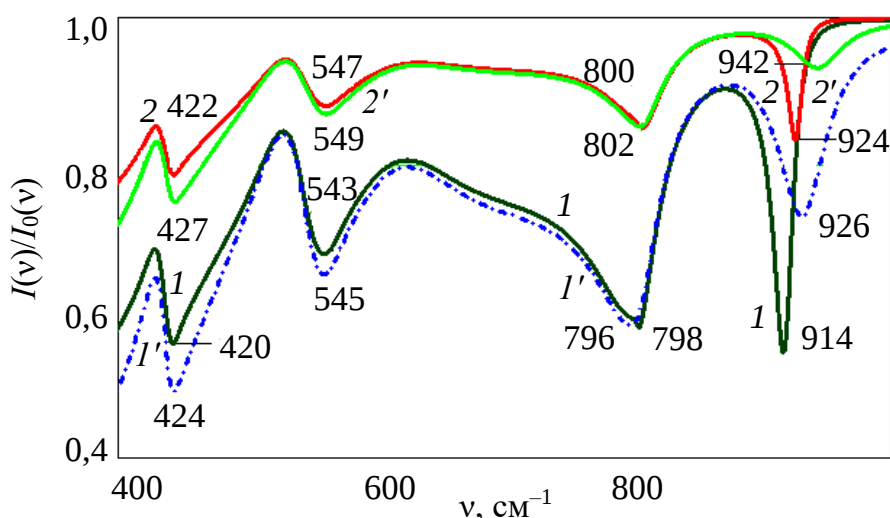


Рис. 5.12. Спектри ППВВ структури $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}/6\text{H-SiC}$: крива 1, 2 – нелегована плівка $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$ на нелегованій підкладці 6H-SiC при орієнтації $E \perp c$; крива 1', 2' – легована плівка $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$ на нелегованій підкладці 6H-SiC при орієнтації $E \perp c$

Таблиця 5.3. Параметри фононної підсистеми $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$

Зразок	ϵ_∞	ϵ_0	ν_{T1} , cm^{-1}	ΔS_1	γ_{f1} , cm^{-1}	ν_{T2} , cm^{-1}	ΔS_2	γ_{f2} , cm^{-1}	ν_{T3} , cm^{-1}	ΔS_3	γ_{f3} , cm^{-1}
$\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$	3,51	8,0	414,1	0,69	13,8	551,8	1,8	17,7	605	2,0	70,7

Згідно з рис. 5.11 і 5.12, у спектрах ППВВ виявляються всі ті особливості, які спостерігались експериментально нами у роботах [4, 205, 206, 234] для монокристалів ZnO, MgO і 6H-SiC, а саме: зменшення інтенсивності смуги у разі збільшення кута падіння ІЧ-випромінювання, значне розширення спектра ПП в області «залишкових променів» у разі збільшення кута падіння ІЧ-

випромінювання в призмі ППВВ, асиметрична форма і зсув мінімуму в спектрах у низькочастотну область тощо.

Аналіз спектрів ППВВ на рис. 5.11, 5.12 вказує на існування поверхневих поляритонів нерадіаційного типу в системі «повітря–плівка $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ –підкладка 6H-SiC », які розповсюджуються вздовж осі x і затухають у напрямку осі z по обидва боки від межі поділу відповідно середовищ «повітря–плівка» та «плівка–підкладка». Указані електромагнітно-механічні коливання поляризовані в площині xz .

Підтвердженням того, що у системі $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}/6\text{H-SiC}$ збуджуються поверхневі поляритони є прояв мінімумів у спектрах ППВВ лише в p -поляризованому ІЧ-випромінюванні та належність діелектричної проникності до діапазону від’ємних значень (область між частотами поперечного і поздовжнього оптичного фонона). Крім того, мінімум спектра ППВВ зміщується у високочастотну область у разі збільшення кута падіння світла в призмі ППВВ і при зменшенні інтенсивності поглинання за незмінної величини зазору між призмою ППВВ та системою $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}/6\text{H-SiC}$ [4, 94].

Як видно з рис. 5.11, 5.12 в ІЧ-області спектра присутні три мінімуми, які за термінологією [4, 94] відповідають ПП тонкої плівки $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$ та «напівнескінченної» підкладки 6H-SiC . Поряд із вказаними фактами видно, що збільшення вільних носіїв зарядів проявляється у зміщенні мінімуму спектра ППВВ і його розширенні. Мінімуми спектрів на вказаних рисунках (криві 1 та 2) відповідають частотам ПП для структури нелегована (легована) плівка на нелегованій (легованій) підкладці (подано у підписах до кривих).

Слід зазначити, що у системі $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}/6\text{H-SiC}$ є дві межі поділу: «повітря–плівка $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ » та «плівка $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ –підкладка 6H-SiC ». 6H-SiC , на відміну від $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, характеризується сильною анізотропією властивостей плазмової підсистеми [203]. Аналіз спектрів ПП системи $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}/6\text{H-SiC}$, яка складається з двох поверхнево-активних середовищ, показав, що на межі плівка–підкладка може існувати два ПП і ще три ПП на межі плівка–повітря. Подані на рис. 5.11, 5.12 спектри ППВВ отримано при скануванні за частотою ІЧ-випромінювання та фіксованому куті падіння у призмі ППВВ.

5.6. Дослідження оптично-анізотропних діелектричних підкладок Al_2O_3 методом ІЧ-спектроскопії

Для визначення параметрів осциляторів монокристали Al_2O_3 досліджувались методом ІЧ-спектроскопії на спектрофотометрі Shimadzu IRTracer-100 з приставкою дзеркального відбивання SRM-8000A. Вимірювання $R(\nu)$ проводились при температурі $T = 300$ К за описаною методикою в [4, 36].

На рис. 5.13 представлено експериментальні (точки – 1) та змодельовані (лінія – 2) спектри ІЧ-відбивання від поверхні монокристала Al_2O_3 . Моделювання проведено методом дисперсійного аналізу при використанні багат шарової математичної моделі, яка включає параметри осциляторів підкладки. При моделюванні підкладки Al_2O_3 використано залежність діелектричної проникності сапфіра від частоти при $E \perp c$ одержану з дисперсійного аналізу спектрів ІЧ-відбивання (формула 5.6 [4]).

Параметри фононної підсистеми Al_2O_3 отримані методом дисперсійного аналізу коефіцієнтів відбивання $R(\nu)$ в ІЧ-області спектра подано в табл. 5.1 [4], за методикою представленою в [4, 11], які в подальшому використовувались, як відомі величини при розрахунку спектрів ППВВ структури $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ та $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

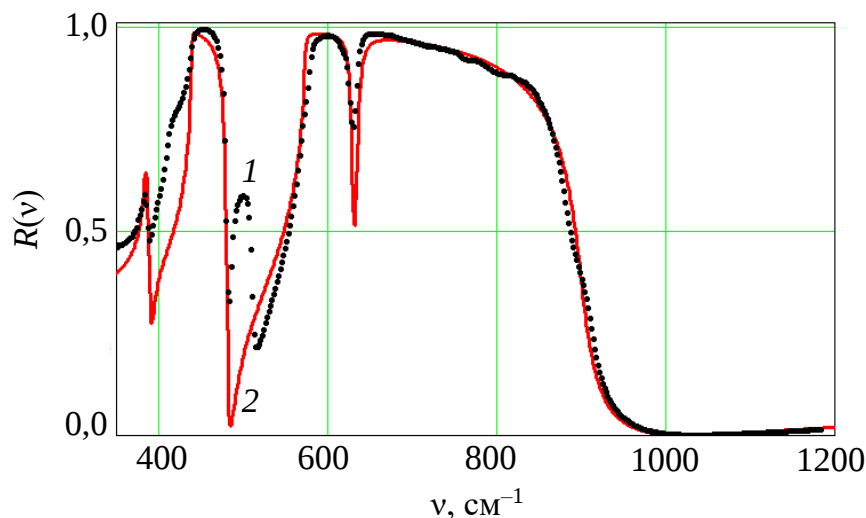


Рис. 5.13. Спектри ІЧ-відбивання $R(\nu)$ від поверхні монокристала Al_2O_3 орієнтації $E \perp c$: 1 (точки) – експеримент; 2 (лінія) – розрахунок $R(\nu)$

5.7. ПП у структурі полікристалічна оптично-анізотропних плівка ZnO на діелектричній підкладці Al₂O₃

а) Дослідження структури ZnO/Al₂O₃ методом порушеного повного внутрішнього відбивання

Система оптично-анізотропна плівка ZnO на оптично-анізотропній сапфіровій підкладці має поверхневі і граничні поляритони плівки і підкладки, які проявляються в спектрах ППВВ, дисперсійних залежностях, просторовій структурі полів і коефіцієнтах затухання поверхневих і граничних коливань [4, 94].

Для дослідження властивостей ПП методом ППВВ оптично-ізотропної та оптично-анізотропної плівки ZnO на діелектричній оптично-анізотропній підкладці Al₂O₃ використано структури ZnO/Al₂O₃.

Для вирощування високо текстурованих плівок оксиду плівок ZnO на підкладках Al₂O₃ були відібрані підкладки, які мали круглу форму діаметром 10 мм і товщиною 0,5 мм. Підкладка Al₂O₃ мала орієнтацію $c \perp xy$. Перед початком осадження плівок ZnO вказані підкладки Al₂O₃ піддавалися плазмохімічному очищенню при потужності ВЧ плазмового розряду 700 Вт і тиску 0,3 Торр в атмосфері кисню.

Математичний експеримент показав, що для структури ZnO/Al₂O₃ при товщині плівки оксиду цинку $d_f \geq 10$ мкм в спектрі ППВВ при даному куті падіння світла є мінімум на частоті 538 см⁻¹, який практично співпадає з частотою ПП «напівнескінченного» монокристала ZnO.

На рис. 5.14 представлено експериментальні (точки – 1) та змодельовані (лінія – 2) спектри ППВВ від поверхні монокристала Al₂O₃. Експериментальні спектри зареєстровано при куті падіння 45° (точки 1) за допомогою приставки ATR-8000A. Моделювання проведено методом дисперсійного аналізу спектрів ППВВ при використанні багатоосциляторної математичної моделі, яка включає параметри осциляторів підкладки представлених у табл. 5.1 [4]. При моделюванні підкладки Al₂O₃ використано залежність діелектричної проникності сапфіра від частоти (5.6) [4] за $E \perp c$. Мінімуми спектрів, які представлено на рисунку відповідають частотам ПП монокристала Al₂O₃.

Експериментальний спектр на проміжку $600 \div 1000 \text{ см}^{-1}$ добре узгоджується із змодельованим спектром розрахованим за параметрами табл. 5.1 [4]. Розбіжності на проміжку $350 \div 600 \text{ см}^{-1}$ пов'язані із проявом порушеного шару в монокристалах Al_2O_3 та збільшеним коефіцієнтом затухання фононів. Наявність в експерименті двох мінімумів в проміжку $480 \div 530 \text{ см}^{-1}$ зумовлена проявом оптичної анізотропії в Al_2O_3 , а саме прояв коливання A_{2u} з частотою $\nu_L = 512 \text{ см}^{-1}$ ($E \parallel c$) [241, 244].

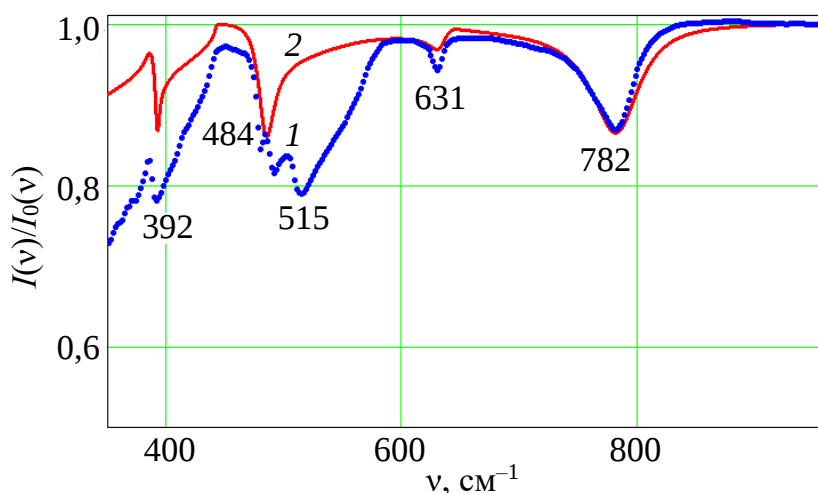


Рис. 5.14. Спектри ППВВ $I(v)/I_0(v)$ від поверхні монокристала Al_2O_3 орієнтації $E \perp c$: 1 (точки) – експеримент; 2 (лінія) – розрахунок $R(v)$

На рис. 5.15 (крива 1–5) показано спектри поверхневих поляритонів для системи $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Розрахунок проведено за відсутності вільних носіїв зарядів у плівці оксиду цинку. При товщині плівки оксиду цинку від 0 мкм до 10 мкм у спектрі ППВВ при куті падіння світла в елементі ППВВ $\varphi = 45^\circ$ є мінімуми на частотах в області «залишкових променів» ZnO та Al_2O_3 , значення яких представлено в табл. 5.4.

При $d_{\text{ZnO}} = 0,1 \text{ мкм}$ (крива 2) спектр ПП плівки розщеплюється на два відповідно з мінімумами на частотах 480 см^{-1} і 587 см^{-1} . При товщині плівки $0,675 \text{ мкм}$ проявляється п'ять мінімумів на частотах представлених у табл. 5.4. Криві 2–5 відповідають ZnO з концентрацією електронів, менше 10^{15} см^{-3} [4]. При збільшенні товщини плівки спостерігаються зміни інтенсивності спектра

ППВВ та відповідне зміщення частоти ППВВ, при цьому спектр $I(\nu)/I_0(\nu)$ в області $500\text{--}650\text{ см}^{-1}$ розширюється.

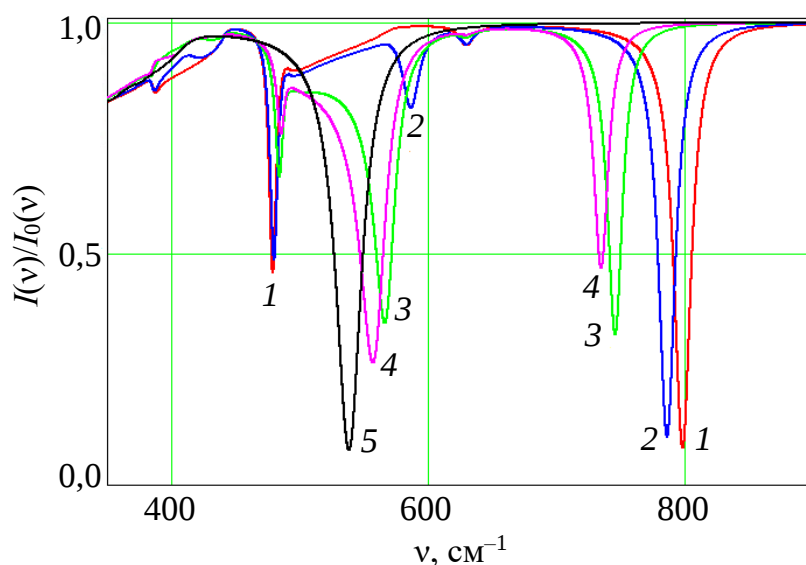


Рис. 5.15. Спектри ППВВ ПП системи $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\varphi = 45^\circ$) при $\nu_{p\text{ZnO}} = \gamma_{p\text{ZnO}} = 1\text{ см}^{-1}$ за різних значень d_{ZnO} у мкм: 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,675; 4 – 1; 5 – 10

Таблиця 5.4. Частоти мінімумів у спектрах ППВВ на рис. 5.15 ($T = 293\text{ К}$)

d_{ZnO} (мкм)/ частота ПП (см^{-1})	$\nu_{\text{min1}},$ см^{-1}	$\nu_{\text{min2}},$ см^{-1}	$\nu_{\text{min3}},$ см^{-1}	$\nu_{\text{min4}},$ см^{-1}	$\nu_{\text{min4}},$ см^{-1}
0	387	478	—	630	798
0,1 мкм	387	480	587	630	786
0,675 мкм	384	484	567	629	745
1,0 мкм	382	487	556	628	735
10 мкм	—	—	538	—	—

На рис. 5.16 представлено розраховані спектри ППВВ ПП при фіксованому куті падіння $\varphi = 45^\circ$ та товщинні плівки ZnO $d_{\text{ZnO}} = 0,675\text{ мкм}$. Розрахунок проведено при скануванні за частотою ІЧ-випромінювання в призмі ППВВ та концентрацією вільних носіїв зарядів відповідно: $n_0 = 10^{15}\text{ см}^{-3}$ (крива 1), $n_0 = 1,1 \cdot 10^{17}\text{ см}^{-3}$ (крива 2), $n_0 = 1,2 \cdot 10^{18}\text{ см}^{-3}$ (крива 3), $n_0 = 1,8 \cdot 10^{18}\text{ см}^{-3}$ (крива 4), $n_0 = 2,9 \cdot 10^{18}\text{ см}^{-3}$ (крива 5). Моделювання виконано для призми з $\epsilon_{\text{пр}} = 6,08$ (алмаз).

Зміна орієнтації зразків у поляризованому випромінюванні практично не змінювала форми спектра $I(\nu)/I_0(\nu)$, що свідчило про те, що орієнтація текстурованих шарів ZnO така ж, як у підкладці. Із рис. 5.16 видно, що $\nu_{p\text{ZnO}} = \gamma_{p\text{ZnO}} = 1\div 100 \text{ см}^{-1}$ криві 1 та 2 практично співпадають, що вказує на чутливість даного методу. При подальшому збільшенні ступеня легування плівки оксиду цинку зареєстровано зміщення частоти мінімуму в спектрах ППВВ (криві 2–5) у високочастотну область та збільшення напівширини спектра ППВВ.

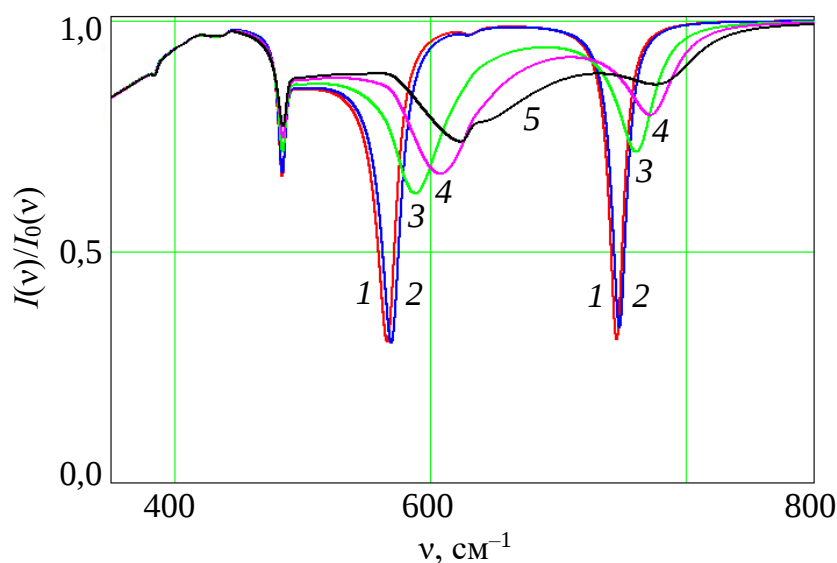


Рис. 5.16. Спектри ППВВ ПП системи ZnO/Al₂O₃: $\varphi = 45^\circ$, $d_{f\text{ZnO}} = 0,675 \text{ мкм}$, $\gamma_f = 13 \text{ см}^{-1}$, $\nu_p = 1\div 500 \text{ см}^{-1}$ (криві 1–5) при $\nu_{p\text{ZnO}} = \gamma_{p\text{ZnO}}$

На рис. 5.17 представлено експериментальні спектри (лінії - 1) ППВВ системи ZnO/Al₂O₃ при фіксованому куті падіння у призмі ППВВ $\varphi = 45^\circ$ (1) за товщини плівки ZnO $d_{f\text{ZnO}} = 0,55$ (а) зразки типу – Z84), 0,2 (б) зразки типу – Z86), 0,15 (в) зразки типу – Z87), 0,1 (г) зразки типу – Z84) мкм.

Теоретична (крива 2) отримана при моделюванні експериментального спектра ППВВ. Сканування проведено за частотою при фіксованому куті. Невідомими є параметри плівки ν_p , γ_p і γ_f . Параметри підкладки визначені раніше при моделюванні Al₂O₃ за спектрами ІЧ-відбивання (рис. 5.13) та ППВВ (рис. 5.14). Частоти мінімумів у спектрах ППВВ наведено на рис. 5.17. Параметри фононої підсистем плівки ZnO представлено у табл. 1.3 [4].

Моделювання спектрів ППВВ системи $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ виконано при врахуванні оптичної анізотропії у плівці та підкладці.

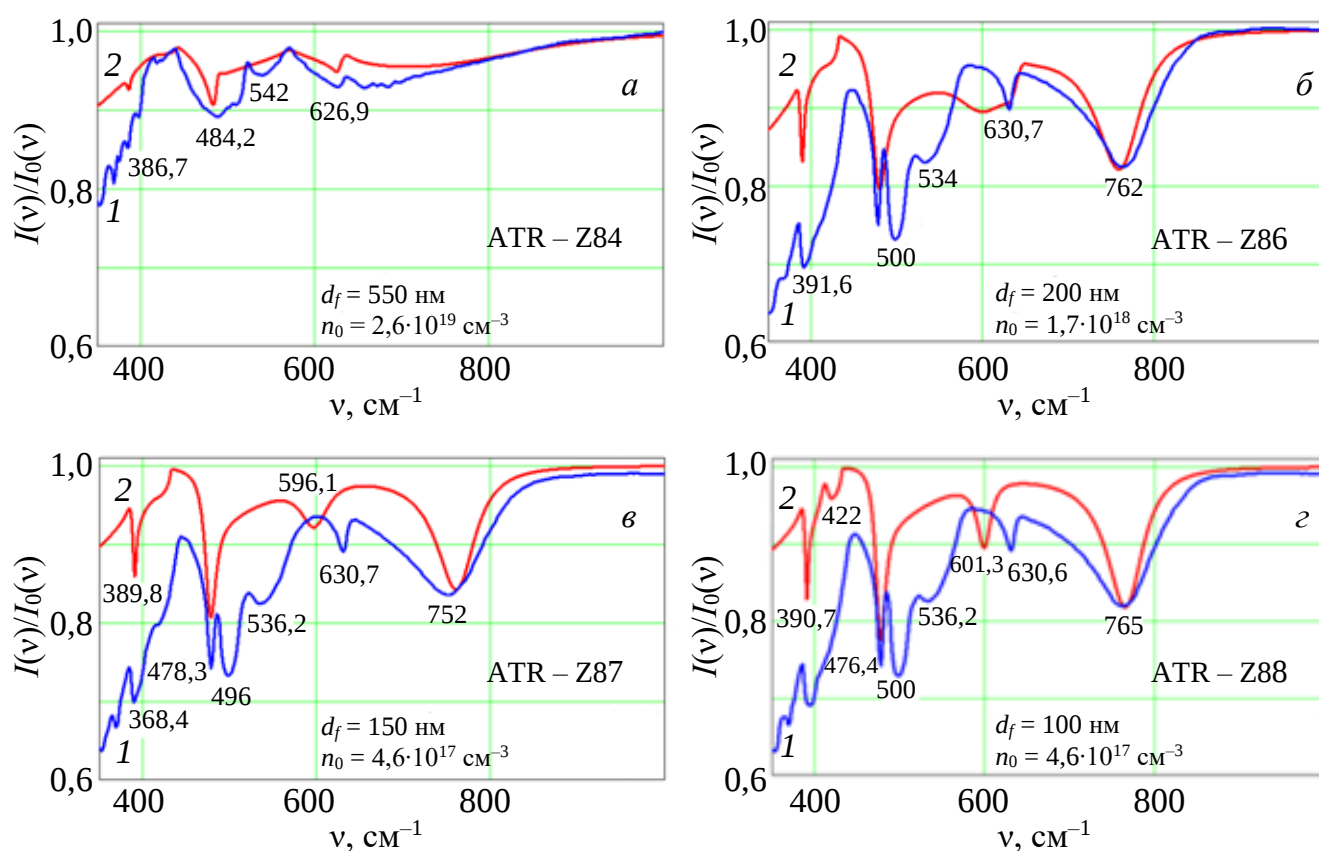


Рис. 5.17. Експериментальні (криві – 1) та змодельовані (криві – 2) спектри ППВВ $I(v)/I_0(v)$ від поверхні $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ для різних товщин плівки та концентрацій в ній електронів

Експериментальні спектри ППВВ зареєстровано для товщини плівки від 0,1 мкм до 0,8 мкм при зміні концентрації вільних носіїв зарядів від $4,6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (зразки типу – Z87, Z88) до $2,6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (зразки типу – Z84, Z85).

Збільшення товщини плівки та вільних носіїв зарядів в ZnO призводить до значної деформації спектра $I(v)/I_0(v)$ в проміжку «залишкових променів» ZnO та Al_2O_3 (див. зразки типу – Z84, Z85). Проте, аналіз всіх досліджуваних зразків для системи $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ вказує, що існують частотні «вікна», в яких зареєстровано збудження та розповсюдження поверхневих поляритонів фононного типу у Al_2O_3 та фононного і плазмон-фононного типу у плівках ZnO .

б) Дослідження структури $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ методом багаторазового порушеного повного внутрішнього відбивання

На рис. 5.18 представлено експериментальні спектри (лінії – 1–3) багаторазового порушеного повного внутрішнього відбивання (БППВВ) системи $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ при фіксованих кутах падіння у призмі БППВВ $\varphi = 30^\circ(1)$; $45^\circ(2)$; $60^\circ(3)$ за товщини плівки ZnO $d_{\text{ZnO}} = 0,4$ мкм. Експериментальні спектри БППВВ зареєстровано на спектрофотометрі Shimadzu IRTracer-100 з приставкою багаторазового ППВВ ATR-8000A за кута падіння збуджуючого світла 30° , 45° та 60° в області частот $240\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. У якості матеріалу в призмі БППВВ використано KRS-5, що дозволяє здійснювати реєстрацію спектрів від 25° до 60° . Спектри БППВВ записані з поляризатором зі ступенем поляризації $P = 0,98$. Вимірювання $I(\nu)/I_0(\nu)$ проводились при температурі $T = 300\text{ К}$ за методикою описаною в [94].

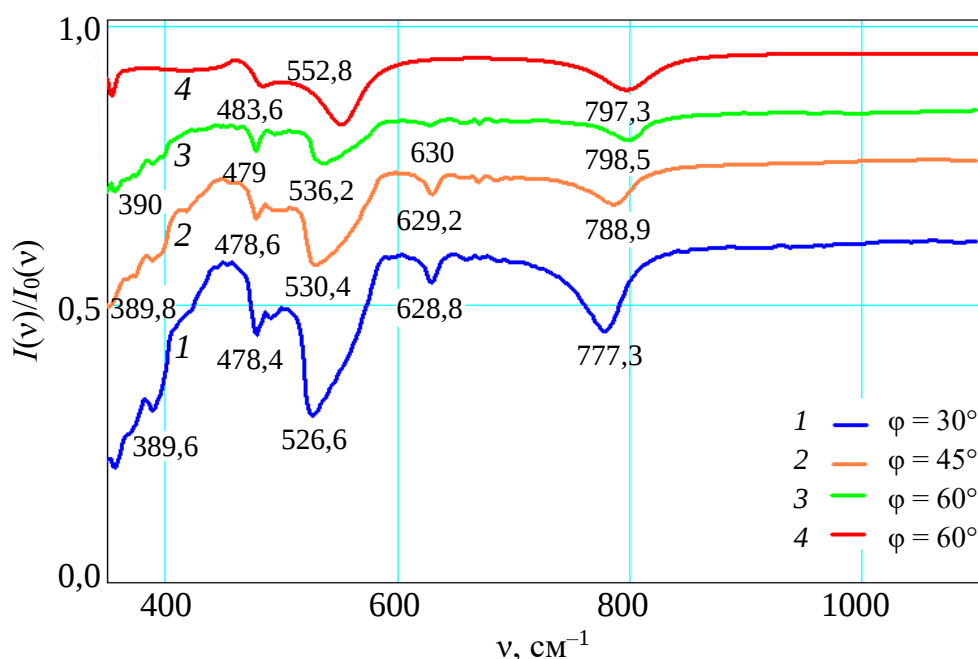


Рис. 5.18. Спектри ППВВ легованої плівки ZnO на підкладці Al_2O_3

Розроблена математична модель, адитивно враховує осцилятори плівки ZnO та підкладки Al_2O_3 . На рис. 5.18 (крива 4) відповідає теоретичній кривій отриманій шляхом моделювання експериментального спектра БППВВ зареєстрованого кута $\varphi = 60^\circ$ (3). При моделюванні використано математичні

вирази (5.1) та (5.6) [4]. Сканування проведено за частотою при фіксованому куті для призми KRS-5 ($\epsilon_{\text{пр}} = 5,4466$). Невідомими є параметри плівки ZnO ν_p , γ_p . Параметри підкладки визначені раніше при моделюванні Al_2O_3 . Для наочності змодельований спектр зміщений на 5 % вверх по осі ω . Експериментальні (криві 1–3) та розрахункові (лінія – 4) частоти мінімумів представлено у підписах до кривих на рис. 5.18. Параметри плазмової системи визначені шляхом дисперсійного аналізу становлять: $\nu_p = 410 \text{ см}^{-1}$; $\gamma_p = 930 \text{ см}^{-1}$ при $\gamma_f = 26 \text{ см}^{-1}$, що відповідає концентрації електронів $n_0 = 1,93 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, рухливості $\mu_L = 24,1 \text{ см}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$ та питому провідність $\sigma_0 = 75,6 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Аналіз експериментальних спектрів в проміжку «залишкових променів» Al_2O_3 підтверджує існування ПП в структурах ZnO/ Al_2O_3 .

5.8. ПП у структурі полікристалічна плівка $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$ на оптично-анізотропній діелектричній підкладці Al_2O_3

Досліджувана структура $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ складається з поглинаючої плівки на поглинаючій «напівнескінченній» підкладці. Область залишкових променів потрібного з'єднання $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$ знаходиться в діапазоні від 400 см^{-1} до 1000 см^{-1} . У роботах [11, 94, 109, 245] показано можливість моделювання напівпровідникової або діелектричної структури, що складається з оптично-анізотропної (ізотропної) плівки на оптично-анізотропній (ізотропній) підкладці при використанні багатоосциляторної математичної моделі за орієнтацій $E \perp c$ і $E \parallel c$.

На рис. 5.19 (крива 1) показано спектр поверхневих поляритонів для монокристалів Al_2O_3 та $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$. Спектри розраховані при куті падіння ІЧ-випромінювання у призмі ППВВ $\varphi = 45^\circ$. Математичний експеримент показав, що при товщині плівки $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$ $d_f \geq 10 \text{ мкм}$ в спектрі ППВВ при куті падіння світла в елементі ППВВ 45° мінімуми відповідають частотам 503 см^{-1} і 553 см^{-1} , які практично співпадає з частотами ПП «напівнескінченного» монокристала $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ [97–99, 246]. Крива 1 відповідає спектру ППВВ монокристала Al_2O_3 , а крива 2 – $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$ з концентрацією електронів, менше 10^{16} см^{-3} . Розрахунок проведено при врахуванні гексагональної фази $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$.

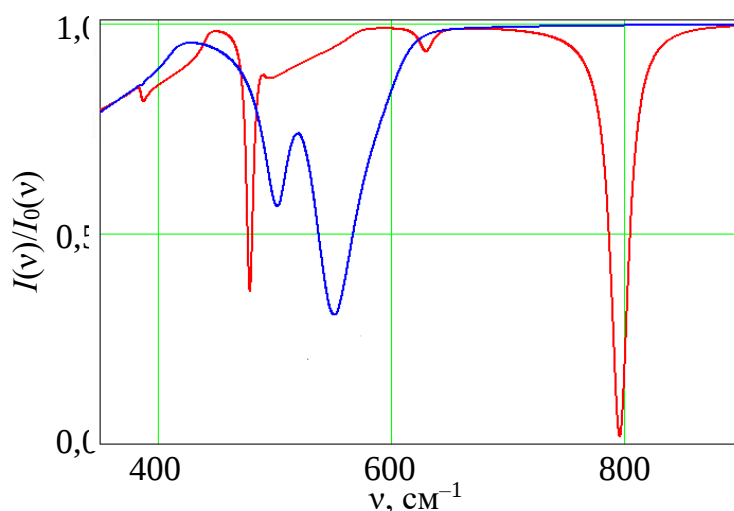


Рис. 5.19. Спектри ППВВ ПП монокристалів ZnO та $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$ при $\nu_{p\text{ZnO}} = \gamma_{p\text{ZnO}} = 1 \text{ см}^{-1}$, $\varphi = 45^\circ$

На рис. 5.20 показано спектри ППВВ нелегованої структури $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ при врахуванні параметрів фононної підсистеми $E \perp c$ і $E \parallel c$. Спектри ППВВ (криві 1–5) змодельовані при $\varphi = 45^\circ$ і концентрації електронів у плівці $n_0 \leq 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Сканування проведено за частотою при зміні товщини плівки від 50 нм (крива 1) до 10 мкм (крива 5). Параметри фононної підсистеми плівки та підкладки незмінні для кривих 1–5 і представлені у табл. 1.3 [4] та 5.5. Збільшення товщини плівки $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$ при фіксованих усіх інших параметрах фононної підсистеми призводить до зміщення частоти мінімуму у спектрах ППВВ у височастотну область та збільшення напівширини спектра при зменшенні $I(v)/I_0(v)$.

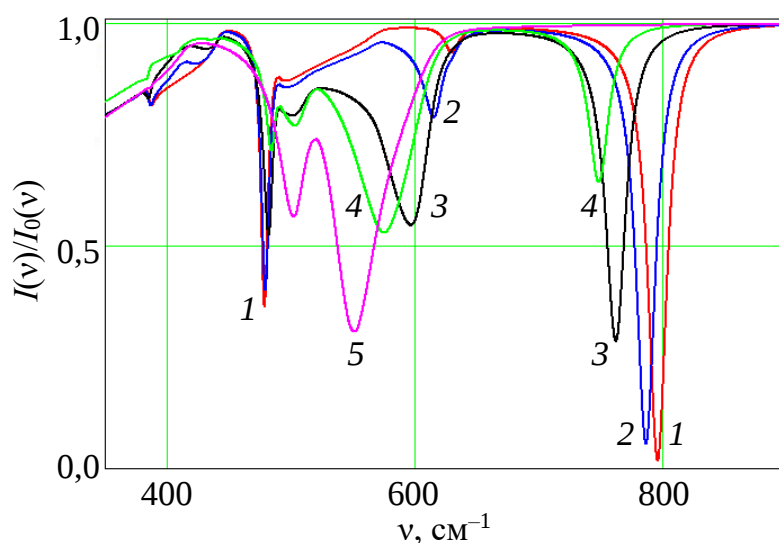


Рис. 5.20. Теоретичні спектри ППВВ структури $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$: 1–4 – $\nu_{p\text{ZnO}} = \gamma_{p\text{ZnO}} = 1 \text{ см}^{-1}$. d_f (мкм) = 0,05 (1); 0,1 (2); 0,5 (3); 1 (4); 10 (5)

Спектри ППВВ за різного ступеня легованості плівки $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$ у структурі $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ при врахуванні оптичної анізотропії представлено на рис. 5.21. Моделювання кривих 1–5 проведено при $\varphi = 45^\circ$ і сталій товщині плівки $d_f = 0,5$ мкм. Спектри ППВВ (криві 1–5) розраховані при концентрації вільних носіїв зарядів (електронів) у плівці $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$ відповідно: $n_0 = 10^{14} \text{ см}^{-3}$ (крива 1), $n_0 = 1,45 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (крива 2), $n_0 = 5,8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (крива 3), $n_0 = 1,3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (крива 4), $n_0 = 2,3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (крива 5). Моделювання виконано для призми з $\epsilon_{\text{пр}} = 6,08$ (алмаз). Параметри фононної підсистеми плівки та підкладки незмінні для кривих 1–5 і представлені у табл. 1.3 [4] та 5.5. Встановлено, що у проміжку $100\text{--}500 \text{ см}^{-1}$ збільшення ступеня легування у плівці не супроводжується будь-якими змінами коефіцієнта $I(\nu)/I_0(\nu)$. Проте у області $500\text{--}900 \text{ см}^{-1}$ спостерігається зміщення частоти ПП фононного та плазмон-фононного типу у височастотну область спектра та збільшення «напівширини» спектра при зменшенні коефіцієнта ППВВ $I(\nu)/I_0(\nu)$.

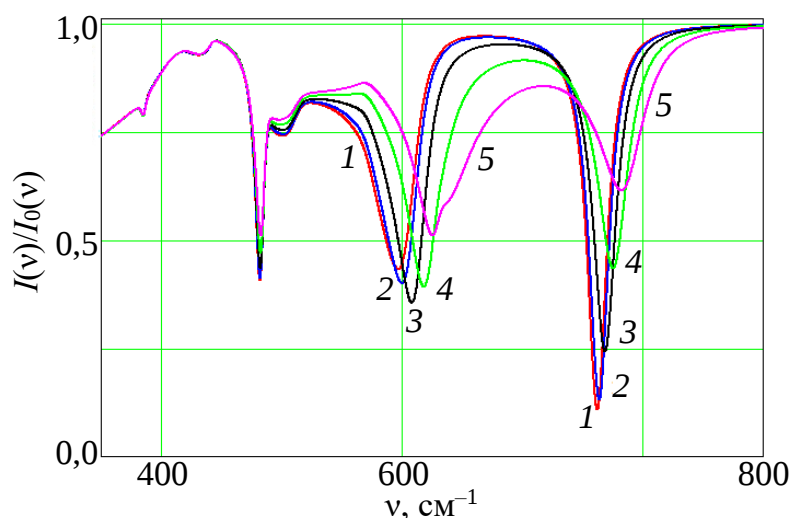


Рис. 5.21. Теоретичні спектри ППВВ структури $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$: $d_f = 0,5$ мкм, $\varphi = 45^\circ$, 1–4 – $\nu_{p\text{ZnO}} = \gamma_{p\text{ZnO}} = 1 \text{ см}^{-1}$ (1), 100 см^{-1} (2), 200 см^{-1} (3), 300 см^{-1} (4), 400 см^{-1} (5)

Таким чином, у даному параграфі методом ІЧ-спектроскопії зовнішнього відбивання отримано оптичні характеристики тонких плівок потрійних з'єднань $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ на діелектричній підкладці Al_2O_3 в області «залишкових променів» плівки та підкладки. Показано, що зміни товщини плівки і вмісту Mg суттєво деформують спектр відбивання в області «залишкових променів» плівки та

підкладки, зменшують відбивальну здатність. Комп'ютерний експеримент ІЧ-спектрів дозволив визначити статичну діелектричну проникність структури $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ за різних значень x при орієнтації $E \perp c$. Встановлено, що структури $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ добре моделюються при використанні взаємно узгоджених параметрів, отриманих у табл. 1.3 [4] та 4.4, 5.5, для монокристалів оксиду магнію, оксиду цинку та лейкосапфіру при орієнтації $E \perp c$, що підтверджує перспективність неруйнівного методу ІЧ-спектроскопії при визначенні оптичних характеристик плівок потрійних з'єднань.

Таблиця 5.5. Параметри фононної підсистеми гексагональної фази $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ [36]

Орієнтація оптичної осі	Параметри фононної підсистеми					
	$\nu_{T1} (\gamma_{T1}),$ см^{-1}	$\nu_{L1} (\gamma_{L1}),$ см^{-1}	$\nu_{T2} (\gamma_{T2}),$ см^{-1}	$\nu_{L2} (\gamma_{L2}),$ см^{-1}	$\nu_{T3} (\gamma_{T3}),$ см^{-1}	$\nu_{L3} (\gamma_{L3}),$ см^{-1}
$E \perp c$	404,1 (11,8)	507 (26,4)	514,6 (23,7)	588 (85,5)	605,6 (70,7)	620,7 (15,4)
$E \parallel c$	375,8 (5)	504,7 (16,5)	510,3 (26,6)	563,2 (28,3)	579,2 (7,1)	591,6 (20)

5.9. Хвилевідні поляритони у двошарових структурах легована плівка ZnO –підкладка 6H-SiC

5.9.1. Вступ

Останнім часом поляритонні збудження на поверхні та в об'ємі твердих тіл привертають значну увагу дослідників у зв'язку з можливістю їх широкого використання при розробці безконтактних експрес-методів визначення оптичних та електрофізичних властивостей напівпровідників, а також з можливістю їх використання під час розробки приладів інтегральної оптоелектроніки [4, 11, 94, 247–261].

У роботах [4, 11, 247–249] показано, що електромагнітне випромінювання взаємодіє з речовиною, зокрема, із поперечними оптичними фононами та плазмонами полярних кристалів. Внаслідок цього у кристалі збуджуються

поверхневі поляритони (ПП) – квазічастинки, в яких електромагнітна хвиля пов’язана із механічними коливаннями кристалічної ґратки. Наявність межі поділу тонкої плівки з оточуючими її шарами принципово змінює властивості об’ємних і поверхневих поляритонів плівки та призводить до утворення нового класу елементарних збуджень – хвилевідних поляритонів (ХП). ХП – поверхневі збудження, що об’єднують у собі особливості хвилевідних мод і поверхневих поляритонів. Відмінність їх від ПП полягає в тому, що за характером поширення вони подібні до хвилевідних мод, від яких, у свою чергу, відрізняються тим, що вони, як і ПП, взаємодіють з оптичними фононами ґраток хвилеводу.

Проте, незважаючи на можливість широкого використання ХП за умови збудження їх у двошарових системах типу плівка ZnO на підкладці 6H-SiC, відомості про їх дослідження в літературі відсутні. Не існує також відомостей і про взаємодію фононної та плазмонної підсистем плівки, підкладки й електромагнітного випромінювання у двошаровій структурі вакуум – плівка ZnO – підкладка 6H-SiC в діапазоні збудження ХП.

У цьому параграфі проведено теоретичні дослідження умов існування, збудження та розповсюдження ХП у структурі сильно легована плівка ZnO на різного ступеня легованій підкладці 6H-SiC за різної товщини плівки та різних концентрацій вільних носіїв зарядів у підкладці. Представлено математичну модель для розрахунку спектрів ППВВ ХП *E*- та *H*-типу. Показано можливість збудження ХП і проведено дисперсійний аналіз спектрів вказаних поляритонів.

5.9.2. Області існування та просторова структура ХП в двошаровій структурі ZnO/6H-SiC

На рис. 5.22 вказано області існування ХП у структурі типу нелегована плівка ZnO на нелегованій підкладці 6H-SiC (*a*), легована плівка ZnO на нелегованій підкладці 6H-SiC (*б*), нелегована плівка ZnO на легованій підкладці 6H-SiC (*в*), легована плівка ZnO на легованій підкладці 6H-SiC (*г*), коли частота поперечного оптичного фонона плівки ν_{T2} менша за частоту поперечного оптичного фонона підкладки ν_{T3} . З рисунка видно, що у двошаровій структурі ZnO/6H-SiC, яка складається з двох «напівнескінчених» середовищ 2 (повітря) і

4 (6H-SiC) з діелектричними проникностями $\varepsilon_2 = \text{const}$ та $\varepsilon_4(v)$ відповідно та розділених плівкою ZnO товщиною $d_f \approx 1,5 \div 3,0$ мкм із діелектричною проникністю $\varepsilon_3(v)$, можливе поширення хвильовідних поляритонів, як змішаного електромагнітно-механічного збудження, що переносе енергію вздовж межі поділу, поля якого в напрямку, перпендикулярному до межі поділу, поза плівкою затухають, а в плівці утворюють стоячу хвилю із числом вузлів, кількість яких відповідає номеру моди ХП – m . Згідно з рисунком у структурі ZnO/6H-SiC існує дві ділянки (II – $0-412 \text{ см}^{-1}$ і III – $797-1150 \text{ см}^{-1}$), у яких можливе збудження ХП. Очевидно, на кожній ділянці будуть існувати свої дисперсійні залежності [4, 11, 94].

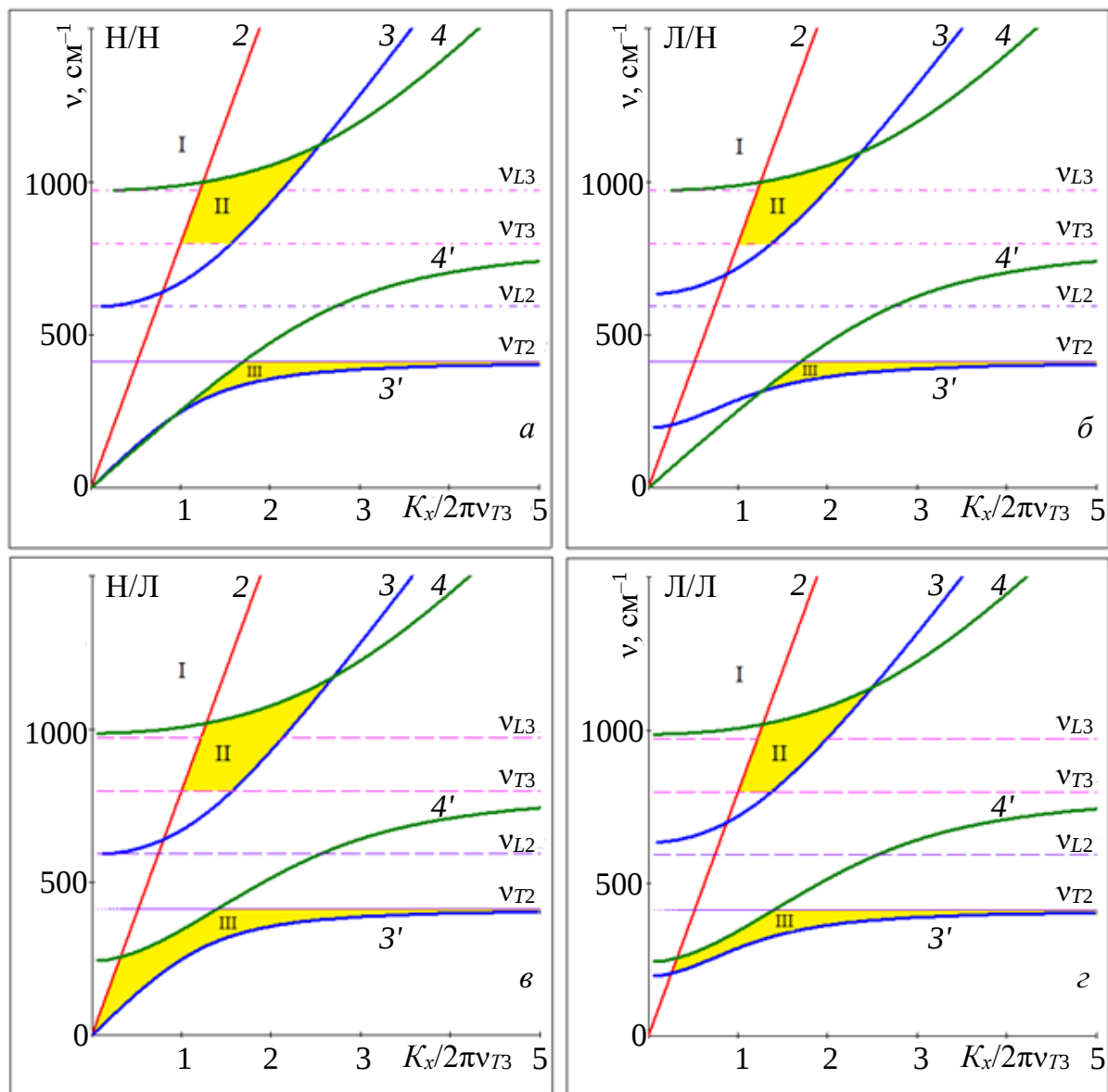


Рис. 5.22. Области існування ХП (II і III) у структурі ZnO-6H-SiC: 2 – повітря ($\varepsilon_2 = \text{const}$); 3 – плівка ZnO ($\varepsilon_3 = \varepsilon_3(v)$); 4 – підкладка 6H-SiC ($\varepsilon_4 = \varepsilon_4(v)$)

З рис. 5.22 видно, що області існування ХП (II і III) містяться в нерадіаційній ділянці спектра. Отже, ХП – це стійкі коливання, що не супроводжуються випромінюванням електромагнітної енергії в оточуюче середовище.

Області існування ХП розраховані для випадку, коли в елементарних комірках підкладки та оптично-активної плівки знаходиться по одному осцилятору з відносно близькими частотами, а $\varepsilon_{\infty 3} < \varepsilon_{\infty 4}$, $\nu_{T4} > \nu_{T3}$. При збудженні ХП діелектрична функція набуває вигляду: $\varepsilon_2 = \text{const}$, $\varepsilon_3 = \varepsilon_3(\nu)$, $\varepsilon_4 = \varepsilon_4(\nu)$.

На рис. 5.23 представлено просторову структуру поля ХП за умови, що z -компонента хвильового вектора ХП поза плівкою – уявна, а в плівці – дійсна. Це буде виконуватись, якщо

$$K_x^2 < q^2 \varepsilon_3(\nu), \text{ і } K_x^2 > q^2 \varepsilon_2, q^2 \varepsilon_4(\nu). \quad (5.2)$$

Отже, при розповсюдженні ХП його хвильовий вектор лежить у межах:

$$2\pi\nu\sqrt{\varepsilon_1}, 2\pi\nu\sqrt{\varepsilon_3(\nu)} < K_x < 2\pi\nu\sqrt{\varepsilon_2(\nu)}, \quad (5.3)$$

Нерівності (5.2) або (5.3) визначають області існування ХП.

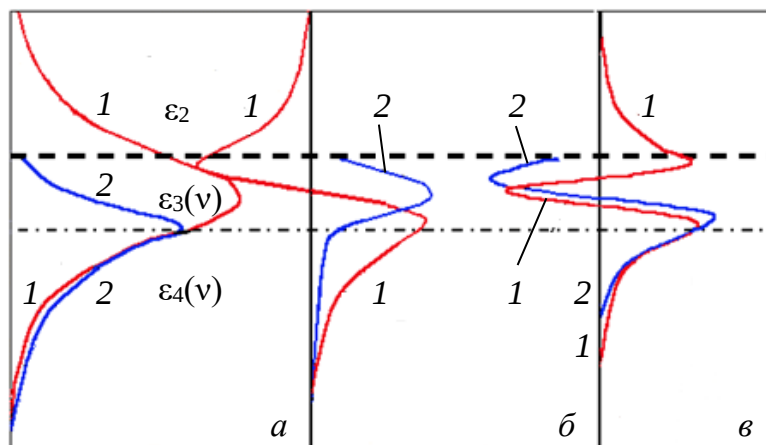


Рис. 5.23. Просторова структура полів ХП E - і H -типу в двошаровій структурі: ε_2 – повітря; $\varepsilon_3(\nu)$ – плівка ZnO товщиною $d_f = 1,5$ мкм; $\varepsilon_4(\nu)$ – «напівнескінчена» підкладка 6H-SiC: $a - m = 0$; $б - m = 1$; $в - m = 2$

На рис. 5.23. подано розрахунки просторової структури поля ХП E - і H -типу для ZnO/6H-SiC. Товщина оптично-активної плівки $d_f = 1,5$ мкм. При поширенні

ХП у двошаровій структурі енергія переноситься вздовж межі поділу, електромагнітні хвилі поза плівкою затухають у напрямку, перпендикулярному межі поділу [11, 94]. У плівці утворюється стояча хвиля з числом вузлів, що відповідає номеру моди ХП – m .

Стояча хвиля всередині плівки характеризується числом вузлів та числом пучностей. Хвиля нульової моди ХП E -типу матиме пучність і максимум енергії, що переноситься ХП, зосереджений посередині плівки (рис. 5.23, *а*, крива 1). Для хвилі першої моди ХП E -типу всередині плівки спостерігається дві пучності (рис. 5.23, *б*, крива 1), а для другої моди – три (рис. 5.23, *в*, крива 1). Отже, можна зробити висновок, що число пучностей для ХП E -типу з вищим порядковим номером дорівнює $m + 1$, де m – порядковий номер ХП.

Просторову структуру полів ХП H -типу нульової, першої та другої мод у структурі $\text{ZnO}/6\text{H-SiC}$ із $d_f = 1,5$ мкм представлено на рис. 5.23, *а*, *б*, *в* (криві 2). Для нульової моди ХП H -типу пучність відсутня, максимум енергії, що переноситься ХП, розташований на межі плівка – підкладка з просторовим розподілом полів подібним з ПП.

Для стоячої хвилі ХП H -типу першої моди всередині плівки спостерігається пучність (рис. 5.23, *б*, крива 2), а для другої моди всередині плівки має місце дві пучності. Отже, число пучностей для ХП H -типу з вищим порядковим номером дорівнює номеру моди – m .

На рис. 5.24 подано геометрію експерименту з виявлення ПП та ХП за допомогою методу ППВВ. У проміжку між призмою повного внутрішнього відбивання 2 і досліджуваним зразком 3, 4 розповсюджується електромагнітна хвиля з фазовою швидкістю $c/(n \sin \varphi)$, де n – показник заломлення призми. Цій хвилі відповідає пряма 2 на рис. 5.22, яка перетинає дисперсійні криві для ПП і ХП, що забезпечує можливість прямої взаємодії світла з поверхневими фононами. У спектрі ППВВ з'являється мінімум, положення якого визначає частоту ПП і ХП при $K_x = 2\pi n \sin \varphi$. Змінюючи кут падіння φ реєструють дисперсійну залежність $v_s(K_x)$. При цьому падаюча хвиля поляризована в

площині падіння (p -поляризація). При s -поляризації взаємодія з поверхневими коливаннями не спостерігається у зв'язку з p -поляризацією останніх.

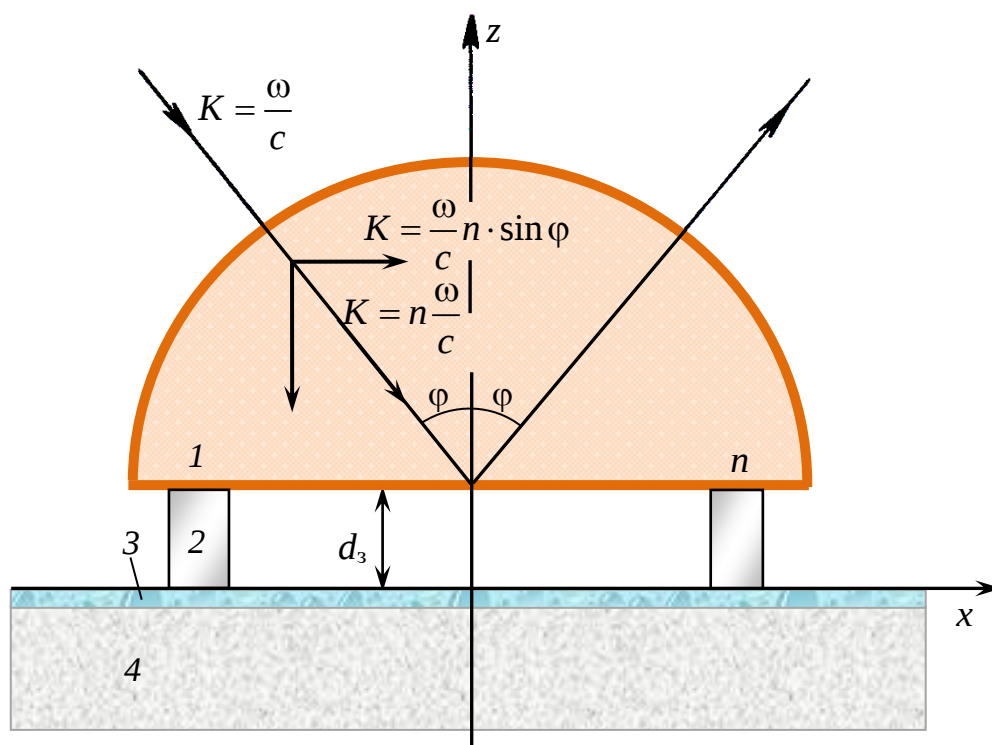


Рис. 5.24. Геометрія експерименту по виявленню поверхневих та хвильовідних поляритонів за допомогою методу ППВВ: 1 – елемент ППВВ; 2 – прокладки, що створюють зазор між елементом ППВВ і кристалом; 3 – досліджувана структура; n – показник заломлення речовини, з якої виготовлено елемент ППВВ [4, 11, 94]

Взаємодія ІЧ-випромінювання з оптичними фононами та плазмонами плівки та підкладки у двошаровій структурі ZnO/6H-SiC за врахування їх затухання може бути описана за допомогою діелектричної функції (1.9) [4].

У роботі [249] продемонстровано залежності області існування ХП від властивостей двошарової структури. Для структури ZnO/6H-SiC розрахунки просторової структури проводились за параметрами фононної підсистеми для плівки й підкладки, наведених у табл. 1.3 та 3.1 [4] за орієнтації $E \perp c$.

Як відомо [11, 249], ХП – поляризовані збудження, які залежно від напрямку магнітного та електричного полів можуть бути двох типів, а саме: E -тип і H -тип.

5.9.3. Хвилевідні поляритони H -типу в структурі плівка ZnO–підкладка 6H-SiC

5.9.3.1. Математична модель розрахунку спектрів ППВВ хвилевідних поляритонів H -типу

Як зазначалося, ХП є нерадіаційними збудженнями, тому для їх дослідження нами застосовувався метод ППВВ (рис. 5.24). Для розрахунку коефіцієнта відбивання ППВВ $I(v)/I_0(v)$ для двошарової структури плівка – підкладка ZnO/6H-SiC розглянемо відбивання p -поляризованого світла (H -хвиля) від вказаної структури, для якої $\vec{E} = (E_x, 0, E_z)$ і $\vec{H} = (0, H_y, 0)$. Вирази для компонент електричного поля, отримані з рівнянь Максвелла, мають вигляд:

$$E_x^{(n)} = A_1^{(n)} e^{-ik_z^{(n)} z} + A_2^{(n)} e^{ik_z^{(n)} z}, \quad (5.4)$$

$$E_z^{(n)} = \frac{K_x}{K_z^{(n)}} \left(A_1^{(n)} e^{-ik_z^{(n)} z} - A_2^{(n)} e^{ik_z^{(n)} z} \right), \quad (5.5)$$

$$n = 1 \div 4; \quad q = \frac{\omega}{c} = 2\pi\nu; \quad \chi_x = \frac{K_x c}{\omega};$$

для $n = 1, 3$ $K_z^{(n)} = q\chi_n$; $\chi_n = (\epsilon_n - \chi_x^2)^{1/2}$, для $n = 2, 4$ $K_z^{(n)} = iq\chi_n$; $\chi_n = (\chi_x^2 - \epsilon_n)^{1/2}$,

де $E_x^{(n)}$, $E_z^{(n)}$ – компоненти амплітуди напруженості електричного поля; $A_1^{(n)}$, $A_2^{(n)}$ – сталі, що підлягають визначенню; ω , c – циклічна частота і швидкість поширення електромагнітної хвилі; K_x , K_z – компоненти хвильового вектора.

За таких умов електромагнітна хвиля в середовищах 1 і 3 осцилює, а в середовищах 2 і 4 має затухаючий характер. Скориставшись граничними умовами неперервності тангенціальної складової напруженості електричного поля E_x і нормальної складової індукції електричного поля D_z на межі поділу середовищ, отримаємо систему рівнянь:

$$\begin{cases} A_1^{(1)} e^{-ig_1} + A_2^{(1)} e^{ig_1} - A_1^{(2)} e^{g_2} - A_2^{(2)} e^{-g_2} = 0, \\ i\beta_1 A_1^{(1)} e^{-ig_2} - i\beta_1 A_2^{(1)} e^{ig_1} - \beta_2 A_1^{(2)} e^{g_2} + \beta_2 A_2^{(2)} e^{-g_2} = 0, \\ A_1^{(2)} + A_2^{(2)} - A_1^{(3)} - A_2^{(3)} = 0, \\ -i\beta_2 A_1^{(2)} + i\beta_2 A_2^{(2)} - \beta_3 A_1^{(3)} - \beta_3 A_2^{(3)} = 0, \\ A_1^{(3)} e^{ig_1} + A_2^{(3)} e^{-ig_3} - A_1^{(4)} e^{-g_4} = 0, \\ i\beta_3 A_1^{(3)} e^{ig_3} - i\beta_3 A_2^{(3)} e^{-ig_3} - \beta_4 A_1^{(4)} e^{-g_4} = 0, \end{cases} \quad (5.6)$$

$$\beta_n = \frac{\varepsilon_n}{\chi_n}, \quad n = 1 \div 4; \quad (5.7)$$

для $n = 1, 2$ $g_n = \chi_n \frac{\omega}{c} l$; для $n = 3, 4$ $g_n = \chi_n \frac{\omega}{c} d_f$.

Із системи (5.6) після нескладних перетворень визначимо коефіцієнт ППВВ на ділянці збудження ХП у вигляді

$$R = \left| \frac{A_2^{(1)}}{A_1^{(1)}} \right|^2 = \left| \frac{1+ip}{1-ip} \right|^2 = 1 - \frac{4p''}{(1+p'')^2 + p'^2}; \quad (5.8)$$

$$p' = \frac{\beta_2}{\beta_1} \frac{s_1 s_3 + s_2 s_4}{s_3^2 + s_4^2}; \quad p'' = \frac{\beta_2}{\beta_1} \frac{s_2 s_3 - s_1 s_4}{s_3^2 + s_4^2}; \quad \beta_n = \frac{\varepsilon_n}{\chi_n}; \quad n = 1, 2;$$

$$s_1 = \beta'_3 A' - \beta''_3 A'' + \beta_2 \operatorname{th} g_2; \quad s_2 = \beta'_3 A'' + \beta''_3 A';$$

$$s_3 = \beta_2 + (A' \beta'_3 - A'' \beta''_3) \operatorname{th} g_2; \quad s_4 = (A'' \beta_3 + A' \beta''_3) \operatorname{th} g_2;$$

$$\chi'_3 = \left\{ \frac{1}{2} \left[\varepsilon'_3 - \chi_x^2 + \left((\varepsilon'_3 - \chi_x^2)^2 + \varepsilon_3''^2 \right)^{1/2} \right] \right\}^{1/2},$$

$$\chi''_3 = \frac{\varepsilon_3''}{2\chi'_3}; \quad \chi''_4 = -\frac{\varepsilon_4''}{2\chi'_4};$$

$$\chi'_4 = \left\{ \frac{1}{2} \left[\chi_x^2 - \varepsilon'_4 + \left((\chi_x^2 - \varepsilon'_4)^2 + \varepsilon_4''^2 \right)^{1/2} \right] \right\}^{1/2};$$

$$\beta'_3 = \frac{\varepsilon'_3 \chi''_3 - \varepsilon''_3 \chi'_3}{\chi'^2_3 + \chi''^2_3}; \quad \beta''_3 = \frac{\varepsilon'_3 \chi'_3 + \varepsilon''_3 \chi''_3}{\chi'^2_3 + \chi''^2_3}; \quad \beta'_4 = \frac{\varepsilon'_4 \chi'_4 + \varepsilon''_4 \chi''_4}{\chi'^2_4 + \chi''^2_4}; \quad \beta''_4 = \frac{\varepsilon''_4 \chi'_4 - \varepsilon'_4 \chi''_4}{\chi'^2_4 + \chi''^2_4};$$

$$g'_3 = \chi'_3 \frac{\omega}{c} d_f; \quad g''_3 = \chi''_3 \frac{\omega}{c} d_f;$$

$$t' = \frac{\operatorname{tg} g'_3}{\operatorname{ch}^2 g''_3 + \operatorname{tg}^2 g'_3 \operatorname{sh}^2 g''_3}; \quad t'' = \frac{\operatorname{th} g''_3}{\cos^2 g'_3 + \sin^2 g'_3 \operatorname{th}^2 g''_3};$$

$$a_1 = \beta'_4 + \beta'_3 t' - \beta''_3 t''; \quad a_2 = \beta''_4 + \beta''_3 t' + \beta'_3 t'';$$

$$a_3 = \beta'_3 - \beta'_4 t' + \beta''_4 t''; \quad a_4 = \beta''_3 - \beta''_4 t' - \beta'_4 t'';$$

$$\chi_x = \varepsilon_1^{1/2} \sin \varphi; \quad \chi_1 = \varepsilon_1^{1/2} \cos \varphi.$$

Варто зазначити, що у випадку, коли $\chi_x^2 < q^2 \varepsilon_4(\nu)$, хвилевідні моди розпадаються і переходять в об'ємні поляритони середовища 4, а вирази для χ'_4 , χ''_4 , β'_4 , β''_4 , змінюються і набувають вигляду:

$$\chi'_4 = \left\{ \frac{1}{2} \left[\varepsilon'_4 - \chi_x^2 + \left((\varepsilon'_4 - \chi_x^2)^2 + \varepsilon''_4{}^2 \right)^{1/2} \right] \right\}^{1/2}; \quad \chi''_4 = \frac{\varepsilon''_4}{2\chi'_4}; \quad \beta'_4 = \frac{\varepsilon'_4 \chi''_4 - \varepsilon''_4 \chi'_4}{\chi'^2_4 + \chi''^2_4};$$

$$\beta''_4 = \frac{\varepsilon'_4 \chi'_4 + \varepsilon''_4 \chi''_4}{\chi'^2_4 + \chi''^2_4}; \quad (5.9)$$

При розрахунках спектрів ППВВ ХП діелектричні проникності призми ППВВ і зазору дорівнюють відповідно $\varepsilon_1 = 6,08$ і $\varepsilon_2 = 1$. Діелектрична проникність плівки ZnO $\varepsilon_3(\nu)$ і підкладки 6H-SiC $\varepsilon_4(\nu)$ розраховувалась за рівнянням (1.9) [4].

5.9.3.2. Розрахункові спектри ППВВ ХП *H*-типу

Розрахунок спектрів ППВВ для структури ZnO/6H-SiC проведено за

одноосциляторною математичною моделлю та використання співвідношення (5.8) при заданні діелектричної проникності (1.9) [4]. Значення v_{Ln} і v_{Tn} взяті з роботи [11], затухання оптичних фононів плівки ZnO визначено шляхом моделювання спектрів ІЧ-відбивання при використанні математичного редактора MATHCAD.

На рис. 5.25 наведені розрахункові спектри ППВВ в двошаровій структурі легована плівка ZnO ($n_0 = 1,03 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) товщиною $d_f = 1,5 \text{ мкм}$ на нелегованій підкладці 6H-SiC ($n_0 = 4,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$). Розрахунок виконано для кутів $\varphi = 40^\circ$ (1), 42° (2), 45° (3), 47° (4). Згідно з рис. 5.22, б область існування ХП розміщена в проміжку $320\text{--}410 \text{ см}^{-1}$ та $970\text{--}1072 \text{ см}^{-1}$. Згідно з джерелами [4, 11] на ділянці $412\text{--}591 \text{ см}^{-1}$ за p -поляризації світла збуджуються ПП у плівці ZnO, а на ділянці $797\text{--}970 \text{ см}^{-1}$ – ПП у підкладці 6H-SiC.

Зовні спектри ППВВ ПП і ХП за формою схожі між собою. Однак, глибший аналіз показує, що ХП характеризуються іншою довжиною поширення і відмінним від ПП просторовим розподілом поля [11]. На рис. 5.25 подано спектр ППВВ для структури ZnO/6H-SiC. Розрахунок проведено для легованої плівки ZnO та нелегованої підкладки 6H-SiC і ІЧ-діапазоні спектра. На проміжку $400\text{--}600 \text{ см}^{-1}$ зареєстровано збудження ПП відповідно для плівки ZnO, а на ділянці $800\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$ – для підкладки 6H-SiC (рис. 5.25, вставка а).

Збудження ХП H -типу, згідно з [249], можливе за умови, коли стала поширення падаючого на плівку світла дорівнює сталій поширення хвильовідної моди в плівці. Це забезпечується шляхом підбору показника заломлення і кута падіння світла в призмі, а також товщини і показника заломлення зазору між призмою ППВВ і плівкою.

Необхідною умовою збудження ХП в напівпровідниковій структурі ZnO/6H-SiC є вимога, щоб $\epsilon_3(\nu)$ було більше за ϵ_2 і $\epsilon_4(\nu)$ [94]. При цьому на хвильовий вектор ХП накладається умова $K_x < \epsilon_3(\nu)^{1/2} q$ і $K_x > \epsilon_2^{1/2} q$, $K_x > \epsilon_4(\nu)^{1/2} q$. З цієї точки зору проаналізуємо частотні залежності дійсної та уявної частин діелектричної проникності ZnO та 6H-SiC в досліджуваній області спектра, які подано на рис. 5.26. Як видно з рисунка, проміжки, де можуть бути реалізовані

ХП, охоплюють інтервали частот $320\text{--}410\text{ см}^{-1}$ та $970\text{--}1072\text{ см}^{-1}$ (крива 3, 4), оскільки на даній ділянці $\epsilon_3(\nu)$ має додатні значення, які більші за $\epsilon_4(\nu)$.

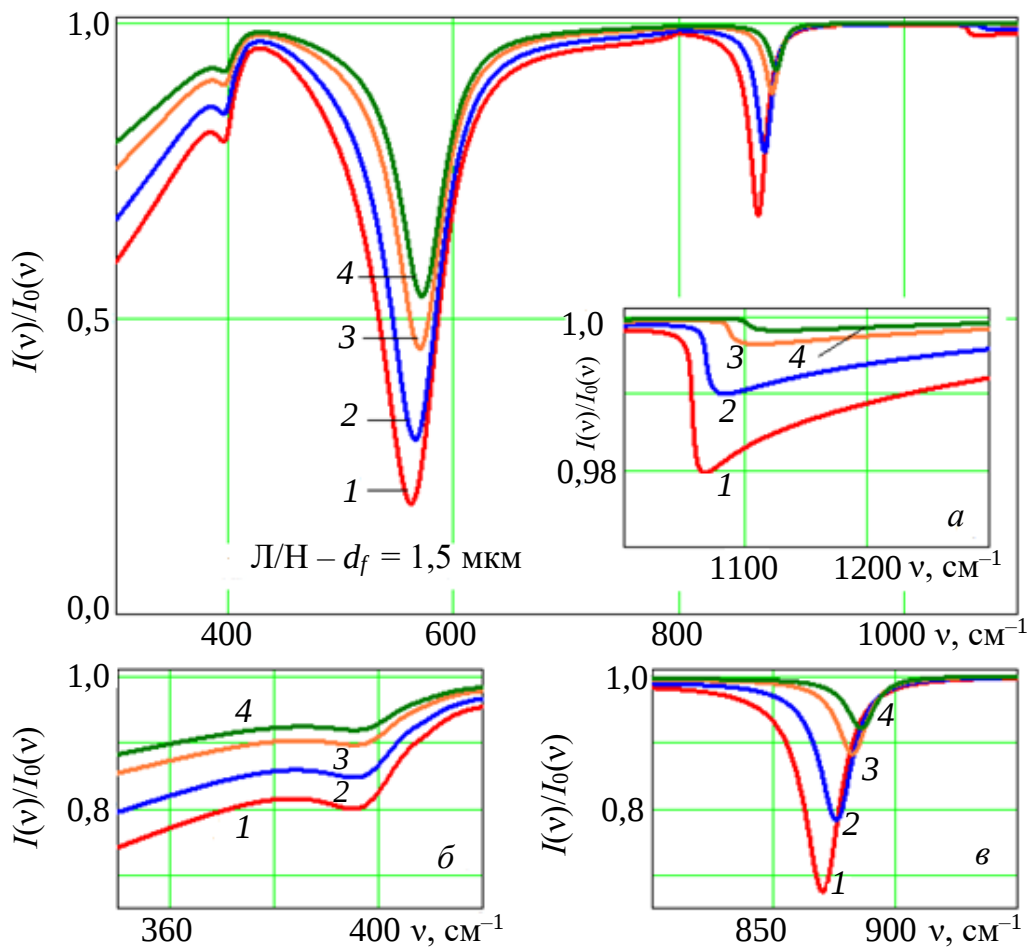


Рис. 5.25. Теоретичні спектри ППВВ ХП *H*-типу в двошаровій структурі: легована плівка ZnO товщиною $d_f = 1,5$ мкм на нелегованій підкладці 6H-SiC. Вставка *a*, *б*, *в* – виокремлені ділянки спектра $I(\nu)/I_0(\nu)$

Частоти мінімумів у спектрах ППВВ на рис. 5.25, 5.27, що визначають значення частоти ПП для двошарової структури плівка ZnO ($n_0 = 1,03 \cdot 10^{18}\text{ см}^{-3}$) на нелегованій ($n_0 = 4,5 \cdot 10^{16}\text{ см}^{-3}$) та легованій ($n_0 = 1,6 \cdot 10^{18}\text{ см}^{-3}$) підкладці 6H-SiC, подано у табл. 5.6.

На рис. 5.27 подано теоретичні спектри ППВВ ХП *H*-типу в двошаровій структурі: легована плівка ZnO товщиною $d_f = 3,0$ мкм на легованій підкладці 6H-SiC. На вставці *a*, *б*, *в* висвітлено окремі ділянки спектра $I(\nu)/I_0(\nu)$ у збільшеному вигляді. Зазначимо, що внаслідок малих значень коефіцієнтів відбивання ділянка, що наведена на вставці *a*, не показана на загальному спектрі.

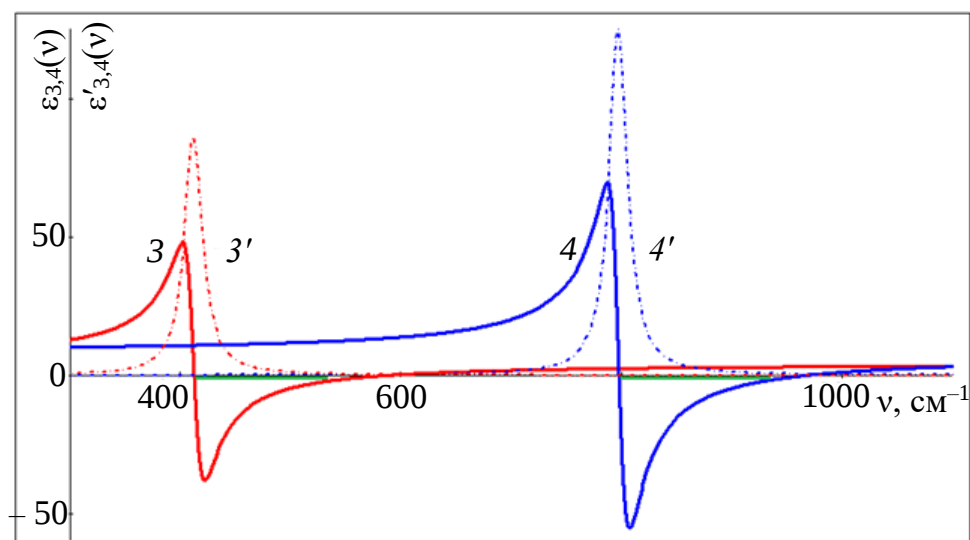


Рис. 5.26. Залежність дійсної (криві – 3, 4) та уявної (криві – 3', 4') частин діелектричної проникності від частоти в структурі ZnO/6H-SiC: 3, 3' – ZnO; 4, 4' – 6H-SiC

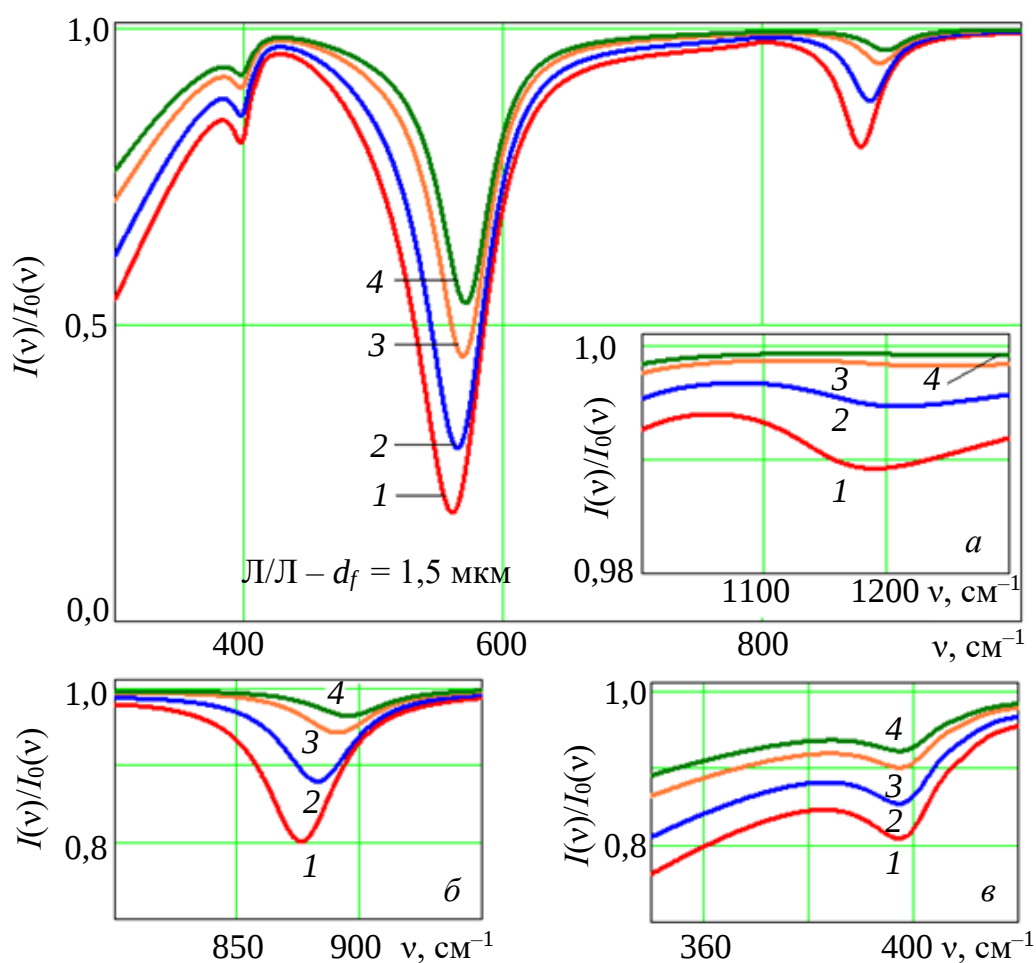


Рис. 5.27. Теоретичні спектри ППВВ ХП *H*-типу в двошаровій структурі: легована плівка ZnO $d_f = 1,5$ мкм на легованій підкладці 6H-SiC. Вставки *а*, *б*, *в* – виокремлені ділянки спектра $I(\nu)/I_0(\nu)$

На рис. 5.25 та 5.27 подано спектри ППВВ для структури ZnO/6H-SiC за товщини плівки $d_f = 1,5$ мкм. Моделювання спектрів ППВВ проведено за врахування взаємодії ІЧ-випромінювання з фононною та плазмонною підсистемами плівки ZnO та підкладки 6H-SiC. Розрахункові криві 1–4 отримано за кутів $\varphi = 40^\circ, 42^\circ, 45^\circ, 47^\circ$ та при використанні математичних виразів (5.4) та (1.9) [4]. Як видно із табл. 5.6, легування підкладки 6H-SiC за незмінної товщини плівки та параметрів фононної підсистеми призводить до збільшення частоти мінімуму у спектрах ППВВ в проміжку $800\text{--}1000\text{ см}^{-1}$, тобто зміщення дисперсійних гілок ПП плівки ZnO та підкладки 6H-SiC у високочастотну ділянку спектра, що узгоджується з даними роботи [4, 11, 94].

Таблиця 5.6. Частоти мінімумів у спектрах ППВВ для структури ZnO/6H-SiC ($d_f = 1,5$ мкм, Л/Н – ZnO ($n_0 = 1,03 \cdot 10^{18}\text{ см}^{-3}$)/6H-SiC ($n_0 = 4,5 \cdot 10^{16}\text{ см}^{-3}$); Л/Л – ZnO ($n_0 = 1,03 \cdot 10^{18}\text{ см}^{-3}$)/6H-SiC ($n_0 = 1,6 \cdot 10^{18}\text{ см}^{-3}$))

Частота мінімуму/ $\varphi, ^\circ$	$\nu_{\text{пп}}(\text{ZnO}),$ см^{-1}		$\nu_{\text{пп}}(6\text{H-SiC}),$ см^{-1}		$\nu_{\text{хп1}},$ см^{-1}		$\nu_{\text{хп2}},$ см^{-1}	
	Л/Н	Л/Л	Л/Н	Л/Л	Л/Н	Л/Л	Л/Н	Л/Л
40	561,7	561,0	870,0	876,4	395,1	397,3	1066,0	1189,0
42	565,3	564,5	876,0	882,8	395,2	397,4	1082,0	1210,0
45	569,4	569,2	883,0	891,0	395,4	397,5	1110,0	1222,0
47	571,3	570,7	886,0	895,4	395,4	397,6	1125,0	1230,0

На рис. 5.27 та 5.28 наведено розрахункові спектри ППВВ в двошаровій структурі легована плівка ZnO на легованій підкладці 6H-SiC, що відповідає концентрації електронів $n_0 = 1,03 \cdot 10^{18}\text{ см}^{-3}$ і $n_0 = 1,6 \cdot 10^{18}\text{ см}^{-3}$ відповідно. Розрахунок виконано для плівки ZnO з товщинами $d_f = 1,5$ (рис. 5.27) та $3,0$ (рис. 5.28) мкм. Згідно з рис. 5.22, з високочастотна область існування ХП практично залишилася без змін у порівнянні з нелегованою підкладкою 6H-SiC. Проте за легування підкладки спостерігається збільшення проміжку існування низькочастотної області спектра, де можливе збудження ХП ($250\text{--}410\text{ см}^{-1}$).

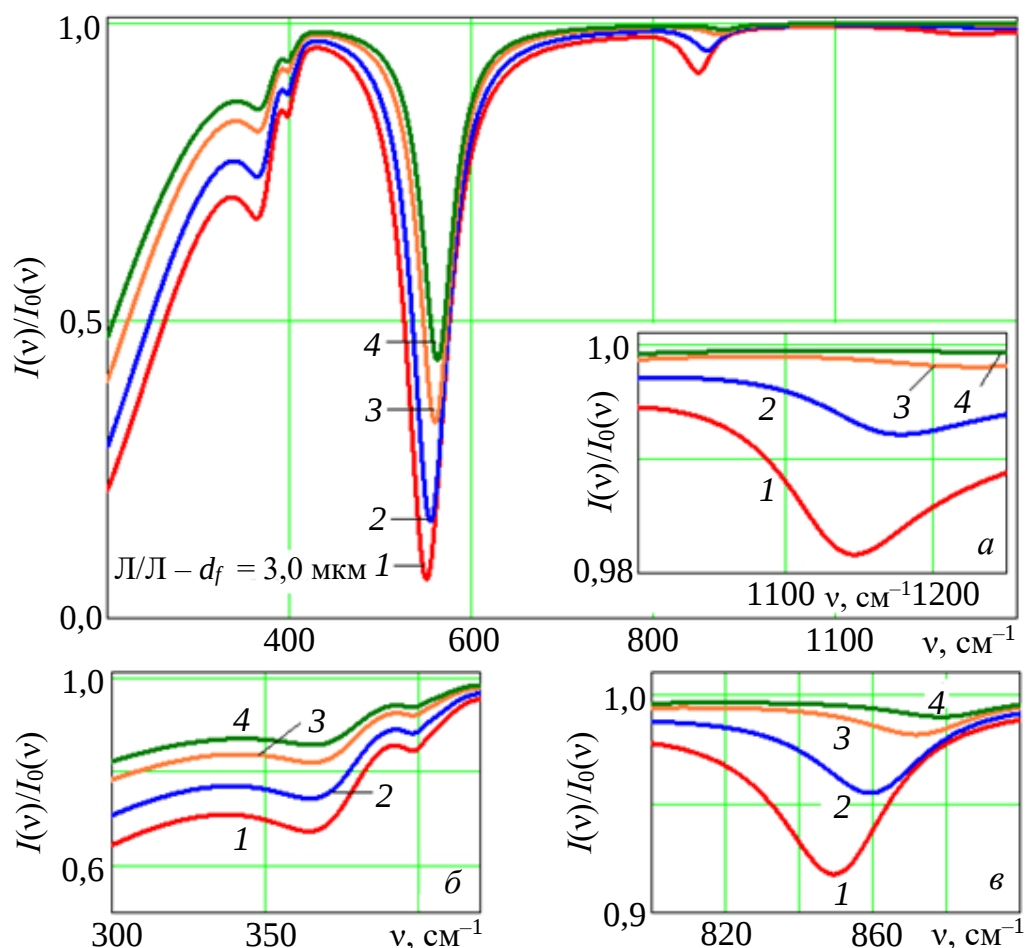


Рис. 5.28. Теоретичні спектри ППВВ ХП *N*-типу в двошаровій структурі: легована плівка ZnO товщиною $d_f = 3,0$ мкм на легований підкладці 6H-SiC. Вставки *a*, *б*, *в* – виокремлені ділянки спектра $I(v)/I_0(v)$

Характер спектрів на рисунках 5.25, 5.27 та 5.28 ідентичний між собою. Частоти мінімумів на вказаних рисунках у спектрах ППВВ подано в табл. 5.6–5.8. Однак, як видно з рисунків, збільшення товщини плівки з $d_f = 1,5$ мкм до $d_f = 3,0$ мкм супроводжується збільшенням кількості мінімумів у спектрах ППВВ від двох до трьох. У структурі легована плівка ZnO товщиною $d_f = 1,5$ мкм на легований підкладці 6H-SiC (рис. 5.27, крива 1 – $\varphi = 40^\circ$) в області існування ХП (рис. 5.22, *e*) проявляються два мінімуми в спектрах ППВВ на частотах $395,1 \text{ см}^{-1}$ і 1189 см^{-1} , обумовлені збудженням ХП. Збільшення товщини плівки до $d_f = 3,0$ мкм (рис. 5.28, крива 1 – $\varphi = 40^\circ$) для вказаної структури вказує на збудження третьої хвилевідної моди у низькочастотній ділянці спектра. Частоти мінімумів у спектрах ППВВ за кута $\varphi = 40^\circ$ (рис. 5.28, крива 1) становлять $364,0 \text{ см}^{-1}$, $398,0 \text{ см}^{-1}$, $1147,5 \text{ см}^{-1}$.

Таблиця 5.7. Частоти мінімумів у спектрах ППВВ для структури ZnO/6H-SiC ($d_f = 3,0$ мкм, Л/Н – ZnO ($n_0 = 1,03 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$)/6H-SiC ($n_0 = 4,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$); Л/Л – ZnO ($n_0 = 1,03 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$)/6H-SiC ($n_0 = 1,6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$))

Частота мінімуму/ $\varphi, ^\circ$	$\nu_{\text{пп}}(\text{ZnO}),$ см^{-1}		$\nu_{\text{пп}}(6\text{H-SiC}),$ см^{-1}		$\nu_{\text{хп2}},$ см^{-1}	
	Л/Н	Л/Л	Л/Н	Л/Л	Л/Н	Л/Л
40	551,1	551,1	847,2	849,5	1054,8	1147,5
42	555,4	555,2	856,1	859,3	1067,9	1179,5
45	560,6	560,3	867,9	871,9	1090,0	1235,0
47	563,3	562,8	873,4	878,4	1100,0	1250,0

Аналогічна ситуація має місце для плівки ZnO $d_f \geq 3$ мкм. Частоти мінімумів у спектрах ППВВ для плівки ZnO $d_f = 3,0$ мкм, які проявляються в області існування ХП, подано в табл. 5.8.

Згідно даних з монографії [11] на ділянці $412\text{--}570 \text{ см}^{-1}$ збуджуються ПП в плівці ZnO, на ділянці $800\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$ – ПП в підкладці 6H-SiC, а на частотах $320\text{--}410 \text{ см}^{-1}$ та $970\text{--}1072 \text{ см}^{-1}$ виконуються умови збудженням ХП.

Таблиця 5.8. Частоти мінімумів у спектрах ППВВ для структури ZnO/6H-SiC ($d_f = 3,0$ мкм, Л/Н – ZnO ($n_0 = 1,03 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$)/6H-SiC ($n_0 = 4,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$); Л/Л – ZnO ($n_0 = 1,03 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$)/6H-SiC ($n_0 = 1,6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$))

Частота мінімуму/ $\varphi, ^\circ$	$\nu_{\text{хп1a}}, \text{см}^{-1}$		$\nu_{\text{хп1б}}, \text{см}^{-1}$	
	Л/Н	Л/Л	Л/Н	Л/Л
40	353,1	364,0	397,0	398,0
42	355,1	364,6	397,1	398,0
45	357,0	365,2	397,2	398,1
47	359,2	365,5	397,2	398,1

Аналіз значень мінімумів у спектрах ППВВ (табл. 5.6–5.8) для структури ZnO/6H-SiC за товщин $d_f = 1,5$ мкм та $3,0$ мкм вказують, що збільшення товщини

плівки супроводжується зміщенням частоти ПП плівки ZnO та підкладки 6H-SiC у низькочастотну ділянку спектра незалежно від ступеня легування підкладки 6H-SiC.

Збільшення товщини до $d_f = 3$ мкм (рис. 5.28, крива 1–4) призводить до виникнення нової моди ХП, якій відповідає слабо виражений мінімум на частоті 364 см^{-1} . Було показано, що при подальшому збільшенні товщини плівки ($d_f = 4$ мкм) кількість мод не змінюється і становить три моди. Порівняння спектрів ППВВ для 1,5 мкм і 3 мкм показує, що при 3 мкм суттєво послаблені два низькочастотні мінімуми, тоді як високочастотний є глибшим, ніж на кривій 1 рис. 5.25, а). Незмінними залишаються високочастотні поляритонні мінімуми в плівці для цих двох товщин. Вплив підкладки 6H-SiC призводить до того, що положення високочастотних хвилевідних мінімумів (1100 см^{-1}) не залежать від товщини плівки d_f і співпадають, водночас глибина мінімуму зменшується пропорційно зменшенню d_f плівки.

Подальший ріст товщини плівки зменшує частоту ХП і збільшує глибину мінімуму спектра ППВВ. Відповідно посилюється можливість реалізації ХП. Має місце специфіка прояву ХП, обумовлена передусім співвідношенням між діелектричними проникностями плівки і підкладки. В результаті виникає ситуація, за якої в структурі може бути реалізовано два види ХП, що відрізняються різною структурою електричного поля хвилі. В обох випадках поле в плівці осцилює, а в підкладці, затухає, але по різному. Так, в області від'ємних значень дійсної частини діелектричної проникності підкладки хвиля затухає вглибину підкладки швидше, ніж для додатних значень.

5.9.4. Хвилевідні поляритони E -типу в напівпровідниковій структурі плівка ZnO–підкладка 6H-SiC

5.9.4.1. Математична модель розрахунку спектрів ППВВ хвилевідних поляритонів E -типу

Розглянемо s -поляризовану електромагнітну хвилю (E -хвиля), яка падає на

призму ППВВ під кутом, більшим за критичний, і знайдемо вираз для відносного коефіцієнта відбивання $I(v)/I_0(v)$. У геометрії рис. 5.24 E -хвиля характеризується такою структурою діелектричного і магнітного полів:

$$\vec{E} = (0, E_y, 0), \quad \vec{H} = (H_x, 0, H_z).$$

Вирази для компонент напруженості магнітного поля отримано за допомогою рівнянь Максвелла:

$$H_x^{(n)} - B_1^{(n)} e^{-K_z^{(n)} z} + B_2^{(n)} e^{iK_z^{(n)} z}, \quad (5.10)$$

$$H_z^{(n)} = \frac{K_x}{K_z^{(n)}} (B_1^{(n)} e^{-K_z^{(n)} z} - B_2^{(n)} e^{iK_z^{(n)} z}), \quad (5.11)$$

$$n = 1 \div 4; \quad q = \frac{\omega}{c}; \quad \chi_x = \frac{K_x c}{\omega};$$

$$\text{для } n = 1, 3 \quad K_z^{(n)} = q\chi_n; \quad \chi_n = (\varepsilon_n - \chi_x^2)^{1/2}; \quad \text{для } n = 2, 4 \quad K_z^{(n)} = iq\chi_n; \quad \chi_n = (\chi_x^2 - \varepsilon_n)^{1/2},$$

де $H_x^{(n)}, H_z^{(n)}$ – компоненти амплітуд напруженості магнітного поля; $B_1^{(n)}, B_2^{(n)}$ – сталі, що підлягають визначенню; ω, c – циклічна частота і швидкість поширення електромагнітної хвилі; K_x, K_z – компоненти хвильового вектора.

Реалізація вказаних умов забезпечує осцилюючу структуру амплітуди поля в півці і експоненціальне згасання в середовищах 2 і 4. Для визначення сталих $B_{1,2}^{(n)}$ використано граничні умови неперервності тангенціальної складової напруженості магнітного поля $H_x^{(n)}$ і нормальної складової його магнітної індукції $B_z^{(n)}$ (розглядаються немагнітні матеріали і магнітна проникність середовищ приймається $\mu = 1$) на межах поділу середовищ, з врахуванням виразів (5.10) і (5.11). Отримано систему рівнянь із сталими коефіцієнтами, які аналогічні системі (5.6). Шляхом розв'язання вказаної системи рівнянь і знайдено вираз для коефіцієнта відбивання E -хвилі в методі ППВВ, який за виглядом співпадає з (5.18). Однак ряд співвідношень у (5.8) при цьому набуває такого вигляду:

$$\beta_n = \frac{1}{\chi_n}, \quad n = 1 \div 4 \quad (5.12)$$

$$\beta'_3 = \frac{\chi''_3}{\chi'_3 + \chi''_3}; \quad \beta''_3 = \frac{\chi'_3}{\chi'^2_3 + \chi''^2_3}; \quad \beta'_4 = \frac{\chi'_4}{\chi'^2_4 + \chi''^2_4}; \quad \beta''_4 = -\frac{\chi''_4}{\chi'^2_4 + \chi''^2_4}.$$

Для випадку, коли $\chi_x^2 < q^2 \epsilon_4(\nu)$, хвилевідні моди розпадаються і переходять в об'ємні поляритони підкладки, змінюються тільки вирази для β'_4 і β''_4

$$\beta'_4 = \frac{\chi''_4}{\chi'^2_4 + \chi''^2_4}; \quad \beta''_4 = \frac{\chi'_4}{\chi'^2_4 + \chi''^2_4}.$$

5.9.4.2. Розрахункові спектри ППВВ ХП E-типу

Отримані вирази (5.8) та (5.12) застосовувалися для розрахунку спектра ППВВ від двошарової структури легована плівка ZnO ($n_0 = 1,03 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) на різного ступеня легованій підкладці 6H-SiC.

Результати розрахунків спектрів ППВВ для структури легована плівка ZnO товщиною $d_f = 1,5 \text{ мкм}$ на нелегованій підкладці 6H-SiC ($n_0 = 4,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$) подано на рис. 5.29, а, б. Криві 1–4 отримано при скануванні за частотою ІЧ-випромінювання відповідно за кутів $\varphi = 40^\circ, 42^\circ, 45^\circ, 47^\circ$ для s-поляризованої електромагнітної хвилі (E-хвиля).

На рис. 5.29, а, б, в, г подано розрахункові спектри ППВВ для структури легована плівка ZnO ($n_0 = 1,03 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) товщиною $d_f = 1,5 \text{ мкм}$ на легованій підкладці 6H-SiC ($n_0 = 1,6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$). Розрахунки виконано для кутів $\varphi = 40^\circ, 42^\circ, 45^\circ, 47^\circ$ (криві 1–4).

Із рис. 5.29 та 5.30 видно, що із збільшенням кута падіння s-поляризованого ІЧ-випромінювання на призму ППВВ положення мінімуму спектрів ППВВ зміщується в ділянку високих частот (криві 1–4 а, б, г), що свідчить про ріст частоти ХП. Зменшується також глибина мінімуму спектрів на 5 % до 10 % – криві 1–4 на ділянці $100\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$ і на 20 % на ділянці $1000\text{--}1300 \text{ см}^{-1}$ (див. рис. 5.29, г та 5.30, г). Розрахунок спектрів ППВВ проведено за врахування взаємодії

ГЧ-випромінювання з фононною та плазмонною підсистемами плівки та підкладки. Математичний експеримент показав, що збільшення коефіцієнта згасання фононів та плазмонів у плівці ZnO збільшує напівширину спектра і при $\gamma_p \geq \nu_L$ веде до зникнення мінімуму у низькочастотній ділянці спектра ($\nu \leq 1000 \text{ см}^{-1}$), а отже, до руйнування низькочастотних ХП. Збільшення напівширини спектра ППВВ вказує на ступінь руйнування ХП.

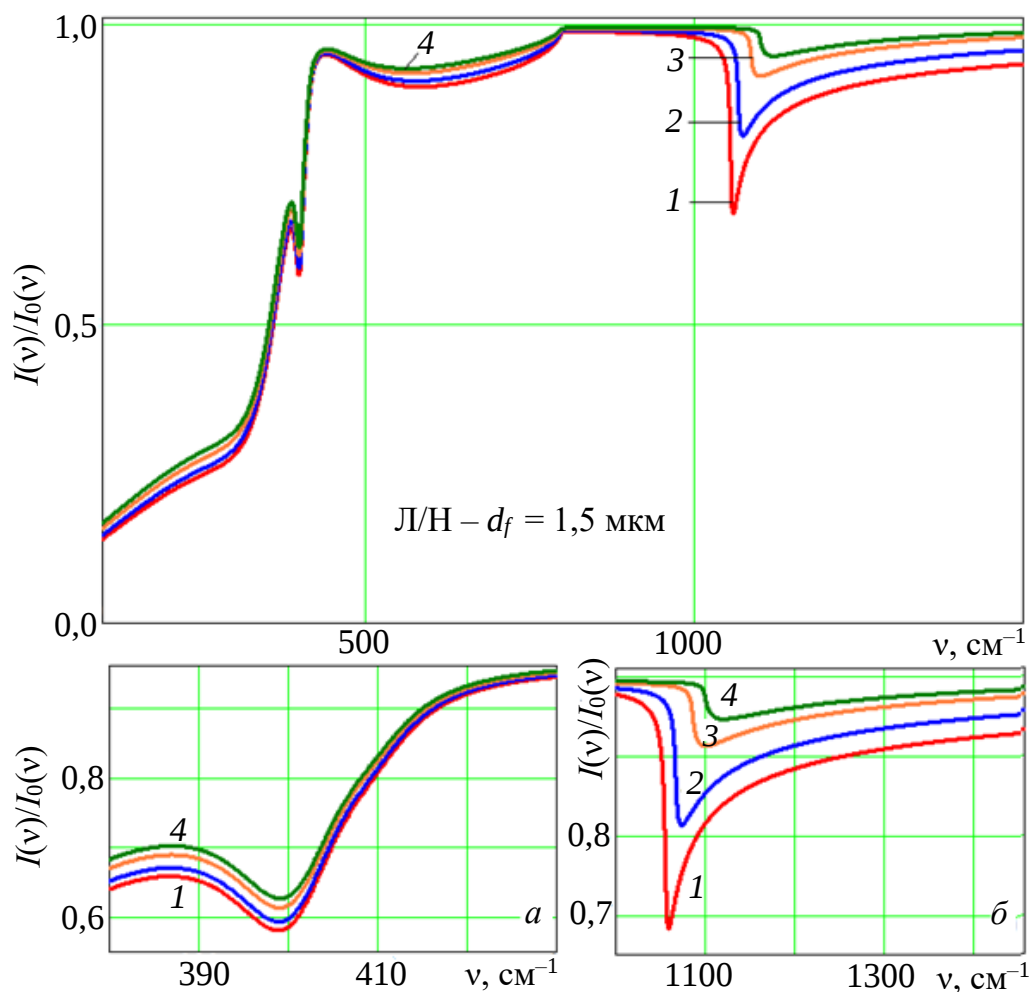


Рис. 5.29. Теоретичні спектри ППВВ ХП *E*-типу в двошаровій структурі: ZnO/6H-SiC. Плівка ZnO товщиною $d_f = 1,5 \text{ мкм}$. ZnO ($n_0 = 1,03 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) / 6H-SiC ($n_0 = 4,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$). Вставки *а*, *б* – виокремлені ділянки спектра $I(\nu)/I_0(\nu)$

На рис. 5.31, *а*, *б*, *в*, *г* подано розрахункові спектри ППВВ для структури легована плівка ZnO ($n_0 = 1,03 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) за $d_f = 3,0 \text{ мкм}$ на легованій підкладці 6H-SiC ($n_0 = 1,6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$). Розрахунок виконано для кутів $\varphi = 40^\circ$ (1), 42° (2), 45° (3), 47° (4) за *s*-поляризованого світла.

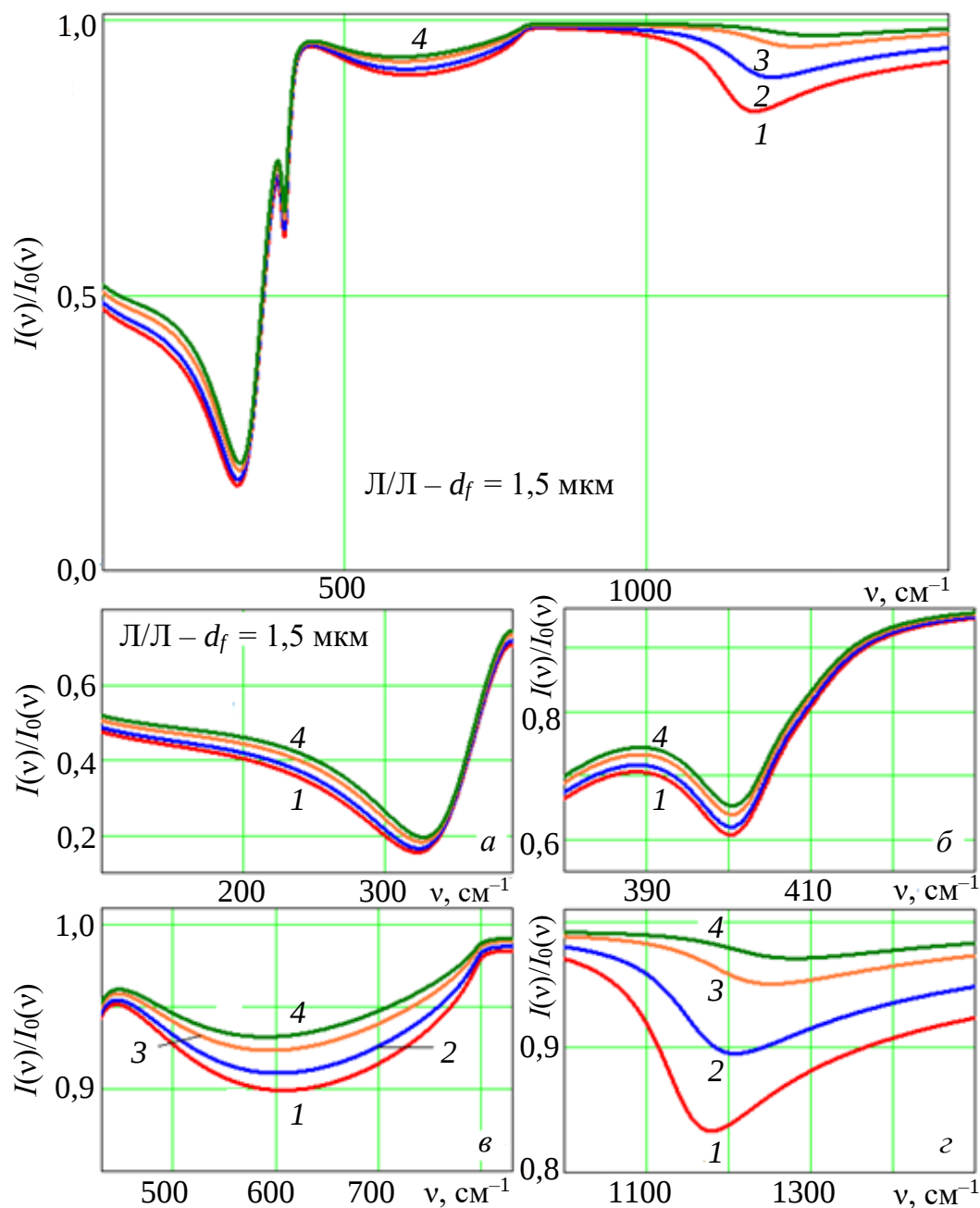


Рис. 5.30. Теоретичні спектри ППВВ ХП E -типу в двошаровій структурі: легована плівка ZnO товщиною $d_f = 1,5$ мкм на напівнескінченній легованій підкладці 6H-SiC. Л/Л – ZnO ($n_0 = 1,03 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$)/6H-SiC ($n_0 = 1,6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$). Вставки $a, б, в, з$ – виокремлені ділянки спектра $I(v)/I_0(v)$

На відміну від H -хвилі для E -хвилі на кривих 1–4 в області між поперечним і поздовжнім оптичними фононами ZnO та 6H-SiC відсутній мінімум, що свідчить про неможливість збудження ПП E -типу (рис. 5.29–5.31). Мінімуми на кривих 1–4 в проміжку частот 390–410 см^{-1} характеризують ХП у плівках ZnO за $d_f = 1,5$ мкм і 3,0 мкм, що оточена повітрям з $\epsilon_2 = 1$. Як видно з рисунків, у разі

збільшення кута падіння зменшується глибина спектра ППВВ і відбувається зміщення мінімуму частоти ХП у високочастотну ділянку, що обумовлено ростом показника заломлення підкладки ($\epsilon_4(\nu) > 1$).

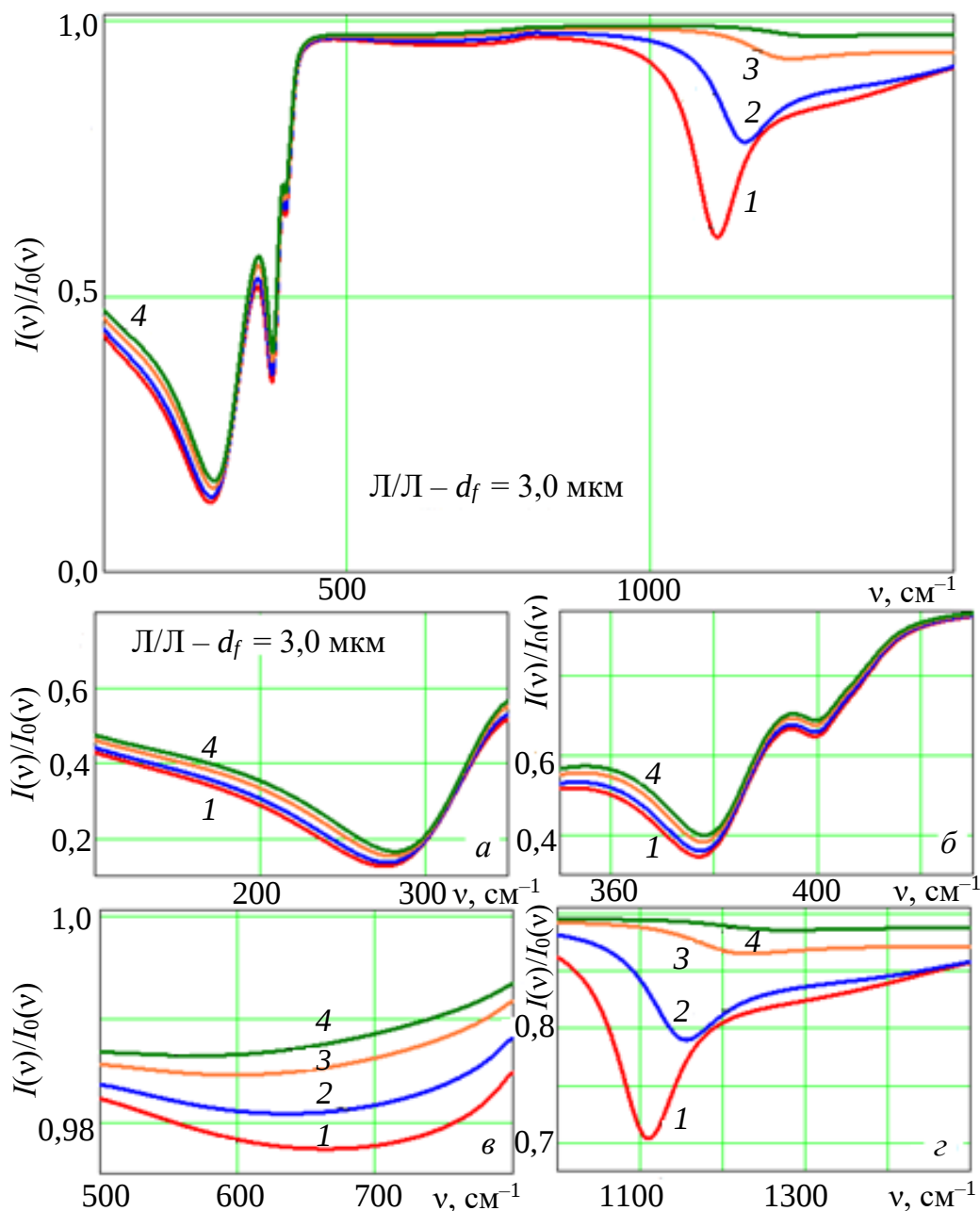


Рис. 5.31. Теоретичні спектри ППВВ ХП *E*-типу в двошаровій структурі: легована плівка ZnO товщиною $d_f = 3,0$ мкм на напівнескінченній легованій підкладці 6H-SiC. Л/Л – ZnO ($n_0 = 1,03 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$)/6H-SiC ($n_0 = 1,6 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$). Вставки *a*, *б*, *в*, *г* – виокремлені ділянки спектра $I(\nu)/I_0(\nu)$

Для легованої структури ZnO/6H-SiC за товщини плівки $d_f = 1,5$ мкм у

спектрах ППВВ існують три проміжки, в яких збуджуються ХП. Так, зокрема, за кута $\varphi = 40^\circ$ (рис. 5.30, *a, б, в* – крива 1) реалізуються три хвилевідні моди на частотах 324 см^{-1} , 399 см^{-1} , 1176 см^{-1} .

Збільшення товщини плівки до 3 мкм (рис. 5.30, *a, б, в* – крива 1) вказує на збудження чотирьох хвилевідних мод на частотах 275 см^{-1} , 377 см^{-1} , 399 см^{-1} , 1109 см^{-1} .

Проведений математичний експеримент показав, що для плівки відповідно товщиною $d_f \geq 4 \text{ мкм}$ і більше, спостерігаються такі самі чотири мінімуми, але зміщені в діапазон низьких частот. Отже, із збільшенням товщини плівки кількість мод ХП збільшується і відбувається зміщення частоти мінімуму в діапазон низьких частот.

Для низькочастотних ХП характерним є зменшення глибини мінімуму із збільшенням товщини плівки. Для наступних двох мод має місце обернена закономірність – із збільшенням товщини плівки глибина мінімуму збільшується.

5.9.5. Результати порівняння експериментальних і розрахункових спектрів ППВВ ХП *E*- і *H*-типів

Для експериментального виявлення ХП *E*- і *H*-типів у структурі ZnO/6H-SiC використовувалася методика, подана в розділі 1. Згідно з цією методикою вимірювання спектрів ППВВ проводилося в ІЧ-діапазоні частот ($240\div 4200 \text{ см}^{-1}$).

У п. 5.9.2 вказані ділянки (рис. 5.22 – жовте забарвлення), в яких можлива експериментальна реєстрація ХП у двошаровій структурі плівка оксиду цинку – підкладка карбід кремнію (політип 6H). Товщина досліджуваних плівок ZnO змінювалась від 1 мкм до 1,5 мкм. Плівки отримані методом плазмохімічного осадження.

На рис. 5.32 подано експериментальні спектри ППВВ ХП *E*-типу в структурі ZnO/6H-SiC. Експериментальні дані отримано методом ППВВ за кута $\varphi = 45^\circ$ у *s*-поляризованому випромінюванні. Мінімуми спектрів ППВВ, що відповідають частоті ХП першого типу, відповідно становлять 1134 см^{-1} (крива

1), 1118 см^{-1} (крива 2) та 1161 см^{-1} (крива 3). Як було передбачено і показано теоретично (див. рис. 5.29–5.31), за вказаної поляризації ПП не збуджуються ні в плівці ZnO, ні в підкладці 6H-SiC, що узгоджується з літературними даними [4, 11, 94].

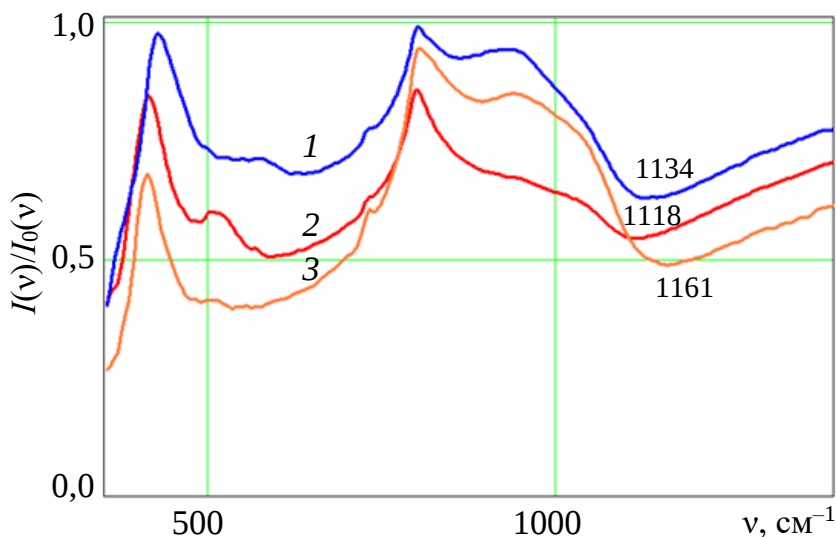


Рис. 5.32. Експериментальні спектри ППВВ ХП *E*-типу (*s*-поляризація) у структурі ZnO/6H-SiC. Крива 1 ($d_f = 1,5\text{ мкм}$); крива 2 ($d_f = 1,3\text{ мкм}$); крива 3 ($d_f = 1,0\text{ мкм}$)

Експериментальні спектри ППВВ ХП *H*-типу (*p*-поляризоване випромінювання) у структурі ZnO/6H-SiC подано на рис. 5.33. Криві 1–3 зареєстровано за кута $\varphi = 45^\circ$ за відповідних товщин плівки d_f . На ділянці $1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ у спектрах ППВВ зареєстровано збудження ХП першого типу з частотами мінімумів 1155 см^{-1} (крива 1), 1106 см^{-1} (крива 2) і 1114 см^{-1} (крива 3), а мінімуми на частоті 359 см^{-1} (крива 3) та 378 см^{-1} (крива 1) – відповідають ХП другого типу.

Поведінка мінімумів спектрів ППВВ залежно від кута падіння в призмі ППВВ аналогічна (рис. 5.29–5.33).

Залежно від характеру просторової структури поля (див. рис. 5.24) необхідно розрізняти два типи ХП. Так, мінімуми кривих на рис. 5.25, 5.27, 5.28 і 5.33 (*p*-поляризація) та 5.29–5.32 (*s*-поляризація) за частот, більших за 800 см^{-1} , коли діелектрична проникність плівки є додатна, а підкладки – від’ємна (рис.

5.26), характеризують ХП першого типу. В цьому випадку поле, осцилюючи в плівці, різко затухає вглиб підкладки. Втрати в плівці мінімальні. За частот, менших за 420 см^{-1} , мінімуми на вказаних рисунках обумовлені реалізацією ХП другого типу. Із збільшенням кута падіння φ у призмі ППВВ (рис. 5.25, 5.27–5.33) відбувається зміщення мінімумів ХП в діапазон високих частот. При цьому положення мінімуму визначає точку на дисперсійній кривій поляритона у структурі ZnO/6H-SiC.

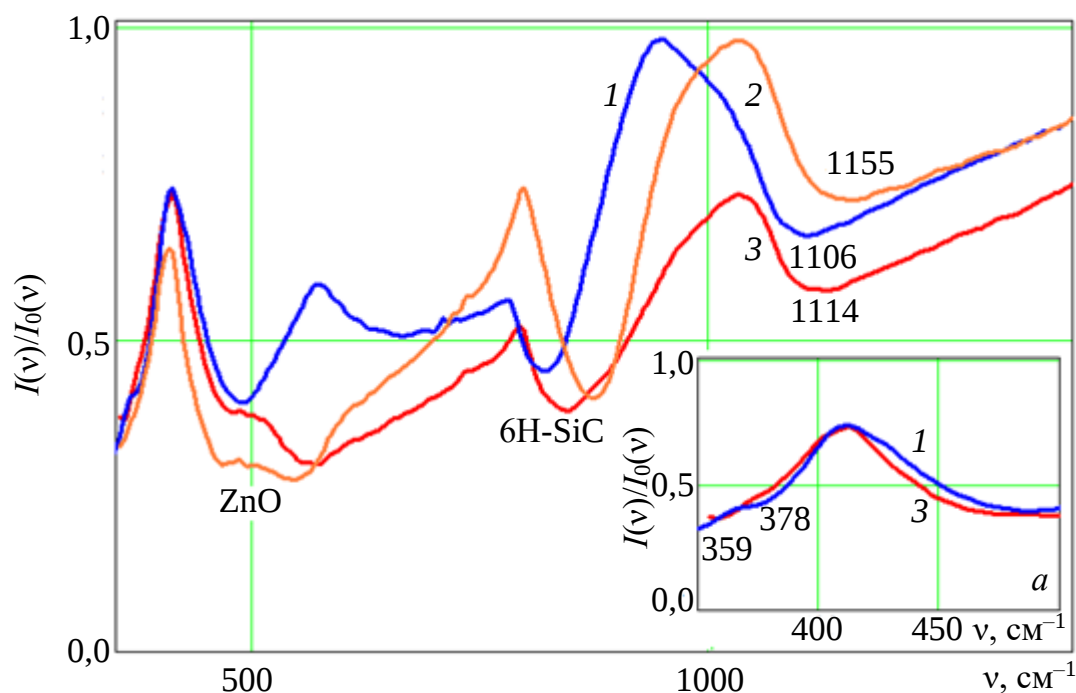


Рис. 5.33. Експериментальні спектри ППВВ ХП *H*-типу (*p*-поляризація) в структурі ZnO/6H-SiC. Крива 1 ($d_f = 1,5 \text{ мкм}$), крива 2 ($d_f = 1,3 \text{ мкм}$), крива 3 ($d_f = 1,0 \text{ мкм}$). Вставка *a* – виокремлені ділянки спектра $I(v)/I_0(v)$ для кривих 1 і 3

Проведений математичний експеримент показав, що хвилевідні властивості структури ZnO/6H-SiC починають проявлятися за товщини плівки ZnO $d_f \geq 1 \text{ мкм}$. Межі існування ХП за частотою ν і хвильовим вектором K_x розширюються пропорційно d_f . Однак, ХП поляритони проявляються тільки на ділянці, обмеженій лініями 2, 3, 4 на рис. 5.22. Усі хвилеподібні моди починаються зі світлової прямої й обмежені за частотою з двох боків унаслідок залежності діелектричної проникності ZnO/6H-SiC від частоти. В області негативних

значень діелектричної проникності ZnO умова реалізації ХП в плівці з боку 6H-SiC виконується для будь-якого значення діелектричної проникності плівки. При $\epsilon_3(\nu) > 0$ розповсюдження хвильовідних мод можливе коли $\epsilon_2 > \epsilon_3(\nu)$. Із боку повітря хвильовідні умови виконуються завжди, оскільки $\epsilon_2 > 1$. Кількість мод зростає зі збільшенням товщини плівки.

На рис. 5.34, *а*, *б* наведено експериментальні (символи Δ – 1) та теоретичні (суцільна лінія – 2) спектри ППВВ структури ZnO/6H-SiC на ділянці 1000–1300 см^{-1} . Спектри зареєстровано за *p*- (рис. 5.34, *а*) та *s*- (рис. 5.34, *б*) поляризації.

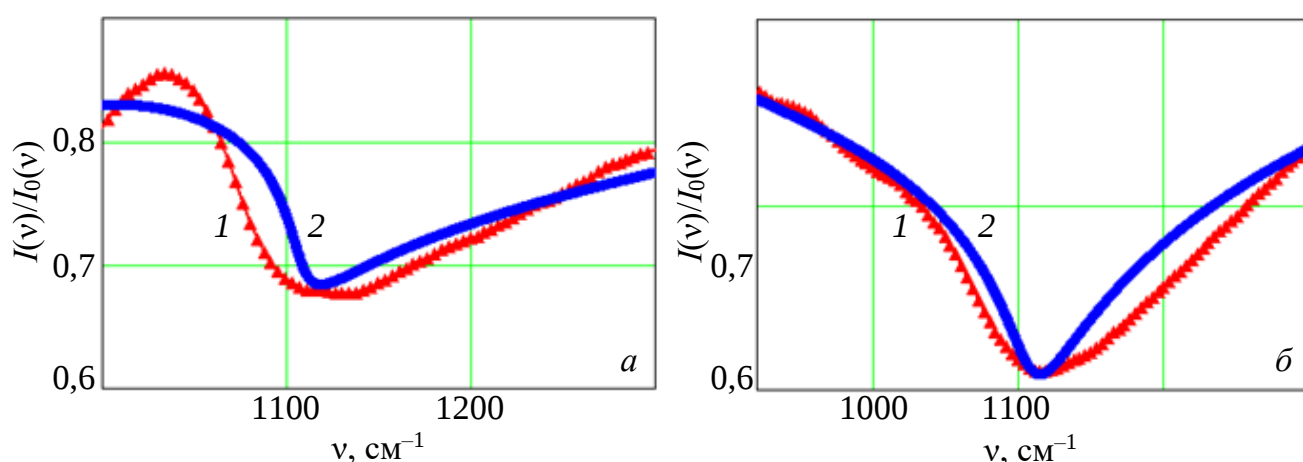


Рис. 5.34. Експериментальні (1) та змодельовані (2) спектри ППВВ ХП *H*- та *E*-типу в двошаровій структурі ZnO/6H-SiC: *а* – *H*-тип (*p*-поляризація); *б* – *E*-тип (*s*-поляризація). Товщина плівки $d_f = 1,5$ мкм

Моделювання спектрів ППВВ проведено для структури ZnO/6H-SiC при використанні отриманого математичного виразу (5.8) за врахування математичних виразів, що характеризують *p*- (вираз 5.7) та *s*- (вираз 5.12) поляризації. Математичний експеримент показав, що для моделювання спектрів ППВВ в області збудження ХП структури ZnO/6H-SiC доцільно використовувати співвідношення Крамерса–Кроніга [11] та математичні вирази (3), (4) звіту [141] за параметрів, наведених у монографії [4] для монокристалів ZnO та 6H-SiC. Узгодження теоретичної та експериментальної кривої виконано методом дисперсійного аналізу за факторизованими функціями [262, 263]. При цьому на відміну від використаної раніше методики дисперсійного аналізу

спектрів ППВВ ПП, коли одночасно апроксимують сукупність експериментальних точок в усьому діапазоні проведеного експерименту, використано методику, що побудована на локальному згладжуванні, коли апроксимують ділянку, що відповідає області існування ХП.

Згідно з рис. 5.34, *а, б* розрахунок (крива 2) досить добре узгоджується з експериментальними даними (символи 1) для гексагональної структури ZnO/6H-SiC за врахування анізотропії фононної та плазмонної підсистем плівки ZnO та підкладки 6H-SiC [4]. Параметри фононної підсистеми для структури ZnO/6H-SiC подані в табл. 1.3 та 3.1 [4]. Порівняння розрахунків з експериментом показало доцільність дослідження ХП першого типу методом ППВВ. Варійованим параметром при дисперсійному аналізі було взято коефіцієнт затухання фононної та плазмонної підсистем. Найкраще узгодження теорії з експериментом отримано при $\gamma_f = 18 \text{ см}^{-1}$ і $\gamma_p = 1300 \text{ см}^{-1}$ за товщини плівки $d_f = 1,5 \text{ мкм}$ при середній квадратичній похибці $\delta = 0,3 \cdot 10^{-2}$. Виокремлення дійсної та уявної частин діелектричної проникності після моделювання спектрів ППВВ в області збудження ХП на рис. 5.34 дозволяє визначити показник заломлення і коефіцієнт поглинання плівки та підкладки, товщину плівки та інші оптичні параметри системи.

Отже, передбачувані нами в п. 5.9.2–5.9.4 можливості збудження ХП *H*- і *E*-типів уперше методом ППВВ було підтверджено експериментально для структури ZnO/6H-SiC. Аналіз результатів експерименту і розрахунку показує, що розв'язуючи обернену задачу, за положенням мінімуму в спектрі ППВВ ХП можна визначати параметри плівки і підкладки, що важливо при створенні різних опто- і мікроелектронних приладів. За шириною мінімуму визначається затухання ХП, що пов'язане з втратою енергії як в плівці, так і підкладці. Порівняння теоретичних і експериментальних спектрів дозволить встановити вплив підкладки на затухання ХП. Збільшення точності визначення параметрів значно зростає в області від'ємних значень діелектричної проникності підкладки, де спостерігається резонансна взаємодія падаючого випромінювання з оптичними фонами підкладки, що призводить до збільшення відомостей про ХП, структуру і властивості матеріалів плівки та підкладки.

УЗАГАЛЬНЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ВИСНОВКИ

Методами рентгенівської дифракції, скануючої електронної мікроскопії, Оже-спектроскопії, ІЧ-спектроскопії та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії досліджено структурні характеристики, хімічний склад та просторовий розподіл елементів у кераміці $Mg_xZn_{1-x}O$ з різним внеском обох оксидів. Виявлено збагачення міжзерених границь цинком та магнієм. Зроблено висновок, що це відіграє важливу роль в легуванні зерен вихідних оксидів і впливає на морфологію зразків.

Виявлено, що перемелювання вихідних порошків призводить до появи провідних каналів, які обумовлені виходом цинку та магнію на границі зерен внаслідок механічних навантажень.

Встановлено, що морфологія зразків, а також механізм формування твердого розчину залежить від співвідношення внесків ZnO і MgO . Запропоновано, що механізмом формування обох фаз твердого розчину за низького вмісту ZnO або MgO в шихті, є дифузія магнію та цинку вздовж границь зерен і їх наступне вбудовування у ZnO або MgO . При співмірному внеску обох оксидів, коли збільшується імовірність контакту зерен ZnO і MgO , домінуючим механізмом є безпосередня дифузія Mg в ZnO і Zn в MgO . Виявлено, що при збільшенні вмісту оксиду магнію в шихті за використаних умов спікання вміст магнію в гексагональних зернах кераміки неперервно збільшується до ~ 13 ат. % при збільшенні вмісту MgO .

Розроблено математичні моделі із адитивним і феноменологічним вкладом осциляторів у діелектричну проникність кераміки ZnO і $Mg_xZn_{1-x}O$ та програми, що дозволяють моделювати спектри ІЧ-відбивання.

Одержані експериментальні спектри і проведено їх моделювання. Показано, що в спектри відбивання кераміки переважний внесок дають кристаліти з орієнтацією $E \perp c$, що дозволяє її моделювання за врахування тільки цієї орієнтації.

Встановлено, що шорсткість поверхні впливає на ІЧ-спектри відбивання переважно в діапазоні частот $450\text{--}550\text{ см}^{-1}$, тоді як область частот, вище частоти

LO-фонона, актуальна для оцінки електрофізичних параметрів кристалітів, залишається незмінною. Показано, що електрофізичні параметри полірованої та неполірованої кераміки, одержані моделюванням спектрів в області, вище частоти *LO*-фонона, співпадають, що дозволяє їх оцінювати незалежно від шорсткості поверхні.

Електрофізичні параметри, одержані шляхом моделювання експериментальних спектрів, зіставлені з даними, одержаними з вимірів провідності на постійному струмі. Показано, що для нелегованої кераміки ZnO , в якій відсутні бар'єри, вони добре узгоджуються, що підтверджує застосовність методу ІЧ-спектроскопії для визначення електрофізичних параметрів кераміки.

На основі співставлення вимірювань електричних характеристик на постійному струмі з результатами моделювання ІЧ-спектрів відбивання показано, що провідність кераміки $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, виміряна на постійному струмі, визначається присутністю бар'єрів, що призводить до нелінійності ВАХ. Показано, що при $x > 0,6$ провідність різко зменшується, а нелінійність ВАХ різко зростає, що призводить до покращення варисторних характеристик кераміки. З'ясована природа бар'єрів. Встановлено роль міжзерених границь у провідності, виміряної на постійному струмі.

Показано, що концентрація вільних електронів, оцінена з аналізу спектрів ІЧ-відбивання, в твердих розчинах гексагональної фази, яка є домінуючою за вмісту $x \leq 0,3$, співпадає з концентрацією в кераміці ZnO , тобто провідність визначається міжвузельним цинком. Концентрації електронів зменшуються зі зменшенням вмісту гексагональної фази, що можна пояснити зменшенням вмісту міжвузлового цинку внаслідок його вилучення для утворення кубічної фази твердого розчину.

Показано, що в області слабкої залежності провідності від внеску MgO і слабого відхилення ВАХ від лінійності може бути присутній додатковий механізм провідності, обумовлений внеском провідності через міжзерені границі, збагачені цинком та магнієм.

Показано, що легування кераміки ZnO і $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ акцепторами (Li , Cu , Ag ,

Na) призводить до появи смуг люмінесценції у видимому діапазоні спектра, інтенсивність яких суттєво перевищує інтенсивність смуг у нелегованих зразках.

Показано, що смуги, обумовлені Li, Ag, Na, у твердому розчині зсуваються у короткохвильовий бік із збільшенням вмісту магнію, але при цьому смуга, обумовлена домішкою міді, не змінює своєї позиції. На основі цього запропоновано механізми випромінювальних переходів.

Виявлено, що легування акцепторами I групи призводить до появи комплексів, які містять вакансію цинку і збуджують домішкову люмінесценцію.

Встановлено, що за кімнатної температури фотопровідність кераміки ZnO і $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, легованої акцепторами Li, Na, Cu і Ag в концентраціях, що не перевищували 10^{20} см^{-3} , спостерігається лише в кераміці, легованій Li і Na. На підставі аналізу спектрів ІЧ-відбивання зроблено висновок, що відсутність фотопровідності у зразках, легованих Cu і Ag, пов'язана з великою концентрацією рівноважних електронів у зернах кераміки, на фоні якої фото-добавка непомітна.

Показано, що манган вбудовується в обидві фази твердого розчину у вигляді йону Mn^{2+} на місці катіону, причому в кубічну фазу він вбудовується за більш низьких температур спікання.

Виявлено, що основний енергетичний рівень манганового центра віддаляється від верху валентної зон при формуванні твердого розчину $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$.

Виявлено, що в гексагональній фазі твердого розчину $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}:\text{Mn}$ люмінесценція, пов'язана з манганом, не спостерігається. На основі збігу червоної границі спектрів фотопровідності та поглинання кераміки $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}:\text{Mn}$ зроблено висновок, що причиною відсутності цієї люмінесценції є локалізація першого збудженого рівня манганового центра в зоні провідності.

Показано, що в кубічній фазі твердого розчину можна спостерігати люмінесценцію, пов'язану з двома зарядовими станами іонів мангану Mn^{2+} і Mn^{4+} .

На основі аналізу спектрів дифузного відбивання та комбінаційного розсіювання світла продемонстровано, що в кераміці ZnO , легованій манганом, під час спікання на межах зерен ZnO відбувається утворення шпінелі ZnMn_2O_4 . Показано, що це є причиною формування бар'єрів на границях зерен і

«варисторної поведінки» вольт-амперних характеристик. Виявлено, що формування цієї шпінелі залежить від сполуки мангану, з якою відбувається легування.

Показано, що нелінійність ВАХ у зразках $Mg_xZn_{1-x}O:Mn$ послаблюється у порівнянні з такою в $ZnO:Mn$ з тим самим вмістом мангану і практично зникає при збільшенні його концентрації. Тому процес формування міжкристалітних бар'єрів в легованому манганом твердому розчині потребує подальшого дослідження.

У кераміці $ZnO:Mn$ і $ZnO(Mn,Li)$ виявлена кореляція між фотопровідністю, пов'язаною зі збудженням електронів з рівня мангану, і фотопровідністю при зона-зонному збудженні. Показано, що це обумовлено взаємодією центрів Mn_{Zn}^{2+} з центрами фоточутливості (вакансіями Zn у зразках $ZnO:Mn$ і акцепторами Li_{Zn} в $ZnO:Mn:Li$). Внаслідок цієї взаємодії відбувається передача фотодірки від йонів Mn_{Zn}^{3+} до центрів фоточутливості і наступна рекомбінація з фотоелектроном.

Теоретично показано, що у кераміці $Mg_xZn_{1-x}O$ в області «залишкових променів» існують частотні «вікна», в яких можливе збудження та розповсюдження поверхневих поляритонів фононного типу.

Вперше експериментально досліджено ПП у кераміці $Mg_xZn_{1-x}O$ методом ППВВ при скануванні за частотою при фіксованих кутах падіння ІЧ-випромінювання.

Проведено моделювання спектрів ППВВ для кераміки $Mg_xZn_{1-x}O$ ($x = 0,2$). Наведено дисперсійні залежності та коефіцієнти затухання ПП фононного типу. Отримано залежність довжини вільного пробігу від частоти ПП, визначені граничні частоти ПП фононного типу високо- і низькочастотних дисперсійних гілок нерадіаційних ПП.

Показано, що коефіцієнти затухання ПП високочастотної гілки значно більші коефіцієнтів затухання низькочастотних ПП. Затухання низькочастотної гілки переважно відображає дисипацію енергії фононів.

У роботі розроблено методику виготовлення нанопорошків ZrO_2 методом

хімічного осадження та визначено умови, які дозволяють контролювати тип кристалічної структури порошків.

Розроблено методику виготовлення нанопорошків ZrO_2 , легованих рідкоземельними йонами, методом хімічного спів-осадження, а також кераміки методом твердофазної реакції та визначено чинники, які дозволяють контролювати тип кристалічної структури порошків та кераміки.

Проведено порівняння характеристик кераміки, виготовленої з одержаних порошків, з комерційних порошків ZrO_2 , легованих Sc та Ce, а також кераміки, виготовленої твердофазною реакцією спікання оксидів.

Показано, що зерна кераміки, одержаної з комерційних порошків $ZrO_2(Sc,Ce)$ фірм DKKK та Прахаїр, мають кубічну кристалічну структуру за різних температур спікання. На відміну від цієї кераміки, структура зерен кераміки, виготовленої з порошків фірми Zirconia Ukraine Ltd, залежить від температури спікання і за високих температур демонструє водночас із кубічною фазою появу тетрагональної фази.

Дослідження зразків оксиду цирконію, легованих ітрієм, (порошків, одержаних сумісним осадженням, та відповідної кераміки), виявили, що вони також мають кубічну структуру. Однак, у кераміці, отриманої методом твердофазної реакції оксидів ZrO_2 та Y_2O_3 за температур 1100 °C та 1250 °C, було зареєстровано також утворення фази тетрагонального твердого розчину Y- ZrO_2 . Легування європієм з вмістом близько 1 ваг. % не впливало на кристалічну структуру зразків.

Показано, що легування оксиду цирконію не тільки церієм та скандієм, а також ітрієм та європієм, дозволяє стабілізувати кубічну фазу ZrO_2 , яка є важливою для реалізації йонної провідності.

Виявлено, що зростання температури спікання призводить до зсуву краю зона-зонного поглинання у високоенергетичний бік та до зростання інтенсивності та зсуву у низько-енергетичний бік положення максимуму смуги поглинання в діапазоні 250–400 нм. Останнє пов'язано з появою додаткової смуги поглинання з максимумом поблизу 310–320 нм. Зроблено припущення, що вона може бути обумовлена вакансіями в приповерхневій ділянці зерен.

Виявлено, що зсув краю поглинання часто супроводжується появою вузької смуги поглинання з максимумом 240 нм, що більш виражено при відпалі порошків, з яких виготовлено кераміку. Останнє може свідчити про його зв'язок з дефектами в поверхневій області зерен.

Для кераміки, виготовленої на основі порошків 8 % Y-ZrO₂ (Tosoh) та EuO, а також на основі порошків (Y,Eu)-ZrO₂, одержаних методом сумісного осадження, показано, що спікання зразків за температур 1100–1250 °C сприяє вбудовуванню йонів європію, як Eu³⁺. Зроблено висновок, що для стабілізації кубічної фази вміст домішок повинен перевищувати 4 ваг. %.

Виготовлено нанокристалічні порошки (Cu,Y)-ZrO₂ з великою площею поверхні та дисперсним Cu_xO на поверхні зерен і запропоновано їх використання для каталізу, зокрема, CO-PROX реакції. Показано, що стабілізація тетрагональної фази відбувається переважно за рахунок легування ітрієм.

Розроблено програми, що дозволяють моделювати та здійснювати дисперсійний аналіз спектрів зовнішнього ІЧ-відбивання для оптично-ізотропних та оптично-анізотропних матеріалів ZnO, MgO, ZrO₂ тощо.

На основі розробленої математичної моделі за врахування вкладу фононів у діелектричну функцію розраховано спектри зовнішнього ІЧ-відбивання та тривимірну поверхню в області «залишкових променів» для ZrO₂. На основі розроблених програм, змодельовані експериментальні спектри і одержано їх добре узгодження з експериментальними. Моделювання дозволило також визначити статичну діелектричну проникність кераміки ZrO₂.

Уперше теоретично передбачено та експериментально зареєстровано спектри ППВВ кераміки ZrO₂, легованої ітрієм, європієм та скандієм для всіх модифікацій. Для кубічної модифікації c-ZrO₂ розроблено математичну модель та програми проведення дисперсійного аналізу спектрів ППВВ. Добре узгодження теорії з експериментом дозволило визначити коефіцієнт затухання фононної підсистеми, а також частоту та коефіцієнт затухання і довжину вільного пробігу ПП на межі кераміка–повітря. Показано незмінність частоти ПП у разі виготовлення кераміки ZrO₂ за різних тисків формування зразків.

Проведено теоретичне та експериментальне дослідження спектрів зовнішнього ІЧ-відбивання кераміки ZnO за наявності впливу однорідного магнітного поля (у випадках конфігурації Фарадея та Фогта).

Теоретично показано, що за наявності впливу магнітного поля у спектрах ІЧ-відбивання кераміки ZnO спостерігаються осциляції коефіцієнта відбивання в деяких ділянках, але не за всіх конфігурацій магнітного поля відносно орієнтації кристалітів.

Експериментально зареєстровано магніторелекційний ефект (MRE) у нелегованій та легованій манганом кераміці ZnO та монокристалі MgO.

Виявлено, що в оксиді магнію найбільший ефект спостерігається на ділянці $800\text{--}900\text{ см}^{-1}$ і проявляється у вигляді максимуму. Проведено співставлення теоретичних спектрів з експериментальними і показано, що причиною MRE ефекту в MgO є зменшення коефіцієнта затухання оптичних фононів.

На відміну від MgO для кераміки ZnO, в якій присутня плазмонна підсистема, найбільша величина MRE спостерігається в проміжку $500\text{--}700\text{ см}^{-1}$ у вигляді мінімуму, глибина якого збільшується при збільшенні величини магнітного поля і концентрації електронів. На основі співставлення експериментальних спектрів ІЧ-відбивання кераміки ZnO з теоретичними зроблено висновок, що зміни ІЧ-спектрів обумовлені зменшенням коефіцієнтів затухання фононів і збільшенням коефіцієнта затухання плазмону за незмінної концентрації вільних електронів.

Запропоновано, що механізмом MRE в діелектрику (діамагнетику) є вплив магнітного поля на фононну підсистему. Припускається, що одним із механізмів MRE в ZnO є циклотронний ефект, який призводить до збільшення коефіцієнта затухання плазмону. Цей механізм у матеріалі з достатньо великою концентрацією вільних носіїв заряду може бути домінуючим порівняно з ефектом безпосереднього впливу магнітного поля на фононну підсистему.

Уперше за допомогою методу порушеного повного внутрішнього відбивання досліджено вплив сильного однорідного магнітного поля на оптичні та електрофізичні властивості кераміки ZnO із концентрацією вільних носіїв

заряду $1,15 \cdot 10^{15} - 1,2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ за орієнтації $C \parallel y$, $\vec{k} \perp C$, $xy \parallel C$, $\vec{H} \perp \vec{k}$, $\vec{H} \parallel y$, $k_x = k$, $k_{y,z} = 0$. Показано, що дія однорідного магнітного поля на кераміку ZnO за вказаної орієнтації супроводжується змінами коефіцієнта поглинання у спектрах ППВВ, а саме: зміною частоти мінімуму та інтенсивності.

Показано, що в нелегованій кераміці ZnO можливе збудження «чистої» фононної дисперсійної гілки, яка із зростанням величини зовнішнього магнітного поля зміщується у високочастотний діапазон спектра. В легованій кераміці за дії магнітного поля нижня дисперсійна гілка деформується. Водночас високочастотна гілка дисперсійної кривої залишається незмінною. Використовуючи графічний метод, уперше отримано значення коефіцієнта затухання ПП для кераміки ZnO за дії однорідного магнітного поля. Дане питання потребує додаткових досліджень, оскільки при цьому є незаперечним факт впливу зовнішнього магнітного поля.

Уперше виконано порівняння спектрів МРЕ, отриманих методами ІЧ-відбивання та ППВВ для кераміки, легованої Mn, при дії однорідного магнітного поля до 10 кЕ. Встановлено, що метод спектроскопії зовнішнього ІЧ-відбивання є чутливим під час досліджень фізичних процесів, пов'язаних із дією магнітних полів.

Методом ІЧ-спектроскопії зовнішнього відбивання отримано оптичні та електрофізичні характеристики тонких плівок ZnO та $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ на напівпровідниковій (6H-SiC) та діелектричній (Al_2O_3) підкладці в області «залишкових променів» плівки та підкладки. Показано, що зміни товщини плівки і вмісту Mg суттєво деформують спектр відбивання в області «залишкових променів» плівки та підкладки, зменшують відбивальну здатність. Дисперсійний аналіз спектрів ІЧ-відбивання вказаних структур дозволив визначити оптичні та електрофізичні параметри фононної та плазмонної підсистем плівки і підкладки.

Встановлено, що у структурах ZnO/6H-SiC, ZnO/ Al_2O_3 , $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}/6\text{H-SiC}$, $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в області «залишкових променів» плівки ZnO та $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ та

підкладки 6H-SiC, Al_2O_3 існують частотні «вікна», в яких зареєстровано збудження та розповсюдження поверхневих поляритонів фононного та плазмон-фононного типів у плівках та підкладках. За допомогою математичного експерименту проведено дослідження поверхневих поляритонів методом ППВВ та БППВВ за фіксованих товщин плівок (0,1–1,0 мкм) при скануванні за частотою при фіксованих кутах падіння ІЧ-випромінювання та при скануванні за кутом при фіксованих значеннях частоти.

Уперше методом ППВВ експериментально зареєстровано ПП в структурах $\text{ZnO}/6\text{H-SiC}$, $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}/6\text{H-SiC}$, $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}/6\text{H-SiC}$, які добре моделюються за використання отриманих у роботі взаємно узгоджених параметрів,

Проведено теоретичні дослідження, які вказують на можливість збудження хвилевідних поляритонів у структурі $\text{ZnO}/6\text{H-SiC}$, що складається з двох «напівнескінчених» шарів, розділених плівкою оксиду цинку. На основі отриманих математичних виразів побудовано просторову структуру поля ХП E - і H -типу. Показано, що проміжки існування ХП у структурі $\text{ZnO}/6\text{H-SiC}$ складаються з двох ділянок за умови, якщо в елементарних комірках кристалічних ґраток плівки та підкладки знаходиться по одному осцилятору. Отримані вирази для розрахунку коефіцієнта відбивання в спектрах ППВВ для s - і p -поляризованого світла в структурі $\text{ZnO}/6\text{H-SiC}$ в проміжку частот збудження ХП. Показано, що ХП збуджуються в інфрачервоній ділянці спектра і обумовлені наявністю оптичних коливальних ґратки в плівці та підкладці.

Експериментально досліджені спектри ППВВ ХП E - і H -типів у структурі $\text{ZnO}/6\text{H-SiC}$. Проведено їх співставлення з теоретичними спектрами, одержаними за врахування взаємодії ІЧ-випромінювання з фононною та плазмонною підсистемами плівки і підкладки.

Встановлено можливість визначати фізичні параметри плівки і підкладки шляхом порівняння теоретичних і експериментальних спектрів, що свідчить про можливість застосування спектроскопії ХП для діагностики параметрів двошарових напівпровідникових структур.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАНЬ

1. Ohtomo A, Kawasaki M., Koida T., Masubuchi K., Koinuma H. $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}$ as II-VI widegap semiconductor alloy // *Appl. Phys. Lett.* – 1998. – Vol. 72. – P. 2466–2468.
2. Qiang Shi, Junying Zhang, Dong Zhang, Changzheng Wang, Bing Yang, Bingyuan Zhang, Wenjun Wang. Red luminescent and structural properties of Mg-doped ZnO phosphors prepared by sol–gel method // *Mater. Sci. Eng. B.* – 2012. – Vol. 177. – P. 689–693.
3. Vashaei Z., Minegishi T., Suzuki H., Hanada T., Cho M.W., Yao T. Structural variation of cubic and hexagonal $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ layers grown on $\text{MgO}(111)$ / *c*-sapphire // *J. Appl. Phys.* – 2005. – Vol. 98. – P. 054911–054913.
4. Венгер І.В., Венгер Є.Ф., Мельничук Л.Ю., Мельничук О.В. Анізотропія поверхневих плазмон-фононних поляритонів у монокристалах ZnO і 6H-SiC: Монографія. – Київ: Видавництво «Наукова думка», 2020. – 192 с.
5. Melnichuk O., Korsunska N., Markevich I., Boyko V., Polishchuk Yu., Tsybrii Z., Melnichuk L., Venger E., Kladko V., Khomenkova L. Peculiarities of specular infrared reflection spectra of ZnO-based ceramics // *Semiconductor physics, quantum electronics and optoelectronics.* – 2021. – Vol. 24, N 4. – P. 390–398.
6. Венгер Є.Ф., Корсунська Н.О., Мельничук Л.Ю., Мельничук О.В., Хоменкова Л.Ю., Венгер І.В. Моделювання спектрів ІЧ-відбивання та ППВВ кераміки MgZnO в області залишкових променів // XIV міжнародної науково-практичної конференції «Інформаційні технології і автоматизація». – 21–22 жовтня 2021 р., Одеса, Україна. – С. 24–26. (усна доповідь)
7. Melnichuk O.V., Venger Ye.F., Korsunska N.O., Melnichuk L.Yu., Khomenkova L.Yu. Investigation of MgZnO ceramics by IR reflection spectroscopy method // *Materials of Scientific and Technical Conference «Laser technologies. Lasers and their application. LTLA-2021».* – 29 June to 01 July, 2021, Truskavets, Ukraine. – P. I-L2. (усна доповідь)

8. Korsunsk N., Markevich I., Melnichuk O., Boyko V., Polishchuk Yu., Ponomaryov S., Melnichuk L., Venger E., Kladko V., Khomenkova L. Peculiarities of the Characterization of ZnO-based Ceramics with Infrared Reflection Spectroscopy // Spectroscopy of molecules and crystals Book of Abstracts of XXV Galyna Puchkovska International School-Seminar Dedicated to the 30th Anniversary of Ukraine's Independence. – September 21–24, 2021, Kyiv, Ukraine – P. 179. (усна доповідь)
9. Карта 010-70-8072.
10. Venger E.F., Melnichuk A.V., Melnichuk L.Ju., Pasechnik Ju.A. Anisotropy of the ZnO single crystals reflectivity in the region of region of resiquial rays // Physica Status Solidi (B). – 1995. – Vol. 188, N 2. – P. 823–831.
11. Мельничук О.В. Спектроскопія залишкових променів / Венгер Є.Ф., Мельничук О.В., Пасічник Ю.А. // Монографія. – К.: Наукова думка, 2001. – 192 с.
12. Weiger R.L. Optical Properties of Free Elecron in ZnO // Physical Review. – 1966. – Vol. 152, N 2. – P. 736–739.
13. Finkenrafh H., Krug K. and Uhle U. Optical Absorption by Free Polarons in ZnO // Physica Status Solidi (B). – 1976. – Vol. 78, N 1. – P. 27–30.
14. Button K.J., Cohn D.R., Ortenbert M.T. et all. Zeeman Splitting of Anomalous Shallow bound States in ZnO // Physical Review Letters. – 1972. – Vol. 28, N 25. – P. 1637–1639.
15. Виноградов Е.А., Дорофеев И.А. Термостимулированные электромагнитные поля твердых тел. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. – 484 с.
16. Кузьмина И.П., Никитенко В.А. Окись цинка. Получение и оптические свойства. – М.: Наука, 1984. – 166 с.
17. Уханов Ю.И. Оптические свойства полупроводников. – М.: Наука, 1977. – 366 с.
18. Bundemann, C., Rahm, A., Lorenz, M. Grundmann, M. and Schubert Mathias. Infrared optical properties of $\text{Mg}_{x-1}\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ thin films ($0 \leq x \leq 1$): Long-wavelength optical phonons and dielectric constants. – Faculty Publications from

Nebraska Center for Materials and Nanoscience, 2006. – P. 12.

19. Korsunskaya N., Markevich I., Stara T., Polishchuk Yu., Ponomaryov S., Kozoriz K., Tsybrii Z., Melnichuk O., Melnichuk L., Venger E., Khomenkova L. Influence of compacting pressure on Zn redistribution in ZnO and ZnO:Mn ceramics // *Journal of Materials Science (JMASC)*. – 2023 (надіслано 30.09.2023, стаття на рецензуванні).
20. Khomenkova L., Lehninger D., Ponomaryov S., Yukhymchuk V., Korsunskaya N., Portier X., Goubilleau F., Melnichuk O., Melnichuk L., Petrik P., Heitmann J. Phase Separation in “High-k” Oxide Based Thin Films and Multilayers Codoped with Isovalent Impurities. Spectroscopy of molecules and crystals // *Book of Abstracts of XXV Galyna Puchkovska International School-Seminar Dedicated to the 30th Anniversary of Ukraine’s Independence*. – September 21–24, 2021, Kyiv, Ukraine – P. 149. (усна доповідь)
21. Korsunskaya N., Ponomaryov S., Polishchuk Yu., Kozoriz K., Melnichuk L., Melnichuk O., Khomenkova L., Peculiarities of the formation of ceramic solid solutions (Mg,Zn)O: effect of raw ZnO and MgO content in charge // *Semiconductor physics, quantum electronics and optoelectronics*. – 2023. (надіслано 16.11.2023, стаття на рецензуванні).
22. Korsunskaya N., Markevich I., Ponomaryov S., Polishchuk Yu., Khmil D., Stara T., Melnichuk O., Melnichuk L., Khomenkova L. Comparative investigation of structural. Optical and electrical properties of sintered ZnO and MgZnO ceramics // *19th International Conference on Gatering and Defect Engineering in Semiconductor Technology*. – 10–16 September, 2022, Mondsee, Austria. – P. 192. (стендова доповідь)
23. N. Korsunskaya, K. Kozoriz, Y. Polishchuk, S. Ponomaryov, O. Melnichuk, L. Melnichuk, L. Khomenkova, Peculiarities of the formation of the $(\text{MgO})_x(\text{ZnO})_{1-x}$ solid solutions // *Program of the 2023 Fall Meeting of the European Materials Research Society (E-MRS) Symposium E. “Ultra-wide bandgap semiconductors for energy and electronics (UWBS2E)”*, September 18-21, 2023, University of Technology, Warsaw (Poland), abstract ID #01642 (poster). – P. 56.

24. Korsunska N., Kozoriz K., Polishchuk Yu., Ponomaryov S., Melnichuk O., Melnichuk L., Bulana D., Khomenkova L. Spectroscopic and structural characterization of Mg and Zn spatial distribution in $Mg_xZn_{1-x}O$ solid solutions // Abstract book. International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials»: Bukovel (UKRAINE). – 16–19 of August, 2023. – P. 426. (стендова доповідь)
25. Dart F.E. Evaporation of Zinc and Zinc Oxide under Electron Bombardment // Phys. Rev. – 1950. – Vol. 78. – P. 748–761.
26. John L Morrison, Jesse Huso, Hui Che, Dinesh Thapa, Michelle Huso, M Grant Norton, Leah Bergman. The formation of MgZnO luminescent ceramics // J. Mater Sci.: Mater Electron. – 2012. – Vol. 23. – P. 437–444.
27. Korsunska N., Markevich I., Ponomaryov S., Polishchuk Yu., Tsybrii Z., Khmil D., Stara T., Melnichuk O., Melnichuk L., Venger Ye., Kladko V., Khomenkova L. Effect of pre-treatment of ZnO and MgO powders on structural, optical and electrical properties of sintered ZnO and MgZnO ceramics // Physica Status Solidi A: Applications and Materials Science. – 2022. – Vol. 219, N 21. – P.1236–1245.
28. Khomenkova L., Korsunska N., Ponomaryov S., Polishchuk Yu., Kozoriz K., Khrypko M., Melnichuk L., Melnichuk O., Scanning auger microscopy as a tool for direct characterization of elemental distribution in multicomponent materials and structures // 2023 IEEE 13th International Conference «Nanomaterials: Applications & Properties» (IEEE NAP – 2023). – 9–15 September, 2023, Bratislava Slovakian. – P. 30. (запрошена доповідь)
29. Markevich I., Korsunska N., Stara N., Vorona I., Ponomaryov S., Kozoriz O., Polishchuk Yu., Melnichuk L., Melnichuk O., Khomenkova L. Effect of Mn doping and pressing pressure on optical, electrical and structural properties of ZnO and (Mg,Zn)O ceramics // Program of the international conference EMRS 2022 Fall meeting. – 19–22 September, 2022, Warsaw, Poland (report G.P2.18). – P. 148. (стендова доповідь)
30. Markevich I., Stara T., Polishchuk Yu., Ponomaryov S., Kozoriz K., Melnichuk

- O., Melnichuk L., Korsunska N., Borkovska L., Khomenkova L., Effect of Mn doping on structural and optical properties of (Zn,Mg)O ceramics // Abstract book. The 8th International Materials Science Conference HighMatTech-2023. - October 2-6, 2023. - Kyiv, Ukraine. – p.8. (усна доповідь)
31. Venger Ye.F., Korsunska N., Melnichuk L.Yu., Melnichuk O.V., Khomenkova L. Investigation of optical properties of ZrO₂ Ceramics by IR reflection spectroscopy // Тези доповідей VII Міжнародна науково-практична конференція «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка» (НМІТФ-2022). – 14–16 травня 2022 р. Кременчук, Україна. – С. 14. (усна доповідь)
 32. Melnichuk O., Korsunska N., Polishchuk Yu., Melnichuk L., Khomenkova L., The study of ZrO₂ materials with different crystalline structure by means of infrared reflection spectroscopy // 2023 IEEE 13th International Conference «Nanomaterials: Applications & Properties» (IEEE NAP – 2023). – 9–15 September, 2023, Bratislava, Slovakia. – P. 57 (P2-50). (стендова доповідь)
 33. Panin G.N., Baranov A.N., Oh Y.-J., Kang T.W. Luminescence from ZnO/MgO nanoparticle structures prepared by solution techniques // Curr. Appl. Phys. – 2004. – Vol. 4. – P. 647–650.
 34. Ohtomo A., Shiroki R., Ohkubo I., Koinuma H., Kawasaki M. Thermal stability of supersaturated Mg_xZn_{1-x}O alloy films and Mg_xZn_{1-x}O/ZnO heterointerfaces // Appl. Phys. Lett. – 1999. – Vol. 75. – P. 4088–4090.
 35. Das A.K., Misra P., Ajimsha R.S., Bose A., Joshi S.C., Porwal S., Sharma T.K., Oak S.M., Kukreja L.M. Effect of Mg diffusion on photoluminescence spectra of MgZnO/ZnO bi-layers annealed at different temperatures // J. Appl. Phys. – 2013. – Vol. 114. – P. 183103.
 36. Науковий звіт про проміжні результати реалізації проєкту 2020.02/0380 за 2021 р. (1-й етап. Номер держреєстрації 0120U104771).
 37. Mingshan Xue, Qinlin Guo, Kehui Wu, and Jiandong Guo. Initial Oxidation and Interfacial Diffusion of Zn on Faceted MgO(111) Films // Langmuir. – 2008. – Vol. 24. – P. 8760–8764.

38. Wang R.S., Onga H.C. Study of interfacial diffusion in $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ and MgO/ZnO heterostructures // J. Appl. Phys. – 2008. – Vol. 104. – P. 016108.
39. Shihao Wang. Characterisation of Native MgO and Its Roles in Solidification of Mg Alloys. A thesis submitted for the degree of Doctor of Philosophy // BCAST Brunel University London Uxbridge, UB8 3PH United Kingdom 7 th Oct 2020. – 249 p.
40. Karupphasamy A., Subrahmanyam A. Effect of electron bombardment on the properties of ZnO thin films // Materials Letters. – 2007. – Vol. 61, N 4. – P. 1256–1259.
41. Markevich I.V., Staran T.R., Kuchuk A.V., Polishchuk Yu.O., Kladko V.P. Formation of MgZnO alloy under thermodynamic conditions // Physica B: Condensed Matter. – 2014. – Vol. 453. – P. 123–126.
42. Shihao Wang, Yun Wang, Quentin Ramasse, and Zhongyun Fan. The Nature of Native MgO in Mg and Its Alloys // Metallurgical and materials transactions A. – 2020. – Vol. 51A. – P. 2957.
43. Маркевич І.В., Борковська Л.В., Венгер Є.Ф., Корсунська Н.О., Кушніренко В.І., Мельничук О.В., Мельничук Л.Ю., Хоменкова Л.Ю. Електричні, оптичні та люмінесцентні властивості монокристалів оксиду цинку (Авторський огляд) // Український фізичний журнал. – 2018. – Т. 13, № 1. – С. 57–76.
44. Greuter F. Electricall active interfaces in ZnO varistors // Sol. St. Ionics. – 1995. – Vol. 75. – P. 67–78.
45. Das P.P., Samanta S., Wang L., Kim J., Vogt Th., Sujatha Devi P., Lee, Y. Redistribution of native defects and photoconductivity in ZnO under pressure // RSC Adv. – 2019. – Vol. 9. – P. 4303–4313.
46. Korsunska N., Markevich I., Stara T., Kozoriz K., Melnichuk L., Melnichuk O., Khomenkova L. Peculiarities of Photoluminescence Excitation in ZnO Ceramics Doped with Group-I Elements// Ukrainian Journal of Physics. – 2022. – Vol. 67, N 3. – P. 209–215.
47. Chukova O., Borkovska L., Khomenkova L., Korsunska N., Androulidaki M., Stratakis. Effects of thermal treatment on complex structure of luminescence

emission of the Li-doped ZnO screen-printed films // *Frontiers in Physics*.
(надіслано 30.09.2023, стаття на рецензуванні).

48. Özgür Ü., Alivov Ya.I., Liu C., Teke A., Reshchikov M.A., Doğan S., Avrutin V., Cho S.-J., and Morkoç H. A comprehensive review of ZnO materials and devices // *J. Appl. Phys.* – 2005. – Vol. 98. – P. 041301 (103).
49. Wardle M.G., Goss J.P., Briddon P.R. Theory of Li in ZnO: A limitation for Li-based p-type doping // *Phys. Rev. B.* – 2005. – Vol. 71. – P. 155205.
50. Rauch C., Gehlhoff W., Wagner M.R., Malguth E., Callsen G., Kirste R., Salameh B., Hoffmann A., Polarz S., Aksu Y., and Driess M. Lithium related deep and shallow acceptors in Li-doped ZnO nanocrystals // *J. Appl. Phys.* – 2010. – Vol. 107, N 2. – P. 024311(5).
51. Water W., Chu S.Y., Juang Y.D., Wu S.J. Li₂CO₃-doped ZnO films prepared by RF magnetron sputtering technique for acoustic device application // *Mater. Lett.* – 2002. – Vol. 57, N 4. – P. 998–1003.
52. Ohashi N., Ebisawa N., Sekiguchi T., Sakaguchi I., Tadashi Y., Tadashi T., Haneda H. Yellowish-white luminescence in codoped zinc oxide // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – Vol. 86, N 9. – P. 091902.
53. Wang De.Yi., Zhou J., Liu G.Z. Effect of Li-doped concentration on the structure, optical and electrical properties of p-type ZnO thin films prepared by sol–gel method // *J. Alloys and Compounds.* – 2009. – Vol. 481, N 1, 2. – P. 802–805.
54. Chand P., Gaura A., Kumar A., Gaur U.K. Structural, morphological and optical study of Li doped ZnO thin films on Si (100) substrate deposited by pulsed laser deposition // *Ceramics Intern.* – 2014. – Vol. 40, N 8. – P. 11915–11923.
55. Markevich I.V., Stara T.R., Bondarenko V.O. Influence of Mg content on defect-related luminescence of un doped and doped wurtzite MgZnO ceramics // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics, Optoelectronics.* – 2015. – Vol. 18, N 3. – P. 344–348.
56. Tomzig E., Helbig R. Band-edge emission in ZnO // *J. Lumin.* – 1976. – Vol. 14, N 3. – 403–415.
57. Дякин В.В., Сальков Е.А., Хвостов В.А., Шейнкман М.К. Оже-механизм

взаимодействия центров люминесценции с DA-парами в сульфиде кадмия // ФТП. – 1976. – Т. 10, № 12. – С. 2288–2292.

58. Korsunskaya N.O., Borkovskaya L.V., Bulakh B.M., Khomenkova L.Yu., Kushnirenko V.I., Markevich I.V. The influence of defect drift in external electric field on green luminescence of ZnO single crystals // J. Lumin. – 2003. – Vol. 102–103. – P. 733–736.
59. Kushnirenko V.I., Markevich I.V., Zashivailo N.V. Acceptors related to group I elements in ZnO ceramics // J. Lumin. – 2012. – Vol. 132, N 7. – P. 1953–1956.
60. Markevich I.V., Stara T.R., Bondarenko V.O. About self-activated orange emission in ZnO // Semiconductor Physics, Quantum Electronics □ Optoelectronics. – 2015. – Vol. 18, N 2. – P. 134–137.
61. Ницук Ю.А., Кюсе М.И., Ваксман Ю.Ф., Смынтына И.А., Яцунский И.Р. Оптические свойства нанокристаллов CdS, легированных цинком и медью // ФТП. – 2019. – Т. 53. – С. 382–386.
62. Markevich I., Vorona I.P., Nosenko V., Kolomys O., Strelchuk V., Stara T., Borkovskaya L., Bondarenko V., Melnichuk O.V., Melnichuk L., Korsunskaya N.O., Mn Distribution in ZnO: Mn Ceramics: Influence of Sintering Process and Thermal Annealing // ECS Journal of Solid State Science and Technology . – 2020. – Vol. 9, N 10. – P. 103001.
63. Markevich I., Korsunskaya N., Stara T., Vorona I., Melnichuk O., Venger Ye., Khomenkova L. The interaction of Mn-related centers with the centers of photosensitivity in doped ZnO materials // Journal of Materials Science (JMSE). – 2023. – Vol. 34. – P.646 (7).
64. Markevich I., Korsunskaya N., Stara T., Polishchuk Yu., Vorona I., Kozoriz K., Ponomarev S., Melnichuk O., Melnichuk L., Cremades A., Khomenkova L. Optical properties of $\text{Zn}_{0.75}\text{Mg}_{0.25}\text{O}$: Mn ceramics // Optical Materials. – 2023. – Vol. 143. – P. 114273.
65. Markevich I., Stara T., Vorona I., Isaieva O., Gule Ye., Melnichuk O., Khomenkova L. Role of ZnMn_2O_4 phase in the formation of varistor characteristics in ZnO:Mn ceramics // Semiconductor physics, quantum

- electronics and optoelectronics. – 2023. – Vol. 26, N 3. – P. 255–259.
66. Kozoriz K., Borkovska L., Stara T., Vorona I., Polishchuk Yu., Melnichuk O., Khomenkova L. Study of Mn^{4+} red emission in (Mg, Zn)O solid solutions // IX Ukrainian scientific conference on physics of semiconductors (USCPS-9). – 22–26 May, 2023. – P. 322–323. (стендова доповідь)
 67. Markevich I., Korsunska N., Stara N., Vorona I., Ponomaryov S., Kozoriz O., Polishchuk Yu., Melnichuk L., Melnichuk O., Khomenkova L. Effect of Mn doping and pressing pressure on optical, electrical and structural properties of ZnO and (Mg,Zn)O ceramics // Program of the international conference EMRS 2022 Fall meeting. – 19–22 September, 2022, Warsaw, Poland (report A.06.06). – P. 26.
 68. Gilliland S.G., Sans J.A., Sanches-Royo J.F., Almonasid G., Segura A. Charge-transfer absorption band in $Zn_{1-x}M_xO$ (M: Co, Mn) investigated by means of photoconductivity, Ga doping, and optical measurements under pressure // Appl. Phys. Lett. – 2010. – Vol. 96. – P. 241902.
 69. Johnson C.A., Kittilstved K.R., Kaspar T.C., Droubay T.C., Chambers S.A., Salley G.M., Gamelin D.R. Mid-gap electronic states in $Zn_{1-x}Mn_xO$ // Phys. Rev. – 2010. – Vol. 82. – P. 115202.
 70. Han J., Mantas P.Q., Seng A.M.R. Defect chemistry and electrical characteristics of undoped and Mn-doped ZnO // J. Europ. Ceram. Soc. – 2002. – Vol. 22. – P. 49–59.
 71. Bergstein C. Clarification of phase diagram in a (Zn Mg)O pseudo binary system by using ultra-fine source powder // NNIN R.E.U. Research Accomplishments. – 2008. – P. 150.
 72. Altshuler S.A. and Kozyrev B.M. Electron Paramagnetic Resonance in Compounds of Transition Elements // Nauka. – 1972. – 670 p.
 73. Schneider J. and Sircar S.R. Die Natur und Struktur einer Reihe von Verunreinigungscentren in ZnO gemäß Hochfrequenz-EPR/ENDOR-Spektroskopiedaten // Z. Naturforschg. – 1962. – Vol. 17a. – P. 651–654.
 74. Yeom T.H., Lee Y.H., Hahn T.S., Oh M.H. // J. Appl. Phys. – 1996. – Vol. 79, N 2. – P. 1004.

75. Liu M., Kitai A.H., Mascher P. Point defects and luminescence centres in zinc oxide and zinc oxide doped with manganese // J. Lumin. – 1992. – Vol. 54 – P. 35–42.
76. Stara T.R., Markevich I.V. Influence of Mn doping on ZnO defect-related emission // Semicond. Phys., Quant. Electron., Optoelectron. – 2017. – Vol. 20. – P. 137–141.
77. Kato T., Okada Go., Yanagida T. Optical, scintillation and dosimeter properties of MgO transparent ceramic doped with Mn^{2+} // The Ceramic Society of Japan. – 2016. – P. 559–563.
78. Dunphy K., Duley W. W. Multiphoton excitation of Mn^{4+} and Cr^{3+} luminescence in MgO // J. Phys. Chem. Solids. – 1990. – Vol. 51 (9). – P. 1077–1082.
79. Glass A.M., Searle T.M. Reactions between Vacancies and Impurities in Magnesium Oxide. II. Mn^{4+} Ion and OH^- Ion Impurities // J. Chem. Phys. – 1967. – Vol. 46. – P. 2092.
80. Glass A.M. Reactions between Vacancies and Impurities in Magnesium Oxide. I. Cr^{3+} Ion Impurities // J. Chem. Phys. – 1967. – Vol. 46. – P. 2080.
81. Henderson B., Hall T.P.P. Some studies of Cr^{3+} ions and Mn^{4+} ions in magnesium oxide // Proc. Phys. Soc. – 1967. – Vol. 90. – P. 511–518.
82. Nakada M., Awazu K., Ibuki S., Miyako Y. and Date M. Electron spin resonance of Mn^{4+} ion MgO // J. Phys. Soc. Japan. – 1964. – Vol. 19. – P. 781.
83. Suzuka H., Hasegawa S., Tanaka T., Zhang G. and Hattori H., Reversible change in the valence state of manganese ions between tetravalent and divalent states on a sodium-mounted magnesium oxide surface // Surface Science. – 1989. – Vol. 221. – P. L769–L773.
84. Rubio J., Chen Y. and Abraham M.M. Tetravalent manganese in lithium doped MgO and CaO // J. Chem. Phys. – 1976. – Vol. 64. – P. 4804–4806.
85. Samanta K., Dussan S., Katiyar R.S. Structural and optical properties of nanocrystalline $Zn_{1-x}Mn_xO$ // Appl. Phys. Lett. – 2007. – Vol. 90. – P. 261903(1–3).
86. Han J., Senos A.M.R., Mantas P.Q. Varistor behavior in Mn-doped ZnO ceramics // J. Europ. Ceram. Soc. – 2002. – P. 1653–1660.
87. Nosenko V., Korsunskaya N., Vorona I., Stara T., Bondarenko V., Melnichuk O.,

- Melnichuk L., Kryvko A., Markevich I. The mechanism of formation of interface barriers in ZnO:Mn ceramics // SN Applied Sciences. – 2020. – Vol. 2. – P. 979 (5).
88. Melnichuk O., Korsunska N., Melnichuk L., Khomenkova L., Venger Ye. Elucidation of conditions for excitation of surface polaritons in $\text{Mg}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{O}$ ceramics using the disturbed total internal reflection method // Ukrainian Journal of Physics. – 2022. – Vol. 67, N 8. – P. 611–618.
 89. Мельничук О.В., Корсунська Н.О., Мельничук Л.Ю., Хоменкова Л.Ю., Венгер Є.Ф. Дослідження кераміки $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ методами спектроскопії ГЧ-відбивання та порушеного повного внутрішнього відбивання // IX Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (УНКФН-9): – 22–26 травня 2023, Ужгород, Україна. – С. 245–246.
 90. Ncoma J.S., Loudon R., Tilley D.R. Elementary properties of surface polaritons // Journal of Physics C. – 1974. – Vol. 7 – P. 3547–3559.
 91. Wendler L. Haupt R. Long-range surface plasmon-phonon-polaritons // Journal of Physics C. – 1986. – Vol. 19. – P. 1871–1896.
 92. Wendler L. and Haupt R. An improved virtual mode theory of ATR experiments on surface polaritons // Phys. stat. sol. (b). – 1987. – Vol. 143. – P. 131–147.
 93. Gammon R.W., Palik I.D. Attenuated-total-reflection spectral linewidth: Analysis of surface-polariton dispersion relation and damping rates // Journal Opt. Soc. Amer. – 1974. – Vol. 64, N 3. – P. 350–356.
 94. Дмитрук Н.Л., Литовченко В.Г., Стрижевський В.Л. Поверхностные поляритоны в полупроводниках и диэлектриках: Монография / Отв. ред. М.П. Лисица. – К.: Наук. думка, 1989. – 375 с.
 95. Takeuchi I., Yang W., Chang K.-S., Aronova M.A., Venkatesan T., Vispute R.D., and Bendersky L.A. Monolithic multichannel ultraviolet detector arrays and continuous phase evolution in $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ composition spreads // Journal of Applied Physics. – 2003. – Vol. 94, N 11. – P. 7336–7340.
 96. Науковий звіт про проміжні результати реалізації проєкту 2020.02/0380 за 2021 р. (2-й етап. Номер держреєстрації 0120U104771).
 97. Venger E.F., Venger I.V., Korsunska N.O., Melnichuk L.Yu., Melnichuk O.V.,

- Khomenkova L.Yu. Optical properties of ternary alloys MgZnO in infrared spectrum // Semiconductor physics, quantum electronics and optoelectronics. – 2018. – Vol. 21, N 4. – P. 417–423.
98. Melnichuk O.V., Melnichuk L.Yu, Korsunska N.O., Khomenkova L.Yu, Venger Ye.F., Venger I.V. Phonon-polariton excitations in MgZnO/6H-SiC structures // Ukrainian Journal of Physics. – 2020. – Vol. 65, N 2. – P. 162–173.
 99. Melnichuk O., Melnichuk L., Korsunska N., Khomenkova L., Venger Ye. Surface polariton in optical-anisotropic $\text{Mg}_x\text{ZnO}_{1-x}/6\text{H-SiC}$ structures // Functional Materials. – 2020. – Vol. 27, N 3. – P. 559–566.
 100. Дмитрук Н.Л. Затухание поверхностных поляритонов // Спектроскопия молекул и кристаллов. – К.: Наук. думка, 1981. – Ч. 1. – С. 83–101.
 101. Barlas T.R. and Dmitruk N.L. Damping of Surface Plasmon-Phonon Polaritons 109 // Phys. stat. sol. (b). – 1995. – Vol. 187. – P. 109–115.
 102. Решина И.И., Мирлин Д.Н., Банщиков А.Г. Определение параметров ангармонизма и оптических постоянных кристаллов по спектрам поверхностных поляритонов // Физика твердого тела. – 1976. – Т. 15, Вып. 2. – С. 506–510.
 103. Венгер Е.Ф., Мельничук А.В., Пасечник Ю.А., Сухенко Е.И. Дисперсия и коэффициенты затухания ППФП монокристаллов SiC 6H // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. – 1996. – Вып. 31. – С. 169–173.
 104. Венгер Є.Ф., Мельничук О.В., Мельничук Л.Ю., Пасічник Ю.А. Дослідження коефіцієнтів затухання поверхневих поляритонів в одновісних полярних напівпровідниках // Наукові записки. Серія фіз.-мат. наук. – 1995. – Т. XV. – С. 116–121.
 105. Мельничук А.В., Пасечник Ю.А. Затухание поверхностных плазмон-фононных поляритонов окиси цинка // Физика твердого тела. – 1996. – Т. 38, № 8. – С. 2343–2346.
 106. Банщиков А.Г., Гербштейн Ю.М., Смирный В.В. Поверхностные поляритоны и константы ангармонического затухания в SrTiO_3 // Физика твердого тела. – 1975. – Т. 17, № 8. – С. 2360–2363.

107. Кухарский А.А. Влияние затухания на плазмон-фононные спектры твердых тел // Физика твердого тела. – 1972. – Т. 14, № 6. – С. 1744–1751.
108. Мирлин Д.Н., Решина И.И. Затухание поверхностных поляритонов на границе двух активных сред // Физика твердого тела. – 1974. – Т. 8, № 16. – С. 2241–2248.
109. Агранович В.М. Кристаллооптика поверхностных поляритонов и свойства поверхности // Успехи физических наук. – 1975. – Т. 115, № 2. – С. 199–237.
110. Поверхностные поляритоны: Электромагнитные волны на поверхностях и границах раздела сред / Д. Н. Мирлин, Дж. Лагуа, Б. Фишер и др.; Под ред. В.М. Аграновича, Д.Л. Миллса. – М.: Наука, 1985. – 525 с.
111. Korsunska N., Khomenkova L. Multifunctional Zirconia-based Nanocomposites // Solid State Composites and Hybrid Systems / Savkina, R., Khomenkova, L., Eds. – CRC Press: Boca Raton, South Florida (USA), 2018. – P. 28–57.
112. Asadikiya M., Zhong Y. Oxygen ion mobility and conductivity prediction in cubic yttria-stabilized zirconia single crystals // J. Mater. Sci. – 2018. – Vol. 53. – P. 1699–1709.
113. Gazzoli D., Mattei G., Valigi M. Raman and X-ray investigations of the incorporation of Ca^{2+} and Cd^{2+} in the ZrO_2 structure // J. Raman Spectrosc. – 2007. – Vol. 38. – P. 824–831.
114. Xue Q., Huang X., Wang L., Dong J., Xu H., Zhang J. Effects of Sc doping on phase stability of $\text{Zr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_2$ and phase transition mechanism: First-principles calculations and Rietveld refinement // Materials & Design. – 2017. – Vol. 114. – P. 297–302.
115. Polishko I.O., Brodnikovskiy Y.M., Brodnikovskiy D.M., Lysunenko N.O., Myslyvchenko O.M., Dudnik O.V., Smirnova-Zamkova M. Yu, Marek I.O., Kotko A.V., Vasylyev O.D., Khomenkova L. Yu., Horda R.V., Kovalenko L.L., Korsunska N.O., Bilous A.G. ZrO_2 -based Nanopowders for Fuel Cells and Catalysis / 2022 IEEE 12th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP). – Krakow (Poland), 2022. – P. 1–7.
116. Wang Y., Zhu Z., Ta S., Cheng Z., Zhang P., Zeng N., Goodman B.A., Xu S.,

- Deng W. Optical Properties of Yttria-Stabilized Zirconia Single-Crystals Doped with Terbium Oxide // *Crystals*. – 2022. – Vol. 12. – P. 1081.
117. Мельничук О.В. Структурні, оптичні та електрон-фононні властивості легованих широкозонних оксидів / Корсунська Н.О., Маркевич І.В., Борковська Л.В., Хоменкова Л.Ю., Венгер Є.Ф., Мельничук Л.Ю., Мельничук О.В. // Монографія. – Ніжин: Видавництво НДУ ім. М. Гоголя, 2018. – 160 с.
 118. Tadokoro S.K., Muccillo E.N.S. Synthesis and characterization of nanosized powders of yttria-doped zirconia // *J. Alloys Compd.* – 2002. – Vol. 344. – P. 186–189.
 119. Alvarez M.R., Landa A.R., Otero-Diaz L.C., Torralvo M.J. Structural and textural study on $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ powders // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 1998. – Vol. 18. – P. 1201–1210.
 120. Park K., Yoon S.J., Pi J.W. Tunable photoluminescence properties of nano-sized $\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2\text{:xDy}^{3+}$ phosphors // *Dyes and Pigments*. – 2017. – Vol. 143. – P. 317–323.
 121. Smits K., Sarakovskis A., Grigorjeva L., Millers D., Grabis J. The role of Nb in intensity increase of Er ion upconversion luminescence in zirconia // *J. Appl. Phys.* – 2014. – Vol. 115. – P. 213520.
 122. Korsunska N., Baran M., Vorona I., Nosenko V., Lavoryk S., Portier X., Khomenkova L. Impurity-governed modification of optical and structural properties of ZrO_2 -based composites doped with Cu and Y // *Nanoscale Res. Lett.* – 2017. – Vol. 12. – P. 157.
 123. Korsunska N., Baran M., Polishchuk Y., Kolomys O., Stara T., Kharchenko M., Gorban O., Strelchuk V., Venger Y., Kladko V., Khomenkova L. Structural and Luminescent Properties of (Y,Cu)-Codoped Zirconia Nanopowders // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* – 2015. – Vol. 4. – P. N103–N110.
 124. Korsunska N., Polishchuk Y., Kladko V., Portier X., Khomenkova L. Thermo-stimulated evolution of crystalline structure and dopant distribution in Cu-doped Y-stabilized ZrO_2 nanopowders // *Mater. Res. Express*. – 2017. – Vol. 4. – P. 035024.
 125. Konstantinova T., Danilenko I., Varyukhin V. Effects of surface and interface in

- oxide nanoparticle system // *Nanomaterials Imaging Techniques, Surface Studies, and Applications*. – Springer, New York, NY. – 2013. – P. 135–144.
126. Anastassakis E., Papanicolaou B., Asher I.M. Lattice dynamics and light scattering in Hafnia and Zirconia // *J. Phys. Chem. Sol.* – 1975. – Vol. 36. – P. 667–676.
 127. Demchenko I.N., Nikiforow K., Chernyshova M., Melikhov Ye., Syryanyy Ye., Korsunska N., Khomenkova L., Brodnikovskiy Ye., Brodnikovskiy D. X-ray Photoelectron Spectroscopy Analysis of Scandia-Ceria-Stabilized Zirconia Composites with Different Transport Properties // *Materials*. – 2023. – Vol. 16, N 6. – P. 5504.
 128. Khomenkova L., Marchylo O., Polishchuk Yu., Ponomaryov S., Melnichuk L., Melnichuk O., Korsunska N. Effect of dopant loading and calcination conditions on structural and optical properties of ZrO_2 nanopowders doped with copper and yttrium // *Journal of Physics: Materials (IOP)*. – 2023. (надіслано 12.11.2023, стаття на рецензуванні)
 129. Korsunska N., Brodnikovska I., Polishchuk Yu., Marchylo O., Portier X., Marie O., Ponomaryov S., Vorona I., Brodnikovskiy D., Brodnikovskiy Ye., Polishko I., Lysunenko N., Vasylyev O., Melnichuk L., Melnichuk O., Khomenkova L., ZrO_2 -Based Nanopowders for Fuel Cells and Catalysis // *IEEE International Conference "Nanomaterials: Applications & Properties"*. – 11–16 September, 2022, Krakow, Republic of Poland. – 2022. – P. 10nee-35.
 130. Šmits K. Summary of Doctoral Thesis. Luminescence of zirconia nanocrystals. University of Latvia faculty of physics and mathematics. Riga. – 2010. – 41 p.
 131. Гуляев Д.В., Перевалов Т.В., Алиев В.Ш., Журавлев, Гриценко В.А., Елисеев А.П., Заблоцкий А.В. Происхождение синей полосы люминесценции в оксиде циркония // *Физика твердого тела*. – 2015. – Т. 57, Вып. 7. – С. 1320–1324.
 132. Brodnikovska I., Korsunska N., Khomenkova L., Polishchuk Yu., Lavoryk S., Brychevskiy M., Brodnikovska Y., Vasylyev O. Grains, grain boundaries and total ionic conductivity of 10Sc1CeSZ and 8YSZ solid electrolytes affected by

- crystalline structure and dopant content, *Materials Today: Proceedings* 6. – 2019. – P. 79–85.
133. Konstantinova, T., Danilenko, I., Varyukhin, V. Effects of Surface and Interface in Oxide Nanoparticle System. In: Fesenko, O., Yatsenko, L., Brodin, M. (eds) *Nanomaterials Imaging Techniques, Surface Studies, and Applications*. Springer Proceedings in Physics. – Springer, New York, NY. – 2013. – Vol 146. https://doi.org/10.1007/978-1-4614-7675-7_11
 134. Melnichuk O., Melnichuk L., Korsunska N., Khomenkova L., Torchynska N. Plasmon-phonon interaction in $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}/\text{SiC}$ structures: effect of chemical composition and thickness of the film // The XXVIII International Materials Research Congress (IMRC), August 18-23, 2019, Cancun, Mexico, Symposium B6, poster SB6-P082.
 135. Garvie Ronald C., Hannink R. H., Pascoe R. T. Ceramic steel?. In: *Sintering Key Papers*. Springer, Dordrecht. – 1990. – P. 253–257.
 136. Srinivasan Ram, Identification of tetragonal and cubic structures of zirconia using synchrotron X-radiation source // *J. Mater. Research*. – 1991. – Vol. 6. – P. 1287–1292.
 137. Korsunska, N., Baran, M., Vorona, I., Nosenko, V., Lavoryk, S., Polishchuk, Y., Kladko, V., Portier, X. and Khomenkova, L. Effect of Cooling Rate on Dopant Spatial Localization and Phase Transformation in Cu-Doped Y-Stabilized ZrO_2 Nanopowders // *Physica Status Solidi C*. – 2017. – Vol. 14. – P. 1700183.
 138. Vorona I.P., Nosenko V.V., Golub V.O., Okulov S.M., Khomenkova L.Yu., Korsunska N.O., Melnichuk O.V. New Paramagnetic Center in Cu-Doped Y-Stabilized ZrO_2 . // *ECS J. Solid State Sci. Technol*. – 2020. – Vol. 9. – P. 033002.
 139. Korsunska N., Polishchuk Y., Baran M., Nosenko V., Vorona I., Lavoryk S., Ponomaryov S., Marie O., Portier X., Khomenkova L. Peculiarities of thermally activated migration of subvalent impurities in Cu-doped Y-stabilized ZrO_2 nanopowders produced from Zr oxychlorides // *Frontiers in Materials*. – 2018. – Vol. 5. – P. 23.
 140. Korsunska N., Baran M., Zhuk A., Polishchuk Yu., Stara T., Kladko V.,

- Bacherikov Yu., Venger Ye., Konstantinova T., Khomenkova L. Role of Paramagnetic Defects in Light Emission Processes in Y-Doped ZrO_2 Nanopowders // *Mater. Res. Express.* – 2015. – Vol. 1. – P. 045011.
141. Науковий звіт про проміжні результати реалізації проєкту 2020.02/0380 за 1-й етап 2020 р. (Номер держреєстрації 0120U104771).
 142. Feinberg, A., Perry, C.H. Structural disorder and phase transitions in $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ system // *J. Phys. Chem. Sol.* – 1981. – Vol. 42. – P. 513–518.
 143. Pecharrromán C., Ocaña M., Serna C.J. Optical constants of tetragonal and cubic zirconias in the infrared // *J. Appl. Phys.* – 1996. – Vol. 80. – P. 3479–3483.
 144. Perry C.H., Lu F., Liu D.W., Alzyab B. Phonons and phase transitions in zirconia // *J. Raman Spectrosc.* – 1990. – Vol. 21. – P. 577–584.
 145. Phillippi C.M., Mazdiyasni K.S. Infrared and Raman Spectra of Zirconia Polymorphs // *Journal of the American Ceramic Society.* – 1971. – Vol. 54, N 5. – P. 254–258.
 146. Sternik M., Parlinski K. Lattice vibrations in cubic, tetragonal, and monoclinic phases of ZrO_2 // *J. Chem. Phys.* – 2005. – Vol. 122. – P. 064707.
 147. Liu D.W., Perry C.H., Ingel R.P. Infrared spectra in nonstoichiometric yttrium-stabilized zirconia mixed crystals at elevated temperatures // *J. Appl. Phys.* 1988. – Vol. 64. – P. 1413.
 148. Hirata T., Asari E., Kitajima M. Infrared and Raman Spectroscopic Studies of ZrO_2 Polymorphs Doped with Y_2O_3 or CeO_2 // *Journal of Solid State Chemistry.* – 1994. – Vol. 110. – Issue 2, June. – P. 201–207.
 149. Melnichuk O. Phonon and Plasmon-Phonon Interactions in ZnO Single Crystals and Thin Films / Melnichuk O., Melnichuk L., Venger E. // Taylor & Francis Group.: CRC Press. Chapter 7 in «Oxide-Based Materials and Structures: Fundamentals and Applications». – 2020. – P. 163–200.
 150. Мельничук О.В. Вплив термічно- та радіаційно-стимульованих процесів дифузії на властивості матеріалів мікроелектроніки та приладів на їх основі / Корсунська Н.О., Маркевич І.В., Борковська Л.В., Хоменкова Л.Ю., Савкіна Р.К., Смірнов О.Б., Венгер Є.Ф., Мельничук Л.Ю., Мельничук О.В.:

- Монографія. – Ніжин: Видавництво НДУ ім. М. Гоголя, 2019. – 210 с.
151. Сизов Ф.Ф., Уханов Ю.И. Магнетооптические эффекты Фарадея и Фогта в применении к полупроводникам. – Киев: Наук. думка, 1979. – 180 с.
 152. Капустина А.Б., Петров Б.В., Родина А.В., Сейсян Р.П.. Магнитопоглощение гексагональных кристаллов CdSe в сильных и слабых полях: квазикубическое приближение // ФТТ. – 2000. – Т. 42, Вып. 7. – С. 1207–1217.
 153. Кричевцов Б.Б., Вебер Х.-Ю. Взаимное и невзаимное магнитное линейное двупреломление в полуторном сульфиде $\gamma\text{-Dy}_2\text{S}_3$ // ФТТ. – 2004. – Т. 46, Вып. 3. – С. 488–494.
 154. Гуревич Л.Э., Тарханян Р.Г. Электромагнитные волны в одноосных проводящих кристаллах в магнитном поле // ФТП. – 1972. – № 4. – С. 703–709.
 155. Oliveira F. Faraday Effect and other Magneto-Optic Effects in Semiconductors. – MAP-Fis Universidade do Minho, 2011. – 28 p. DOI:10.13140/RG.2.1.1319.6881
 156. Дембовский С.А., Чечеткина Е.А., Козюхин С.А. Аномальное влияние слабых магнитных полей на диамагнитные стеклообразные полупроводники // Письма в ЖЭТФ. – 1985. – Т. 41, Вып. 2. – С. 74–76.
 157. Tianshu Lan, Baofu Ding, Bilu Liu Magneto-optic effect of two-dimensional materials and related applications // Nano Select. – 2020. – Vol. 1, N 3. – P. 298–310.
 158. Солошенко И.И., Золотарев А.Ф. В кн.: Механизмы внутреннего трения в полупроводниках и металлических материалах. – М.: Наука, 1972. – 35 с.
 159. Roslyn Forecast, Elham M. Gholizadeh, Shyamal K. K. Prasad, Simon Blacket, Patrick C. Tapping, Dane R. McCamey, Murad J. Y. Tayebjee, David M. Huang, Jared H. Cole, and Timothy W. Schmidt. Power Dependence of the Magnetic Field Effect on Triplet Fusion: A Quantitative Model // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2023. – Vol. 14, N 20. – P. 4742–4747.
 160. Hayashi H., Sakaguchi Y., Abe H. Magnetic field effects on behavior of excited molecules // Physica B. – 1990. – Vol. 164. – P. 217–221.

161. Франкевич Е.Л., Балабанов Е.И. Новый эффект увеличения фотопроводимости полупроводников в слабом магнитном поле // Письма в ЖЭТФ. – 1965. – Т. 1, Вып. 6. – С. 33–37.
 162. Франкевич Е.Л., Соколик И.А., Кадырев Д.И., Кобрянский В.М. Влияние слабого магнитного поля на электропроводность пленок полиацетилена // Письма в ЖЭТФ. – 1982. – Т. 36, Вып. 11. – С. 401–403.
 163. Франкевич Е.Л., Приступа А.И., Кобрянский В.М. Новый эффект магнитно-резонансного изменения сопротивления органического полупроводника: слабо легированный поли ацетилен // Письма в ЖЭТФ. – 1984. – Т. 40, Вып. 1. – С. 13–15.
 164. Даринский Б.М., Фёклин В.Н. Спиновые эффекты в немагнитных кристаллах в магнитном поле // ФТТ. – 2006. – Т. 48, Вып. 9. – С. 1614–1616.
 165. Головин Ю.И. Магнитопластичность твердых тел. (Обзор) // ФТТ. – 2004. – Т. 46, Вып. 5. – С. 769–803.
 166. Кравец А.Ф., Джежеря Ю.И., Кравец В.Г., Климук О. Особенности отражения инфракрасного излучения кристаллическими диэлектриками в магнитном поле // ЖЭТФ. – 2004. – Т. 126, № 6. – С. 1362–1366.
 167. Ando K., Saito H., Jin Z., Fukumura T., Kawasaki M., Matsumoto Y., Koinuma H. Magneto-Optical Properties of ZnO-Based Diluted Magnetic Semiconductors // J. Appl. Phys. – 2001. – Vol. 89. – P. 7284–7286. DOI: 10.1063/1.1356035
 168. Fukuma Y., Asada H., Yamamoto J., Odawara F., Koyanagi T. Large Magnetic Circular Dichroism of Co Clusters in Co-Doped ZnO // Appl. Phys. Lett. – 2008. – Vol. 93. – P. 142510. DOI: 10.1063/1.2992631.
 169. Varvaro G., Di Trollo A., Polimeni A., Gabbani A., Pineider F., de Julián Fernández C., Barucca G., Mengucci P., Amore Bonapasta A., Testa A. M. Giant Magneto-Optical Response in H^+ Irradiated $Zn_{1-x}Co_xO$ Thin Films. // J. Mater. Chem. C. – 2019. – Vol. 7. – P. 78–85. DOI: 10.1039/C8TC03563F
 170. Zhang Y.P., Yan S.S., Liu Y.H., Ren M.J., Fang Y., Chen Y.X., Liu G.L., Mei L.M., Liu J.P., Qiu J.H., Wang S.Y., Chen L.Y. Magneto-Optical Kerr Rotation Enhancement in Co–ZnO Inhomogeneous Magnetic Semiconductor // Appl. Phys. Lett. – 2006. – Vol. 89. – P. 042501. DOI: 10.1063/1.2234280
-

171. Di Trollo A., Polichetti M., Polimeni A., Testa A.M. Local Magneto-Optical Response of H^+ Irradiated $Zn_{1-x}Co_xO$ Thin Films // *Eur. Phys. J. Spec. Top.* – 2019. – Vol. 228. – P. 683–687. DOI: 10.1140/epjst/e2019-800200-9
172. Dingle R. Luminescent transitions associated with divalent copper impurities and the green emission from semiconducting zinc oxide // *Phys. Rev. Lett.* – 1969. – Vol. 23, N 11. – P. 579–581.
173. Baer W.S. Faraday Rotation in ZnO Determination of the Electron Effective Mass // *Phys. Rev.* – 1967. – Vol. 154. – P. 785–789.
174. Ellis B., Moss T.S. The Conduction Bands in 6H and 15R Silicon Carbide. I. Hall Effect and Infrared Faraday Rotation Measurements // *Proc. R. Soc.* – 1967. – Vol. 299, N 1458. – Jul. 11. – P. 383–392.
175. Folwer C.M., Caird R.S., Garn W.B., Erickson D.J., Freeman B.L. High field faraday rotation of some Zn(VI) compounds // *J. Less Common Met.* – 1978. – Vol. 62. – P. 397–404.
176. Hümmer K. Interband Magnetoreflexion of ZnO // *Phys. St. Sol. (b).* – 1973. – Vol. 56. – P. 249–260.
177. Венгер Е.Ф., Евтушенко А.И., Мельничук Л.Ю., Мельничук А.В. Спектры отражения монокристалла 6H-SiC размещенного в сильном однородном магнитном поле // *Инженерно-физический журнал.* – 2009. – Т. 82, № 6. – С. 1185–1193.
178. Ridley FRS B.K. Band structure of semiconductors // *Quantum Processes in Semiconductors*, 5th edn (Oxford, 2013; online edn, Oxford Academic, 17 Dec. 2013). <https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780199677214.003.0001>, accessed 15 July 2023.
179. Tarkhanyan R.H., Uzunoglu N.K. Radiowaves and polaritons in anisotropic media // John Wiley & Sons Inc. – 2006. – 2sch p.
180. Гавриленко В.И. Оптические свойства полупроводников: Справочник / В.И. Гавриленко, А.М. Грехов, Д.В. Корбутяк, В.Г. Литовченко. – К.: Наук. думка, 1987. – 607 с.
181. Венгер Е.Ф., Евтушенко А.И., Мельничук Л.Ю., Мельничук О.В. Спектры

відбивання монокристалів ZnO розміщених у сильному однорідному магнітному полі // Оптоелектроника и полупроводниковая техника. – 2008. – Вып. 43. – С. 30–37.

182. Yang T.R., Sidney Perkowitz, Carr G.L., Budhani R.C., Williams G.P., and Hirschmugl C.J. Infrared properties of single crystal MgO, a substrate for high temperature superconducting films // Applied optics. – 1990. – Vol. 29, N 3. – P. 332–325.
183. Hofmeister A.M., Keppel E. and Speck A.K. Absorption and reflection infrared spectra of MgO and other diatomic compounds // Mon. Not. R. Astron. Soc. – 2003. – Vol. 345. – P. 16–38.
184. Giorgia Fugallo, Benoit Rousseau Infrared reflectance, transmittance and emittance spectra of MgO from first principles // Phys. Rev. – 2018. – Vol. 98. – P. 184307.
185. Kravets V. G., Poperenko L. V., Yurgelevych I. V., Pogorily A. M., and Kravets A. F. Optical and magneto-optical properties and magnetorefractive effect in metal-insulator CoFe–Al₂O₃ granular films // Citation: J. Appl. Phys. – 2005. – Vol. 98. – P. 043705(1)–043705(7).
186. Санников Д.Г., Жирнов С.В., Семенцов Д.И. Магнитные поляритоны на границе сверхпроводника и ферромагнетика // ФТТ. – 2009. – Т. 57, Вып. 9. – С. 1824–1828.
187. Альшиц В.И., Любимов В.Н. Бездисперсионные поверхностные поляритоны на различных срезах оптически одноосных кристаллов // ФТТ. – 2002. – Т. 44, Вып. 2. – С. 371–374.
188. Агронович В.М. Кристаллооптика поверхностных поляритонов и свойства поверхности // УФН. – 1975. – Т. 115. – С. 199–237.
189. Любимов В.Н., Санников Д.Г. Поверхностные электромагнитные волны в одноосных кристаллах // ФТТ. – 1972. – Т. 14, Вып. 3. – С. 675–681.
190. Гуревич Л.Э., Тарханян Р.Г. Поверхностные плазмон-поляритоны в одноосных полупроводниках // ФТТ. – 1975. – Т. 14, Вып. 7. – С. 1944–1949.
191. Chiu K.W., Quinn J.J. Magnetoplasma surface waves in polar semiconductors:

- Retardation effects // Phys. Rev. Lett. – 1972. – Vol. 29, N 9. – P. 600–603.
192. Brion J.J., Wallis R.F., Hartstein A., Burstein E. Interaction of surface magnetoplasmons and surface optical phonons in polar semiconductors // Surface Sci. – 1973. – Vol. 34, N 1. – P. 73–80.
 193. Brion J.J., Wallis R.F., Hartstein A., Burstein E. Theory of surface magnetoplasmons in semiconductors // Phys. Rev. Lett. – 1972. – Vol. 28, N 22. – P. 1455–1458.
 194. Palik E.D., Kaplan R., Cammon R.W., Kaplan H., Quinn J.J., Wallis R.F. Surface magnetoplasmon-optics phonon modes in InSb // Phys. Lett. – 1973. – A45, N 2. – P. 143–144.
 195. Palik E.D., Kaplan R., Gammon R.W., H. Kaplan, R.F. Wallis, J.J. Quinn. Coupled surface magnetoplasmon-optic-phonon polariton modes on InSb // Phys. Rev. B – Solid State. – 1976. – Vol. 13, N 6. – P. 2497–2506.
 196. Palik E.D., Kaplan R., Gammon R.W. et. al. Magneto-surface polaritons on *n*-type InSb for the geometry $H \parallel k$. – In: Proc. 12th Intern. Conf. Phys. Semicond. Stuttgart: Teubner, 1974. – P. 546.
 197. Мельничук А.В., Мельничук Л.Ю., Пасечник Ю.А. Поверхностные плазмон-фононные поляритоны гексагональной окиси цинка // ЖТФ. – 1998. – Т. 68, Вып. 1. – С. 58–62.
 198. Поверхностные поляритоны. Электромагнитные волны на поверхностях и границах раздела сред / Под ред В.М. Агроновича, Д.Л. Миллса. – М.: Наука, 1985. – 528 с.
 199. Венгер І.В., Венгер Є.Ф., Мельничук Л.Ю., Мельничук О.В., Корсунська Н.О., Хоменкова Л.Ю. Коливання і хвилі: Лабораторний практикум. – Ніжин: Видавництво НДУ ім. М. Гоголя, 2021. – 219 с.
 200. Marushenko A., Melnichuk O., Melnichuk L., Venger Ye., Korsunsk N., Khomenkova L. Effect of magnesium content on plasmon-phonon interaction in $Mg_xZn_{1-x}O/6H-SiC$ structures. Lashkaryov's readings // Young scientists conference on semiconductor physics. Abstract books Kyiv, Ukraine. – 5–7 april, 2021. – P. 52.

201. Melnichuk O.V., Venger I.V., Venger Ye.F., Korsunskaya N.O., Korbutyak D.V., Melnichuk L.Yu., Khomenkova L.Yu., Polaritons excitations in MgZnO/6H-SiC heterostructures // 9th International Scientific and Technical Conference “Sensor Electronics and Microsystem Technologies (SEMST-9)” (with the Exhibition of sensor developments and industrial samples) “SEMST-9”. – September 20–24, 2021, Ukraine, Odesa. – P. 48.
202. Melnichuk O.V., Korsunskaya N.O., Melnichuk L.Yu., Venger Ye.F., Khomenkova L.Yu. Investigation of ZnO/6H-SiC and ZnO/Al₂O₃ structures by means of infrared reflection spectroscopy // Abstract book. International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials»: Bukovel (UKRAINE). – 16-19 of August 2023. – P. 525.
203. Мельничук А.В., Пасечник Ю.А. Анизотропия эффективных масс электронов в карбиде кремния // ФТТ. – 1992. – Т. 34, № 2. – С. 423–428.
204. Melnichuk O., Melnichuk L., Tsykaniuk B., Tsybrii Z., Lytvyn P., Guillaume C., Portier X., Strelchuk V., Venger Ye., Khomenkova L., Korsunskaya N. Investigation of undoped and Tb-doped ZnO films on Al₂O₃ substrate by infrared reflection method // Thin Solid Films. – 2019. – Vol. 673. – P. 136–140.
205. Мельничук А.В. Исследование поверхностных плазмон-фононных поляритонов в монокристаллах SiC-6H методом НПВО // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1998. – № 7. – С. 76–81.
206. Венгер Є.Ф., Мельничук Л.Ю., Мельничук О.В., Пасічник Ю.А., Сухенко О.І. Поверхневі плазмон-фононні поляритони карбіду кремнію // Український фізичний журнал. – 1998. – Т. 43, № 5. – С. 598–603.
207. Мельничук А.В., Пасечник Ю.А. Влияние анизотропии на дисперсию поверхностных плазмон-фононных поляритонов карбида кремния // Физика твердого тела. – 1998. – Т. 40, № 4. – С. 636–639.
208. Venger E.F., Ievtushenko A.I., Melnichuk L.Yu., Melnichuk O.V. Surface polaritons in 6H-SiC single crystals placed in a strong uniform magnetic field // Physics and Chemistry of Solid State. – 2011. – Vol. 12, N 3. – P. 579–584.

209. Korsunska N, Borkovska L., Polischuk Yu., Kolomys O., Lytvyn P., Markevich I., Strelchuk V., Kladko V., Melnichuk O., Melnichuk L., Khomenkova L., Guillaume C., Portier X. Photoluminescence, conductivity and structural study of terbium doped ZnO films grown on different substrates // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2019. – Vol. 94. – P. 51–56.
210. Venger E.F., Ievtushenko A.I., Melnichuk L.Yu., Melnichuk O.V. Effect of strong magnetic field on surface polaritons in ZnO // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. – 2010. – Vol. 13, N 3. – P. 314–319.
211. Melnichuk O.V, Melnichuk L.Yu, Korsunska N.O. Khomenkova L.Yu, Venger Ye. Optical and Electrical Properties of Tb–ZnO/SiO₂ Structure in the Infrared Spectral Interval // *Ukrainian Journal of Physics*. – 2019. – Vol. 64, N 5. – P. 431–438.
212. Venger Ye.F., Venger I.V., Korbutyak D.V., Korsunska N.O., Melnichuk L.Yu., Melnichuk O.V., Khomenkova L.Yu. Surface polaritons in MgZnO/6H-SiC heterostructures // *Materials International Conference «Functional materials for innovative energy – FMIE-2019»* May 13–15, 2019. Kyiv, Ukraine. – P. 4 (Y24).
213. Thapa D., Huso J., Lapp J., Rajabi N., Morrison J.L., McCluskey M.D., Bergman L. // Thermal stability of ultra-wide-bandgap MgZnO alloys with wurtzite structure. – *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* – 2018. – Vol. 29. – P. 16782–16790.
214. Borkovska L., Khomenkova L., Markevich I., Osipyonok M., Kolomys O., Rarata S., Oberemok O., Gudymenko O., Kryvko A., Strelchuk V. // *Phys. Stat. Sol. A*. – 2018. – Vol. 215. – P. 1800250–1800258.
215. Ohtomo A., Tamura K., Kawasaki M. Room-temperature stimulated emission of excitons in ZnO/(Mg,Zn)O superlattices // *Appl. Phys. Lett.* – 2000. – Vol. 77. – P. 2204.
216. Jin Y., Zhang B., Shuming Y., Wang Y., Chen J., Zhang H., Huang C., Cao C., Cao H. and Chang R.P.H. Room temperature UV emission of Mg_xZn_{1-x}O films // *Solid State Commun.* – 2001. – Vol. 119. – P. 409–415.
217. Kaushal A., Kaur D. Effect of Mg content on structural, electrical and optical properties of Zn_{1-x}Mg_xO nanocomposite thin films // *Solar Energy Mater. Solar Cells*. – 2009. – Vol. 93. – P. 193–198.

218. Chen J., Shen W.Z. Long-wavelength optical phonon properties of ternary MgZnO thin films // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – Vol. 83. – P. 2154.
219. Bundesmann C., Rahm A., Lorenz M., Grundmann M., Mathias Schubert. Infrared optical properties of $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ thin films ($0 \leq x \leq 1$): Long-wavelength optical phonons and dielectric constants // *J. Appl. Phys.* – 2006. – Vol. 99. – P. 113504.
220. Makino T., Segawa Y., Ohtomo A., Tamura K. and Koinuma H. Band gap engineering based on $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ and $\text{Cd}_y\text{Zn}_{1-y}\text{O}$ ternary alloy films // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – Vol. 78. – P. 1237.
221. Gruber Th., Kirchner C., Kling R., Reuss F. and Waag A. ZnMgO epilayers and ZnO–ZnMgO–ZnO–ZnMgO quantum wells for optoelectronic applications in the blue and UV spectral region // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – Vol. 84. – P 5359.
222. Rau U., Abou-Ras D., Kirchartz T. *Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. – 2011. – 731 p.
223. Ковтун Н.А., Бойко Б.Т., Хріпунів Г.С., Копач В.Р. // *Проблеми атомної науки і техніки*. – 1999. – Т. 10. – С. 75.
224. Романова Н.В. *Загальна і неорганічна хімія*. – К., Ірпінь. ВТФ «Перун», 1998. – 480 с.
225. Баранский П.И., Ключков В.П., Потыкевич И.В.. *Полупроводниковая электроника. Свойства материалов: справочник*. – К.: Наук. Думка, 1975. – 718 с.
226. Abu Ali, T., Pilz, J., Schäffner, P., Kratzer, M., Teichert, C., Stadlober, B., & Coclite, A. M. (2020). Piezoelectric Properties of Zinc Oxide Thin Films Grown by Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition // *Physica Status Solidi (a)*. – 2020. – Vol. 217(21). – P. 2000319.
227. Pilz J., Perrotta A., Christian P., Tazreiter M., Resel R., Leising G., Coclite A. M. Tuning of material properties of ZnO thin films grown by plasma-enhanced atomic layer deposition at room temperature // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. – 2018. – Vol. 36(1). – P. 01A109.
228. Chennupati Jagadish, Stephen J. Pearton *Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures: Processing, Properties, and Applications*. – 2006, Elsevier

Science. – 589 p.

229. Чопра К., Дас С. Тонкопленочные солнечные элементы: Пер. с англ. с сокращениями. – М.: Мир, 1986. – 440 с.
230. Иванов П.А., Челноков. Полупроводниковый карбид кремния: технология и приборы // ФТП. – 1995. – Т. 29. – С. 1921.
231. Францевич И.Н., Гнесин Г.Г., Зубкова С.М., Кравец В.А., Романова В.З. Карбид кремния, свойства и области применения. – К.: Наук. думка, 1975. – 80 с.
232. Агеев О.А., Беляев А.Е., Болтовец Н.С., Киселев В.С., Конакова Р.В., Лебедев А.А., Миленин В.В., Охрименко О.Б., Поляков В.В., Светличный А.М., Чередниченко Д.И. Карбид кремния: технология, свойства, применение // Под ред. Беляева А.Е., Конаковой Р.В. – Харьков: ИСМА, 2010. – 532 с.
233. Венгер Є.Ф., Мельничук Л.Ю., Мельничук О.В., Семікіна Т.В. Дослідження методами ІЧ-спектроскопії тонких плівок оксиду цинку вирощених методом АПО // Український фізичний журнал. – 2016. – Т. 61, № 12. – С. 1059–1066.
234. Венгер Є.Ф., Євтушенко А.І., Корбутяк Д.В., Мельничук Л.Ю., Мельничук О.В. Дослідження оксиду магнію методами ІЧ-спектроскопії // Фізико-математичні записки: Збірник наукових праць. – Ніжин: Видавництво НДУ ім. М. Гоголя, 2010. – С. 53–58.
235. Мельничук А.В., Мельничук Л.Ю., Пасечник Ю.А. Анизотропия электрофизических свойств монокристаллов окиси цинка // ФТТ. – 1994. – Т. 36, № 9. – С. 2624–2633.
236. Korsunska N., Borkovska L., Polischuk Y., Kolomys O., Lytvyn P., Markevich I., Strelchuk V., Kladko V., Melnichuk O., Melnichuk L., Khomenkova L., Partier X.. Photoluminescence, conductivity and structural study of terbium doped ZnO films grown on different substrates // Processing Materials Science in Semiconductor. – (Poland, Warsaw). – 2018. – R.P1.22.
237. Korsunska N., Borkovska L., Khomenkova L., Gudymenko O., Kladko V.,

- Kolomys O., Strelchuk V., Tsybrii Z., Guillaume C., Labbe C., Portier X., Melnichuk O., Melnichuk L. Transformations in the photoluminescent, electrical and structural properties of Tb³⁺ and Eu³⁺ co-doped ZnO films under high-temperature // *Journal of Luminescence*. – 2020. – Vol. 217. – P. 116739.
238. Melnichuk O., Melnichuk L., Venger Ye., Guillaume C., Chauvat M.-P., Pierre M., Portier X., Venger, Ye., Korsunskaya N., Khomenkova L. Investigation of plasmon-phonon interaction in ZnO films deposited on Si substrates in pure argon and argon-oxygen mixed // *Semiconductor Science and Technology*. – 2020. – Vol. 35. – P. 095034 (13).
239. Штейфан А.Я., Небола І.І. Структура кристалічної ґратки сапфірів α -Al₂O₃ // *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика*. – 2010. – Вип. 28. – С. 7–11.
240. Изюмов Ю.А., Сыромятников В.Н. Фазовые переходы и симметрия кристаллов. – М.: Наука, 1984. – 246 с.
241. Schubert M., Tiwald T. E., Herzinger C.M. Infrared dielectric anisotropy and phonon modes of sapphire // *Physical review B*. – 2000. – Vol. 61, N12. – P. 8187–8201.
242. Теоретическая и прикладная плазмохимия / Под ред. Полак Л.С. – М.: Наука, 1975. – 304 с.
243. Schubert M., Kasic A., Tiwald T.E., Off J., Kuhn B. & Ferdinand Scholz. Optical phonons and free-carrier effects in MOVPE grown Al_xGa_{1-x}N measured by Infrared Ellipsometry MRS // *Internet Journal of Nitride Semiconductor Research*. – 1999. – Vol. 4, N 11. – P. 1–8.
244. Barker A.S. Infrared Lattice Vibrations and Dielectric Dispersion in Corundum // *Physical review*. – 1963. – Vol. 132, N 4. – P. 1474–1481.
245. Виноградов Е.А., Хаммадов И.И. Спектроскопия объемных и поверхностных фононов кристаллов. – Ташкент.: Фан, 1989. – 168 с.
246. Melnichuk O., Melnichuk L., Torchynska T., Venger Ye., Korsunskaya N., Khomenkova L. Effect of plasmon-phonon interaction on the infrared reflection spectra of Mg_xZn_{1-x}O/Al₂O₃ structures // *Journal of Materials Science: Materials*

- in Electronics (JMSE). – 2020. – Vol. 31. – P. 7559–7546.
247. Венгер Є.Ф., Гончаренко А.В., Дмитрук М.Л. Оптика малих частинок і дисперсних середовищ. – К.: Наук. думка, 1999. – 348 с.
 248. Caldwell, Joshua D., Lindsay, Lucas, Giannini, Vincenzo, Vurgaftman, Igor, Reinecke, Thomas L., Maier, Stefan A. and Glembocki, Orest J. Low-loss, infrared and terahertz nanophotonics using surface phonon polaritons // Nanophotonics. – 2015. – Vol. 4, N 1. – P. 44–68.
 249. Буршта И.И., Пасечник Ю.А., Снитко О.В. Поляритоны в слоистых структурах // Препринт № 4. – К.: Институт физики АН УССР, 1986. – 34 с.
 250. Манойлов В.П. Збудження електромагнітних хвиль у хвилеводах: Монографія / В.П. Манойлов, Н.М. Каращук, П.П. Мартинчук. – Житомир: Видавець О.О. Євенок, 2022. – 304 с.
 251. Holmstrom S., Stievater T., Pruessner M., Doewon Park, Rabinovich W., Khurgin J., Richardson C., Kanakaraju S., Calhoun L., Ghodssi R. Guided-mode phonon-polaritons in suspended waveguides // Physical Review. – 2012. – Vol. 86. – P. 165120.
 252. Yuchen Yang, Franklin M. Manene, Brian A. Lail, Infrared surface phonon polariton waveguides on SiC Substrate // Proc. SPIE 9547, Plasmonics: Metallic Nanostructures and Their Optical Properties XIII. – 2015. – P. 954723. doi: 10.1117/12.2188605
 253. Christopher R. Gubbin, Simone De Liberato, Thomas G. Folland. Surface phonon polaritons for infrared optoelectronics // J. Appl. Phys. – 2022. – Vol. 131. – P. 030901. <https://doi.org/10.1063/5.0064234>
 254. Yuchen Yang. Phonon polariton enhanced infrared waveguides // Doctor of Philosophy in Electrical Engineering Melbourne, Florida. – 2018. – 144 p.
 255. Rodriguez S. R. K., Murai S., Verschuuren M. A., and Gómez Rivas J. // Light-Emitting Waveguide-Plasmon Polaritons // Phys. Rev. Lett. – 2012. – Vol. 109. – P. 166803.
 256. Al-Azzawi A. Fiber Optics: Principles and Advanced Practices 2nd Edition. – Boca Raton, USA: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2017. – 479 p. ISBN10:

1498774326

257. Banerjee A. Optical Waveguides Analysis and Design. – Springer, 2022. – 209 p. ISBN 13 9783030936303
258. Bottacchi S. Handbook of High-Order Optical Modulations: Signal and Spectra for Coherent Multi-Terabit Optical Fiber Transmission. – Springer, 2021. – 871 p. ISBN 978-1-0716-1193-7
259. Calvo María L., Lakshminarayanan Vasudevan. Optical Waveguides: From Theory to Applied Technologies. – CRC Press, 2007. – 424 p.
260. Del Villar I., Matias I. (Eds.) Optical Fibre Sensors: Fundamentals for Development of Optimized Devices. – Wiley-IEEE Press, 2021. – 537 p. ISBN 978-1-119-53476-1
261. Lay-Ekuakille A. Optical Waveguiding and Applied Photonics: Technological Aspects, Experimental Issue Approaches and Measurements PDF Springer, 2013. – 159 p. ISBN 1461459583
262. Ремез Н.С., Кисельов В.Б., Дичко А.О., Мінаєва Ю.Ю. Чисельні методи розв'язування технічних задач: Підручник. – К.: Гельветика, 2022. – 186 с. ISBN 978-966-992-573-2
263. Кутнів М.В. Чисельні методи: Навч. посібник. – Львів: Растр-7. «Львівської Політехніки», 2010. – 285 с.

Монографія

Мельничук О.В., Корсунська Н.О., Мельничук Л.Ю.,
Маркевич І.В., Борковська Л.В., Хоменкова Л.Ю., Венгер Є.Ф.

СТУКТУРНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ТА НЕВРІВНОВАЖЕНІ ЕЛЕКТРОННІ ПРОЦЕСИ В ШИРОКОЗОНДНИХ ОКСИДАХ ТА ЇХ ТВЕРДИХ РОЗЧИНАХ

Технічний редактор – І.П. Борис

Видання друкується за авторським редагуванням

Підписано до друку 15.05.2024
Гарнітура Times New Roman
Замовлення № 436

Формат 70х100/16
Обл.-вид. арк. 29,42
Ум. друк. арк. 32,03

Папір офсетний
Тираж 100 прим.



Видавництво
Ніжинського державного університету
імені Миколи Гоголя.
м. Ніжин, вул. Воздвиженська, 3А
(04631) 7-19-72
E-mail: vidavn_ndu@ukr.net
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи
ДК № 2137 від 29.03.05 р.