

Міністрество освіти і науки України
Ніжинський державний університет імені Миколи Гоголя
Факультет природничо-географічних і точних наук
Кафедра математики, фізики та економіки

Прикладна фізика та наноматеріали
105 Прикладна фізика та наноматеріали

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

на здобуття освітнього ступеня *бакалавр*

Оптичні властивості потрійних з'єднань MgZnO

студентки **Ващенко Ірини Віталіївни**

Науковий керівник:

Мельничук Людмила Юріївна,

канд. фіз.-мат. наук, доцент

Рецензент:

Шевчук Олександр Григорович,

доцент

Допущено до захисту

В.о. зав. кафедри _____ Тарасенко О.В

Ніжин – 2020 рік

ЗМІСТ

ПЛАН.....	2
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ.....	3
ВСТУП.....	4
РОЗДІЛ 1. ЗАГАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ MgZnO.....	7
1.1. Властивості елементів Mg, Zn, O та їх застосування.....	7
1.2. Властивості MgO і ZnO. Застосування оксидів.....	11
1.3. Загальна характеристика MgZnO.....	17
РОЗДІЛ 2. ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОТРІЙНИХ З'ЄДНАНЬ MgZnO.....	20
2.1. Дослідження фізичних властивостей матеріалів.....	20
2.2. Результати оптичних досліджень.....	24
2.3. Спектри відбивання MgZnO.....	26
РОЗДІЛ 3. ЗАСТОСУВАННЯ MgZnO.....	29
3.1. Особливості застосування MgO та ZnO.....	29
3.2. Застосування MgZnO у оптико-електронних пристроях.....	31
ВИСНОВКИ.....	35
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	36
ДОДАТОК А.....	39

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

УФ – ультрафіолет

ІЧ – інфрачервоний

ЕОМ – електронно-обчислювальна машина

LED – light-emitting diode (світловипромінювальний діод)

ОЕП – оптико-електронні прилади

ОЕС – оптико-електронні системи

ТСО – transparent conductive oxide (прозорі провідні оксиди)

OLED – organic light emission display (органічні світловипромінювальні дисплеї)

ІТО – indium thin oxide (індій з домішками олова)

SID – society of information display (товариство з відображення інформації)

ВСТУП

Останнім часом оксид цинку набув великого інтересу через його потенційні багатofункціональні застосування у сонячних батареях, тонких датчиках газу, фотодетекторах, приладах поверхневої акустичної хвилі, світлодіодах. Для того, щоб розширити межі його застосування в широкому діапазоні довжин хвиль, намагаються ввести йони Mg у грані ZnO для регулювання структури енергетичної смуги.

ZnO та MgO є з'єднаннями напівпровідників сімейства A^2B^6 . ZnO має ширину забороненої зони 3,37 eV. MgO розглядається, як широкозонний напівпровідник, близький до діелектрика, оскільки ширина його забороненої зони становить 8,2 eV.

Оксид цинку має радіаційну, хімічну та термічну стійкість, що у перспективі може широко використовуватися під час створення різних пристроїв, зокрема, у прозорій електроніці. Також потрібно враховувати екологічну доцільність використання оксиду цинку, він є біосумісним та нетоксичним [1].

Оксид магнію має високу адсорбційну здатність, є економічним та нетоксичним матеріалом із різноманітним застосуванням і може використовуватися для очищення підземних вод у реальному житті.

Оксид цинку володіє гексагональною кристалічною структурою (вюрцит), а оксид магнію – кубічною. Ці два матеріали мають різні кристалічні структури, але можуть бути об'єднані один із одним, утворюючи з'єднання $Mg_xZn_{1-x}O$. Отримане потрійне з'єднання розширює межі їх застосування. Залежно від концентрацій Mg і Zn потрійні з'єднання $Mg_xZn_{1-x}O$ можуть бути як із гексагональною кристалічною структурою (вюрцит), так і з кубічною.

$MgZnO$ – це новий напівпровідниковий матеріал із широким зазором, що має сильно регульований зазор, який легко регулюється в широкому діапазоні. Таким чином, монокристали $MgZnO$ можуть створювати яскраву ультрафіолетову люмінесценцію в межах 150–400 нм, що робить з'єднання відмінним кандидатом ультрафіолетових оптико-електронних пристроїв, таких як УФ-лазер та УФ-детектор. або альтернативно широких зазорів від 3,3 до 7,8 eV. Для того,

щоб використовувати ці матеріали та забезпечити оптимізацію пристрою, необхідною умовою є точне знання властивостей оптичної та смугової структури навколо основної межі поглинання [2].

Теоретично ймовірність утворення твердих розчинів $Mg_xZn_{1-x}O$ з різним вмістом Mg є високою, оскільки не потребує будь-якої компенсації заряду у разі вбудовування магнію на місце цинку у кристалічній ґратці. У разі збільшення вмісту MgO відбувається збільшення ширини забороненої зони порівняно із шириною забороненої зони ZnO. Саме можливість змінювати оптичні властивості у потрійних сполуках $Mg_xZn_{1-x}O$ розширює межі їхнього застосування, оскільки дозволяє зсунути робочий діапазон лазерів, світлодіодів та фотодетекторів у бік глибшого ультрафіолету. Вперше це було описано у роботах Кавасакі та ін. [3].

Актуальність теми. Оптичний напівпровідниковий елемент MgZnO – це новий матеріал, який знайшов широке використання в оптиці та оптоелектроніці, а також продовжує розширювати своє практичне застосування, як світлопроміньовальний елемент, лазерний елемент та елемент кольорового дисплею.

Об'єктом дослідження у роботі є монокристали MgZnO.

Предмет дослідження – оптичні властивості монокристалів MgZnO.

Метою цієї роботи є дослідження оптичних властивостей потрійних з'єднань монокристалів MgZnO методом спектроскопії інфрачервоного відбивання.

Досягнення мети передбачає розв'язання таких *основних завдань*:

- опрацювати наукову та технічну літературу з тематики дослідження;
- побудувати теоретичні спектри ІЧ-відбивання;
- визначити оптичні параметри MgZnO.

Апробація результатів роботи. Основні положення та результати дослідження доповідалися, зокрема, на вузівській щорічній конференції молодих науковців «Молодь у науці»:

Програма конференції молодих науковців (13 – 22 травня 2020 р., м. Ніжин) / За заг. ред. проф. О.В. Мельничука. – Ніжин: НДУ ім. М. Гоголя, 2020.

– 80 с. – Із змісту: «Ващенко І.В. Оптичні властивості потрійних з'єднань MgZnO. – Секція «Фізика». – С. 76».

Публікації. До друку подано статтю у вузівський збірник:

Ващенко І.В. Спектри відбивання MgZnO // Вісник студентського наукового товариства: Збірник наук. праць студентів, магістрантів і аспірантів / За заг. ред. проф. О.В. Мельничука. – 2020. – № 23. – Ніжин: НДУ ім. М. Гоголя, 2020. – (В друці).

РОЗДІЛ 1. ЗАГАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ MgZnO

1.1. Властивості елементів Mg, Zn, O та їх застосування

Магній – 12-й хімічний елемент, який знаходиться у II групі періодичної системи хімічних елементів Д.І. Менделєєва. Хімічний символ Mg. У 1829 р. металевий магній був уперше отриманий французьким хіміком Антуаном Бюссі. Магній має три стабільні природні ізотопи: ^{24}Mg (78,6 %), ^{25}Mg (10,1 %), ^{26}Mg (11,3 %). Утворює металорганічні сполуки [5, 9].

Магній – легкий, ковкий, сріблясто-білий метал, хімічно активний. При взаємодії з повітрям окиснюється і тьмяніє, а при нагріванні горить яскравим полум'ям [5, 7]. Деякі фізико-хімічні властивості Mg наведено в табл. 1.1

Таблиця 1.1. Фізичні та хімічні властивості Mg [5, 9]

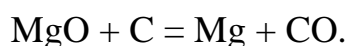
Параметри	Значення
Атомна маса	24,305 г/моль
Заряд ядра	+12
Ступінь окиснення	+2
Температура плавлення	651 °C
Температура кипіння	1107 °C
Густина при 20 °C	1,739 г/см ³
Теплота плавлення	9,20 кДж/моль
Теплота випаровування	131,8 кДж/моль
Структура ґратки	гексагональна
Параметри ґратки	$a = 3,2028 \text{ \AA}$ $c = 6,1998 \text{ \AA}$

Добувають металічний магній двома способами [5, 7, 9]:

1. електролітичним розкладом (карналіт або магній хлорид):



2. відновленням з його оксиду за допомогою вуглецю:



У природі магній, як елемент земної кори, займає 8 місце за поширеністю (2,1 – 1,87 % маси, тобто кларк магнію приблизно становить 19 кг/т). У вільному стані магній у природі не існує. Він зустрічається у вигляді мінералів: магнезиту MgCO_2 , карналіту $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, доломіту $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$, каїніту $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, бішофіту $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, тальку $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ тощо. Також у морській воді великий вміст магнію – 0,12–0,13 %, саме йон Mg^{2+} надає воді гіркоти [5, 7].

Магнієм користуються в основному для виробництва легких сплавів у космічній та авіаційній промисловості, для легування сплавів алюмінію, що застосовуються у галузях автомобіле- і приладобудування. Також магній використовують як відновник для одержання металів (Ti, V, Zr, U, Cr), у виробництві високоміцного чавуну та сталі. Користується широкою популярністю та знаходить своє застосування в медицині, піротехніці, військовій техніці, фотографії [5, 8].

Найбільші виробники металевого магнію є Туреччина і КНДР, сполук магнію – Росія, Китай, КНДР, Туреччина, Австрія і Греція. На 1995 р. у світовому виробництві було вироблено приблизно 5 млн. т сполук магнію [5, 9].

Цинк – 30-й хімічний елемент, який знаходиться у II групі періодичної системи хімічних елементів Д.І. Менделєєва. Хімічний символ Zn, є близьким до хімічних властивостей магнію. Цинк має п'ять стабільних ізотопів: найпоширенішим є ^{64}Zn (48,66 %) та інші: ^{66}Zn (28 %), ^{67}Zn (4 %), ^{68}Zn (19 %), ^{70}Zn (0,6 %). Період напіврозпаду має від $4,3 \cdot 10^{18}$ до $1,3 \cdot 10^{16}$ років. Існують радіактивні ^{65}Zn з періодом напіврозпаду 243,66 днів та ^{72}Zn з періодом напіврозпаду 46,5 годин. Також цинк має 10 ядерних ізотопів, серед яких з найбільшим періодом напіврозпаду 13,76 годин є $^{69\text{m}}\text{Zn}$ [6, 10].

Цинк – проста речовина, блискучий срібристо-білий метал. Стає пластичним (ковким, тягучим, в'язким) при 100 – 150 °C і крихким – вище 200 °C (за цієї ж температури він може бути перетворений у порошок) [8].

Цинк взаємодіє з кислотами, лугами, солями амонію, аміаком, за наявності пари води з хлором та бромом, під час нагрівання з киснем тощо. При силь-

ному нагріванні на повітрі цинк горить яскравим блакитно-зеленим полум'ям [8].

Деякі фізико-хімічні властивості Zn подано в табл. 1.2.

Таблиця 1.2. Фізичні та хімічні властивості Zn [6, 10]

Параметри	Значення
Атомна маса	65,39 г/моль
Заряд ядра	+12
Ступінь окиснення	+2
Температура плавлення	419,44 °С
Температура кипіння	906 °С
Густина при 20 °С	7,133 г/см ³
Теплота плавлення	7,28 кДж/моль
Теплота випаровування	114,8 кДж/моль
Структура ґратки	гексагональна
Параметри ґратки	$a = 2,6648 \text{ \AA}$ $c = 4,9468 \text{ \AA}$

У природі цинк, як елемент земної кори, займає 24 місце за поширеністю. Як самородний метал не зустрічається. Найбільше значення мають мінерали цинку: сфалерит ZnS (67 %) з домішками Cd, Ir, Ga і Ge; вюртцит ZnS (63 %); у зоні окиснення – смітсоніт ZnCO₃ (52 %); каламін Zn[Si₂O₇](OH)₂ (53,7 %) [8].

Цинк у чистому вигляді не піддається корозії. Тому він застосовується як антикорозійний матеріал, ним цинкують вироби із заліза та сталі. Також використовують у гальванічних елементах і в електролізерах, для виготовлення цинкови сплавів, що застосовуються в автомобіле- та вагонобудуванні [6].

Оксиген – 8-й хімічний елемент, який знаходиться у VI групі періодичної системи хімічних елементів Д. І. Менделєєва. Зазвичай, його називають киснем. Хімічний символ O. У сполуках найчастіше виявляє ступінь окиснення -2, але є сполуки з іншими ступеннями окиснення (H₂O₂ – ступінь окиснення Оксигену–

1 та ін.). Оксиген має три стабільні природні ізотопи: ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O , серед яких найпоширенішим є ^{16}O (99,76 %). Утворює дві прості речовини кисень O_2 та озон O_3 . Реагує майже з усіма хімічними елементами, крім гелію, аргону та неону [4, 10].

Оксиген є найпоширенішим хімічним елементом на Землі. Відомо, що близько 1400 мінералів містять у своєму складі оксиген, головними з них являються кварц, польові шпати, слюда, глинисті мінерали, карбонати [10].

Кисень (O_2) – газ, який немає запаху, смаку та кольору. За температури відповідно $-183\text{ }^\circ\text{C}$ кисень конденсується у блакитну рідину, а за $-219\text{ }^\circ\text{C}$ – твердне [4]. Деякі фізико-хімічні властивості O_2 наведені в табл. 1.3.

Таблиця 1.3. Фізичні та хімічні властивості O_2 [4, 10]

Параметри	Значення
Атомна маса	15,9994 г/моль
Заряд ядра	+8
Температура плавлення	54,8 $^\circ\text{C}$
Температура кипіння	90,19 $^\circ\text{C}$
Густина при 20 $^\circ\text{C}$	1,142 г/см ³
Структура ґратки	кубічна
Параметр ґратки	6,830 Å

Добути кисень можна лабораторними та промисловими способами.

Лабораторні способи:

1. термічне розкладання речовин:



2. електроліз води:



Промислові способи:

1. кріогенна ректифікація повітря;

2. електроліз води.

Кисень займає 3 місце за поширеністю у Всесвіті, після водню і гелію. Понад 99,9 % кисню Землі знаходиться у зв'язаному стані. Газ кисню використовують у металургії для плавлення чавуну і сталі, застосовують у техніці для зварювання та різання металів.

Озон (O_3) – нестійка речовина, ще одна алотропна модифікація Оксигену та є сильнішим за кисень окисником. Озон – це дуже отруйний газ з своєрідним, різким металічним запахом [4, 10].

Добувають озон у лабораторії з кисню (чи повітря), використовуючи озонатор під дією електричних розрядів. Утворюється у природі під час грози та під дією УФ сонячного випромінювання у стратосфері.

У природі близько 90 % природного озону міститься в стратосфері (12 – 50 км), що є так званим озоновим шаром. Застосовують озон під час дезинфекції приміщень та одягу, стерилізації повітря і питної води, відбілювання паперу тощо.

1.2. Властивості MgO і ZnO. Застосування оксидів

Оксид магнію – біла кристалічна речовина, хімічне з'єднання з формулою MgO, складається з решітки іонів Mg^{2+} та іонів O^{2-} . На рис. 1.1 зображено кубічну структуру MgO. Кристали оксиду магнію є пожежо- та вибухобезпечні. У природі мінерал периклаз [12].

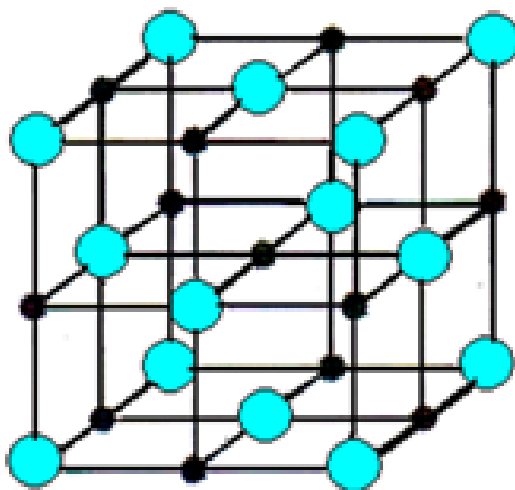
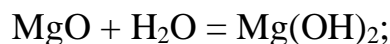


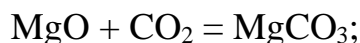
Рис. 1.1. Кубічна структура MgO:

● – кисень, ● – магній

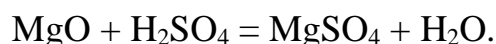
Властивості MgO залежать від температури його отримання. Дрібнокристалічний оксид магнію хімічно активний, повільно реагує з водою [9, 11]:



поглинає вуглекислий газ:



розчиняється в кислотах:



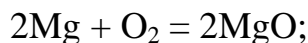
Прожарений оксид магнію втрачає хімічну активність. Наночастинки оксиду магнію можуть бути приготовані за допомогою процесу осадження гідроксиду, який супроводжується термічним розкладанням гідроксиду. MgO можна охарактеризувати рентгенівською порошковою дифракцією та скануючими електронними мікроскопами [15].

Деякі фізико-хімічні властивості MgO наведено в табл. 1.4.

Таблиця 1.4. Фізичні та хімічні властивості MgO [11, 13]

Параметри	Значення
Зовнішній вигляд	Білий порошок
Температура плавлення	2827 °C
Температура кипіння	3600 °C
Густина при 25 °C	3,58 г/см ³
Молярна маса	40,304 г/моль
Розчинність (г/100 г)	вода при 30°C: 0,0086 спирти: не розчинна
Ширина забороненої зони	8,2 eV
Коефіцієнт випромінювання	майже 0,9
Прозорість	від 300 нм до 7 мкм
Коефіцієнт заломлення	1,72 в 1 мкм
Структура ґратки	кубічна
Параметр ґратки	4,216 Å

Утворюється при взаємодії простих речовин:



при термічному розкладанні гідроксиду і солей деяких кисневмісних кислот:



Оксид магнію застосовується в електронній промисловості, як матеріал при очищення поверхонь, нафтопродуктів, при виробництві вогнетривів, цементів, як наповнювач при виробництві гуми та в медицині [12].

MgO цінується як вогнетривкий матеріал, тобто тверда речовина, фізично і хімічно стабільна при високих температурах. Він має дві корисні ознаки:

1. висока теплопровідність;
2. низька електропровідність.

Це головний вогнезахисний компонент будівельних матеріалів, який має декілька привабливих характеристик:

1. вогнестійкість,
2. термітна стійкість,
3. вологостійкість,
4. стійкість до цвілі,
5. міцність.

Також можуть використовуватися разом з деревною стружкою та стружкою для виготовлення таких матеріалів, як звукоізоляція, легка вата, теплоізоляційна та вогнетривка волокниста дошка та металева кераміка [15].

Спресований MgO використовується як оптичний матеріал. Він прозорий від 0,3 до 7 мкм. Показник заломлення становить 1,72 на 1 мкм, а число Аббе – 53,58. Кристалічний чистий MgO доступний у продажу на ринку та має невелике використання в інфрачервоній оптиці. Крім того, застосовується, як захисне покриття на плазмових дисплеях.

MgO вважається найефективнішим з'єднанням для стабілізації металів. У порівнянні з вапном, пиловидними продуктами, відходами виробництва електроенергії та різними фірмовими продуктами, оксид магнію має чудову буферну здатність, економічно ефективний та простий у безпеці поводження [7].

Застосовують у медицині при підвищеній кислотності шлункового соку, тому що він обумовлений надлишком соляної кислоти. Також, приймають у разі випадкового потрапляння кислот у шлунок. E530 зареєстрований як харчова добавка у харчовій промисловості [12].

Оксид цинку – білий порошок, хімічне з'єднання з формулою ZnO. На рис. 1.2 зображено гексагональну структуру (вюрцит) ZnO. У природі зустрічається як мінерал цинкіт, але більшість оксидів цинку виробляється синтетично [10].

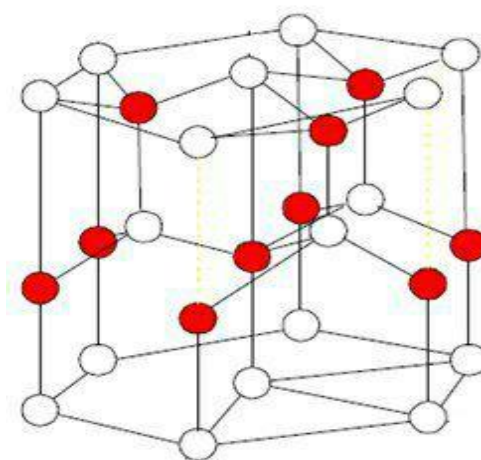
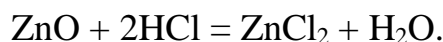


Рис. 1.2. Гексагональна структура ZnO:
● – кисень, ○ – магній.

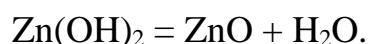
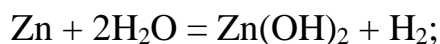
Оксид цинку – це амфотерний оксид. Він майже нерозчинний у воді, але він буде розчинятися у більшості кислот, таких як соляна кислота:



Твердий оксид цинку такж буде розчинятися в лугах, отримуючи розчинні цинкати:



Звичайний білий порошкоподібний оксид цинку можна отримати в лабораторії шляхом електролізу розчину бікарбонату натрію з цинковим анодом. Утворюється гідроксид цинку та водень. Гідроксид цинку при нагріванні розкладається до оксиду цинку:



Деякі фізико-хімічні властивості ZnO наведено в табл. 1.5.

Таблиця 1.5. Фізичні та хімічні властивості ZnO [10, 16, 17]

Параметри	Значення
Зовнішній вигляд	Білий порошок
Температура плавлення	1977 °С
Температура кипіння	1727 °С
Густина при 25 °С	5,67 г/см ³
Молярна маса	81,408 г/моль
Розчинність (г/100 г)	Вода при 30° С: 0,16
Ширина забороненої зони	3,37 еВ
Коефіцієнт заломлення	1,96 на 1 мкм
Структура ґратки	Гексагональна
Параметр ґратки	$a = 3,2495 \text{ \AA}$ $c = 5,2096 \text{ \AA}$

Оксид цинку кристалізується в двох основних формах – гексагональній та кубічній (вюрцит).

Гексагональна структура є найбільш стійкою в умовах навколишнього середовища і тому є найбільш поширеною. Кубічну форму можна стабілізувати шляхом вирощування ZnO на субстратах з кубічною решітковою структурою [10, 16].

ZnO – широкозонний напівпровідник, який має ряд сприятливих властивостей, серед яких:

1. хороша прозорість,
2. висока рухливість електронів,
3. широкий проміжок,
4. сильна люмінесценція за кімнатної температури.

Ці властивості цінні в нових програмах: прозорі електроди на рідкокристалічних дисплеях, енергозберігаючі або теплозахисні вікна та електроніка є як тонкоплівкові транзистори та світлодіоди.

Кристалічний оксид цинку є термохромним, змінюючись від білого до жовтого при нагріванні на повітрі та поверненні до білого при охолодженні. Ця зміна кольору викликана невеликими втратами кисню в навколишнє середовище при високих температурах з утворенням нестехіометричного $Zn_{1+x}O$, де за $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ $x = 0,00007$ [16].

Електричні властивості ZnO відрізняються у великому зазорі прямої смуги $\sim 3,3$ eV за кімнатної температури. Переваги, виявлені з великим зазором, включають високі напруги пробою та впевненість у використанні великого електричного поля, зниження електронного шуму та роботу при високих температурах та потужності. Діапазон ZnO також може бути встановлений на $\sim 3\text{--}4$ eV у разі легування оксидами магнію або кадмію.

Застосування оксиду цинку у вигляді порошку численні. У більшості випадків використовується реакційна здатність оксиду як попередника для інших сполук цинку. Для використання в матеріалознавстві оксид цинку має:

1. високий показник заломлення,
2. високу теплопровідність,
3. зв'язуючі, антибактеріальні та УФ-захисні властивості.

Оксид цинку додають у матеріали та вироби, включаючи пластмаси, кераміку, скло, цемент, гуму, мастила, фарби, мазі, клей, герметики, виготовлення бетону, пігменти, продукти харчування, акумулятори, ферити, вогнезахисні речовини тощо.

ZnO має широкий зазор прямого діапазону (3,37 eV або 375 нм за кімнатної температури). Деякі оптоелектронні програми ZnO перекриваються з GaN, який має такий же діапазон ($\sim 3,4$ eV за кімнатної температури). Порівняно з GaN, ZnO має більшу енергію зв'язку екситону (~ 60 меВ, 2,4 рази теплової енергії кімнатної температури), що призводить до яскравих викидів кімнатної температури. ZnO може поєднуватися з GaN для LED. Властивості ZnO поширюються для електронних застосувань, включаючи його ефективність у високоенергетичного випромінювання. Опромінювальний опір ZnO є придатним кандидатом для космічних застосувань [10, 17].

1.3. Загальні властивості MgZnO

ZnO кристалізується в гексагональній кристалічній структурі вюрциту з тетраедральною координацією між катіонами та аніонами, тоді як MgO надає перевагу кубічній структурі з восьмигранною координацією як для аніонів, так і для катіонів. Подібність іонних радіусів між Mg^{2+} (0,57 Å) та Zn^{2+} (0,60 Å) дозволяє певну заміну в будь-якій структурі.

Сплави, виготовлені з MgO та ZnO, дають напівпровідниковий матеріал MgZnO із широким діапазоном потрійного сплаву. MgZnO є застосовним при виготовленні оптичних електронних пристроїв ультрафіолетового та глибокого УФ діапазонів завдяки широкому діапазону енергії: від 3,37 eV (ZnO) до 7,8 eV (MgO) [18, 19].

MgZnO демонструє гексагональну структуру (вюрцит) або кубічну структуру, якщо вміст Mg нижчий або вищий. З іншого боку, існує велика різниця кристалічної структури між кубічним MgO і вюрцитом ZnO. Тому синтез високоякісного монокристалічного $Mg_xZn_{1-x}O$ далеко не є легким завданням, особливо для вюрциту $Mg_xZn_{1-x}O$ з високим вмістом Mg 36 % [19, 20].

Сплави MgZnO у структурі вюрциту є оптично-анізотропними матеріалами, вираженими коефіцієнтами діелектричної функції, подібними до поляризації електричного поля перпендикулярно та паралельно оптичній осі відповідно.

У роботі [19] показано оптичні спектри поглинання тонких плівок $Mg_xZn_{1-x}O$ та оптичний проміжок смуг у вигляді осаджених тонких плівок відповідно до концентрації Mg.

На рис. 1.3 наведено оптичні спектри поглинання тонких плівок з'єднання $Mg_xZn_{1-x}O$ ($x = 3,5 \%, 6 \%, 9 \%, 12 \%$).

Вимірювання показують, що плівки відрізняються високою прозорістю у видимому діапазоні. Було помічено, що грані поглинання показали синій зсув плівки ZnO, легованої Mg, тобто розширення діапазону смуги пояснюється легуванням Mg. Оптичний зазор смуги, розрахований за спектрами поглинання тонких плівок ZnO, ZnO:Mg. Збільшення енергії розриву оптичної смуги при допінгу Mg може бути пояснено так званім ефектом Мосса–Бурштейна.

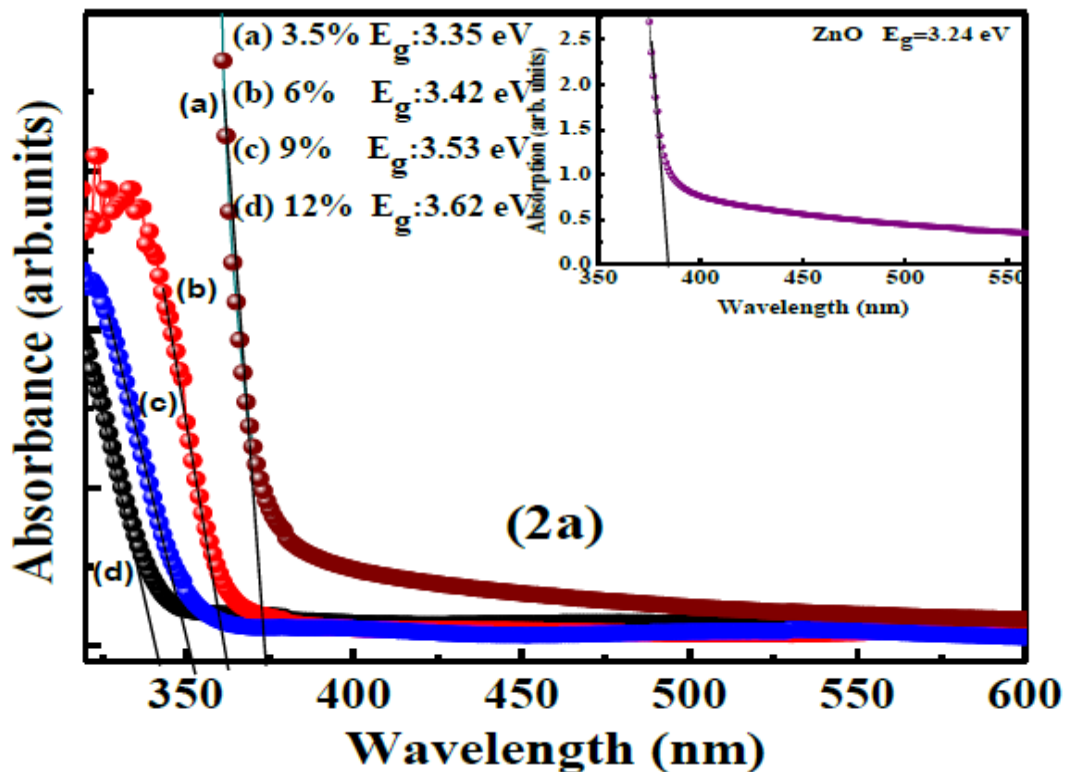


Рис. 1.3. Оптичне поглинання $Mg_xZn_{1-x}O$ ($x = 3,5\%$, 6% , 9% , 12%) тонких плівок, осаджених лазером, показує спектри поглинання чистого ZnO [19]

Заміна Zn^{2+} на Mg^{2+} призводить до збільшення вакансій кисню та концентрації електронів за рахунок електронегативності та різниці іонних радіусів між Zn та Mg . Це збільшення щільності носія призводить до підйому рівня Фермі до зони провідності виродженого напівпровідника і, як наслідок, розширення зазору смуги.

Досліджуючи структурні властивості, всі зразки мали полікристалічну природу, і виявлено два основні піки, що відповідають шестикутній структурі вурциту чистого ZnO . Спостерігалися лише піки, пов'язані з ZnO , і не було виявлено жодного іншого піку, пов'язаного з MgO або Mg , що говорить про те, що плівки не мають фазової сегрегації або утворення вторинної фази. Найсильніший пік $Mg_xZn_{1-x}O$ зміщений у бік більших кутів дифракції порівняно з чистим ZnO . Це відповідає очікуванню закону Брегга, оскільки йони Mg^{2+} з радіусом $0,57 \text{ \AA}$ замінюють йони Zn^{2+} з більшим радіусом, $0,60 \text{ \AA}$, відбувається стиснення одиничної комірки. Розмір зерна зменшується в тонких плівках матеріалу $Mg_xZn_{1-x}O$ порівняно з чистою плівкою ZnO .

Заміна Zn на Mg спричинила значну зміну константи решітки, тобто c параметра у сплавах Mg:ZnO порівняно зі змінами ZnO.

Оптичні властивості тонких плівок $Mg_xZn_{1-x}O$ ($x = 2$ до 8 ат. %), нанесені на скляні підкладки без шару ZnO, аналізували автори [20]. Спектри передачі тонких плівок MgZnO реєстрували в діапазоні довжин хвиль 200–800 нм, як зображено на рис. 1.4. Середня прозорість була виявлена на 80 % у діапазоні довжин хвиль 400–800 нм для всіх тонких плівок, а прозорість зростала зі збільшенням вмісту Mg.

Із різним вмістом Mg (x) збільшення пропускання може бути пов'язано зі збільшенням розміру зерна.

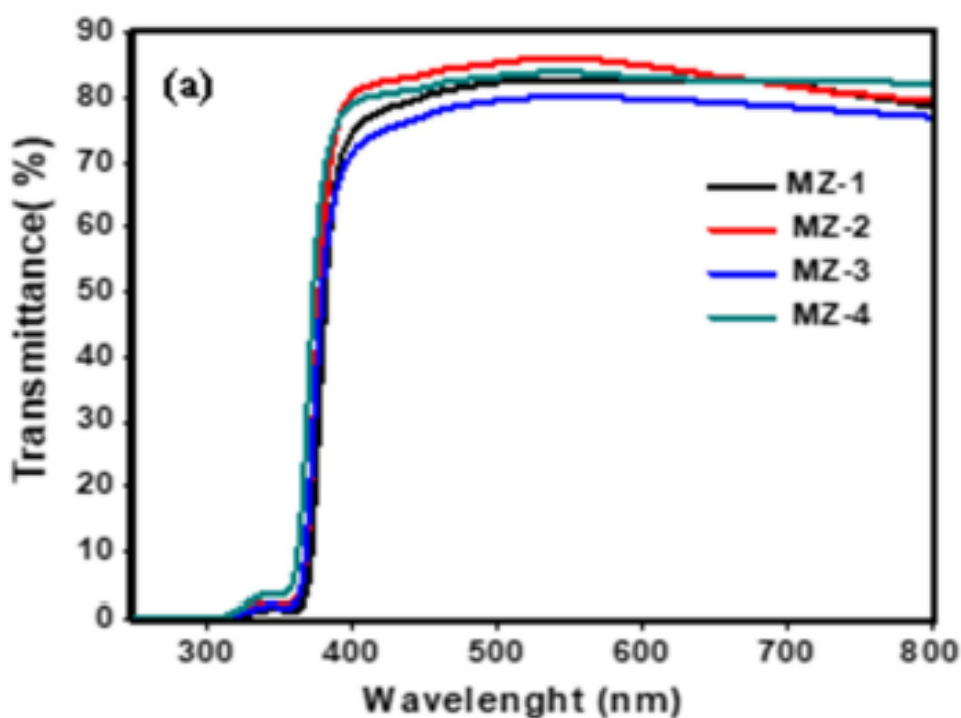


Рис. 1.4. Оптичні параметри тонких плівок $Mg_xZn_{1-x}O$ ($x = 2\%$, 4% , 6% , 8%)

Виконавши роботу над тонкими плівками MgZnO, було виявлено про вплив допінгу на оптичний проміжок, який збільшується зі збільшенням рівня допінгу Mg. З підвищенням рівня допінгу діапазон збільшився з 3,25 eV до 3,29 eV. Збільшення пропускну здатності тонких плівок MgZnO може бути пов'язано з дефектами, що вводяться після заміників Mg^{2+} для Zn^{2+} , і через різницю електронегативності та іонного радіусу між Zn та Mg, або тим, що MgO (7,7 eV) має більш широкий діапазон, ніж ZnO (3,20 eV).

РОЗДІЛ 2. ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОТРІЙНИХ З'ЄДНАНЬ MgZnO

2.1 Дослідження фізичних властивостей матеріалів

Для дослідження фізичних властивостей напівпровідникових та діелектричних сплавів використовують методи зовнішнього інфрачервоного (ІЧ) відбивання та спектроскопії.

ІЧ-випромінювання – це електромагнітне випромінювання, що займає діапазон між червоним краєм видимого спектра (з довжиною хвилі 0,74 мкм) і початком короткохвильового радіодіапазону (1–2 мм), вперше було відкрито англійським ученим В. Гершелем у 1800 році.

Інфрачервоний спектр умовно поділяють на ближній (0,75–1,5 мкм), середній (1,5–20 мкм) і дальній (20–1000 мкм) діапазони. До ІЧ-діапазону відносяться молекулярні спектри випромінювання багатьох речовин та основна частина теплового випромінювання [21].

ІЧ-спектри з'являються під час поглинання ІЧ-променів із частотами, які збігаються з певними власними частотами коливання та обертальними молекул або з частотами коливань кристалічної решітки. Аналіз ІЧ-спектрів досліджуваної речовини зводиться до пошуку характерних смуг поглинання та до їх порівняння з відповідними структурними елементами з урахуванням значень частот максимумів поглинання, форми та інтенсивності смуг [21].

На основі ІЧ-спектрів проводять якісний та кількісний аналіз речовини. ІЧ-спектроскопія забезпечує отримувати спектри речовин у будь-якому фізичному стані. ІЧ-спектроскопію відбивання використовують під час дослідження твердих речовин (монокристалів).

Таким чином, ІЧ-спектр молекул утворюють ряд піків або смуг поглинання, які описують відповідні коливальні енергетичні переходи. Для того щоб отримати ІЧ-спектри, використовують спектрометри різних типів з робочим діапазоном у фундаментальному ІЧ-діапазоні (400 – 4000 cm^{-1}) [21].

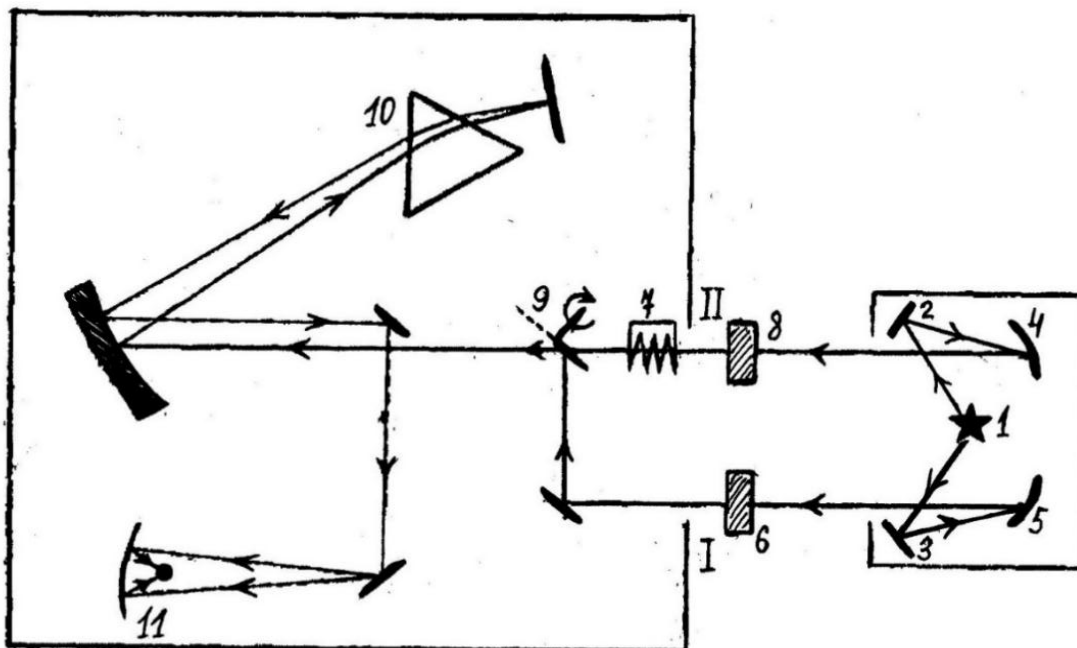


Рис. 2.1. Оптична схема простого спектрометра: 1 – джерело випромінювання; 2–5 – дзеркала; 6 – досліджуваний зразок; 7 – фотометричний клин; 8 – порівнюючий зразок

Принцип роботи приладу зображено на рис. 2.1 та базується на нульовому методі.

Радіація від джерела випромінювання 1 направляється за допомогою дзеркал 2–5 по двох каналах: в одному каналі (I) поміщається досліджуваний зразок (6), в іншому (II) – фотометричний клин (7) і зразок порівняння (8). За допомогою переривника (9) пучки світла з каналів I і II поперемінно проходять через диспергируючу систему монохроматора, утворену призмою 10 з солей LiF, NaCl або KBr, розкладаються в спектр і надходять на приймач радіації болометр. Коли інтенсивність пучків у двох каналах однакова, болометр отримує постійне теплове випромінювання і сигнал на вході підсилювача не виникає. Коли відбувається поглинання, промені різної інтенсивності падають на болометр і на ньому з'являється змінний сигнал [23]. Цей сигнал після посилення зміщує фотометричний клин, зводячи до нуля різницю поглинання зразка і фотометричного клина. Фотометричний клин механічно пов'язаний із пером, що реєструє величину поглинання [23].

Переваги та недоліки простих спектрометрів наведено у табл. 2.1.

Таблиця 2.1. Переваги та недоліки диспергуючих приладів [23]

Недоліки	Переваги
неможливість реєстрації слабких сигналів, утрудняє роботу в далекому ІЧ-діапазоні	проста конструкція
невисока роздільна здатність	відносно недорогий
повільна реєстрація спектрів.	

Прикладом недиспергуючих приладів є спектрометри Фур'є, які не мають вхідної та вихідної щілин, а основним елементом є інтерферометри. Від джерела потік випромінювання поділяється на два промені, що проходять через зразок і інтерферують. Використовуючи вбудовану в спектрометр електронно-обчислювальну машину (ЕОМ) можна за короткий час отримати спектр і провести його обробку [21].

Завдяки використанню принципу перетворення Фур'є в ІЧ-спектроскопії, що дозволяє отримати певні переваги щодо швидкості, чутливості та точності методу, поле застосування ІЧ-спектроскопії має значно збільшений. Для ІЧ Фур'є-спектроскопії вже не є проблемою використання техніки дифузного віддзеркалення для дослідження порошків, аналіз сильно поглинаючих зразків і кількісний аналіз в водних розчинах. Класичні дисперсійні прилади не відрізняються високою чутливістю і володіють лише обмеженою відтворюваністю по хвильовим числам і інтенсивності поглинання. ІЧ Фур'є-техніка не має подібних обмежень [22]. Переваги та недоліки спектрометрів Фур'є наведено у табл. 2.2.

Усі спектрометри забезпечені ЕОМ, що виконують первинну обробку спектрів. Реєстрацію ІЧ-спектрів проводять у кюветі, які виготовлені із прозорих у ІЧ-області матеріалів [21].

Аналіз за спектрами комбінаційного розсіювання можна вважати доповненням до ІЧ-спектроскопії, бо цей метод теж забезпечує безпосереднє визначення частот обертання і коливання молекул [22].

Таблиця 2.2. Переваги та недоліки недиспергуючих приладів [24]

Недоліки	Переваги
складність виготовлення	можливість працювати в широкому діапазоні довжин хвиль, не змінюючи диспергуючий елемент
висока вартість	висока роздільна здатність
	швидка реєстрація спектра

Спектри комбінаційного розсіювання отримують у разі опромінення зразка світлом певної довжини хвилі. У разі взаємодії світла з пробою починається процес непружного розсіювання, іменованій ефектом Рамана, або комбінаційною розсіюванням. Розсіяне випромінювання, яке виникло, реєструється у вигляді так званого спектра комбінаційного розсіювання (або спектра Рамана). Спостережувані лінії такого спектра можуть бути однозначно віднесені до коливань молекул досліджуваної речовини і в залежності від значення частоти, інтенсивності і форми ліній дозволяють зробити висновок про структуру та ідентичність проби [22].

Хоча спектр комбінаційного розсіювання вважається свого роду доповненням до ІЧ-спектра, спектроскопія комбінаційного розсіювання отримала менше поширення, ніж методика на основі інфрачервоного випромінювання. Основну причину цього слід шукати в проблемах, пов'язаних з сигналами фону при аналізах за спектрами комбінаційного розсіювання. Чутливість таких аналізів не дуже велика, і деякі речовини, перш за все скло і ряд полімерів, дають надзвичайно слабкі спектри комбінаційного розсіювання. Тому будь-яка резонансна взаємодія, наприклад флуоресценція, здатне повністю перекрити спектр комбінаційного розсіювання.

Єдине практичне розв'язання проблеми флуоресценції часто полягає у використанні збуджуючого світла, довжина хвилі якого знаходиться поза межами збудження флуоресценції [22].

Збір, обробка та оцінка отриманих даних здійснюються за допомогою високопродуктивних комп'ютерів. На тлі перспективних перетворень роль спек-

троскопії комбінаційного розсіювання як методики, яка доповнює ІЧ-спектроскопію, різко зросла і дозволила їй знову зайняти місце серед стандартних лабораторних технологій.

Підвищена частотна високоточність Фур'є-приладів комбінаційного розсіювання забезпечує отримання спектрів зразка з необхідною відтворюваністю без частотного калібрування, що відкриває шлях до надійного розшифрування спектрів. Спектри комбінаційного розсіювання реєструються настільки ж просто, як і ІЧ-спектри [22].

2.2. Результати оптичних досліджень

З'єднання MgZnO демонструє два типи структури: гексагональну (вюрцит) та кубічну, залежно від більшого або меншого вмісту Mg. Зміна вмісту Mg значно спотворює спектр відбивання та зменшує відбивальну здатність. Дивлячись на потрійний сплав $Mg_xZn_{1-x}O$ видно, що площа структури знаходиться у діапазоні від 200 до 1000 m^{-1} . Про можливість моделювання напівпровідникової або діелектричної структури, складеної з оптично-анізотропної плівки з використанням багатоосцилометричної математичної моделі для орієнтацій $E \perp C$, що показані у роботах [24, 27]. Структури $Mg_xZn_{1-x}O$ моделюється за використання взаємодії параметрів монокристалів MgO та ZnO для орієнтації $E \perp C$.

Керуючись формулами, які враховують взаємодію ІЧ-випромінювання з фононною та плазмовою підсистемами плівки, для орієнтації $E \perp C$ можна проводити теоретичні дослідження спектрів ІЧ-відбивання від поверхні $Mg_xZn_{1-x}O$. Розрахунок проводили на основі моделі діелектричної проникності з адитивним внеском оптично-активних фононів ν_T та плазмонів ν_p [24, 26]:

$$\varepsilon(\nu) = \varepsilon_1(\nu) + i\varepsilon_2(\nu) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_\infty(\nu_L^2 - \nu_T^2)}{\nu_T^2 - \nu^2 - i\nu\gamma_f} - \frac{\nu_p^2 \varepsilon_\infty}{\nu(\nu + i\gamma_p)}, \quad (2.1)$$

де ν_L , ν_T – частоти поперечного та поздовжнього оптичних фононів; γ_f – коефіцієнт затухання оптичного фонона; γ_p і ν_p – коефіцієнти затухання і частота плазмонного резонансу.

Комплексна діелектрична функція $\varepsilon(\nu)$ пов'язана із комплексними оптичними функціями співвідношеннями:

$$\varepsilon_1(\nu) = n^2 + k^2, \quad (2.2)$$

$$\varepsilon_2(\nu) = 2nk. \quad (2.3)$$

За нормального падіння на межу поділу повітря–середовище коефіцієнт відбивання $R(\nu)$ за допомогою показників заломлення n і поглинання k описується наступним виразом:

$$R(\nu) = \left| \frac{(n - ik - 1)}{(n - ik + 1)} \right|^2 = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 - k^2}, \quad (2.4)$$

$$R(\nu) = \left| \frac{(n(\nu) - 1)}{(n(\nu) + 1)} \right|^2. \quad (2.5)$$

Використовуючи математичний вираз багатоосциляторної математичної моделі, можна змоделювати спектри ІЧ-відбивання.

Параметри осциляторів для монокристалів MgO та ZnO подано у табл. 2.3.

Таблиця 2.3. Взаємно узгоджені об'ємні параметри монокристалів оксиду магнію та оксиду цинку ($T = 293$ K) за орієнтації $E \perp C$

Монокристал	ε_0	ε_∞	$\nu_T, \text{см}^{-1}$	$\nu_L, \text{см}^{-1}$
ZnO	8,1	3,95	412	591
MgO	2,98	9,39	416	738

Розрахунок проведено за використання співвідношень Крамерса–Кроніга та Лідденна–Сакса–Теллера, отриманих авторами [26] і наведених у табл. 2.4 (частоти та коефіцієнти затухання, см^{-1}).

Таблиця 2.4. Параметри досліджуваних зразків

Зразок	ε_∞	ν_{TO1}	ν_{LO1}	γ_{f1}	ν_{TO2}	ν_{LO2}	γ_{f2}	ν_{TO3}	γ_{f3}
Mg _{0,47} Zn _{0,53} O	3,1	385	386	5,0	436	636	20	730	40
Mg _{0,51} Zn _{0,49} O	3,2	388	401	5,1	440	662	5,0	687	25
Mg _{0,56} Zn _{0,44} O	3,1	385	390	4,8	439	694	20,5	712	40
Mg _{0,60} Zn _{0,40} O	3,1	389	395	9,0	447	702	10	728	20

2.3. Спектри відбивання MgZnO

Для розрахунків та моделювання спектрів ІЧ-відбивання використовувався математичний редактор MATCAD (дані див. ДОДАТОК А).

Розрахунок спектрів відбивання проводили для випадку, коли падаюче електричне поле E було перпендикулярним до оптичної осі кристала C : $E \perp C$.

На рис. 2.2 подано теоретичні спектри ІЧ-відбивання для монокристалів MgO (крива 1) та ZnO (крива 2), змодельовані за використання взаємно узгоджених даних, які вказано у табл. 2.3.

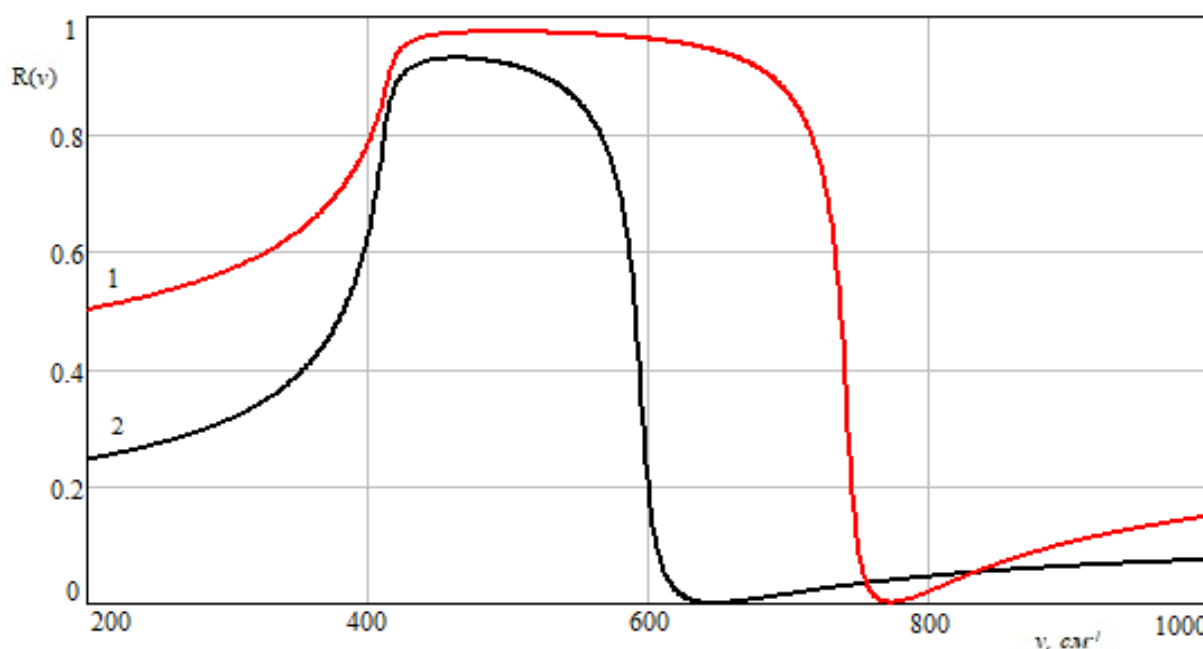


Рис. 2.2. Теоретичні спектри ІЧ-відбивання $R(\nu)$ монокристалів MgO (1) та ZnO (2) при орієнтації $E \perp C$

Як видно, область «залишкових променів» досліджуваних монокристалів розташована в діапазоні $400\text{--}800 \text{ cm}^{-1}$.

ZnO характеризується значною анізотропією фононних властивостей та слабкою анізотропією плазмонних підсистем. Таким чином, монокристали є гарним об'єктом для моделювання та корисним для вивчення анізотропії оптичних та електрофізичних властивостей спектроскопії ІЧ-відбивання та поверхневих поляритонів за наявності довгохвильових оптичних коливань решітки з електронною плазмою напівпровідників.

На рис. 2.3 подано теоретичні спектри ІЧ-відбивання для монокристала $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ при $x = 0,47$ (чорна лінія), $x = 0,51$ (червона лінія), $x = 0,56$ (зелена лінія), $x = 0,60$ (блакитна лінія). Спектри змодельовано за використання взаємно узгоджених даних, вказаних у табл. 2.4.

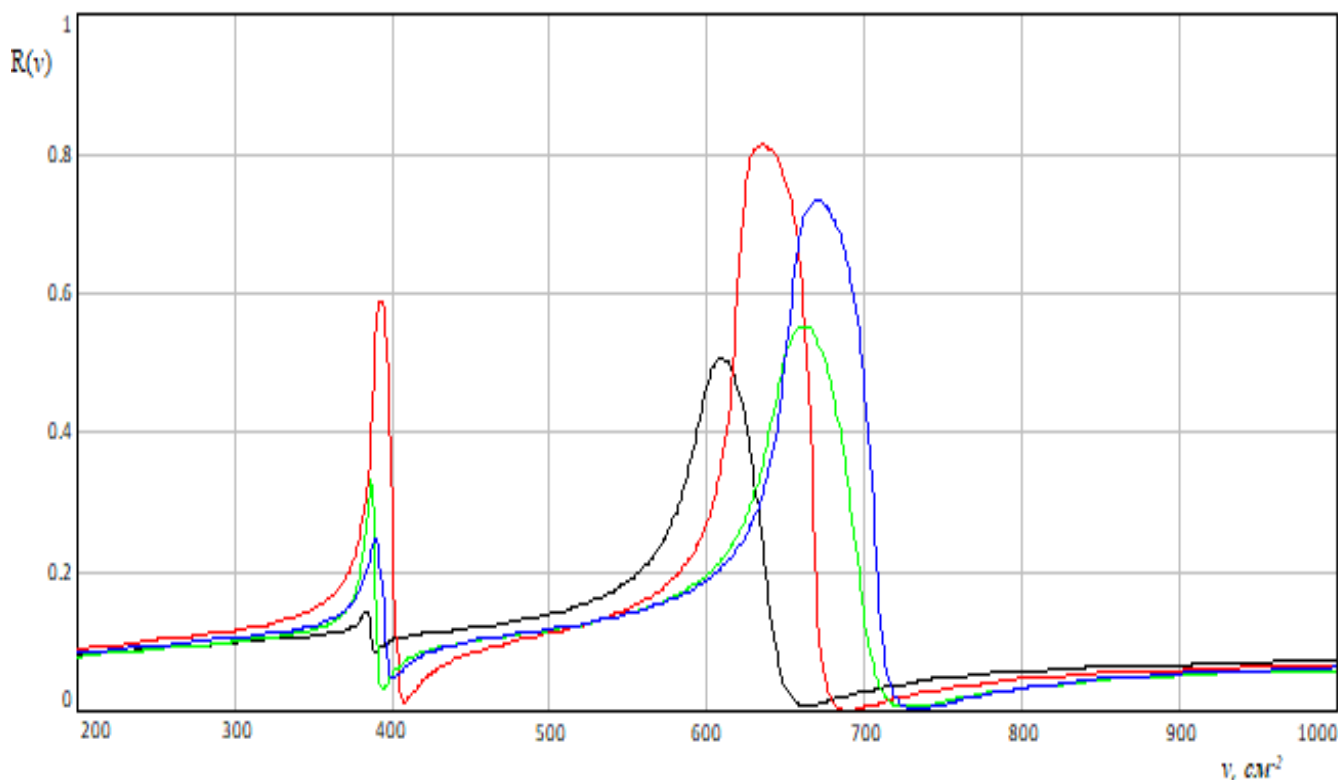


Рис. 2.3. Теоретичні спектри ІЧ-відбивання $R(v)$ монокристала $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$:
 $x = 0,47$ (чорна лінія), $x = 0,51$ (червона лінія), $x = 0,56$ (зелена лінія),
 $x = 0,60$ (блакитна лінія)

З рис. 2.3 видно, що усі зразки потрійного сплаву показують два діапазони відбивання. Перший діапазон знаходиться біля 400 cm^{-1} , а другий – біля 650 cm^{-1} , як і вказано у роботі [26]. Зрозуміло, що в околі 400 cm^{-1} два діапазони осциляторів частотами 385 і 440 cm^{-1} належать до фононів кубічного $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, тоді як смуга генератора з частотою $\sim 700 \text{ cm}^{-1}$ обумовлена режимом домішки.

Як недоліки решітки, так і порушення легування, можуть спричинити режим домішки, що спостерігається також у шестикутних тонких плівках MgZnO .

На рис. 2.4 показано експериментальні (точки) і розрахункові (лінії) спектри ІЧ-відбивання $R(v)$ в діапазоні частот $100\text{--}1000 \text{ cm}^{-1}$. Точки відповідають $R(v)$ за орієнтації $E \perp C$ для кристала $\text{Mg}_{0,25}\text{Zn}_{0,75}\text{O}$, що виготовлено при стискуванні кераміки $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ відповідно за тисків 1 і 3 атмосфери.

Лінії отримані у разі моделювання спектра відбивання для $Mg_xZn_{1-x}O$. Розрахунок проведено за використання параметрів багатоосциляторної моделі, наведених у табл. 2.4. Варійованими параметрами являються частота та згасання поперечного оптичного фонона. Порівняння спектрів показує, що в максимумі і в більшості експериментальних точках вони близькі. Ретельне порівняння $R(\nu)$ за поляризації $E \perp C$ показує, що максимуми відбивання для зразка $Mg_{25}Zn_{0,75}O$ збігаються.

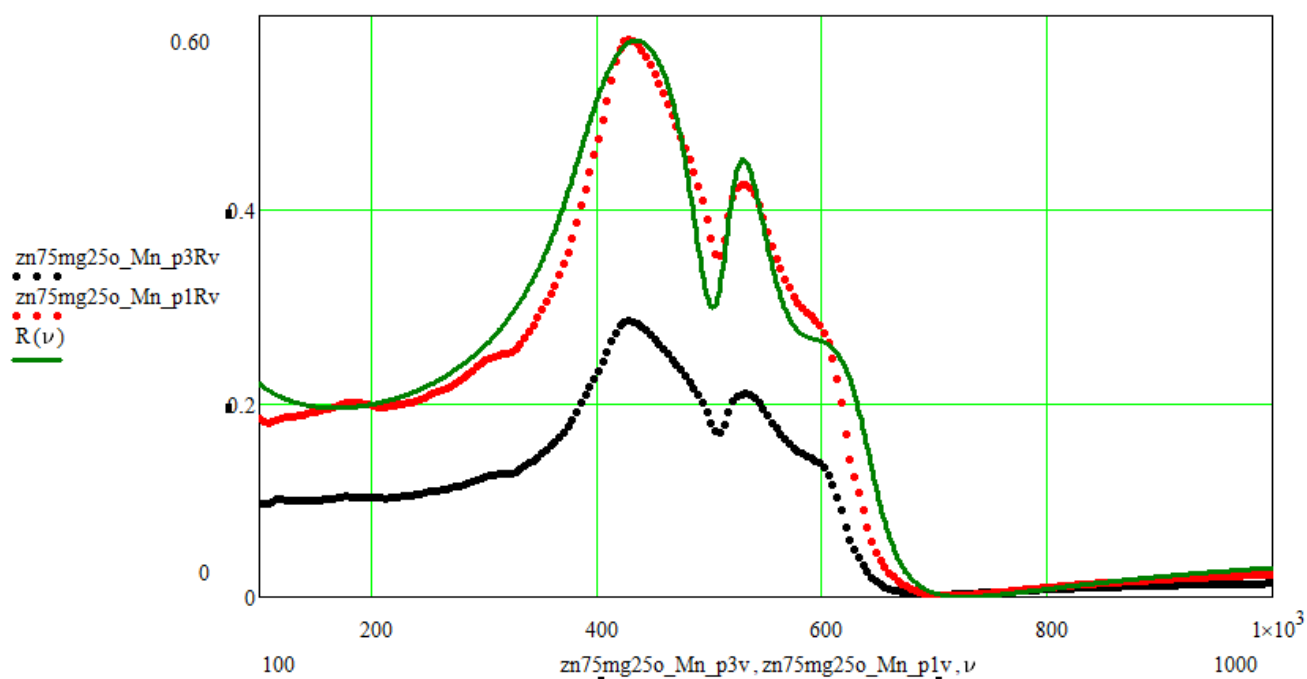


Рис. 2.4. Теоретичні (зелена лінія) та експериментальні (точки) спектри ІЧ-відбивання $R(\nu)$ кристала $Mg_{25}Zn_{0,75}O$: $x = 0,25$ (зразки: $Zn_{75}Mg_{25}O_Mn_p1$ і $Zn_{75}Mg_{25}O_Mn_p3$)

Вплив структурного переходу на оптичну фононну частоту, поведінку оптичного режиму та константу сили можна пояснити структурними відносинами двох модифікацій. Вурцитова структура $MgZnO$ виникає внаслідок кубічної структури, по-перше, шляхом стискання кристала вздовж осі, яка потім стає осею шестикутної фази, і, по-друге, зміною укладання шарів уздовж цієї осі. Спостереження чітко розкриває вплив структурного переходу на поведінку фононного режиму в $MgZnO$. Для констант сили із шестикутної та кубічної структур, легко виявити, що відстані $Mg-O$ та $Zn-O$ в гексагональній структурі майже такі ж, як у кубічній структурі, тоді як відстань $Mg-Zn$ в гексагональній структурі менша (а отже, і більші константи сили), ніж у кубічній структурі.

РОЗДІЛ 3. ЗАСТОСУВАННЯ MgZnO

3.1. Особливості застосування MgO та ZnO

Діелектрики – найпоширеніший вид матеріалів на планеті. До діелектриків відносяться не тільки тверді, але й більшість рідких речовин і газів. З точки зору фізики твердого тіла прийнято вважати діелектриками матеріали з шириною забороненої зони $E_{gap} > 3$ еВ (тобто оптично прозорі); з точки зору електродинаміки діелектриками називають матеріали з питомим опором більше 108 Ом·м (тобто не проводять електричний струм). Однак така класифікація умовна, оскільки в залежності від умов, наприклад температури, діелектрики можуть проявляти напівпровідникові властивості і навпаки.

Діелектрик з $E_{gap} \gg 3$ еВ, такий як MgO залишається діелектриком при всіх фізико-хімічних умовах, і на сьогоднішній день саме його оптичні властивості дозволяють створювати унікальні оптичні та електрооптичні матеріали (середовища лазерної генерації, ємнісні елементи і елементи пам'яті, оптичні та п'єзоелектричні перемикачі). Однак з середини ХХ ст. з'явилися ідеї змінювати ці властивості, впливаючи на структуру решітки, форму і розмір діелектричних об'єктів. Це призвело до виникнення нового класу оптичних матеріалів з унікальними властивостями.

Перші вдалі спроби цілеспрямованої зміни оптичних властивостей діелектриків було виконано на монокристалах MgO і Al₂O₃. У результаті відпаду або опромінення кристалів електронами, нейтронами, гамма-квантами абсолютно прозорі у видимій області кристали (ширина забороненої зони більше 7 еВ) стають джерелами видимої і УФ-люмінесценції в діапазоні від 2 до 5 еВ за кімнатної температури [27].

Прозорі провідні оксидні (англ. transparent conductive oxide – TCO) покриття широко застосовуються в дисплейній та фотонній техніці. Без них не обходиться виробництво рідкокристалічних і органічних світловипромінюючих дисплеїв (англ. organic light emission display – OLED), сенсорних панелей, сонячних елементів. Окис індію з добавкою олова (англ. indium thin oxide – ITO) є

найпоширенішим матеріалом для цих застосувань. Однак постійне зростання споживання призводить до скорочення світових запасів індію і суттєвого підвищення вартості вихідного матеріалу. За даними SID за останні десятиліття світова вартість індію зросла майже на порядок. Така ситуація підштовхує до пошуку інших альтернативних матеріалів.

До класу матеріалів TCO відносяться напівпровідникові матеріали як з ряду простих окислів – In_2O_3 , CdO , SnO , ZnO , MgO так і деякі потрібні оксидні сполуки елементів Al, In, Cd, Sn, Zn, Zr, Mg. Найбільші шанси спостерігаються у ZnO в силу, як його технічних характеристик, так і високої технологічної наступності використовуваного обладнання. Для поліпшення провідних властивостей до складу оксиду зазвичай вводять легуючі домішки ряду елементів [28].

Широко застосовуються тонкоплівкові напівпровідникові оксидні металеві концентратори, принцип яких полягає в зміні співвідношення ряду широкосмугових напівпровідників за наявності різних газів. Тонкі шари на основі ZnO , утворені методом реактивного магнітного напилення, є газочутливим шаром в ценкопаксі. Утворення на поверхні газочутливого шару в тонких шарах острівних плівок різних каталізаторів дає можливість підвищити селективність центру до певних компонентів і значно знизити його робочу температуру [30].

ZnO не є новим матеріалом для мікроелектроніки, але інтерес до дослідження й одержання структур ZnO , в тому числі нанорозмірних, істотно зріс останнім часом. Це обумовлено тим, що в порівнянні з іншими напівпровідниковими матеріалами ZnO має вищу енергію екситонного збудження, стійкіший до радіації і є багатофункціональним матеріалом, володіючи п'єзоелектричними, ферроелектричними і ферромагнітними властивостями.

Оксид цинку перспективний для створення напівпровідникових лазерів і світлодіодів в ультрафіолетовій (УФ) області спектра. Велика енергія зв'язку екситона (60 MeV) дозволяє отримувати інтенсивне УФ-світіння в ZnO завдяки випромінювальній рекомбінації екситонів при кімнатній температурі і вище (до 550 K). Оксид цинку може застосовуватися в сонячних елементах,

п'єзоперетворювачах, а також як каталітичні частинки і сенсори у разі визначення молекулярного складу газів [31].

Структури ZnO, розміри яких знаходяться в нанометричеськом діапазоні, представляють особливий інтерес завдяки очікуваним новими властивостями внаслідок поверхневих і квантоворозмірних ефектів.

З урахуванням перспективності застосування представляє інтерес розробка методів контрольованого синтезу наноструктур оксиду цинку з заданими характеристиками. Для синтезу ZnO нині найбільшого поширення набули методи, засновані на хімічному осадженні парів, молекулярної епітаксії, осадженні з газової фази при термічному, лазерному або магнетронного розпиленні. Отримана широка номенклатура структур, включаючи нанодроту, нанотрубки, наноленти, нанокільця, нанопружини [31].

Робота напівпровідникових детекторів випромінювання ґрунтується на різних способах перетворення оптичного сигналу в електричний. Для цієї мети використовують ефект фотопровідності, явища на бар'єрі Шоттки, *p-n*- і гетеропереходах, фототранзисторний ефект та ін.

Фоточутливим елементом фотодіода є *p-n*- або гетероперехід. Кванти випромінювання, що поглинаються, генерують електронно-діркові пари. Для цього використовується самопоглинання чутливого елемента детектора.

Активний матеріал фотодіода на основі ZnO повинен мати високу квантову ефективність та низьку комбінаторні втрати. Низька концентрація домішок в активній області та низька густина станів на напівпровідниковій границі зменшують комбінаторні втрати. Висока якість інтерфейсу між напівпровідниковими матеріалами важлива для *p-n* або гетеропексу. Для підвищення світлочутливості необхідно також оптимізувати геометричні параметри фотодіоду.

3.2. Застосування MgZnO в оптико-електронних приладах

Найближчим часом варто очікувати створення УФ-фотодіодів на основі гетеропереходів ZnO/Mg_xZn_{1-x}O з різною концентрацією. Таким чином, ZnO і

його твердий розчин з MgO є перспективними матеріалами для створення детекторів випромінювання всього УФ-діапазону [1].

Гетероперехід є однією з ключових структур для побудови різних електронних та оптичних пристроїв з використанням складних напівпровідників. Для цього важливим є модуляція смуги зазорів із збереженням констант решітки, подібних одна до одної. ZnO має шестикутну структуру вюрциту з пропускною здатністю $\sim 3,4$ еВ, тоді як MgO має кубічну структуру NaCl з пропускною здатністю $\sim 7,7$ еВ. Таким чином, легування в принципі може забезпечити систему сплавів, сконструйовану смугою зазорів. Тому $Mg_xZn_{1-x}O$ – це новий матеріал оксидної напівпровідникової групи II-IV, який володіє чудовими оптичними властивостями та схожими константами решітки з характеристиками ZnO [2, 3].

Монокристали $Mg_xZn_{1-x}O$ здатні до люмінесценції в ультрафіолетовому спектрі з перспективами застосування в оптоелектронних пристроях. Одним із необхідних кроків на шляху реалізації квантових оптоелектронних приладів є можливість створити сумісну систему сплавів, спроектовану смугою і матеріалів для свердловин. Більшість науково-дослідних зусиль на сьогодні зосереджені на зростанні та вивченні епітаксійних плівок $Mg_xZn_{1-x}O$, деякі з яких демонструють сильну емісію УФ-фотолюмінесценції, а кілька останніх зусиль розширили дослідження щодо питання сплаву в наноструктурованих формах, таких як нанокристали, стовпи та нанопроводи [2].

Монокристали $Mg_xZn_{1-x}O$ мають хорошу нанокристалъну структуру та найвищу чутливість при вузькому зазорі. Ці плівки можуть використовуватися в якості оптичного датчика в оптоелектронних додатках. Константи решітки потрійних з'єднань MgZnO зменшуються зі збільшенням концентрації Mg, а їх розрив у смугах розширюється при збільшенні концентрації Mg. Існує певна концентрація Mg $x < 0,2$, якій притаманна гексагональна кристалічна структура, має мінімальну ширину забороненої зони від 3,4 до 3,8 еВ. Це дозволяє використовувати MgZnO при виготовленні матеріалів для оптоелектроніки з діапазоном довжин хвиль від червоного до глибокого УФ. За концентрації Mg $x > 0,2$

властива кубічна кристалічна структура. Це означає, що концентрація Mg може грати важливу роль у налаштуванні електронних властивостей сплаву MgZnO [20, 29].

Оптоелектронні пристрої (ОЕП) та оптоелектронні системи (ОЕС), які використовують оптичне випромінювання, займають особливе місце. Такі пристрої характеризуються високою точністю, високою швидкістю, здатністю обробляти багатовимірні сигнали та іншими властивостями, корисними для теорії та практики.

ОЕП або ОЕС відноситься до пристроїв, на яких інформація про об'єкт спостереження передається оптичним випромінюванням або міститься в оптичному сигналі. Первинна обробка супроводжується перетворенням випромінювальної енергії в електричну

Інформація, що міститься в пристрої про переданий об'єкт, міститься в параметрах оптичного сигналу:

1. амплітуді,
2. частоті,
3. фазі,
4. стані поляризації,
5. тривалості імпульсу і т.д.

Як ключова структура для оптоелектронних пристроїв, реалізація гетеропереходів є основною вимогою. Тому сплави $Mg_xZn_{1-x}O$ є відповідним матеріалом, який дозволяє регулювати більш високі витрати енергій. Щоб використовувати ці матеріали та оптимізувати пристрій, необхідно точно знати властивості оптичної структури та смуги навколо основної межі поглинання.

Сплави MgZnO у структурі вюрциту є оптично-анізотропними матеріалами, вираженими звичайними та надзвичайними коефіцієнтами діелектричної функції, які відповідають поляризації електричного поля перпендикулярно та паралельно оптичній осі [18].

Пристрої на базі $Mg_xZn_{1-x}O$ особливі завдяки своїм унікальним властивостям:

1. висока чутливість до світла;
2. високий вихід фото- і катодолюмінісценції;
3. наявність піро- і п'єзоефекту тощо.

Перевагою таких приладів є:

1. мініатюризм;
2. висока ефективність роботи у широкому діапазоні частот;
3. використання в оптиці та оптоелектроніці;
4. у світлодіодах для ультрафіолетової спектральної зони;
5. у діодах або лазерних датчиках;
6. можливість інтеграції з іншими мікроелектронними елементами.

ВИСНОВКИ

1. Опрацьовано наукові та технічні джерела інформації щодо характеристик та застосування MgZnO. Завдяки своїм оптичним характеристикам MgO, ZnO та їх сплав MgZnO є перспективним матеріалом у разі використання в оптиці та оптико-електронних пристроях. MgZnO Застосовується у фотолюмінесценції, як світловипромінювальний елемент, як елемент у лазерах та кольорових дисплеях.

2. Комп'ютерний експеримент ІЧ-спектрів дозволив змоделювати теоретичні спектри ІЧ-відбивання структури $Mg_xZn_{1-x}O$ при $x = 0,47$, $x = 0,51$, $x = 0,56$, $x = 0,60$ для орієнтації $E \perp C$.

3. Методом ІЧ-спектроскопії зовнішнього відбивання отримано оптичні характеристики монокристалів $Mg_xZn_{1-x}O$. Показано, що зміна вмісту Mg суттєво деформує спектр відбивання та зменшує відбивальну здатність.

4. Встановлено, що структури $Mg_xZn_{1-x}O$ добре моделюються у разі використання взаємно узгоджених параметрів, наведених у табл. 2.3, 2.4 для монокристалів оксиду магнію, оксиду цинку за орієнтації $E \perp C$. Це підтверджує перспективність неруйнівного методу ІЧ-спектроскопії під час визначення оптичних характеристик потрійних з'єднань MgZnO.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

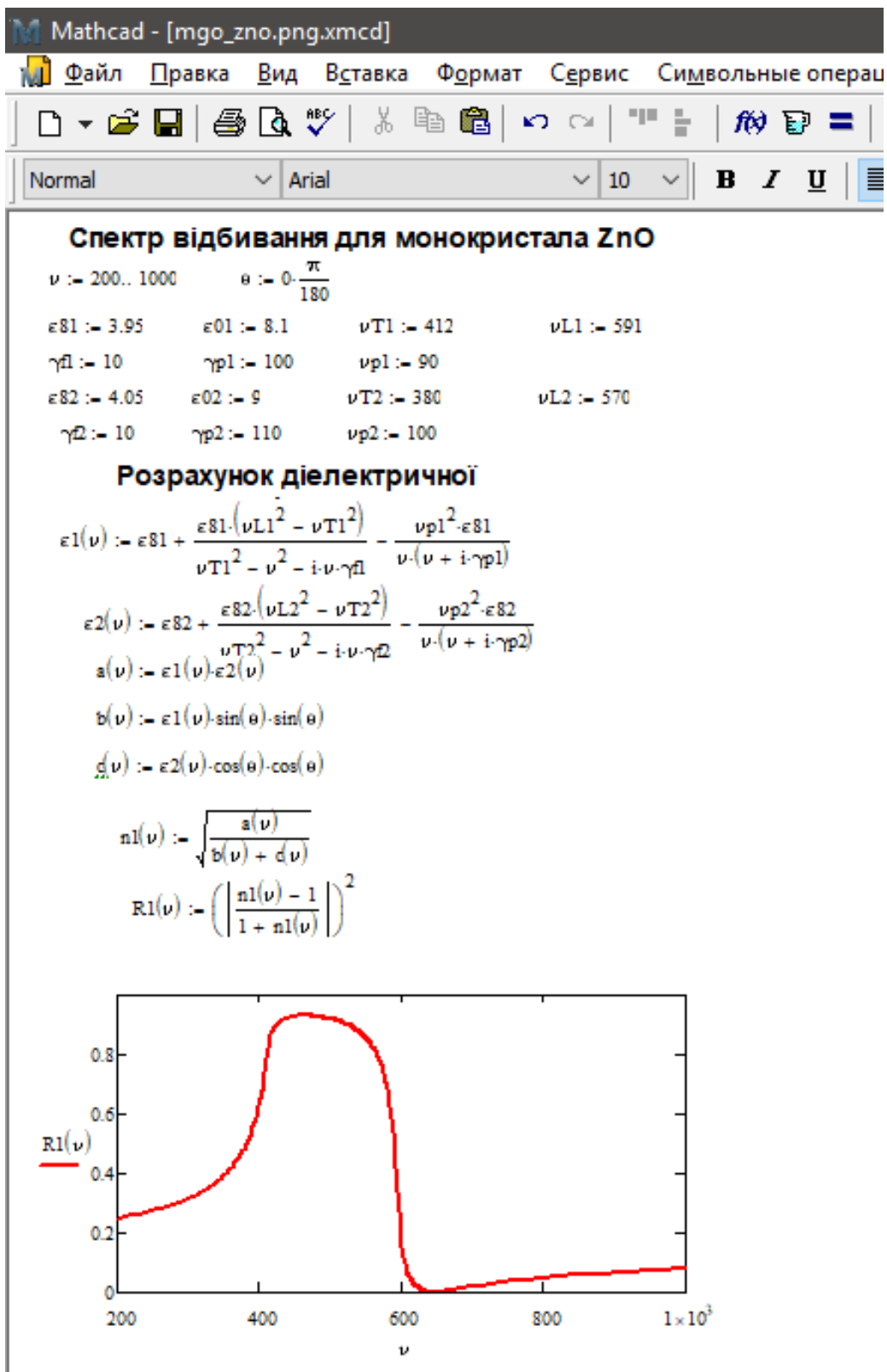
1. Штеплюк Г.В., Лашкарьов В.Й., Лазоренко А.І. Євтушенко А.І. Технологічні та матеріалознавчі аспекти створення світлодіодів на основі ZnO (Огляд) // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т.11, № 2. – С. 277–287.
2. John L. Morrison, Jesse Huso, Heather Hoesck, Erin Casey, James Mitchell, Leah Bergman, M. Grant Norton. Optical properties of ZnO and MgZnO nanocrystals below and at the phase separation range // Journal of Applied Physics. – 2008. – V. 104. – P. 123519 (6).
3. Ohtomo A., Kawasaki M., Koida T., Masubuchi K., Koinuma H. et al. Mg_xZn_{1-x}O as a II–VI widegap semiconductor alloy // Applied Physics Letters. – 1998. – V.72, N.19. – P. 2466–2472.
4. Мала гірнича енциклопедія: Т. 1 / За ред. В.С. Білецького. – Д.: Донбас, 2004. – 640 с.
5. Мала гірнича енциклопедія: Т. 2 / За ред. В.С. Білецького. – Д.: Донбас, 2007. – 652 с.
6. Мала гірнича енциклопедія: Т. 3 / За ред. В.С. Білецького. – Д.: Східний видавничий дім, 2013. – 644 с.
7. Тихонов В.Н. Аналитическая химия магния. – М.: Наука, 1973. – 255 с.
8. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия: Т. 2. – М.: Мир, 1972. – 871 с.
9. Химическая энциклопедия: В 5 т.: Т. 2: Даффа – Меди / Редкол.: Кнунянц И.Л. (гл. ред.) и др.– М.: Сов. энцикл., 1990.– 671 с.
10. Химическая энциклопедия: В 5 т.: Т. 5: Три – Ятр. / Редкол.: Зефирова Н.С. (гл. ред.) и др.– М.: Большая Российская энциклопедия, 1998. – 783 с.
11. Оксид и гидроксид магния [Електронний ресурс]. – Режим доступу: https://ido.tsu.ru/schools/chem/data/res/neorg/uchpos/text/g4_3_8.html.
12. Оксид магния [Електронний ресурс]. – Режим доступу до ресурсу: <https://dic.academic.ru/dic.nsf/ruwiki/5936>
13. Оксид магния [Електронний ресурс]. – Режим доступу до ресурсу: http://www.pesticidy.ru/dictionary/magnesium_oxide.

14. Оксид магния [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://chemiday.com/ru/encyclopedia/mgo>
15. Magnesium Oxide (MgO) Nanoparticles – Properties, Applications [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=3353>.
16. Оксид цинка [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://chemiday.com/ru/encyclopedia/zno>.
17. Оксид цинка [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://worldofmaterials.ru/spravochnik/semiconductors/256-oksidi-tsinka-zno>.
18. Neumann M.D., Cobet C., Esser N., Laumer B., Wassner T.A., Eickhoff M., Feneberg M., Goldhahn R. Optical properties of MgZnO alloys: Excitons and exciton-phonon complexes // J. of Appl. Phys. – 2011. – V. 110. – P. 013520 (8).
19. Arpana Agrawal, Tanveer Ahmad Dar, Pratima Sen Structural and optical studies of magnesium doped zinc oxide thin films // J. of Nano- and Electronic Physics. – 2013. – V.5, N.2. – P. 2025–2028.
20. V.S. Rana, J.K. Rajput, T.K. Pathak, L.P. Purohit Multilayer MgZnO/ZnO Thin Films for UV Photodetectors // J. of Alloys and Compounds. – 2018. – V. 764. – P. 724–729.
21. Москаленко О.В., Циганков С.А., Янченко В.О., Суховеев О.В. Сучасні методи аналізу сполук і матеріалів (спектральні методи аналізу): Навч. посіб. – Н.: НДУ ім. М. Гоголя, 2017. – 250 с.
22. Бёккер Ю. Спектроскопия. – М.: Техносфера, 2009. – 528 с.
23. Кросс А. Введения в практическую инфракрасную спектроскопию / Пер. с англ. Пентина Ю.А. – М.: ИЛ, 1961. – 111 с.
24. Венгер Є.Ф., Мельничук О.В., Пасічник Ю.А. Спектроскопія залишкових променів. – К.: Наук. думка, 2001. – 191 с.
25. Химические свойства неорганических веществ: Учеб. Пособие. – 3-е изд., испр. / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева; Под. ред. Р.А. Лидина. – М.: Химия, 2000. – 480 с.

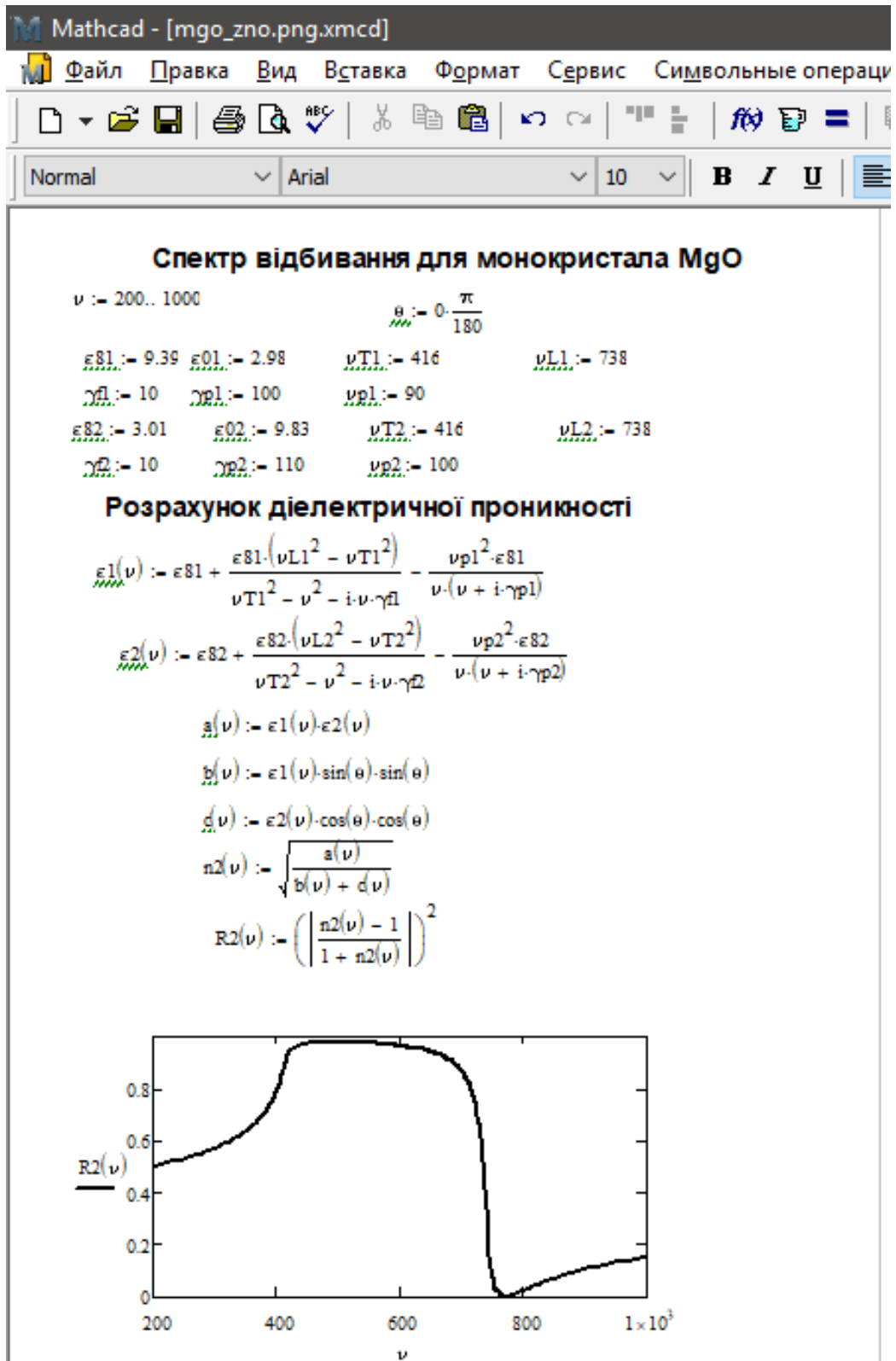
26. Chen J. , Shen W. Z. Long-wavelength optical phonon properties of ternary MgZnO thin films // *Appl. Phys. Letters*. – 2003. – V.83, N.11. – P. 2154–2156.
27. Дзюба В.П., Кульчин Ю.Н., Амосов А.В., Стороженко Д.В. Оптика диэлектрических нанообъектов и наносистем // *Вестник ДВО РАН*. – 2015. – С. 79–88.
28. Хохлов Е.А., Войнилович А.Г., Смирнов А.Г. Свойства пленок ZnO и ZnO:Al, перспективных для прозрачных электродов // *Доклады БГУИР*. – 2008. – № 5 (35). – 71–76.
29. Yonghong Hu, Bo Cai, Ziyu Hu, Yanli Liu, Shengli Zhang, Haibo Zeng The impact of Mg content on the structural, electrical and optical properties of MgZnO alloys: A first principles study // *Current Appl. Phys*. – 2015. – P. 423–428.
30. Фреїк Д.М., Чобанюк В.М., Никиру Л.І. Напівпровідникові тонкі плівки – сучасний стан (огляд) // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2006. – Т. 7, № 3. – С. 405–417.
31. Бураков В.С., Н.В. Тарасенко, Е.А. Невар, М.И. Неделько Морфология и оптические свойства наноструктур оксида цинка, синтезированных методами термического и электроразрядного распыления // *Журнал технической физики*. – 2011. – Т. 81, № 2. – С. 89–97.

ДОДАТОК А

Результати розрахунків в MATCAD для ZnO:



Результати розрахунків в MATCAD для MgO.



Результати розрахунків в MATCAD для $Mg_xZn_{1-x}O$.