

Міністерство освіти і науки України
Ніжинський державний університет імені Миколи Гоголя
ІНІ природничо-математичних, медико-біологічних наук та
інформаційних технологій
Кафедра інформаційних технологій, фізико-математичних та
економічних наук

105 Прикладна фізика та наноматеріали

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

на здобуття освітнього ступеня *магістр*

Дослідження оптичних властивостей кераміки неруйнівними методами
студента **Денисова Івана Олеговича**

Науковий керівник:

Мельничук Людмила Юріївна,
канд. фіз.-мат. наук, доцент

Рецензенти:

Мельничук Олександр Володимирович,
докт. фіз.-мат. наук, професор
Москаленко Олег Вадимович,
канд. хім. наук, доцент

Допущено до захисту

Зав. кафедри _____ Казачков І. В.

АНОТАЦІЯ

У кваліфікаційній роботі проведено дослідження оптичних та електрофізичних властивостей кераміки $Mg_xZn_{1-x}O$, перспективної для оптоелектроніки. Апроксимаційна програма, розроблена для цього в математичному редакторі Mathcad 15, разом із побудованими фізичними моделями збільшує ефективність та наочність проведення досліджень у галузі оптики напівпровідників та діелектриків.

Ключові слова: кераміка, оксид цинку, оксид магнію, $Mg_xZn_{1-x}O$, ІЧ-спектри відбивання, апроксимація, моделювання в Mathcad 15.

The qualification work conducted the study of optical and electrophysical properties of $Mg_xZn_{1-x}O$ ceramics, promising for optoelectronics. The approximation program developed for this in the mathematical editor of Mathcad 15, together with the constructed physical models, increases the efficiency and clarity of research in the field of optics of semiconductors and dielectrics.

Key words: ceramics, zinc oxide, magnesium oxide, $Mg_xZn_{1-x}O$, IR reflection spectra, approximation, modeling in Mathcad 15.

УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ

SEM — скануюча електронна мікроскопія

VAX — вольт-амперна характеристика

DUV — deep-ultraviolet (глибокий ультрафіолет)

MNM — метал-напівпровідник-метал

КЯ — квантові ями

LHT — laboratory high temperature (високотемпературна лабораторна піч)

ІЧФС — ІЧ-Фур'є спектрофотометр

MCT — mercury cadmium telluride (телурид кадмію ртуті)

ЕОМ — електронно-обчислювальна машина

ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
РОЗДІЛ 1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА КЕРАМІКИ $Mg_xZn_{1-x}O$	8
1.1. Фізико-хімічні властивості кераміки $Mg_xZn_{1-x}O$	8
1.2. Перспективи застосування кераміки $Mg_xZn_{1-x}O$	14
1.3. Технологія виробництва кераміки $Mg_xZn_{1-x}O$	17
РОЗДІЛ 2. МЕТОД ЗОВНІШНЬОГО ІЧ-ВІДБИВАННЯ.....	19
2.1. Теоретичні відомості.....	19
2.2. Експериментальна установка.....	23
РОЗДІЛ 3. ПРОГРАМНЕ МОДЕЛЮВАННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ЕКСПЕРИМЕНТУ.....	27
3.1. Апроксимаційна програма для визначення плазмонної підсистеми.....	27
3.2. Дослідження електрофізичних властивостей кераміки $Mg_xZn_{1-x}O$	29
3.3. Дослідження оптичних властивостей кераміки $Mg_xZn_{1-x}O$	33
ВИСНОВКИ.....	39
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	40
ДОДАТОК А.....	45
ДОДАТОК Б.....	49
ДОДАТОК В.....	51
ДОДАТОК Г.....	52

ВСТУП

Актуальність роботи. Наразі особливо актуальним є дослідження фізичних характеристик напівпровідників та діелектриків неруйнівними методами [1–8]. Такі методи не руйнують досліджувані зразки, не змінюють їхню структуру та властивості, а найголовніше — вони є одними із найточніших. Одним із таких є метод зовнішнього ІЧ-відбивання. У роботі показано застосування цього методу за допомогою моделювання у програмному забезпеченні Mathcad 15 до напівпровідникової кераміки $Mg_xZn_{1-x}O$, яка є перспективним матеріалом для оптоелектронної техніки.

Об’єкт дослідження: кераміка $Mg_xZn_{1-x}O$.

Предмет дослідження: процеси формування твердих розчинів $Mg_xZn_{1-x}O$; процес взаємодії ІЧ-випромінювання з поверхнею та об’ємом кераміки $Mg_xZn_{1-x}O$.

Мета роботи: експериментальне дослідження та розробка математичної моделі для проведення дисперсійного аналізу за допомогою програмного забезпечення Mathcad 15 з метою визначення оптичних та електрофізичних властивостей кераміки $Mg_xZn_{1-x}O$.

Завдання роботи:

1. Отримання методом спікання у муфельній печі ЛНТ 01/17 D кераміки $Mg_xZn_{1-x}O$, де $x = \{0; 0,1; \dots 0,9\}$;
2. Експериментальне дослідження спектрів ІЧ-відбивання за допомогою спектрофотометра інфрачервоного діапазону з Фур’є перетворенням IRTracer-100;
3. Розробка математичної моделі та програми для моделювання спектрів ІЧ-відбивання;
4. Проведення дисперсійного аналізу та визначення оптичних та електрофізичних параметрів кераміки $Mg_xZn_{1-x}O$.

Наукова новизна:

1. Проведено експериментальне дослідження різного ступеня легування кераміки $Mg_xZn_{1-x}O$ за допомогою спектрофотометра інфрачервоного діапазону з Фур'є перетворенням IRTracer-100;
2. Розроблено у математичному редакторі Mathcad 15 апроксимаційну програму для дослідження плазмонної підсистеми кераміки $Mg_xZn_{1-x}O$;
3. За допомогою комп'ютерного моделювання отримано оптичні та електрофізичні параметри кераміки $Mg_xZn_{1-x}O$.

Практичне значення: отримано кераміку та розроблено апроксимаційну програму, за допомогою якої визначено параметри плазмонної підсистеми твердих розчинів $Mg_xZn_{1-x}O$.

Публікації:

- Денисов І. О. Аналіз зміни параметрів кераміки $Mg_xZn_{1-x}O$ залежно від концентрації магнію // Вісник студентського наукового товариства: Збірник наук. праць студентів, магістрантів і аспірантів / За заг. ред. О. В. Мельничука. — 2022. — № 27. — Ніжин: НДУ ім. М. Гоголя, 2022. — С. 17–20 (додаток А).
- Денисов І. О. Визначення електрофізичних характеристик кераміки $Mg_xZn_{1-x}O$ неруйнівним методом зовнішнього ІЧ-відбивання // VII Всеукраїнська онлайн-конференція молодих науковців «Сучасні проблеми природничих і точних наук» (22 листопада 2022 року, м. Ніжин). — Ніжин (Україна), 2022. — С. 44–45 (додаток Б).

Апробація роботи:

- Денисов І. О. Фізико-хімічні властивості кераміки $Mg_xZn_{1-x}O$. // Університетська щорічна конференція молодих науковців «Молодь у науці» (18 травня 2022 року, м. Ніжин). — Ніжин (Україна), 2022.
- Денисов І. О. Визначення електрофізичних характеристик кераміки $Mg_xZn_{1-x}O$ неруйнівним методом зовнішнього ІЧ-відбивання // VII Всеукраїнська онлайн-конференція молодих науковців «Сучасні

проблеми природничих і точних наук» (22 листопада 2022 року, м. Ніжин). — Ніжин (Україна), 2022. — С. 44–45.

Структура роботи: кваліфікаційна робота складається зі вступу, 3 розділів, висновків, списку використаних джерел, 4 додатків. Повний обсяг роботи — 53 сторінки.

РОЗДІЛ 1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА КЕРАМІКИ $Mg_xZn_{1-x}O$

1.1. Фізико-хімічні властивості кераміки $Mg_xZn_{1-x}O$

$Mg_xZn_{1-x}O$ — потрійна оксидна сполука, яка утворюється при легуванні ZnO магнієм, де x — концентрація Mg. Отже, $Mg_xZn_{1-x}O$ поєднує в собі фізико-хімічні властивості оксидів ZnO та MgO.

Оксид цинку є широкозонним та прямозонним напівпровідником із шириною забороненої зони 3,37 еВ. Оксид магнію із шириною забороненої зони 7,80 еВ відноситься до діелектриків. ZnO має гексагональну структуру кристалічної ґратки типу вюрциту ZnS з просторовою групою симетрії $P6_3mc$, а MgO — кубічну структуру типу галіта (кам'яної солі NaCl) з просторовою групою симетрії $Pm3m$. Ці та інші основні фізико-хімічні характеристики ZnO та MgO для порівняння наведено у табл. 1.1.

Таблиця 1.1. Основні фізико-хімічні характеристики ZnO та MgO [9–17]

Параметр	ZnO	MgO
Кристалічна структура (сингонія)	Гексагональна	Кубічна
Просторова група симетрії	$P6_3mc$	$Pm3m$
Параметри ґратки (a; c), Å	3,25; 5,21	4,21
Ширина забороненої зони, еВ	3,36	7,80
Тип провідності	Електронна	—
П'єзоелектричний коефіцієнт, Кл/м ²	−0,57	0,78
Енергія зв'язку екситонів, меВ	60	140
Ефективна маса електрона, m_0	0,25	0,39
Високочастотна діелектрична проникність, $E\parallel C$	4,05	2,96
Високочастотна діелектрична проникність, $E\perp C$	3,95	3,02
Колір кристалів	Білий	Білий
Густина, г/см ³	5,72	3,58
Температура плавлення, °C	1975	2827
Твердість (шкала Мооса)	4	5,5
Об'ємний модуль пружності, ГПа	157	148
Токсичність (ГДК), мг/м ³	0,5	15

Для $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ більшість параметрів цієї таблиці нелінійно залежать від значення x , що з апроксимації експериментальних значень методом найменших квадратів до полінома другого порядку дає ряд квадратних рівнянь. Наприклад, приблизна залежність параметрів a і c кристалічної ґратки $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ від концентрації Mg x визначається формулами:

$$a(x) = 3,25 + 0,002x + 0,03x^2, \quad (1.1)$$

$$c(x) = 5,21 - 0,11x - 0,06x^2. \quad (1.2)$$

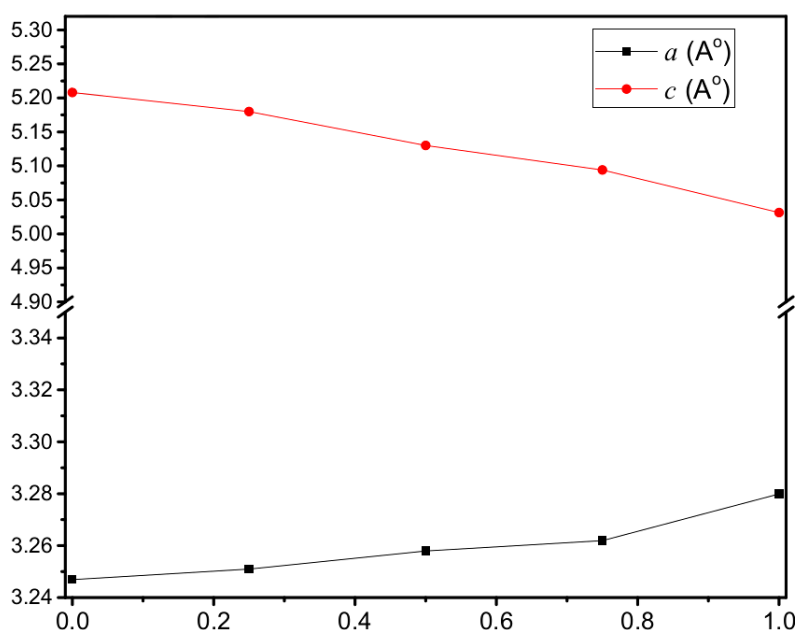


Рис. 1.1. Графіки залежностей $a(x)$ і $c(x)$ для $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$

У ZnO дві підґратки зсунуті вздовж осі c відносно одна одної, а в MgO — на половину діагоналі примітивної елементарної комірки. Отже, потрібне з'єднання $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ демонструватиме фазовий перехід на деякому відрізку значень x [11].

Таким чином, заміщення Zn на Mg у $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ призводить до зміни параметрів ґратки: до збільшення параметра a і зменшення параметра c . При цьому об'єм елементарної комірки змінюється незначно. Нелінійність параметрів a і c залежно від x означає, що значення обох параметрів ґратки відхиляються від закону Vegard, який передбачає, що параметри ґратки потрібних напівпровідникових з'єднань змінюються лінійно між

параметрами їх кінцевих з'єднань (тобто як ZnO і MgO у даному разі). Це узгоджується з численними експериментальними та теоретичними даними про порушення правила Вегарда у напівпровідникових з'єднаннях [17].

Аналогічно апроксимовано найголовніший параметр для напівпровідників — ширину забороненої зони E_g :

$$E_g(x) = 3,26 + 6,95x - 2,25x^2. \quad (1.3)$$

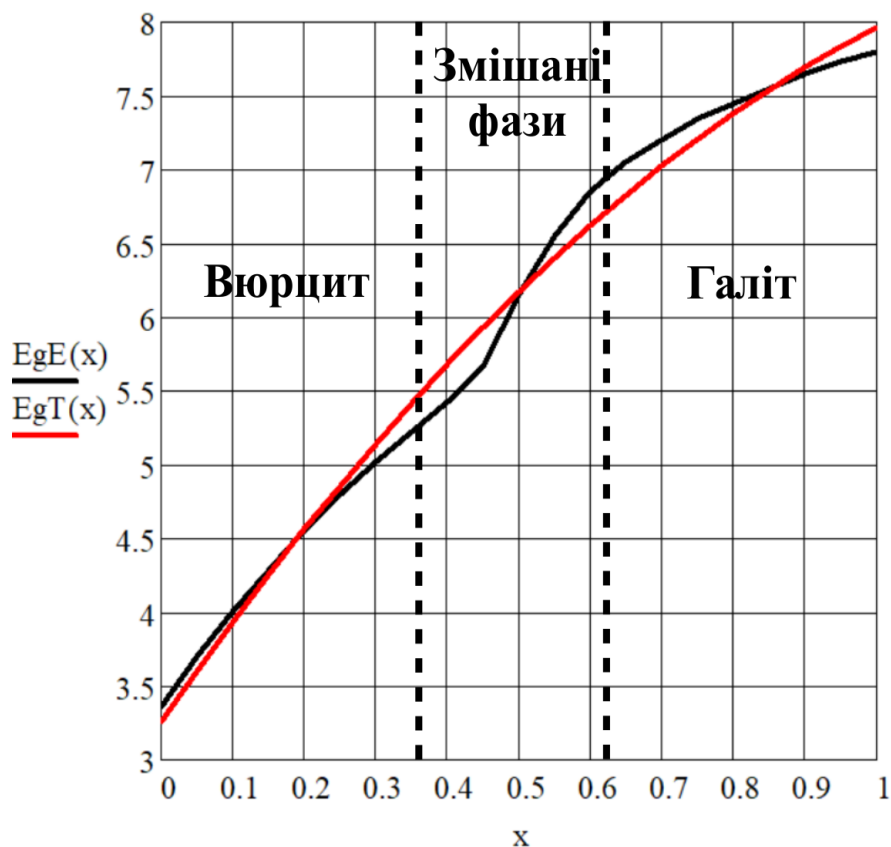


Рис. 1.2. Графіки експериментальної (чорна крива) та апроксимованої (червона крива) залежностей $E_g(x)$ для $Mg_xZn_{1-x}O$

Як видно з графіка, на відрізку значень $x \in [0,36; 0,62]$ відбувається фазовий перехід для кераміки $Mg_xZn_{1-x}O$. Також на цьому відрізку спостерігається стрибок значень ширини забороненої зони із максимальним відхиленням від лінійності, що є підтвердженням відхилення від закону Вегарда. Однак, якщо ввести параметр ефекту прогину $b = 2,38$, то рівняння Вегарда для $Mg_xZn_{1-x}O$ можна записати як:

$$E_g(Mg_xZn_{1-x}O) = x E_g(MgO) + (1-x) E_g(ZnO) + 2,38x(1-x). \quad (1.4)$$

У цьому рівнянні $E_g(\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O})$, $E_g(\text{MgO})$ і $E_g(\text{ZnO})$ позначають ширину заборонених зон для $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, MgO і ZnO відповідно. Основний внесок у загальний параметр прогину вносить перенесення заряду між аніонами та катіонами [12, 16, 18].

Нелінійну залежність від x має також ефективна маса електрона m^* :

$$m^*(x) = 0,25 - 0,02x + 0,17x^2. \quad (1.5)$$

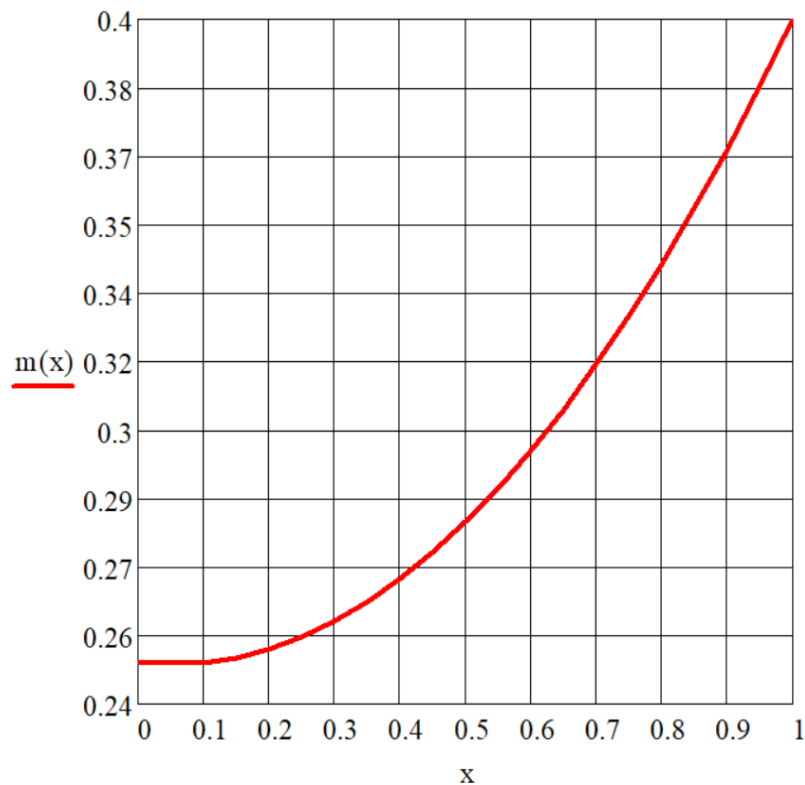


Рис. 1.3. Графік залежності $m^*(x)$ для $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$

Ефективна маса електрона є важливим параметром аналізу фізичних характеристик $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$. З використанням ефективної маси визначаються концентрація та рухливість носіїв заряду. Також це важливий параметр для дослідження структур $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ із квантовими ямами [12, 19].

Фактично лінійну залежність від x мають паралельна $\epsilon_{\infty\parallel}$ та перпендикулярна $\epsilon_{\infty\perp}$ високочастотні діелектричні проникності, які використовуються для визначення концентрації та провідності носіїв заряду:

$$\epsilon_{\infty\parallel}(x) = 4,05 - 1,09x, \quad (1.6)$$

$$\epsilon_{\infty\perp}(x) = 3,95 - 0,93x. \quad (1.7)$$

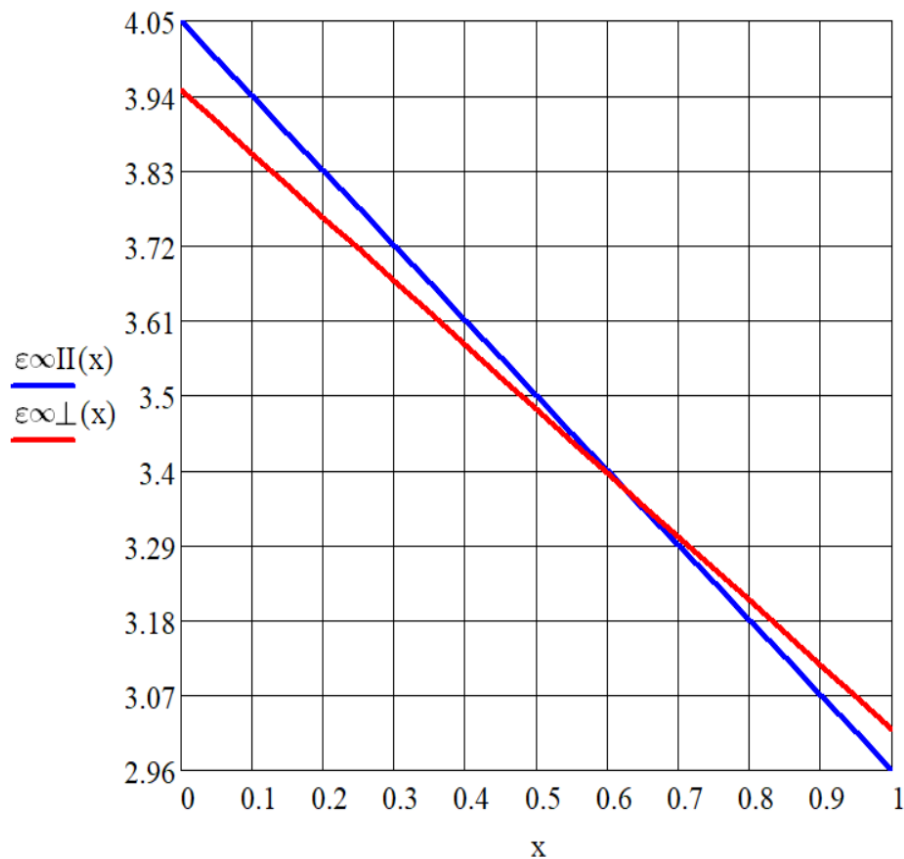
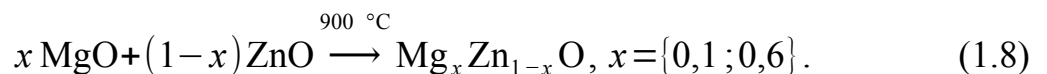


Рис. 1.4. Графіки залежностей $\epsilon_{\infty||}(x)$ та $\epsilon_{\infty\perp}(x)$ для $Mg_xZn_{1-x}O$

Таким чином, змінюючи концентрацію Mg, можна регулювати велику кількість фізичних характеристик $Mg_xZn_{1-x}O$, особливо ширину забороненої зони, що може мати велике значення для практичних додатків.

Як конкретні приклади можна розглянути властивості спеченої кераміки $Mg_{0,1}Zn_{0,9}O$ і $Mg_{0,6}Zn_{0,4}O$. Такий склад обраний спеціально, оскільки включає гексагональну та кубічну фази відповідно. Для ініціювання утворення твердих розчинів $Mg_{0,1}Zn_{0,9}O$ і $Mg_{0,6}Zn_{0,4}O$ необхідна гранична температура в $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. Умовно реакції їх отримання можна записати так:



Для кераміки $Mg_{0,6}Zn_{0,4}O$ істотного легування в інтервалі температур $600\text{...}800\text{ }^{\circ}\text{C}$ не відбувається, а початок сплавлення в гексагональну фазу відбувається за $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, що узгоджується з температурою дифузії Mg у ZnO зі структурою вюрциту. При цьому фазовий перехід у кубічну структуру відбувається за температури у $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ [13].

При збільшенні часу відпалу керамічних зразків $Mg_xZn_{1-x}O$ кількість атомів кисню збільшується і компенсує кисневі вакансії на поверхні $Mg_xZn_{1-x}O$. Більшість атомів кисню реагує з атомами Mg, утворюючи тонку плівку MgO на поверхні $Mg_xZn_{1-x}O$. Міцний зв'язок Mg—O робить MgO високостабільною пасивною плівкою на поверхні $Mg_xZn_{1-x}O$ [20].

Нижче для прикладу представлені СЕМ-зображення керамік $Mg_{0,1}Zn_{0,9}O$ і $Mg_{0,6}Zn_{0,4}O$. На них видно, що зразки складаються із щільно спечених кристалітів мікронного та домікронного розмірів, а також містять досить великі пори, в яких потім з'являються кристаліти кубічної фази. При цьому частина щільно спечених кристалів має інше забарвлення, що свідчить про їх різний склад. Слід зазначити, що легування Mg зерен відбувається достатньо однорідно [13].

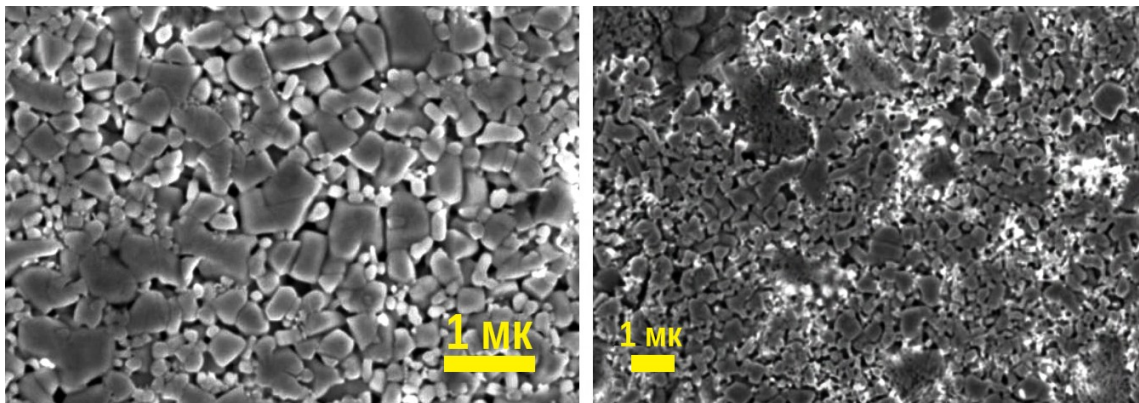


Рис. 1.5. СЕМ-зображення кераміки $Mg_{0,1}Zn_{0,9}O$ (зліва) та кераміки $Mg_{0,6}Zn_{0,4}O$ (справа) за температур відпалу $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 4 годин

Потенційна проблема, яку необхідно вирішити щодо легуючих властивостей керамічних матеріалів $Mg_xZn_{1-x}O$, — це випаровування ZnO за високої температури. Хоча температура кипіння ZnO ($\sim 1800\text{ }^{\circ}\text{C}$) набагато вища від температур відпалу, відомо, що під час обробки матеріалів на основі ZnO при температурі $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ або вище може відбуватися випаровування через розкладання ZnO на пари Zn і газоподібного O_2 . З іншого боку, MgO має дуже низький тиск пари за температури до $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$. Втрата ZnO може змінити склад зразків за рахунок збільшення відсоткового вмісту Mg [13].

Інша проблема керамічних матеріалів $Mg_xZn_{1-x}O$ — погіршення провідності на постійному струмі з підвищенням вмісту Mg. Крім того, з'являється невелика нелінійність ВАХ, яка збільшується при охолодженні. Погіршення провідності пояснюється збільшенням концентрації компенсуючих дефектів, пов'язаних з вакансіями цинку V_{Zn} . Ентальпія утворення власних дефектів V_{Zn} зменшується зі збільшенням вмісту Mg. Таким чином, коефіцієнт компенсації збільшується, що призводить до погіршення провідності у сплавах $Mg_xZn_{1-x}O$. Також причинами погіршення провідності може бути наявність межі між гексагональними та кубічними кристалітами твердого розчину та неоднорідний розподіл Mg всередині кристалітів та між ними [18, 21].

1.2. Перспективи застосування кераміки $Mg_xZn_{1-x}O$

Потрійне напівпровідникове з'єднання $Mg_xZn_{1-x}O$, в тому числі у вигляді кераміки, має дієві перспективи застосування у багатьох галузях оптоелектронної техніки. Широка заборонена зона, велика енергія зв'язку екситону, висока радіаційна стійкість, хімічна податливість, нетоксичність, екологічність, дешевизна виробництва (для кераміки), а найголовніше — можливість прогнозовано і точно регулювати велику кількість фізичних параметрів зміною концентрації Mg або MgO, робить з'єднання $Mg_xZn_{1-x}O$ унікальним матеріалом для застосування у сфері напівпровідникових технологій.

Перспективи застосування $Mg_xZn_{1-x}O$ відносяться до УФ-діапазону спектра (фотодіоди, світлодіоди, випромінювачі глибокого ультрафіолету, фотодетектори, люмінофори білого світла), оптимізації роботи напівпрозорих провідних електродів і тонких сонячних елементів, лінійних резисторів і транзисторів на квантових ямах, газових сенсорів, варисторів, каталізаторів, а також до вихідних матеріалів для функціонального легування. Тому прилади на основі $Mg_xZn_{1-x}O$ можуть скласти конкуренцію оптоелектронним

пристроєм на основі нітридів III (13) групи. Нижче детальніше розглянуто деякі з перерахованих перспективних напрямків застосування $Mg_xZn_{1-x}O$ [11, 13, 18].

Фотодіоди. Матеріали $Mg_xZn_{1-x}O$ стали предметом інтенсивних досліджень як перспективні матеріали для фотоприймачів з бар'єром Шоттки та фотоприймачів МНМ. Хоча матеріали $Mg_xZn_{1-x}O$ мають багато переваг, на поверхні $Mg_xZn_{1-x}O$ спостерігається велика кількість власних дефектів, особливо кисневих вакансій, які діють як донороподібні центри, збільшуючи концентрацію електронів на поверхні $Mg_xZn_{1-x}O$. Такі дефекти забезпечують шлях струму витоку, тим самим збільшуючи струм витоку та погіршуючи фотовідгук фотодіодів на основі $Mg_xZn_{1-x}O$. Таким чином, киснева вакансія на поверхні $Mg_xZn_{1-x}O$ відіграє ключову роль у визначенні характеристик фотодіодів на основі $Mg_xZn_{1-x}O$ [20].

УФ-фотодетектори. Ультрафіолетові фотодетектори знаходять широке застосування в таких областях, як виявлення полум'я, моніторинг озонного шару, космічний зв'язок і хімічні датчики. Для виготовлення УФ-фотодетекторів більш кращі напівпровідникові широкозонні матеріали, оскільки спектральний діапазон оптичного пропускання через такий матеріал широкий. Через відносно широку заборонену зону за кімнатної температури матеріали $Mg_xZn_{1-x}O$ привернули велику увагу при виготовленні УФ-фотодетекторів. Слід зазначити, $Mg_xZn_{1-x}O$ широко поширений, недорогий та безпечний для навколишнього середовища. Таким чином, $Mg_xZn_{1-x}O$ є ідеальним кандидатом для виготовлення УФ-фотодетекторів. Такі фотодетектори прості у виготовленні, оскільки є планарними, мають меншу ємність при тій же активній площі і сумісні з процесами на інтегральних схемах порівняно з традиційними p-n фотодіодами [22].

Випромінювачі DUV. $Mg_xZn_{1-x}O$ з регульованою шириною забороненої зони, яка покриває широку частину діапазону спектру DUV, є перспективним кандидатом для оптоелектронних пристроїв DUV. Крім того, порівняно з

іншими напівпровідниками з широкою забороненою зоною, його унікальні особливості, такі як висока стійкість до випромінювання, податливість звичайному рідинному травленню, екологічність та відносно низькі температури отримання роблять сплави $Mg_xZn_{1-x}O$ багатообіцяючими кандидатами світловипромінювачів DUV при збудженні прискореними електронами [23].

Люмінофори білого світла. Створення випромінювачів білого світла є одним із основних завдань сучасної оптоелектроніки, тому необхідна розробка люмінофорів з яскравим випромінюванням, що перекриває спектр видимого світла. З цією метою привабливим матеріалом є ZnO. Відомо, що у нелегованому ZnO випромінювання, пов'язане з дефектами, проявляється у вигляді слабкої широкої смуги з центром близько 530...550 нм. Це випромінювання може бути посилено і зміщено як у червону, так і в синю ділянки спектра за допомогою відповідного легування. Випромінювання у фіолетово-блакитній ділянці спектра в ZnO спостерігалось тільки за низьких температур, тоді як нагрівання до 300 K призводило до його гасіння через йонізацію випромінюючих центрів. Однак, можливо, що синє зміщення випромінювання дефектів ZnO може бути досягнуто за рахунок розширення забороненої зони люмінофора, що можна реалізувати сплавленням ZnO з MgO. Виявлений ефект призведе до розширення спектра випромінювання ZnO і може бути використаний для отримання білих люмінофорів [24].

Транзистори. Велика заборонена зона робить потрібні сполуки $Mg_xZn_{1-x}O$ багатообіцяючими блокуючими шарами споріднених гетеропереходів або КЯ в оптичних і електричних пристроях за модифікації вмісту x Mg. Подібно до КЯ на основі GaN, КЯ $Mg_xZn_{1-x}O/ZnO$ демонструють високу концентрацію двовимірного електронного газу поблизу інтерфейсів для структурування транзисторів з високою електронною рухливістю, які можуть індукувати значно менший струм витоку і домінують над розсіюваною потужністю. При

цьому рухливість електронів у КЯ $Mg_xZn_{1-x}O/ZnO$ може підтримуватися на високому рівні навіть за кімнатної температури [15].

Резистори. Кераміка $Mg_xZn_{1-x}O$ може бути придатна для лінійних резисторів. Кераміки лінійного опору на основі ZnO характеризуються винятковою лінійністю ВАХ та великою стійкістю до комутаційної перенапруги, яка має малі коливання питомого опору та малі температурні коефіцієнти опору. В результаті легування Mg вони можуть широко використовуватися також як поглиначі перенапруг в електронних схемах, системах електропостачання для захисту від небезпечних перенапруг, а також в надшвидкій електроніці [25].

1.3. Технологія виробництва кераміки $Mg_xZn_{1-x}O$

Традиційний процес виготовлення кераміки більш кращий, оскільки він простий, дешевий і може бути відносно легко реалізований у лабораторії або промислово. Класична технологія виробництва кераміки $Mg_xZn_{1-x}O$, як і будь-якої іншої кераміки, включає процеси обробки вихідних матеріалів під тиском на пресувальній установці (рис. 1.6) та термічної обробки в печі (рис. 1.7) з подальшим охолодження до кімнатної температури. Після цього проводиться механічна обробка поверхні готового виробу [21, 26].



Рис. 1.6. Прес



Рис. 1.7. Піч

У статтях [21, 26] описано процес виготовлення кераміки $Mg_{0,2}Zn_{0,8}O$. Використовувалася лабораторна (муфельна) піч ЛНТ 01/17 D з газовим об'ємом 1 л і максимальною температурою 1700 °C (рекомендовано 1650 °C при експлуатації). Розгін печі до такої температури досягається за 10 хв [27]. Для отримання керамічного матеріалу $Mg_{0,2}Zn_{0,8}O$ використовувалася суміш порошків ZnO та MgO. Було взято дві партії порошків ZnO та MgO з різними розмірами зерен та з різним вмістом домішок (чистотою). Для подрібнення зерен використовувався планетарний кульовий млин зі швидкістю обертання 350 об/хв протягом 60 хвилин. Далі порошки ZnO та MgO у необхідній молярній пропорції пресувалися під тиском близько 0,5 т/см² з формуванням таблеток. Отримані таблетки протягом 3 годин відпалювалися на повітрі за температури 1100 °C і охолоджувалися до кімнатної температури разом із піччю. Після цього відбувалося полірування поверхні таблеток для зменшення шорсткості. Умови виготовлення кераміки можуть бути іншими залежно від цілей експерименту.

РОЗДІЛ 2. МЕТОД ЗОВНІШНЬОГО ІЧ-ВІДБИВАННЯ

2.1. Теоретичні відомості

Метод зовнішнього ІЧ-відбивання є одним із основних (разом з методом порушеного повного внутрішнього відбивання) методів неруйнівного дослідження оптичних та електрофізичних властивостей напівпровідників і діелектриків. Цей метод не руйнує досліджувані зразки, не змінює їх структуру та властивості, а найголовніше — він є одним із найточніших фізичних методів дослідження ізотропних та анізотропних властивостей легованої або нелегованої кераміки, монокристалів, тонких плівок та їхніх підкладок [28].

Метод зовнішньої ІЧ-спектроскопії полягає у побудові залежності спектра ІЧ-відбивання R_T від просторової частоти ν за формулою Френеля (за нормального падіння променів):

$$R_T(\nu) = \left| \frac{\hat{n}(\nu) - 1}{\hat{n}(\nu) + 1} \right|^2 = \frac{(n(\nu) - 1)^2 + k(\nu)^2}{(n(\nu) + 1)^2 + k(\nu)^2}, \quad (2.1)$$

де $n(\nu)$, $k(\nu)$ — показник заломлення та коефіцієнт поглинання середовища.

У разі наявності оптичної анізотропії, показник заломлення $n(\nu)$ за наслідком із рівняння нормалей Френеля розпишеться як:

$$n(\nu) = \sqrt{\frac{\varepsilon_{\perp}(\nu)\varepsilon_{\parallel}(\nu)}{\varepsilon_{\perp}(\nu)\sin^2\theta + \varepsilon_{\parallel}(\nu)\cos^2\theta}}, \quad (2.2)$$

де $\varepsilon_{\perp}(\nu)$, $\varepsilon_{\parallel}(\nu)$ — діелектричні функції для $E \perp C$ і $E \parallel C$ орієнтацій кристала відповідно; θ — кут між напрямком розповсюдження променя та оптичною віссю кристала [29–31].

Діелектрична функція $\varepsilon_j(\nu)$, де j дорівнює « \perp » або « \parallel », описує фононну (для діелектриків) або плазмон-фононну (для напівпровідників) взаємодію. Фонони та плазмони відносяться до квазічастинок — елементарних збуджень, що розповсюджуються в конденсованому середовищі і на які розкладається стан ансамблю структурних одиниць цього середовища [32].

Фонони — кванти коливань кристалічних ґраток. Фонони поділяються на акустичні та оптичні. Акустичні фонони — коливання, які відповідають зміщенню атомів в елементарній комірці як єдиного цілого. Оптичні фонони — протифазні коливання сусідніх атомів в елементарній комірці. Електричне поле може розщеплювати моди оптичних фононів на поперечно-оптичні (ТО) та поздовжньо-оптичні (ЛО) моди поблизу центра зони Бріллюена. Фонони підпорядковуються статистиці Бозе—Ейнштейна та утворюють бозе-газ. Зв'язок між поздовжньо-оптичними v_{LO} та поперечно-оптичними v_{TO} фононами встановлює співвідношення Ліддейна—Сакса—Теллера:

$$v_{LO}^2 = \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} v_{TO}^2, \quad (2.3)$$

де ϵ_0 , ϵ_∞ — статична та високочастотна діелектричні проникності. Високочастотна діелектрична проникність є характеристикою кристалічної ґратки і в діапазоні між краєм основного поглинання та поздовжніми оптичними фононами практично не залежить від частоти. Оскільки $\epsilon_0 > \epsilon_\infty$, то із формули (2.3) випливає, що $v_{LO} > v_{TO}$, де $v_{TO} \dots v_{LO}$ — смуга «залишкових променів». Для $Mg_xZn_{1-x}O$ діапазон «залишкових променів» знаходиться в межах від 400 до 740 см^{-1} [32, 33].

Діелектрична функція для фононої взаємодії описується рівнянням:

$$\epsilon_f(\nu) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_\infty (v_{TO}^2 - v_{LO}^2)}{\nu^2 - v_{TO}^2 + i\gamma_f \nu}, \quad (2.4)$$

де γ_f — коефіцієнт фононного затухання. Як видно з рівняння (2.4), наявність демпфування γ_f є причиною того, що функція $\epsilon_f(\nu)$ з дійсної переходить у комплексну $\hat{\epsilon}_f(\nu)$. Саме через це у коефіцієнті відбивання у формулі (2.1) підквадратний вираз першої формули береться за модулем [32].

Плазмони — кванти коливань густини заряду (плазмових коливань). Як плазмони найчастіше виступають електрони. Діелектрична функція для плазмонної взаємодії описується рівнянням:

$$\varepsilon_p(\nu) = \varepsilon_\infty - \frac{\varepsilon_\infty \nu_p^2}{\nu^2 + i \gamma_p \nu}, \quad (2.5)$$

де ν_p — плазмова частота; γ_p — коефіцієнт електронного тертя (плазмового затухання). Умовою збудження плазмових коливань є $\nu > \nu_p$. В іншому випадку всі коливання експоненційно згасають [34].

Плазмон-фононний зв'язок існує, коли частота поверхневого плазмона ν_p наближається до частоти поверхневого поздовжньо-оптичного фонона ν_{LO} . Найсильніший плазмон-фононний зв'язок виникає, коли різниця між цими двома частотами найменша. Якщо $\nu_p \ll \nu_{LO}$, то вплив плазмонної складової мінімальний. ІЧ-спектроскопія найбільш чутлива до взаємодії плазмонів з фононами, оскільки саме їхня взаємодія суттєво впливає на форму спектрів в діапазоні «залишкових променів» [33].

Фононна система може бути одно- або багатоосциляторною. Одноосциляторна плазмон-фононна взаємодія в напівпровідниках описується рівнянням Гельмгольца—Кеттлера, яке є простою адитивною функцією із суми фононної $\varepsilon_f(\nu)$ та плазмонної $\varepsilon_p(\nu)$ діелектричних функцій:

$$\varepsilon_j(\nu) = \varepsilon_{\infty j} + \frac{\varepsilon_{\infty j} (\nu_{TOj}^2 - \nu_{LOj}^2)}{\nu^2 - \nu_{TOj}^2 + i \gamma_{fj} \nu} - \frac{\varepsilon_{\infty j} \nu_p^2}{\nu^2 + i \gamma_{pj} \nu}. \quad (2.6)$$

Цю модель опису взаємодії плазмонної та фононної підсистем також називають моделлю Друде—Лоренца. Такою одноосциляторною моделлю описується напівпровідник ZnO [34].

Багатоосциляторна фононна система в діелектриках описується рівнянням Шуберта, яке є факторизованим узагальненням співвідношення Ліддейна—Сакса—Теллера (2.3) [11]:

$$\varepsilon_j(\nu) = \varepsilon_{\infty j} \prod_{i=1}^n \frac{\nu_{LOji}^2 - \nu^2 - i \nu \gamma_{LOji}}{\nu_{TOji}^2 - \nu^2 - i \nu \gamma_{TOji}}, \quad (2.7)$$

де n — кількість осциляторів у системі (осциляторів Лоренца); γ_{LOi} та γ_{TOi} — коефіцієнти затухання i -тих поздовжніх та поперечних оптичних фононів

відповідно. Такою багатоосциляторною моделлю з $n=3$ описується діелектрик MgO. Тоді логічно, що напівпровідникова потрійна сполука $Mg_xZn_{1-x}O$ описується рівнянням Шуберта з плазмонною підсистемою:

$$\varepsilon_j(\nu) = \varepsilon_{\infty j} \prod_{i=1}^3 \frac{\nu_{LOji}^2 - \nu^2 - i \nu \gamma_{LOji}}{\nu_{TOji}^2 - \nu^2 - i \nu \gamma_{TOji}} - \frac{\varepsilon_{\infty j} \nu_p^2}{\nu^2 + i \gamma_{pj} \nu}. \quad (2.8)$$

Таким чином, якщо «методом матрьошки» підставити рівняння (2.8) у (2.2), а потім в (2.1), при цьому замінивши рівнянням (2.7) перший доданок у (2.8), то коефіцієнт відбивання (2.1) запишеться:

$$R_T(\nu) = \frac{\sqrt{\frac{\left(\varepsilon_{\perp}(\nu) - \frac{\varepsilon_{\infty \perp} \nu_p^2}{\nu^2 + i \gamma_{p\perp} \nu}\right) \left(\varepsilon_{\parallel}(\nu) - \frac{\varepsilon_{\infty \parallel} \nu_p^2}{\nu^2 + i \gamma_{p\parallel} \nu}\right)}{\left(\varepsilon_{\perp}(\nu) - \frac{\varepsilon_{\infty \perp} \nu_p^2}{\nu^2 + i \gamma_{p\perp} \nu}\right) \sin^2 \theta + \left(\varepsilon_{\parallel}(\nu) - \frac{\varepsilon_{\infty \parallel} \nu_p^2}{\nu^2 + i \gamma_{p\parallel} \nu}\right) \cos^2 \theta} - 1}{\sqrt{\frac{\left(\varepsilon_{\perp}(\nu) - \frac{\varepsilon_{\infty \perp} \nu_p^2}{\nu^2 + i \gamma_{p\perp} \nu}\right) \left(\varepsilon_{\parallel}(\nu) - \frac{\varepsilon_{\infty \parallel} \nu_p^2}{\nu^2 + i \gamma_{p\parallel} \nu}\right)}{\left(\varepsilon_{\perp}(\nu) - \frac{\varepsilon_{\infty \perp} \nu_p^2}{\nu^2 + i \gamma_{p\perp} \nu}\right) \sin^2 \theta + \left(\varepsilon_{\parallel}(\nu) - \frac{\varepsilon_{\infty \parallel} \nu_p^2}{\nu^2 + i \gamma_{p\parallel} \nu}\right) \cos^2 \theta} + 1}}. \quad (2.9)$$

Оскільки програмування в Mathcad 15 є окремим незалежним процесом, в якому всі задані змінні повинні бути активними, то тому саме в такому явному вигляді (2.9) коефіцієнт відбивання $R_T(\nu)$ використовується в апроксимаційній програмі з визначення найкращих значень змінних коефіцієнтів ν_p , $\gamma_{p\parallel}$ і $\gamma_{p\perp}$ плазмонної підсистеми (п. 3.1), яка становить основу цієї дослідницької роботи.

Варто зазначити, що при дослідженні керамічних зразків методом ІЧ-спектроскопії можуть виникнути проблеми, оскільки кераміка суттєво відрізняється від монокристалів та текстурованих плівок. По-перше, це наявність кристалітів з різною орієнтацією оптичної осі щодо напрямку падіння світла, а по-друге, певна шорсткість поверхні, яка може ускладнити отримання інформації про електричні параметри кристалітів [21].

2.2. Експериментальна установка

Для отримання спектрів зовнішнього ІЧ-відбивання зразків кераміки $Mg_xZn_{1-x}O$ використовується спектрофотометр інфрачервоного діапазону з Фур'є перетворенням IRTracer-100 (далі ІЧФС — інфрачервоний Фур'є спектрофотометр) від японської компанії Shimadzu Corporation (рис. 2.1).

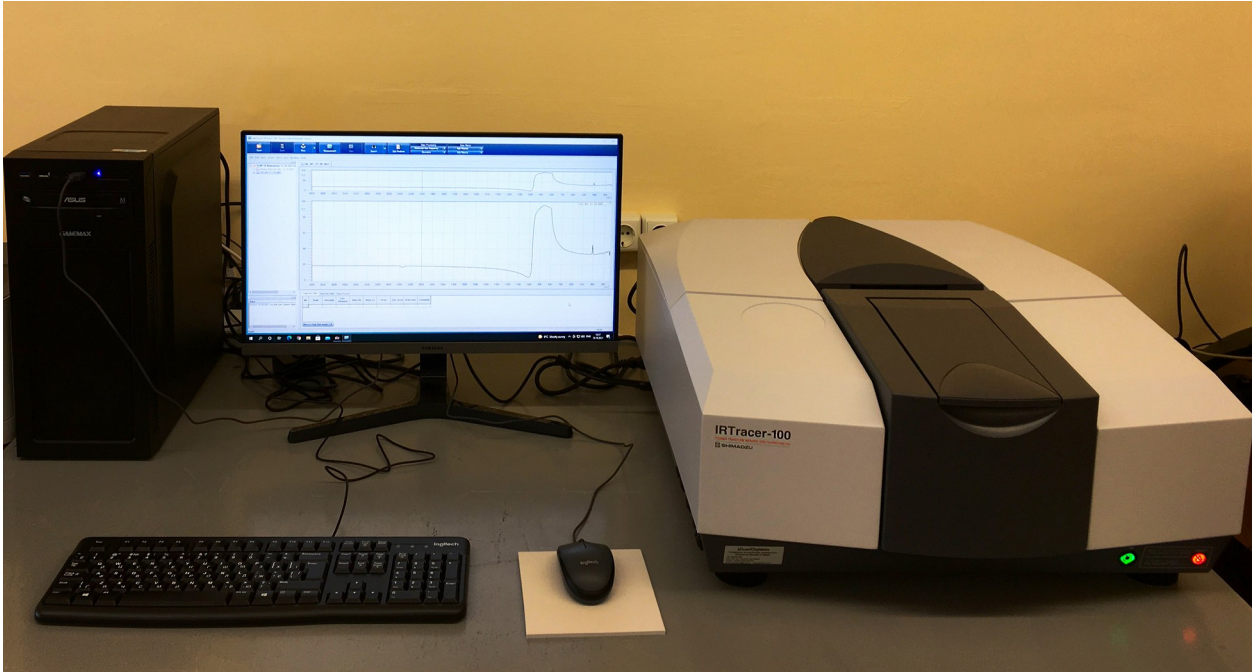


Рис. 2.1. IRTracer-100 з підключеним ПК в ІЧ-лабораторії НДУ ім. М. Гоголя

Мультиплексність (одночасне сканування та підсумовування всього спектра), велика апертура (висока пропускна здатність) та дискретизація сигналу інтерференції з високим співвідношенням сигнал/шум (до 60 000:1) в ІЧФС дозволяє швидко та точно досліджувати зразки з низьким коефіцієнтом пропускання, зразки невеликого розміру або зразки із тонким шаром плівки на поверхні. Ці переваги дають можливість розширювати сферу застосування ІЧФС у поєднанні з різноманітними аксесуарами.

ІЧФС вивчає спектр інфрачервоного випромінювання за допомогою Фур'є перетворення інтерферограми (сигнала інтенсивності світла на детекторі). На рис. 2.2 показана схема оптичної системи IRTracer-100, в основі якої лежить інтерферометр Майкельсона.

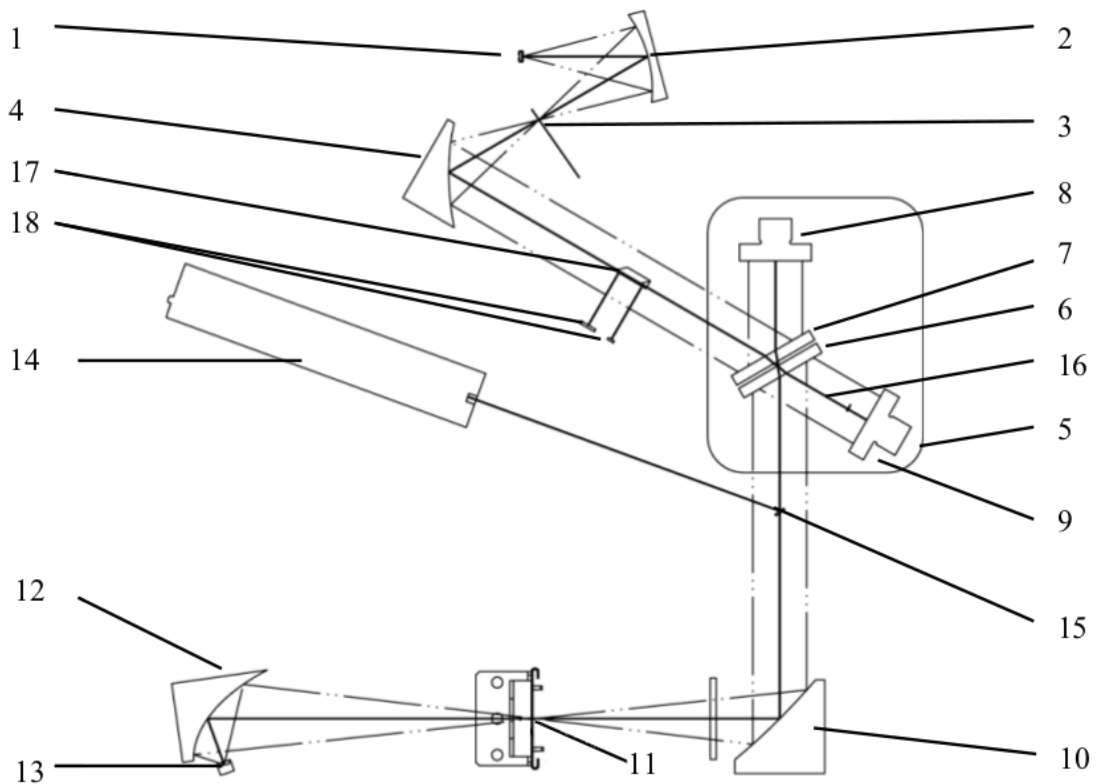


Рис. 2.2. Схема оптичної системи IRTracer-100: 1 — джерело світла; 2 — сферичне дзеркало; 3 — апертура; 4 — коліматор; 5 — інтерферометр; 6 — дільник променя; 7 — компенсатор; 8 — рухоме дзеркало; 9 — фіксоване дзеркало; 10 — збиральне дзеркало; 11 — зображення джерела світла; 12 — збірне дзеркало; 13 — детектор; 14 — лазер; 15 — напівпрозоре дзеркало; 16 — хвильова пластина; 17 — розщеплювач пучка; 18 — фотодіоди

Випромінювання від джерела світла 1 відбивається сферичним дзеркалом 2 і потім направляється в апертуру 3. Пучок променів, який пройшов через апертуру стає паралельним і відбивається коліматором 4, після чого потрапляє в інтерферометр 5. В IRTracer-100 встановлений інтерферометр Майкельсона з кутом падіння в 30° . Інфрачервоне випромінювання в інтерферометрі розбивається дільником променя 6 на два пучки. Один пучок направляється через компенсатор для корегування оптичного шляху 7 на рухоме дзеркало 8, інший на фіксоване дзеркало 9. Кожен з відбитих пучків стає інтерферованим при проходженні через дільник і направляється на дзеркало 10. Це фіксоване дзеркало має функцію автоматичного

налаштування, яка завжди забезпечує максимальну ефективність інтерференції. За допомогою дзеркала 10 паралельний інфрачервоний інтерферований пучок променів створює зображення джерела світла 11 у центрі кюветного відділення. Зазвичай зразок встановлюється в центр кюветного відділення, а потім вимірюється. Пучок, який пройшов через зразок, відбивається збірним дзеркалом 12 і потрапляє в детектор 13, де визначається у вигляді інтерферограми. Керуюча оптична система за допомогою напівпрозорого дзеркала 15 відбиває випромінювання He–Ne лазера 14 в інтерферометр, створюючи інтерференцію аналогічно до інфрачервоного пучка. Даний лазер є лазером лінійної полярності і поляризаційна поверхня встановлюється під кутом 45° . З боку фіксованого дзеркала на оптичному шляху лазерного випромінювання встановлюється хвильова пластина 16 для створення фазової затримки на горизонтальній поляризаційній поверхні, роблячи можливим виявлення напрямку руху рухомого дзеркала. Перед детектуванням двома типами фотодіодів 18, інтерферований пучок розбивається поляризованим розщеплювачем пучка 17. Розмір апертури вибирається автоматично відповідно до вимірювань і роздільної здатності, або може бути налаштований вручну без урахування вимірювання та роздільності.

Робоча формула для побудови експериментального спектру $B(\nu)$ на IRTracer-100:

$$B(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} 2 A(x) R T S(\lambda) \cos(2 \pi \nu x) dx, \quad (2.10)$$

де x — різниця оптичного ходу променя; $A(x)$ — аподизаційна функція (знижує другорядні побічні максимуми при Фур'є перетворенні, список параметрів аподизації додається до інструкції приладу); R — значення енергії, відбитої дільником променя; T — значення енергії, пропущеної дільником променя; $S(\lambda)$ — енергія випромінювання джерела світла.

Для роботи на IRTracer-100 використовують драйвера від програмного забезпечення LabSolutions IR, які працюють стабільно тільки в ОС сімейства Windows не нижче 7 версії. Програма дозволяє працювати у фотометричному, кількісному та спектральному (рис. 2.3) режимах, а також створювати власні прості макрокоманди.

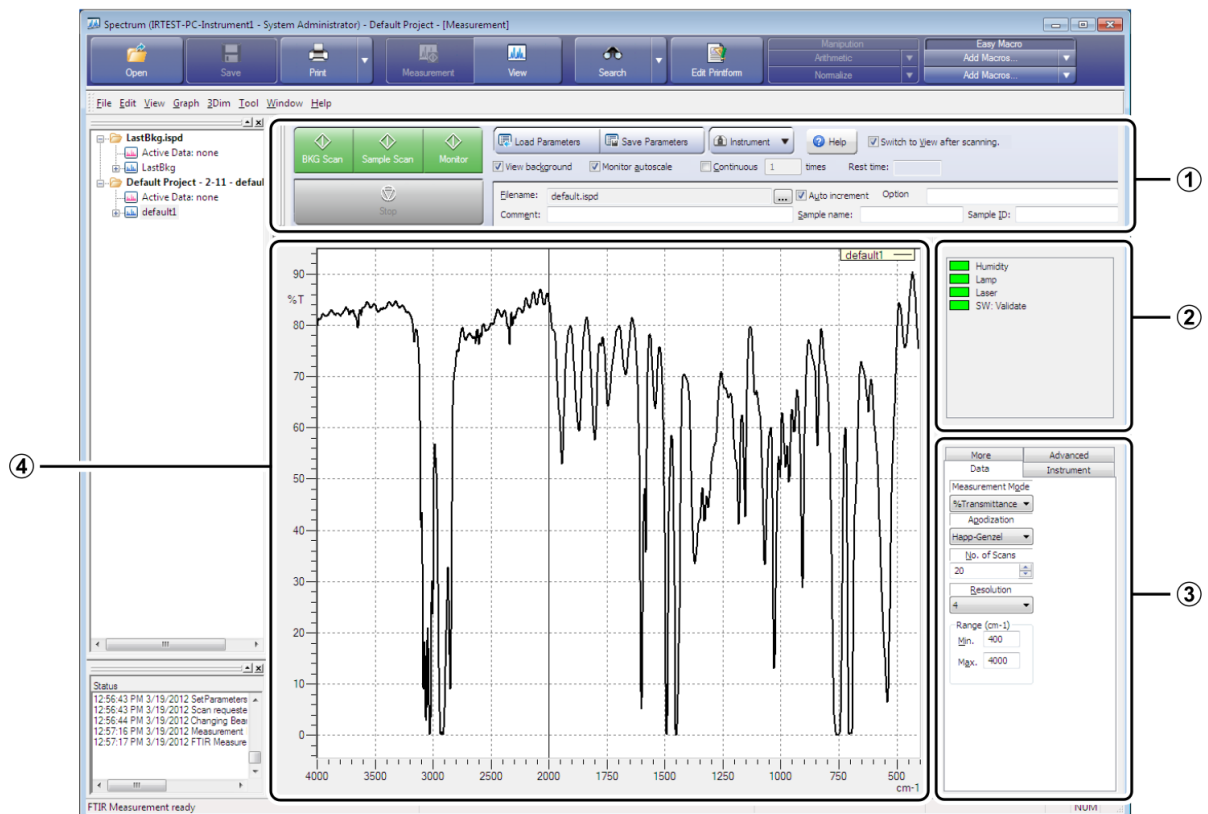


Рис. 2.3. Робоче вікно вкладки «Spectrum» програми LabSolutions IR: 1 — панель інструментів вимірювання спектру; 2 — монітор стану; 3 — параметри сканування; 4 — крива спектра

Крім ПК, до IRTracer-100 також можуть бути підключені додаткові МСТ детектори. Заміна високочутливих детекторів дає можливість змінювати вимірюваний діапазон хвильових чисел до $12\ 500\ \text{cm}^{-1}$. При отриманні спектрів зовнішнього ІЧ-відбивання для кераміки $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ використовувався стандартний діапазон $350\text{--}7800\ \text{cm}^{-1}$ з подальшим обмеженням у Microsoft Excel до $1100\ \text{cm}^{-1}$. Роздільна здатність (частота зняття показань) складала $4\ \text{cm}^{-1}$ [35, 36].

РОЗДІЛ 3. ПРОГРАМНЕ МОДЕЛЮВАННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ЕКСПЕРИМЕНТУ

3.1. Апроксимаційна програма для визначення плазмонної підсистеми

Для знаходження найкращих значень плазмонних коефіцієнтів ν_p , $\gamma_{p\parallel}$ і $\gamma_{p\perp}$ з рівняння (2.9) для кераміки $Mg_xZn_{1-x}O$ використовується метод мінімізації дисперсії D , тобто мінімізації суми квадратів від різниці значень теоретичної функції $R_T(\nu)$ і експериментальних значень $R_E(\nu)$ ІЧ-відбивання:

$$D = \sum_{i=1}^n (R_T(\nu_i) - R_E(\nu_i))^2 \xrightarrow{\text{Програма}} \min D. \quad (3.1)$$

У Mathcad 15 ця функція використовується в явному вигляді, оскільки вбудовані статистичні та апроксимаційні функції Mathcad 15 не працюють з комплексними числами.

Мінімізація дисперсії відбувається шляхом порівняння дисперсії при початково заданих значеннях плазмонних коефіцієнтів та дисперсії при їх змінених (зазвичай збільшених) значеннях:

$$D(\gamma_{p\perp}, \gamma_{p\parallel}, \nu_p) > D(\gamma_{p\perp} + \varepsilon, \gamma_{p\parallel} + \varepsilon, \nu_p + \varepsilon), \quad (3.2)$$

де $\varepsilon \in \{1; 0,1; 0,01; \dots\}$ — точність мінімізації, яку необхідно задати в залежності від обчислювальної потужності ЕОМ та/або очікуваної точності від отриманих значень. Для Mathcad 15 на стандартному офісному ПК цілком достатньо значень до 0,001. В такому випадку обчислення займають близько 10 сек. При збільшенні точності мінімізації час обчислень зростає експоненційно, і тоді машинної пам'яті Mathcad 15 або оперативної пам'яті ПК вже може бути недостатньо і програма видасть помилку або відключиться. Скоротити час обчислень можна за рахунок зменшення кількості експериментальних точок. Початкові значення плазмонних коефіцієнтів логічно вибирати нульовими, хоча для зменшення часу роботи програми можна задавати будь-які значення, але які менші за обчислені програмою до цього. Сама програма працює, поки виконується нерівність (3.2), після чого переходить до іншого циклу чи зупиняється.

Оскільки програма обчислює одночасно всі три плазмонні коефіцієнти, які взаємно впливають один на одного, доцільно застосувати кілька циклів (у даному випадку мінімум 3), щоб зменшити непропорційну зміну будь-якого певного коефіцієнта та його вплив на подальшу роботу програми. В такому випадку, при кожному новому циклі значення плазмонних коефіцієнтів необхідно змінювати на різні величини, але зберігаючи їх порядок. При цьому точність результату моделювання залишиться однаковою для всіх коефіцієнтів. Також такий підхід практично виключає варіанти занулення програми або її відхід у нескінченність. Врахувавши все вищезазначене програма набуває такого вигляду:

$$f(\gamma_{p\perp}, \gamma_{p\parallel}, \nu_p) := \left(\begin{array}{l} \text{while } D(\gamma_{p\perp}, \gamma_{p\parallel}, \nu_p) > D(\gamma_{p\perp} + 0.001, \gamma_{p\parallel} + 0.01, \nu_p + 0.1) \\ \quad \left(\begin{array}{l} \gamma_{p\perp} \leftarrow \gamma_{p\perp} + 0.1 \\ \gamma_{p\parallel} \leftarrow \gamma_{p\parallel} + 1 \\ \nu_p \leftarrow \nu_p + 10 \end{array} \right) \\ \quad \text{while } D(\gamma_{p\perp}, \gamma_{p\parallel}, \nu_p) > D(\gamma_{p\perp} + 0.01, \gamma_{p\parallel} + 0.1, \nu_p + 0.001) \\ \quad \quad \left(\begin{array}{l} \gamma_{p\perp} \leftarrow \gamma_{p\perp} + 1 \\ \gamma_{p\parallel} \leftarrow \gamma_{p\parallel} + 10 \\ \nu_p \leftarrow \nu_p + 0.1 \end{array} \right) \\ \quad \quad \text{while } D(\gamma_{p\perp}, \gamma_{p\parallel}, \nu_p) > D(\gamma_{p\perp} + 0.1, \gamma_{p\parallel} + 0.001, \nu_p + 0.01) \\ \quad \quad \quad \left(\begin{array}{l} \gamma_{p\perp} \leftarrow \gamma_{p\perp} + 10 \\ \gamma_{p\parallel} \leftarrow \gamma_{p\parallel} + 0.1 \\ \nu_p \leftarrow \nu_p + 1 \end{array} \right) \\ \left(\begin{array}{l} \gamma_{p\perp} \\ \gamma_{p\parallel} \\ \nu_p \end{array} \right) \end{array} \right)$$

Рис. 3.1. Схема програми для обрахунку найкращих значень плазмонних коефіцієнтів у Mathcad 15

Ключове слово «while» означає цикл з передумовою без лічильника, тобто програма працює, поки істинна нерівність (3.2). Наприкінці роботи програми виводиться матриця із трьох значень.

Дана програма має універсальний характер і може бути використана для апроксимації та знаходження оптимальних значень коефіцієнтів будь-якої неперервної математичної функції на заданому відрізку аргументу.

3.2. Дослідження електрофізичних властивостей кераміки $Mg_xZn_{1-x}O$

Кераміка $Mg_xZn_{1-x}O$, де $x = \{0; 0,1; \dots 0,9\}$, отримана методом спікання в печі ЛНТ 01/17 D з градієнтом $40 \text{ }^\circ\text{C/хв}$ протягом 3 год за температури $1050 \text{ }^\circ\text{C}$, з подальшим охолодженням разом з піччю до кімнатної температури, після чого була проведена механічна обробка поверхні отриманих зразків.

Необхідні для побудови спектру ІЧ-відбивання та роботи апроксимаційної програми частотні коефіцієнти та коефіцієнти демпфування фононної підсистеми (LO- та TO-фононів кожного осцилятора для обох орієнтацій $E \parallel C$ і $E \perp C$) були взяті з літератури для кераміки $Mg_{0,2}Zn_{0,8}O$ (див. табл. 3.1), після чого за допомогою візуального коригування експериментальних значень та теоретичної кривої були підігнані орієнтовні коефіцієнти фононних підсистем для інших значень x .

Таблиця 3.1. Параметри фононної підсистеми для кераміки $Mg_{0,2}Zn_{0,8}O$ [21]

$E \cdot C$	ν_{LO1}	γ_{LO1}	ν_{TO1}	γ_{TO1}	ν_{LO2}	γ_{LO2}	ν_{TO2}	γ_{TO2}	ν_{LO3}	γ_{LO3}	ν_{TO3}	γ_{TO3}
\parallel	504,7	45,5	375,8	25,0	563,2	28,3	510,3	26,6	591,6	20,0	579,2	17,1
\perp	508,0	35,4	404,1	35,0	588,0	85,5	514,6	31,7	588,0	20,4	605,6	70,7

Також на зовнішній вигляд графіка, особливо на його короткохвильову частину, впливає високочастотна діелектрична проникність, яка для кераміки $Mg_xZn_{1-x}O$ змінюється відповідно до рівнянь (1.6) та (1.7). Тому при всіх подальших побудовах графіків та обчисленнях фізичних параметрів кераміки $Mg_xZn_{1-x}O$ використовувалися значення $\epsilon_{\infty \parallel}$ та $\epsilon_{\infty \perp}$ з табл.3.2.

Таблиця 3.2. Значення $\epsilon_{\infty \parallel}(x)$ і $\epsilon_{\infty \perp}(x)$ для кераміки $Mg_xZn_{1-x}O$ [16]

x	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
$\epsilon_{\infty \parallel}$	4,05	3,94	3,83	3,72	3,61	3,51	3,40	3,29	3,18	3,07
$\epsilon_{\infty \perp}$	3,95	3,86	3,76	3,67	3,59	3,49	3,39	3,30	3,21	3,11

Електрофізичні характеристики (концентрація n , провідність σ та рухливість μ носіїв заряду) визначаються за співвідношеннями Кухарського—Субашиєва [19]:

$$n = \frac{\pi \varepsilon_{\infty \perp} m^* c^2 v_p^2}{e^2}, \quad (3.3)$$

$$\sigma = \frac{\pi \varepsilon_{\infty \perp} c v_p^2}{k_1 \gamma_{p \perp}}, \quad (3.4)$$

$$\mu = \frac{e}{k_2 m^* c \gamma_{p \perp}}, \quad (3.5)$$

де $\varepsilon_{\infty \perp}$ — високочастотна діелектрична проникність для орієнтації $E \perp C$ (див. табл. 3.2); $m^* = km_0$ — ефективна маса електрона, яка згідно рівнянню (1.5) змінює свої значення k в залежності від x (див. табл. 3.3); c — швидкість світла; e — заряд електрона; k_1, k_2 — коефіцієнти пропорційності між СГСЕ і СІ для провідності та рухливості носіїв заряду. Коефіцієнта пропорційності для концентрації носіїв заряду немає, оскільки розмірності СГСЕ і СІ в данному випадку збігаються (см^{-3}). Таким чином, кінцеві розмірності концентрації, провідності та рухливості подані в СІ, але із заміною розмірностей маси та довжини на грам і сантиметр. Плазмова частота v_p та коефіцієнт плазмового затухання $\gamma_{p \perp}$ для орієнтації $E \perp C$ знаходяться за допомогою апроксимаційної програми (п. 3.1) і подані у обернених сантиметрах (см^{-1}).

Таблиця 3.3. Значення k у $m^*(x)$ для кераміки $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ [12, 16]

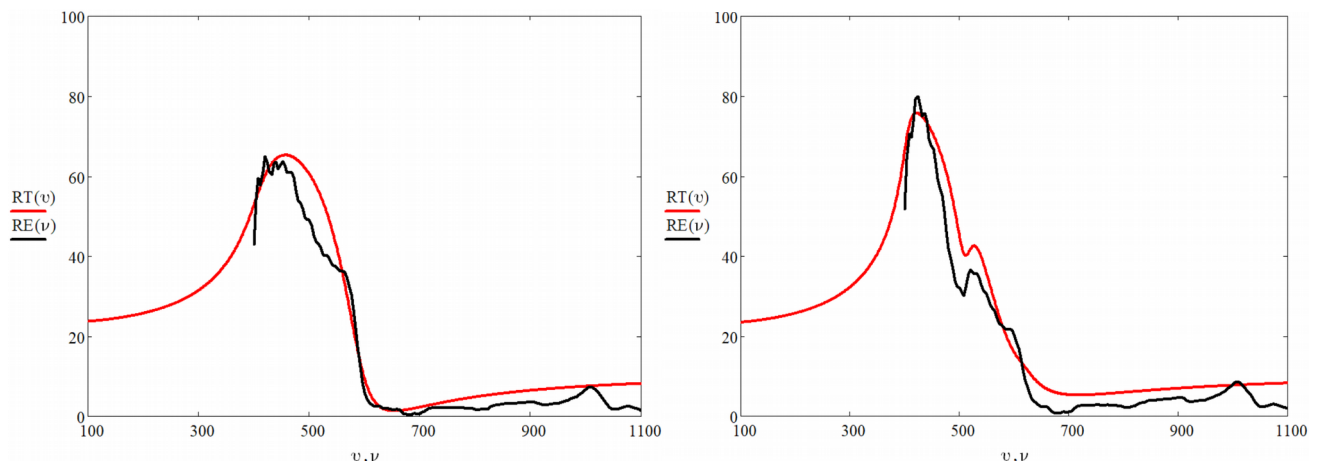
x	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
k	0,25	0,25	0,25	0,26	0,27	0,28	0,30	0,32	0,34	0,37

Знайдені за апроксимаційною програмою значення коефіцієнтів плазмонної підсистеми, а також обчислені за співвідношенням Кухарського—Субашиєва електрофізичні параметри для кераміки $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, подані у табл. 3.4. Скріншот розрахунків електрофізичних параметрів та побудови графіків у Mathcad 15 подано в додатку В.

Таблиця 3.4. Плазмонні та електрофізичні параметри кераміки $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$

Зразок	$\nu_p, \text{см}^{-1}$	$\gamma_{p\perp}, \text{см}^{-1}$	$n, 10^{16} \text{см}^{-3}$	$\sigma, \text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	$\mu, \text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$
ZnO	139	1286	21,3	6,2	182,1
$\text{Mg}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}\text{O}$	117	1069	14,8	5,2	219,1
$\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$	105	947	11,6	4,6	247,3
$\text{Mg}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{O}$	98	880	10,2	4,2	255,9
$\text{Mg}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{O}$	86	756	8,0	3,7	286,8
$\text{Mg}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{O}$	80	705	7,0	3,3	296,6
$\text{Mg}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{O}$	74	638	6,2	3,0	305,9
$\text{Mg}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{O}$	71	605	6,0	2,9	302,4
$\text{Mg}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{O}$	67	569	5,5	2,7	302,6
$\text{Mg}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{O}$	64	535	5,3	2,5	295,8

Як видно з табл. 3.4, значення плазмової частоти ν_p зменшується при збільшенні легування, що відповідає дійсності, оскільки до напівпровідника ZnO додається діелектрик MgO. Це також підтверджує правильність роботи апроксимаційної програми. Внаслідок додавання діелектрика погіршується провідність σ кераміки $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$. З якої причини зменшується також затухання плазмонів $\gamma_{p\perp}$ сказати складно, тому що на це може впливати багато чинників. Також у Mathcad 15 для всіх значень x побудовано графіки ІЧ-спектрів відбивання (рис. 3.2–3.11). Значення вздовж осі абсцис подано у обернених сантиметрах, а вздовж осі ординат — у відсотках.

**Рис. 3.2.–3.3.** ІЧ-спектри відбивання для ZnO та $\text{Mg}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}\text{O}$

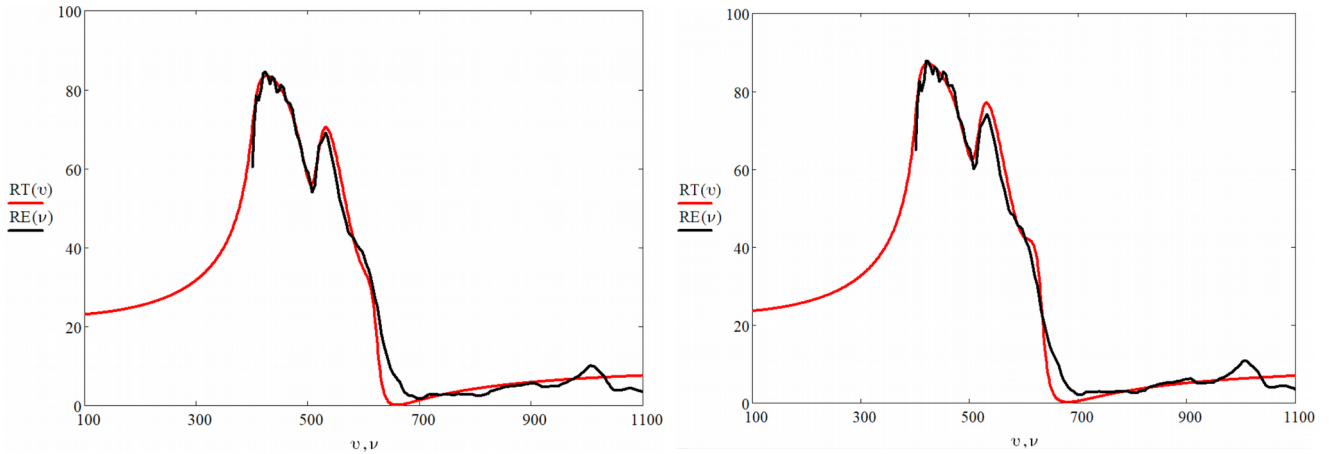


Рис. 3.4.–3.5. ІЧ-спектри відбивання для $Mg_{0.2}Zn_{0.8}O$ та $Mg_{0.3}Zn_{0.7}O$

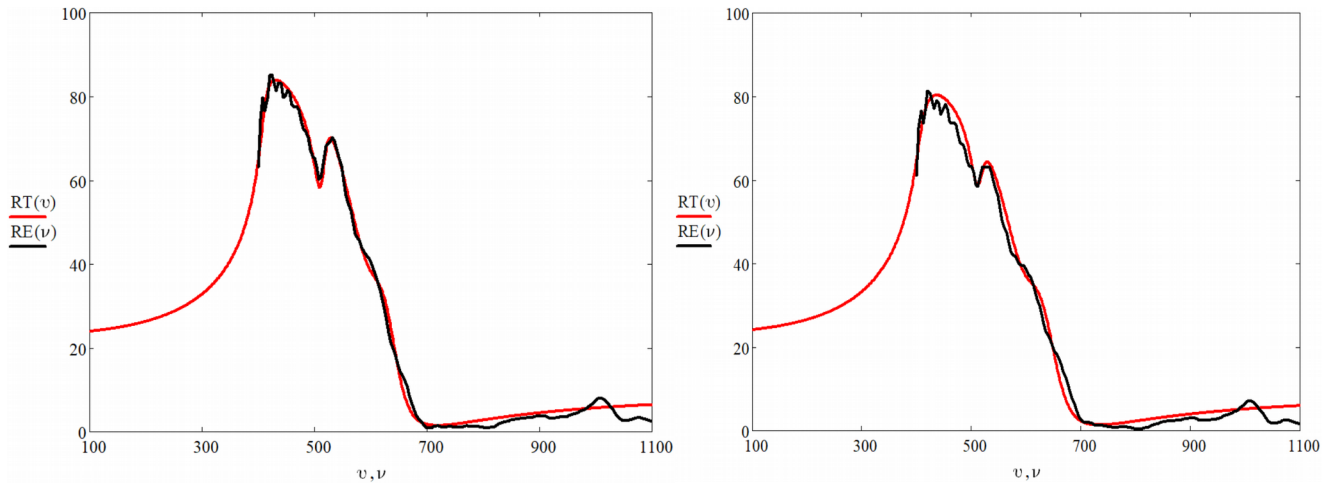


Рис. 3.6.–3.7. ІЧ-спектри відбивання для $Mg_{0.4}Zn_{0.6}O$ та $Mg_{0.5}Zn_{0.5}O$

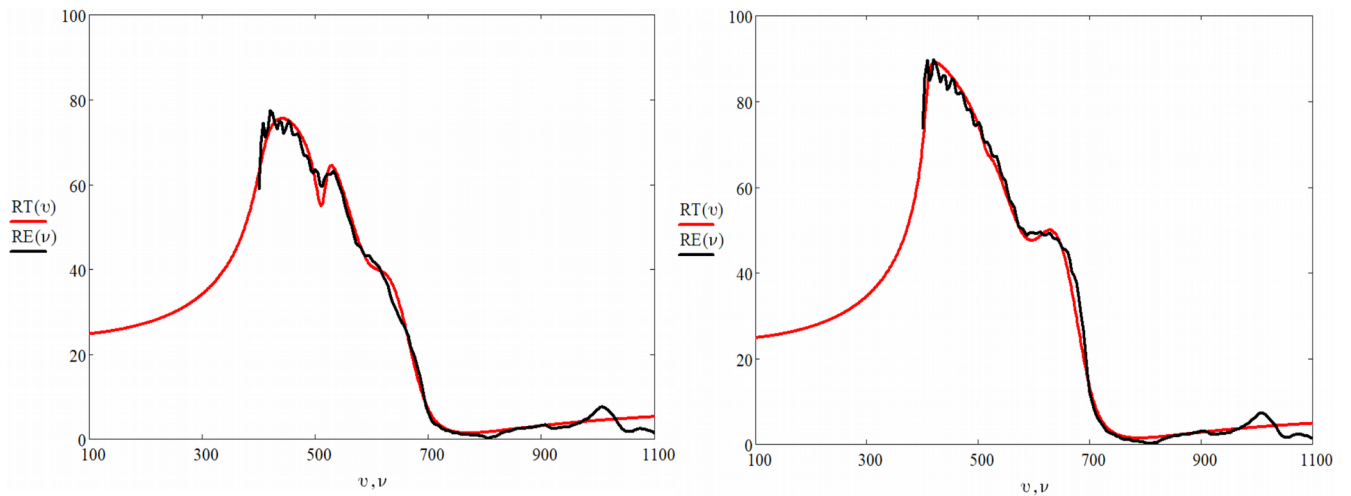


Рис. 3.8.–3.9. ІЧ-спектри відбивання для $Mg_{0.6}Zn_{0.4}O$ та $Mg_{0.7}Zn_{0.3}O$

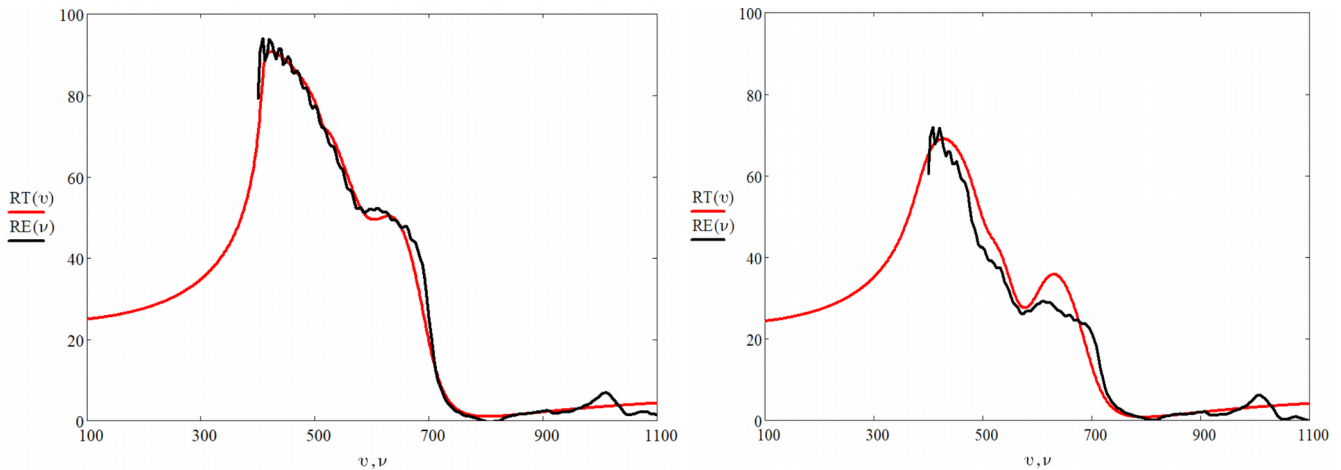


Рис. 3.10.–3.11. ІЧ-спектри відбивання для $Mg_{0,8}Zn_{0,2}O$ та $Mg_{0,9}Zn_{0,1}O$

Як видно з графіків, найбільший збіг теорії та експерименту припадає на середину діапазону значень x , оскільки поведінка плазмон-фононних підсистем у цьому діапазоні найбільш передбачувана. Також слід зазначити, що вплив анізотропії θ на експериментальний графік мінімальний або повністю відсутній, тобто фактично розглядався оптично-ізотропний випадок з домінуванням кубічної фази.

3.3. Дослідження оптичних властивостей кераміки $Mg_xZn_{1-x}O$

Знайшовши найкращі значення плазмонних коефіцієнтів, а також зробивши висновок про фактичну ізотропію ІЧ-спектра відбивання, можна продовжити досліджувати вже оптичні властивості кераміки $Mg_xZn_{1-x}O$.

За наслідком із рівнянь Максвелла оптичні характеристики (показник заломлення n та коефіцієнт поглинання k) для немагнітних середовищ повністю визначаються діелектричною функцією і пов'язані з нею за формулою [34]:

$$\varepsilon(\nu) = \varepsilon'(\nu) + i\varepsilon''(\nu) = [n(\nu) + ik(\nu)]^2. \quad (3.6)$$

З цієї формули видно, що показник заломлення відповідає за дійсну частину діелектричної проникності $\varepsilon'(\nu)$, а коефіцієнт поглинання — за комплексну частину $\varepsilon''(\nu)$, що є логічним, оскільки, як вказувалось раніше, саме наявність затухання є причиною появи комплексної складової в $\varepsilon(\nu)$.

Таким чином, для побудови графіків функцій $n(\nu)$ і $k(\nu)$ необхідно розділення дійсної та уявної частин комплексної функції $\varepsilon(\nu)$. Таке розділення можна проробити в ручному режимі, але для $\varepsilon(\nu)$ з рівняння (2.6) і тим більше з рівняння (2.8) такі вирази виходять занадто громіздкими та незручними. Тому доцільно використовувати вбудовані в математичний редактор Mathcad 15 функції, які повертають дійсну $\varepsilon'(\nu)=\text{Re}(\varepsilon(\nu))$ та уявну $\varepsilon''(\nu)=\text{Im}(\varepsilon(\nu))$ частини від комплексної функції $\varepsilon(\nu)$. Тоді, з врахуванням цього, за допомогою простих алгебраїчних перетворень вирази для $n(\nu)$ і $k(\nu)$ з формули (3.6) набудуть вигляду:

$$n(\nu) = \sqrt{\frac{\sqrt{[\text{Re}(\varepsilon(\nu))]^2 + [\text{Im}(\varepsilon(\nu))]^2} + \text{Re}(\varepsilon(\nu))}{2}}, \quad (3.7)$$

$$k(\nu) = \sqrt{\frac{\sqrt{[\text{Re}(\varepsilon(\nu))]^2 + [\text{Im}(\varepsilon(\nu))]^2} - \text{Re}(\varepsilon(\nu))}{2}}. \quad (3.8)$$

Визначення $n(\nu)$ і $k(\nu)$ можливо і за допомогою співвідношень Крамерса—Кроніга, але Mathcad 15 не дозволяє будувати графіки від інтегральних виразів. На рис. 3.12 для прикладу показано графіки $n_{\parallel}(\nu)$, $k_{\parallel}(\nu)$, $n_{\perp}(\nu)$ та $k_{\perp}(\nu)$ для кераміки $\text{Mg}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{O}$.

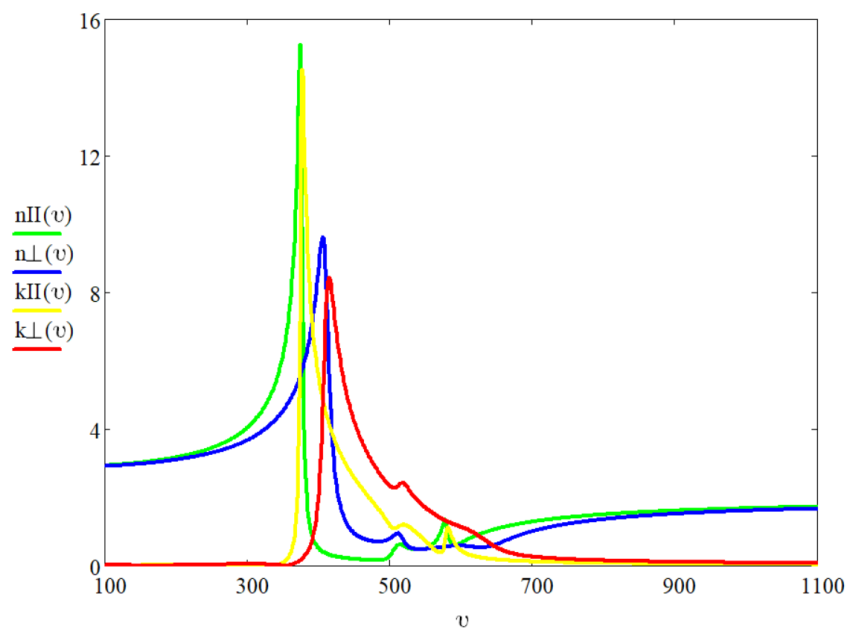


Рис. 3.12. Спектри $n_{\parallel}(\nu)$, $k_{\parallel}(\nu)$, $n_{\perp}(\nu)$ і $k_{\perp}(\nu)$ для кераміки $\text{Mg}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{O}$

Оскільки розглядається оптично-ізотропний випадок, надалі всі графіки для спектрів $n(\nu)$ і $k(\nu)$ будуть тільки для орієнтації $E \perp C$ (рис. 3.13–3.21).

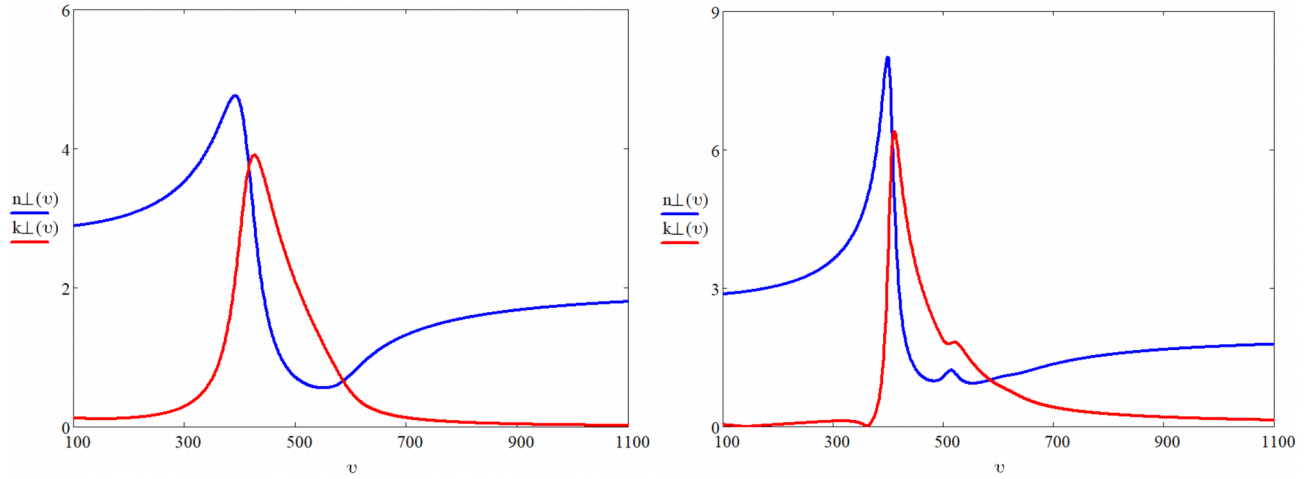


Рис. 3.13.–3.14. Спектри $n_{\perp}(\nu)$ і $k_{\perp}(\nu)$ для ZnO та $Mg_{0,1}Zn_{0,9}O$

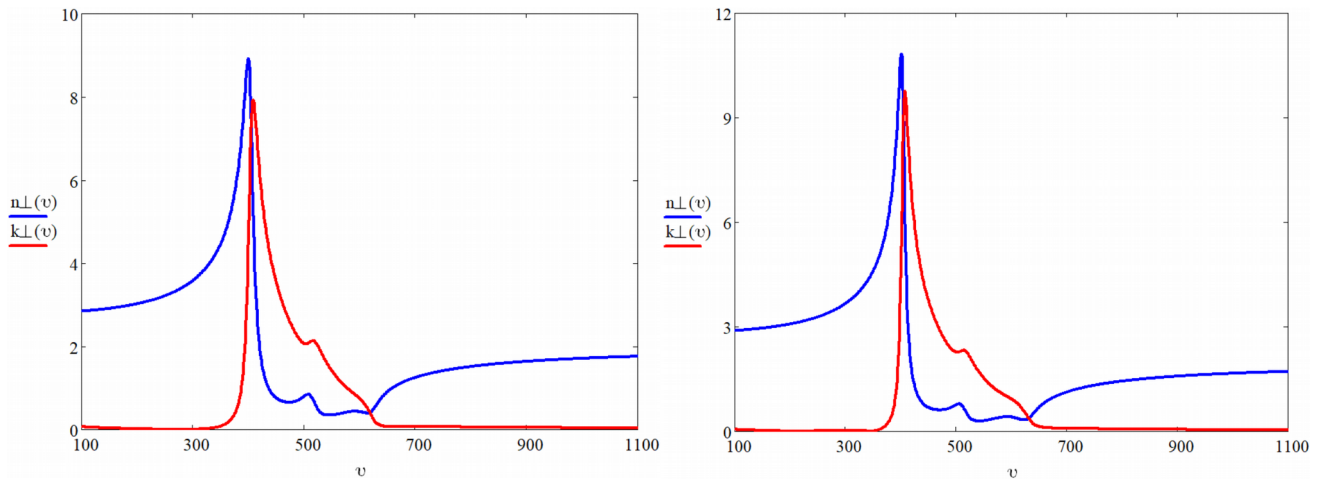


Рис. 3.15.–3.16. Спектри $n_{\perp}(\nu)$ і $k_{\perp}(\nu)$ для $Mg_{0,2}Zn_{0,8}O$ та $Mg_{0,3}Zn_{0,7}O$

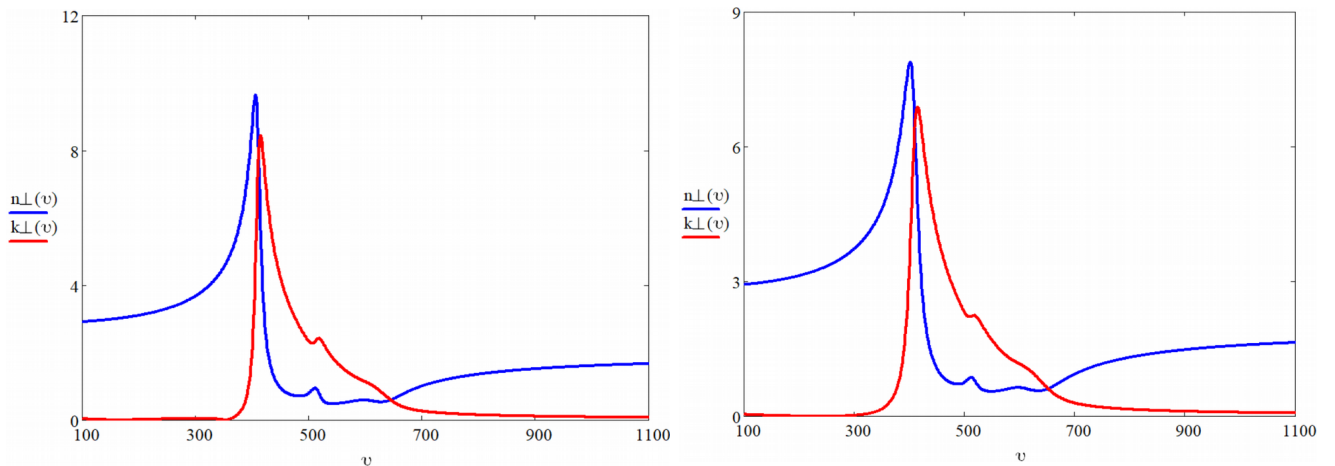


Рис. 3.17.–3.18. Спектри $n_{\perp}(\nu)$ і $k_{\perp}(\nu)$ для $Mg_{0,4}Zn_{0,6}O$ та $Mg_{0,5}Zn_{0,5}O$

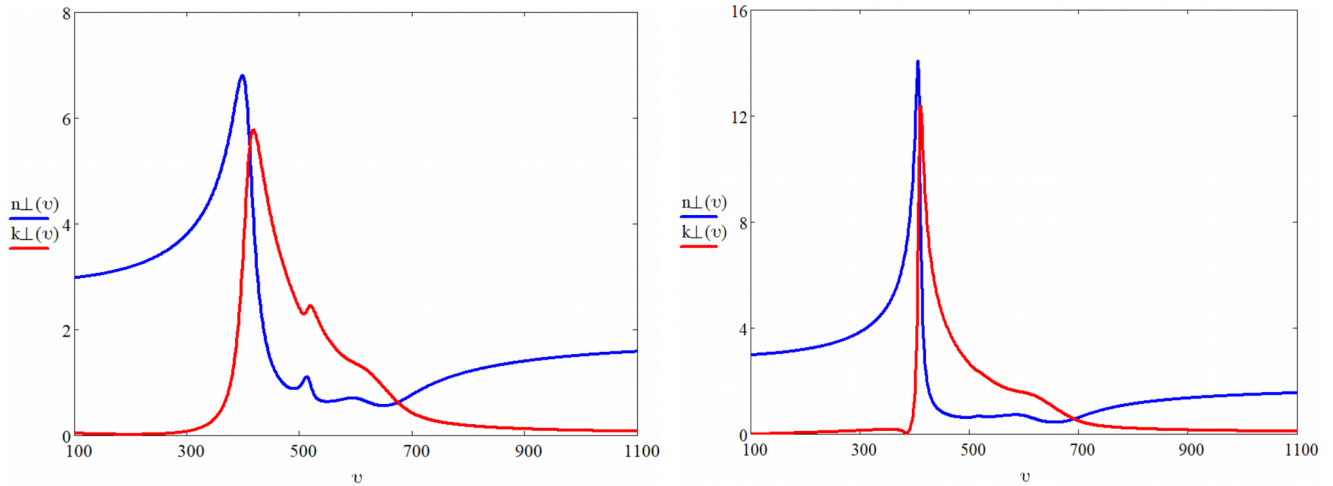


Рис. 3.19.–3.20. Спектри $n_{\perp}(v)$ і $k_{\perp}(v)$ для $Mg_{0,6}Zn_{0,4}O$ та $Mg_{0,7}Zn_{0,3}O$

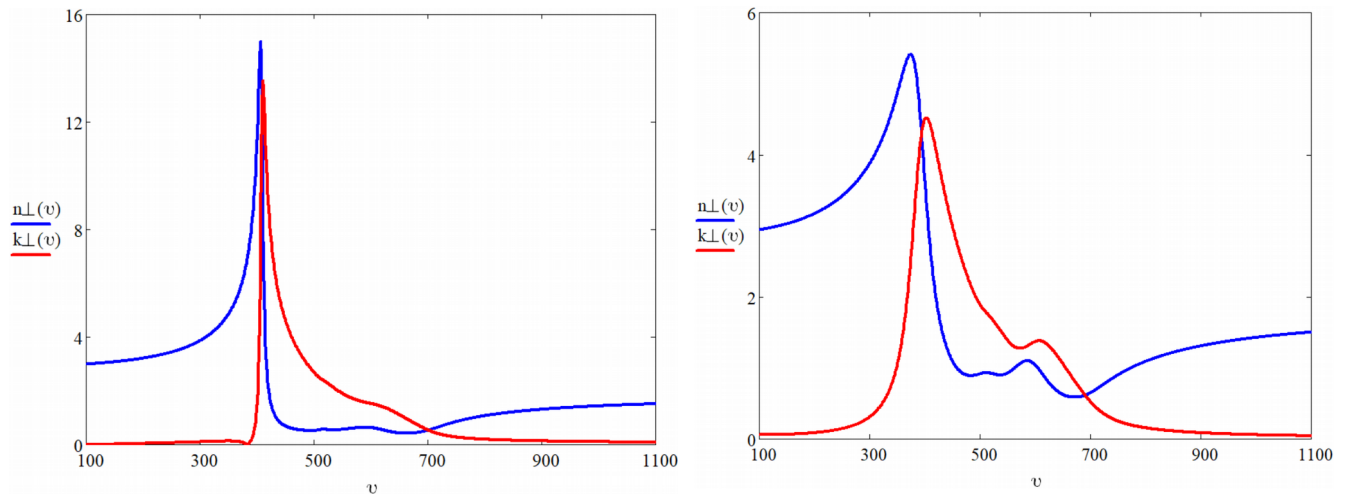


Рис. 3.21.–3.22. Спектри $n_{\perp}(v)$ і $k_{\perp}(v)$ для $Mg_{0,8}Zn_{0,2}O$ та $Mg_{0,9}Zn_{0,1}O$

Для всіх графіків у діапазоні близько 400 см^{-1} присутні максимуми функцій $n(v)$ і $k(v)$. Найбільші значення піків спектрів заломлення та поглинання спостерігаються для кераміки $Mg_{0,8}Zn_{0,2}O$ (15,1 та 13,7 відповідно). Найімовірніше, найбільші значення мають бути у кераміки $Mg_{0,9}Zn_{0,1}O$, проте через сильне розходження теорії та експерименту для цього зразка (що видно також за графіками на рис. 3.11), графіки на рис. 3.22 сильно відхиляються від загальної тенденції збільшення максимальних значень $n(v)$ і $k(v)$, виходять за рамки похибки, а тому є непридатними. Цей тренд порушується і в діапазоні фазового переходу, де ІЧ-спектри до цього показували найкращу кореляцію з результатами експерименту. При цьому на ІЧ-графіках між $Mg_{0,6}Zn_{0,4}O$ та $Mg_{0,7}Zn_{0,3}O$ також видно досить різку

зміну зовнішнього вигляду спектрів (злиття піків у діапазоні $450\text{...}550\text{ см}^{-1}$ та утворення «сходинок» у діапазоні $600\text{...}700\text{ см}^{-1}$). З усього вищезазначеного можна зробити такі висновки:

- Для більшої впевненості при розрізненні коректних та некоректних спектрів необхідно зменшити крок зміни концентрації Δx_{Mg} , особливо в діапазоні фазового переходу;
- Недостатньо проводити коригування коефіцієнтів візуальним методом лише за ІЧ-спектрами. Для найкращого результату бажано орієнтуватися ще на спектри заломлення та поглинання;
- Візуальний метод потрібно максимально доповнити визначенням значень коефіцієнтів за апроксимаційною програмою. Тобто в алгоритм слід додати ще 24 (або 12 для ізотропного випадку) фононних змінних. Також до алгоритму можна додати ще анізотропний кут θ .

Поява резонансу в спектрі заломлення свідчить про наявність нормальної та аномальної дисперсій в ІЧ-діапазоні для кераміки $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$. Аномальна дисперсія спостерігається в діапазоні «залишкових променів». У діапазоні нормальної дисперсії (по краях графіків) практично немає поглинання.

Примітка. Прикладом ще одного можливого використання апроксимаційної програми може бути обчислення для показника заломлення найкращих значень коефіцієнтів Коші або Зельмеєра (в діапазоні нормальної дисперсії, подалі від резонансів та поглинань).

Як видно з рис. 3.23, відсутність поглинання ($k(\nu)=0$) також найбільше всього впливає на діапазон «залишкових променів», що ще раз підтверджує максимальну чутливість ІЧ-спектроскопії саме до інтервалу $\nu_{\text{TO}}\text{...}\nu_{\text{LO}}$. При цьому слід зазначити, що відсутність поглинання не дорівнює відсутності затухання в діелектричній функції, хоча перше і є наслідком другого. Занулення всіх гамма-коефіцієнтів у рівнянні (2.8) призведе до резонансу в тому самому діапазоні «залишкових променів». Таким чином, наявність поглинання в кераміці $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ є фактором, який не можна ігнорувати.

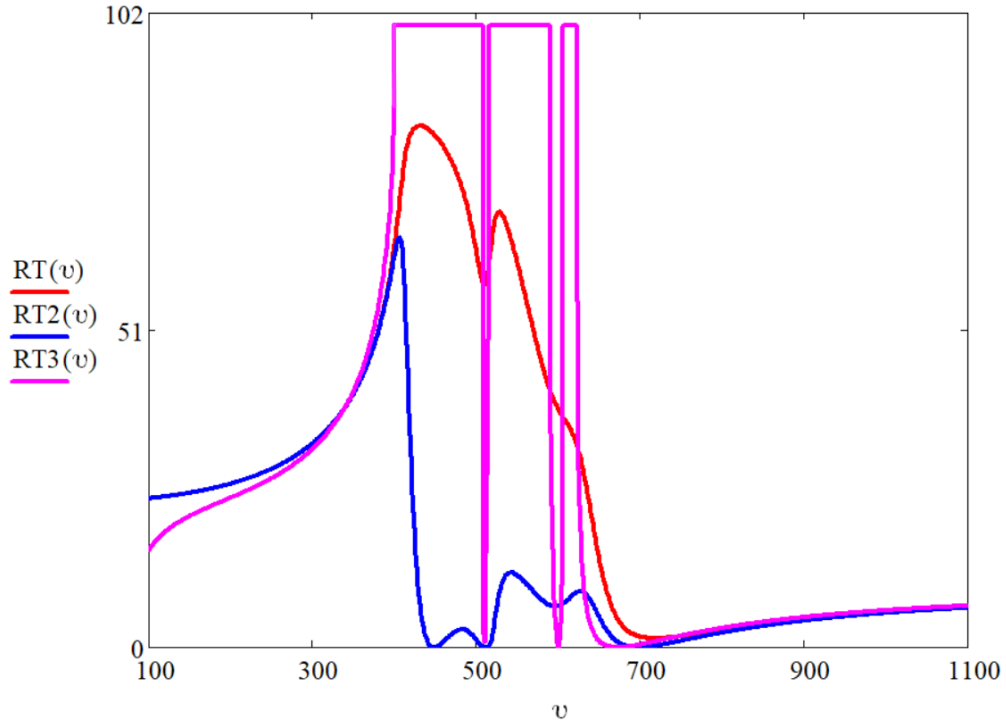


Рис. 3.23. Спектри ІЧ-відбивання з поглинанням $R_T(\nu)$, без поглинання $R_{T2}(\nu)$ та без затухання $R_{T3}(\nu)$ для кераміки $Mg_{0,4}Zn_{0,6}O$

Скріншоти дослідження оптичних властивостей з побудовою графіків у Mathcad 15 подано в додатку Г.

ВИСНОВКИ

1. У муфельній печі LHT 01/17 D методом спікання отримано кераміку $Mg_xZn_{1-x}O$, де концентрація x Mg змінювалася від 0 до 90% з кроком у 10%. На спектрофотометрі IRTracer-100 для цієї кераміки отримано експериментальні спектри ІЧ-відбивання.
2. Показано, що зміною концентрації x Mg можна гнучко корегувати фізичні параметри кераміки $Mg_xZn_{1-x}O$, що має перспективи для застосування в оптоелектроніці.
3. У математичному редакторі Mathcad 15 розроблено апроксимаційну програму, за допомогою якої визначено найкращі значення коефіцієнтів плазмонної підсистеми для зразків кераміки $Mg_xZn_{1-x}O$. Також запропоновано розширення меж прикладного застосування цієї програми.
4. За допомогою комп'ютерного моделювання в Mathcad 15 досліджено оптичні та електрофізичні властивості кераміки $Mg_xZn_{1-x}O$. Досліджувана кераміка $Mg_xZn_{1-x}O$ є фактично оптично-ізотропною з домінуванням кубічної фази. Поглинання та аномальна дисперсія у кераміці $Mg_xZn_{1-x}O$ найбільше впливають на діапазон «залишкових променів».

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Korsunskaya N., Markevich I., Ponomarev S., Polishchuk Yu., Tsybrii Z., Khmil D., Stara T., Melnichuk O., Melnichuk L., Venger Ye., Kladko V., Khomenkova L. Effect of milling of ZnO and MgO powders on structural, optical and electrical properties of sintered ZnO and MgZnO ceramics // *Physica Status Solidi: Applications and Materials Science* 219, №21 (2022). — 6 p.
2. Korsunskaya 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* 67, № 3 (2022). — P. 209–215.
3. Melnichuk O., Melnichuk L., Korsunskaya N., Khomenkova L., Venger Ye. Surface polariton in optical-anisotropic $Mg_xZnO_{1-x}/6H-SiC$ structures // *Functional Materials* 27, N 3 (2020). — P. 559–566.
4. Melnichuk O., Korsunskaya N., Markevich I., Boyko V., Polishchuk Yu., Tsybrii Z., Melnichuk L., Venger Ye., Kladko V., Khomenkova L. Peculiarities of specular infrared reflection spectra of ZnO-based ceramics // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics* 24 (2021). — P. 390–398.
5. Korsunskaya N., Markevich I., Stara T., Borkovska L., Lavoryk S., Melnichuk O., Melnichuk L. Correlation between photoluminescent and photoelectrical properties of Mn-doped ZnO // *Ukrainian Journal of Physics* 63, N 7 (2018). — P. 660–664.
6. Venger Ye., Venger I., Korsunskaya N., Melnichuk O., Melnichuk L., Khomenkova L. Optical properties of ternary alloys MgZnO in infrared spectrum // *Semiconductor Physics Quantum Electronics & Optoelectronics* 21 (2018) — P. 417–423.
7. Borkovska L., Khomenkova L., Markevich I., Osipyonok M., Kolomys O., Rarata S., Oberemok O., Gudymenko O., Kryvko A., Strelchuk V. The effect

- of high temperature annealing on the photoluminescence of ZnMgO alloys // *Physica Status Solidi Applications and Materials Science* Volume 215, N 19 (2018). — 7 p.
8. Nosenko V., Korsunska 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 // *Applied Sciences* 2 (5), 2020. — 5 p.
 9. Химия элементов : в 2 томах. Т. 2 / Н. Гринвуд, А. Эрншо ; пер. с англ. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. — М.: Изд-во «Лучший зарубежный учебник», 2008. — 670 с.
 10. Химическая энциклопедия : в 5 т. / Гл. ред. И. Л. Кнунянц. Т. 2: Даф-Мед. — М.: Изд-во «Советская энциклопедия», 1990. — 671 с.
 11. Bundesmann C., Rahm A., Lorenz M., Grundmann M. and Schubert M. Infrared optical properties of $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ thin films (0 x 1): long-wavelength optical phonons and dielectric constants // *J. Appl. Phys.* 99 (2006). — 11 p.
 12. Amrani B., Rashid A. and Haj Hassan F. El. Structural, electronic and thermodynamic properties of wide band gap $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ alloy // *Computational Materials Science* 40 (2007). — P. 66–72.
 13. Morrison L., Huso J., Che H., Thapa D., Huso M., Grant Norton M., Bergman L. The formation of MgZnO luminescent ceramics // *J. Mater Sci.: Mater Electron* 23 (2012). — P. 437–444.
 14. Baranov A. N., Solozhenko V. L., Chateau C., Bocquillon G., Petitet J. P. Cubic $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ wide band gap solid solutions synthesized at high pressures // *J. Phys.: Condens. Matter* 17 (2005). — P. 3377–3384.
 15. Lambrecht W. R. L., Limpijumnong S. and Segall B. Theoretical studies of ZnO and related $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ alloy band structures // *J. Nitride Semicond. Res.* 4S1, G6.8 (1999). — 6 p.

16. Zan Y. H. and Ban S. L. Electronic mobility limited by optical phonons in symmetric $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}/\text{ZnO}$ quantum wells with mixed phases // *Superlattices and Microstructures* 150 (2021). — 14 p.
17. Algarni, H., Gueddim, A., Bouarissa, N., Ajmal Khan M. and Ziani, H. Crystal structure and electronic properties of wurtzite $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ // *Results in Physics* (2019). — 20 p.
18. Liu L., Mei Z., T. Aihua, Liang H. and Du X. Self-compensation induced high-resistivity in MgZnO // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 50 (2017). — 7 p.
19. Кухарский, А. А., Субашиев В. К. Определение некоторых параметров сильно легированных полупроводников из спектрального хода коэффициента отражения // *Физика твердого тела.* — 1966. — Т. 8. № 3. — С. 753–757.
20. Hwang J. D. and Chang Y. C. Enhancing the Ultraviolet/Visible Rejection Ratio of $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ Metal-Semiconductor-Metal Photodetectors Using Oxygen-Plasma Treatment // *The Department of Electrophysics, National Chiayi University, Chiayi 600, Taiwan* (2017). — 5 p.
21. Korsunskaya N., Markevich I., Ponomaryov S., Polishchuk Yu., Tsybrii Z., Khmil D., Stara T., Melnichuk O., Melnichuk L., Venger Ye., Kladko V. and Khomenkova L. Comparable investigation of structural, optical and electrical properties of ZnO and $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$ ceramics // *Semiconductor Science and Technology* (2021). — 11 p.
22. Bhardwaj R., Sharma P., Singh R., Gupta M. and Mukherjee S. High Responsivity $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ based Ultraviolet Photodetector Fabricated by Dual Ion Beam Sputtering // *J. Sensors* (2018). — 7 p.
23. Ni P.-N., Shan C.-X., Li B.-H. and Shen D.-Z. High Mg-content wurtzite MgZnO alloys and their application in deep-ultraviolet light-emitters pumped by accelerated electrons // *J. Appl. Phys. Lett.* 104 (2014). — 5 p.

24. Markevich I., Stara T., Kolomys O., Romanyuk A. S. and Strelchuk V. Influence of annealing in Zn vapor on the luminescence of MgZnO ceramics // *J. Phys. Status Solidi C* (2014). — 3 p.
25. Zhu J., Wang J., and Fen Wang Y. Z. Major effects on microstructure and electrical properties of ZnO-based linear resistance ceramics with MgO changes // *J. Mater Sci: Mater Electron* 25 (2014). — P. 2273–2278.
26. Мельничук О. В., Корсунська Н. О., Мельничук Л. Ю., Хоменкова Л. Ю. і Венгер Є. Ф. З'ясування умов збудження поверхневих поляритонів у кераміці $Mg_{0,2}Zn_{0,8}O$ методом порушеного повного внутрішнього відбивання (2022). — 12 p.
27. Руководство по эксплуатации. Лабораторные печи (муфельные печи). Nabertherm GmbH Bahnhofstr. 20, Lilienthal, Germany, 2016. — 74 с.
28. Мельничук О. В., Мельничук Л. Ю., Корсунська Н. О., Хоменкова Л. Ю., Венгер Є. Ф. і Венгер І. В. Фонон-поляритонні збудження в структурах MgZnO/6H-SiC // *Укр. фіз. журн.* 2020. Т. 65, № 2 — С. 160–171.
29. Сивухин Д. В. Общий курс физики. Учеб. пособие: Для вузов. В 5 т. Т. IV. Оптика. — 3-е изд., стереот. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. — 792 с.
30. Основы оптики — М. Борн, Э. Вольф, перевод с англ. С. Н. Бреуса, А. И. Головашкина, А. А. Шубина — М.: Наука, 1973. — 719 с.
31. Колебательные спектры и симметрия кристаллов — А. Пуле, Ж. П. Матье, перевод с фр. Под ред. Г. Н. Жижина — М.: Мир, 1973. — 437 с.
32. Квазичастицы в физике конденсированного состояния — Н. Б. Брандт, В. А. Кульбачинский. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. — 632 с.
33. Melnichuk O., Melnichuk L., Venger Ye., Torchynska T., Korsunska N. and Khomenkova L. Effect of plasmon–phonon interaction on the infrared reflection spectra of $Mg_xZn_{1-x}O/Al_2O_3$ structures // *J. of Mat. Sci.: Materials in Electronics* (2020). — 8 p.

34. Оптические свойства полупроводников. Ю. И. Уханов. — М.: Наука, 1977. — 366 с.
35. Руководство по эксплуатации. Спектрофотометр Инфракрасного диапазона с Фурье преобразованием IRTracer-100, Shimadzu Corporation, Japan, 2013. — 92 с.
36. Руководство пользователя по основным операциям LabSolutions IR, Shimadzu Corporation, Japan, 2020. — 244 с.

ДОДАТОК А

3. АДАПТИВНА ВЕРСТКА САЙТУ [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <https://progressive.ua/uk/responsive-web-design/>.

4. Adaptive Design [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <https://www.interaction-design.org/literature/topics/adaptive-design>.

5. АДАПТИВНЫЙ ДИЗАЙН: ИСТОРИЯ, ПРИНЦИПЫ, ИССЛЕДОВАНИЯ [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <https://medmarketing.ua/blog/adaptivnyy-dizayn-istoriya-printsipy-issledovaniya/>.

6. Adaptive Design vs. Responsive Design [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу: <https://xd.adobe.com/ideas/process/ui-design/adaptive-design-vs-responsive-design/>

УДК 53:[666.3:546.46

АНАЛІЗ ЗМІНИ ПАРАМЕТРІВ КЕРАМІКИ $Mg_xZn_{1-x}O$ ЗАЛЕЖНО ВІД КОНЦЕНТРАЦІЇ МАГНІЮ

Денисов Іван, магістрант ННІ природничо-математичних, медико-біологічних наук та інформаційних технологій.

Науковий керівник – канд. фіз.-мат. наук, доц. **Мельничук Л. Ю.**, кафедра інформаційних технологій, фізико-математичних та економічних наук.

Кераміка $Mg_xZn_{1-x}O$, більшість фізичних характеристик якої залежать від концентрації х магнію, є перспективним матеріалом для оптоелектронної техніки. У зв'язку з цим актуальним стає представлення залежностей параметрів $Mg_xZn_{1-x}O$ від концентрації х магнію у зручному формульному та графічному вигляді. У статті проведено апроксимації даних деяких фізичних характеристик $Mg_xZn_{1-x}O$, взятих з літературних джерел, методом найменших квадратів до поліномів другого порядку за допомогою програми Excel з побудовою відповідних графіків.

Ключові слова: кераміка $Mg_xZn_{1-x}O$, оксид цинку, оксид магнію, апроксимація, метод найменших квадратів, програма Excel.

Потрійне напівпровідникове з'єднання $Mg_xZn_{1-x}O$, в тому числі у вигляді кераміки, має дієві перспективи застосування у багатьох галузях оптоелектронної техніки. Широка заборонена зона, велика енергія зв'язку екситона, висока радіаційна стійкість, хімічна податливість, нетоксичність, екологічність, дешевизна виробництва, а найголовніше – можливість прогнозовано і точно регулювати велику кількість фізичних параметрів зміною концентрації Mg або MgO, робить з'єднання $Mg_xZn_{1-x}O$ унікальним матеріалом для застосування у сфері напівпровідникових технологій.

Перспективи застосування $Mg_xZn_{1-x}O$ відносяться до ультрафіолетового діапазону спектра (фотодіоди, світлодіоди, випромінювачі глибокого ультрафіолету, фотодетектори, люмінофори білого світла), оптимізації роботи напівпрозорих провідних електродів і тонких сонячних елементів, лінійних резисторів і транзисторів на квантових ямах, газових сенсорів, варисторів, каталізаторів, а також до вихідних матеріалів для функціонального легування. Тому прилади на основі $Mg_xZn_{1-x}O$ можуть скласти конкуренцію оптоелектронним пристроям на основі нітридів III (13) групи [1-3].

$Mg_xZn_{1-x}O$ – потрійна оксидна сполука, яка утворюється при легуванні ZnO магнієм, де х – концентрація Mg. Отже, $Mg_xZn_{1-x}O$ поєднує в собі фізико-хімічні властивості оксидів ZnO та MgO.

Оксиди ZnO та MgO є широкозонними та прямозонними напівпровідниками з шириною забороненої зони 3,37 еВ та 7,80 еВ відповідно (для чистих зразків). Оксид цинку має гексагональну структуру кристалічної ґратки типу вюрциту, а оксид магнію – кубічну структуру, як

ДОДАТОК А (ПРОДОВЖЕННЯ)

галіт (кам'яна сіль). Ці та інші основні фізичні характеристики ZnO та MgO для порівняння наведено у табл. 1.

Таблиця 1.

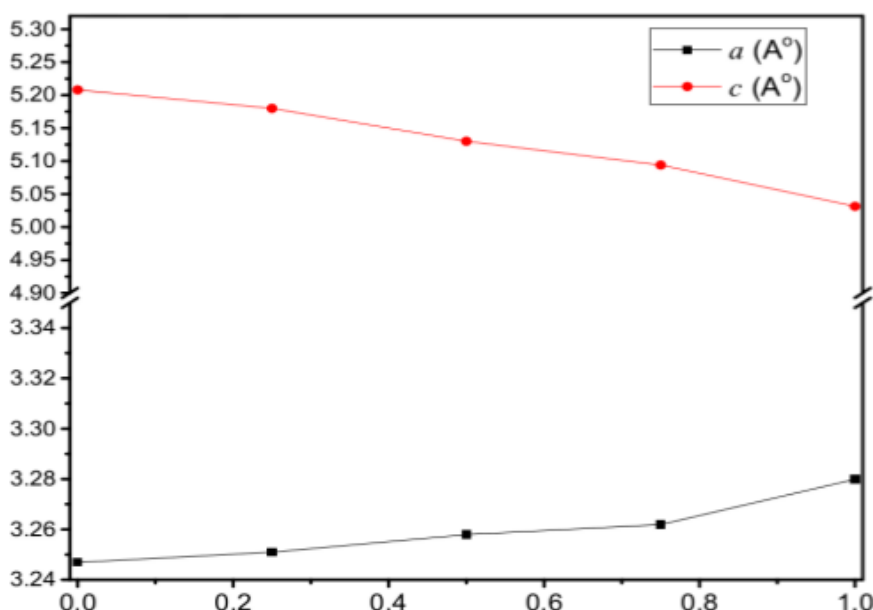
Основні фізичні характеристики ZnO та MgO [1-5]

Параметри	ZnO	MgO
Кристалічна структура (сингонія)	Гексагональна	Кубічна
Просторова група симетрії	$P6_3mc$	$Pm\bar{3}m$
Параметри ґратки (a ; c), Å	3,25; 5,21	4,21
Ширина забороненої зони, eV	3,36	7,80
Енергія зв'язку екситонів, меВ	60	140
Ефективна маса електрона, m_0	0,25	0,37
Густина, г/см ³	5,72	3,58
Температура плавлення, °С	1975	2827

Для $Mg_xZn_{1-x}O$ більшість параметрів цієї таблиці нелінійно залежать від значення x . Експериментальні значення для деяких з цих характеристик (параметри ґраток, ширина забороненої зони, ефективна маса електронів тощо) можна знайти у відповідних літературних джерелах [4–6]. Якщо вони подані графічно у вигляді точок, то конкретні значення можна отримати за допомогою накладання прозорої міліметрової сітки на графіки. Далі, використовуючи програму Microsoft Excel, проводиться апроксимація експериментальних значень методом найменших квадратів до поліномів другого порядку, що дає ряд квадратних рівнянь. Тоді, наприклад, приблизна залежність параметрів a і c кристалічної ґратки $Mg_xZn_{1-x}O$ від концентрації Mg x визначається за формулами:

$$a(x) = 3,25 + 0,002x + 0,03x^2, \quad (1)$$

$$c(x) = 5,21 + 0,11x - 0,06x^2. \quad (2)$$

Рис. 1. Графіки залежностей $a(x)$ і $c(x)$ для $Mg_xZn_{1-x}O$

ДОДАТОК А (ПРОДОВЖЕННЯ)

У ZnO дві підґратки зсунуті вздовж осі c відносно одна одної, а в MgO – на половину діагоналі примітивної елементарної комірки. Отже, потрібне з'єднання $Mg_xZn_{1-x}O$ демонструватиме фазовий перехід на деякому відрізку значень x [2].

Таким чином, заміщення Zn на Mg у кераміці $Mg_xZn_{1-x}O$ призводить до зміни параметрів ґратки: до збільшення параметра a і зменшення параметра c . При цьому об'єм елементарної комірки змінюється незначно. Нелінійність параметрів a і c залежно від x означає, що значення обох параметрів ґратки відхиляються від закону Vegarda, який передбачає, що параметри ґратки потрібних напівпровідникових з'єднань змінюються лінійно між параметрами їх кінцевих з'єднань (тобто як ZnO і MgO у даному разі). Це узгоджується з численними експериментальними та теоретичними даними про порушення правила Vegarda у напівпровідникових з'єднаннях [6].

Аналогічно апроксимовано найголовніший параметр для напівпровідників – ширину забороненої зони E_g :

$$E_g(x) = 3,26 + 6,95x - 2,25x^2. \quad (3)$$

Як видно з рис. 2, на відрізку значень $x \in [0,37; 0,62]$ відбувається фазовий перехід для $Mg_xZn_{1-x}O$. На цьому відрізку водночас спостерігається стрибок значень ширини забороненої зони із максимальним відхиленням від лінійності, що є підтвердженням відхилення від закону Vegarda.

Нелінійну залежність від x має також ефективна маса електрона m_e^* (рис. 3):

$$m_e^*(x) = 0,25 - 0,02x + 0,17x^2. \quad (4)$$



Рис. 2. Графік залежності $E_g(x)$ для $Mg_xZn_{1-x}O$

ДОДАТОК А (ПРОДОВЖЕННЯ)

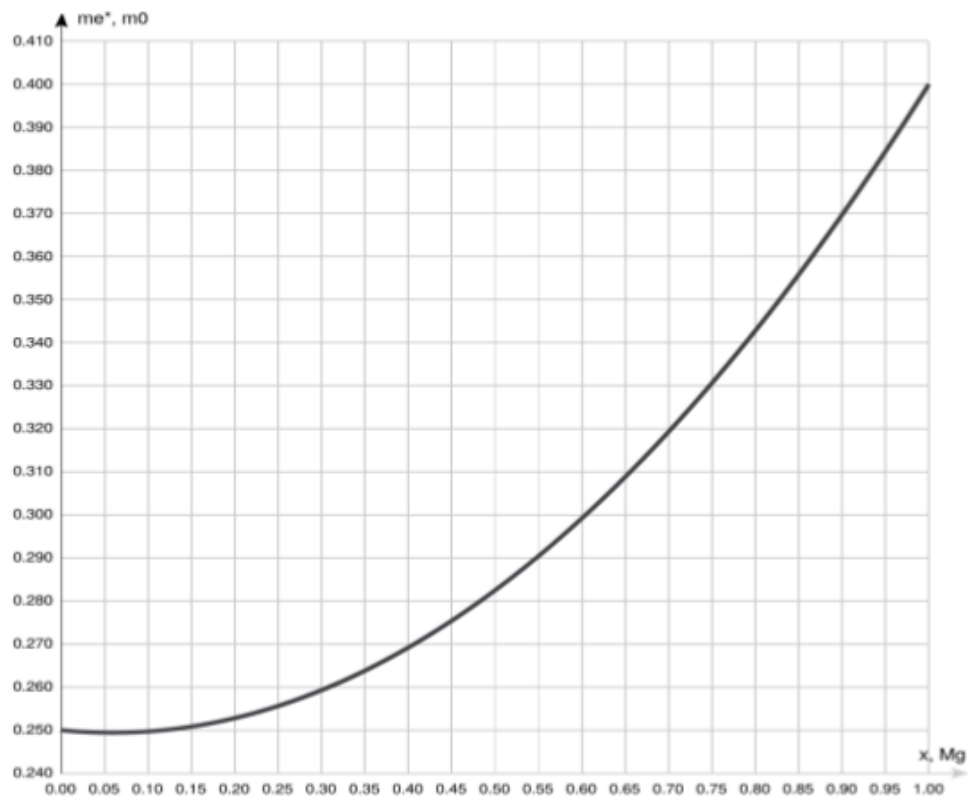


Рис. 3. Графік залежності $m_e^*(x)$ для $Mg_xZn_{1-x}O$

Ефективна маса є важливим параметром аналізу фізичних характеристик хімічного з'єднання $Mg_xZn_{1-x}O$. Це корисний параметр для дослідження структур із квантовими ямами $Mg_xZn_{1-x}O$ [4].

Таким чином, у статті продемонстровано застосування квадратичної апроксимації до нелінійних залежностей $p = f(x)$, де p – деякий фізичний параметр кераміки $Mg_xZn_{1-x}O$; x – концентрація магнію. Це може полегшити роботу під час досліджень інших, складніших характеристик $Mg_xZn_{1-x}O$, зокрема, у разі вивчення спектрів відбивання.

Література

1. Morrison L., Huso J., Che H., Thapa D., Huso M., Grant Norton M., Bergman L. The formation of MgZnO luminescent ceramics // *J Mater Sci: Mater Electron* 23 (2012). – P. 437–444.
2. Bundesmann C., Rahm A., Lorenz M., Grundmann M. and Schubert M. Infrared optical properties of $Mg_xZn_{1-x}O$ thin films (0 < x < 1): long-wavelength optical phonons and dielectric constants // *Journal of applied physics* 99 (2006). – 11 p.
3. Liu L., Mei Z., T. Aihua, Liang H. and Du X. Self-compensation induced high-resistivity in MgZnO // *Journal of Physics D: Applied Physics* 50 (2017). – 7 p.
4. Amrani B., Rashid A., Haj Hassan F. El. Structural, electronic and thermodynamic properties of wide band gap $Mg_xZn_{1-x}O$ alloy // *Computational Materials Science* 40 (2007). – P. 66–72.
5. Zan Y. H., Ban S. L. Electronic mobility limited by optical phonons in symmetric $Mg_xZn_{1-x}O/ZnO$ quantum wells with mixed phases // *Superlattices and Microstructures* 150 (2021). – 14 p.
6. Algarni, H., Gueddim, A., Bouarissa, N., Ajmal Khan, M., Ziani, H., Crystal structure and electronic properties of wurtzite $Mg_xZn_{1-x}O$: ab initio study // *Results in Physics* (2019). – 20 p.

ДОДАТОК Б

Актуальні питання фізико-математичних наук

Денисов І. О.

Визначення електрофізичних характеристик кераміки $Mg_xZn_{1-x}O$ неруйнівним методом зовнішнього ІЧ-відбивання

Ніжинський державний університет імені Миколи Гоголя,

м. Ніжин, Чернігівська обл., Україна,

E-mail: ivandenisov@tutaimail.com

Науковий керівник: Мельничук Людмила. Юрїївна

Наразі особливо актуальним є дослідження фізичних характеристик напівпровідників неруйнівними методами. Такі методи не псуєть досліджувані зразки, не змінюють їхню структуру та властивості, а найголовніше – вони є одними із найточніших фізичних методів. Одним із таких методів є метод зовнішнього ІЧ-відбивання. У роботі показано застосування цього методу до напівпровідникової кераміки $Mg_xZn_{1-x}O$, яка є перспективним матеріалом для оптоелектронної техніки. Для обробки результатів дослідження було написано програму у програмному забезпеченні Mathcad, яка шляхом мінімізації дисперсії обчислює найбільш підходящі значення констант для визначення концентрації n , провідності σ та рухливості носіїв заряду μ в кераміці $Mg_xZn_{1-x}O$.

Метод ІЧ-спектроскопії полягає у побудові залежності спектра ІЧ-відбивання R_T від просторової частоти ν за формулою:

$$R_T = \sqrt{\frac{\frac{\epsilon_1(\nu)\epsilon_2(\nu)}{\epsilon_1(\nu)\sin^2\theta + \epsilon_2(\nu)\cos^2\theta} - 1}{\frac{\epsilon_1(\nu)\epsilon_2(\nu)}{\epsilon_1(\nu)\sin^2\theta + \epsilon_2(\nu)\cos^2\theta} + 1}}, \quad (1)$$

де θ – оптична анізотропія (кут між напрямком розповсюдження променя та оптичною віссю кристала); $\epsilon(\nu)$ – діелектрична проникність, яка для багатоосциляторних моделей описується рівнянням Шуберта (Bundesmann C., Rahm A., Lorenz M., Grundmann M. and Schubert M., 2006):

$$\epsilon_j(\nu) = \epsilon_{\infty j} \prod_{i=1}^k \frac{\nu^2_{LOji} - \nu^2 - i\nu\gamma_{LOji}}{\nu^2_{TOji} - \nu^2 - i\nu\gamma_{TOji}} + \frac{\epsilon_{\infty j} \nu^2_p}{\nu^2 + i\nu\gamma_{pj}}, \quad (2)$$

j – дорівнює « \perp » або « \parallel », що означає паралельність або перпендикулярність до оптичної осі; k – число осциляторів; ϵ_{∞} – високочастотна діелектрична проникність; ν_{LO} , ν_{TO} , γ_{LO} , γ_{TO} – відомі константи; $\gamma_{p\perp}$, $\gamma_{p\parallel}$, ν_p – оптимальні константи, які можна знайти за програмою мінімізації дисперсії (рис. 1).

Визначення електрофізичних характеристик кераміки $Mg_xZn_{1-x}O$ здійснюється за співвідношеннями Кухарського-Субашиєва (Кухарский, Субашиев, 1966):

$$n = \frac{\pi \epsilon_{\infty \perp} 0,4m c^2 \nu_p^2}{e^2}, \quad (3)$$

$$\sigma = \frac{\pi \epsilon_{\infty \perp} c \nu_p^2}{k_1 \gamma_{p\perp}}, \quad (4)$$

$$\mu = \frac{e}{k_2 0,4m c \gamma_{p\perp}}, \quad (5)$$

ДОДАТОК Б (ПРОДОВЖЕННЯ)

Актуальні питання фізико-математичних наук

де $0,4m$ – ефективна маса електрона; e – заряд електрона; c – швидкість світла; k_1, k_2 – коефіцієнти пропорційності між СГС і СІ для провідності та рухливості відповідно. Для кераміки $Mg_{0,2}Zn_{0,8}O$ обчислені параметри мають значення:

$$n = 6,43 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}, \sigma = 2,68 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}, \mu = 260,38 \text{ см}^2 \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}.$$

```
f(γp⊥, γp∥, νp) :=
  while D(γp⊥, γp∥, νp) > D(γp⊥ + 0.001, γp∥ + 0.01, νp + 0.1)
    γp⊥ ← γp⊥ + 0.1
    γp∥ ← γp∥ + 1
    νp ← νp + 10
  while D(γp⊥, γp∥, νp) > D(γp⊥ + 0.01, γp∥ + 0.1, νp + 0.001)
    γp⊥ ← γp⊥ + 1
    γp∥ ← γp∥ + 10
    νp ← νp + 0.1
  while D(γp⊥, γp∥, νp) > D(γp⊥ + 0.1, γp∥ + 0.001, νp + 0.01)
    γp⊥ ← γp⊥ + 10
    γp∥ ← γp∥ + 0.1
    νp ← νp + 1
  (
    γp⊥
    γp∥
    νp
  )
```

Рис. 1. Схема програми мінімізації дисперсії для визначення констант у Mathcad 15

Дисперсія D визначається за формулою:

$$D = \sum [R_T(\nu) - R_E(\nu)]^2, \quad (4)$$

де $R_E(\nu)$ – експериментальні дані, отримані на спектрофотометрі інфрачервоного діапазону з Фур'є-перетворенням IRTGracer-100.

Для перевірки правильності роботи програми та обчислених констант у програмі Mathcad 15 можна побудувати теоретичний (червоний) та експериментальний (чорний) спектри відбивання. Як видно з рис. 2, графіки достатньо точно збігаються.

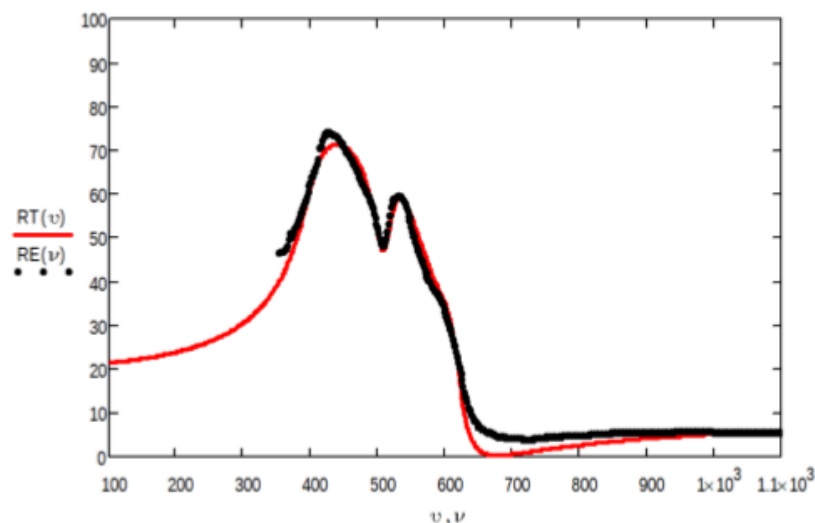


Рис. 2. Порівняння теоретичного та експериментального спектрів відбивання для кераміки $Mg_{0,2}Zn_{0,8}O$

ДОДАТОК В

Скріншот дослідження електрофізичних властивостей кераміки $Mg_{0,4}Zn_{0,6}O$ (для прикладу) у Mathcad 15.

Mathcad - [Mg_{0,4}Zn_{0,6}O]

Файл Правка Вид Вставка Формат Инструменты Символьные операции Окно Справка

Normal Times New Roman 12 **B I U** $x^2 x_2$

$f(0,0,0) = \begin{pmatrix} 756 \\ 6662 \\ 86 \end{pmatrix}$ $\gamma_{p\perp} \approx 756$ $\theta \approx 0 \cdot \frac{\pi}{180}$
 $\gamma_{p\parallel} \approx 6662$
 $\nu_p \approx 86$

Концентрація $n = 8 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$

Провідність $\sigma = 3.7 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$

Рухливість $\mu = 286.8 \frac{\text{см}^2}{\text{В} \cdot \text{с}}$

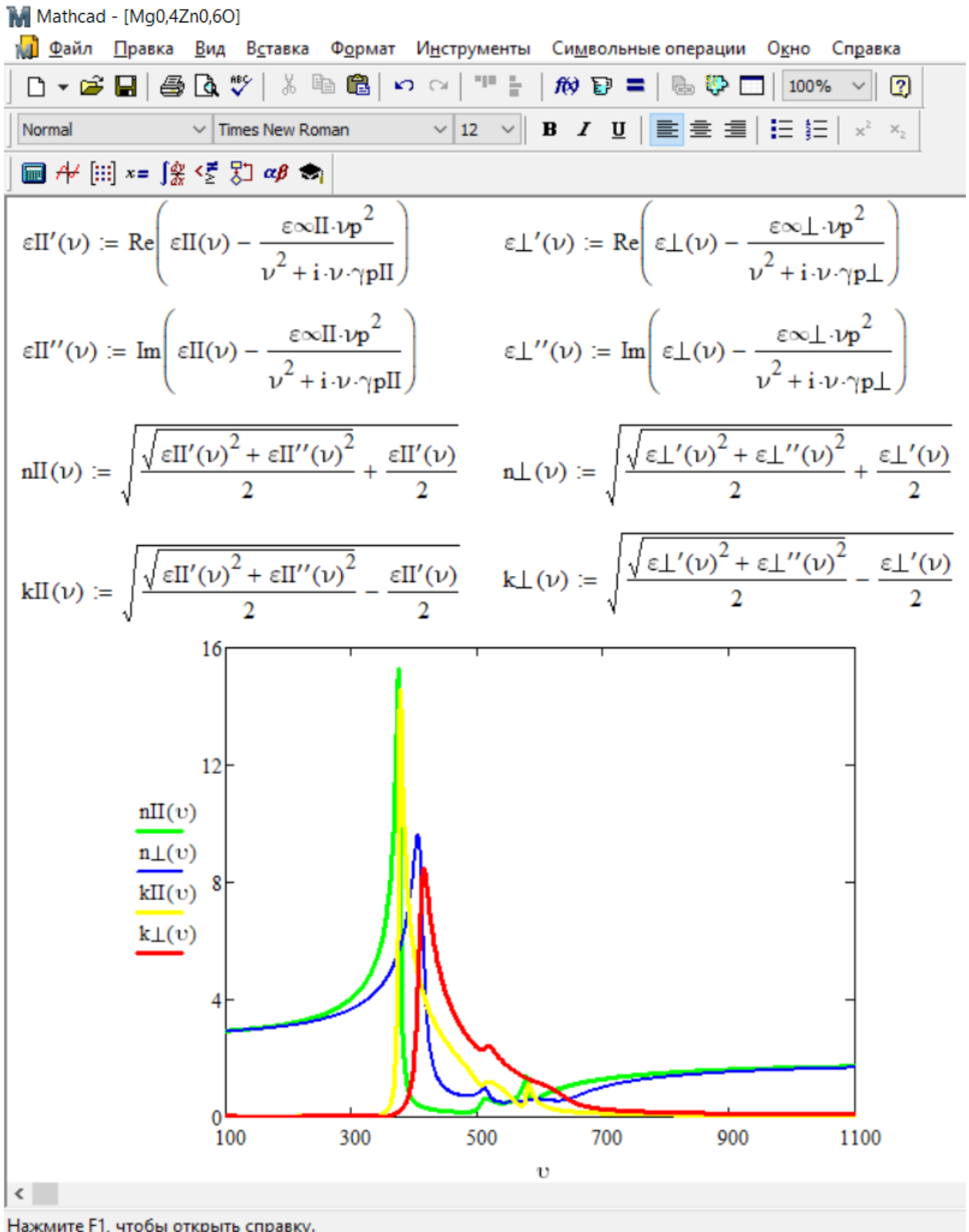
Legend:
RT(ν) (red line)
RE(ν) (black line)

ν, ν

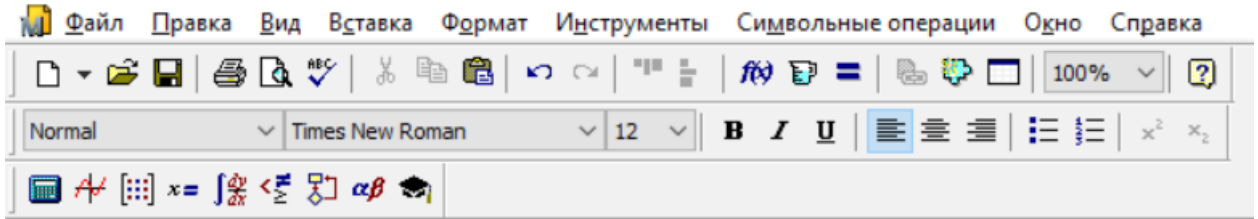
Нажмите F1, чтобы открыть справку.

ДОДАТОК Г

Скріншоти дослідження оптичних властивостей кераміки $Mg_{0,4}Zn_{0,6}O$ (для прикладу) у Mathcad 15.



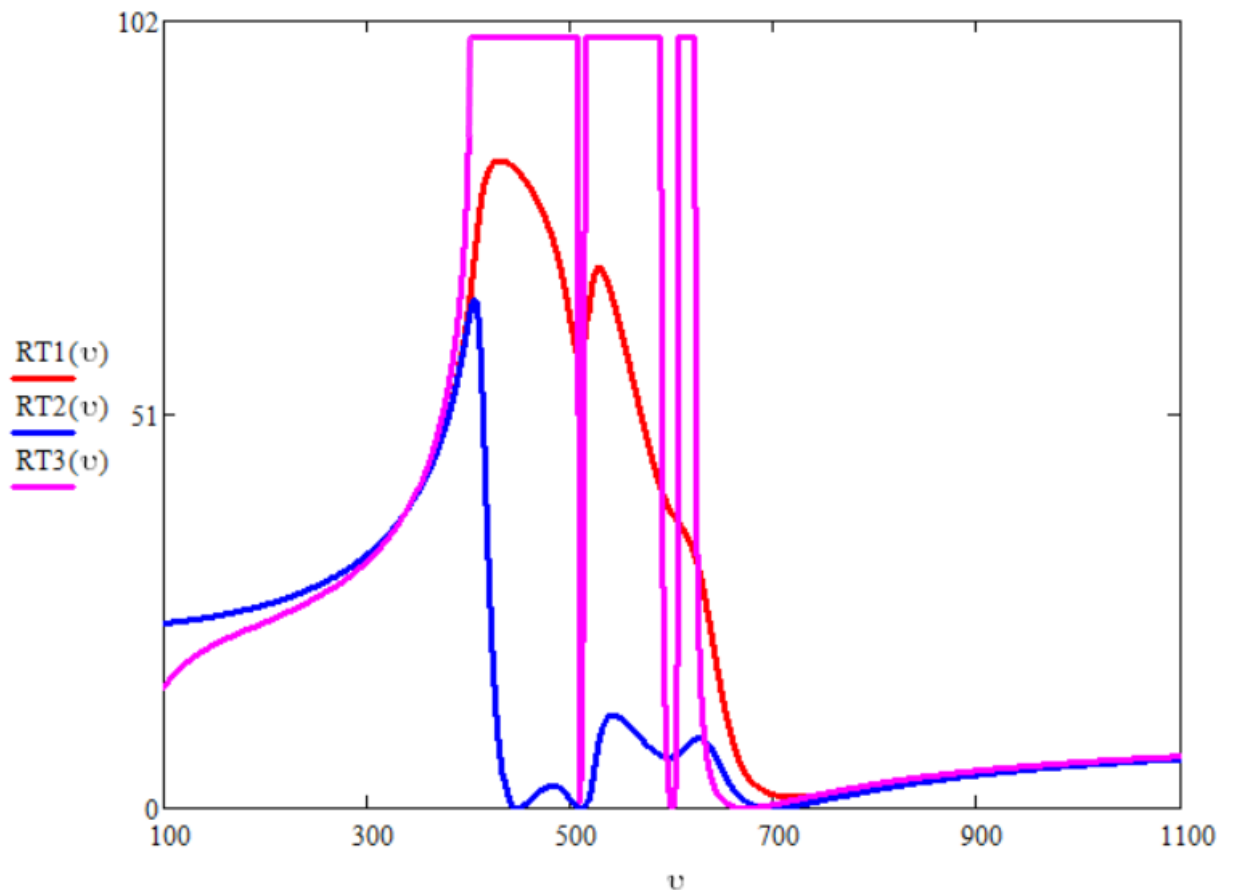
ДОДАТОК Г (ПРОДОВЖЕННЯ)

Mathcad - [Mg_{0,4}Zn_{0,6}O]

$$RT1(\nu) := 100 \cdot \frac{(n_{\perp}(\nu) - 1)^2 + k_{\perp}(\nu)^2}{(n_{\perp}(\nu) + 1)^2 + k_{\perp}(\nu)^2}$$

$$RT2(\nu) := 100 \cdot \frac{(n_{\perp}(\nu) - 1)^2 + 0}{(n_{\perp}(\nu) + 1)^2 + 0}$$

$$RT3(\nu) := 100 \left(\left| \frac{n_{3\perp}(\nu) - 1}{n_{3\perp}(\nu) + 1} \right| \right)^2$$



Нажмите F1, чтобы открыть справку.