

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

Структурні, оптичні та електрон-фононні властивості легованих широкозонних оксидів

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

**СТРУКТУРНІ, ОПТИЧНІ
ТА ЕЛЕКТРОН-ФОНОННІ ВЛАСТИВОСТІ
ЛЕГОВАНИХ ШИРОКОЗОННИХ ОКСИДІВ**

Монографія

Ніжин – 2018

Рецензенти:

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

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

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

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

К69 Структурні, оптичні та електрон-фононні властивості легованих широкозонних оксидів / Н. О. Корсунська, І. В. Маркевич, Л. В. Борковська, Л. Ю. Хоменкова, Є. Ф. Венгер, Л. Ю. Мельничук, О. В. Мельничук – Ніжин: Видавництво НДУ ім. М. Гоголя, 2018. – 160 с.
ISBN 978-617-527-188-9

Наведено результати досліджень структурних, оптичних, люмінесцентних та електрон-фононних властивостей багатофункціональних оксидів, а саме: оксиду цинку і оксиду цирконію, а також композитів на їх основі. Описані методи виготовлення досліджених матеріалів. Приділяється увага природі залишкових донорів в оксиді цинку, їх впливу на його люмінесцентні характеристики і стабільність, а також наведено шляхи підвищення інтенсивності люмінесценції. Проведено теоретичні та експериментальні дослідження електрон-фононних властивостей плівок ZnO методом порушеного повного відбивання. Розглянуто люмінесцентні характеристики твердих розчинів MgZnO та кераміки на основі суміші ZnO-MgO-TiO₂. Значна увага приділяється порошкам на основі оксиду цирконію. Наведено результати дослідження впливу сумісного легування ZrO₂ ітрієм і міддю на структурні та оптичні властивості одержаних нанопорошкових композитів, вміст в них кисневих вакансій, а також їх каталітичну активність. Обговорюються шляхи керування характеристиками досліджених композитів.

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

The results of the investigation of structural, optical, luminescent and electron-phonon properties of multifunctional oxides, namely: zinc oxide and zirconium oxide, as well as the composites on their basis, are presented. Methods of the fabrication of these materials are described. The attention is paid to the nature of residual donors in zinc oxide, their influence on light-emitting characteristics and stability, as well as ways of increasing the intensity of luminescence. Theoretical and experimental investigations of electron-phonon properties of ZnO films by the method of disturbed full reflection have been carried out. The luminescence characteristics of thick layers and ceramics of MgZnO and ZnO-MgO-TiO₂ solid solutions are discussed. The attention is also paid to the powders based on zirconium oxide. The effect of codoping of ZrO₂ with yttrium and copper on the structural and optical properties of the nanopowders, the content of oxygen vacancies and their catalytic activity is described. The ways to control the characteristics of these materials are considered also.

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

УДК 537.9;538.9;544.032

ISBN 978-617-527-188-9

© Корсунська Н. О., Маркевич І. В., Борковська Л. В.,
Хоменкова Л. Ю., Венгер Є. Ф., Мельничук Л. Ю.,
Мельничук О. В., 2018
© НДУ ім. М. Гоголя, 2018

Важливі задачі мікроелектроніки пов'язані з розширенням функціональних можливостей приладів та області їх застосування, створенням нових типів приладів, необхідністю контрольованої зміни їх параметрів та підвищенням надійності роботи. Для цього необхідно досліджувати як фізичні властивості матеріалів, що застосовуються для виготовлення приладів, так і вплив на ці властивості різних чинників.

Важливою проблемою сучасної оптоелектроніки є створення високоефективних та дешевих світловипромінюючих приладів в широкому спектральному діапазоні, призначених для використання у системах оптичного зв'язку, джерел білого світла, детекторів високоенергетичного випромінювання тощо. Перспективними матеріалами для цього є напівпровідники A_2B_6 , зокрема, монокристали ZnO, а також кераміка та тонкі шари на основі легуваного ZnO і MgZnO. Три перші розділи цієї книги присвячено оксиду цинку і композитним матеріалам на його основі, які також є перспективними для створення різноманітних оптоелектронних приладів. У розділі 1 наведено метод вирощування монокристалів оксиду цинку та вплив легування на їх структурні, оптичні та електричні властивості. Увага приділяється природі залишкових донорів та їх впливу на люмінесцентні характеристики матеріалів. Показано, що метод дрейфу дефектів в електричному полі дозволяє керувати просторовою локалізацією домішок, які визначають випромінювальні властивості кристалів і виявляти можливі чинники нестабільності роботи приладів. Розділ 2 цієї книги містить результати дослідження кераміки та керамічних шарів оксиду цинку. Обговорюються способи виготовлення керамічних зразків та їх легування. Показано вплив легування іонами лужних металів, а також лантаном на структурні та оптичні характеристики зразків. Показано вплив легування на люмінесценцію та наведено шляхи підвищення її інтенсивності.

Розділ 3 присвячено дослідженню тонких плівок оксиду цинку, нанесених на різні підкладки (сапфір, карбід кремнію, оптичне скло). Основна увага приділяється результатам їх дослідження методом порушеного повного внутрішнього відбивання.

В останні роки підсилену увагу привертають тверді розчини MgZnO як перспективні матеріали для випромінювачів УФ-світла. Сплавлення ZnO з MgO приводить до збільшення ширини забороненої зони, що дозволяє зсунути робочу область лазерів, світлодіодів та фотодетекторів у бік більш глибокого ультрафіолету. Поряд з цим, такі потрійні системи можуть також мати перспективу як випромінювачі видимого світла. Показано, що

інтенсивність домішкової люмінесценції ZnO збільшується при сплавленні з MgO. В той же час, випромінювання сплавів MgZnO у видимій області спектра та вплив на них вмісту магнію і різних домішок раніше практично не досліджувались. Тому в розділі 4 значна увага приділяється нелегованим і легованим різними домішками твердим розчинам MgZnO. Наперед зазначимо, що вони є перспективними для виготовлення джерел світла із спектром, близьким до білого. Для досліджень більш зручним матеріалом є кераміка завдяки простоті технології її виготовлення, а також можливості легування різними домішками в широких межах концентрацій шляхом додавання відповідних сполук до вихідної шихти. В розділі наводяться результати досліджень кераміки з різним вмістом Mg (нелегованої та легованої Cu, Li, Ag, Mn і Zn), кераміки на основі суміші ZnO-MgO-TiO₂, а також шарів ZnO, одержані методом трафаретного друку.

Основною тенденцією в розвитку сучасної техніки є використання функціональних об'єктів малих розмірів. Прикладом може слугувати електронна техніка, в якій мікромініатюризація приладів уже зараз вимагає застосування функціональних елементів, розміри яких становлять декілька нанометрів. Тому актуальним є вивчення зміни оптичних та електричних властивостей матеріалів при зменшенні розміру частинок, в тому числі впливу легування на такі наночастинки. У розділі 5 основну увагу приділено нанопорошкам на основі оксиду цирконію. Цей матеріал має різноманітне застосування, наприклад, для створення лазерів, для маркування біологічних об'єктів, для термолюмінесцентних ультрафіолетових дозиметрів та ін. В чистому та/або Y-стабілізованому ZrO₂ спостерігається багато різних смуг випромінювання у видимому діапазоні спектра, пов'язаних з дефектами, що може бути використано для створення джерел білого світла. Крім того, він є придатним для реєстрації випромінювання високих енергій.

Іншими важливими властивостями ZrO₂ є можливість реалізації іонної провідності за кисневими вакансіями завдяки стабілізації субвалентними домішками нерівноважних за кімнатної температури тетрагональної та кубічної фаз. Це дозволяє його використання в якості кисневих датчиків та, що є найбільш важливим, в якості твердих електролітів для паливних комірок. Крім того, легований різними домішками ZrO₂ проявляє каталітичну активність у різних реакціях, а також проявляє бактерицидну дію. В цьому розділі наведено основні результати дослідження впливу сумісного легування ітрієм і міддю на структурні та оптичні властивості одержаних нанопорошкових композитів на основі ZrO₂. Показано також його вплив на каталітичну активність порошків і вміст кисневих вакансій. Обговорюються природа центрів люмінесценції та механізми випромінювання, а також шляхи керування характеристиками досліджених композитів.

Робота виконувалась у рамках теми № 89452 «Вплив легування на структурні, оптичні та електрон-фононні властивості та стабільність анізотропних кристалів» при фінансовій підтримці Міністерства освіти і науки України.

РОЗДІЛ 1

ЕЛЕКТРИЧНІ ТА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ МОНОКРИСТАЛІВ ОКСИДУ ЦИНКУ

1.1. Вступ

Інтенсивне дослідження оксиду цинку як напівпровідника розпочалось приблизно п'ятдесят років тому. За цей час були ретельно вивчені електричні, оптичні, люмінесцентні, п'єзо- та піроелектричні властивості цього матеріалу і на його основі розроблені такі прилади, як варистори, п'єзоелектричні перетворювачі, прозорі електроди, газові сенсори. В останні роки ZnO знову привертає до себе підсилену увагу дослідників, як перспективний матеріал для випромінювачів світла в ультрафіолетовій та блакитній областях спектра, який може замінити нітрид галію. Випромінюючи практично в тій же області спектра, що й GaN, порівняно з останнім ZnO має такі суттєві переваги, як значно більшу енергію зв'язування екситона, більш високу механічну міцність, термостійкість і радіаційну стійкість, а також відносно невелику вартість і простоту виготовлення [1 – 3]. Єдиним, проте дуже важливим з точки зору оптоелектроніки, недоліком оксиду цинку є відсутність високоякісного матеріалу *p*-типу. Незважаючи на інтенсивні зусилля багатьох дослідників, дотепер отримані лише тонкі шари *p*-типу з високою концентрацією дефектів і нестабільною провідністю, яка змінюється з часом і навіть іноді конвертує в *n*-тип [3]. Тому розробка надійного методу отримання високоякісного матеріалу *p*-типу є вельми актуальною проблемою.

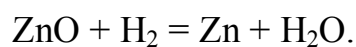
Важкість виготовлення ZnO *p*-типу пов'язана з малою розчинністю акцепторних домішок, з одного боку, і великим вмістом мілких донорів, з другого [3, 4]. Нелеговані кристали, вирощені в стехіометричних умовах, містять $10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$ воднеподібних донорів (так звані «залишкові донори») і лише 10^{15} см^{-3} акцепторів [1 – 5]. Очевидно, що винайдення способу зменшення концентрації залишкових донорів могло б суттєво полегшити одержання матеріалу *p*-типу. У зв'язку з цим з'ясуванню природи залишкових донорів і механізму їх утворення зараз приділяється велика увага [2, 4 – 16].

Відомо, що ZnO завжди містить в собі надлишковий цинк [1]. Виходячи з цього факту, а також оскільки концентрація залишкових донорів навіть в дуже чистих кристалах досягає 10^{17} см^{-3} , було зроблено висновок, що цими донорами є власні дефекти або вакансії кисню V_O або міжвузлові атоми цинку Zn_i [1, 17– 19]. Проте, нещодавно на роль залишкового донора був запропонований новий кандидат – міжвузловий водень H_i [11 – 16].

Локальні центри, пов'язані з воднем, детально вивчені в Si та сполуках A_3B_5 . Встановлено, що в цих напівпровідниках водень є амфотерною домішкою, при цьому в матеріалі *p*-типу він діє як донор, а в матеріалі *n*-типу – як акцептор, і, таким чином, його введення в напівпровідник завжди приводило до зменшення провідності [16, 20]. Саме такий ефект сподівались

одержати і в ZnO, але результат виявився протилежним: після легування воднем провідність оксиду цинку зростала [13 – 17]. Проведені теоретичні розрахунки підтвердили, що водень у ZnO може бути лише мілким донором, що являє собою атом водню у міжвузлові [11, 12]. Оскільки водень в тому чи іншому вигляді завжди є присутнім при вирощуванні кристалів ZnO, було зроблено висновок, що саме він є джерелом залишкових донорів [11 – 16].

Взагалі кажучи, той факт, що легування ZnO воднем приводить до зростання його провідності завдяки утворенню мілких донорів, був встановлений ще в роботах 50-х років [21, 22], які потім виявилися забутими. В цих роботах, однак, донори досліджувались лише за допомогою електричних методів (температурна залежність провідності, ефект Холла), що не дає змоги визначити хімічну природу донора. Між тим відомо, що водень відновлює оксид цинку згідно з реакцією



Таким чином, при обробці воднем збільшення провідності може бути, в принципі, обумовлено появою власних дефектів. Одним з методів, які дають змогу встановити хімічну природу центра, є дослідження спектрів інфрачервоного поглинання. У роботах [23, 24] за допомогою цього методу були досліджені кристали ZnO, оброблені водневою або дейтерієвою плазмою. Було показано, що після обробки в кристалах з'являються мілкі донори H_i та D_i , які можуть бути ізольованими або створювати комплекси з власними акцепторами. Такі центри, однак, не були виявлені в кристалах, нелегованих спеціально [23, 24]. Крім того, виявилось, що центри, пов'язані з воднем, зникають після нагріву кристала до 550 – 600 °C [9, 23, 24]. Отже, можна зробити висновок, що залишковими донорами є власні дефекти. Питання про те, який з цих дефектів – V_O чи Zn_i – є домінуючим, все ще дискутується в літературі [25 – 28]. Більшість дослідників, проте, віддає перевагу останньому, оскільки:

а) є підстави вважати V_O глибоким донором [10, 25];

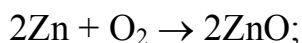
б) деякі експериментальні дані наводять на думку, що домінуючі мілкі донори можуть мігрувати в кристалічній ґратці ZnO за порівняно низьких температур (400 К) [26 – 28], а така висока рухливість є характерною ознакою міжвузлових атомів [29].

Міграцією рухливих донорів пояснювали такі ефекти, як зменшення провідності кристала з часом після його різкого охолодження від високої температури [26], деградацію варісторів на основі ZnO [27], утворення дефектів невідповідності на інтерфейсі епітаксіальна плівка ZnO – підкладка [28]. Однак, прямих доказів рухливості мілких донорів або яких-небудь інших дефектів не було отримано. В той же час, отримання таких доказів дозволило б однозначно встановити природу залишкових донорів. Відомо також, що рухливі дефекти є основним чинником нестабільності характеристик сполук A_2B_6 [30 – 32]. Якщо такі дефекти дійсно присутні в оксиді цинку, можна очікувати, що їхня перелокалізація в кристалі під дією різних чинників буде приводити до зміни характеристик матеріалу.

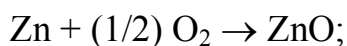
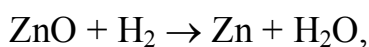
Виходячи з наведеного вище аналізу, можна вважати, що отримання прямих, безпосередніх доказів наявності чи відсутності рухливих мілких донорів у нелегованих кристалах ZnO, а також вивчення впливу цих дефектів, якщо вони будуть виявлені, на характеристики кристала, є актуальним.

1.2. Вирощування кристалів та методики експерименту

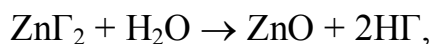
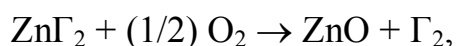
Кристали оксиду цинку вирощувались газофазним методом, який дозволяє отримати найбільш досконалі і чисті монокристали [1]. Численні і різноманітні методи синтезу і кристалізації оксиду цинку з газової фази включають: випаровування цинку й окислення його парів:



відновлення оксиду цинку з наступним окислюванням отриманих парів цинку:

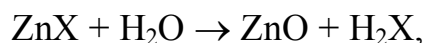
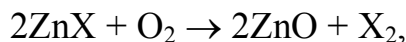


окислювання і гідроліз галогенідів цинку:



де Γ – атом галогену;

окислювання і гідроліз парів халькогенідів цинку:



де X – атом халькогену.

Для вирощування кристалів ZnO ми використовували два останні процеси. Схема реактора для синтезу кристалів приведена на рис. 1.1, а. У кварцовій трубці 1, діаметром 50 мм, розміщені відповідно дві кварцові трубки 2 і 4, діаметром 20 мм, з розтрубами на кінцях, що утворюють кристалізаційний простір 3. У трубку 2 вводиться керамічний чи кварцовий човник 6 з халькогенідом цинку ZnX. Через трубку 2 пропускається аргон (Ar) із швидкістю 40 см³/хв, а через трубку 4 – попередньо зволожений водою (H₂O) у барботері 5 кисень (O₂) з такою ж швидкістю. Реактор розміщується в піч, що дозволяє незалежно регулювати температуру випаровування халькогеніду цинку ZnX і температуру кристалізатора 3.

При вирощуванні кристалів в зоні росту підтримувалася температура 1200 °C. Температура в зоні випаровування халькогеніду цинку залежить від використаної сполуки. Як вихідні сполуки, використовувались ZnS, ZnSe і ZnTe. Температура випаровування для ZnS складала 1200 °C, відповідно для ZnSe – 1100 °C, ZnTe – 1000 °C.

Потік аргону переносить пари халькогеніду цинку в реакційну зону 3, де відбувається їхнє окислювання киснем і парами води. Кристали ZnO ростуть

на стінках кристалізатора. Час кристалізації дорівнював 6 годинам. При зазначених умовах утворюються прозорі безкольорові кристали з добре обмеженими гексагональними призматичними гранями. Розмір кристалів складав 15 – 20 мм у довжину при діаметрі до 0,5 мм. Крім голчастих кристалів спостерігалось утворення невеликої кількості кристалів у формі пластинок, товщина яких досягала 0,3 мм. Загальний вигляд отриманих кристалів представлений на рис. 1.1, б.

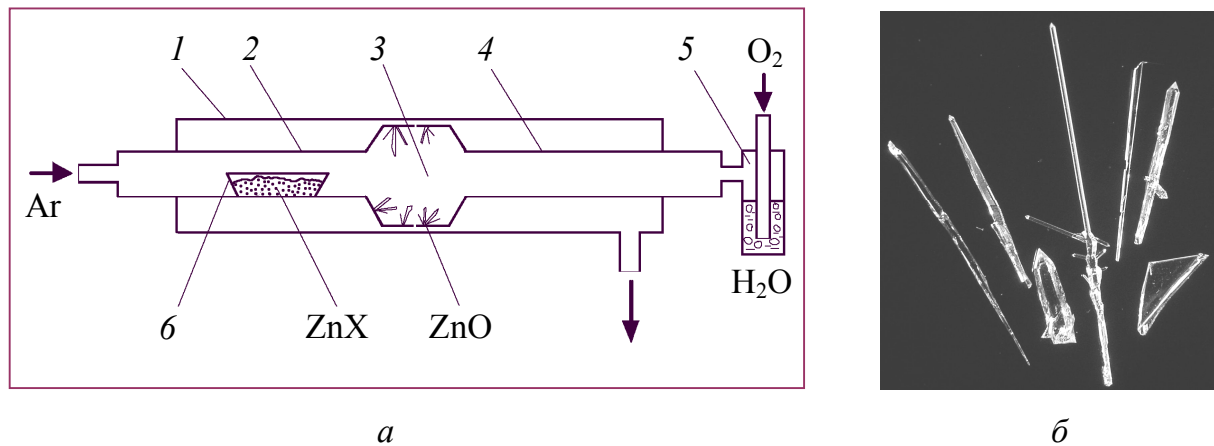


Рис. 1.1. Схема реактора: а) для синтезу кристалів ZnO; б) загальний вигляд кристалів

Для вимірювань відбирались кристали, які мали вигляд прозорих, безкольорових шестигранних призм довжиною 10 – 15 мм, без видимих дефектів. На кінці кристалів наносились електроди з розплавленого індію, які забезпечували омичний контакт. Питомий опір кристалів знаходився у межах 0,1 – 50 Ом·см. Вимірювались:

- електрична провідність та її температурна залежність в області 77 – 400 К;
- спектри екситонної люмінесценції при 77 та 300 К;
- спектри домішкової фотолюмінесценції при 77 та 300 К та спектри її збудження;
- спектри оптичного пропускання при 77 та 300 К;
- фотопровідність та кінетика фотопровідності при 77 К.

Люмінесценція збуджувалась азотним лазером (337 нм) або світлом ксенонової лампи (ДКСШ-150), пропущеним через ґратковий монохроматор МДР-23. Для вимірювання спектрів екситонної люмінесценції та оптичного пропускання використовувався спектральний комплекс СДЛ-12, спектри домішкової люмінесценції вимірювались за допомогою спектрометра ИКС-12.

1.3. Природа залишкових донорів, механізм їх утворення та вплив на характеристики кристалів ZnO [33, 34]

1.3.1. Виявлення рухливих донорів [34]

Для того, щоб з'ясувати, чи відповідають водневі донори H_i (якщо вони дійсно утворюються) за високу провідність n -типу в ZnO, ми порівнювали

питомий опір кристалів, вирощених із застосуванням водню і за його відсутності, а також відпалювали «водневі» кристали на повітрі при 550 °С. Виявилось, що питомий опір кристалів з однієї й тієї ж партії був дещо різним і лежав у межах 1 – 30 Ом·см, що відповідає густині некомпенсованих мілких донорів $3 \cdot 10^{17} - 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, при цьому помітної різниці між партіями, вирощеними відповідно за присутності кисню і водяної пари, не спостерігалось.

Відпал кристалів при 550 °С, який, згідно з літературними даними [23, 24], мав би призводити до видалення водню з кристалів, привів до збільшення провідності. При цьому енергія іонізації донора не змінювалась і дорівнювала 0,05 еВ (рис. 1.2).

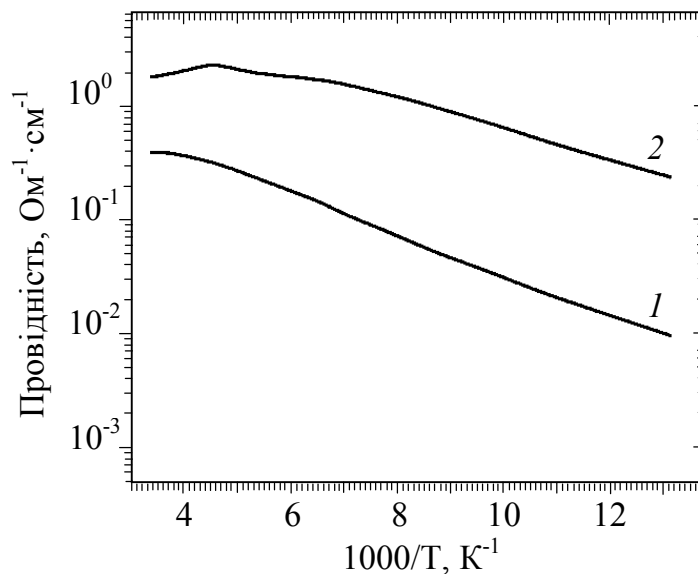


Рис. 1.2. Температурна залежність питомої електропровідності кристала ZnO, вирощеного із застосуванням водяної пари до (1) і після (2) відпалювання протягом 60 хвилин при 550 °С

Збільшення провідності, скоріше за все, пов'язане із випаровуванням кисню і зростанням густини власних дефектів. Отже, можна зробити висновок, що залишковими донорами в досліджуваних кристалах є власні дефекти – Zn_i або V_O .

З літератури відомо, що Zn_i є рухливим дефектом з енергією активації дифузії 0,55 еВ [26]. Перелокалізацію цих дефектів у кристалі можна спостерігати за температур, близьких до кімнатної [26]. При цьому вакансії являють собою малорухливі дефекти, міграція яких стає помітною лише за високих температур (близько 1000 °С) [18, 29].

Для того, щоб з'ясувати, який з власних донорів відіграє роль залишкового, був використаний метод виявлення рухливих дефектів за допомогою їх дрейфу у зовнішньому електричному полі. Цей метод було розроблено нами раніше при дослідженні таких дефектів у кристалах CdS і CdSe [30, 31]. Метод заснований на перерозподілі рухливих заряджених дефектів уздовж кристала внаслідок їх дрейфу у зовнішньому електричному полі, що приводить до накопичення акцепторів біля анода, а донорів – біля катода.

Слід зазначити, що досліджувані донори проявляють себе не тільки в електричній провідності, а також і в спектрах екситонної люмінесценції – вони відповідають за смугу випромінювання екситонів, зв'язаних на мілких донорах [1]. Останні є повністю іонізованими, тобто позитивно зарядженими при температурах $T \geq 400$ К, при яких, згідно джерел [26, 27], вони повинні мати помітну рухливість. Отже, за таких температур ці донори дрейфуватимуть в зовнішньому електричному полі, відходячи від анода і акумулюючись біля катода.

Для виявлення рухливих донорів кристал нагрівався до $T_d = 400 - 700$ К і до нього прикладалось стале електричне поле $E_d = 50 - 100$ В/см протягом часу $\Delta t_d = 5 - 30$ хв. Після цього кристал охолоджувався до 300 К, електричне поле відключалось, зразок занурювався в рідкий азот і в обох приелектродних областях вимірювались спектри ЕЛ. Потім вся процедура повторювалась з використанням електричного поля протилежної полярності. Таким чином, кожна з приелектродних областей поперемінно відіграла роль як анодної, так і катодної.

Спектр ЕЛ був типовим для нелегованих кристалів ZnO (рис. 1.3) і складався з безфононної смуги випромінювання вільного екситона ($\lambda \approx 368$ нм), її фононних повторень I_1 ($\lambda \approx 374$ нм), I_2 ($\lambda \approx 383$ нм) та смуги випромінювання екситона, зв'язаного на мілкому донорі I_d ($\lambda \approx 369$ нм) [1]. Порівнювались спектри ЕЛ однієї і тієї ж області кристала після дії електричного поля різних полярностей (рис. 1.3). Як видно з рисунка, інтенсивність смуги I_d зростає біля катода і падає біля анода. Такий результат був отриманий для всіх восьми досліджених зразків. Отже, після дії електричного поля концентрація донорів, що відповідають за смугу I_d , збільшувалась біля катода і зменшувалась біля анода. Чим вища T_d , тим менший Δt_d потрібний для одержання помітного ефекту. Вихідні спектри ЕЛ відновлюються з часом. Процес відновлення потребує кілька десятків годин при 300 К і кілька хвилин при 650 – 700 К. Таким чином, в нелегованому оксиді цинку дійсно присутні рухливі мілкі донори. Згідно рис. 1.3, саме вони є домінуючими мілкими донорами, які обумовлюють високу електронну провідність цього матеріалу.

Енергія активації дифузії цих донорів, яка оцінювалась з температурної залежності швидкості відновлення вихідного стану, дорівнює 0,5 еВ, що практично співпадає з літературними даними для Zn_i [26]. Тому, можна вважати, що залишковими донорами у кристалах ZnO є власні дефекти Zn_i .

Такий висновок, на перший погляд, суперечить результатам теоретичних розрахунків, згідно яких рівноважна густина центрів Zn_i не повинна перевищувати 10^{15} см⁻³, що обумовлено значною енергією активації утворення таких центрів [6, 36]. Таку суперечність можна пояснити тим, що при теоретичних розрахунках розглядається процес утворення цих центрів внаслідок виходу атома цинку з вузла, тобто утворення пари Френкеля. Рівноважна густина пар $Zn_i - V_{Zn}$ в ZnO дійсно не перевищує 10^{15} см⁻³, про що свідчить відповідна густина вакансій цинку в необроблених кристалах [4,

36]. У той же час, як показують технологічні дослідження, в процесі вирощування кристалів відбувається поглинання ними цинку з атмосфери реакційної зони [17], що призводить до надлишку цинку в кристалі відносно стехіометрії [38]. Таким чином, міжвузлові атоми цинку утворюються як дефекти Шоттки внаслідок розподілу надлишкового цинку в кристалі.

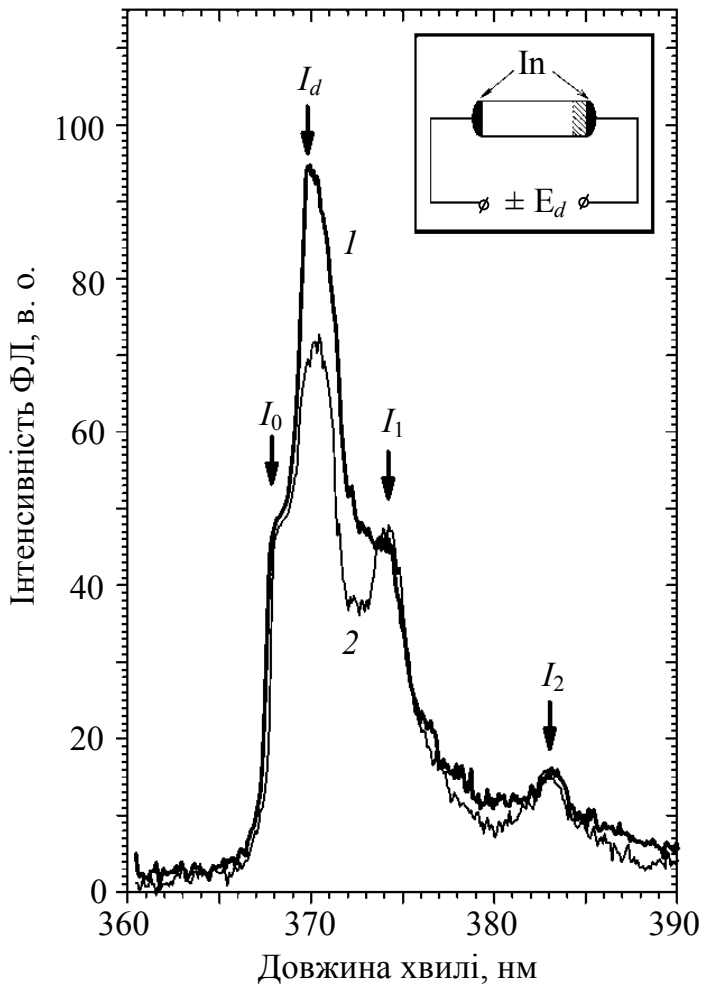


Рис. 1.3. Спектри екситонної ФЛ, виміряні при 77 К в одній і тій самій приелектродній області кристала ZnO після прикладання електричного поля, коли прилягаючий електрод слугував катодом (1) і анодом (2) (I_0 – смуга випромінювання вільного екситона; I_1 , I_2 – її фононні повторення; I_d – смуга випромінювання екситона, зв’язаного на мілкому нейтральному донорі). На вставці наведено схематичний вигляд змонтованого зразка (заштрихована частина – збуджувана область кристала)

Аналогічний ефект спостерігається в кристалах селеніду і сульфїду кадмію, які також, не будучи легованими, завжди мають високу провідність n -типу. Нами раніше був розроблений спосіб вирощування кристалів CdS з великим питомим опором без легування їх акцепторними домішками за рахунок зменшення густини власних донорів [38]. Цілком імовірно, що подібний спосіб може бути також знайдений для ZnO. Відшукування такого способу є предметом подальших досліджень.

1.3.2. Вплив рухливих донорів на домішкову люмінесценцію нелегованого оксиду цинку [35]

Виявилось, що перелокалізація рухливих донорів під дією електричного поля призводить також до змінення спектра домішкової люмінесценції.

Як відомо, у спектрі люмінесценції кристалів, полікристалічних шарів, епітаксимальних плівок і порошків ZnO завжди спостерігається широка смуга,

що складається із «зеленої» ($\lambda_{\max} = 510 - 520$ нм) і помаранчевої ($\lambda_{\max} = 620 - 640$ нм) смуг, які перекриваються між собою [1]. Співвідношення інтенсивності цих смуг буває різним в різних зразках і може змінюватись за допомогою різних обробок [1]. Виявилось, що дія зовнішнього електричного поля, поряд із перерозподілом мілких донорів, призводить до зміни інтенсивності зеленої смуги. На рис. 1.4 наведено спектри фотолюмінесценції (ФЛ) та спектри її збудження (ЗФЛ) відповідно, які вимірювались при 300 К в одній і тій же приелектродній області кристала до і після прикладання електричного поля різних полярностей. Спектри ЗФЛ зеленої і помаранчевої смуг вимірювались на 520 і 650 нм відповідно. Обидві смуги (рис. 1.4, а) мали один і той же ЗФЛ з максимумом при $\lambda = 387$ нм (рис. 1.4, б, в).

Як видно з рисунків, після дії електричного поля інтенсивність зеленої смуги суттєво збільшувалась біля катода і зменшувалась біля анода, в той час як на інтенсивність помаранчевої смуги електричне поле фактично не впливало. Ефект був більш помітним при збудженні люмінесценції світлом з максимуму ЗФЛ, який знаходиться на краю оптичного поглинання, ніж світлом з області власного поглинання. Це означає, що ефект має не поверховий, а об'ємний характер. З часом вихідні значення характеристик відновлюються, чим вища температура витримування кристала, тим скоріше це відбувається.

Взагалі, збільшення інтенсивності зеленої смуги біля катода після дії електричного поля може бути обумовлене кількома причинами:

- дрейфом центрів безвипромінювальної рекомбінації від анода до катода;
- перерозподілом потоків носіїв між різними рекомбінаційними центрами внаслідок зсуву рівня Фермі E_F до c -зони;
- зростанням концентрації центрів зеленої люмінесценції біля катода.

Перший процес мав би привести до підсилення всіх смуг люмінесценції [43], що не спостерігається. Другий процес мусить впливати на інтенсивність люмінесценції тільки у високоомних кристалах ($E_F > 0,3$ еВ), в яких невелика зміна концентрації донорів може привести до значної зміни ступеня компенсації центрів рекомбінації – глибоких акцепторів [43]. За таких умов звичайно спостерігається суттєве падіння інтенсивності смуги при охолодженні кристала [43], що не має місця для зеленої смуги в ZnO. Тому зростання інтенсивності зеленої смуги при збільшенні концентрації рухливих донорів відбувається внаслідок зростання концентрації центрів випромінювання. Проте, мілкий донор як такий не може відігравати роль такого центру. Як відомо, центри випромінювання в A_2B_6 n -типу являють собою або ізольовані акцептори, або комплекси, що містять у собі акцептори [32, 43]. Отже, можна вважати, що центр зеленої люмінесценції є комплексом, до складу якого входить мілкий донор. Дійсно, в роботі [62] на підставі вивчення тонкої структури зеленої смуги було зроблено висновок, що такий центр являє собою донорно-акцепторну пару, яка складається з мілкового донора і глибокого акцептора. Як впливає з отриманих нами даних, донором, що входить до складу такої пари, є міжвузловий цинк.

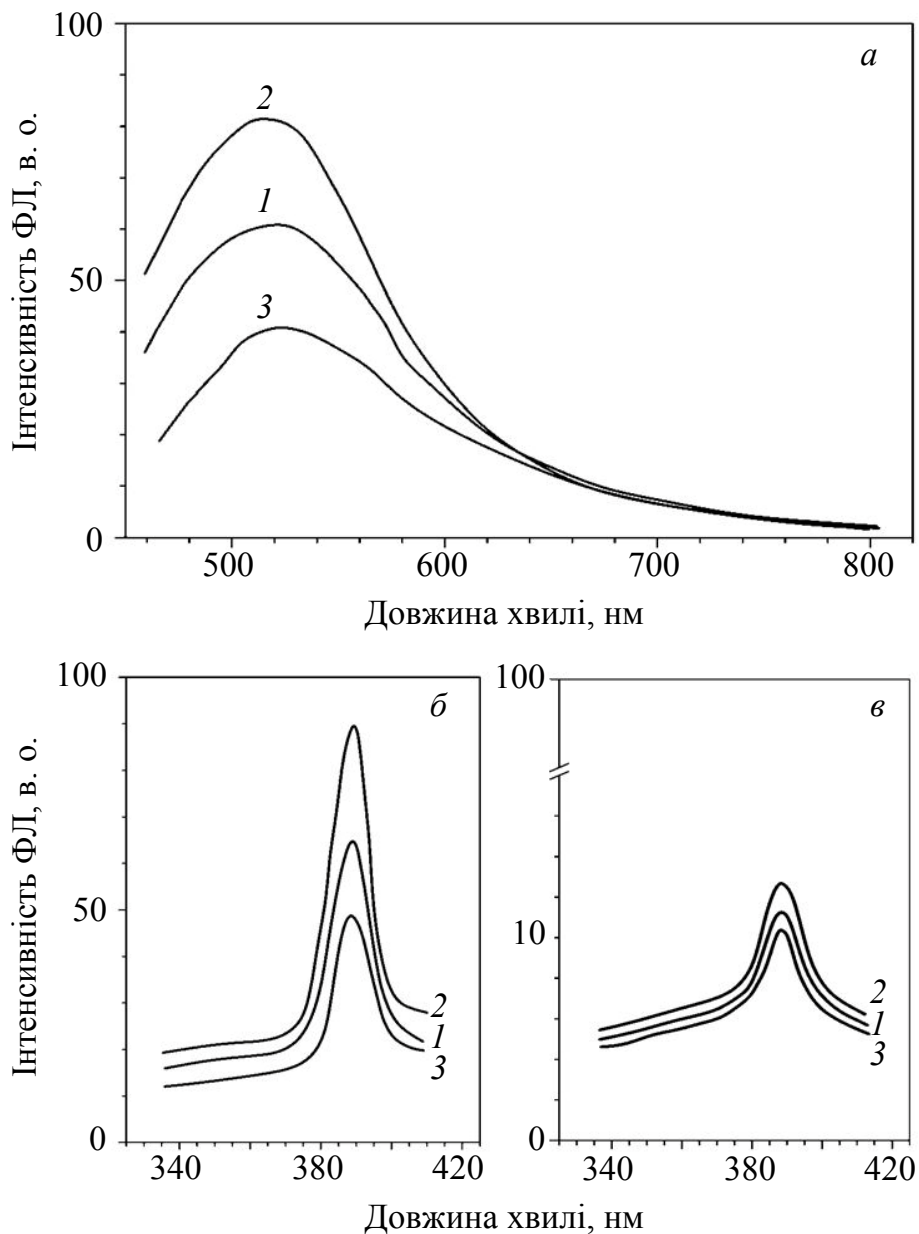


Рис. 1.4. а) Спектри домішкової люмінесценції, виміряні в одній і тій самій приелектродній області кристала ZnO при 300 К до (1) та після (2, 3) прикладання електричного поля, коли прилягаючий електрод слугував катодом (2) і анодом (3); б, в) спектри збудження люмінесценції зеленої (520 нм – б) та помаранчевої (650 нм – в) смуг, виміряні при 300 К до (1) та після (2, 3) дії електричного поля, коли прилягаючий електрод був катодом (2) та анодом (3)

1.3.3. Фотостимульовані процеси в кристалах оксиду цинку з участю залишкових донорів [41]

Завдяки досить високій фоточутливості до ультрафіолетового світла при відсутності фотосигналу у видимій області спектра, оксид цинку є також перспективним матеріалом для створення УФ фотодетекторів, «сліпих» до видимого світла. При цьому підвищення фоточутливості є актуальним завданням. Наші дослідження [41, 42] показали, що фоточутливість ZnO залежить не тільки від густини очутливлюючих центрів рекомбінації, якими є

акцептори, що відповідають за смугу люмінесценції 600 – 620 нм, але й від густини мілких донорів. Виявилось, що фоточутливість суттєво зростає із збільшенням густини мілких донорів (рис. 1.5). Цей ефект пояснюється тим, що при зростанні густини мілких донорів збільшується ступінь компенсації центрів очутливлення при освітленні і, як наслідок, зростає частка рекомбінаційного потоку через ці центри [43].

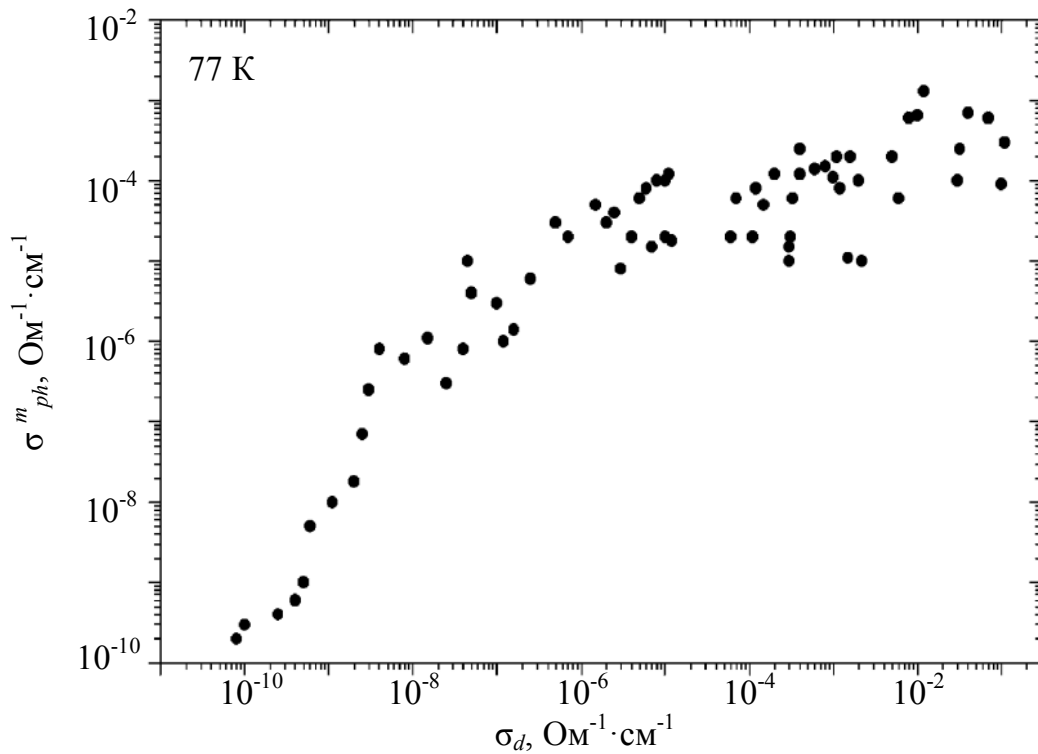


Рис. 1.5. Залежність фотопровідності кристалів ZnO від їх рівноважної провідності

Виявилось, що на інтенсивність ЕЛ і форму її спектра, а також на рівноважну провідність і фоточутливість кристалів ZnO можна впливати шляхом опромінення їх білим світлом при 350 – 500 °С. Після такого опромінення спостерігається зменшення рівноважної провідності і фоточутливості та зростання інтенсивності ЕЛ переважно у короткохвильовій частині її спектра (рис. 1.6 та 1.7). Ці процеси протікають тим швидше, чим вище температура опромінення: максимальний ефект досягається за кілька хвилин при 500 °С і 10 – 15 годин при 20 °С. Витримка в темряві на повітрі приводить до відновлення вихідних характеристик, енергія активації такого процесу становить 0,5 еВ. Фотостимульоване змінення характеристик кристала та їх відновлення у темряві можна спостерігати багато разів на одному і тому ж зразку, при цьому результати повторюються. Отже, вимоги до густини залишкових донорів в ZnO, який має застосовуватись для світловипромінюючих приладів і фотодетекторів, є протилежними. В першому випадку густина цих дефектів повинна бути як можна меншою, в той час як для високої фотопровідності потрібна їх велика густина.

Раніше нами було показано, що на поверхні кристалів ZnO існує тонкий шар з провідністю *n*-типу, близькою до виродженої. Було встановлено, що цей шар утворюється внаслідок дрейфу рухливих донорів у полі виснажуючого вигину зон, створеного адсорбованим киснем [42]. Саме цей шар визначає рівноважну провідність, fotocутливість і ЕЛ кристала. Під дією світла відбувається фотодесорбція кисню з поверхні, поверхневий вигин зон стає збагачуючим і накопичені біля поверхні «зайві» донори дифундують в об'єм кристала. Це приводить до зникнення поверхневого шару з високою провідністю і, як наслідок, до зменшення рівноважної провідності і fotocутливості зразка, а також зростання інтенсивності ЕЛ і виправлення форми її спектра. В темряві відбувається зворотня адсорбція кисню, утворення виснажуючого вигину зон, і вихідні характеристики відновлюються.

Таким чином, залишкові донори є чинниками нестабільності характеристик ZnO і зменшення їх густини має призвести до пригнічення процесів деградації в цьому матеріалі.

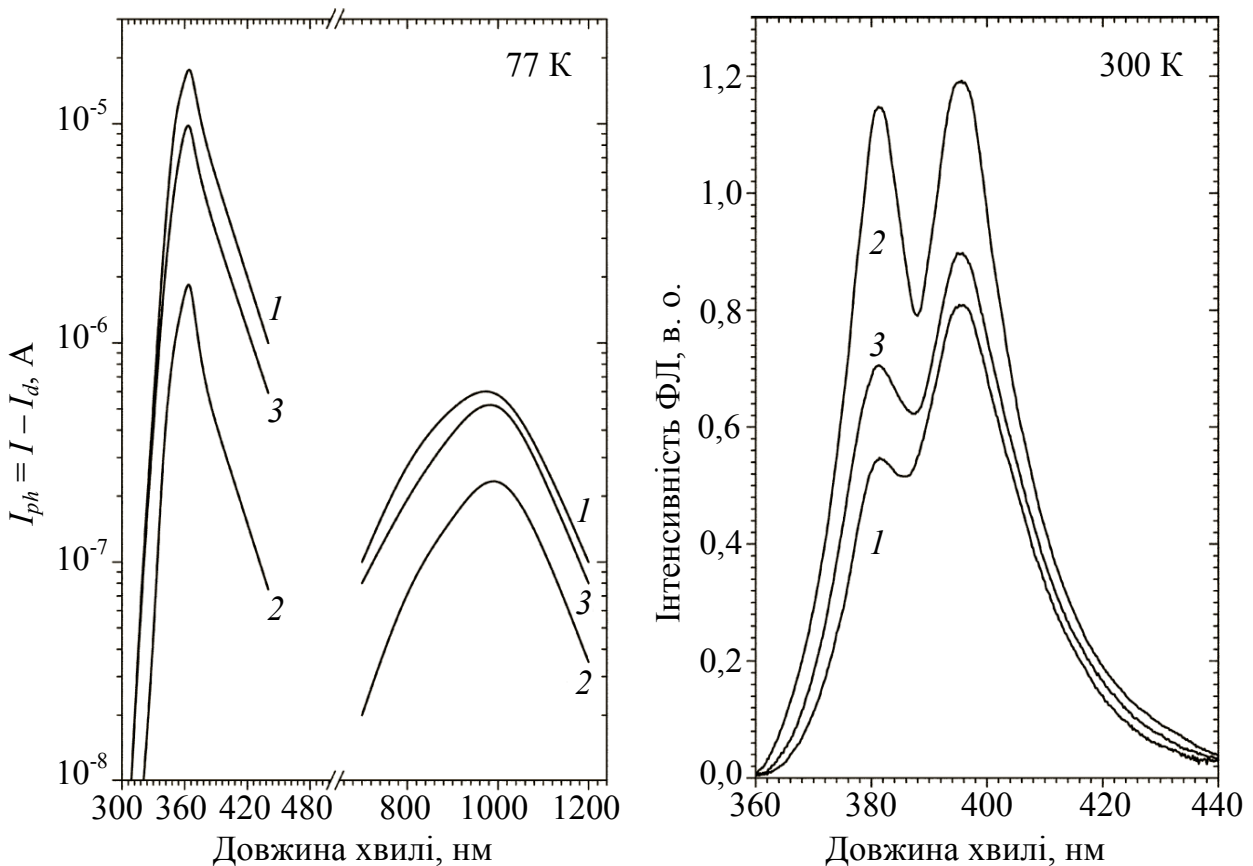


Рис. 1.6. Спектри фотоструму кристала ZnO, які вимірювались при 77 К до (1) і після (2) витримування кристала під дією білого світла протягом 5 хвилин при 500 °С, а також після подальшого витримування у темряві протягом 5 хвилин при 300 °С (3)

Рис. 1.7. Спектри екситонної люмінесценції кристала ZnO при 20 °С, які вимірювались до (1) і після (2) витримування кристала протягом 5 хвилин при 500 °С під дією білого світла, а також після подальшого витримування у темряві протягом 16 годин при 20 °С

1.4. Роль рухливих донорів у формуванні шару з високою провідністю на поверхні ZnO [42]

Дослідження процесів адсорбції/десорбції кисню показало, що на поверхні кристалів оксиду цинку існує тонкий шар, збагачений мілкими донорами [1, 37, 45]. Цей шар не проявляє себе, доки на поверхні присутній адсорбований кисень, який захоплює електрони кристала і компенсує поверхневі донори. Після десорбції кисню захоплені ним електрони повертаються до донорів, і вихідна провідність поверхневого шару відновлюється. Завдяки високій концентрації мілких донорів, провідність поверхневого шару близька до виродженої, і для матеріалу з не дуже великою об'ємною провідністю ($n \leq 10^{17} \text{ см}^{-3}$) перевищує провідність решти кристала. Як наслідок, ZnO має специфічну кінетику фотопровідності. Ця кінетика включає дві компоненти – швидку, пов'язану із звичайною («справжньою») фотопровідністю, обумовлену генерацією нерівноважних електронів і дірок та їх наступною рекомбінацією, і повільну, обумовлену фотодесорбцією кисню і поверненням захоплених ним електронів у кристал [37]. Після припинення освітлення справжня фотопровідність швидко релаксує і спостерігається залишкова провідність, яка залишається практично незмінною, якщо зразок знаходиться у вакуумі чи атмосфері інертного газу або зменшується з часом в атмосфері кисню чи на повітрі [37, 45]. Ця залишкова провідність являє собою вихідну провідність поверхневого шару σ_s [37]. Наявність поверхневого шару з високою провідністю пояснювалась надлишком цинку на поверхні кристала, який утворюється або в процесі його вирощування [1], або завдяки фотостимульованим реакціям дефектів на поверхні ZnO [45], але реальна природа цього шару так і не була встановлена. Нами був запропонований новий механізм формування поверхневого шару з високою провідністю, який базується на акумуляції рухливих донорів біля поверхні внаслідок їх дрейфу в полі виснажуючого вигину зон, створеного адсорбованим киснем. Якщо такий механізм реалізується, то провідність поверхневого шару має бути нестабільною: цей шар повинен «розсмоктуватися» після десорбції кисню, коли вигин зон зникає і додаткові донори повертаються завдяки дифузії в об'єм кристала, і знову формуватися після його повторної адсорбції, коли поле поверхневого вигину зон відновлюється і рухливі донори знову дрейфують до поверхні. Проведені дослідження підтвердили, що такі процеси дійсно мають місце.

Було досліджено вплив процесів десорбції та адсорбції кисню на провідність поверхневого шару кристалів ZnO. Фотодесорбція кисню здійснювалась за допомогою сфокусованого світла ксенонової лампи ДКСШ-150. Вимірювання проводились на найбільш високоомних кристалах, для яких різниця між провідностями поверхневого шару і об'єму була найбільшою. На рис. 1.8 наведені температурні залежності провідності одного із зразків у вихідному стані (після витримання на повітрі при 300 К протягом 2 – 3 діб – крива 1) і після фотодесорбції кисню при 300 К шляхом освітлення кристала протягом 20 хвилин (крива 2). Згідно рисунка,

провідність поверхневого шару при 300 К майже непомітна на тлі провідності об'єму, але в процесі зниження температури, коли провідність об'єму різко зменшується, провідність поверхневого шару σ_s , яка практично не має температурної залежності, стає все більш помітною, а потім – домінуючою. Незалежність σ_s від температури означає, що концентрація мілких некомпенсованих донорів у поверхневому шарі $N_d \geq 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Для точнішого визначення σ_s зразок занурювався у рідкий азот і освітлювався протягом часу, необхідного для виходу фотосигналу на стаціонарне значення, що свідчить про завершення процесу десорбції кисню.

Потім світло вимикалось, і після релаксації фотопровідності вимірювалась залишкова провідність, яка являє собою вихідну провідність поверхневого шару [45] (рис. 1.9). Вимірювання проводилось у вихідному стані (крива 1), а також після освітлення зразка при температурі $T_d = 300 - 750 \text{ К}$ (криві 2 – 4). Виявилось, що витримування зразка під дією світла приводить до зменшення σ_s , причому швидкість цього процесу зростає з ростом T_d , і якщо при $T_d = 300 \text{ К}$ для одержання значного ефекту потрібно освітлювати зразок протягом кількох годин (крива 2), то при $T_d = 750 \text{ К}$ залишкова провідність зникає вже через 5 хвилин (крива 4).

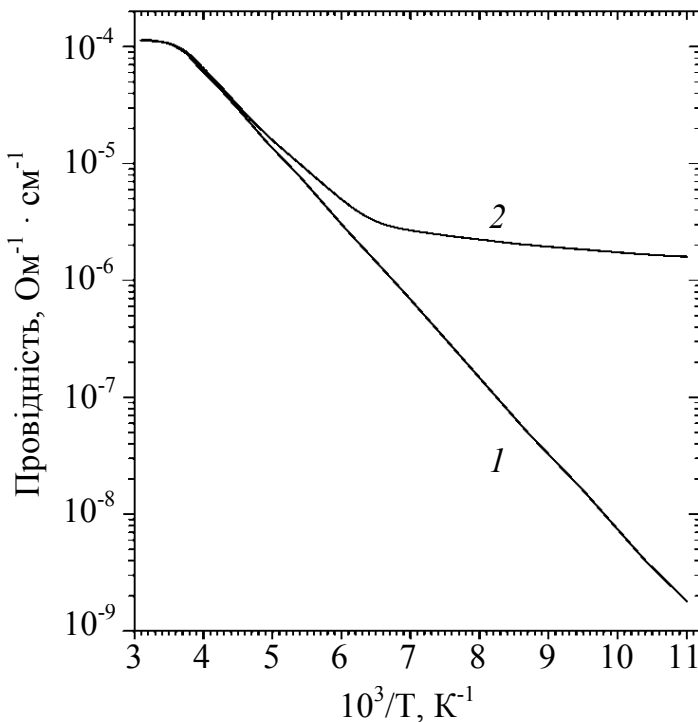


Рис. 1.8. Температурна залежність провідності кристала до (1) та після (2) десорбції кисню

Витримування зразка в темряві на повітрі приводить до відновлення σ_s . Останній процес є також термоактивованим і має місце в тій же області температур, що і процес руйнування (рис. 1.10). Відновлення σ_s , проте, не відбувалось, якщо зразок після її зменшення витримувався в атмосфері гелію. Навпаки, якщо зразок у вихідному стані (тобто з максимальною σ_s) витримувати в атмосфері He при 300 К, то спостерігається зменшення залишкової провідності незалежно від того, освітлюється при цьому зразок чи знаходиться у темряві (рис. 1.11).

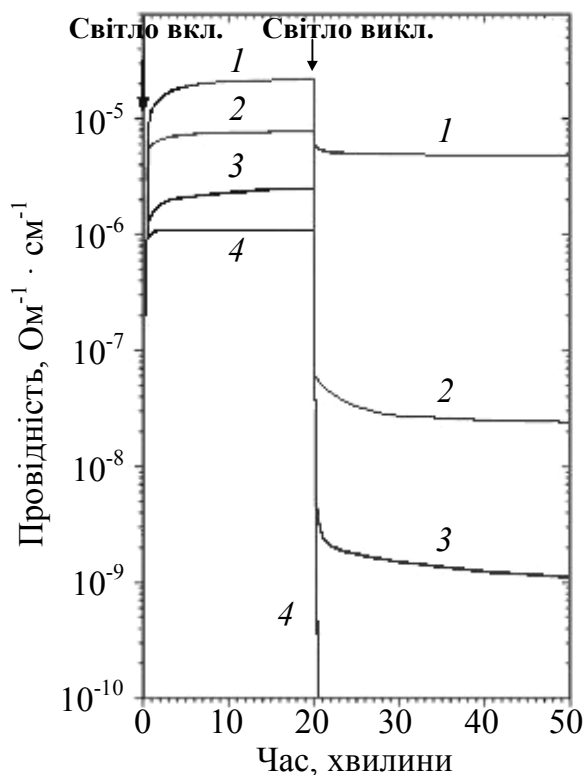


Рис. 1.9. Кінетика фотовідповіді кристала ZnO при 77 К у початковому стані (1) і після попереднього освітлення протягом 8 годин при 300 К (2), 5 хвилин при 550 К (3) та 5 хвилин при 750 К (4)

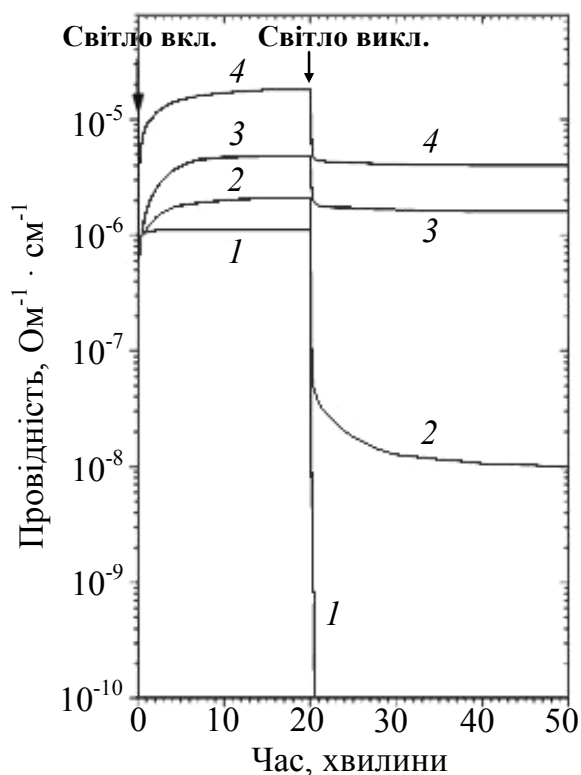


Рис. 1.10. Кінетика фотовідповіді кристала ZnO при 77 К після попереднього освітлення протягом 5 хвилин при 750 К (1) та подальшого витримування на повітрі в темряві протягом 6 годин при 300 К (2), 1 хвилини при 550 К (3) і 5 хвилин при 550 К (4)

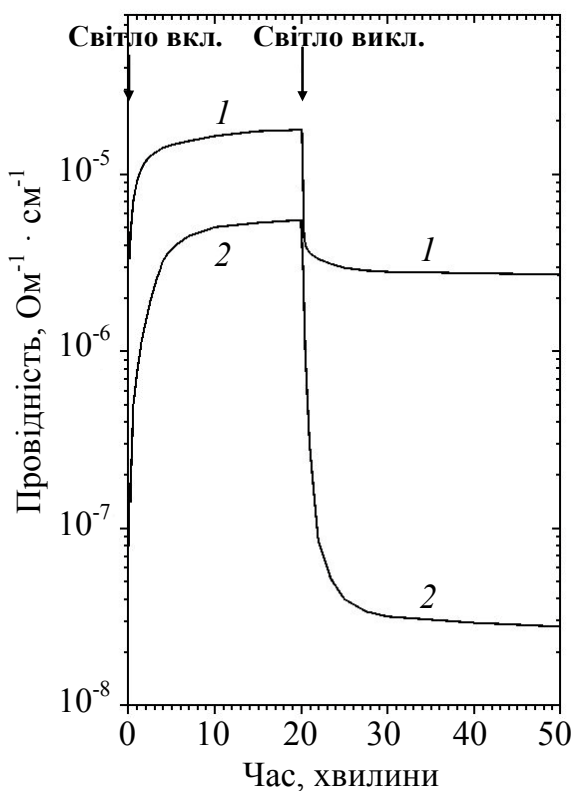


Рис. 1.11. Кінетика фотовідповіді кристала ZnO при 77 К в початковому стані (1) і після витримування в темноті у атмосфері гелію протягом 8 годин при 300 К (2)

Виходячи з отриманих даних, можна оцінити товщину шару, збагаченого мілкими донорами. У досліджуваних кристалах після десорбції кисню максимальна поверхнева густина електронів

$$n_S = \sigma_S l / e \mu_n b = (1-2) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2},$$

де l – довжина кристала; b – його ширина; e – заряд електрона; μ_n – рухливість електронів, яка в нелегованих кристалах, вирощених з газової фази, при 77 К дорівнює $1500 - 2000 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ [1]. Оскільки об'ємна концентрація електронів у поверхневому шарі $n \geq 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (див. вище), то товщина шару з високою провідністю рівна $d = n_S / n \leq 200 \text{ \AA}$.

1.5. Вплив декорованих рухливими донорами дислокацій на оптичні і люмінесцентні властивості кристалів ZnO [47 – 49]

Відомо, що рухливі дефекти ефективно гетеруються дислокаціями. Утворення великої концентрації дефектів у придислокаційних областях може призводити до суттєвої зміни характеристик цих областей, що впливає на характеристики всього кристала [50, 51]. Зокрема, було доведено, що скупчення мілких рухливих донорів біля дислокацій у кристалах CdS є причиною зсуву краю оптичного поглинання в довгохвильовий бік, а також спотворення форми спектра крайової люмінесценції [51]. Як показали наші дослідження, схожі ефекти мають місце також в ZnO.

Ще один доказ природи рухливих донорів та їх впливу на люмінесцентні властивості кристалів ZnO було отримано при дослідженні впливу ростових дислокацій на спектри ЕЛ. Раніше нами було показано, що густина ростових дислокацій впливає на інтенсивність ЕЛ та форму її спектра. Було висловлено припущення, що цей ефект обумовлений зсувом краю оптичного поглинання у короткохвильовий бік внаслідок акумуляції мілких донорів біля дислокацій, що супроводжується утворенням «хвостів» густини станів s -зони [44]. Для того, щоб перевірити це припущення, ми вводили додаткові дислокації в кристали ZnO з малою густиною ростових дислокацій $N_d = 10^2 - 10^3 \text{ см}^{-2}$ і досліджували спектри ЕЛ після такої процедури. Дислокації створювались шляхом пошкодження кристала гострою металевою голкою. Біля місця пошкодження густина дислокацій досягала $10^5 - 10^6 \text{ см}^{-2}$.

Для вихідного кристала спостерігалась яскрава ЕЛ, у спектрі якої інтенсивність нуль-фононної смуги перевищувала інтенсивність її фононних повторень («нормальна» форма спектра). Практично така ж ЕЛ спостерігалась одразу після введення дислокацій (рис. 1.12, крива 1). З часом, однак, відбувалось зменшення інтенсивності ЕЛ, при цьому нуль-фононна смуга зменшувалась сильніше, ніж її фононні повторення, що приводило до спотворення спектра (рис. 1.12, криві 2 та 3). Цей процес прискорювався із збільшенням температури витримання кристала після введення дислокацій, а його швидкість при різних температурах відповідала швидкості міграції міжвузлового цинку в ґратці ZnO.

Вихідний спектр ЕЛ відновлюється після короткочасного відпалу при 900 – 1000 °С і наступного швидкого охолодження кристала, після чого знову спосте-

рігається процес, зображений на рис. 1.5. Отримані результати свідчать про те, що на спектри ЕЛ впливають не дислокації як такі, а утворення областей з високою провідністю внаслідок стікання рухливих донорів на ці дислокації.

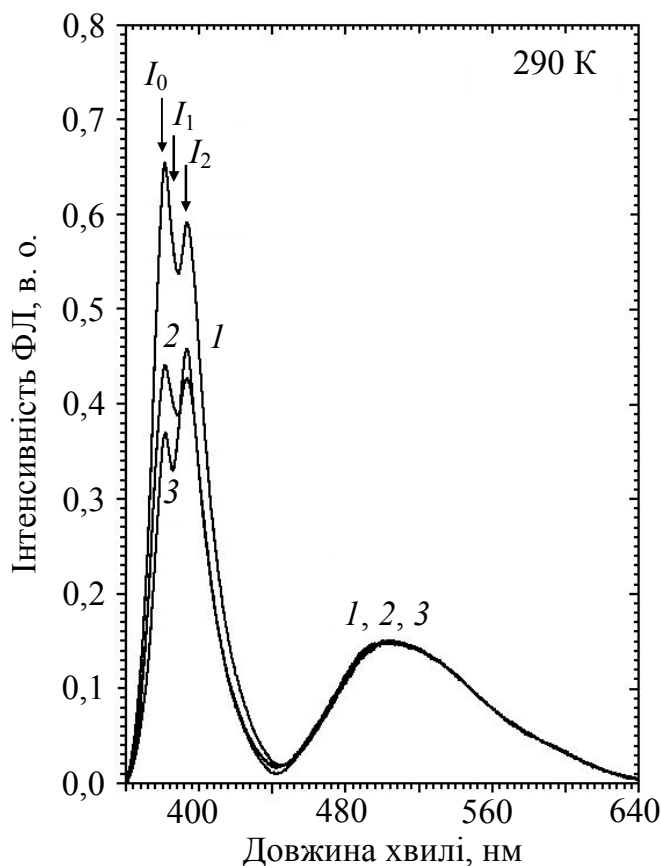


Рис. 1.12. Спектри екситонної люмінесценції кристала ZnO, що були виміряні одразу після введення дислокацій шляхом механічного пошкодження кристала (1); після 1 години (2) та після 16 годин (3) при 290 К

Вимірювання спектрів оптичного поглинання при 300 К для різних областей одного і того ж кристала показало, що в областях з малою густиною дислокацій $N_d \leq 10^2 \text{ см}^{-2}$ спостерігались різке зростання пропускання на краю оптичного поглинання з ростом довжини хвилі (рис. 1.13, а, крива 1) і «правильна» форма спектра екситонної люмінесценції (тобто інтенсивність смуги I_0 була вищою за інтенсивність її фонних повторень – рис. 1.13, б, крива 1). В областях кристала з великою густиною дислокацій ($N_d > 10^3 \text{ см}^{-2}$) мали місце «хвіст» оптичного поглинання (рис. 1.13, а, крива 2) і спотворення форми спектра екситонної люмінесценції (інтенсивність другого фонного повторення була набагато вищою за інтенсивність смуги I_0 – рис. 1.13, б, крива 2).

Щоб довести, що описані вище ефекти дійсно обумовлені декорованими рухливими донорами дислокаціями, ми змінювали ступінь декорування дислокацій цими донорами за допомогою деяких обробок. Так, зменшення ступеня декорування можна досягти шляхом відпалу кристала при високій температурі з наступним різким охолодженням. Під час відпалу рухливі дефекти відходять від дислокацій в об'єм кристала і такий стан «заморожується»

завдяки швидкому зниженню температури. Кристал ZnO нагрівався до 900 – 1000 К, витримувався протягом 5 хвилин за цієї температури, а потім переносився з поверхні печі на мідну пластину, що забезпечувало його швидке охолодження. Після такої процедури в областях з великою густиною дислокацій спостерігалось скорочення «хвоста» поглинання і «виправлення» спектра екситонної ФЛ (рис. 1.14, а, крива 3). При цьому така термообробка не впливала на характеристики областей з малою густиною дислокацій (рис. 1.14, б).

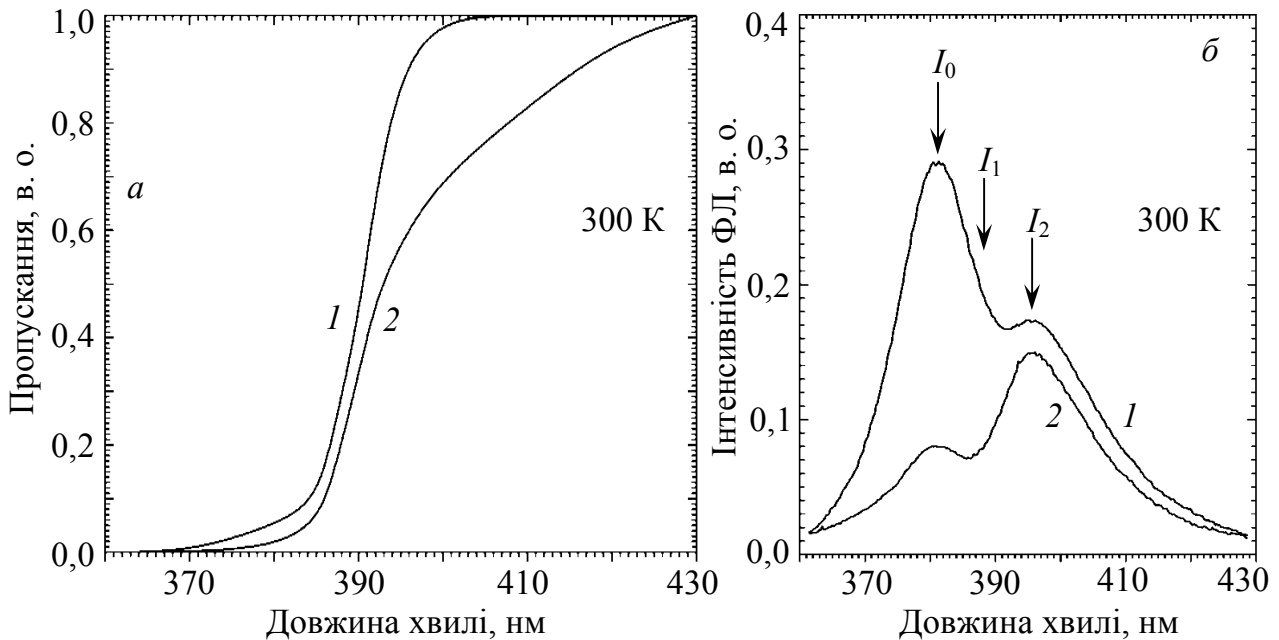


Рис. 1.13. Спектри пропускання (а) та екситонної люмінесценції (б) кристала ZnO, виміряні при 300 К для областей з малою (10^2 см^{-2} – 1) і великою ($> 10^3 \text{ см}^{-2}$ – 2) густиною дислокацій

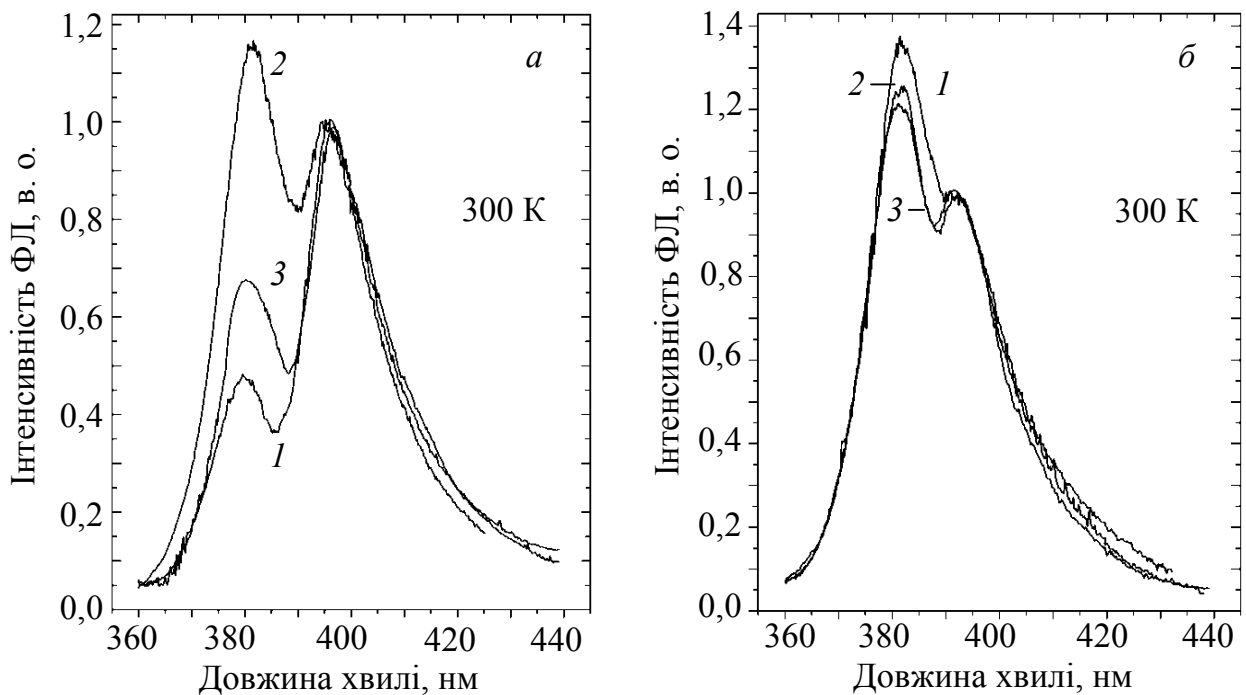


Рис. 1.14. Спектри екситонної люмінесценції до відпалу (1) та після відпалу з швидким охолодженням (2), а також після витримування при 300 К (3) для кристала з великою (а) і малою (б) густиною дислокацій

Ще одним чинником, який може змінювати ступінь декорування дислокацій, є імпульсне лазерне опромінення. Лазерний імпульс створює в кристалі ультразвукову (УЗ) хвилю, яка викликає коливання дислокацій, і внаслідок цього перерозподіл дефектів між придислокаційними областями і об'ємом кристала [50, 51]. Вимірювались спектри оптичного пропускання і люмінесценції кристалів ZnO при 300 К, а також температурні залежності електричної провідності до і після лазерного опромінення. Опромінення здійснювалось 20-наносекундними імпульсами мультимодового рубінового лазера, який працював у Q-switch режимі. Густина енергії радіації лежала в межах 4 – 8 Дж/см², діаметр плями світла був біля 1 мм. Як показало вимірювання акустоЕРС, лазерний імпульс створює в кристалі цуг імпульсів п'єзоелектричної напруги [51]. Щоб уникнути безпосередньої дії лазерного світла на характеристики кристала, вимірювання проводились на відстані 10 – 12 мм від опроміненої області. Після дії лазерного імпульсу в кристалах з великою густиною дислокацій зростала прозорість кристала в області краю оптичного поглинання (рис. 1.15, *а*) і поліпшувалась форма спектра екситонної люмінесценції (зростала інтенсивність смуги I_0 відносно смуги I_2 – рис. 1.15, *б*). Інтенсивність зеленої смуги люмінесценції при цьому практично не змінювалась. Виходячи з цих результатів можна зробити висновок, що під дією лазерного імпульсу донори відходять від дислокацій в об'єм кристала. Дійсно, виявилось, що поліпшення оптичних характеристик супроводжується збільшенням електричної провідності кристала (рис. 1.16). З часом вихідні характеристики кристала відновлюються. Процес відновлення потребує 2 – 3 доби при 300 К і кілька хвилин при 600 – 700 К.

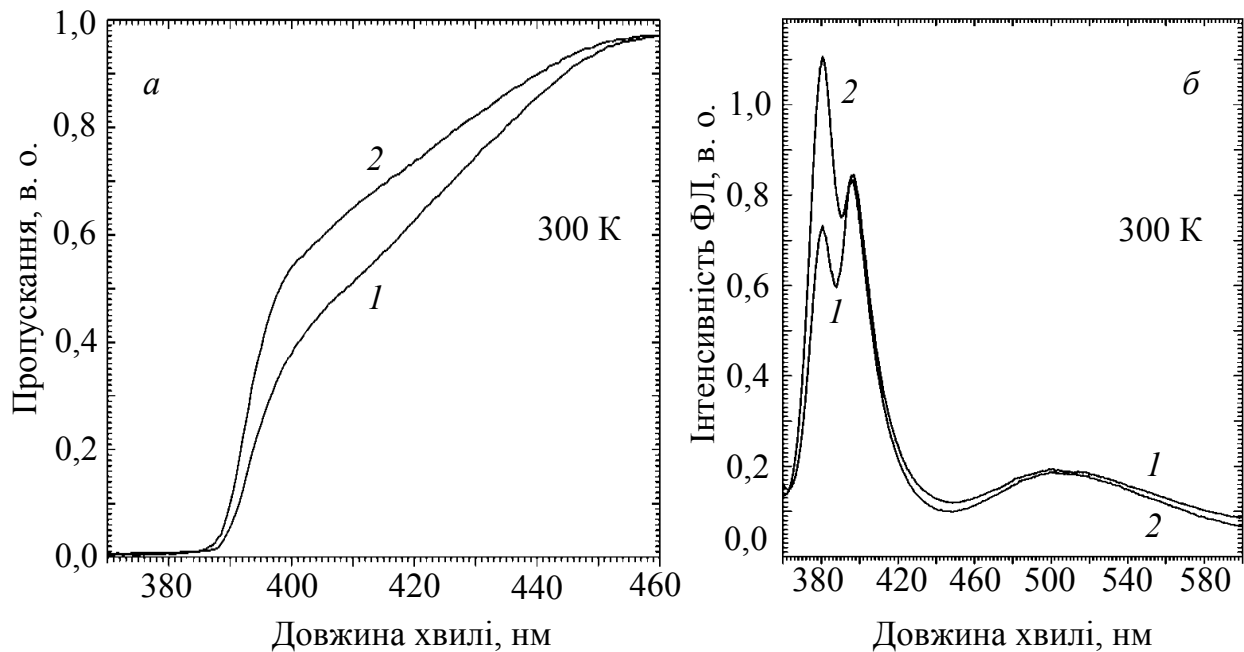


Рис. 1.15. Спектри пропускання (*а*) і люмінесценції (*б*) кристала ZnO, виміряні при 300 К до (*1*) та після опромінення (*2*) рубіновим лазером

Отже, характеристики кристала як після термообробки із швидким

охлажденням, так і після лазерного опромінення, відновлюються з тією ж швидкістю, що й після проведення дрейфу рухливих донорів у зовнішньому електричному полі. Цей факт є додатковим аргументом на користь того, що саме декорування дислокацій рухливими донорами є причиною погіршення оптичних характеристик кристалів з великою густиною дислокацій. На характеристики кристалів з малою густиною дислокацій лазерне опромінення не впливало.

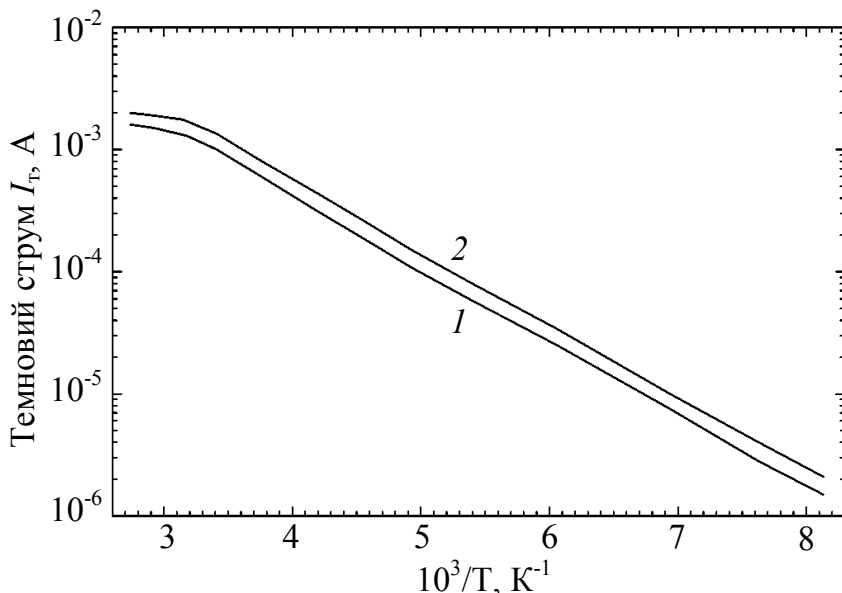


Рис. 1.16. Температурна залежність провідності до (1) та після (2) лазерного опромінення

1.6. Механізм збудження люмінесценції, обумовленої глибокими локальними центрами, в кристалах оксиду цинку [40]

Незважаючи на інтенсивне дослідження ФЛ оксиду цинку протягом останніх років, природа центрів випромінювання, пов'язаного з глибокими локальними центрами, досі не встановлена, а механізм їх збудження практично не вивчався [1, 53]. Разом з тим, така інформація є необхідною для здійснення контрольованої зміни характеристик матеріалу в заданому напрямі.

У спектрах ФЛ вирощених кристалів, поряд з екситонною люмінесценцією в області 367 – 390 нм (рис. 1.17, а), спостерігались пов'язані з глибокими локальними центрами зелена (500 – 510 нм) і помаранчева (600 – 620 нм) смуги, характерні для нелегованого ZnO [1, 54]. Порівняння спектрів ФЛ багатьох кристалів показало, що існує взаємозв'язок між інтенсивностями УФ і видимого випромінювання, а саме – чим вища остання, тим слабкіша попередня. Для з'ясування природи такої залежності досліджувались спектри збудження «зеленої» і «помаранчевої» смуг ФЛ при 500 і 620 нм, а також – спектри фотоструму (ФС) (рис. 1.17, б, в). Виявилось, що в спектрах збудження ФЛ обох смуг при 77 К спостерігається ряд максимумів, положення яких співпадає з положеннями максимумів для вільного екситона (367 нм), його 1-го збудженого стану (362 нм) та трьох фононних реплік (374, 383 і 392 нм). При цьому інтенсивність ФЛ є суттєво більшою в разі збудження її світлом з області екситонного поглинання, ніж

при збудженні зона-зонним світлом, яке генерує вільні електрони і дірки. В той же час, в області екситона, зв'язаного на мілкому нейтральному донорі (369 нм), має місце різкий мінімум (рис. 1.17, б). Такі ж максимуми і мінімум спостерігаються в спектрах ФС (рис. 1.17, в).

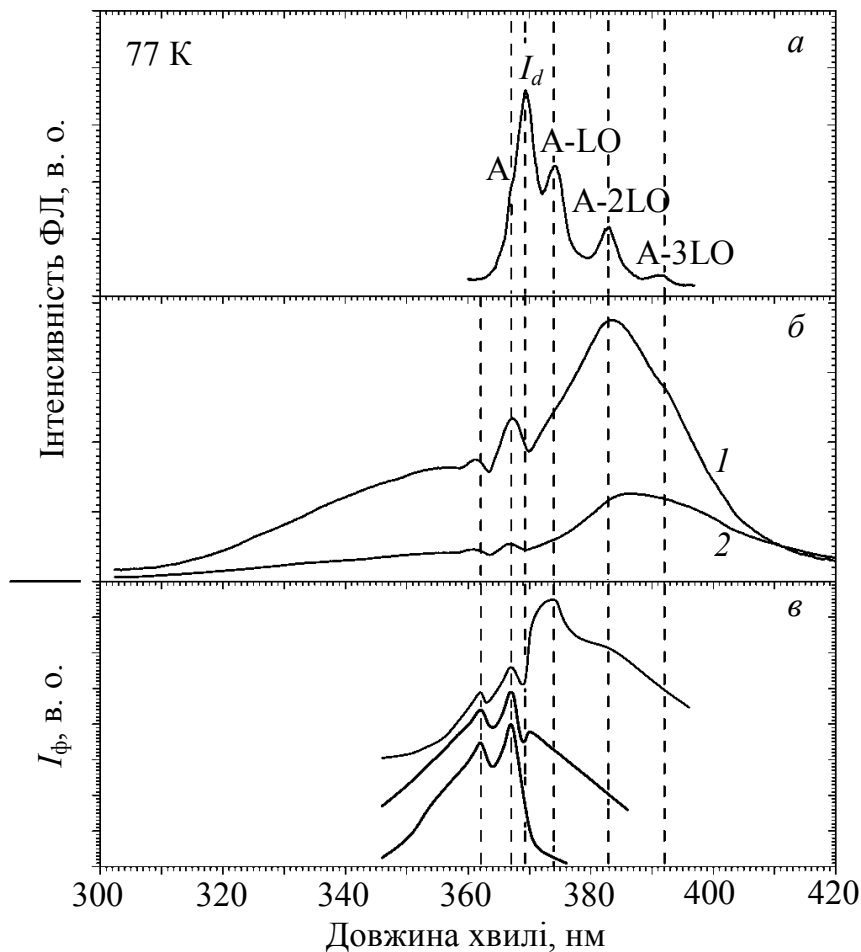


Рис. 1.17. а) Спектр екситонної емісії в досліджених кристалах; б) спектри ЗФЛ зеленої (1) і помаранчевої (2) смуг ФЛ у кристалах з різними відносними інтенсивностями одних і тих же максимумів ЗФЛ; в) спектри ФС з різними відносними інтенсивностями одних і тих же максимумів ФС

Отримані спектри ЗФЛ і ФС свідчать про наявність ефективної Оже-взаємодії екситонів з дефектами ґратки, які є центрами випромінювання, тобто має місце безвипромінювальна рекомбінація екситонів з передачею енергії, яка вивільняється, електронам, які знаходяться на центрах випромінювання, внаслідок чого утворюються електрони в *s*-зоні і дірки на центрах [55]. Утворення вільних електронів призводить до появи ФС, а їх подальша рекомбінація з дірками на центрах випромінювання, які є також центрами фоточутливості [56], – до появи ФЛ. Оже-рекомбінація екситонів, зв'язаних на мілких нейтральних донорах, також має місце [57], проте захоплення електрона мілким донором є швидким і безвипромінювальним процесом [43], що не дає змоги спостерігати ні ФС, ні ФЛ у разі збудження кристала світлом з області поглинання екситона, зв'язаного на мілкому донорі і пояснює появу мінімуму в спектрах ЗФЛ і ФС.

Таким чином, наявність дефектів ґратки, що утворюють локальні центри, призводить до гасіння УФ випромінювання внаслідок Оже-взаємодії екситонів з цими центрами.

1.7. Механізм випромінювання, що збуджується теплом Джоуля, в кристалах оксиду цинку [52]

Як відомо, ефективність сучасних ламп розжарювання вкрай низька: менше 10 % енергії, що вони споживають, перетворюється у видиме світло, а більше 90 % – в інфрачервоне. Проте, ефективність таких джерел світла можна суттєво підвищити, якщо елементи розжарювання виготовляти з матеріалу, прозорого в ІЧ-області спектра. Таким матеріалом може бути широкозонний напівпровідник. Дійсно, за температур, достатньо високих для термічної генерації електронно-діркових пар, можна очікувати випромінювання світла внаслідок рекомбінації цих рівноважних носіїв. Як показують теоретичні розрахунки, найкращим матеріалом для виготовлення елемента розжарювання може бути прямозонний напівпровідник з шириною забороненої зони приблизно 3 еВ і різким краєм оптичного поглинання [58]. Оксид цинку відповідає цим вимогам, при цьому додатковою перевагою ZnO у порівнянні з іншими широкозонними напівпровідниками є висока електрична провідність, що дозволяє здійснювати його розігрів до високої температури шляхом прикладання порівняно невеликої напруги за кімнатної температури.

Випромінювання світла оксидами металів, у тому числі ZnO, при нагріванні у газовому полум'ї або електричній печі, спостерігали вже давно [60], але природа цього явища ще й досі є предметом дискусії [61]. В даній роботі ми досліджували термічне випромінювання кристалів ZnO при безпосередньому прикладанні до них постійного або змінного електричного поля 5 – 50 В/см в залежності від електропровідності зразка. Температура кристала $T_{кр}$ регулювалась величиною прикладеного поля і змінювалась у межах 20 – 1100 °С. При $T_{кр} = 20$ °С у видимій області спостерігалась яскрава зелена ФЛ (500 нм), яка поступово згасала з підвищенням температури і ставала непомітною при $T_{кр} = 250$ °С (рис. 1.18).

Після цього збуджуюче ФЛ світло вимикалось і подальше нагрівання кристала проводилось у темряві. В інтервалі 250 – 600 °С кристал залишався темним, а при $T_{кр} > 600$ °С з'являлось слабке випромінювання, інтенсивність якого різко зростала, а колір змінювався від зеленого до жовтого з підвищенням $T_{кр}$ (рис. 1.19).

Спектри пропускання кристала, виміряні в області 20 – 700 °С, наведено на рис. 1.20 (криві 1 – 4). Видно, що край оптичного поглинання з підвищенням температури, як йому і належить, зсувається у довгохвильовий бік і знаходиться на 450 нм (2,75 еВ) при $T_{кр} = 700$ °С. Вище 700 °С теплове випромінювання (ТВ) стає надто яскравим, що заважає вимірюванню спектрів пропускання. Після одержання спектрів пропускання при 700 °С лампа розжарювання, за допомогою якої вимірювались дані спектри пропускання, вимикалась і в тій же області кристала записувався спектр ТВ, що являє собою смугу з максимумом при 540 нм (2,3 еВ) (рис. 1.20, крива 5). Таким чином, різниця

між краєм оптичного поглинання і положенням ТВ смуги при $T_{кр} = 700 \text{ }^\circ\text{C}$ дорівнює 0,46 еВ. Отже, можна зробити висновок, що ТВ обумовлене не зона-зонними переходами, як припускалось в теоретичних роботах [58], а рекомбінацією рівноважних носіїв через локальні центри, енергетичний рівень яких знаходиться у забороненій зоні. Це означає, що робоча температура елемента розжарювання може бути нижчою за розраховану [58], а спектри ТВ – змінені у бажаному напрямку за допомогою відповідного легування.

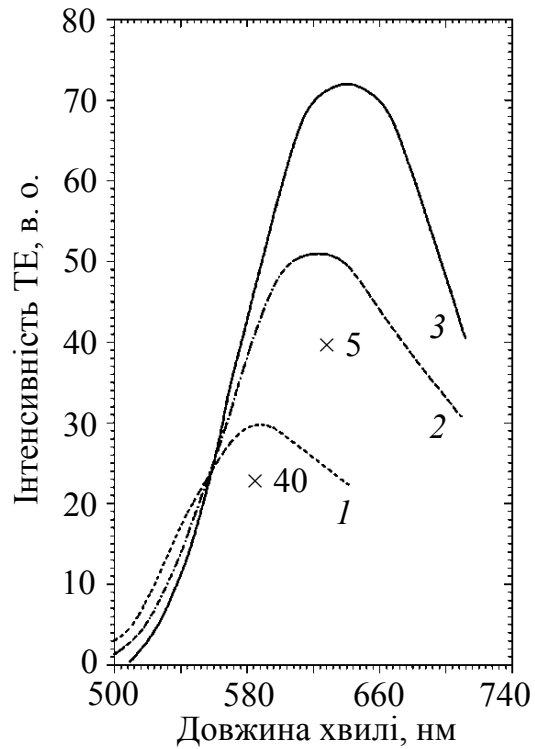
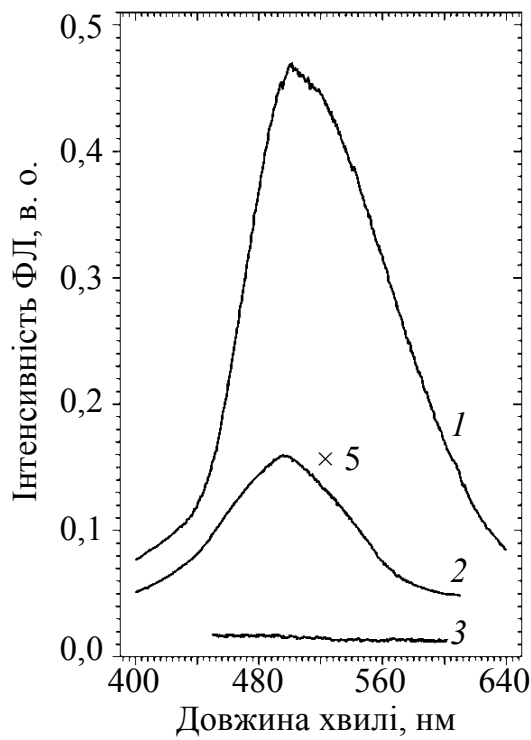


Рис. 1.18. Спектри ФЛ кристала ZnO у спектральній області видимого світла при температурі 20 (1); 150 (2); 250 °C (3). Кристал було нагріто за допомогою прикладеного струму; $\lambda_{36} = 337,1 \text{ нм}$

Рис. 1.19. Спектри термічної емісії кристала ZnO за температури 850 (1); 1000 (2); 1100 °C (3)

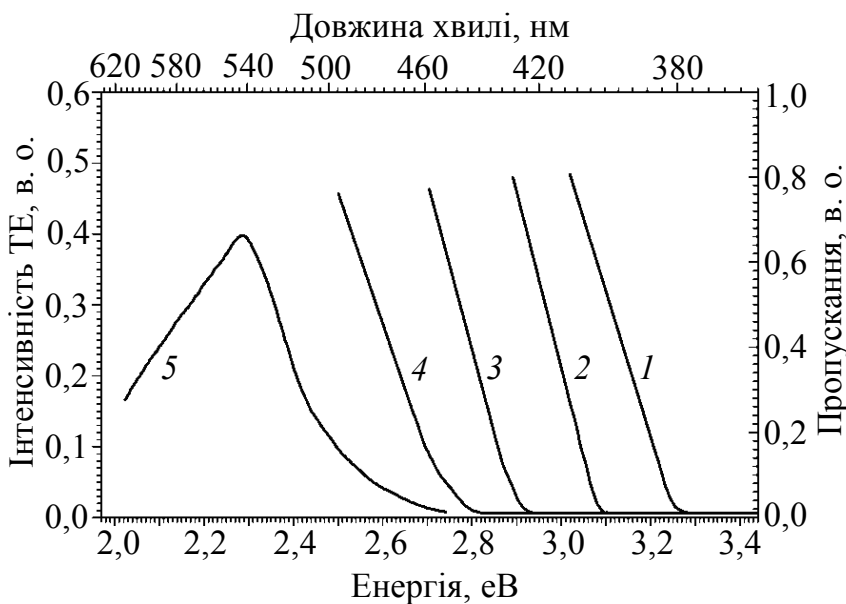


Рис. 1.20. Спектри пропускання кристала ZnO при температурі 20 (1); 250 (2); 500 (3); 700 °C (4) і спектр термічної емісії (5), виміряний при 700 °C з тієї ж площини кристала, з якої було записано й спектри пропускання

1.8. Узагальнення результатів

Одержані результати свідчать про те, що в нелегованому оксиді цинку присутні рухливі донори і що саме вони є залишковими донорами, які відповідають за високу електронну провідність цього матеріалу. Виходячи з отриманих даних і попереднього аналізу літератури, можна зробити висновок, що залишковими донорами є рухливі власні дефекти, а саме, атоми міжвузлового цинку.

Проведені дослідження показали, що рухливі донори впливають не тільки на електричну провідність, але також на fotocутливість, оптичне поглинання і люмінесценцію ZnO. Цей вплив зумовлений перерозподілом рухливих донорів у кристалі завдяки їх міграції під дією різних чинників. До таких чинників належать, в першу чергу, внутрішні електричні поля, пов'язані з бар'єрами, що формуються на неоднорідностях кристала та біля його поверхні. Дрейф рухливих донорів у полі виснажуючого вигину зон, створеного адсорбованим киснем, приводить до створення шару з високою провідністю на поверхні кристала. Нестабільність цього шару, його залежність від процесів адсорбції/десорбції кисню, а також можливість його багаторазового руйнування і відтворення в одному й тому ж кристалі, що можна спостерігати вже при 300 K, дозволяє відкинути попередні припущення щодо його природи [1, 45]. Додатковим аргументом на користь запропонованого механізму є той факт, що поверхнева густина донорів після формування шару відповідає густині атомів адсорбованого кисню [53]. Оскільки в ZnO fotocутливість зростає з ростом електричної провідності [33], після десорбції кисню шар, збагачений донорами, визначає не тільки рівноважну провідність, але також фотопровідність всього кристала.

Виявлення кореляції між концентрацією рухливих донорів та інтенсивністю зеленої смуги люмінесценції узгоджується з встановленим раніше зростанням інтенсивності цієї смуги при збільшенні в кристалі надлишку цинку [1] і є додатковим підтвердженням того, що рухливі донори являють собою атоми Zn_i.

Ще одним чинником, який впливає на просторовий розподіл донорів по кристалу, є УЗ-хвилі. Перерозподіл дефектів у кристалі під дією УЗ-хвиль відбувається завдяки двом ефектам:

- створенню нових дислокацій та їх подальшому декоруванню дефектами;
- зміні ступеня декорування існуючих дислокацій внаслідок їх коливання.

Згідно літературних даних [50, 51] і одержаних нами результатів, збільшення густини дислокацій приводить до погіршення оптичних і люмінесцентних характеристик кристала. Після лазерного опромінення ці характеристики, навпаки, покращуються (зростає прозорість кристала в області краю оптичного поглинання і виправляється форма екситонної люмінесценції). Таким чином, можна зробити висновок, що нові дислокації не створюються, а відбувається відхід донорів від існуючих дислокацій в

об'єм кристала. Цей висновок підтверджується зростанням електричної провідності після лазерної обробки, а також аналогічною зміною спектрів пропускання і люмінесценції після відпалу з різким охолодженням, що приводить до зменшення ступеня декорування дислокацій.

Зміна характеристик кристалів ZnO внаслідок просторового перерозподілу рухливих донорів є оборотним процесом: з часом кристал повертається до стану рівноваги і вихідні характеристики відновлюються. Отже, в ZnO, як і в інших напівпровідниках A_2B_6 [32], рухливі дефекти є чинником нестабільності.

1.9. Висновки

Наведені вище дані свідчать про те, що залишкові донори, які визначають високу електронну провідність нелегованих кристалів ZnO, являють собою рухливі власні дефекти – атоми міжвузлового цинку. Утворення на поверхні ZnO шару, збагаченого мілкими донорами, відбувається завдяки акумуляції рухливих донорів біля поверхні внаслідок їх дрейфу в полі виснажуючого вигину зон, створеного адсорбованим киснем. Рухливі донори впливають не тільки на електричну провідність, але також на люмінесцентні і оптичні характеристики ZnO. Донором, який входить до складу комплексу, що відповідає за зелену смугу люмінесценції ZnO, є міжвузловий цинк. Скупчення рухливих донорів біля дислокацій призводить до зсуву краю оптичного поглинання у довгохвильовий бік і спотворенню форми спектра екситонної люмінесценції. Має місце безвипромінювальна анігіляція екситонів на дефектах ґратки – центрах домішкової ФЛ – з передачею енергії, яка вивільняється, електронам на цих центрах, що призводить до появи домішкової ФЛ і послаблення УФ випромінювання.

Рухливі донори є чинником нестабільності характеристик кристалів ZnO. Зміна характеристик кристала під дією світла, електричного поля та УЗ-хвиль спостерігається вже при 300 К. Таким чином, зменшення концентрації рухливих донорів дозволило б не тільки полегшити отримання матеріалу з *p*-типом провідності, але також поліпшити стабільність і послабити процеси деградації характеристик оксиду цинку. Одним із способів зменшення концентрації залишкових донорів (атомів міжвузлового цинку) може бути їх витягування з кристала в електрод за допомогою електричного поля.

Отримано випромінювання видимого світла кристалами оксиду цинку внаслідок їх розігріву теплом Джоуля. Показано, що це випромінювання обумовлене рекомбінацією рівноважних носіїв на дефектах кристалічної ґратки.

РОЗДІЛ 2

КЕРАМІКА ТА КЕРАМІЧНІ ШАРИ ОКСИДУ ЦИНКУ

2.1. Вступ

Кераміка на основі оксиду цинку широко використовується для виготовлення варисторів, фосфорів з довготривалим післясвітінням, елементів височастотних приладів. Привабливість цього матеріалу полягає у простоті та невеликій вартості технології виготовлення, а також можливості створення багатокомпонентних систем легованих різними домішками шляхом введення у вихідну шихту окислів і солей інших металів. Цей розділ присвячено результатам, одержаним при вивченні кераміки та керамічних шарів, виготовлених із порошку ZnO з додаванням борної кислоти в якості флюсу. Досліджено вплив борної кислоти як флюсу на структурні, електричні і люмінесцентні характеристики кераміки, а також процес легування кераміки та шарів ZnO елементами I групи (Li, Na, K, Ag) з метою з'ясування можливості формування мілких акцепторів в оксиді цинку за допомогою цих домішок. Крім цього, приділяється увага впливу легування рідкоземельними елементами (Sm, Ho) на властивості шарів та кераміки з метою одержання специфічного випромінювання.

2.2. Виготовлення кераміки ZnO. Вплив борної кислоти як флюсу на характеристики кераміки оксиду цинку [1, 2]

Керамічні зразки було одержано із суміші порошку ZnO (99,99 % чистоти) і дистильованої води або водного розчину борної кислоти (до 15 ваг. %). З цієї суміші формувалися гранули розмірами $10 \times 3 \times 2$ мм³, які після висушування за нормальних умов відпалювались на повітрі при температурі 900 – 1100 °C протягом 3 – 4 годин і охолоджувались разом з піччю. При цьому утворювалась тверда щільна кераміка з розміром кристалітів 10 – 50 мкм. У процесі дослідження використовувалось також швидке (протягом 30 – 40 с) і повільне (протягом кількох годин) охолодження від температури відпалу до кімнатної температури.

Фотографії, зроблені за допомогою оптичного мікроскопа, показують, що додавання борної кислоти до вихідної шихти призводить до збільшення розміру кристалітів (рис. 2.1, а, б). Дослідження електричних властивостей керамічних зразків показало, що електрична провідність кераміки дорівнює приблизно $1 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ і обумовлена донорами з енергією іонізації 0,05 eV, які є власними дефектами (рис. 2.2, крива 1). Додавання борної кислоти (до 0,5 ваг. %) призводить до зростання провідності в декілька разів завдяки легуванню ZnO бором і утворенню центрів V_{Zn} , які також являють собою мілкі донори [3]. Подальше збільшення вмісту борної кислоти приводить до зменшення величини провідності, при цьому залежність провідності від температури залишається незмінною (рис. 2.2, криві 2 – 3 та 4 – 8 відповідно). Цей ефект обумовлений утворенням включень борату цинку,

який є діелектриком, що приводить до зменшення відносного об'єму ZnO в зразку. Дослідження температурної залежності електропровідності та вольт-амперних характеристик свідчать про те, що електрична провідність кераміки визначається провідністю кристалічних зерен, а бар'єри між кристалітами відсутні [2].

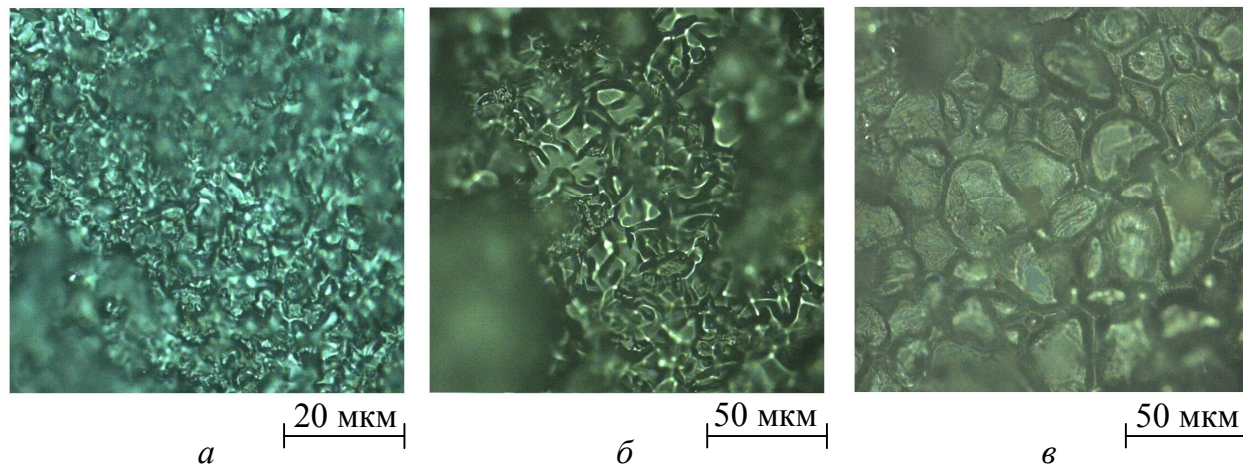


Рис. 2.1. Зображення поверхні кераміки ZnO, спеченої при 1100 °С, з вмістом борної кислоти: $x = 0,5$ (а), 2 (б) і 15 ваг. % (в)

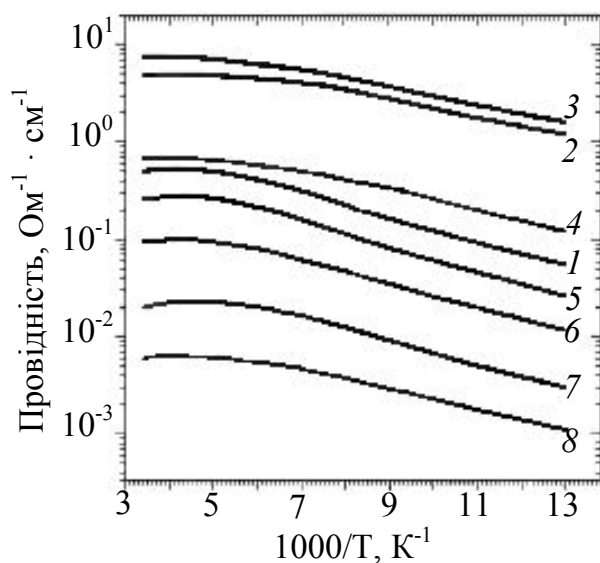


Рис. 2.2. Температурна залежність провідності кераміки ZnO від вмісту борної кислоти: $x = 0$ (1), 0,02 (2), 0,1 (3), 0,5 (4), 2 (5), 5 (6), 10 (7) та 15 (8) ваг. %

Спектри ФЛ кераміки, виготовленої з додаванням і без додавання флюсу, наведені на рис. 2.3. Видно, що додавання борної кислоти призводить до збільшення інтенсивності УФ випромінювання і зменшення інтенсивності видимої ФЛ, при цьому структура екситонної емісії поліпшується. Ці результати свідчать про поліпшення кристалічної структури і зменшення густини дефектів ґратки у кристалітах.

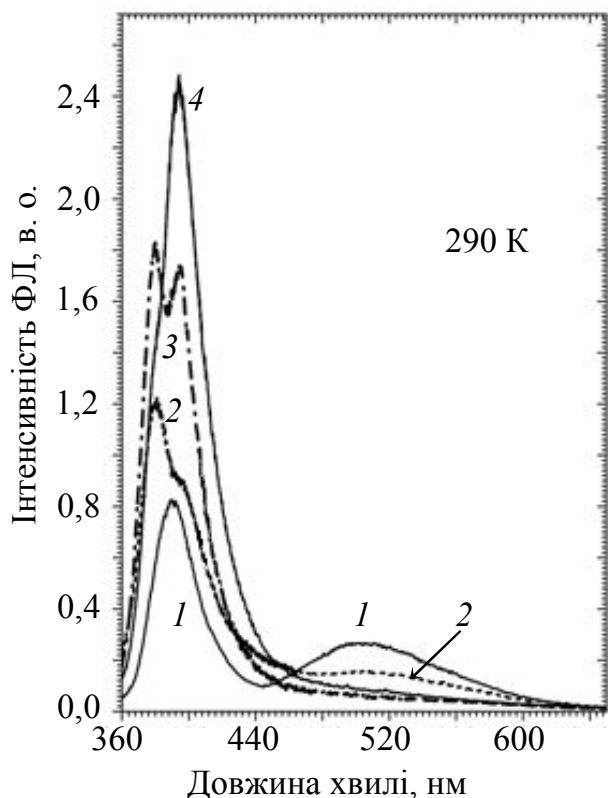


Рис. 2.3. Спектри ФЛ кераміки ZnO з вмістом борної кислоти: $x = 0$ (1), 0,5 (2), 2 (3) та 10 (4) ваг. %

2.3. Люмінесценція легованої кераміки ZnO

Легування кераміки здійснювалось шляхом додавання до вихідної шихти водних розчинів нітратів або сульфатів відповідних елементів, вміст яких дорівнював 0,01 – 1 ат. %.

2.3.1. Легування літєм, натрієм та калієм [4]

Як стверджують деякі теоретичні роботи, елементи I групи мають створювати в ZnO мілкі акцептори більш ефективно, ніж елементи V групи [5], тому в останні роки увага дослідників, що намагаються отримати *p*-тип ZnO, зосередилась на таких домішках, як Li, Na, K і Ag. Проте, результати робіт з легування кристалів, плівок та наноструктур ZnO цими елементами є суперечливими, а параметри центрів, що вони утворюють, однозначно не встановлено. Нами була виготовлена і досліджена кераміка ZnO, легована елементами I групи, з метою встановити, які акцептори утворюються при такому легуванні і чи можливо при цьому отримати *p*-тип ZnO.

Як показали дослідження, додавання до шихти розчинів солей зазначених вище металів, приводить до зниження електропровідності кераміки від 1 до $10^{-6} - 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, при цьому всі зразки мали *n*-тип провідності.

У спектрах ФЛ кераміки, легованої Li, Na і K, спостерігаються яскраві смуги при 600, 570 та 550 нм відповідно, причому інтенсивність цих смуг суттєво перевищує інтенсивність УФ емісії (рис. 2.4, *a*, *b*, *в*), тоді як в нелегованій кераміці має місце інтенсивна УФ і дуже слабка зелена ФЛ (рис. 2.5).

В УФ або блакитній області спектра появи нових смуг не відбувається. Отже, можна зробити висновок, що легування призводить до створення акцепторів, що відповідають за смуги ФЛ в області 600 – 550 нм.

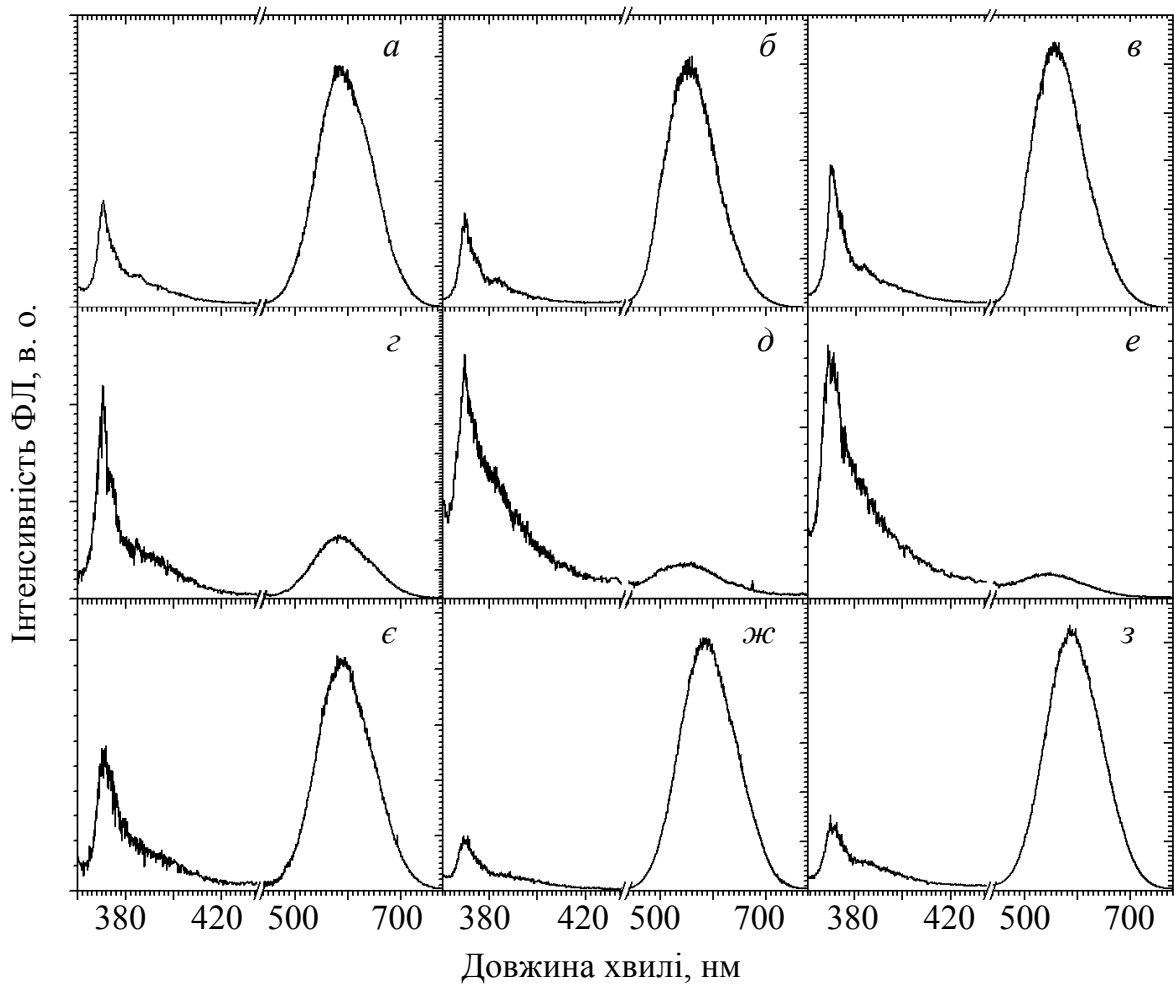


Рис. 2.4. Спектри ФЛ кераміки ZnO, легованої Li (а, г, є); Na (б, д, ж) та К (в, е, з), які виміряно безпосередньо після спікання (а, б, в), після швидкого (г, д, е) і повільного охолодження (є, ж, з) ($T = 77$ К)

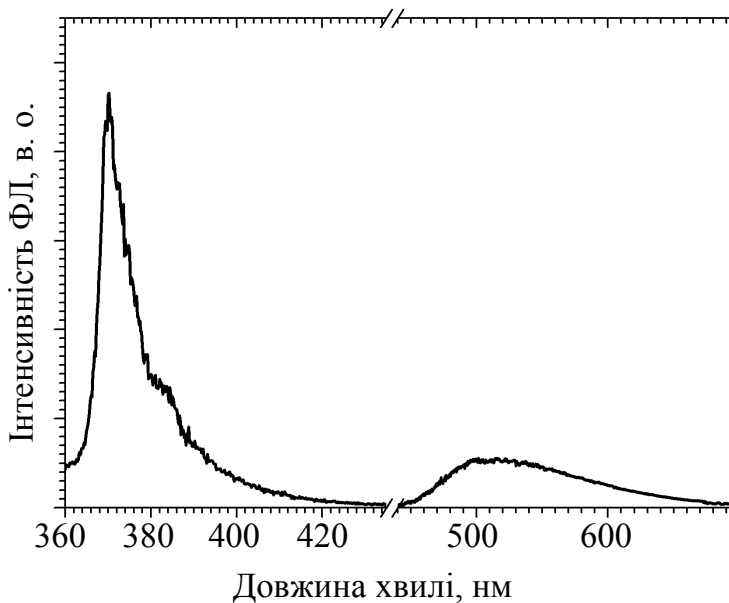


Рис. 2.5. Спектр ФЛ нелегованої кераміки ZnO при 77 К

Для того, щоб пересвідчитись, що цими акцепторами є центри Li_{Zn} , Na_{Zn} і K_{Zn} , ми нагрівали виміряні зразки до 1000 °С, витримували їх при цій

температурі протягом 30 хвилин і різко охолоджували до кімнатної температури. При високій температурі має відбуватись вихід домішкових атомів з вузлів у міжвузля, де вони відіграють роль мілких донорів, і такий стан «заморожується» при різкому охолодженні. Виявилось, що різке охолодження призводить до підвищення електропровідності і гасіння смуг ФЛ при 600, 570 і 550 нм (рис. 2.4, *з, д, е*). Після повторного нагріву і наступного повільного охолодження вихідні провідність і спектри ФЛ відновлюються (рис. 2.4, *ж, з, д*). Таким чином, можна зробити висновок, що центри Li_{Zn} , Na_{Zn} , K_{Zn} являють собою глибокі акцептори, формування яких не може призвести до появи провідності *p*-типу.

Цей висновок підтверджується результатами ранніх робіт, виконаних на монокристалах оксиду цинку [6]. Поява ФЛ в УФ або блакитній областях спектра в тонких плівках ZnO, легованих Li або K, що спостерігалось деякими авторами [7] обумовлене, скоріш за все, формуванням дефектів на інтерфейсі плівка/підкладка, в утворенні яких можуть брати участь атоми домішки.

2.3.2. Легування сріблом

Як показали дослідження, легування кераміки ZnO сріблом призводить до зменшення її електропровідності на кілька порядків, при цьому всі зразки мають провідність *n*-типу [8]. При 290 К спектр ФЛ легованої кераміки практично не відрізняється від спектра ФЛ нелегованої кераміки, при цьому у видимій області спектра спостерігається смуга ФЛ з максимумом при 500 – 520 нм, інтенсивність якої суттєво менша, ніж інтенсивність смуги екситонної емісії (рис. 2.6, *а, б, в*).

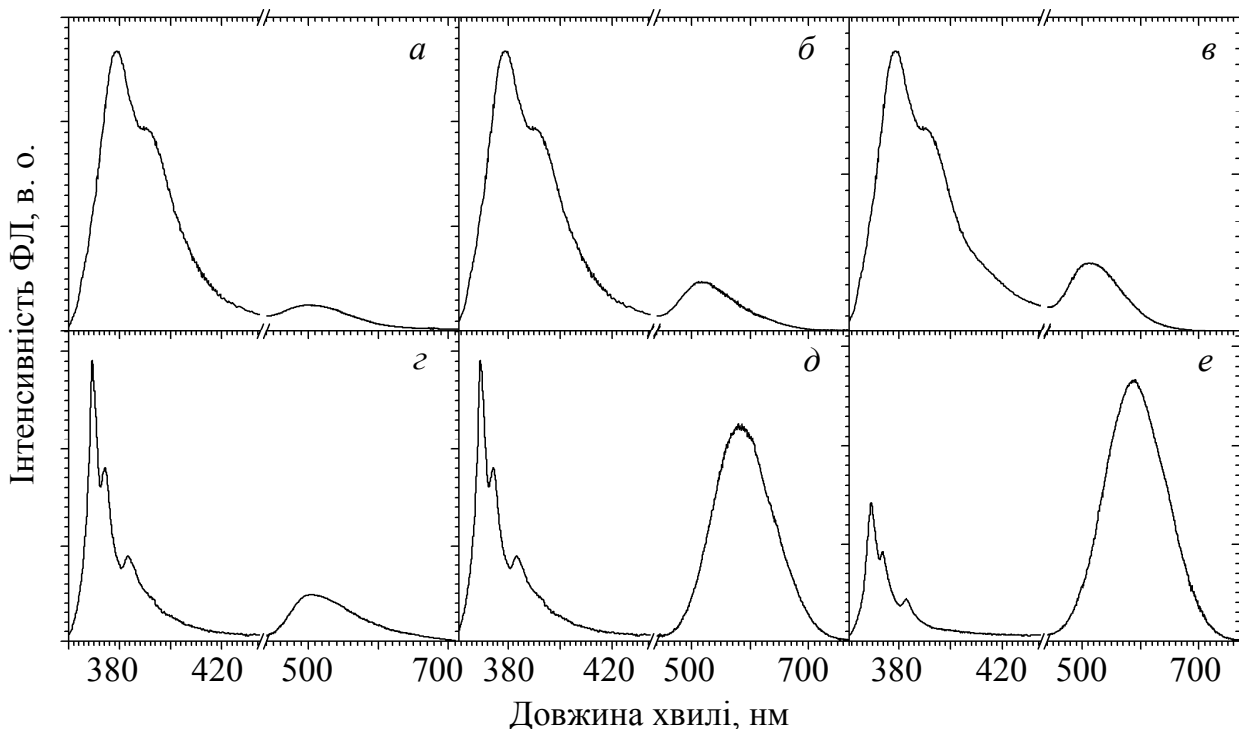


Рис. 2.6. Спектри ФЛ нелегованої (*а, з*) так само як і легованої сріблом із розчину $AgNO_3$ (*б, д*) та з срібного дроту (*в, е*) кераміки ZnO: *а, б, в* – $T = 290$ К; *з, д, е* – $T = 77$ К

Проте при зниженні температури в зразках ZnO:Ag виникає жовта смуга ФЛ з максимумом при 580 нм, інтенсивність якої при 77 К значно перевищує інтенсивність екситонних смуг (рис. 2.6, *д, е*), тоді як у нелегованих зразках максимум видимої ФЛ не зміщується, а її інтенсивність тільки трохи зростає при охолодженні (рис. 2.6, *з*). В той же час, легування не призводить до появи нових смуг ФЛ або зміни співвідношення інтенсивностей смуг вже існуючих в УФ та блакитній областях спектра. В спектрі збудження ФЛ жовтої смуги, який вимірювався при 580 нм, спостерігається потужний пік при 385 нм (рис. 2.7, *а*). Такий же пік має місце у спектрі фотоструму (ФС) (рис. 2.7, *б*).

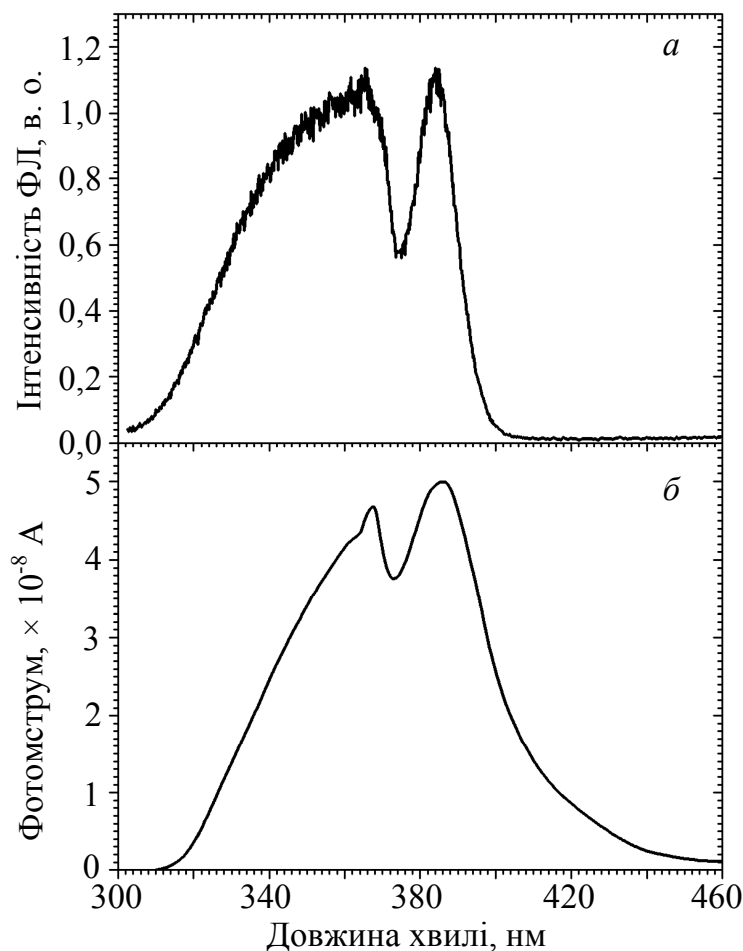


Рис. 2.7. (а) Спектр ЗФЛ при вимірюванні на 580 нм та (б) спектр ФС зразка кераміки ZnO:Ag ($T = 77$ К)

Зменшення електропровідності кераміки і поява нової жовтої смуги ФЛ свідчать про те, що внаслідок легування сріблом в ZnO утворюються акцептори, які відповідають за цю смугу. Різне падіння інтенсивності смуги при підвищенні температури від 77 до 300 К означає, що в цьому інтервалі температур відбувається інтенсивна іонізація пов'язаних з нею акцепторів, тобто ці акцептори є мілкими. Отже, пік при 385 нм у спектрах збудження смуги 580 нм і фотопровідності може бути обумовлений оптичним збудженням електронів з мілких акцепторів з енергією іонізації 0,21 eВ в С-зону, що призводить до появи ФС. Оскільки внаслідок легування сріблом ФЛ в області 380 нм не підсилюється, можна думати, що зворотній процес, тобто безпосередній захват вільних електронів мілкими акцепторами, не має місця,

а рекомбінація відбувається через глибокі донори з енергією іонізації 1,1 еВ. Схема електронних переходів, що впливає з отриманих експериментальних даних та їх аналізу, наведена на рис. 2.8. Таким чином, легування ZnO сріблом призводить до формування мілких акцепторів, проте ці акцептори компенсуються глибокими донорами, з якими вони взаємодіють, що робить сумнівним можливість отримання матеріалу *p*-типу за допомогою такого легування.

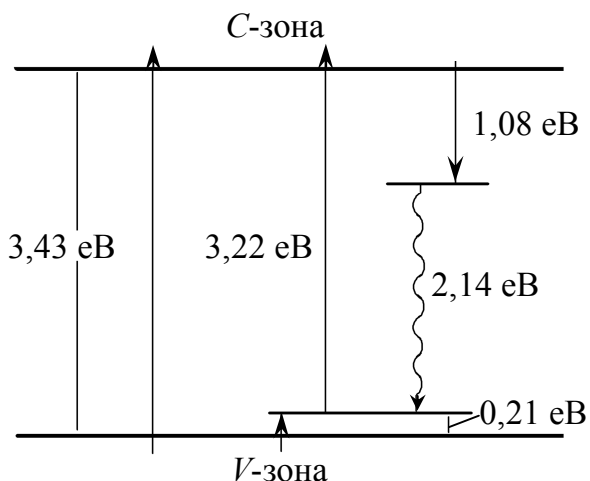


Рис. 2.8. Схема електронних переходів, яка пов'язана з акцепторами сформованих легуванням сріблом у кераміці ZnO:Ag ($T = 77$ K)

2.3.3. Легування міддю та цинком. Природа самоактивованої помаранчевої ФЛ [9]

Відомо, що домішкова ФЛ спеціально нелегованого оксиду цинку містить зелену і помаранчеву смуги, що перекриваються між собою [10]. В свою чергу, зелена ФЛ також включає дві компоненти, одна з яких обумовлена стехіометричним надлишком цинку, а друга пов'язана із залишковою домішкою міді [10]. Щоб розділити ці компоненти, ми досліджували ФЛ зразків як спечених у парах цинку, так і легованих міддю. Виявилось, що відпал у парах цинку приводить до появи потужної зеленої смуги з максимумом при 515 нм, тоді як у спектрах ФЛ зразків, легованих міддю, домінує смуга з максимумом при 540 нм (рис. 2.9, криві 1 і 2 відповідно).

Достатньо інтенсивне самоактивоване помаранчеве випромінювання спостерігається у зразках, відпалених на повітрі або в атмосфері кисню, тому його пов'язують з вмістом кисню, більшим за стехіометричний [11 – 14]. Положення максимуму цієї смуги, проте, досі не визначено однозначно і досить різні значення від 570 до 640 нм можна зустріти в літературі [11 – 14]. Однією з причин такої розбіжності може бути той факт, що визначення спектрального положення цієї смуги частіше за все виконується за допомогою розкладання широкої безструктурної смуги ФЛ на гаусові компоненти. Такий розклад, однак, є неоднозначним, якщо кількість компонент, які утворюють смугу, та положення їх максимумів невідомі. Більш надійні результати можна отримати, якщо спектральне положення

деяких компонент було встановлене заздалегідь. Слід відзначити, що в спектрі ФЛ нелегованого оксиду цинку спостерігається також червона смуга, яка, як правило, ховається у «хвості» помаранчевої, але іноді реєструється як окрема смуга з максимумом біля 700 нм [12, 15]. В деяких з наших керамічних зразків також спостерігалась окрема смуга в червоній області спектра з максимумом при 720 нм (рис. 2.9, крива 3). З урахуванням положення максимумів двох зелених (515 і 540 нм) і червоної (720 нм) смуг було зроблено розклад спектра нелегованого зразка на гаусові компоненти. В результаті такої процедури було виокремлено помаранчеву смугу з максимумом при 610 нм (рис. 2.9, крива 4).

Слід зазначити, що самоактивована помаранчева ФЛ оксиду цинку зазвичай приписується міжвузловому кисню [11 – 14, 16]. В той же час, значне підвищення інтенсивності цієї смуги поряд із зменшенням інтенсивності зеленої ФЛ спостерігалось в порошках ZnO високої чистоти, відпалених у вакуумі. При цьому на кінці кварцової трубки, в якій проводився відпал порошку, утворювався шар металевого цинку [17]. На основі цих фактів був зроблений висновок, що центри випромінювання, які обумовлюють помаранчеву смугу, пов'язані з вакансіями цинку, що виникають унаслідок його випаровування [17].

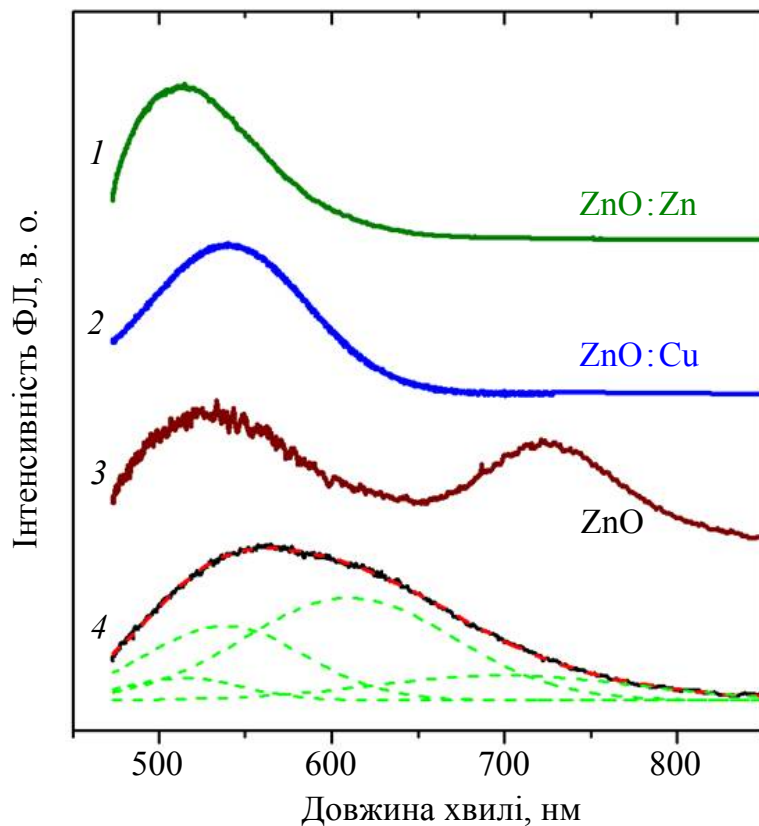


Рис. 2.9. Спектри ФЛ кераміки ZnO, синтезованої в парах Zn (1), легованої міддю (2) та нелегованої кераміки, яка демонструє червону ФЛ (3). Типовий спектр ФЛ нелегованої кераміки ZnO, синтезованої на повітрі (4); штрихові криві відповідають розкладу кривої 4 на компоненти ($T = 293$ К, $\lambda_{\text{EXC}} = 365$ нм)

Цей висновок підтверджується нашими експериментами. Виявлено, що спікання нелегованих зразків ZnO в потоці азоту призводить до збільшення внеску помаранчевої ФЛ у спектр, який є більш вираженим у спектрі, зареєстрованому з поверхні зразка (рис. 2.10). Насправді, можна очікувати, що на поверхні зразка повинна бути присутня більша кількість вакансій цинку, ніж в об'ємі, внаслідок його випаровування, а також внаслідок його видалення потоком азоту з зони відпалу.

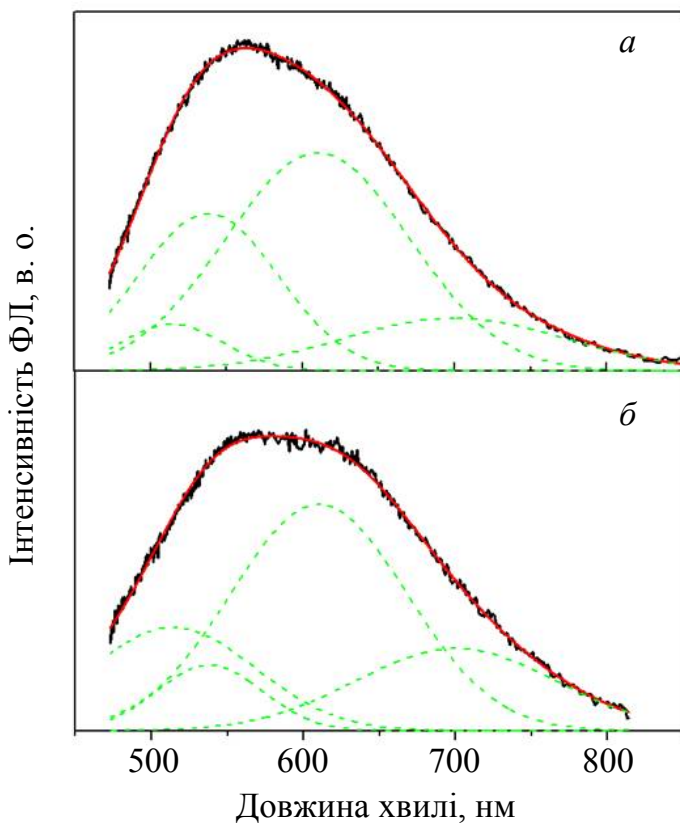


Рис. 2.10. Нормовані спектри ФЛ нелегованої кераміки ZnO, синтезованої в парах азоту. Штрихові криві – розклад спектрів на гаусіани. Спектри записані з об'єму (а) та поверхні (б) зразків ($T = 293$ К, $\lambda_{\text{EXC}} = 365$ нм)

2.3.4. Легування манганом. Механізм гасіння самоактивованої ФЛ [18]

Наведені вище результати показують можливість виготовлення кераміки оксиду цинку з різними структурними та люмінесцентними характеристиками. Показано, що додавання борної кислоти як флюсу приводить до поліпшення кристалічної структури кераміки і підсилення УФ люмінесценції. Домішки Li, Na і K утворюють в ZnO глибокі акцептори. Легування Ag призводить до формування мілких акцепторів з енергією активації 0,21 еВ, проте ці акцептори компенсуються глибокими донорами, з якими вони взаємодіють. Отже, легування цими домішками не дає змогу отримати ZnO з *p*-типом провідності.

Відомо, що легування оксиду цинку манганом призводить до гасіння самоактивованої ФЛ, що зазвичай пов'язують із зменшенням концентрації власних дефектів [19] або утворенням центрів безвипромінювальної рекомбінації [20], втім природа такого явища не є встановленою. З метою дослідження цього ефекту ми вимірювали і аналізували спектри ФЛ кераміки

ZnO:Mn з різним вмістом мангану (0,01 – 1 ат.%). Виявилось, що збільшення вмісту мангану призводить до падіння інтенсивності самоактивованої ФЛ і поступового її зсуву у довгохвильовий бік (рис. 2.11). Для того, щоб з'ясувати, як впливає легування манганом на окремі компоненти самоактивованої ФЛ, було зроблено розклад отриманих смуг ФЛ на гаусові компоненти.

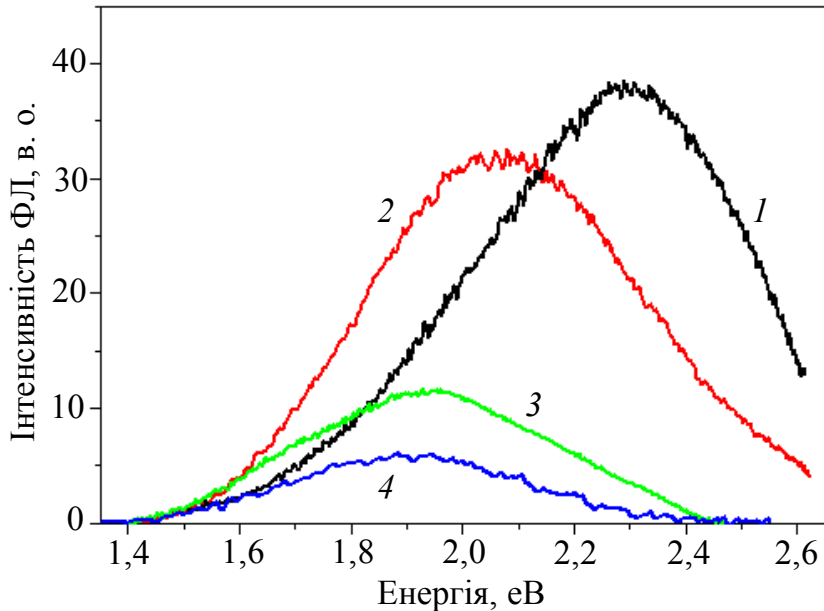


Рис. 2.11. Спектри ФЛ кераміки ZnO:Mn з концентрацією мангану $N_{Mn} = 0$ (1); 1×10^{19} (2); 1×10^{20} (3) та $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ (4)

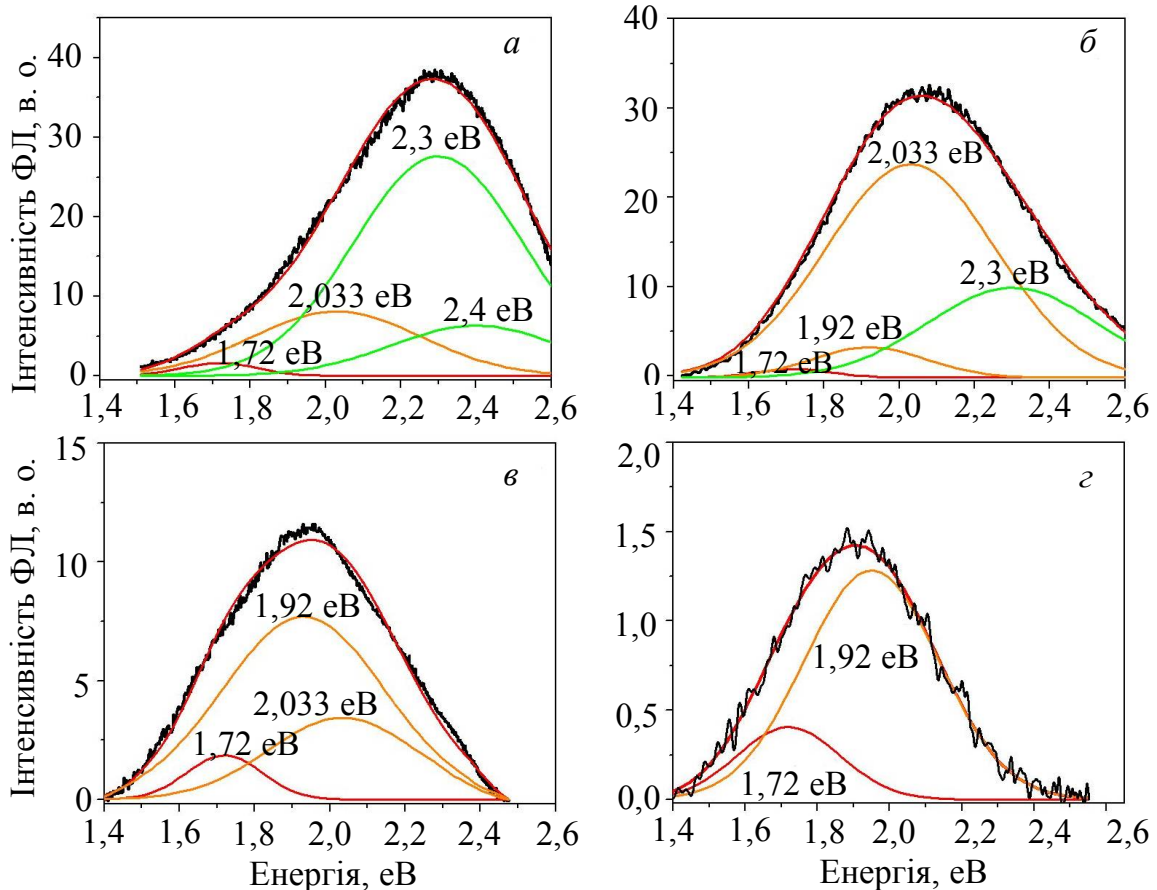


Рис. 2.12. Розклад на гаусові компоненти смуги ФЛ кераміки ZnO:Mn з різним вмістом мангану: 0 (а), 0,01 (б), 0,1 (в) та 1 ат. % (г)

Можна бачити, що спочатку відбувається гасіння зеленої смуги, потім помаранчевої (при цьому інтенсивність зеленої продовжує падати), а потім червоної, тобто межа гасіння поступово зсувається у довгохвильовий бік. Одночасно з'являється нова смуга з максимумом при 1,92 еВ (645 нм), яка стає домінуючою в спектрі при вмісті мангану 0,1 ат. % (рис. 2.12, в). Як відомо з літератури, легування оксиду цинку манганом приводить до появи оптичного поглинання у видимій області спектра, яке проявляє себе як безструктурний «хвіст» у спектрі поглинання, інтенсивність якого зростає, а спектральна межа зсувається у довгохвильовий бік із збільшенням вмісту мангану [21]. Спектри поглинання для наших зразків наведено на рис. 2.13.

Співставлення цих спектрів з даними, поданими на рис. 2.12, показує, що існує кореляція між спектральною залежністю гасіння ФЛ і спектрами дифузного відбивання при зміні вмісту мангану. Отже, можна зробити висновок, що гасіння самоактивованої ФЛ відбувається внаслідок її поглинання мангановими центрами. Смуга ФЛ з максимумом при 1,92 еВ (645 нм), що виникає при легуванні, скоріш за все, пов'язана з мангановими центрами. Малу інтенсивність цієї смуги можна пояснити існуванням в манганових центрах поряд з випромінювальними також безвипромінювальних переходів, при цьому останній процес має бути домінуючим.

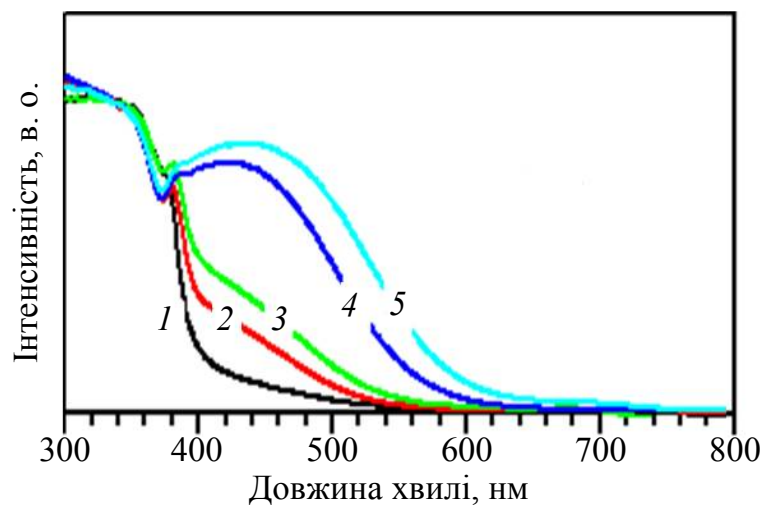


Рис. 2.13. Спектри поглинання кераміки з різним вмістом мангану: 0,01 (1), 0,05 (2), 0,1 (3), 0,5 (4) та 1 ат. % (5)

Наведені вище результати вказують на можливість виготовлення кераміки оксиду цинку з різними структурними та люмінесцентними характеристиками. Показано, що додавання борної кислоти як флюсу приводить до поліпшення кристалічної структури кераміки і підсилення УФ люмінесценції. Показано, що літій, натрій і калій утворюють в оксиді цинку глибокі акцептори. При легуванні сріблом формуються мілкі акцептори з енергією іонізації 0,21 еВ, проте ці акцептори утворюють комплекси з глибокими донорами, які їх компенсують. Таким чином, легування домішками елементів першої групи не дає можливості отримати *p*-тип провідності. Легування кераміки цинком і міддю дозволило розділити зелену

самоактивовану і зелену мідну смуги ФЛ, а також виокремити самоактивовану помаранчеву смугу. Дослідження ФЛ зразків, легованих манганом, показало, що гасіння самоактивованої ФЛ внаслідок введення мангану обумовлено поглинанням самоактивованого випромінювання мангановими центрами.

2.4. Керамічні шари на основі оксиду цинку

Привабливість керамічних шарів полягає у простоті та невеликій вартості технології їх виготовлення, а також можливості створення багатокомпонентних систем шляхом введення у вихідну пасту оксидів і солей інших металів. В цьому розділі буде наведено результати структурних, оптичних та електричних властивостей нелегованих і легованих різними домішками шарів ZnO, виготовлених методом трафаретного друку.

2.4.1. Виготовлення керамічних шарів

Шари були виготовлені методом трафаретного друку на лейкосапфірових підкладках з орієнтацією (1012) та розмірами $10 \times 10 \times 0,5 \text{ мм}^3$ з використанням пасти на основі порошку ZnO. Порошок ZnO фірми Sigma-Aldrich (чистотою 99,99 %) був подрібнений у кульовому млині протягом 125 годин з додаванням дистильованої води та пропіленгліколю в якості антикоагулянтів. Метод друку шарів схематично зображений на рис. 2.14.

Після висушування за нормальних умов протягом 24 годин, шари відпалювались на повітрі за температур $500 - 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом $0,5 - 3$ годин і охолоджувались разом з піччю.

Аналогічно до кераміки ZnO, описаної в попередньому розділі, керамічні шари виготовлялися з додавання борної кислоти в якості флюсу (до 15 ваг. %). Легування шарів літієм здійснювалось шляхом додавання до пасти розчину нітрату літію. Вміст літію в сухих шарах складав 0,003, 0,03 і 0,3 ваг. %. Крім цього, шари легувалися іонами Sm^{3+} та Ho^{3+} ($10^{19} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$) з метою з'ясування можливості одержання ФЛ у видимому спектральному діапазоні.

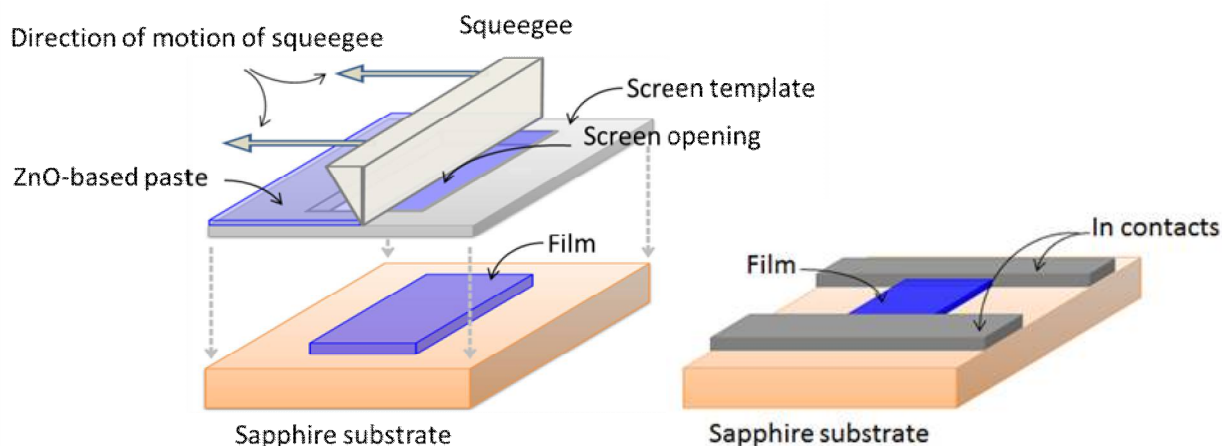


Рис. 2.14. Схематичне зображення процесу трафаретного друку, використаного для виготовлення шарів оксиду цинку та зразка з контактами

Характеристики шарів було досліджено електричними та фотоелектричними, оптичними, люмінесцентними та структурними методами, а саме: вимірювали величину та тип електропровідності шарів, спектри фотопровідності, а також спектри ФЛ та збудження ФЛ, комбінаційного розсіяння світла та дифракції рентгенівських променів. Для електричних вимірювань на одержані шари ZnO наносили електроди з чистого індію (99,9 %) методом термічного розпилення. Тип провідності зразків визначався за знаком термо-ЕРС. Дослідження вольт-амперних характеристик проводили при зміні напруги в діапазоні від 1 до 40 В. Для вимірювання величини фотоструму використовували УФ випромінювання ртутної лампи високого тиску (ДРШ-500). Оптичні характеристики шарів вимірювали за допомогою спектральних установок на базі монохроматора МДР-23 та спектрометра ИКС-12, а також спектрального комплексу СДЛ-2. ФЛ збуджували азотним лазером (337 нм) або світлом ксенонової лампи (ДКСШ-150), пропущеним через монохроматор. Спектри КРС одержували за допомогою спектрального комплексу на базі потрійного спектрометра T-64000 Horiba Jobin-Yvon з роздільною здатністю $0,15 \text{ см}^{-1}$ при збудженні світлом Ar-Kr-лазера з довжиною хвилі 488 нм. Дифракцію рентгенівських променів досліджували із застосуванням рентгенівського порошкового дифрактометра ARLX'TRA з випромінюванням $\text{Cu K}_{\alpha 1}$ і $\text{Cu K}_{\alpha 2}$.

2.4.2. Структурні властивості керамічних шарів

Рентгенограми досліджених шарів ZnO в залежності від рівня легування та режимів відпалів наведені на рис. 2.15. Порівняння одержаних рентгенометричних даних з табличними для вюрцитного ZnO підтверджує, що всі зразки є полікристалічними з гексагональною структурою, жодна інша кристалічна фаза ZnO не спостерігалася. При цьому в легованих зразках не було виявлено додаткових рефлексів, що свідчить про рівномірний розподіл атомів домішок та відсутність другої фази (рис. 2.15, криві 2, 3 і 5). У шарах, відпалених за високої температури, має місце звуження всіх піків та їх зсув у бік менших кутів, що свідчить про зростання параметра ґратки ZnO при легуванні.

Оцінка розмірів зерен ZnO в нелегованих шарах оксиду цинку, проведена за рівнянням Шерера з врахуванням параметрів (002) рефлексу, показала збільшення розмірів зерен ZnO із збільшенням температури відпалу – від $d = (20 \pm 1)$ нм при температурі відпалу $T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$ до $d = (29 \pm 1)$ нм при $T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Це є типовою поведінкою полікристалічних шарів оксиду цинку, при більш високих температурах відпалу атоми мають достатньо енергії активації, щоб зайняти відповідні місця у кристалічній ґратці, що сприяє утворенню великих зерен з меншою поверхневою енергією [18].

При легуванні шарів іонами Li та їх відпалі при температурі $T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ розміри зерен стають меншими ($d = (23 \pm 1)$ нм, $[\text{Li}] = 0,3 \text{ ваг. } \%$), ніж у нелегованих шарах, відпалених за таких же умов. У той же час, леговані шари, відпалені при $T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$, мають розміри зерен $d = (28 \pm 1)$ нм

($[Li] = 0,003$ ваг. %) і $d = (23 \pm 1)$ нм ($[Li] = 0,3$ ваг. %). Таким чином, за низьких температур відпалу легування Li стимулює утворення більших зерен ZnO, тоді як збільшення вмісту Li протидіє їх зростанню внаслідок сегрегації іонів домішок на границях зерен. Ці результати можна пояснити з урахуванням коефіцієнтів дифузії іонів літію (D_{Li}) [23] та цинку (D_{Zn}) [24] в ZnO. Іони обох типів мають при $T \approx 880$ °С порівнянні значення коефіцієнтів дифузії, тоді як за більш низьких температур, у тому числі при $T = 800$ °С, значення D_{Zn} перевищує D_{Li} , що є ознакою формування великих зерен ZnO за низьких температур.

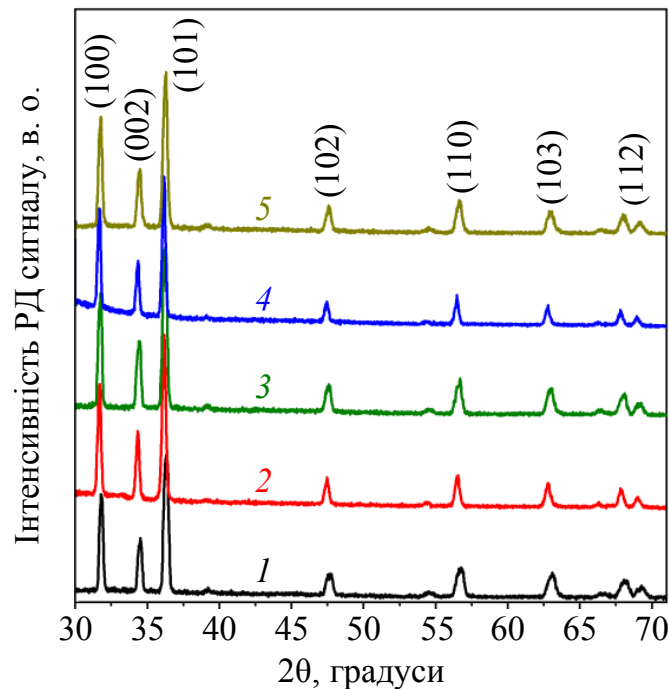


Рис. 2.15. Рентгенограми нелегованого (1, 4) і легованого літієм (2, 3, 5) оксиду цинку з вмістом $[Li] = 0,003$ (2) і 0,3 ваг. % (3, 5). Шари відпалювали при 800 °С (1 – 3) і 1000 °С (4, 5) протягом 30 хв на повітрі

В той же час, при $T > 900$ °С значення D_{Li} перевищує D_{Zn} , що стимулює іони літію займати вузли атомів цинку у кристалічній ґратці та запобігає утворенню великих зерен ZnO. Крім того, у сильно легованих шарах формування зерен сповільнюється. Варто відзначити, що для шарів, вирошених при $T = 900$ °С, порівняні значення коефіцієнтів дифузії Li і Zn призводить до їх «конкуренції» у процесі рекристалізації шарів. При цьому формування зерен ZnO залежатиме в основному від вмісту Li. Одержані результати було підтверджено вимірюванням спектрів КРС нелегованих та легованих зразків [25].

Утворення великих зерен ZnO призводить до зменшення сумарної довжини їх границь, які зазвичай відіграють роль стоку для точкових дефектів, зокрема Zn_i , як зазначено у попередніх розділах. З другого боку, негативно заряджені іони кисню, адсорбовані на їх поверхні та границях зерен, як відомо [10], обумовлюють низьку темнову провідність у

нелегованих полікристалічних шарах оксиду цинку внаслідок захоплення електронів з об'єму зерна. Таким чином, можна очікувати, що зразкам із значним вмістом «великих» нанокристалів буде притаманна висока темнова провідність внаслідок зменшення впливу адсорбованого кисню та витoku Zn_i на границі зерен. Крім того, високий вміст Li має привести до появи донорів Li_i , що також призведе до зростання електричної провідності шарів.

2.4.3. Електричні та оптичні властивості нелегованих та легованих шарів ZnO

Дослідження електричних характеристик шарів проводили у темряві та при опроміненні УФ світлом при прикладанні напруги від 1 до 40 В. Було встановлено, що вольт-амперні характеристики зразків є лінійними. При цьому виявлено, що шари, спечені при $T = 900$ °С, мають найнижчу провідність, незалежно від вмісту в них Li (рис. 2.16). У той же час шари, спечені як при більш низьких, так і при більш високих температурах, мають значну темнову провідність, причому найбільш електропровідними є шари, спечені при $T = 1000$ °С (рис. 2.16, а).

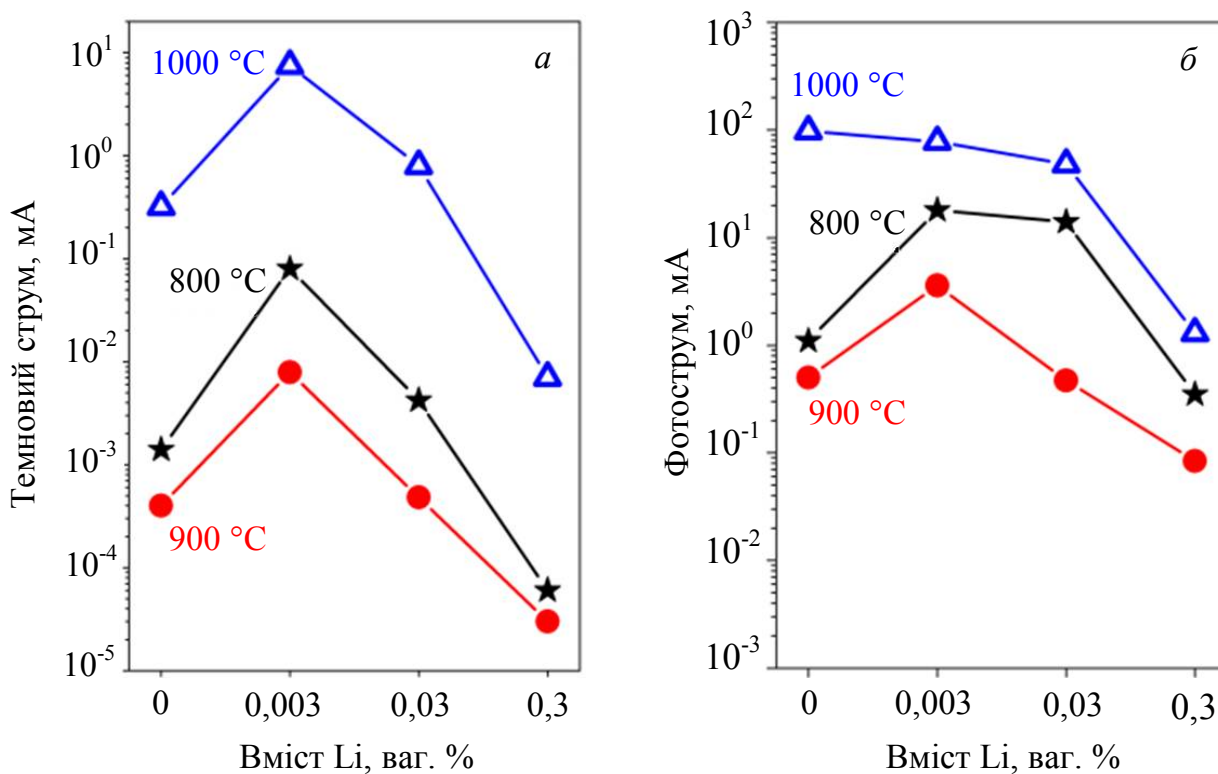


Рис. 2.16. Вплив вмісту літію на темнову (а) і фото- (б) провідність нелегованих і легованих літієм шарів оксиду цинку, спечених при $T = 800, 900, 1000$ °С ($U = 9$ В, $T = 300$ К)

Одержані результати можна пояснити «конкуренцією» між рівнем легування та режимами відпалу зразків. Висока провідність у сильно легованих зразках є наслідком високого рівня легування. В той же час, при цьому має місце зменшення розміру зерен та виникнення більшої довжини їх

границь, які є стоками для іонів кисню, що спричиняє зменшення провідності шарів. Таким чином, конкуренція двох зазначених чинників визначає електричні властивості плівок: з одного боку, легування іонами літію сприяє появі рухомих іонів Li_i та зростанню провідності, з другого боку, – високий вміст Li пригнічує утворення великих зерен ZnO , що призводить до зменшення провідності ZnO . Варто відзначити, що подібні значення темної провідності були отримані для шарів, сформованих за температури $800\text{ }^\circ\text{C}$ з $[Li] = 0,03$ ваг. % та при $T = 1000\text{ }^\circ\text{C}$ з $[Li] = 0,3$ ваг. % (рис. 2.16, а). При цьому перші з них мають також більш високу фотопровідність (рис. 2.16, б), що може бути викликано одночасною присутністю двох типів рухливих іонів – Zn_i та Li_i .

Спектри ФЛ досліджених шарів демонструють присутність двох основних смуг ФЛ: ультрафіолетової, пов'язаної з екситонами, та видимої, що виникає завдяки рекомбінації нерівноважних носіїв через рівні у забороненій зоні, створеної власними дефектами та/або присутніми домішками. Зростання температури відпалу або часу відпалу призводить до немонотонної зміни інтенсивності ФЛ (рис. 2.16). При цьому кожна компонента ФЛ реагує на термічний відпал та рівень легування по-різному. В нелегованих шарах ZnO , відпалених протягом короткого часу (до 30 хв), при зростанні температури відпалу відбувається збільшення УФ компоненти (рис. 2.17, б), тоді як у зразках, відпалених протягом 60 – 180 хв, має місце її немонотонна зміна. При цьому найнижча інтенсивність ФЛ спостерігається у шарах, відпалених при $T = 1000\text{ }^\circ\text{C}$, що відзначено зростанням відношення інтенсивності дефектної смуги ФЛ до її УФ компоненти (рис. 2.17, в).

Дослідження спектрів ФЛ за низьких температур показало, що для нелегованих шарів збільшення температури відпалу до $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (при відпалі протягом 30 хв) призводить до десятикратного збільшення інтенсивності УФ смуги, що може відбуватися за рахунок вдосконалення полікристалічної структури шарів. Це узгоджується з результатами дослідження структурних та електричних характеристик зразків. Зниження темної провідності цих шарів свідчить про вдосконалення кристалічної структури плівок. Це було також підтверджено даними КРС, які показали виражений процес кристалізації в цих шарах, що зумовило зростання екситонної ФЛ. До аналогічного ефекту призводить використання борної кислоти як флюсу при виготовленні шарів, що сприяє утворенню великих зерен та утворенню центрів V_{Zn} , які також є мілкими донорами [25].

Для шарів, відпалених протягом більш тривалого часу, спостерігається поява «червоної» смуги ФЛ в області 680 – 720 нм (рис. 2.18). Інтенсивність цієї смуги змінюється немонотонно з часом відпалу, причому найбільш інтенсивна червона ФЛ має місце у зразках, відпалених протягом 120 хв. Слід зазначити, що її інтенсивність зростає із зменшенням температури вимірювання, і при 77 К ця смуга домінує у спектрі ФЛ.

Дослідження спектрів збудження «червоної» ФЛ показало, що ця смуга може бути збуджена як зона-зонним випромінюванням, так і завдяки власному збудженню, що підтверджено присутністю тільки червоної ФЛ при

збудженні світлом з 430 нм (рис. 2.18, а). Цей характер червоного випромінювання дозволяє припустити, що існування цієї смуги пов'язано з утворенням власних дефектів. Ними можуть бути вакансії цинку, які утворюються внаслідок довготривалого відпалу на повітрі, що спостерігалось раніше [26]. Існує також припущення, що за червону ФЛ можуть відповідати або комплекси власних дефектів, або вакансії кисню, що утворюють глибокі рівні в забороненій зоні оксиду цинку, подібно до центрів забарвлення в лужно-галоїдних матеріалах. Але справедливість цього твердження потребує подальших досліджень.

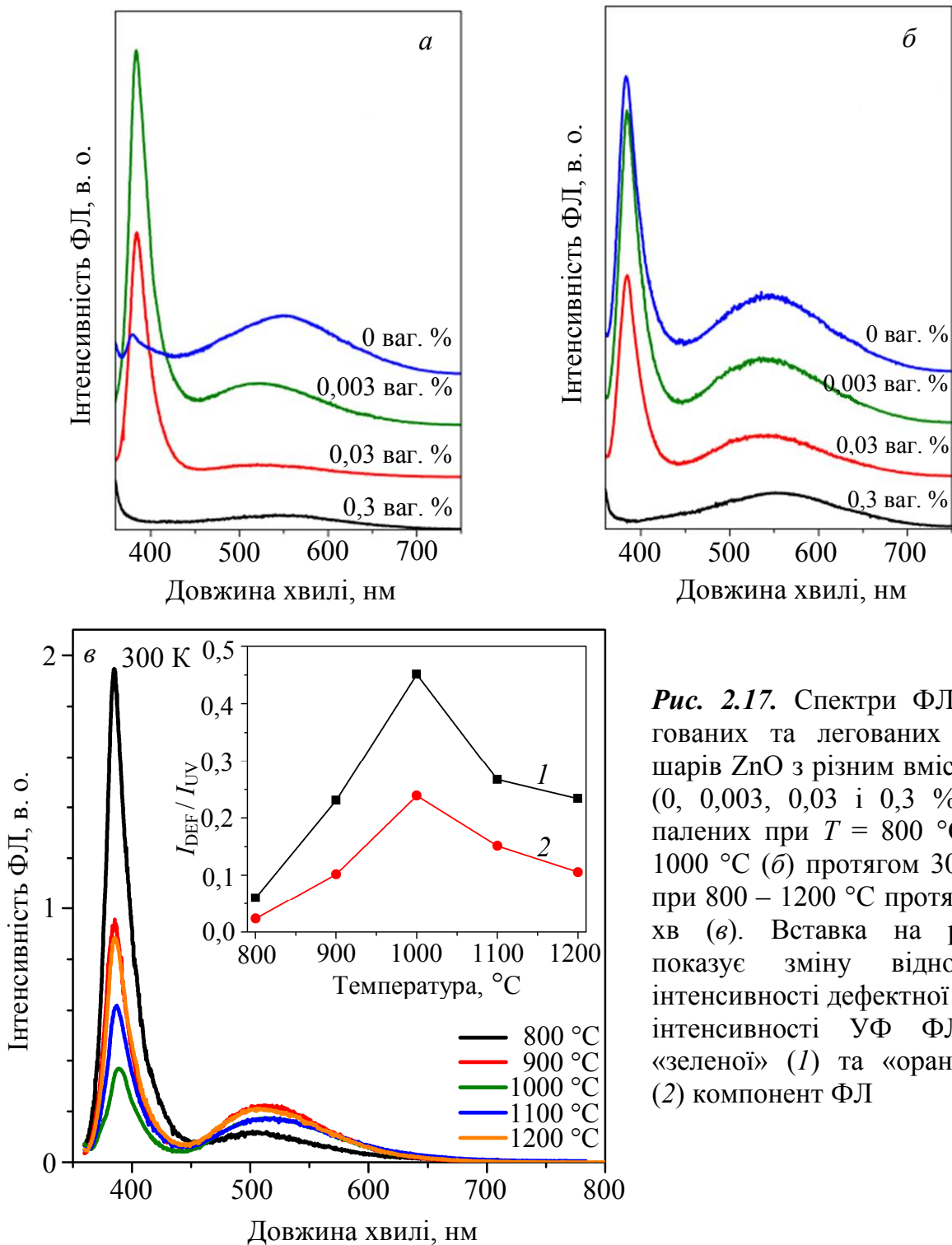


Рис. 2.17. Спектри ФЛ нелегованих та легованих літієм шарів ZnO з різним вмістом Li (0, 0,003, 0,03 і 0,3 %), відпалених при $T = 800$ °C (а) і 1000 °C (б) протягом 30 хв та при 800 – 1200 °C протягом 60 хв (в). Вставка на рис. в показує зміну відношення інтенсивності дефектної ФЛ до інтенсивності УФ ФЛ для «зеленої» (1) та «оранжевої» (2) компонент ФЛ

Легування шарів літієм навіть з низькою концентрацією (0,003 ваг. %) суттєво підвищує інтенсивність УФ випромінювання для зразків, відпалених за більш низьких температур (рис. 2.17, а, б). У той же час, незалежно від режимів обробок, у зразках з високим вмістом літію, УФ випромінювання не спостерігається, а дефектна компонента суттєво зменшується. Слід зазначити, що як у нелегованих, так і в легованих шарах, спектральне положення УФ смуги зсувається від 378 нм у шарах з малим рівнем УФ ФЛ до 384 нм у шарах з інтенсивною УФ ФЛ, що пов'язано з присутністю декорованих границь зерен та дислокацій (див. розділ 1). В свою чергу, положення максимуму дефектної смуги коливається в діапазоні 522 – 555 нм для різних зразків. При цьому найбільш короткохвильове значення відповідає зразкам з $[Li] = 0,003$ та $0,03$ ваг. %, відпалених при $T = 800$ °С.

Оскільки ні в УФ, ні в блакитній області спектра появи нових смуг не відбувається, можна припустити, що легування іонами літію призводить до створення акцепторів, які відповідають за смуги ФЛ в області 550 – 600 нм, як це було показано для кераміки ZnO, легованої літієм (див. вище).

З метою одержання яскравої видимої ФЛ проводили також легування шарів іонами Sm^{3+} та Ho^{3+} з різною концентрацією ($10^{19} - 10^{21}$ см⁻³). Було показано, що оптимальною концентрацією іонів самарію є $2 \cdot 10^{20}$ см⁻³. В таких шарах відбувається зростання інтенсивності екситонної та дефектної ФЛ і поява смуги випромінювання при 700 – 720 нм, що відповідає випромінюванню ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ іонів самарію. Легування іонами гольмію призводить до протилежного результату: згасанню УФ та дефектної ФЛ. Виявлено також, що одночасне легування обома іонами призводить до зменшення в 3 – 10 разів інтенсивності УФ ФЛ, що може відбуватися за рахунок передачі енергії рідкоземельним іонам (рис. 2.18, б).

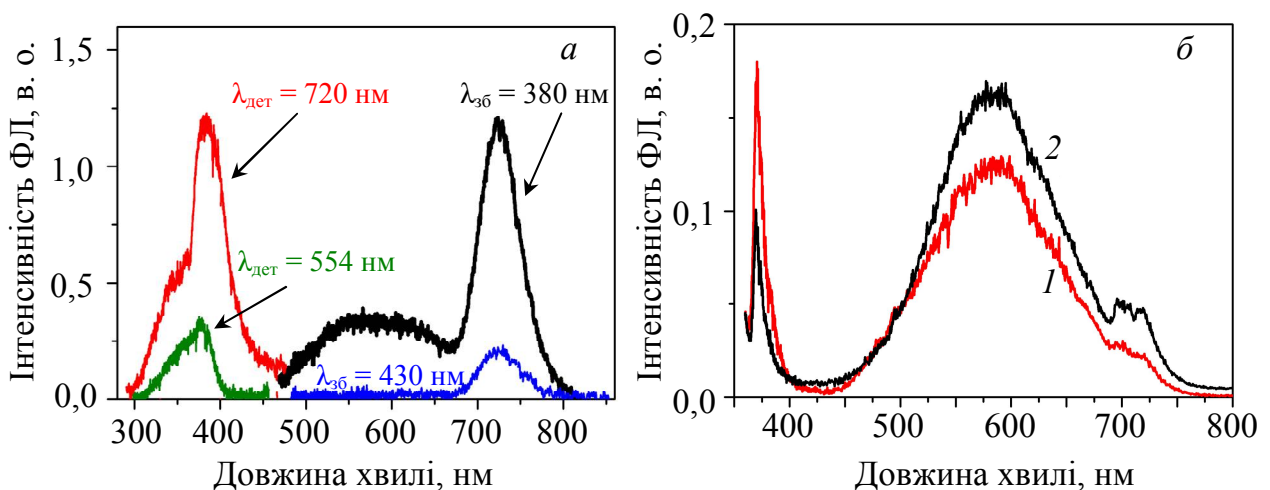


Рис. 2.18. а) Спектри ФЛ та ЗФЛ нелегованих ZnO шарів, відпалених при $T = 1000$ °С протягом 120 хв, виміряні при 77 К при збудженні світлом з довжиною хвилі 380 нм та 430 нм; б) спектри ФЛ шарів ZnO, легованого іонами Sm^{3+} (1) та одночасно Ho^{3+} та Sm^{3+} (2), відпалених при $T = 1000$ °С протягом 60 хв. Концентрація домішок складала $2 \cdot 10^{20}$ (1) та $4 \cdot 10^{20}$ (2) см⁻³. Спектри виміряні при 77 К при збудженні світлом з довжиною хвилі 337 нм

Разом з цим зростає півширина дефектної смуги, що може бути пов'язано з утворенням комплексів дефектів, що містять власні дефекти матриці з рідкоземельними іонами, або утворенням кластерів останніх. При цьому поява смуг ФЛ в області 450 – 550 та 700 – 720 нм, що відповідають випромінюванню іонів гольмію ($^5F_3 \rightarrow ^5I_8$ та $^2S_3 \rightarrow ^5I_8$) та самарію ($^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$), свідчить про існування окремих, оптично активних іонів гольмію та/або самарію, проте цей ефект потребує також додаткових досліджень.

Таким чином, дослідження кераміки та керамічних шарів на основі оксиду цинку демонструють можливість створення таких матеріалів та керування їх характеристиками. Встановлено, що при зростанні температури відпалу нелегованих шарів відбувається немонотонна зміна інтенсивності екситонної та дефектної смуг ФЛ. При цьому спостерігається збільшення розмірів нанокристалів ZnO від 20 до 28 нм, а також зменшення вмісту власних дефектів. Показано, що наявність власних дефектів та одночасне легування шарів іонами різних елементів дозволяє одержати широкий спектр ФЛ, в якому присутні УФ, «зелена» та «жовто-червона» компоненти ФЛ. Встановлено, що легування шарів іонами літію з низькою концентрацією (0,003 ваг. %) дозволяє одержати інтенсивну УФ та видиму ФЛ за низьких температур відпалу (800 °C). Легування іонами літію впливає на люмінесцентні властивості шарів, а також спричиняє їх структурні зміни. В сильно легуваних шарах (з вмістом літію 0,3 ваг. %) відбувається зменшення розміру нанокристалів ZnO та зростання концентрації власних дефектів, що призводить до суттєвого згасання УФ випромінювання. Додавання борної кислоти в якості флюсу призводить до вдосконалення кристалічної структури шарів та зростання УФ люмінесценції. Показано, що легування шарів іонами самарію з концентрацією $2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ призводить до зростання інтенсивності екситонної та дефектної ФЛ, тоді як легування іонами гольмію – до протилежного результату. Виявлено, що одночасне легування іонами обох типів призводить до зменшення в 3 – 10 разів інтенсивності УФ ФЛ, зростання напівширини дефектної смуги та появи смуг ФЛ в області 450 – 550 та 700 – 720 нм, які відповідають випромінюванню іонів гольмію ($^5F_3 \rightarrow ^5I_8$ та $^2S_3 \rightarrow ^5I_8$) та самарію ($^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{11/2}$).

Одержані експериментальні результати відкривають перспективи для створення за допомогою дешевого та доступного технологічного методу шарів оксиду цинку з широким, аж до білого, спектром люмінесценції, які є придатними для практичного застосування.

РОЗДІЛ 3

ДОСЛІДЖЕННЯ ТОНКИХ ПЛІВОК ОКСИДУ ЦИНКУ МЕТОДАМИ ІНФРАЧЕРВОНОЇ СПЕКТРОСКОПІ ЗОВНІШНЬОГО ВІДБИВАННЯ

3.1. Вступ

Оптичні дослідження тонких напівпровідникових плівок мають науковий і практичний інтерес у зв'язку з широким використанням останніх в опто- та акустoeлектроніці. Аналіз літературних джерел [див., наприклад, 1 – 9] показує, що для ряду плівок оксидів металів характерною особливістю є різноманітність їх фізико-хімічних властивостей, внаслідок чого вони набули широкого використання в електронній техніці. На сьогодні плівки ZnO широко використовуються в якості прозорих шарів, які, в залежності від ступеня легування, можуть бути як діелектриками, так і провідниками електричного струму. Питомий опір ρ у тонких плівках можна змінювати від 10^{-4} до 10^{10} Ом·см.

Крім того, останнім часом провідні оксидні плівки, особливо високолеговані, вивчаються як перспективний матеріал для плазмоніки [10 – 14]. Це пов'язано з тим, що звичайні плазмонні пристрої застосовують металеві плівки або металеві частки. Проте, як зазначено в роботі [12], плазмонний резонанс у металах обмежений в основному довжиною резонансної хвилі $\lambda_{\text{рез}}$ менше, ніж 1 мкм. Таким чином метал ефективно взаємодіє зі світлом тільки в ультрафіолетовому та видимому діапазоні. Зокрема, в золоті та сріблі, які широко використовуються в плазмоніці, спостерігаються суттєві втрати при розповсюдженні плазмонів у разі збільшення довжини падаючої хвилі. Тому задача створення альтернативного матеріалу металам є досить актуальною.

Як було показано в попередніх розділах, елементарна комірка для ZnO складається з двох молекул. Атоми кисню утворюють щільну гексагональну решітку, а атоми цинку розташовані в центрах тетраєдрів, утворених атомами кисню. Структура ZnO характеризується відсутністю центра симетрії, внаслідок чого кристали мають полярну вісь, паралельну напрямку (0001). Полярність, протилежна для заряджених іонів цинку і кисню, може бути представлена у вигляді сітки постійних дипольних моментів, які не зрівноважені, і результатом є наявність однієї полярної вісі. В роботах [8, 15 – 18] Кузьміна та ін. показали, що для монокристалів ZnO характерним є прояв п'єзо- і пірволастивостей. Завдяки високій п'єзоактивності значення коефіцієнта електромеханічного зв'язку перевищують 28 % і в перспективі можуть використовуватися в акустoeлектронних та акустичних приладах [19 – 21]. Однак, використання монокристалів оксиду цинку обмежується високою собівартістю. Більш привабливим є застосування замість монокристалів ZnO тонких плівок оксиду цинку практично з такими ж фізико-хімічними властивостями, що дозволяє створювати прилади для акусто-, мікро-, інтегральної та НВЧ оптоелектроніки із самими різноманітними частотними і фазовими властивостями.

У роботах [10, 13] показано, що в сильно легованій плівці ZnO спостерігається $\lambda_{\text{рез}} \geq 1$ мкм зі збудженням плазмонів в ІЧ-діапазоні. У роботі [14] вказано, що плазмонний резонанс на довжинах телекомунікаційних хвиль 1,3 та 1,55 мкм було отримано і для нелегованої плівки ZnO. Для надання напівпровідниковому матеріалу металевих властивостей необхідно провести сильне легування. Проте процедура легування веде до порушення кристалічної ґратки та збільшення втрат при розповсюдженні плазмонів. Додатковими вимогами до плівок, з точки зору плазмоніки, є мала шорсткість поверхні та невелика товщина плівок (не більше 300 нм) [12].

Застосування тонких плівок оксиду цинку вимагає глибоких знань щодо впливу умов вирощування на оптичні та електрофізичні властивості, повторюваності цих властивостей. Для плівок оксиду цинку існують досить суперечливі дані про їх властивості, що можна пояснити недостатнім дослідженням не лише плівок, а й монокристалів ZnO.

У даному розділі описані комплексні дослідження тонких плівок оксиду цинку на діелектричних та напівпровідникових підкладках неруйнівними методами ІЧ-спектроскопії в області «залишкових променів».

3.2. Дослідження електрофізичних властивостей тонких плівок ZnO на діелектричних підкладках Al₂O₃ методом спектроскопії зовнішнього ІЧ-відбивання

Протягом останніх років зручним об'єктом для дослідження поверхневих явищ є тонкі напівпровідникові плівки, властивості яких значною мірою визначаються процесами, що відбуваються на поверхні [4 – 6]. Вивчення напівпровідникових плівок ZnO на діелектричних та напівпровідникових підкладках важливі тим, що вони знаходять широке практичне використання в опто-, акусто- та мікроелектроніці [21].

У роботі [22] проведено дослідження електрофізичних властивостей шарів оксиду цинку за допомогою спектрів відбивання у видимому діапазоні в залежності від умов їх отримання та зовнішніх впливів. В [23, 24] вивчалась провідність та оптичні властивості поблизу краю власного поглинання у плівках, які одержані окисленням шару напиленого цинку. Автори [25] дослідили електричні характеристики плівок. Стимулюючу дію кисню в плівках оксиду цинку на фотоэффект розглянуто в роботі [26]. Оптичні властивості плівок ZnO визначені в [27].

Пучківська Г.О., Довбешко Г.І. та ін. у [28 – 31] методами рентгеноструктурного аналізу та ІЧ-спектроскопії провели комплексні дослідження фононного спектра плівок ZnO. Отримані дані, по-перше, дозволили авторам проаналізувати вплив технологічних умов приготування, товщини та інших параметрів гетероструктури на основі шару оксиду цинку на оптичні властивості вказаних плівок на підкладках з плавненого кварцу (двоокису кремнію), кремнію та алюмінію, по-друге, визначити із спектрів ІЧ-відбивання системи ZnO/SiO₂, ZnO/Si, ZnO/Al параметри фононної підсистеми ZnO. Але із зміною умов приготування структури і матеріалу

підкладки такі фундаментальні величини як частоти поперечних оптичних фононів, статична ϵ_0 і високочастотна ϵ_∞ діелектричні проникності мали відмінності між собою на 10 – 40 %. Дані [28 – 31] використовувались при подальшому моделюванні системи, проте їх точність вимагала кожного разу введення додаткових коефіцієнтів. В проведених дослідженнях також не враховувалась наявність концентрації вільних носіїв зарядів, яка (як буде показано далі) істотно впливає на характер спектра зовнішнього відбивання в області «залишкових променів» ZnO.

Отримані нами взаємно погоджені фундаментальні параметри фононної підсистеми для монокристалів оксиду цинку [32] дозволяють провести моделювання спектрів ІЧ-відбивання та визначити оптичні й електрофізичні властивості тонких плівок оксиду цинку на діелектричних і напівпровідникових підкладках. В якості підкладки для вирощування монокристалічних шарів оксиду цинку були використані монокристали лейкосапфіру. В гексагональних монокристалах Al_2O_3 є площина, що перпендикулярна до осі z , яка позначається (0001), а в ромбоєдричних – (111) [33]. З можливого розмаїття орієнтацій сапфіру для епітаксiального нарощення тонких плівок ZnO віддають перевагу орієнтаціям із щільно упакованими площинами (0001), (1102), (1120), (1012), на яких можна одержати шари з високою рухливістю носіїв заряду [33 – 40]. Плівки ZnO на підкладці Al_2O_3 одержані за методикою, представленою в попередньому параграфі.

Для дослідження оптичних та електрофізичних властивостей плівок ZnO на лейкосапфірових підкладках нами використано неруйнівний метод ІЧ-спектроскопії.

На рис. 3.1 представлено спектри ІЧ-відбивання структури ZnO/ Al_2O_3 , що отримані при використанні спектрометра ИКС-29М з приставкою ИПО-22 (за методикою, описаною у роботі [41]) в діапазоні 400 – 1400 cm^{-1}), які зареєстровані в поляризованому випромінюванні при орієнтації електричного вектора E перпендикулярно оптичній осі C кристала Al_2O_3 . Крива 1 (точки) відповідає експериментальним значенням $R(\nu)$ структури ZnO/ Al_2O_3 при товщині шару ZnO $d = 0,1$ мкм. Розрахункові спектри ІЧ-відбивання системи ZnO/ Al_2O_3 (крива 2) отримано при використанні багатошарової математичної моделі, яка включає параметри відповідно плівки та підкладки. Параметри ZnO представлені у статті [42]. При моделюванні підкладки Al_2O_3 використано залежність діелектричної проникності сапфіру від частоти при $E \perp C$, одержану в роботах [35, 36]:

$$\epsilon(\nu) = \epsilon_\infty + \sum_{i=1}^4 \frac{\Delta\epsilon_i \nu_{Ti}^2}{\nu_{Ti}^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_{fi}}, \quad (3.1)$$

де ϵ_∞ – високочастотна діелектрична проникність сапфіру для $E \perp C$ (ϵ_∞ приймалась рівною 3,2); $\Delta\epsilon_i$ – сила i -го осцилятора; ν_{Ti} – частота поперечного оптичного коливання i -го осцилятора; γ_{fi} – значення коефіцієнта затухання i -го осцилятора.

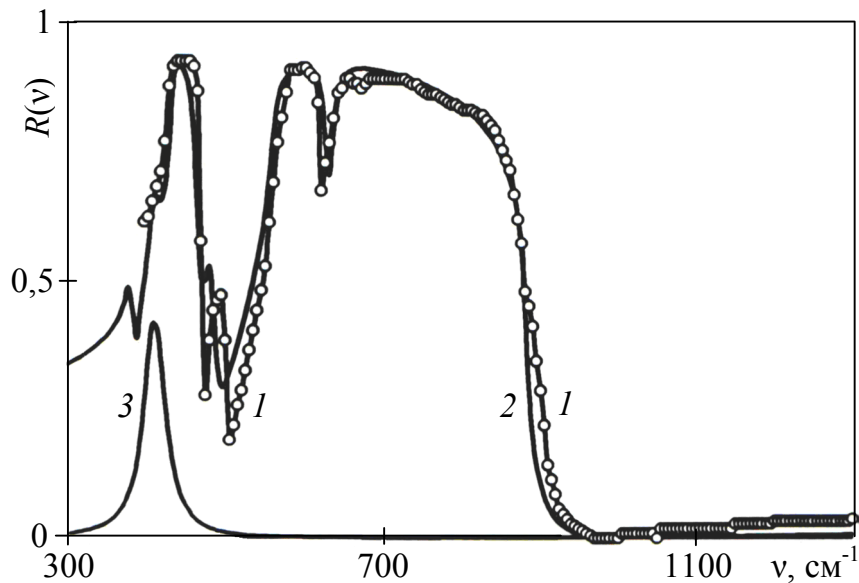


Рис. 3.1. Спектри відбивання $R(\nu)$ структури $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$: 1 – експеримент при $d = 0,1$ мкм; 2 – розрахунок $R(\nu)$ при $\nu_{T\perp} = 412 \text{ см}^{-1}$, $\gamma_{f\perp} = 12 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{p\perp} = 480 \text{ см}^{-1}$, $\gamma_{p\perp} = 800 \text{ см}^{-1}$; 3 – розрахунок $R(\nu)$ для плівки ZnO (без підкладки)

Дані, що використовувались при розрахунку спектрів $R(\nu)$ від поверхні Al_2O_3 , подано в табл. 3.1.

Таблиця 3.1. Параметри монокристала Al_2O_3 при орієнтації $E \perp C$

$\nu_{Ti}, \text{см}^{-1}$	384	442	571	634
$\Delta\varepsilon_i$	0,2	2,8	3,1	0,2
γ_{fi}/ν_{Ti}	0,015	0,01	0,2	0,02

Рис. 3.1 показує, що для шару ZnO товщиною $0,1 - 0,2$ мкм при $E \perp C$ у спектрі ПЧ-відбивання спостерігаються мінімуми на частотах $475, 505, 620 \text{ см}^{-1}$. За відсутності плівки ZnO мінімуми знаходяться на частотах $419, 473, 496, 630 \text{ см}^{-1}$. Розрахункову залежність було отримано при наступних параметрах системи: для шару ZnO $d = 0,01$ мкм, частота поперечного оптичного фонуна $\nu_{T\perp} = 412 \text{ см}^{-1}$, значення коефіцієнта затухання поперечного оптичного фонуна $\gamma_{f\perp} = 12 \text{ см}^{-1}$, частота та коефіцієнт затухання плазмонів $\nu_{p\perp} = 480 \text{ см}^{-1}$ та $\gamma_{p\perp} = 800 \text{ см}^{-1}$. При товщинах, менше 80 нм , форма спектра $R(\nu)$ визначається переважно підкладкою Al_2O_3 , а шар оксиду цинку товщиною 10 мкм формує спектр відбивання напівнескінченного монокристала оксиду цинку. Зміна орієнтації зразків у поляризованому випромінюванні практично не змінювала форми спектра $R(\nu)$, що свідчило про те, що орієнтація текстурованих шарів ZnO така ж, як у підкладці. Крива 3 на рис. 3.1 розрахована для плівки оксиду цинку товщиною $d = 0,1$ мкм. Максимум кривої знаходиться на частоті 412 см^{-1} при $R(\nu) = 0,47$.

На рис. 3.2 представлено спектри ГЧ-відбивання структури ZnO/Al₂O₃ при $E \perp C$. Крива 1 відповідає $R(\nu)$ при товщині шару ZnO $d = 0,5$ мкм. В спектрі спостерігається мінімум відбивання на частоті 510 см^{-1} (крива 1) та два перегини в областях 430 та 600 см^{-1} , тоді як при моделюванні структури ZnO/Al₂O₃ мінімуми $R(\nu)$ знаходяться на частотах $325, 427, 491$ та 515 см^{-1} (крива 2). Максимуми $R(\nu)$ розташовані на частотах 432 і 600 см^{-1} , при цьому крива плавно зменшує $R(\nu)$ в область більш високих частот. Розрахункова $R(\nu)$ (крива 2) отримана при наступних параметрах шару ZnO: $d = 0,5$ мкм, $\nu_{T\perp} = 412 \text{ см}^{-1}$, $\gamma_{f\perp} = 15 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{p\perp} = 400 \text{ см}^{-1}$, $\gamma_{p\perp} = 870 \text{ см}^{-1}$. Крива 3 – теоретичний спектр $R(\nu)$ вільної плівки ZnO при вказаних вище параметрах. В максимумі $R(\nu) = 0,76$ на частоті 415 см^{-1} .

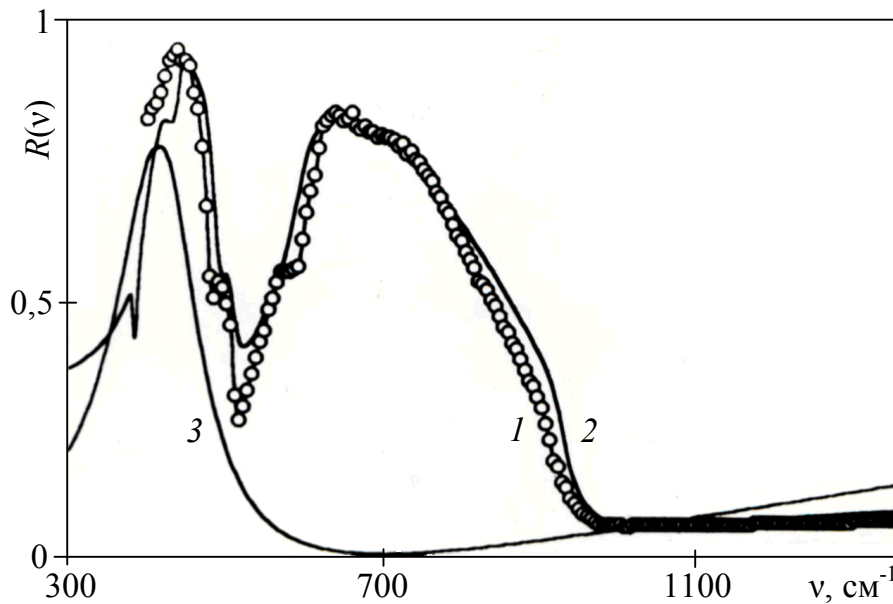


Рис. 3.2. Спектри $R(\nu)$ структури ZnO/Al₂O₃: 1 – експеримент, $d = 0,5$ мкм; 2 – розрахунок $R(\nu)$ при $\nu_{T\perp} = 412 \text{ см}^{-1}$, $\gamma_{f\perp} = 15 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{p\perp} = 400 \text{ см}^{-1}$, $\gamma_{p\perp} = 870 \text{ см}^{-1}$; 3 – розрахунок $R(\nu)$ плівки ZnO (без підкладки)

Рис. 3.3 показує залежність форми спектрів від частоти плазмового резонансу в шарі ZnO товщиною $d = 0,5$ мкм при $\nu_{T\perp} = 412 \text{ см}^{-1}$ і $\gamma_{f\perp} = 25 \text{ см}^{-1}$. Криві 1 – 5 відповідають параметрам $\gamma_{p\perp} = \nu_{p\perp} = 100, 300, 400, 600, 800 \text{ см}^{-1}$. Із рисунка видно, що положення мінімумів у спектрах відбивання практично не змінюються, але суттєво зменшується коефіцієнт відбивання в області $600 - 900 \text{ см}^{-1}$. За відсутності підкладки шар ZnO має максимум відбивання на частоті 413 см^{-1} при $\nu_{p\perp} = \gamma_{p\perp} = 400 \text{ см}^{-1}$ і $\gamma_{f\perp} = 25 \text{ см}^{-1}$.

На рис. 3.4 показано залежність $R(\nu)$ структури ZnO/Al₂O₃ від товщини шару оксиду цинку. Криві 1 – 5 відповідають товщинам $0,1; 0,4; 0,6; 0,8; 0,9$ мкм при $\nu_{p\perp} = \gamma_{p\perp} = 1 \text{ см}^{-1}$ і $\gamma_{f\perp} = 11 \text{ см}^{-1}$. Збільшення товщини шару до $0,9$ мкм призводить до значного збільшення коефіцієнта $R(\nu)$ в області 500 см^{-1} . На частоті 1200 см^{-1} спостерігається зміна $R(\nu)$ від $0,01$ для $d = 0,1$ мкм до $0,25$ для $d = 0,9$ мкм. Крива 6 розрахована для $d = 0,1$ мкм та вказаних вище параметрах шару.

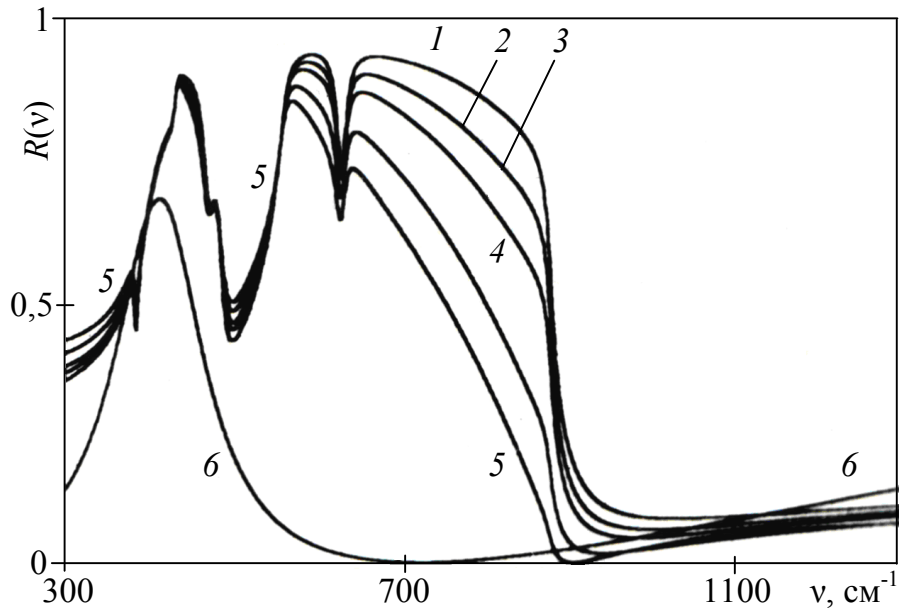


Рис. 3.3. Розрахункові спектри $R(\nu)$ структури $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$: 1 – 5 – розрахунок $R(\nu)$ при $\nu_{TL} = 412 \text{ см}^{-1}$ і $\gamma_{fL} = 25 \text{ см}^{-1}$, $d = 0,5 \text{ мкм}$, $\nu_{p\perp} = \gamma_{p\perp} = 100, 300, 400, 600, 800 \text{ см}^{-1}$; 6 – розрахунок $R(\nu)$ шару ZnO (без підкладки) при $\nu_{p\perp} = \gamma_{p\perp} = 400 \text{ см}^{-1}$, $d = 0,5 \text{ мкм}$

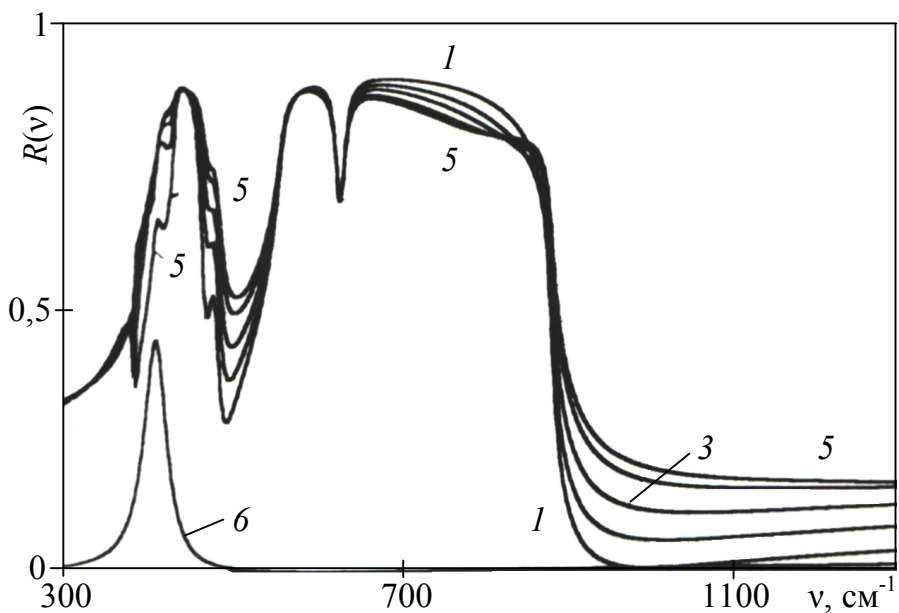


Рис. 3.4. Розрахункові спектри $R(\nu)$ структури $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ при $\nu_{TL} = 412 \text{ см}^{-1}$, $\gamma_{fL} = 11 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{p\perp} = \gamma_{p\perp} = 1 \text{ см}^{-1}$: 1 – 5 – $d = 0,1; 0,4; 0,6; 0,8; 0,9 \text{ мкм}$; 6 – розрахунок $R(\nu)$ шару ZnO (без підкладки) при $d = 0,1 \text{ мкм}$

Як видно з рис. 3.3, наявність вільних носіїв зарядів (електронів) у плівках ZnO порядку $n_0 = 10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$ істотно деформує спектр відбивання в області $400 - 1200 \text{ см}^{-1}$. При цьому коефіцієнт відбивання на частоті 680 см^{-1} зменшується до 0,8 за наявності мінімуму 0,4 на частоті 510 см^{-1} . Однак зміна положення легованих плівок оксиду цинку на підкладках Al_2O_3 в площині xy практично не змінює форми спектра $R(\nu)$, що свідчить про ізотропність оптичних та електрофізичних властивостей досліджуваної системи. Крім

того, можна стверджувати, що оптична вісь текстурованих шарів оксиду цинку та сапфіру перпендикулярна до площини xy ($C \perp xy$).

При концентрації вільних носіїв заряду $n_0 > 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ має місце зменшення коефіцієнта відбивання на частотах, більших 700 см^{-1} . На основі аналізу вивчених структур $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ встановлено, що шари оксиду цинку мають відповідно концентрації електронів $n_0 = (1,6 \div 2,8) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, рухливості $\mu_L = 1,1 \div 3,1 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ та провідність у межах $\sigma_0 = 110 \div 200 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Дисперсійний аналіз спектрів ІЧ-відбивання дозволив визначити частоти і коефіцієнти затухання фононів $\gamma_f = 12 \div 25 \text{ см}^{-1}$ та плазмонів $\gamma_p = 100 \div 800 \text{ см}^{-1}$, які змінюються в залежності від технології отримання та обробки шарів оксиду цинку. З рис. 3.1 та 3.3 (криві 1, 2) видно, що спектри ІЧ-відбивання $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ добре моделюються при використанні взаємно узгоджених параметрів, отриманих у роботах [41, 42], для монокристалів оксиду цинку, що підтверджує перспективність неруйнівного методу ІЧ-спектроскопії при визначенні як електрофізичних властивостей плівок ZnO , так і ступеня їх текстурованості.

3.3. Визначення оптичних та електрофізичних параметрів у системі тонка легована плівка оксиду цинку – підкладка карбїду кремнію за спектрами зовнішнього ІЧ-відбивання

Смуги «залишкових променів» оксиду цинку і карбїду кремнію (політип 6Н) розміщені в діапазоні $300 - 1500 \text{ см}^{-1}$. Частоти поперечного ν_T і поздовжнього ν_L оптичного фонона оксиду цинку та карбїду кремнію відповідно рівні $412, 591 \text{ см}^{-1}$ і $797, 970 \text{ см}^{-1}$ [42 – 44]. Частота поздовжнього оптичного фонона ZnO зміщена в довгохвильову область на 380 см^{-1} відносно частоти поздовжнього оптичного фонона 6Н-SiC, що суттєво при дослідженні оптичних та електрофізичних параметрів плівки ZnO . В структурі типу напівпровідник-напівпровідник діелектрична проникність є складною функцією фононної та плазмової підсистем відповідно плівки і підкладки [45, 46].

У роботі [31] методами рентгеноструктурного аналізу та інфрачервоної спектроскопії було проведено комплексне дослідження фононного спектра полікристалічних плівок ZnO на діелектричних і металевих підкладках. Отримані дані дозволили авторам проаналізувати вплив технологічних умов осадження плівки оксиду цинку на металеві та діелектричні підкладки на їх оптичні властивості. Однак, у проведених дослідженнях не враховувалась наявність концентрації вільних носіїв зарядів, які, як показано в [28], істотно впливають на характер спектра зовнішнього відбивання в області «залишкових променів». Автори [37 – 40] вперше визначили електрофізичні параметри плівок ZnO на діелектричних підкладках Al_2O_3 при врахуванні взаємодії ІЧ-випромінювання з плівкою та підкладкою.

На початок виконання роботи в літературі були практично відсутні дані щодо дослідження тонких напівпровідникових плівок оксиду цинку на напівпровідникових підкладках карбїду кремнію (політип 6Н). В

попередньому параграфі вперше були детально досліджені монокристали ZnO на діелектричній підкладці з різним ступенем легування. Структура ZnO/6H-SiC характеризується великою шириною забороненої зони, питомою провідністю та електричною міцністю і є особливо перспективною при створенні приладів на поверхневих хвилях [21, 48].

Перед початком вирощування високотекстурованих плівок оксиду цинку були відібрані підкладки 6H-SiC, які мали розміри $5 \times 7 \times 0,5 \text{ мм}^3$. Концентрація електронів в *c*-зоні визначалась за допомогою вимірювання пропускання зразків 6H-SiC при $E \perp C$ на довжині хвилі $\lambda = 628 \text{ нм}$ і становила $n_0 = 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (зразки типу ZS-L) і $n_0 = 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (зразки типу ZS-S). Одержані дані добре узгоджуються з результатами вимірювання ефекту Холла. Підкладка 6H-SiC мала орієнтацію $C \perp xy$. Перед початком осадження плівок ZnO підкладки 6H-SiC піддавалися плазмохімічному очищенню при потужності ВЧ плазмового розряду 700 Вт і тиску 0,3 Торр в атмосфері кисню [49 – 52].

Осадження плівок оксиду цинку на підкладках карбіду кремнію (політип 6H) відбувалося методом плазмохімічного осадження із газової фази. Одержані високотекстуровані плівки оксиду цинку орієнтовані перпендикулярно відносно площини підкладки і мали текстуру (001). Швидкість росту плівок ZnO складала 0,1 – 0,15 мкм/год. Товщина плівок визначалась за допомогою інтерферометра МІІ-4 і змінювалась від 0,1 до 0,8 мкм при концентраціях електронів у ZnO від 10^{17} до $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Вимірювання спектрів ІЧ-відбивання $R(\nu)$ від поверхні двошарової системи типу напівпровідник-напівпровідник проведено на спектрофотометрі SPECORD-M80 з приставкою для відбивання при використанні еталонного дзеркала в області частот $200 - 1400 \text{ см}^{-1}$. Спектри $R(\nu)$ записані з поляризатором із ступенем поляризації $P = 0,98$ при орієнтації електричного вектора перпендикулярно оптичній вісі кристала 6H-SiC ($E \perp C$). Значення коефіцієнта відбивання одержано з точністю 1 – 2 %. Вимірювання $R(\nu)$ проводились при температурі $T = 300 \text{ К}$ за методикою, описаною в роботах [41, 53].

Експериментальні спектри $R(\nu)$ були зареєстровані при зміні положення структури ZnO/6H-SiC у площині *xy*. Зміна положення не впливає на форму спектра $R(\nu)$, що свідчить про ізотропність її оптичних та електрофізичних властивостей. Одержані результати дозволяють стверджувати, що оптична вісь текстурованих шарів оксиду цинку на 6H-SiC перпендикулярна до площини *xy* ($C \perp xy$).

Аналіз спектрів ІЧ-відбивання від поверхні ZnO/6H-SiC в області проведено за допомогою математичної моделі типу «поглинаюча» плівка на «поглинаючій напівнескінченній» підкладці за формулами, представленими в роботі [41], де n_1, n_2, n_3 – показники заломлення та k_1, k_2, k_3 – показники поглинання відповідно повітря, плівки оксиду цинку товщиною d і «напівнескінченного» карбіду кремнію (політип 6H).

Розрахунок n_2 і n_3 було виконано на основі моделі діелектричної

проникності з адитивним вкладом активних оптичних фононів ν_T і плазмонів ν_p в плівці та підкладці, що описана більш детально в [41]:

$$\varepsilon_i(\nu) = \varepsilon_{li}(\nu) + j\varepsilon_{2i}(\nu) = \varepsilon_{\infty i} + \frac{\varepsilon_{\infty i}(\nu_{Li}^2 - \nu_{Ti}^2)}{\nu_{Ti}^2 - \nu^2 - j\nu\gamma_{fi}} - \frac{\varepsilon_{\infty i}\nu_{pi}^2}{\nu(\nu + j\gamma_{pi})}, \quad (3.2)$$

де $i = 1, 2$ – індекси відповідно для плівки і підкладки.

На рис. 3.5, *a* показано розрахункову залежність коефіцієнта відбивання $R(\nu)$ слабо легованої структури ZnO/6H-SiC від частоти при різних товщинах плівки. Розрахунок проведено за формулами роботи [41] при врахуванні взаємодії ІЧ-випромінювання з фононною та плазмовою підсистемами плівки ZnO і напівпровідникової підкладки 6H-SiC. При розрахунках використані об'ємні параметри для ZnO і 6H-SiC [42, 43]. Крива 1 розрахована при $\nu_p = \gamma_p = 75 \text{ см}^{-1}$ (плівка) та $\nu_p = \gamma_p = 94 \text{ см}^{-1}$ (підкладка), що означає практично повну відсутність впливу плазмової підсистеми на спектр відбивання від системи ZnO/6H-SiC в усьому досліджуваному діапазоні. Криві 1 – 4 відповідають товщинам $d = 0,1; 0,3; 0,5; 0,9 \text{ мкм}$ при концентрації вільних носіїв зарядів (електронів) у плівці і підкладці $n_0 = 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Зміна товщини плівки від 0,1 до 0,9 мкм характеризується збільшенням $R(\nu)$ в області 400 см^{-1} від 0,40 (крива 1) до 0,73 (крива 4). На частоті 1000 см^{-1} спостерігається зміна $R(\nu)$ від $3 \cdot 10^{-3}$ для $d = 0,1 \text{ мкм}$ до 0,21 для $d = 0,9 \text{ мкм}$. Збільшення товщини плівки ZnO при незмінних параметрах фононої та плазмової підсистем призводить до значної деформації спектра $R(\nu)$ в смузі оксиду цинку.

Із рис. 3.5, *б* видно, що збільшення концентрації та рухливості електронів у плівці ZnO призводить до істотного деформування спектра відбивання в смузі максимуму структури ZnO/6H-SiC при фіксованому значенні товщини плівки. Розрахунок кривих 1 – 5 проведено при значеннях $\nu_p = \gamma_p = 100; 300; 500; 700; 900 \text{ см}^{-1}$, товщина плівки ZnO при цьому становила $d = 0,3 \text{ мкм}$. Як видно, збільшення електронів у вказаних плівках оксиду цинку від $1 \cdot 10^{17}$ до $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ призводить до істотного деформування спектра відбивання в області максимуму «залишкових променів» 6H-SiC ($800 - 980 \text{ см}^{-1}$). При цьому коефіцієнт відбивання на частоті 940 см^{-1} зменшується від 0,91 при $\nu_p = \gamma_p = 100 \text{ см}^{-1}$ (крива 1) до 0,48 при $\nu_p = \gamma_p = 900 \text{ см}^{-1}$ (крива 5). В областях $200 - 350$ і $500 - 700 \text{ см}^{-1}$ спостерігається збільшення коефіцієнта відбивання на 5 – 8 %.

На рис. 3.6, *a* представлено спектр ІЧ-відбивання для структури тонка напівпровідникова нелегована плівка оксиду цинку на сильно легованій підкладці 6H-SiC з концентрацією електронів $n_0 = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Товщина плівки ZnO змінюється від $d = 0,1$ (крива 1) до $d = 0,9 \text{ мкм}$ (крива 4). Концентрація електронів у плівці оксиду цинку становить $n_0 = 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Різкий спад в області $200 - 360 \text{ см}^{-1}$ на рис. 3.6 пов'язаний із плазмовими коливаннями вільних носіїв зарядів у плівці ZnO та підкладці 6H-SiC.

Характерною особливістю всіх спектрів на рис. 3.5 і 3.6 є наявність двох максимумів у діапазонах $380 - 480$ і $780 - 980 \text{ см}^{-1}$, зумовлених смугою

«залишкових променів» оксиду цинку та карбїду кремнїю (полїтип 6H). Для легованих плївок ZnO на підкладках 6H-SiC зменшення $R(\nu)$ в області 800 – 1000 cm^{-1} пов'язано з впливом концентрації та рухливості електронів на спектр відбивання. З рис. 3.5, б і 3.6, б видно, що область між частотами поперечного і поздовжнього оптичного фонона найбільш чутлива до зміни концентрації та рухливості вільних носіїв зарядів у структурі ZnO/6H-SiC. Проте зміна плазмової підсистеми практично не впливає на спектр відбивання в області «залишкових променів» оксиду цинку (рис. 3.5, б і 3.6, б). Коефіцієнт відбивання в області 350 – 550 cm^{-1} має максимальну чутливість до зміни товщини плівки (рис. 3.5, а і 3.6, а).

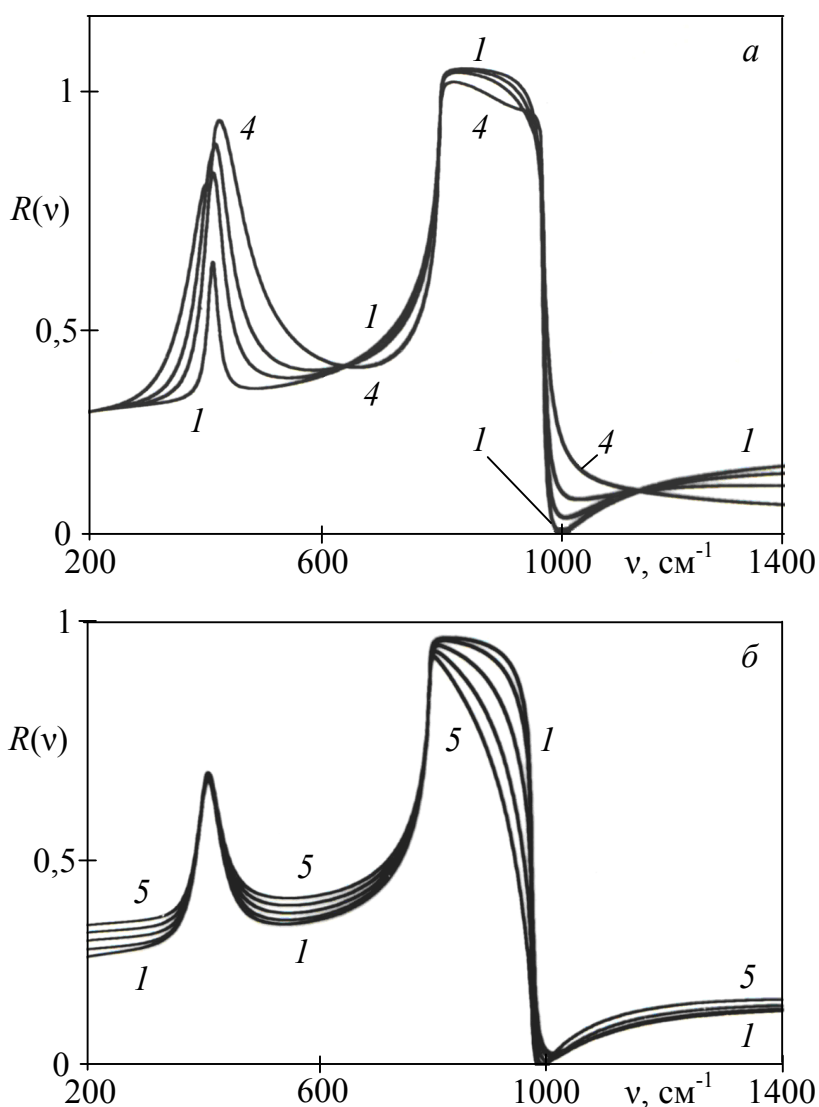


Рис. 3.5. Розрахункові спектри $R(\nu)$ структури ZnO/6H-SiC (підкладка 6H-SiC з $\nu_p = \gamma_p = 75 \text{ cm}^{-1}$; $\gamma_f = 3 \text{ cm}^{-1}$): а) 1 – 4 – плівка ZnO товщиною $d = 0,1; 0,3; 0,5; 0,9 \text{ мкм}$ при $\nu_p = \gamma_p = 94 \text{ cm}^{-1}$; $\gamma_f = 11 \text{ cm}^{-1}$; б) 1 – 5 – плівка ZnO товщиною $d = 0,3 \text{ мкм}$ при $\nu_p = \gamma_p = 100; 300; 500; 700; 900 \text{ cm}^{-1}$; $\gamma_f = 20 \text{ cm}^{-1}$

На рис. 3.7 наведені експериментальні (о і Δ) та розрахункові (1, 2 – лінії) спектри ІЧ-відбивання в діапазоні 200 – 1400 cm^{-1} для структури тонка

напівпровідникова нелегована плівка ZnO ($n_0 \leq 1 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) на слабо легованій напівпровідниковій «напівнескінченній» поверхні 6H-SiC при $E \perp C$ ($n_0 = 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$), де \circ відповідають $R(\nu)$ при товщині плівки оксиду цинку $d = 0,3 \text{ мкм}$ (зразок типу ZS-3L), а Δ – $R(\nu)$ при $d = 0,5 \text{ мкм}$ (зразок типу ZS-4L). Перед осадженням плівки ZnO на підкладку 6H-SiC методом дисперсійного аналізу спектрів ІЧ-відбивання за формулами роботи [43] були визначені параметри підкладки 6H-SiC при $d \rightarrow 0$. Об'ємні параметри 6H-SiC, які необхідні для розрахунку $R(\nu)$, взяті із [41]. Змінними параметрами були коефіцієнти затухання фононів γ_f та плазмонів γ_p .

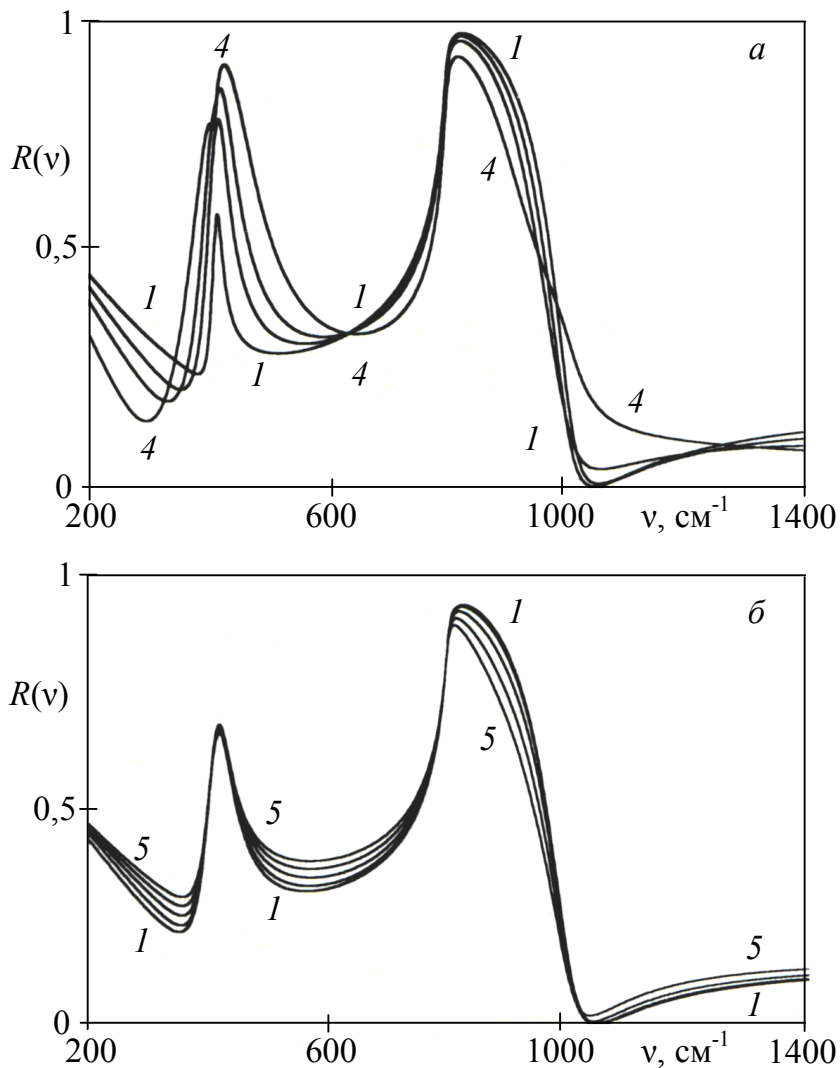


Рис. 3.6. Розрахункові спектри $R(\nu)$ ZnO/6H-SiC. Підкладка 6H-SiC $\nu_p = \gamma_p = 525 \text{ см}^{-1}$; $\gamma_f = 8 \text{ см}^{-1}$. Параметри для розрахунку а) і б) такі ж, як на рис. 3.5

На рис. 3.8 показано $R_E(\nu)$ і $R_T(\nu)$ для системи сильно легована тонка напівпровідникова високотекстурована плівка ZnO ($n_0 = 3,2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$) на сильно легованій напівпровідниковій «напівнескінченній» поверхні 6H-SiC при $E \perp C$ ($n_0 = 1,8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$), де \circ – $R_E(\nu)$ при $d = 0,3 \text{ мкм}$ (зразок типу ZS-5S), а Δ – $R_E(\nu)$ при $d = 0,5 \text{ мкм}$ (зразок типу ZS-8S).

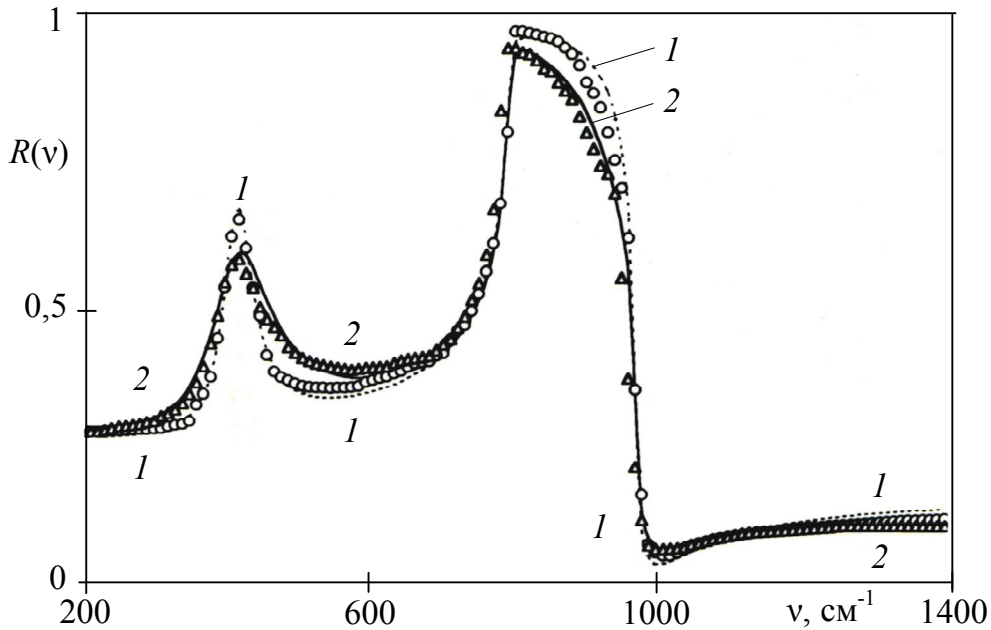


Рис. 3.7. Спектри $R(v)$ структури ZnO/6H-SiC: о – експеримент, $d = 0,3$ мкм (зразок ZS-3L); Δ – експеримент, $d = 0,5$ мкм (зразок ZS-4L); 1, 2 – розрахунок. Підкладка 6H-SiC – $n_0 = 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$

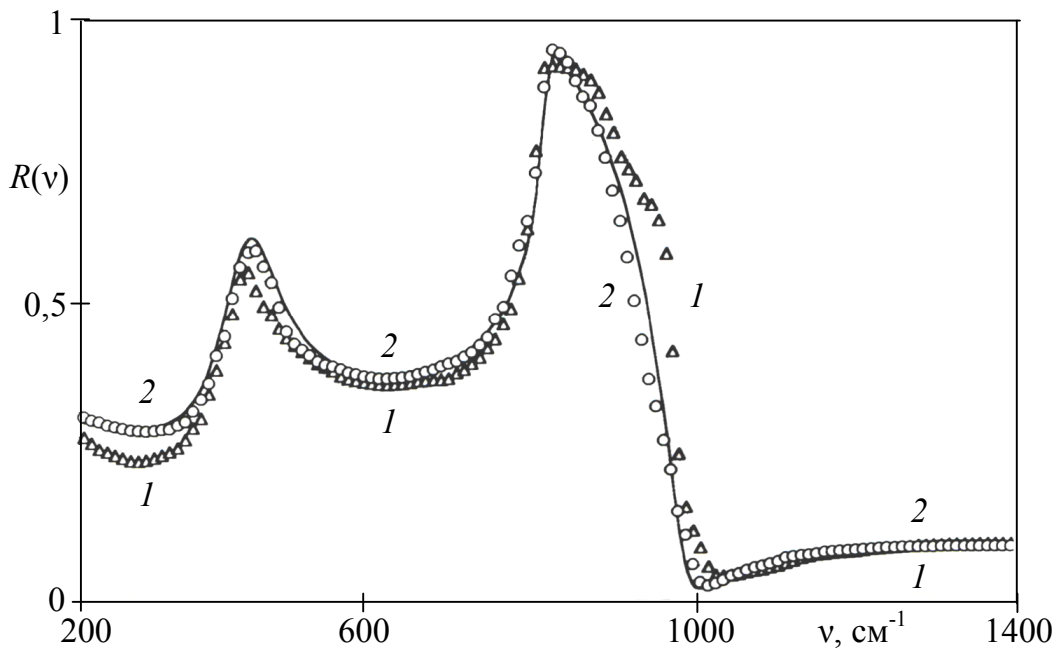


Рис. 3.8. Спектри $R(v)$ структури ZnO/6H-SiC: о – експеримент, $d = 0,3$ мкм (зразок ZS-7S); Δ – експеримент, $d = 0,5$ мкм (зразок ZS-8S); 1 (штрихова) і 2 (суцільна) – розрахунок. Підкладка 6H-SiC – $n_0 = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$

Порівняння розрахункових кривих $R_T(v)$ з експериментальними $R_E(v)$ проводились за методом найменших квадратів, також визначалось і середньоквадратичне відхилення значень експериментального коефіцієнта відбивання від розрахункового за методикою, описаною у роботі [41].

Точність збігу теоретичного спектра відбивання з експериментальним становить $\delta = 5 \cdot 10^{-3}$. Одержані електрофізичні параметри підкладки 6H-SiC подано в табл. 3.2.

Таблиця 3.2. Електрофізичні параметри підкладки 6H-SiC

Зразок	$\nu_p, \text{см}^{-1}$	$\gamma_p, \text{см}^{-1}$	$\gamma_f, \text{см}^{-1}$	$\mu_L, \text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	$\sigma_0, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$n_0, \text{см}^{-3}$
ZS-3L	165	410	3,4	56,8	45,2	$5,0 \cdot 10^{17}$
ZS-4L	170	440	3,6	53,0	44,7	$5,3 \cdot 10^{17}$
ZS-7S	345	480	8,0	48,6	168,8	$2,1 \cdot 10^{18}$
ZS-8S	360	530	8,5	44,1	166,5	$2,4 \cdot 10^{18}$

При моделюванні структури ZnO/6H-SiC використано математичну модель та дані робіт [42, 43]. Невідомими є параметри півки ν_p , γ_p і γ_f .

За допомогою математичного експерименту встановлено, що існує проста кореляція спектра відбивання з частотами поперечних і поздовжніх оптичних фононів. Частоти точок перегину низькочастотного схилу першої (діапазон $300 - 500 \text{ см}^{-1}$) та другої (діапазон $700 - 1000 \text{ см}^{-1}$) смуг відбивання близькі до частоти поперечного оптичного фонона оксиду цинку та карбїду кремнію (полїтип 6H) відповідно, а високочастотного схилу – до частоти поздовжніх оптичних фононів вказаних напівпровідників. Очевидно, що на залежності $\epsilon(\nu)$ впливають параметри фононної та плазмової підсистем півки та підкладки. Зміна частоти поперечного оптичного фонона різко зсуває відповідний схил смуги відбивання і мало змінює спектр $R(\nu)$ далі від даної частоти. Достатньо добре узгодження спектрів $R_T(\nu)$ і $R_E(\nu)$ в області ν_T на рис. 3.7 і 3.8 підтверджує достовірність одержаних авторами [42] взаємно узгоджених об'ємних параметрів для оксиду цинку та можливість їх використання при вивченні високо текстурованих пївок ZnO. При товщинах пївки $d < 90 \text{ нм}$ форма спектра $R(\nu)$ визначається переважно параметрами підкладки 6H-SiC, а для пївки оксиду цинку при $d > 10 \text{ мкм}$ $R(\nu)$ має форму спектра відбивання «напівнескінченного» монокристала оксиду цинку. Зміна ступеня легування підкладки 6H-SiC від $5 \cdot 10^{17}$ до $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ характеризується зміщенням $R_E(\nu)$ і $R_T(\nu)$ в області мінімуму «залишкових променїв» підкладки 6H-SiC на 18 см^{-1} та необхідністю врахування при аналізі спектрів $R(\nu)$ наявності плазмон-фононної взаємодії. Коефіцієнт затухання фонона γ_f у пївці ZnO суттєво впливає на спектр відбивання структури ZnO/6H-SiC тільки в області частоти поперечного оптичного фонона оксиду цинку (412 см^{-1}). В інших діапазонах вплив γ_f на $R(\nu)$ практично відсутній. Коефіцієнт затухання фононів у пївці ZnO визначався за методикою, описаною в [53].

В експериментальних спектрах ІЧ-відбивання рис. 3.7, 3.8 спостерігаються два максимуми відповідно на частотах 405 і 820 см^{-1} , що

якісно узгоджуються з розрахунковими залежностями (криві 1, 2). Неузгодження розрахункових кривих у діапазоні 410 – 440 см^{-1} з експериментальними даними пов'язано із проявом плазмон-фононної взаємодії у плівках ZnO. Неузгодженість $R_E(\nu)$ і $R_T(\nu)$ в області 960 – 990 см^{-1} є наслідком неточності вимірювання $R_E(\nu)$ за рахунок різкої зміни коефіцієнта відбивання від 0,95 до 0,11. Зміна концентрації електронів у плівках ZnO від 10^{17} до $2 \cdot 10^{18} \text{см}^{-3}$ призводить до зміщення мінімумів у діапазонах 300 – 390 і 500 – 700 см^{-1} у високочастотну область відповідно на 9 і 13 см^{-1} . Різкий спад в області 200 – 360 см^{-1} на рис. 3.8 пов'язаний із плазмовими коливаннями вільних носіїв зарядів (електронів) у плівці ZnO та підкладці 6H-SiC.

Перед осадженням плівок ZnO було здійснено обробку поверхні зразків типу ZS-8S алмазною пастою з діаметром частинок абразиву $\leq 0,5$ мкм. Слід зауважити, що розрахунок $R_T(\nu)$ на рис. 3.7 (лінія 1) не узгоджується з експериментальним $R_E(\nu)$ в діапазоні 800 – 960 см^{-1} . Причиною розбіжності $R_T(\nu)$ з $R_E(\nu)$ є прояв тонкого порушеного шару на поверхні 6H-SiC товщиною $\leq 0,1$ мкм, викликаного обробкою карбїду кремнію. Прояв порушеного шару тільки на частотах 800 – 960 см^{-1} пов'язаний із тим, що в даній області ІЧ-випромінювання взаємодіє найбільш активно з приповерхневим шаром, оскільки показники заломлення і поглинання відповідно рівні $n \approx 4 - 13$ і $k \approx 1 - 8$, що визначає глибину взаємодії при відбиванні ≤ 1 мкм. В інших діапазонах частот глибина проникнення ІЧ-випромінювання в 6H-SiC значно більша (4 – 8 мкм) і порушені шари практично не проявляються.

При проведенні дисперсійного аналізу структури ZnO/6H-SiC в якості змінних параметрів взято частоту і коефіцієнт затухання плазмонів у плівці оксиду цинку.

Параметри плівки ν_p і γ_p , які найбільш сильно впливають на форму розрахункового спектра, підбирались так, щоб досягнути найкращого узгодження між розрахунковими та експериментальними спектрами. Приклади розрахункових спектрів відбивання показані на рис. 3.7 і 3.8 (криві 1, 2), що демонструє досягнуту ступінь узгодження з експериментом ($\delta = 10^{-2}$). Одержані значення ν_p , γ_p , γ_f для плівки оксиду цинку різної товщини в структурі ZnO/6H-SiC подано в табл. 3.3.

Таблиця 3.3. Електрофізичні параметри плівки ZnO в структурі ZnO/6H-SiC

Зразок	$\nu_p, \text{см}^{-1}$	$\gamma_p, \text{см}^{-1}$	$\gamma_f, \text{см}^{-1}$	$\mu_L, \text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$	$\sigma_0, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$n_0, \text{см}^{-3}$
ZS-3L	95	150	20	149,6	24,8	$1,0 \cdot 10^{17}$
ZS-4L	290	400	50	56,0	87,0	$1,0 \cdot 10^{18}$
ZS-7S	105	200	25	106,8	21,6	$1,3 \cdot 10^{17}$
ZS-8S	310	520	55	43,2	76,2	$1,1 \cdot 10^{18}$

На рис. 3.9 представлено частотні залежності діелектричної проникності високотекстурованих плівок ZnO, одержаних методом дисперсійного аналізу

з експериментальних спектрів ПЧ-відбивання на рис. 3.7, 3.8. Розрахунок (криві 1 – 4) дійсної $\varepsilon'(\nu)$ (рис. 3.9, а) та уявної $\varepsilon''(\nu)$ (рис. 3.9, б) частин діелектричної проникності плівки оксиду цинку при орієнтації $E \perp C$ здійснено за допомогою рівняння (2) і даних табл. 3.2 і 3.3 при врахуванні, що

$$\varepsilon' = n_2^2 - k_2^2, \quad \varepsilon'' = 2n_2k_2. \quad (3.3)$$

Відношення γ_f/ν_T для кривих 1 – 4 відповідно рівні 0,048; 0,11; 0,12; 0,13.

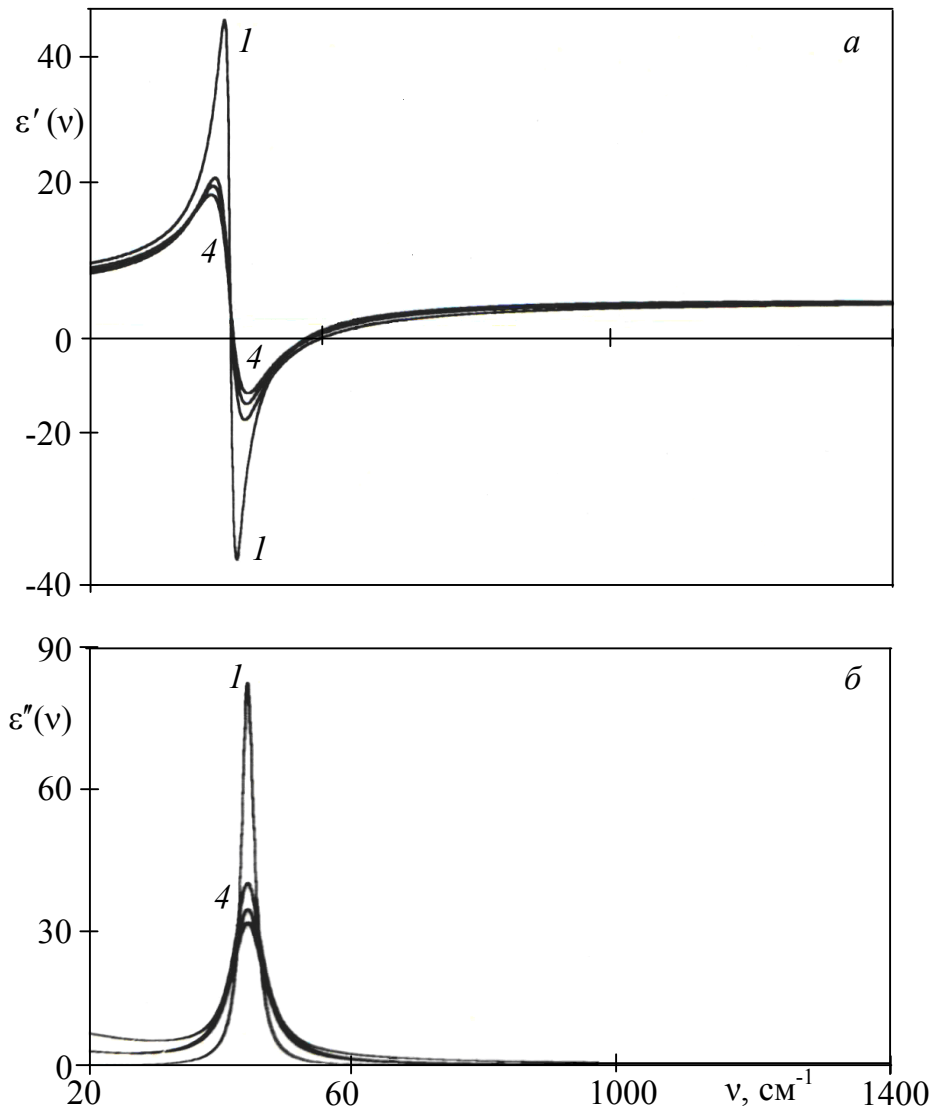


Рис. 3.9. Значення дійсної $\varepsilon'(\nu)$ (а) та уявної $\varepsilon''(\nu)$ (б) частин діелектричної проникності плівок ZnO. Криві 1 – 4 – зразки ZS-3L, ZS-5S, ZS-4L, ZS-8S

В області $\nu \approx \nu_T = 412 \text{ см}^{-1}$ спостерігається сильна частотна залежність оптичних сталей $\varepsilon'(\nu)$ та $\varepsilon''(\nu)$. При $\nu \approx \nu_T$ уявна частина $\varepsilon''(\nu)$ рис. 3.9, б має значення, близьке до максимального від 0,72 (крива 1) до 0,31 (крива 4). Проте максимум $\varepsilon''(\nu)$ виявляється зміщеним на 5 см^{-1} у високочастотну область. Як видно з рис. 3.9, б, при віддаленні від резонансної частоти оксиду

цинку $v_T = 412 \text{ см}^{-1}$ уявна частина діелектричної проникності $\varepsilon''(\nu)$ (і відповідно показник поглинання k) швидко зменшується. Плівка оксиду цинку стає прозорою в ІЧ-діапазоні.

Визначення електрофізичних параметрів тонких плівок оксиду цинку в структурі ZnO/6H-SiC проведено методом дисперсійного аналізу Лоренца. Процес дисперсійного аналізу полягав у підборі параметрів, що входять у $\varepsilon(\nu)$ рівняння (2), таким чином, щоб розрахунковий спектр $R_T(\nu)$ був найбільш близьким до $R_E(\nu)$. Критерієм є функція δ , розрахована за формулами роботи [41]. Розрахунок кривих 1, 2 на рис. 3.7 і 3.8 здійснено за формулами [41] і при використанні взаємно узгоджених об'ємних даних роботи [54]. Шуканими величинами були параметри плівки ZnO – ν_p , γ_p і γ_f . Отже, варіюючими параметрами при автоматичній оптимізації є частота і коефіцієнт затухання плазмонів плівки ZnO.

Отже, як видно з рис. 3.7 та 3.8, спектри ІЧ-відбивання у структурі ZnO/6H-SiC добре моделюються при використанні об'ємних взаємно узгоджених параметрів для монокристалів оксиду цинку та карбїду кремнію (політип 6H), отриманих у роботах [42, 43]. Це підтверджує перспективність неруйнівного методу ІЧ-спектроскопії при визначенні оптичних та електрофізичних властивостей плівок ZnO і ступеня їх текстурованості. Провівши аналіз структури ZnO/6H-SiC встановлено, що шари ZnO мають концентрації електронів $n_0 = (1 \div 11) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, рухливості $\mu_L = (43 \div 150) \text{ см}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$ та питому провідність $\sigma_0 = (44 \div 170) \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (див. табл. 3.3).

3.4. Дослідження плівок ZnO на підкладках із оптичного скла методом ІЧ-спектроскопії відбивання

Для дослідження фізико-хімічних властивостей сильно легованих плівок оксиду цинку найбільш зручним із діелектриків є оптичне скло, для якого відсутні будь-які осциляції в інфрачервоній області спектра. Крім того, у науковій літературі з'явилося багато публікацій, пов'язаних із практичним застосуванням плівок оксиду цинку не лише в оптоелектроніці, але й в інших областях, таких як газо- і фотосенсорна техніка [55], фотовольтаїка [56], холодна автоелектронна емісія [57], мікроелектроніка [58], створення автономних п'єзоелектричних джерел струму [59] та ін. В якості підкладок для осадження плівок ZnO широко використовуються як напівпровідникові, так і діелектричні структури типу 6H-SiC, Al₂O₃, SiO₂ та ін. Вони мають ідеальну поверхню, стійкі при нагріванні і не вступають у взаємодію з оксидом цинку.

Плівки оксиду цинку були отримані методом атомно-шарового осадження на підкладки із оптичного скла. Більш детальний опис методу проведено в роботі [60]. Як показано в [61 – 63], вирощування відбувалося при використанні діетил цинку і парів деіонізованої води, як прекурсорів цинку і кисню. Тиск у камері вирощування становив декілька мілібар. Плівки ZnO на підкладках із оптичного скла отримано при температурі 200 °С. Товщина плівок ZnO вимірювалася за допомогою рефлектометра Mikropack Nanocalc 2000. За допомогою атомно-силового мікроскопа (AFM; Veeco,

Digital Instruments) у режимі виявлення було досліджено морфологію поверхні плівок, а методом рентгенівської дифракції – структурні характеристики плівок ZnO. Як показано в роботі [61], усі плівки ZnO є полікристалічними і мають тільки одну кристалографічну орієнтацію $E \perp C$. Крім того, поверхня плівки ZnO є однорідною при шорсткості у межах 1,51 нм.

Вимірювання спектрів ІЧ-відбивання проводились за кімнатної температури при використанні спектрофотометра ИКС-31 з приставкою для відбивання ИПО-22 при використанні еталонного дзеркала в області частот 400 – 1400 см^{-1} . Спектри $R(\nu)$ записані з поляризатором, ступінь поляризації якого $P = 0,98$, при орієнтації електричного вектора E перпендикулярно до оптичної осі кристала SiC 6Н ($E \perp C$). Значення коефіцієнта відбивання одержано з похибкою 1 – 2 %. Вимірювання $R(\nu)$ проводились при $T = 300$ К.

Теоретичні розрахунки спектрів ІЧ-відбивання поглинаючої плівки на «напівнескінченній» підкладці з оптичного скла проведено в області залишкових променів оксиду цинку за математичними виразами [41]:

$$RT(\nu) = \frac{(q_1^2 + h_1^2)\exp(\gamma_2) + (q_2^2 + h_2^2)\exp(-\gamma_2) + A\cos\delta_2 + B\sin\delta_2}{\exp(\gamma_2) + (q_1^2 + h_1^2)(q_2^2 + h_2^2)\exp(-\gamma_2) + C\cos\delta_2 + D\sin\delta_2}, \quad (3.4)$$

де

$$A = 2(q_1q_2 + h_1h_2); \quad B = 2(q_1h_2 - q_2h_1);$$

$$C = 2(q_1q_2 - h_1h_2); \quad D = 2(q_1h_2 + q_2h_1);$$

$$q_1 = \frac{n_1^2 - n_2^2 - k_2^2}{(n_1 + n_2)^2 + k_2^2}; \quad h_1 = \frac{2n_1k_2}{(n_1 + n_2)^2 + k_2^2};$$

$$q_2 = \frac{n_2^2 - n_3^2 + k_2^2 - k_3^2}{(n_2 + n_3)^2 + (k_2 + k_3)^2}; \quad h_2 = \frac{2(n_2k_3 - n_3k_2)}{(n_2 + n_3)^2 + (k_2 + k_3)^2};$$

$$\gamma_2 = (4\pi k_2 d) / \lambda; \quad \delta_2 = (4\pi n_2 d) / \lambda$$

(n_1, n_2, n_3 – показники заломлення; k_1, k_2, k_3 – показники поглинання відповідно повітря, плівки оксиду цинку товщиною d та оптичного скла).

Розрахунок n_2 виконано на основі моделі діелектричної проникності з адитивним вкладом активних оптичних фононів ν_T і плазмонів ν_p [46, 57]:

$$\begin{aligned} \varepsilon_j(\nu) = \varepsilon_{1j}(\nu) + i\varepsilon_{2j}(\nu) = \varepsilon_{\infty j} + \left[\varepsilon_{\infty j} (\nu_{Lj}^2 - \nu_{Tj}^2) \right] / \left[\nu_{Tj}^2 - \nu^2 - i\nu\gamma_{fj} \right] - \\ - (\nu_{pj}^2 \varepsilon_{\infty j}) / \left[\nu(\nu + i\gamma_{pj}) \right], \end{aligned}$$

де ν_L, ν_T – частоти поперечного і поздовжнього оптичних фотонів; γ_f – коефіцієнт затухання оптичного фонона; γ_p і ν_p – коефіцієнт затухання та частота плазмового резонансу. Дослідження проводились без урахування поглинання підкладки в ІЧ-області спектра.

На рис. 3.10 (лінії 1 – 5) показано розрахункові залежності коефіцієнта зовнішнього ІЧ-відбивання сильно легованої структури ZnO/SiO₂ від частоти при параметрах плівки, представлених у табл. 3.4 за орієнтації $E \perp C$. Криві 1, 2 відповідають товщині плівки $d = 0,22$ мкм при концентрації вільних носіїв зарядів (електронів) $1,5 \cdot 10^{19}$ і $7,35 \cdot 10^{19}$ см⁻³ відповідно. Лінії 3 – 5 розраховано при зміні товщини плівки від 0,22 до 0,72 мкм за концентрацій вільних носіїв зарядів (електронів) у плівці від $1,3 \cdot 10^{20}$ і $4,3 \cdot 10^{20}$ см⁻³. Як видно з рис. 3.10, зміна товщини плівки і концентрації вільних носіїв зарядів (електронів) супроводжується збільшенням коефіцієнта відбивання $R(\nu)$ в області залишкових променів оксиду цинку.

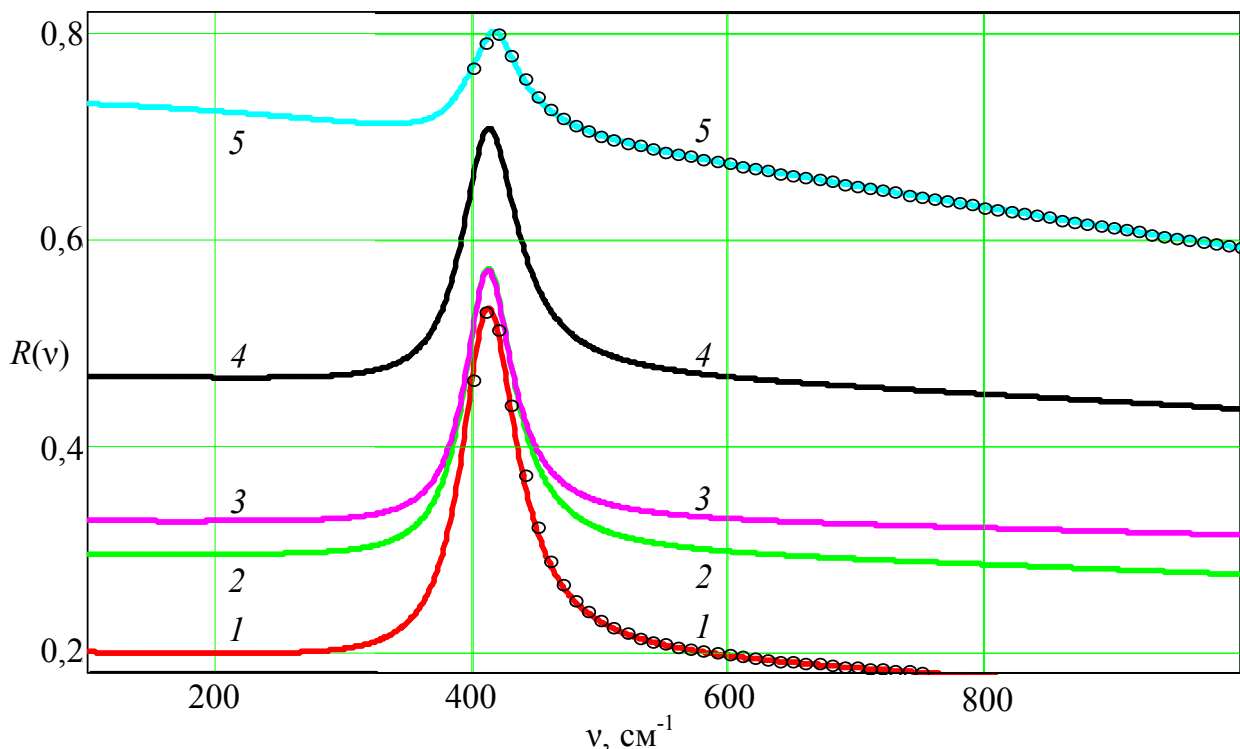


Рис. 3.10. Розрахункові спектри $R(\nu)$ сильно легованих плівок ZnO на підкладках SiO₂ (дані в табл. 3.4); точки – експеримент

Точками показано експериментальні дані спектрів ІЧ-відбивання для ZnO/SiO₂ (дані для зразків: S312-1 та S312-3 див. табл. 3.4). Крок сканування за частотою становив 5 см⁻¹.

Збільшення вільних носіїв зарядів (електронів) у плівках оксиду цинку від 10^{19} до $5 \cdot 10^{20}$ см⁻³ призводить до зміщення максимуму спектра відбивання в області частоти поперечного оптичного фонона плівки до 10 см⁻¹. При цьому коефіцієнт відбивання (криві 1 – 5) збільшується від 0,2 до 0,71 на всій ділянці спектра. Розрахунок проведено при використанні даних по товщині і концентрації вільних носіїв зарядів, отриманих незалежними вимірюваннями і представлених у табл. 3.4. Що стосується коефіцієнтів затухання плазмонів, то розрахунок кривих 1 – 5 проведено за умови $\nu_p = \gamma_p$. При розрахунках спектрів відбивання використано взаємоузгоджені

параметри оксиду цинку [41]. Затухання фононої підсистеми взято для всіх зразків рівним 25 см^{-1} . При вказаних параметрах спостерігається найкраще узгодження теорії з експериментальними даними. Похибка не перевищує 3 %.

Таблиця 3.4. Параметри сильно легованих плівок ZnO [60, 61]

Зразок		Рухливість, $\text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$	Концентрація, см^{-3}	Плазмова частота, см^{-1}	Провідність, $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$
1.	ZnO/glass (S312-1)	24	$1,5 \cdot 10^{19}$	1140	$1,73 \cdot 10^3$
2.	ZnO/glass (S312-2)	23,3	$7,35 \cdot 10^{19}$	2530	$3,65 \cdot 10^2$
3.	ZnO (III-2)	$1,94 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{20}$	3370	$2,48 \cdot 10$
4.	ZnO (III-1)	$1,66 \cdot 10^{-3}$	$1,42 \cdot 10^{20}$	3520	$2,65 \cdot 10$
5.	ZnO/glass (S312-3)	25,7	$4,33 \cdot 10^{20}$	6145	$5,6 \cdot 10^3$

На рис. 3.11 представлено теоретичний спектр ІЧ-відбивання для структури тонка напівпровідникова сильно легована плівка оксиду цинку на підкладці з оптичного скла з концентрацією електронів у плівці $n_0 = 7,35 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (зразок – S312-2). Товщина плівки ZnO $d = 0,22 \text{ мкм}$ характерна для всіх кривих. Затухання фононів – 25 см^{-1} , затухання плазмової підсистеми у плівці оксиду цинку змінювалось від 500 см^{-1} (крива *а*) до 3000 см^{-1} (крива *б*) з кроком 500 см^{-1} . Зменшення коефіцієнта відбивання в системі плівка оксиду цинку на підкладці оптичне скло спостерігається в усій області залишкових променів ZnO при збільшенні коефіцієнта затухання плазмонів.

Точками представлені експериментальні дані в проміжку від 400 до 600 см^{-1} при кроці сканування 5 см^{-1} . Дисперсійним аналізом встановлено, що найкраще узгодження теорії з експериментом спостерігається при $\nu_p = \gamma_p = 2500 \text{ см}^{-1}$, $\gamma_f = 25 \text{ см}^{-1}$ за даної товщини плівки $0,22 \text{ мкм}$.

На рис. 3.12 подано розрахунковий та експериментальний спектри ІЧ-відбивання для сильно легованої структури ZnO/SiO₂ (зразок – S312-2). Концентрація електронів у плівці ZnO для кривих 1 – 6 становить $n_0 = 7,35 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ при товщині плівки $d = 0,22 \text{ мкм}$. Затухання плазмонів 2530 см^{-1} було фіксованим для всіх зразків. Зміна форми кривих 1 – 6 пов'язана з впливом фононої підсистеми на коефіцієнт відбивання в області залишкових променів.

Як видно з рис. 3.12, при $\gamma_f = 25 \text{ см}^{-1}$ спостерігається максимально узгоджене співпадання теорії з експериментом.

На рис. 3.13 представлено спектр ІЧ-відбивання для сильно легованої структури ZnO/SiO₂ (зразок S312-2). Концентрація електронів у плівці ZnO для кривих 1 – 6 становить $n_0 = 7,35 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ при скануванні за товщиною плівки d від $0,05$ до $0,5 \text{ мкм}$. Решта параметрів є фіксованими і представлені у підписах до рисунка.

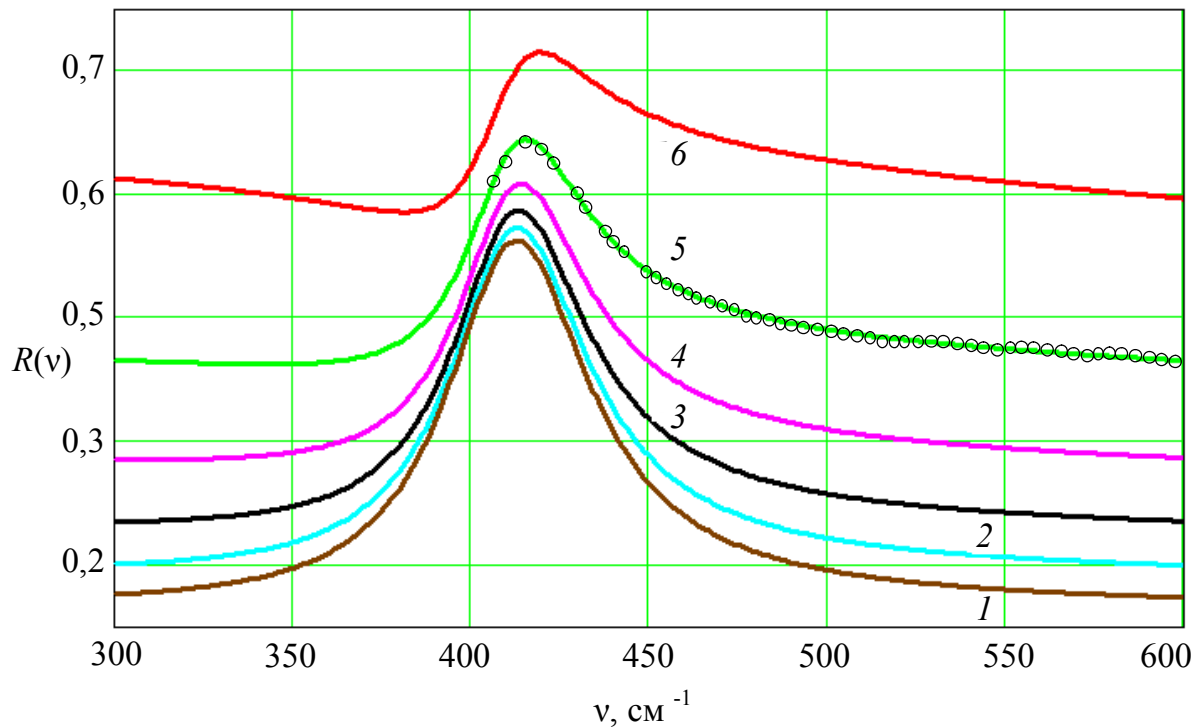


Рис. 3.11. Розрахункові спектри $R(\nu)$ сильно легованої плівки ZnO на підкладці SiO_2 ($\nu_p = 2530 \text{ cm}^{-1}$; $\gamma_f = 25 \text{ cm}^{-1}$), плівка ZnO товщина $d = 0,22 \text{ мкм}$ при $\gamma_p = 500$ (1), 1000 (2), 1500 (3), 2000 (4), 2500 (5), 3000 (6) cm^{-1} ; точки – експеримент

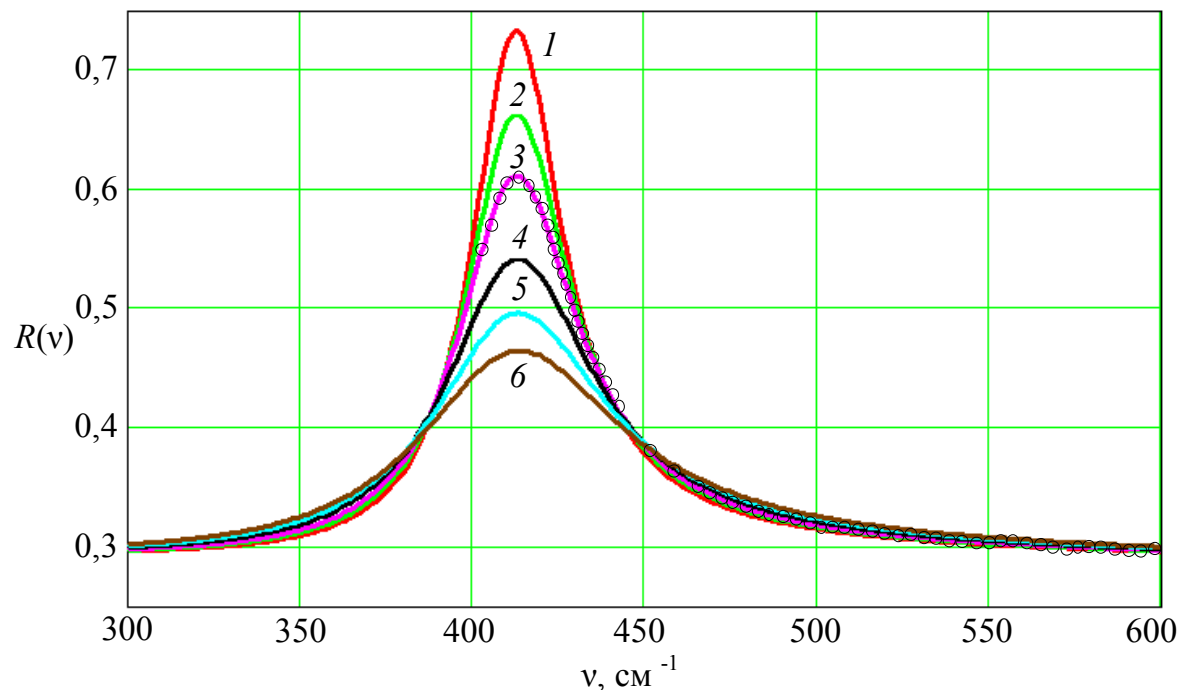


Рис. 3.12. Розрахункові спектри $R(\nu)$ сильно легованої плівки ZnO на підкладці SiO_2 ($\nu_p = \gamma_p = 2530 \text{ cm}^{-1}$), плівка ZnO товщина $d = 0,22 \text{ мкм}$ при $\gamma_f = 10, 15, 20, 30, 40, 50 \text{ cm}^{-1}$; точки – експеримент

Характерною особливістю всіх спектрів на рис. 3.10 – 3.13 є наявність максимумів у діапазонах $350 - 500 \text{ cm}^{-1}$, зумовлених впливом фононної та плазмової підсистем в області залишкових променів оксиду цинку.

Враховуючи, що плівка ZnO є сильно легованою, то зменшення $R(\nu)$ в області $300 - 600 \text{ см}^{-1}$ пов'язано із впливом не лише концентрації, а й рухливості електронів на форму спектра відбивання. З рис. 3.11, 3.12 видно, що область між частотами поперечного і поздовжнього оптичного фонуна плівки ZnO найчутливіша до зміни концентрації та рухливості вільних носіїв зарядів у структурі ZnO/SiO₂. Однак, зміна плазмової підсистеми практично не впливає на спектр відбивання оптичного скла. Коефіцієнт відбивання в області $300 - 600 \text{ см}^{-1}$ має максимальну чутливість до зміни товщини плівки (див. рис. 3.13).

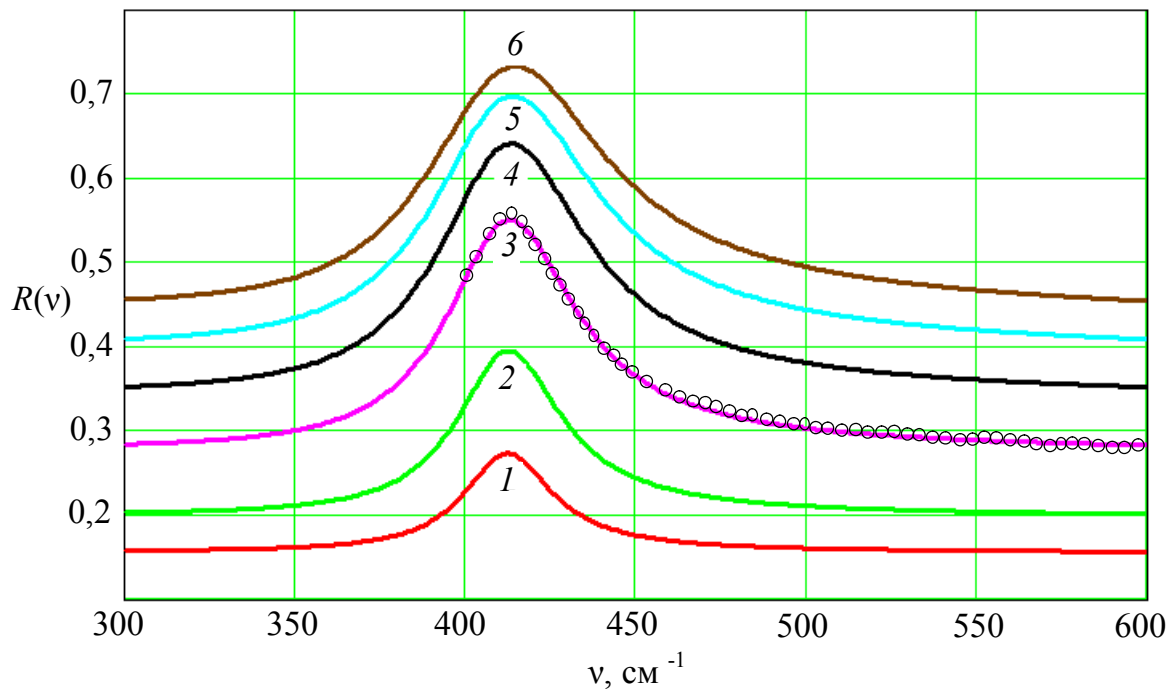


Рис. 3.13. Розрахункові спектри $R(\nu)$ сильно легованої плівки ZnO на підкладці SiO₂ $\nu_p = \gamma_p = 2530 \text{ см}^{-1}$, $\gamma_f = 25 \text{ см}^{-1}$, товщина плівки ZnO $d = 0,05$ (1), 0,1 (2), 0,2 (3), 0,3 (4), 0,4 (5), 0,5 (6) мкм; точки – експеримент

РОЗДІЛ 4

КОМПОЗИТНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ MgZnO

4.1. Вступ

Оксид цинку і матеріали на його основі широко використовуються для створення різноманітних оптоелектронних приладів. Останнім часом підсилену увагу привертають тверді розчини MgZnO як перспективні матеріали для випромінювачів УФ-світла. Сплавлення ZnO з MgO приводить до збільшення ширини забороненої зони оксиду цинку, що дозволяє зсунути робочу область лазерів, світлодіодів та фотодетекторів у бік більш глибокого ультрафіолету. Поряд з тим, такі потрійні системи можуть також мати перспективу як випромінювачі видимого світла. Дійсно, як показали наші попередні дослідження, інтенсивність домішкової люмінесценції ZnO збільшується при сплавленні з MgO. В той же час, випромінювання сплавів MgZnO у видимій області спектра та вплив на них вмісту магнію та різних домішок раніше практично не досліджувались. Такі дослідження в даній роботі були проведені з метою з'ясувати можливість застосування твердих розчинів MgZnO для виготовлення джерел світла із спектром, близьким до білого. Зручним матеріалом для таких досліджень є кераміка завдяки простоті технології її виготовлення, а також можливості легування різними домішками в широких межах концентрацій шляхом додавання відповідних сполук до вихідної шихти. В роботі досліджувалась нелегована, а також легована Cu, Li, Ag і Zn кераміка з різним вмістом Mg, а також кераміка, виготовлена із суміші оксидів цинку, магнію і титану.

4.2. Кераміка MgZnO. Зразки і методика досліджень

Зразки формувались із суміші порошків ZnO і MgO з чистотою 99,99 %, взятих у відповідному співвідношенні, з дистильованою водою або розчинами CuSO₄, LiNO₃ і AgNO₃. Концентрація домішок змінювалась у межах 10¹⁷ – 10²¹ см⁻³. Після висушування за кімнатної температури зразки відпалювались на повітрі при температурі $T_{\text{від}} = 1000 - 1050$ °C протягом 3-х годин і охолоджувались разом з піччю. Легування цинком проводилось шляхом відпалу нелегованих зразків у парах Zn. Після дослідження отриманих зразків для корекції спектра випромінювання з метою наближення його до білого було виготовлено кераміку із суміші оксидів цинку і магнію з додаванням оксиду титану. Отримані зразки із середніми розмірами 8 × 3 × 2 мм³ являли собою тверду щільну кераміку (рис. 4.1), яка перед дослідженнями розколювалась навпіл.

Вимірювались криві дифракції рентгенівського випромінювання (дифрактограми) (X'Pert Pro MPD дифрактометр з CuK_α довжиною хвилі 0,15418 нм), спектри комбінаційного розсіювання (КРС) (Horiba-Jobin Yvon T64000 спектрометр з термоелектрично охолоджуваним детектором),

спектри фотолюмінесценції (ФЛ) в діапазоні 400 – 800 нм та спектри збудження люмінесценції (ЗФЛ) в діапазоні 200 – 400 нм. В якості джерела збудження люмінесценції використовувався He-Cd-лазер (325 нм), а також світло ксенонової лампи, пропущене крізь монохроматор МДР-23. Люмінесцентні характеристики вимірювались зі сколу або, за потреби, з поверхні зразка. Всі вимірювання проводились за кімнатної температури.



Рис. 4.1. Вигляд відпаленого і розколеного зразка

4.3. Формування твердого розчину $MgZnO$ за термодинамічних умов [1]

Внаслідок невідповідності кристалічної структури гексагонального ZnO і кубічного MgO , ці оксиди не дають неперервного ряду твердих розчинів. Із збільшенням вмісту Mg спочатку утворюються сплави з гексагональною структурою, потім – суміш гексагональної і кубічної фаз і, нарешті, кубічна фаза [2]. Проте, гранична межа вмісту магнію в сплаві $Mg_xZn_{1-x}O$ гексагональної структури не була достовірно встановлена: різні граничні значення від $x = 0,15$ [3] до $x = 0,46$ [4] були опубліковані. Така різниця, скоріш за все, пов'язана з тим, що більшість досліджень проводилась на тонких плівках з метастабільною структурою. Для з'ясування оптимального режиму утворення твердого розчину оксидів цинку і магнію, а також визначення граничного значення x в гексагональній фазі сплаву $Mg_xZn_{1-x}O$, сформованого за термодинамічних умов, нелеговані зразки з $x = 0 - 0,6$ відпалювались при різних температурах в діапазоні $T_{від} = 700 - 1250$ °C. Формування твердого розчину контролювалось за допомогою вимірювання спектрів ЗФЛ, а також дифрактограм.

Виявилось, що для зразків з $x > 0,20$ видима ФЛ поступово згасає із збільшенням x і практично зникає при $x \geq 0,50$, тому дослідження проводились на зразках з $x \leq 0,30$, які мають достатньо інтенсивну домішкову ФЛ.

Спектри ФЛ демонструють вузький інтенсивний пік, положення якого співпадає з положенням вільного екситона [5], а також широку домішкову смугу, пов'язану з власними дефектами, в зелено-жовтій області спектра. Максимум широкої смуги змінюється від 530 до 570 нм в залежності від x . ЗФЛ останньої вимірювались в діапазоні 200 – 400 нм на фіксованій довжині хвилі, що відповідає максимуму домішкової смуги (рис. 4.2).

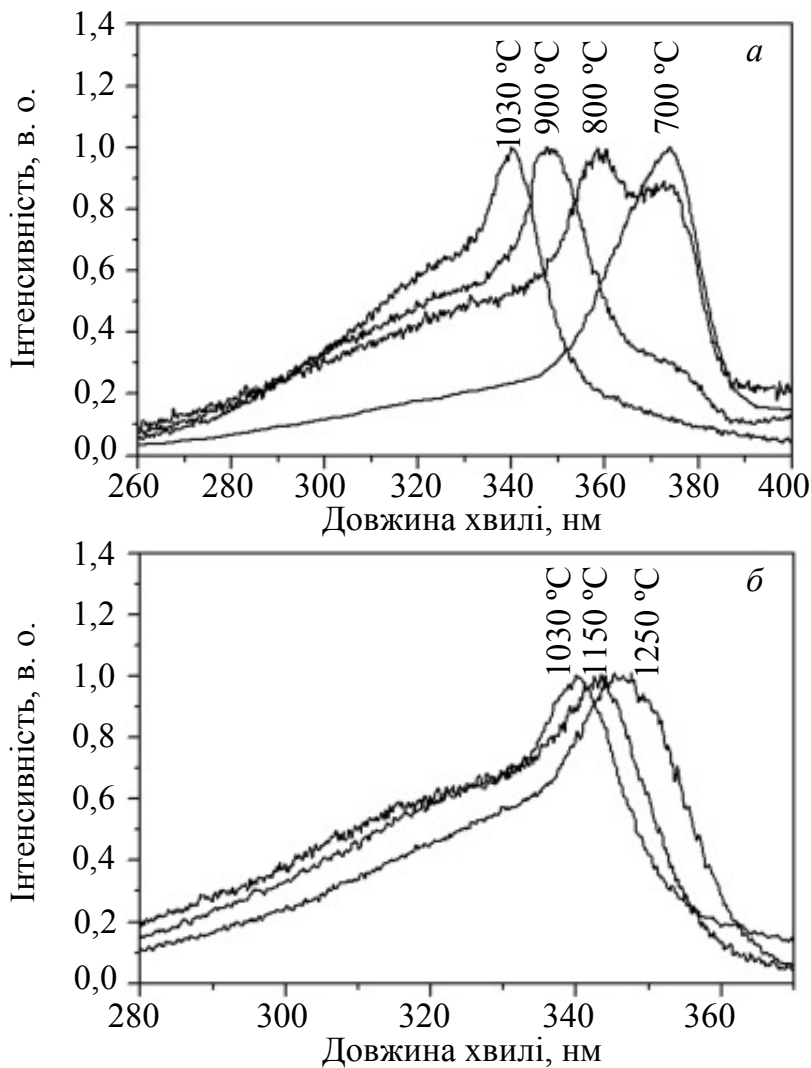


Рис. 4.2. СЗЛ зразків $Mg_{0,2}Zn_{0,8}O$, спечені при 700 – 1030 °C (а) та 1030 – 1250 °C (б)

Таким чином, ширина забороненої зони $E_g = hv_m + E_{ex}$, де hv_m – енергетична позиція піка ЗФЛ, а E_{ex} – енергія зв’язування екситона. Остання в ZnO дорівнює 0,06 eV і залишається практично незмінною при сплавленні ZnO з MgO до $x = 0,37$ [6]. Отже, зсув піку ЗФЛ у короткохвильовий бік є ознакою утворення твердого розчину. Було знайдено, що для всіх зразків, відпалених при 700 °C, ЗФЛ має лише один пік біля 380 нм, що відповідає позиції екситона для оксиду цинку. Це означає, що при цій температурі не відбувається утворення твердого розчину $MgZnO$. При $T_{від} = 800$ °C з’являється ще один пік біля 360 нм, тобто вже має місце утворення сплаву $MgZnO$. При подальшому підвищенні температури пік, що належить до ZnO, поступово зменшується і, нарешті, зникає, в той час як пік від твердого розчину $MgZnO$ до $T_{від} = 1000 - 1050$ °C зсувається у короткохвильовий бік, а потім – у протилежному напрямку. Залежності положення максимуму ЗФЛ від $T_{від}$ для зразків з різним x наведені на рис. 4.3, який демонструє немонотонний характер цих залежностей.

Ефект немонотонності є найбільшим для $x = 0,1$ і поступово послаблюється із збільшенням x . При цьому оптимальною температурою для формування твердого розчину є $T_{від} = 1000 - 1050$ °C для всіх x . Видно також,

що із збільшенням x пік ЗФЛ зміщується у короткохвильовий бік до $x = 0,20$, а потім його позиція (340 нм) залишається незмінною, тобто при подальшому збільшенні x у вихідній шихті додаткове входження магнію в кристалічну ґратку оксиду цинку не здійснюється. Тому можна зробити висновок, що гранична розчинність MgO в ZnO за термодинамічних умов дорівнює 0,20, при цьому $E_g = 3,64 + 0,06 = 3,7$ еВ.

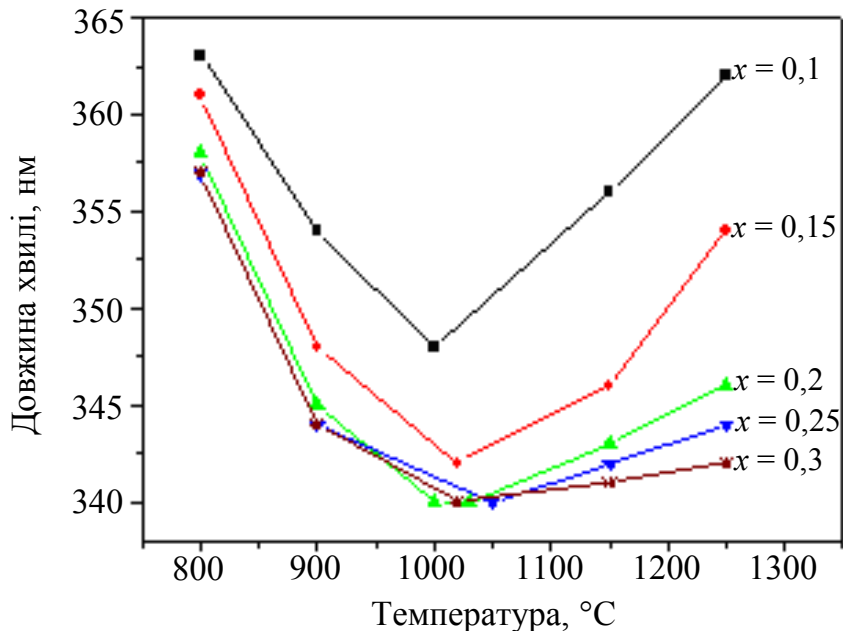


Рис. 4.3. Залежності позиції піку СЗЛ від $T_{\text{від}}$ для зразків $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ з різним x

Для визначення кристалічної структури одержаних твердих розчинів і з'ясування природи немонотонної залежності E_g від $T_{\text{від}}$ досліджувались дифрактограми зразків з $x \leq 0,30$ (рис. 4.4 та 4.5).

Співставлення дифрактограм вихідних порошків і виготовлених з них зразків показує, що в досліджуваній кераміці присутні як гексагональна (піки (100), (002), (101)), так і кубічна (піки (200), (220)) фази.

Про утворення твердих розчинів свідчить зсув піків ZnO в бік більших, а піків MgO – в бік менших кутів розсіювання, що обумовлене зміною сталих ґратки внаслідок заміни атомів цинку атомами магнію в ZnO і атомів магнію атомами цинку в MgO. Піки кубічної фази, ледь помітні при $x = 0,10$, дещо зростають із збільшенням x і суттєво підсилюються при $x > 0,20$. При цьому піки гексагональної фази, що домінують при $x \leq 0,20$, значно послаблюються. Отже, суттєве гасіння домішкової ФЛ при $x > 0,20$ можна пояснити відсутністю помітного видимого випромінювання у кубічній фазі. Таким чином, люмінесцентні характеристики досліджуваної кераміки визначаються такими і для гексагональної фази.

Немонотонна залежність позиції піка ЗФЛ від температури означає, що вміст магнію в гексагональній фазі кераміки при зростанні $T_{\text{від}}$ спочатку збільшується, досягає максимуму при $T_{\text{від}} = 1000 - 1050$ °C, а потім зменшується. Це підтверджується дифрактограмами зразків з $x = 0,10$, відпалених за різних температур (рис. 4.5).

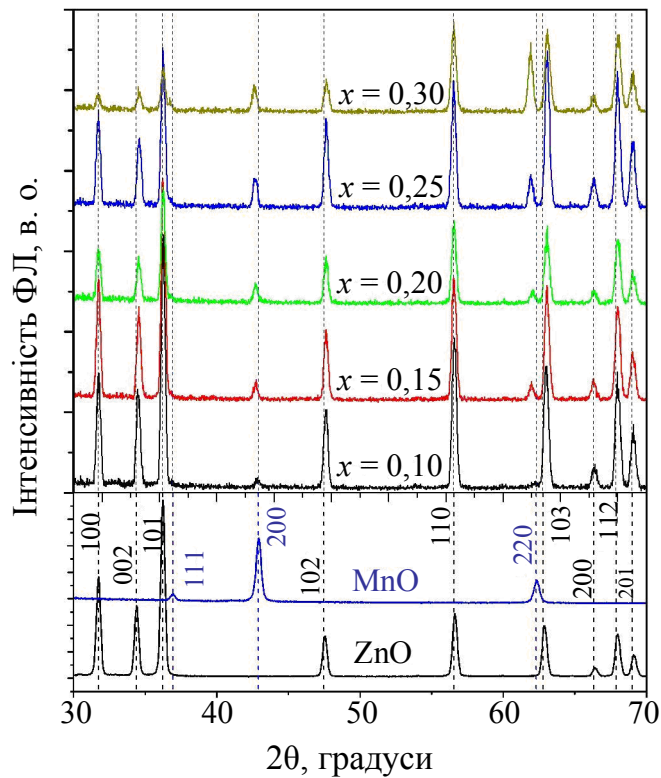


Рис. 4.4. Дифрактограми вихідних порошків і керамічних зразків з $x = 0,10; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30$, відпалених при $1000 - 1030\text{ }^\circ\text{C}$

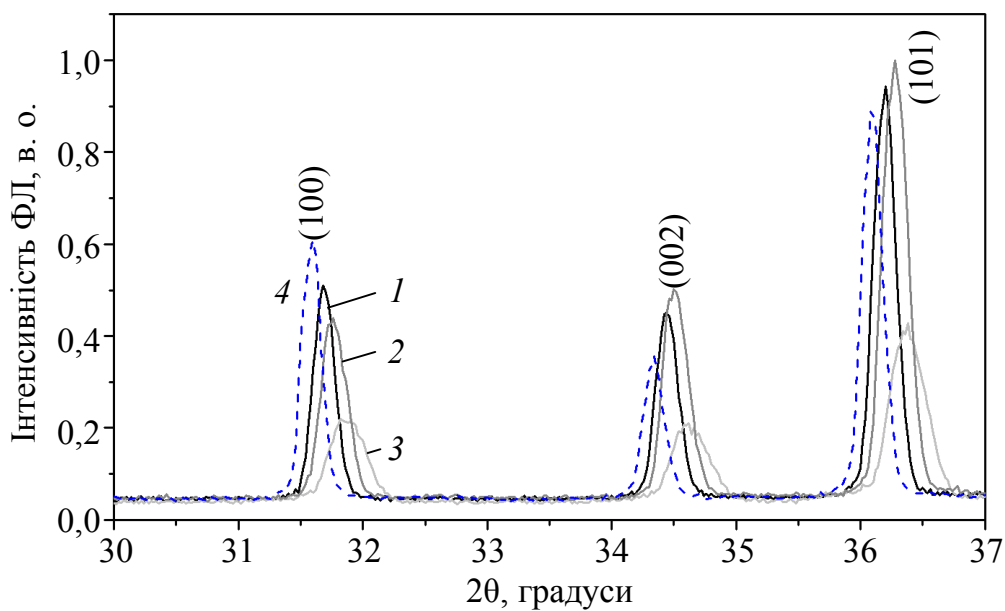


Рис. 4.5. Дифрактограми зразків $\text{Mg}_{0,1}\text{Zn}_{0,9}\text{O}$, відпалених при 920 (1), 1000 (2), 1150 (3) та 1250 (4) $^\circ\text{C}$

Як видно з рис. 4.5, піки гексагональної фази (100), (002) і (101) з підвищенням температури зміщуються у бік спочатку менших, а потім – більших кутів, що відповідає збільшенню і наступному зменшенню вмісту магнію в цій фазі. Такий ефект можна пояснити різними умовами формування гексагональної і кубічної фаз. Згідно наших досліджень, ефективне формування гексагональної фази твердого розчину MgZnO

відбувається вже при 900 °С, тоді як кубічна фаза, згідно з літературними даними, починає утворюватися лише при 1000 °С і цей процес швидко прискорюється з підвищенням температури [7]. Утворення кубічної фази поряд із гексагональною приводить до вилучення певної кількості MgO і ZnO з вихідної шихти, внаслідок чого співвідношення цих компонентів у гексагональній фазі змінюється по відношенню до їх вмісту в шихті. Було показано, що для формування кубічної фази $Mg_xZn_{1-x}O$ потрібно $x \geq 0,50$ [8], тобто для формування кубічної фази з вихідної шихти вилучаються однакові порції MgO і ZnO. Оскільки у вихідній шихті, яку ми використовуємо, вміст MgO суттєво менший, ніж ZnO, внаслідок формування кубічної фази має відбуватися збіднення гексагональної фази на магній. Чим вища температура, тим більша доля кубічної фази має формуватися в кераміці і тим більше буде збіднення гексагональної фази на магній. Як свідчать рис. 4.4 і 4.5, саме це має місце в дійсності.

Слід відзначити, що в багатьох роботах поява кубічної фази при формуванні твердого розчину MgZnO розглядається як ознака досягнення граничної межі розчинності магнію в оксиді цинку. Наші дослідження показують, що формування гексагональної і кубічної фаз відбувається одночасно, при цьому доля кубічної фази залежить від вмісту магнію у вихідній суміші і температури виготовлення. Як видно з рис. 4.4, збільшення вмісту магнію в гексагональній фазі продовжує відбуватись і після появи в дифрактограмах піків кубічної фази. Більш надійним методом визначення граничної межі розчинності магнію в ZnO є вимірювання спектрів екситонної люмінесценції або спектрів збудження видимого випромінювання.

На рис. 4.6 наведені спектри комбінаційного розсіювання для кераміки ZnO і $Mg_{0,2}Zn_{0,8}O$. У спектрах зразків ZnO має місце смуга 573 см^{-1} , обумовлена A_1^{LO} модою, тоді як у спектрах зразків, що містять магній, спостерігається тільки смуга 610 см^{-1} , що відповідає твердому розчину з $x = 0,20$. Цей результат свідчить про гомогенність отриманої кераміки.

Таким чином, дослідження процесу формування твердого розчину MgZnO і люмінесцентних характеристик цього матеріалу показало, що перспективною, з точки зору виготовлення джерел видимого випромінювання, є його гексагональна фаза, а оптимальна температура формування цієї фази за термодинамічних умов $T_{\text{від}} = 1000 - 1050 \text{ °С}$.

4.4. Вплив вмісту магнію і легування на видиме випромінювання гексагональної кераміки MgZnO [9 – 14]

Виходячи з наведених вище результатів, для дослідження люмінесцентних характеристик використовувались зразки з $x = 0 - 0,20$, відпалені при 1000 – 1050 °С. Утворення твердого розчину контролювалось за допомогою вимірювання спектрів збудження люмінесценції виготовлених зразків. Як у нелегованих, так і в легованих зразках, положення піків ЗФЛ визначались виключно величиною x , тобто застосоване легування не впливало на формування твердого розчину і ширину забороненої зони (рис. 4.7). Спектри ФЛ вимірювались при збудженні світлом з довжиною хвилі, що відповідає піку ЗФЛ.

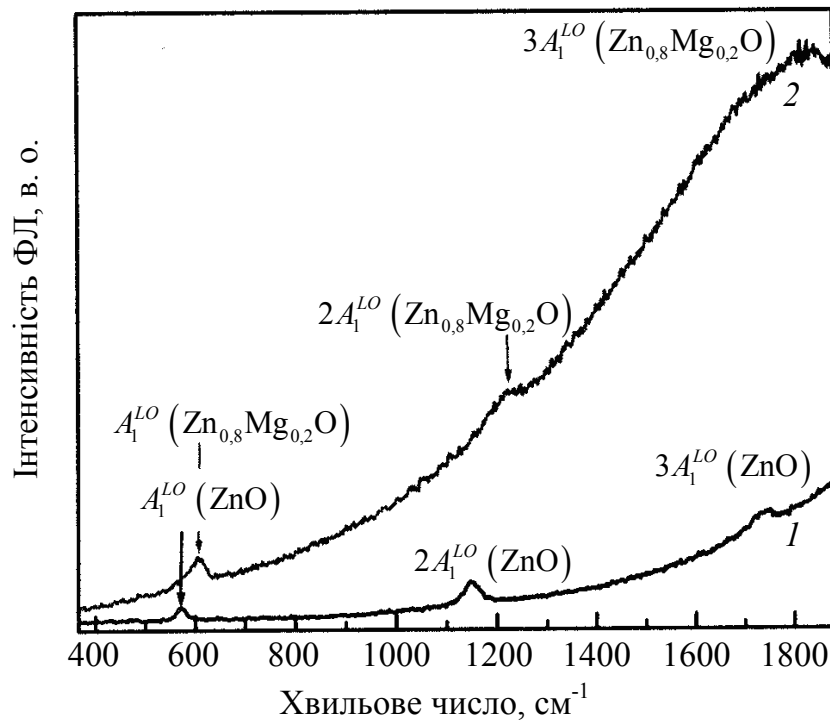


Рис. 4.6. Резонансні спектри комбінаційного розсіювання керамічних зразків ZnO (1) і $\text{Mg}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}$ (2)

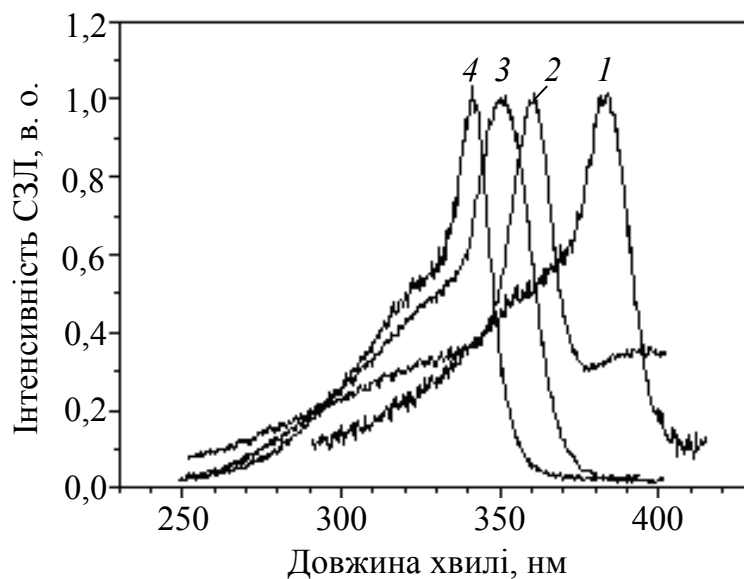


Рис. 4.7. Спектри збудження люмінесценції нелегованих і легованих зразків з $x = 0$ (1), $x = 0,10$ (2), $x = 0,15$ (3), $x = 0,30$ (4)

4.4.1. Нелеговані зразки

Спектр ФЛ нелегованого ZnO, як відомо [15], являє собою широку смугу, що складається з червоної (700 – 720 нм), помаранчевої (610 – 620 нм) і зеленої компонент. При цьому остання включає самоактивовану (510 – 515 нм) і обумовлену залишковою міддю (535 – 540 нм) смуги. Відносна інтенсивність цих компонент залежить від умов виготовлення матеріалу [15].

Спектри ФЛ нелегованих керамічних зразків $Mg_xZn_{1-x}O$ з різним x наведені на рис. 4.8. Видно, що у зразках ZnO ($x = 0$) самоактивована зелена смуга має суттєво меншу інтенсивність, ніж мідна, а червона смуга ховається у «хвості» помаранчевої (рис. 4.8, *a*). Отже, випромінювання таких зразків визначається мідною зеленою і самоактивованою помаранчевою смугами і має жовто-зелений колір.

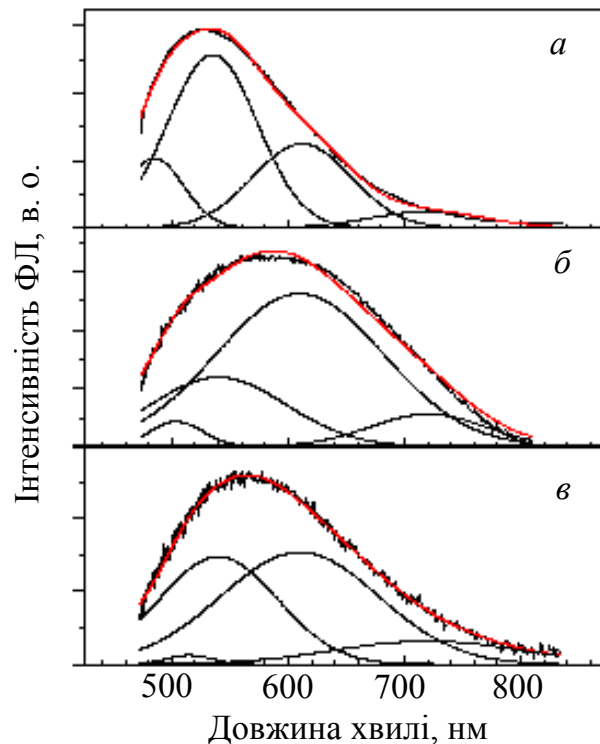


Рис. 4.8. Спектри ФЛ нелегованих зразків $Mg_xZn_{1-x}O$ з $x = 0$ (*a*), $x = 0,10$ (*б*), $x = 0,20$ (*в*)

Сплавлення оксиду цинку з оксидом магнію призводить до деякого збільшення інтенсивності видимої ФЛ (рис. 4.8, *б*, *в*). При цьому максимум смуги із збільшенням x дещо зміщується спочатку у довгохвильовий, а потім у коротко-хвильовий бік, що обумовлене зміною співвідношення інтенсивності зеленої і помаранчевої компонент. Таким чином, для наближення випромінювання до білого необхідно одержати смуги ФЛ у блакитній і червоній областях спектра.

З цією метою, а також для підсилення інтенсивності випромінювання, було застосовано легування кераміки різними домішками і збільшення концентрації власних дефектів, які входять до складу випромінюючих центрів.

4.4.2. Зразки, відпалені в парах цинку [11]

Відомо, що ZnO з надлишком цинку має яскраве зелене випромінювання [15]. Як було показано, цей ефект обумовлений утворенням міжвузлових атомів цинку, що входять до складу центрів самоактивованої зеленої люмінесценції [16]. Виходячи з цього, для підвищення інтенсивності випромінювання на короткохвильовому крилі спектра ФЛ нелеговані зразки $MgZnO$ були відпалені в парах цинку.

На рис. 4.9 представлені спектри ФЛ відпалених на повітрі (1) і в парах цинку (2) зразків $Mg_xZn_{1-x}O$ з $x = 0,2$. Видно, що відпал у парах цинку призводить до гасіння екситонної люмінесценції і різкого збільшення інтенсивності самоактивованої зеленої смуги, яка домінує в спектрі домішкової ФЛ, внаслідок чого зразки демонструють яскраве випромінювання блакитно-зеленого кольору.

Із збільшенням вмісту магнію від $x = 0$ до 0,20 відбувається поступове зміщення максимуму самоактивованої зеленої смуги у короткохвильовий бік від 510 до 480 нм (рис. 4.10). При цьому випромінювання набуває блакитного кольору, а його інтенсивність практично не змінюється.

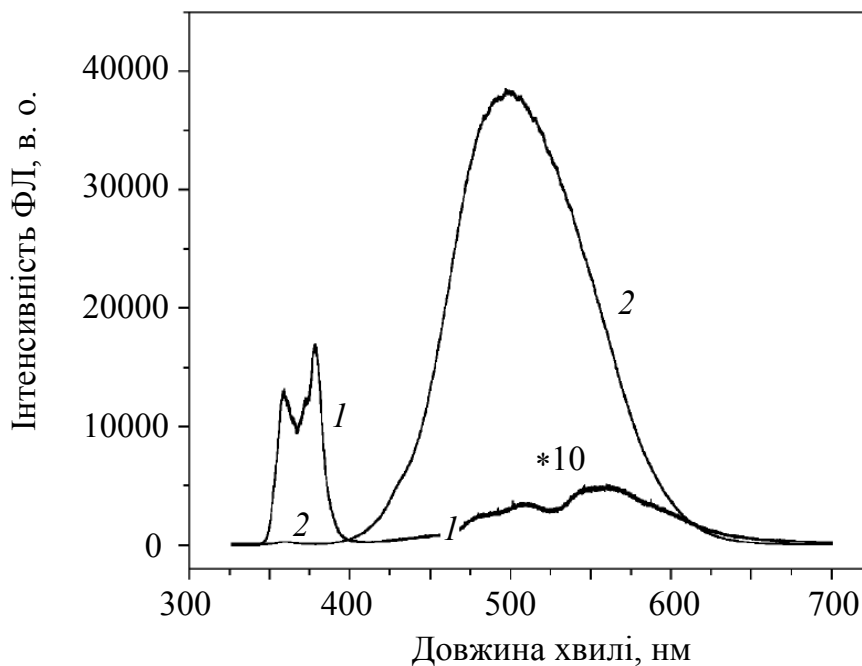


Рис. 4.9. Спектри ФЛ кераміки $Mg_xZn_{1-x}O$ ($x = 0,2$), відпаленої на повітрі (1) і в парах Zn (2). Довжина хвилі збудження – 325 нм

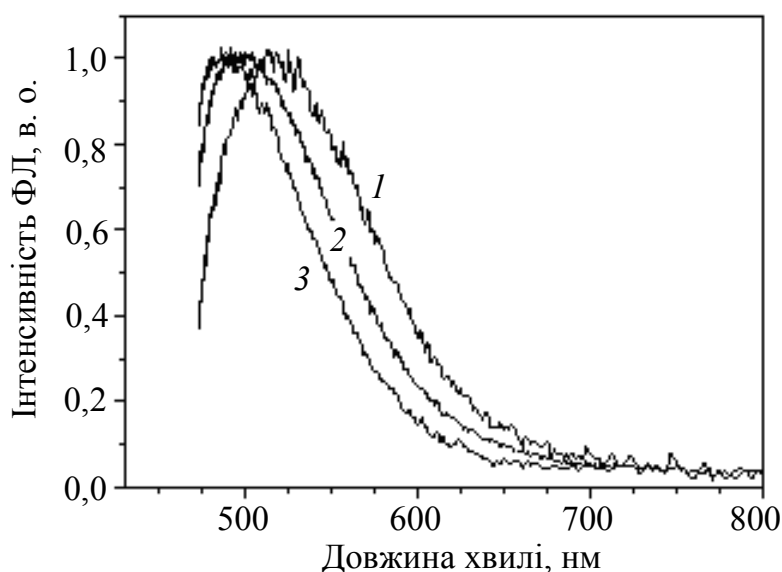


Рис. 4.10. Спектри ФЛ відпалених у парах Zn зразків з $x = 0$ (1), $x = 0,10$ (2) та $x = 0,20$ (3). Вимірювання проводились при збудженні світлом, що відповідає пікам спектрів ЗФЛ

4.4.3. Леговані зразки [14]

У зразках, легованих міддю, сріблом і літієм, спостерігались смуги ФЛ при 540, 580 і 600 нм, пов'язані з акцепторами Cu_{Zn} , Ag_{Zn} і Li_{Zn} відповідно, інтенсивність яких суттєво перевищувала таку самоактивованих смуг. Виявилось, що позиція мідної зеленої смуги не залежить від x (рис. 4.11, *a*), в той час як срібна і літієва смуги із зростанням x зміщуються у короткохвильовий бік до 550 і 570 нм відповідно (рис. 4.11, *b*, *в*).

Проведені дослідження показали, що в кераміці MgZnO є два типи смуг ФЛ, а саме: 1) смуги, які зміщуються у короткохвильовий бік із збільшенням ширини забороненої зони внаслідок утворення твердого розчину з окисом магнію (самоактивована зелена, а також помаранчеві смуги, що виникають внаслідок легування Ag і Li); 2) смуги, які при цьому не змінюють своєї позиції (мідна зелена, а також самоактивовані помаранчева і червона).

Отже, можна зробити висновок, що різні центри випромінювання по-різному взаємодіють з кристалічною ґраткою матриці. Згідно з літературними даними [15], смуги першого типу обумовлені рекомбінацією електронів із зони провідності або мілких донорів на глибокі акцептори, тобто їх зсув у бік більших енергій обумовлений збільшенням відстані між зоною провідності і енергетичним рівнем відповідного центра. Поведінку смуг другого типу можна пояснити тим, що: *a*) енергетичний рівень відповідного центра «прив'язаний» до зони, з якої відбувається рекомбінація носіїв на центр; *б*) випромінювання обумовлене внутрішньо-центровими переходами, при цьому параметри ґратки практично не впливають на відстань між основним і збудженим енергетичними рівнями центра. Перше, ймовірно, реалізується для самоактивованої помаранчевої смуги, що, як показали наші дослідження, обумовлена рекомбінацією електронів з мілкового донора на вакансію цинку [13], в той час як останнє, очевидно, має місце для мідних центрів, а також, можливо, для центрів, які відповідають за самоактивовану червону смугу.

Таким чином, відпал у парах цинку кераміки MgZnO , а також її легування міддю, сріблом та літієм дає змогу отримати інтенсивне випромінювання в блакитно-жовтій області спектра.

4.4.4. Композитна кераміка $\text{MgZnO}:\text{TiO}_2$ [17]

Як видно з отриманих даних, за допомогою сплавлення оксиду цинку з оксидом магнію і легування одержаних твердих розчинів Zn , Cu , Ag і Li , можна отримати люмінофор з яскравою люмінесценцією в блакитно-жовтій області спектра. Щоб наблизити спектр випромінювання до білого, необхідно отримати червону смугу, інтенсивність якої є порівняльною з такою для більш короткохвильових смуг. Інтенсивні смуги випромінювання в червоній області спектра спостерігаються, як відомо, в титанатах цинку і магнію [18 – 20]. Виходячи з цього, для отримання червоного випромінювання було використано додавання до вихідної шихти двоокису титану TiO_2 . Виявилось, що спектр випромінювання кераміки, виготовленої з такої суміші, складається з суцільної широкої блакитно-помаранчевої і окремої вузької червоної смуги з

максимумом при 670 нм, при цьому інтенсивність останньої залежить від вмісту TiO_2 . Було знайдено, що найбільш вдалою з точки зору отримання спектра, наближеного до білого, є суміш складу 70 ат. % ZnO , 30 ат. % MgO та 12 ваг. % TiO_2 . Спектр ФЛ кераміки, виготовленої з цієї суміші, наведено на рис. 4.12.

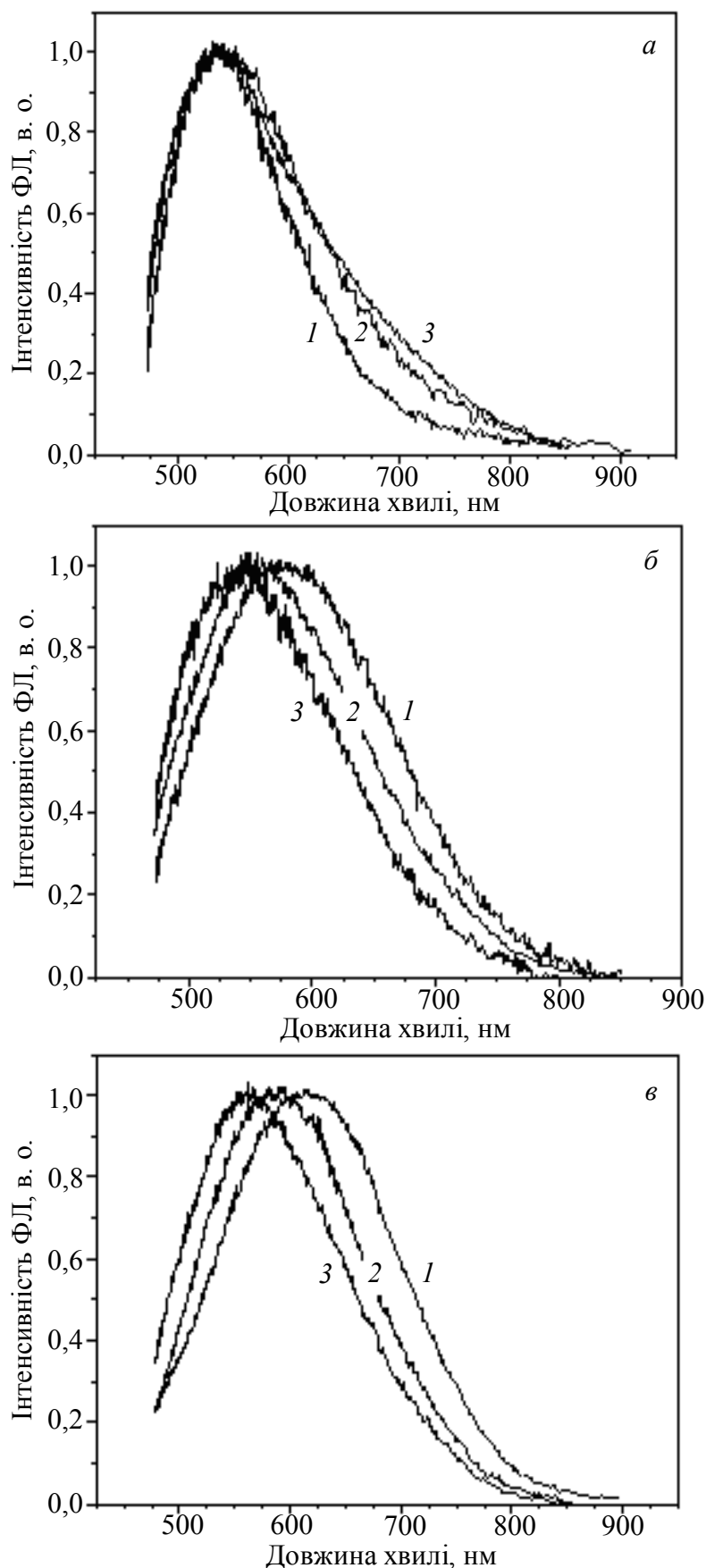


Рис. 4.11. Спектри ФЛ кераміки $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ($x = 0,2$), легованої Cu (а), Ag (б) і Li (в) для зразків з $x = 0$ (1), $x = 0,10$ (2) та $x = 0,20$ (3)

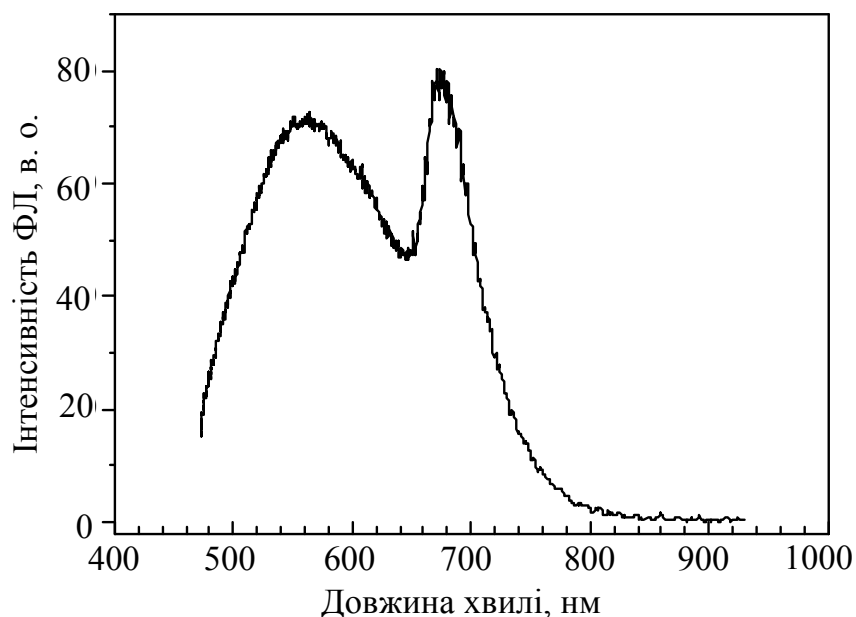


Рис. 4.12. Спектр ФЛ кераміки, виготовленої з суміші ZnO (70 ат. %), MgO (30 ат. %) і TiO₂ (12 ваг. %)

Дослідження спектрів ЗФЛ показали, що всі складові широкої смуги ФЛ мають однаковий спектр збудження з одним різким максимумом, положення якого відповідає положенню максимуму ЗФЛ твердого розчину Zn₈₀Mg₂₀O (рис. 4.13, крива 1). В той же час, червоне випромінювання демонструє зовсім інший спектр збудження, що складається з двох широких смуг з максимумами біля 360 нм і в області 450 – 500 нм (рис. 4.13, крива 2).

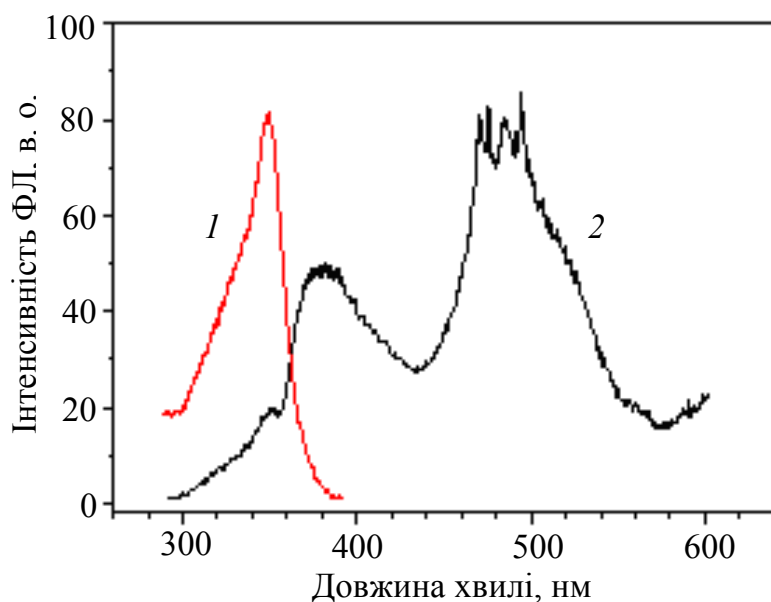


Рис. 4.13. Спектр ЗФЛ для складових широкої смуги ФЛ (1) і червоної смуги (2), наведених на рис. 4.14

Для з'ясування природи червоної смуги було виготовлено титанати ZnTiO₃, Zn₂TiO₄, MgTiO₃ і Mg₂TiO₄ та досліджено їх люмінесценцію.

Виявилось, що зразки $ZnTiO_3$ і $MgTiO_3$ мають низьку інтенсивність випромінювання. В спектрі ФЛ зразка Zn_2TiO_4 домінує доволі інтенсивна вузька смуга з максимумом при 720 нм, тоді як спектр ФЛ кераміки Mg_2TiO_4 являє собою дуже яскраву червону смугу з максимумом при 670 нм (рис. 4.14), яка має спектр збудження, подібний до спектра ЗФЛ червоної смуги в кераміці $ZnMgO:TiO_2$ (рис. 4.15).

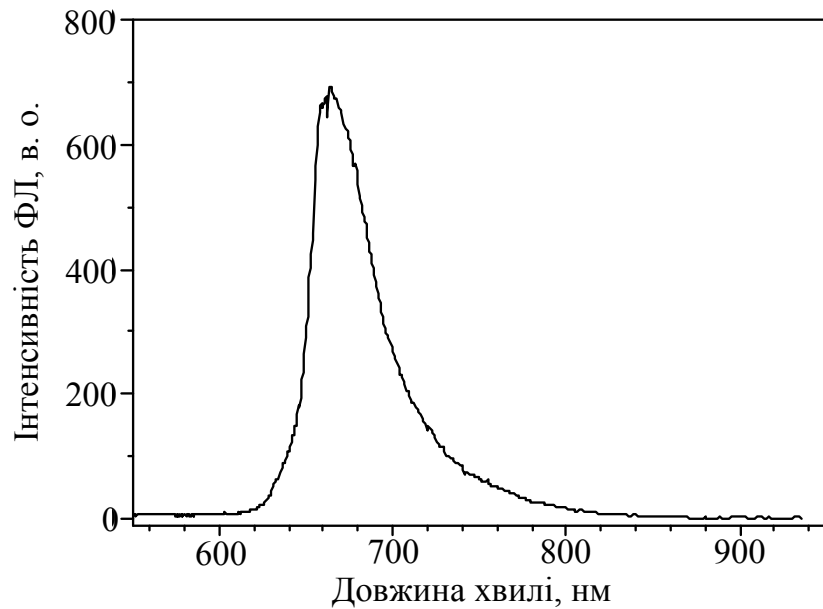


Рис. 4.14. Спектр ФЛ кераміки Mg_2TiO_4

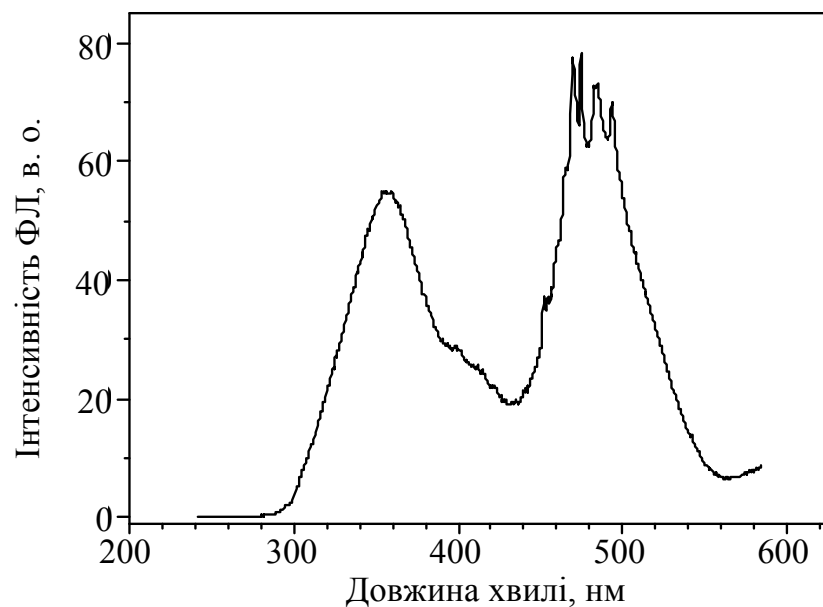


Рис. 4.15. Спектр збудження смуги 670 нм у кераміці Mg_2TiO_4

Отримані результати дозволяють зробити висновок, що в процесі спікання вибраної суміші відбувається утворення твердого розчину $Zn_{80}Mg_{20}O$, а «залишок» оксиду магнію, який не розчинюється в гексагональній фазі, реагує з двоокисом титану і утворює титанат Mg_2TiO_4 ,

включення якого є розподіленими в твердому розчині $MgZnO$. Таким чином, кераміка, виготовлена із суміші оксидів цинку, магнію і титану, являє собою перспективний матеріал для створення джерел білого випромінювання.

4.5. Керамічні шари $MgZnO$. Вплив умов спікання на структурні та оптичні властивості шарів

Як було показано вище, за термодинамічних умов формування твердого розчину $Mg_xZn_{1-x}O$ у кераміці має місце для $x < 0,3$. При цьому для $x = 0,2$, що відповідає максимальній розчинності MgO в гексагональній фазі $Mg_xZn_{1-x}O$, температура спікання є найнижчою (1000 – 1050 °C). В цьому підрозділі увагу буде зосереджено на результатах, одержаних при вивченні впливу умов спікання на властивості керамічних шарів $Mg_xZn_{1-x}O$ з $x = 0,2$ та їх порівнянні з результатами, одержаними для подібної кераміки.

4.5.1. Зразки та методики досліджень

Керамічні шари $Mg_xZn_{1-x}O$ було виготовлено методом трафаретного друку на сапфіровій або кремнієвій підкладках. Для цього порошки ZnO (Sigma-Aldrich, чистота 99,99 %) та MgO (чистота 99 %) змішувались у співвідношенні 8:1 і перемелювались у кульовому млині з агатовими кульками протягом 72 годин. Щоб зробити із суміші пасту, в неї додавалась невелика кількість дистильованої води або пропіленгліколю. В якості підкладки використовувались неполіровані пластини Al_2O_3 (1012) та Si (001) площею 1×1 см². Нанесені на підкладку та висушені за нормальних умов шари відпалювали на повітрі протягом 1 години за температур $T_s = 400 - 1000$ °C. Товщина відпалених шарів становила близько 20 мкм. Виявилось, що для відпалених плівок, виготовлених із додаванням дистильованої води, спостерігається погана адгезія до підкладок обох типів. У той же час, додавання пропіленгліколю дозволяє одержати щільні плівки з хорошою адгезією без зміни їх оптичних характеристик.

Для виготовлення кераміки $Mg_xZn_{1-x}O$ з цієї пасти формувались також керамічні гранули з середніми розмірами близько $10 \times 5 \times 5$ мм³, які висушувались на повітрі за атмосферних умов, а потім відпалювались на повітрі або у суміші парів цинку та азоту при 1000 °C протягом 3 годин і охолоджувались до кімнатної температури разом з піччю.

4.5.2. Дослідження шарів методом рентгенівської дифракції

На рис. 4.16 наведено дифрактограми шарів $MgZnO$, нанесених на сапфірову підкладку. Вони є типовими для полікристалічних шарів, що складаються з суміші гексагональної та кубічної кристалічних фаз. Дифрактограми невідпалених шарів містять піки, що відповідають відбиванню від кристалічних площин фази ZnO (JCD PDF 010-70-8072), та піки відбивання кристалічної фази MgO (JCD PDF 010-77-2364).

Виявилось, що відпал за температур $T_s = 400 - 600$ °C не змінює положення піків фаз ZnO і MgO . Проте, починаючи з $T = 700$ °C,

спостерігається зсув окремих піків гексагональної фази в область більших кутів (рис. 4.16, б), а піків кубічної фази – в область менших кутів. У порівнянні з невідпаленим зразком, для шару, відпаленого за $T_s = 1000\text{ }^\circ\text{C}$, спостерігається зсув піка (002) гексагональної фази на $0,09^\circ$, а піка (200) кубічної фази – на $0,18^\circ$. Виявлені зсуви свідчать про формування твердих розчинів MgZnO з гексагональною та кубічною кристалічними структурами. Дійсно, для кераміки ZnMgO нами було показано раніше [1], що при її спіканні формування кубічної та гексагональної фаз відбувається одночасно.

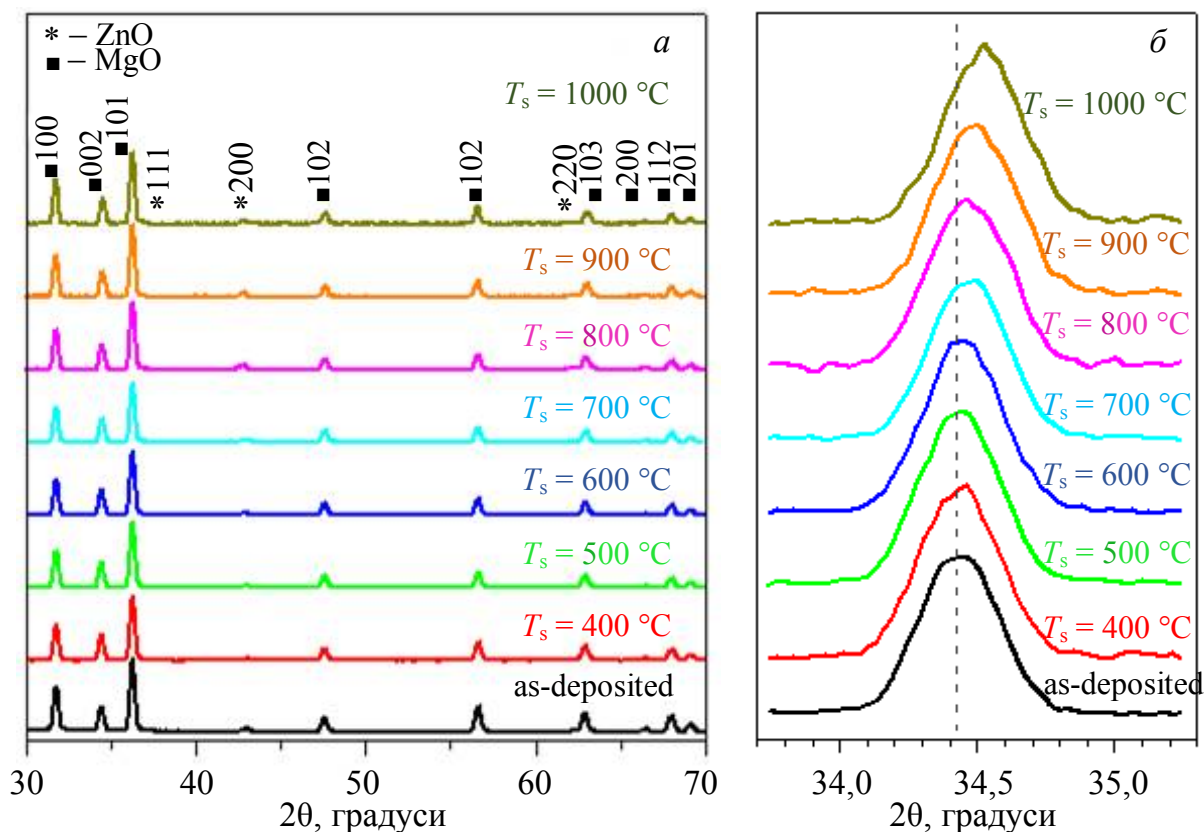


Рис. 4.16. Дифрактограми шарів MgZnO, нанесених на сапфірову підкладку і відпалених при 400, 500, 600 700, 800, 900 та 1000 °C. Піки від гексагональної фази ZnO позначені символом ■, а від кубічної фази MgO – *

З положення піку (002) гексагональної фази була оцінена величина постійної ґратки c твердого розчину ZnMgO: $5,20546\text{ \AA}$ для $T_s = 400 - 600\text{ }^\circ\text{C}$, $5,201064\text{ \AA}$ для $T_s = 700\text{ }^\circ\text{C}$, $5,200951\text{ \AA}$ для $T_s = 800\text{ }^\circ\text{C}$, $5,196678\text{ \AA}$ для $T_s = 900\text{ }^\circ\text{C}$ і $5,187926\text{ \AA}$ для $T_s = 1000\text{ }^\circ\text{C}$. При цьому постійна ґратки a твердого розчину майже не змінювалась при відпалах і співпадала з відповідним параметром a оксиду цинку. Набір рефлексів гексагональної фази в зразку, відпаленому при $1000\text{ }^\circ\text{C}$, добре узгоджується з дифрактограмою твердого розчину $\text{Mg}_{0,15}\text{Zn}_{0,85}\text{O}$ (JICDD PDF 010-78-3031), для якого $a = 3,25128\text{ \AA}$, $c = 5,19002\text{ \AA}$. Незначні за величиною зміни в положенні піків, пов'язаних з ZnO, можна пояснити тим, що додавання атомів Mg до ZnO не викликає значної зміни постійної кристалічної ґратки [21] через подібність іонного радіуса іонів Mg^{2+} ($0,57\text{ \AA}$) та Zn^{2+} ($0,60\text{ \AA}$) [22].

4.5.3. Дослідження шарів MgZnO методом комбінаційного розсіювання світла

Спектри нерезонансного КРС невідпалених та відпалених шарів наведені на рис. 4.17. Спектр невідпалених шарів містить усі піки, характерні для полікристалічного ZnO з кристалічною структурою типу вюрциту [23, 24], який належить до просторової групи $R\bar{6}_3mc$. Згідно теоретико-групового аналізу оптичні фонони ZnO описуються незвідними представленнями в центрі зони Брілюєна: $\Gamma_{\text{opt}} = A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2$. Полярні A_1 і E_1 фононні коливання розщеплюються на поздовжню оптичну (LO) і поперечну оптичну (TO) фононні моди, які проявляються у спектрах КРС. Непружне розсіяння на E_2^{low} і E_2^{high} фононних коливаннях є дозволеним у спектрах КРС, тоді як розсіяння на коливаннях B_1 симетрії (німі моди (англ. – silent modes)) є забороненим і не проявляються в спектрах КРС.

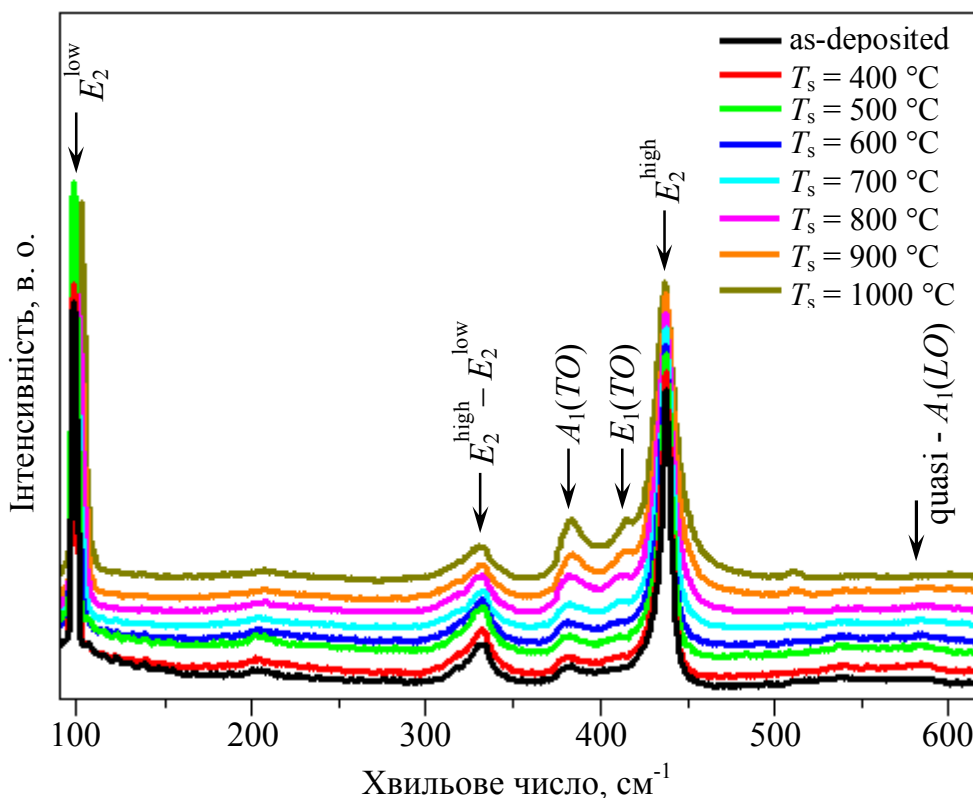


Рис. 4.17. Спектри нерезонансного КРС шарів ZnMgO, нанесених на сапфірову підкладку та відпалених при різних температурах. Спектри нормовані на інтенсивність моди E_2^{high} , $T = 290$ К, $\lambda_{\text{збудж}} = 488$ нм

У спектрах нерезонансного КРС невідпалених шарів найбільш інтенсивними є E_2^{low} мода з положенням $\sim 98,7$ cm^{-1} , пов'язана з коливаннями підґратки цинку в ZnO, та E_2^{high} мода з положенням $\sim 437,7$ cm^{-1} , пов'язана з вібраціями атомів кисню. Піки меншої інтенсивності з положеннями ~ 332 , $\sim 383,5$ та $\sim 409,8$ cm^{-1} можуть бути пов'язані з модами $E_2^{\text{high}} - E_2^{\text{low}}$, $A_1(\text{TO})$ та $E_1(\text{TO})$ відповідно. Наявність мод $A_1(\text{TO})$ та $E_1(\text{TO})$ у спектрах КРС свідчить про структурну недосконалість або зумовлену домішками неупорядкованість в ZnO.

Спектр КРС невідпалених шарів також містить слабкі піки з положеннями ~ 204 , $\sim 538,0$ і $\sim 658,0$ см^{-1} , пов'язані з обертонами $2TA(M)$ або $2E_2^{\text{low}}$, $2LA$ або $2B_1^{\text{low}}$ та комбінацією $TA + LO$ відповідно [23]. Пік з положенням $\sim 584,5$ см^{-1} часто приписується квазі- $A_1(LO)$ моді змішаної симетрії і пояснюється наявністю структурних дефектів у ZnO, таких як вакансія кисню, міжвузловий Zn або їх комплекси [25]. Слабка інтенсивність цієї моди є характерною рисою досконалого ZnO зі структурою вюрциту, і зумовлюється конкуренцією механізму взаємодії Фреліха та деформаційним потенціалом при розсіюванні на LO -фононах ZnO [26].

Відпал шарів призводить до зміни їх спектрів КРС. При температурі відпалу вище 700 $^{\circ}\text{C}$ напівширина фононої смуги E_2^{high} збільшується. Для шарів, відпалених при 1000 $^{\circ}\text{C}$, вона зростає в 2 рази (рис. 4.18, а). Крім того, у спектрі КРС цього зразка смуга E_2^{high} зміщується на $0,74$ см^{-1} у бік низьких частот.

Відомо, що фононна смуга E_2^{high} дуже чутлива до зовнішніх напружень [27] та фононного обмеження [28]. Тому зміни частоти та форми фононних ліній, що спостерігаються, можуть бути пов'язані зі змінами величини напружень та/або зі змінами в просторовому обмеженні фононів. Останнє часто розглядається для твердих розчинів у зв'язку із збільшенням флуктуацій потенціалу [29, 30].

Водночас смуга E_2^{low} із збільшенням температури відпалу демонструє зсув у високочастотну область від $98,7$ до $102,2$ см^{-1} , а сам пік розширюється асиметрично із збільшенням напівширини від $2,8$ до $4,4$ см^{-1} (рис. 4.18, б). Дійсно, заміна Zn на Mg у кристалічній ґратці повинна зменшувати масу осцилятора і, в свою чергу, збільшувати енергію фононів.

Широка смуга E_2^{low} у спектрах КРС відпалених шарів ZnMgO може бути добре апроксимована принаймні двома лоренціанами (на рисунку не показано), а для зразків, відпалених при 800 та 900 $^{\circ}\text{C}$, – навіть трьома. Таким чином, можна припустити існування двох (чи навіть трьох) областей з різною концентрацією магнію. Низькочастотна компонента E_2^{low} смуги може бути віднесена до чистого ZnO або ZnMgO з малим вмістом магнію, а високочастотна – до областей, збагачених Mg, імовірно $\text{Zn}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}$.

Про збільшення структурної невпорядкованості внаслідок формування твердого розчину ZnMgO свідчить зростання інтенсивності обох фононних ліній $A_1(TO)$ та $E_1(TO)$, яке також супроводжується незначним збільшенням частоти фононів для шарів, відпалених за температур 800 , 900 та 1000 $^{\circ}\text{C}$ (рис. 4.19, а).

У той же час положення смуги квазі- $A_1(LO)$ після відпалу шарів не змінюється (рис. 4.19, б). Натомість з'являється додаткова смуга з положенням ~ 610 см^{-1} , яку можна приписати квазі- $A_1(LO)$ фонону твердого розчину ZnMgO з гексагональною кристалічною структурою. Дійсно, частота цієї моди (~ 610 см^{-1}) дуже близька до частоти LO фонона твердого розчину $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ з кристалічною структурою типу вюрциту з x , що знаходиться в діапазоні від $0,16$ [31] до $0,2$ [32].

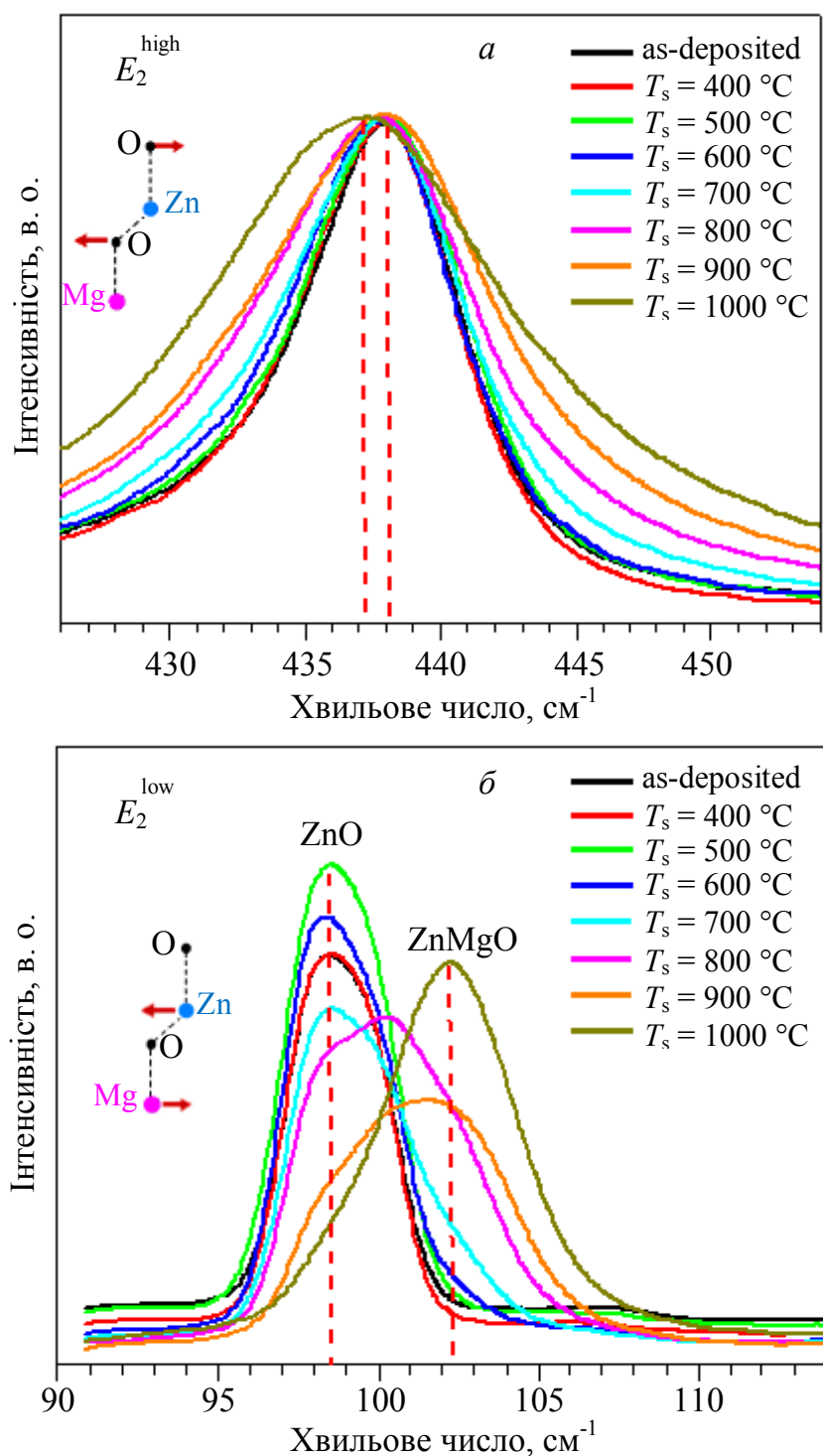


Рис. 4.18. Спектри нерезонансного КРС шарів ZnMgO, нанесених на сапфірову підкладку та відпалених при різних температурах T . Спектри нормовані на інтенсивність E_2^{high} моди, $T = 290 \text{ K}$, $\lambda_{\text{збудж}} = 488 \text{ нм}$

Припущення, наведені вище, підтверджуються спектрами резонансного КРС (рис. 4.20). Оскільки випромінювання лазера з довжиною хвилі 325 нм забезпечує збудження електронів в ZnO та $\text{Zn}_{0,85}\text{Mg}_{0,15}\text{O}$ з валентної зони в зону провідності, очікується резонансне підсилення багатогононного $A_1(LO)$ розсіювання внаслідок міжзонної фроліхівської електрон-фононної взаємодії. Дійсно, в спектрах резонансного КРС шарів, відпалених при 800, 900 і 1000 °C, спостерігаються обидві фононні смуги $A_1(LO)$ та $2A_1(LO)$ твердого розчину

$Zn_{1-x}Mg_xO$. Частота фонона $A_1(LO) \sim 610 \text{ см}^{-1}$ узгоджується із значенням, знайденим із спектрів нерезонансного КРС. Асиметричне розширення фононної смуги $A_1(LO)$ в область менших енергій може вказувати на наявність фази ZnO навіть у плівках, відпалених при $T_s = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

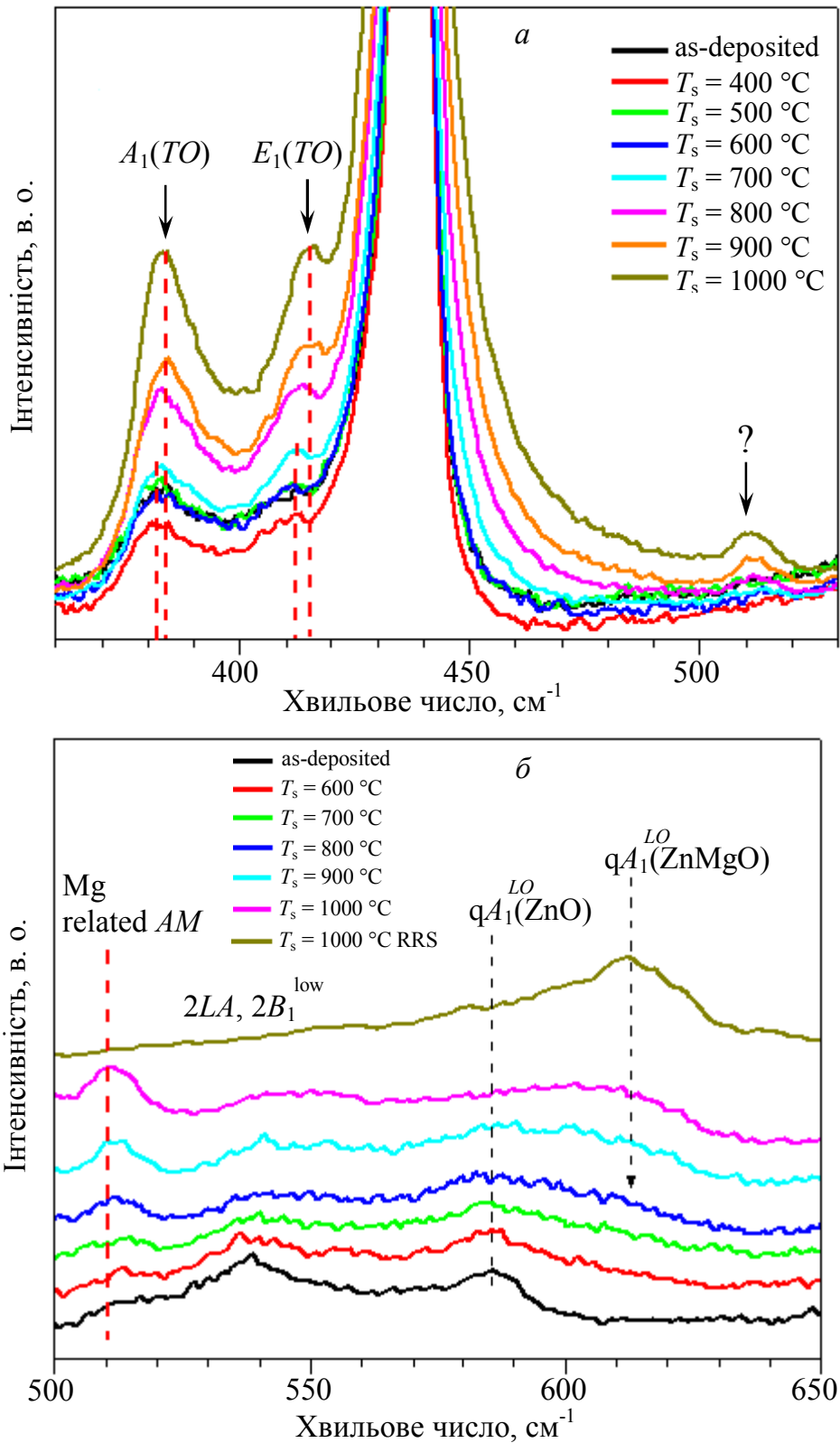


Рис. 4.19. а) Спектри нерезонансного КРС шарів ZnMgO, нанесених на сапфірову підкладку та відпалених при різних температурах T_s , $T = 290 \text{ K}$, $\lambda_{\text{будж}} = 488 \text{ нм}$; б) спектри резонансного КРС зразка, відпаленого при $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, $T = 290 \text{ K}$, $\lambda_{\text{будж}} = 325 \text{ нм}$

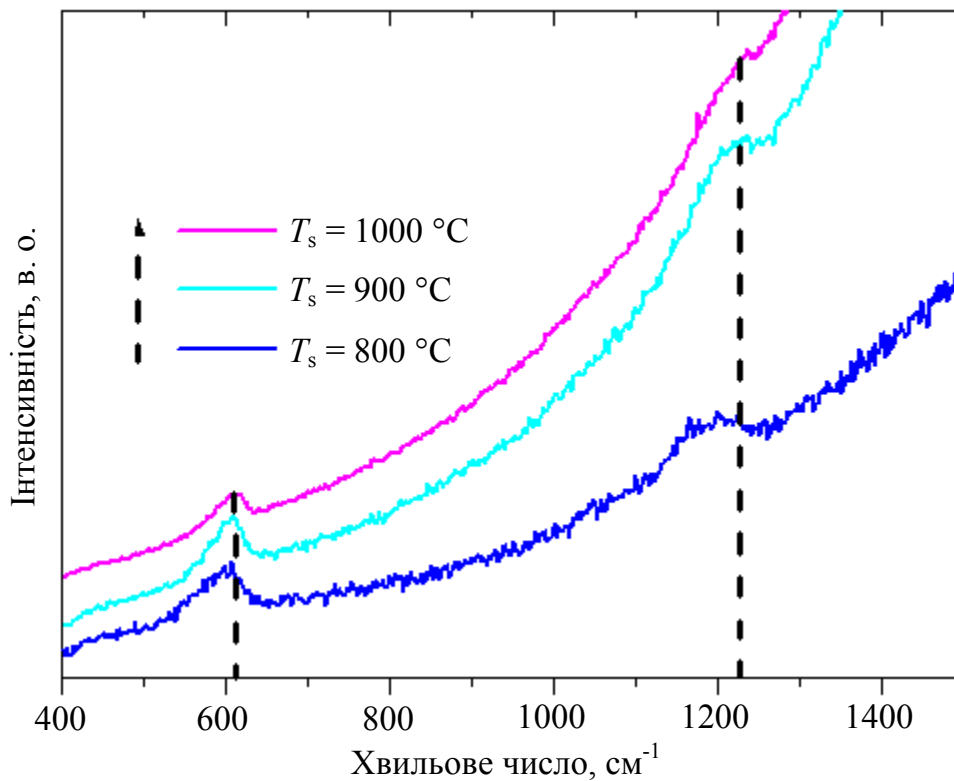


Рис. 4.20. Спектри резонансного КРС шарів ZnMgO, нанесених на сапфірову підкладку та відпалених при різних температурах T_s , $T = 290$ К, $\lambda_{збудж} = 325$ нм

Слід зазначити, що в спектрах нерезонансного КРС відпалених шарів з'являється додаткова фононна смуга з положенням $\sim 511,5$ cm^{-1} (рис. 4.19). Ця смуга з'являється при $T_s = 800$ °С та збільшується за інтенсивністю з ростом T_s . Подібні аномальні смуги, що лежать в області 510 – 512 cm^{-1} , спостерігались у спектрах нерезонансного КРС наноструктур ZnMgO [33], тонких шарів ZnMgO [34], а також тонких шарів ZnO, легованих Fe-, Sb- та Al [35]. Ця смуга була приписана дефектам ґратки, що виникли при легуванні [33, 35], або німій моді другого порядку $2B_1^{\text{low}}$, пов'язаній з порушенням трансляційної симетрії кристала, зумовленим дефектами або домішками [36].

4.5.4. Фотолюмінесценція шарів ZnMgO та її порівняння з люмінесценцією кераміки

Спектри мікро-ФЛ невідпалених та відпалених за різних температур шарів представлені на рис. 4.21. Всі спектри містять смугу в УФ-області, пов'язану з екситоном (N_{BE}), та широку смугу у видимій області спектра, пов'язану з дефектами (I_{DEF}). У невідпаленому шарі положення екситонної смуги складає близько 383 нм, що відповідає переходам вільних екситонів у зернах ZnO. У свою чергу, смуга ФЛ, пов'язана з дефектами, демонструє деяку структуру, зумовлену, очевидно, перекриттям «зеленої» та «жовтогарячої» смуг ФЛ, положення яких становить близько 520 та 590 нм відповідно. У нелегованих плівках ZnO ці смуги, зазвичай, приписуються внутрішнім дефектам, таким як вакансія цинку (V_{Zn}), міжвузловий цинк (Zn_i), вакансія кисню (V_O), вузловий кисень (O_{Zn}) тощо [1].

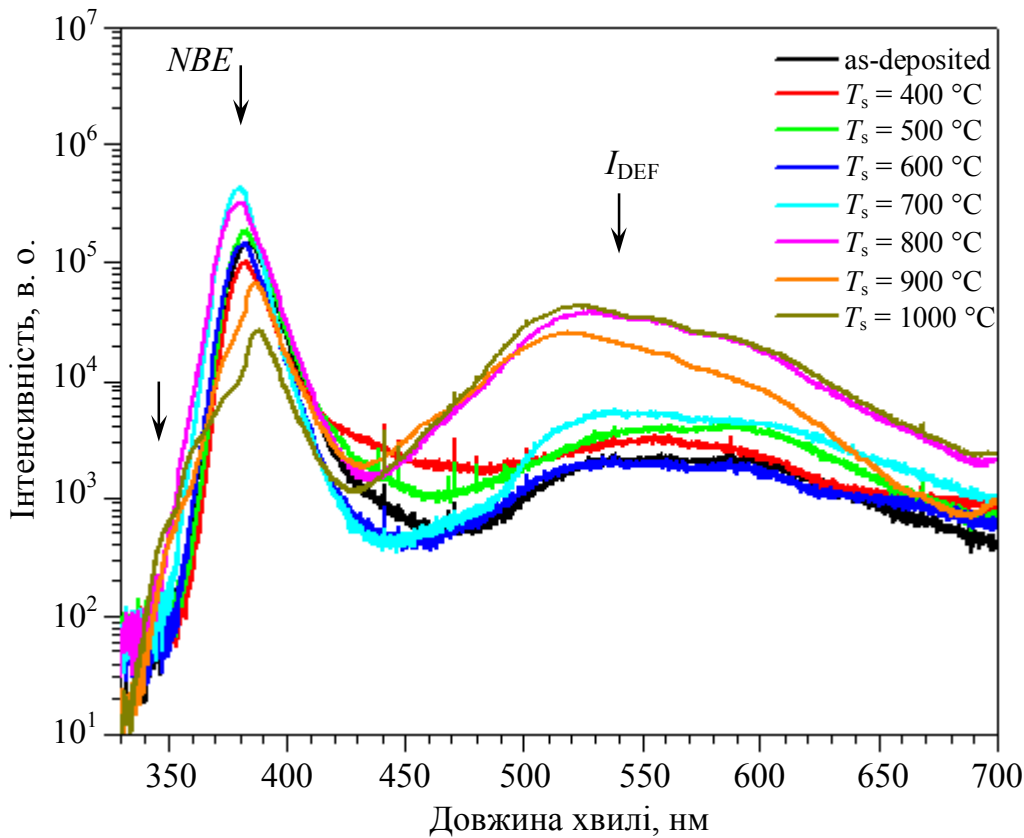


Рис. 4.21. Спектри ФЛ шарів ZnMgO, нанесених на сапфірову підкладку та відпалених при різних температурах T_s , $T = 290$ К, $\lambda_{\text{збудж}} = 325$ нм

У спектрах ФЛ відпалених шарів виявлено суттєве збільшення інтенсивності смуги, пов'язаної з дефектами, та зменшення інтенсивності смуги, пов'язаної з екситонами. Крім того, екситонна смуга стає ширшою та з'являється помітне плече в області близько 347 нм, що свідчить про формування твердого розчину ZnMgO. Останнє узгоджується з невеликим спектральним зміщенням максимуму I_{DEF} в бік менших довжин хвиль. Аналогічний ефект зміщення «зеленої» смуги ФЛ внаслідок утворення сплаву ZnO та MgO спостерігався нами в кераміці ZnMgO [14].

На рис. 4.22 показана зміна інтенсивності смуги I_{DEF} , визначена на довжині хвилі 540 нм, а також смуги I_{EXC} , визначена на 347 нм (для екситонної ФЛ, пов'язаної з ZnMgO) та 380 нм (для екситонної ФЛ, пов'язаної з ZnO) в процесі відпалу. Інтенсивність ФЛ починає зростати при $T_s = 700$ °C. Однак, при $T_s \geq 800$ °C інтенсивність екситонного випромінювання, пов'язаного з ZnO, зменшується, тоді як інтенсивність екситонного випромінювання, пов'язаного з ZnMgO, та випромінювання, пов'язаного з дефектами, зростає. В усіх досліджених шарах інтенсивність екситонної ФЛ, пов'язаної з ZnMgO, залишається набагато меншою, ніж інтенсивність УФ-випромінювання, пов'язаного з ZnO. ФЛ фази ZnO, імовірно, походять із внутрішньої частини ZnO порошоків вюрциту ZnMgO (нелегованого ядра ZnO), а також з нелегованих зерен ZnO, локалізованих далеко від зерен MgO. Наявність сигналу від чистої ZnO-фази в спектрах ФЛ усіх відпалених шарів означає, що формування твердого розчину ZnMgO відбувається неоднорідно [14, 38, 39].

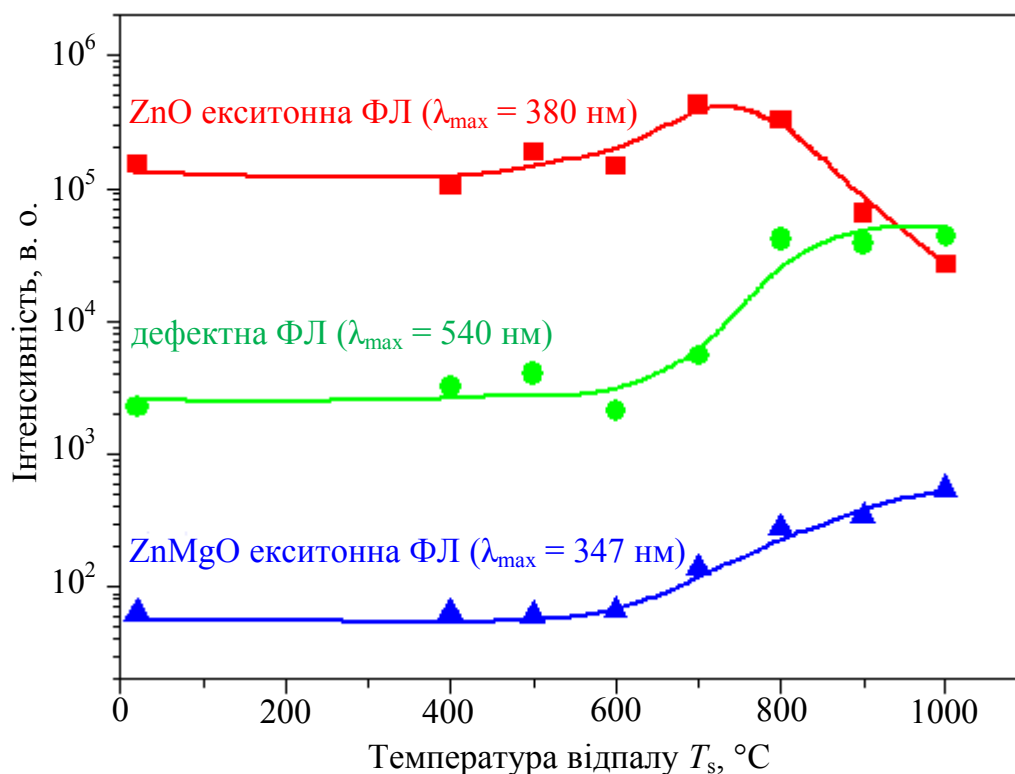


Рис. 4.22. Залежність інтенсивності ФЛ невідпаленого та відпалених шарів ZnMgO, нанесених на підкладку Al_2O_3 , від температури відпалу T_s , $\lambda_{\text{збудж}} = 325$ нм

Вимірювання спектрів збудження ФЛ, пов'язаної з дефектами, дає додаткові докази формування твердого розчину ZnMgO в процесі відпалу (рис. 4.23). Спектри збудження ФЛ невідпалених шарів подібні до спектрів нелегованого ZnO, і мають лише максимум ФЛ з положенням близько 378 нм, що відповідає поглинанню вільних екситонів у ZnO (рис. 4.23).

У спектрах збудження ФЛ шарів, відпалених при $T_s = 700$ °C, з'являється додаткова смуга поглинання з положенням близько 356 нм. При збільшенні T_s положення смуги зміщується в бік менших довжин хвиль і досягає 344 нм при $T_s = 1000$ °C. Цю смугу можна пов'язати з поглинанням екситонів у твердому розчині ZnMgO. Однак, смуга, пов'язана з ZnO, спостерігається в спектрах збудження ФЛ для всіх температур відпалу, хоча вона також зміщується у короткохвильову область на кілька нанометрів. Відносна інтенсивність смуг збудження, пов'язаних з ZnO і ZnMgO, змінюється з температурою відпалу. Зокрема, помітне поглинання, зумовлене ZnMgO, спостерігається в спектрах збудження, починаючи з $T_s = 700$ °C і зростає при $T_s = 800$ °C. Проте відносна інтенсивність смуги збудження, пов'язаної з ZnMgO, поступово зменшується з подальшим зростанням температури відпалу.

Таким чином, наведені вище результати досліджень ФЛ та КРС вказують на те, що твердий розчин ZnMgO зі структурою типу вюрциту починає формуватися при температурі близько 700 °C. Ця температура є дещо нижчою, ніж та, що повідомлялася для кераміки ZnMgO в діапазоні від 800 °C [1] до 900 °C [38], але подібна до температури, знайденої для наночастинок ZnO/MgO, одержаних з розчину [39].

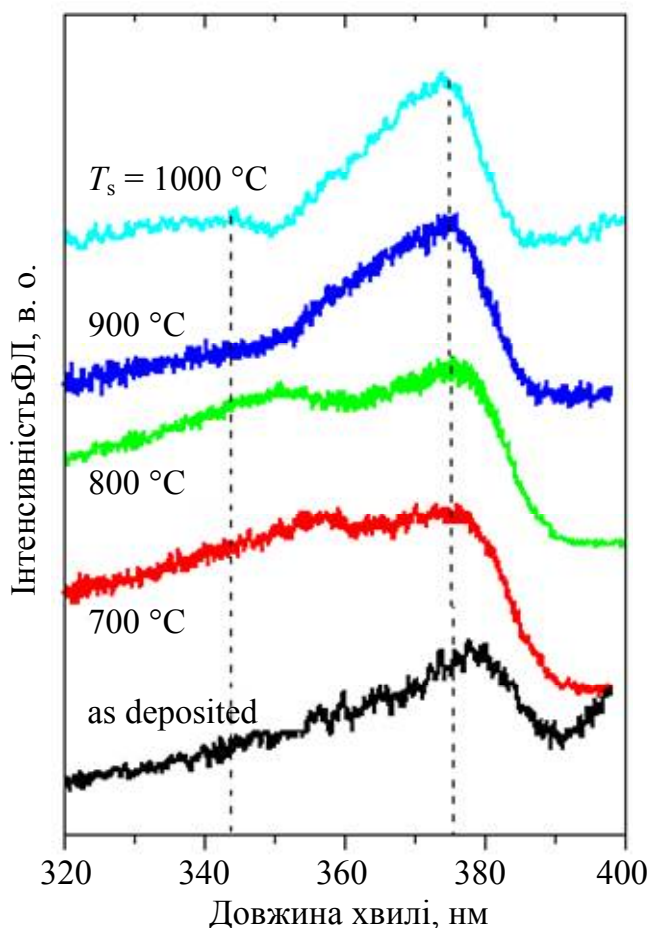


Рис. 4.23. Спектри збудження ФЛ, одержані на довжині хвилі 540 нм для шарів ZnMgO, нанесених на підкладку Al₂O₃, і відпалених за різних температур

У всіх вивчених плівках виявлено, що інтенсивність екситонного випромінювання розчину ZnMgO є значно нижчою, ніж у залишкових ділянках ZnO. Це справедливо для шарів ZnMgO, відпалених як у повітрі, так і в парах Zn (рис. 4.24). В останньому випадку екситонна люмінесценція ZnMgO зменшується більш ніж на порядок величини у порівнянні з плівкою, відпаленою на повітрі, а смуга випромінювання дефектів зсувається в область менших довжин хвиль завдяки додатковому легуванню Zn [11]. Смуга ФЛ з максимумом біля 485 нм, імовірно, є самоактивованою смугою ФЛ, яка спостерігається в ZnO при 515 нм і зміщується в синю область завдяки збільшенню ширини забороненої зони твердого розчину ZnMgO. Ця смуга спостерігалася нами в кераміці ZnMgO, відпаленій в парах цинку [11], але, на відміну від того випадку, для шарів не виявлено явного збільшення її інтенсивності. Це вказує на те, що відпал у парах Zn призводить до ще більшої деградації ZnMgO ФЛ у порівнянні з плівкою, відпаленою в повітрі.

Для з'ясування причини низької інтенсивності екситонної та дефектної ФЛ на поверхні шарів досліджувались спектри ФЛ та збудження ФЛ кераміки Zn_{0,8}Mg_{0,2}O, виміряні з поверхні та на сколі гранули (рис. 4.25).

Виявилося, що інтенсивність екситонної смуги, пов'язаної з ZnO, а також смуги, пов'язаної з дефектами, є більшою на поверхні гранули, тоді як інтенсивність екситонної смуги, пов'язаної з ZnMgO, майже на три порядки

більша в об'ємі гранули (рис. 4.25, а). Спектр збудження дефектної люмінесценції з поверхні гранули містить лише пік, зумовлений поглинанням екситонами в ZnO, в той час як спектр збудження, виміряний зі сколу гранули, демонструє широкий максимум ($\lambda \leq 350$ нм), спричинений поглинанням в ZnMgO, і невеликий пік в області 380 нм, зумовлений екситонним поглинанням в областях ZnO (рис. 4.25, б). Вигляд спектра збудження з поверхні гранули, а саме дуже низька інтенсивність дефектної ФЛ при збудженні світлом з області $\lambda \leq 350$ нм, яка відповідає зона-зонному поглинанню в областях ZnMgO, дозволяє припустити, що хоча твердий розчин ZnMgO і формується поблизу поверхні гранули, інтенсивність дефектного випромінювання з цих областей є дуже низькою у порівнянні з об'ємом гранули.

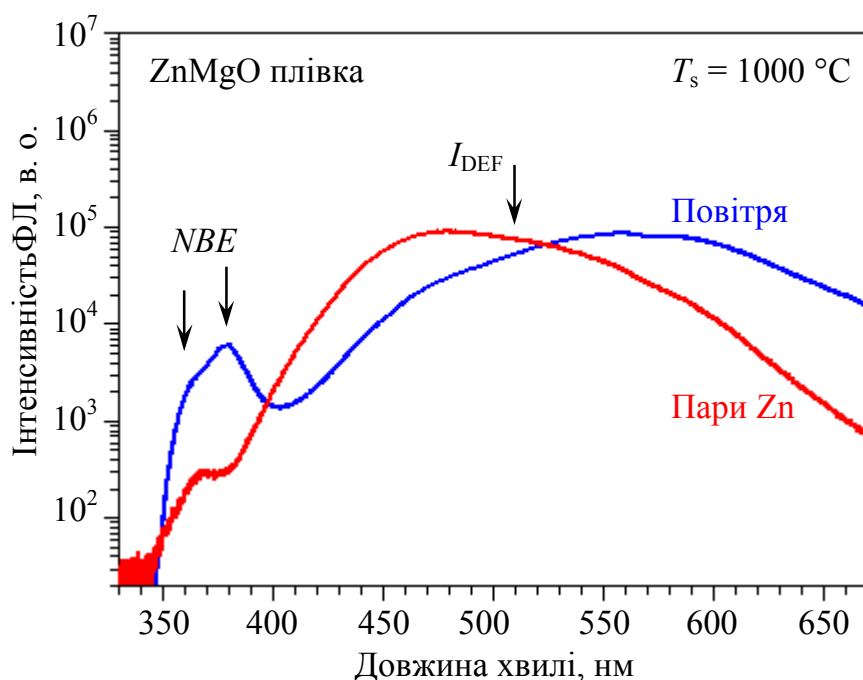


Рис. 4.24. Спектри ФЛ шарів ZnMgO, відпалених при 1000 °C на повітрі та в парах цинку. $T = 290$ К, $\lambda_{\text{збудж}} = 325$ нм

Той факт, що інтенсивність екситонного випромінювання в ZnMgO сильно пригнічується саме в приповерхневих шарах кераміки, підтверджується дослідженням спектрів екситонної ФЛ, виміряних з областей, розміщених на різній глибині від поверхні гранули. Змінюючи фокусну відстань системи реєстрації, ми змінювали глибину проникнення лазерного променя збудження. Наведені на рис. 4.26 спектри ФЛ демонструють помітне зменшення з глибиною інтенсивності екситонної ФЛ, пов'язаної з ZnO, та значне збільшення інтенсивності екситонної ФЛ, пов'язаної з ZnMgO.

Таким чином, незважаючи на очевидне утворення твердого розчину ZnMgO як на поверхні, так і в об'ємі гранул, області твердого розчину, розташовані в приповерхневих шарах керамічного зразка, демонструють дуже низьку інтенсивність екситонної та дефектної люмінесценції ZnMgO.

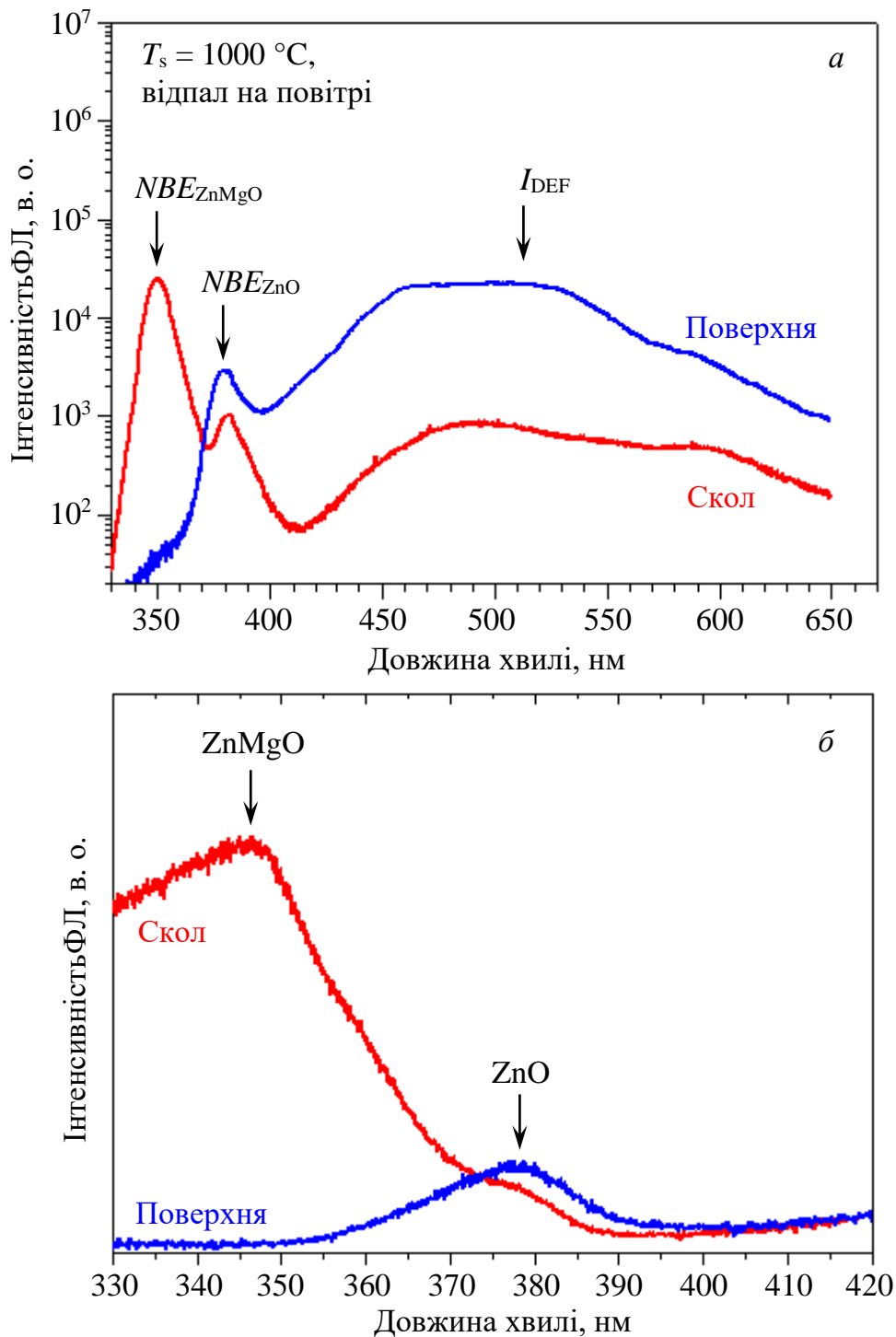


Рис. 4.25. Спектри ФЛ (а) та збудження дефектної смуги ФЛ, одержані на довжині хвилі 540 нм (б) кераміки $Zn_{0,8}Mg_{0,2}O$, відпаленої на повітрі. Спектри виміряні з поверхні та зі сколу гранули. $T = 290$ К, $\lambda_{збудж} = 325$ нм

Деградація ФЛ у фазі $ZnMgO$ може бути спричинена зниженням рівня Фермі, а також збільшенням концентрації безвипромінювальних дефектів (обірваних зв'язків, адсорбованих адатомів або комплексів дефектів тощо). Відомо, що у напівпровідниках n -типу провідності, що містять як центри рекомбінації, так і електронні пастки [40], що справедливо для випадку ZnO , зсув рівня Фермі ближче до краю валентної зони повинен спричинити зменшення інтенсивності ФЛ. Дійсно, введення Mg в ZnO знижує рівень

Фермі через збільшення ширини забороненої зони та/або зменшення концентрації мілких донорів. Проте це відбувається не тільки на поверхні, але і в глибині зразків, а ФЛ фази ZnMgO деградує лише на поверхні. В свою чергу, адсорбція з атмосфери адатомів, які створюють безвипромінювальні дефекти, повинна відбуватися в приповерхневих областях як фази ZnO, так і фази ZnMgO, а дифузія залишкових домішок з MgO в зерно ZnO – як на поверхні, так і в глибині зразків.

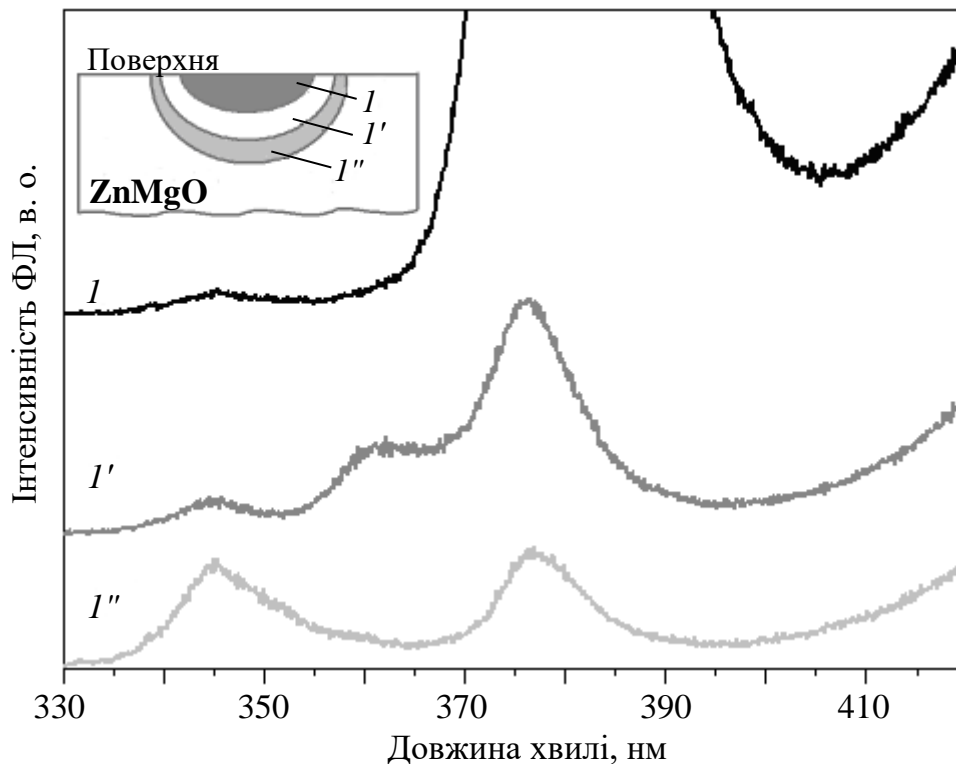


Рис. 4.26. Спектри ФЛ в області екситонної люмінесценції кераміки $Zn_{0,8}Mg_{0,2}O$, відпаленої на повітрі, виміряні з областей, розміщених на різній глибині від поверхні гранули. $\lambda_{збудж} = 325$ нм

Тому слід вважати, що формування гексагональної фази ZnMgO на поверхні відбувається дещо по-іншому порівняно з глибиною і супроводжується утворенням значної кількості безвипромінювальних дефектів. Найбільш імовірною причиною різниці в люмінесцентних властивостях поверхневих та внутрішніх областей керамічних гранул може бути розпад порошкових матеріалів та випаровування відповідних елементів з поверхні кераміки. Дійсно, відомо, що при підвищених температурах ZnO розкладається на атоми цинку та молекули кисню [42]. Випаровування кисню з поверхні ZnO починається вже при 600 °С, тоді як випаровування Zn – при 900 °С і сильно виражено при 1000 °С [42, 43]. У той же час зв'язок Mg-O, як відомо, є міцнішим, ніж Zn-O в розчинах [44], і MgO створює дуже низький тиск парів при відпалі при температурах, нижче 1450 °С [45]. Тому можна припустити, що процес розпаду ZnMgO і випаровування цинку і молекул кисню відповідають головним чином за значно зменшену інтенсивність

екситонного випромінювання в ZnMgO як на поверхні кераміки, так і у шарах.

Цей процес, напевно, супроводжується генерацією дефектів, що діють як центри безвипромінювальної рекомбінації, зокрема обірвані зв'язки або кластери дефектів. Це припущення узгоджується з більш вираженою деградацією люмінесценції ZnMgO у плівках, відпалених в парах Zn, у порівнянні з тими, що відпалені на повітрі. Справді, вже перші дослідження термічного розпаду ZnO показали, що швидкість сублімації ZnO у парах цинку є в 100 разів більшою, ніж в атмосфері кисню та азоту [42]. Припускалося, що цей ефект пов'язаний з реакцією водяної пари з металом і генерацією водню [42], а також з каталітичним ефектом Zn на швидкість розкладання ZnO [46]. Отримані результати дозволяють припустити, що термічний розпад при високих температурах відпалу є більш вираженим для гексагональної кристалічної фази ZnMgO, ніж для ZnO, і, отже, справляє більш помітний вплив на ФЛ фази ZnMgO. Можна припустити, що дифузія Mg у зерна ZnO стимулює процеси розкладання ZnO. Щоб з'ясувати механізм цього ефекту, необхідно провести додаткові дослідження.

Таким чином, показано, що в полікристалічних шарах Mg починає входити в ґратку ZnO при 700 °C, а його вміст зростає із збільшенням температури відпалу до 1000 °C. Тим не менш, у спектрах ФЛ від шарів, відпалених на повітрі при 1000 °C, переважають смуги екситонної та дефектної ФЛ від залишкової фази ZnO, а ФЛ від гексагонального твердого розчину ZnMgO лишається дуже слабким. Відпал у парах Zn призводить до подальшого зменшення екситонної люмінесценції фази ZnMgO. В кераміці, спеченій на повітрі при 1000 °C, ФЛ від фази вюрциту ZnMgO є дуже слабкою на поверхні і яскравою в глибині керамічної гранули. Запропоновано, що низька інтенсивність ФЛ фази ZnMgO у приповерхневій ділянці обумовлена, в основному, інтенсивним термічним розкладанням фази вюрциту ZnMgO, що супроводжується утворенням безвипромінювальних дефектів.

4.6. Висновки

Наведені вище дані демонструють принципи створення багатокомпонентної кераміки та керамічних шарів на основі оксидів цинку та магнію з певними структурними та оптичними властивостями. Розроблена методика дозволяє одержати механічно стійкі та щільно упаковані керамічні зразки обох типів.

Встановлено, що немонотонна залежність ширини забороненої зони твердого розчину $Mg_xZn_{1-x}O$ з гексагональною структурою від температури спікання кераміки обумовлена конкуренцією процесів формування гексагональної і кубічної фаз. Показано, що гранична розчинність магнію в гексагональній фазі твердого розчину MgZnO за термодинамічних умов дорівнює 20 ат. % і що температура 1000 – 1050 °C є оптимальною для формування кераміки.

Продемонстровано принципову можливість керування спектром ФЛ за рахунок легування або додавання інших оксидів. Зокрема показано, що при додаванні оксиду титану утворюються включення титанату магнію в твердому розчині MgZnO дозволяє додати до блакитно-жовтого випромінювання яскраву червону смугу ФЛ. Інтенсивністю цієї смуги можна керувати, змінюючи склад вихідної суміші, надаючи тим самим випромінюванню більш «теплого» або більш «холодного» відтінку. Це відкриває можливість використання кераміки $\text{MgZnO}:\text{TiO}_2$ в якості джерела білого випромінювання.

РОЗДІЛ 5

НАНОКОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ ОКСИДУ ЦИРКОНІЮ

5.1. Вступ

Як уже зазначалося, одним із широкозонних оксидів, який привертає увагу дослідників з точки зору його застосування у мікроелектроніці та сенсоріці, є оксид цирконію. Останній може бути використаний для створення кисневих датчиків, маркування біологічних об'єктів, термолюмінесцентних ультрафіолетових дозиметрів, лазерів, паливних комірок, каталізаторів тощо [1 – 3]. В усіх цих випадках використовуються різні властивості ZrO_2 і різні композитні матеріали на його основі. Зокрема, для паливних комірок і кисневих датчиків використовується можливість реалізації в ZrO_2 високої іонної провідності, обумовленої кисневими вакансіями, що дозволяє застосування цього оксиду в якості твердого електроліту. В обох випадках щільність вакансій кисню є одним з важливих параметрів, оскільки саме вони контролюють іонну провідність цирконію. Тому для цих цілей використовуються лише тетрагональна та кубічна фази, оскільки вони мають більш високу кількість кисневих вакансій, ніж моноклінна.

Для одержання тетрагональної або кубічної фаз використовується ZrO_2 , легований субвалентними домішками, які стимулюють утворення кисневих вакансій і викликають трансформацію рівноважної за кімнатної температури моноклінної фази в тетрагональну або кубічну.

З другого боку, каталітична активність визначається поверхневими властивостями ZrO_2 . Для підсилення каталітичної активності використовується легування ZrO_2 міддю або ітрієм та міддю, причому активною є мідь, локалізована в приповерхневій області або на поверхні зерен ZrO_2 , а ітрій сприяє стабілізації тетрагональної фази, яка має кращі каталітичні властивості.

Випромінювальні властивості ZrO_2 можуть бути використані для маркування біологічних об'єктів, створення лазерів [3], термолюмінесцентних ультрафіолетових дозиметрів, джерел білого випромінювання. Останнє пов'язано з присутністю різноманітних дефектів, які є центрами люмінесценції.

Даний розділ присвячений дослідженню структурних, люмінесцентних, оптичних та ряду інших характеристик ZrO_2 , легованого ітрієм або ітрієм і міддю, та впливу на них технологічних умов (спосіб виготовлення, температура і тривалість відпалу, рівень легування і т.д.). Зокрема, це стосується впливу температури відпалу та швидкості охолодження на просторовий розподіл Su в композитах на основі ZrO_2 , що є принциповим для розробки матеріалів з необхідними властивостями.

5.2. Виготовлення нанопорошків методом сумісного осадження та методика досліджень

Нелеговані та леговані ітрієм (10 та 15 ат. %) нанопорошки ZrO_2 були синтезовані методом сумісного осадження з використанням солей $ZrOCl_2 \cdot nH_2O$ та $Y(NO_3)_3 \cdot nH_2O$. Водний розчин 25 % NH_4OH використовувався як преципітат. Осад перемішувався протягом однієї години за кімнатної температури при $pH = 9$. Після цього він повторно промивався дистильованою водою та фільтрувався, а потім висушувався у мікрохвильовій печі і відпалювався при $T = 700$ °С. Більш детальний опис представлено у роботах [4, 5]. Час відпалу становив 1 годину для нелегованого ZrO_2 і ZrO_2 , легованого 15 ат. % (скорочено ZYO-15), тоді як зразки, леговані 10 ат. % ітрію, відпалювалися протягом 1 години (ZYO-10-1) або 2 годин (ZYO-10-2).

При цьому порошки ZrO_2 , леговані одночасно ітрієм (3 мол. % Y_2O_3) та міддю (1 мол. % CuO та 8 мол. % CuO), були синтезовані методом сумісного осадження з нітратів Zr, Y and Cu в молярному співвідношенні $Zr(NO_3)_2:Y(NO_3)_3:Cu(NO_3)_2 = 96:3:1$ і $89:3:8$, розчинених у дистильованій воді. При такому співвідношенні компонентів одержано зразки з концентрацією CuO 1 мол. % (зразки Cu-1) або 8 мол. % (зразки Cu-8). Більше подробиць можна знайти в роботі [6]. Ксерогель відпалювався за температури $T = 500 - 1100$ °С протягом двох годин на повітрі та повільно охолоджувався разом з піччю. Для з'ясування впливу швидкості охолодження один із зразків відпалювався при 1100 °С та швидко охолоджувався за межами печі. Крім того, з метою впливу на вміст дефектів було проведено додаткові обробки при 800 °С протягом 2 годин в потоці азоту та при 350 °С протягом 30 хвилин у потоці водню.

Структурні характеристики досліджувались з використанням методів дифракції рентгенівських променів (РД) і просвітлювальної електронної мікроскопії (ПЕМ). Спектри РД реєструвались в несиметричній геометрії (кут падіння променя $\omega \sim 0,5^\circ$) в області $2\theta = 20 - 80^\circ$ за допомогою порошкового дифрактометра ARL X'TRA з використанням CuK_α випромінювання з довжиною хвилі $\lambda = 0,15418$ нм. Дослідження ПЕМ були виконані за допомогою електронних мікроскопів JEOL JEM 200A та 2010 FEG JEOL з використанням техніки вуглецевої репліки. Детальніше ці методи описані у роботі [7]. ПЕМ зображення високої роздільної здатності, а також карти хімічного розподілу елементів (EDX карти та HAADF зображення) було одержано за допомогою мікроскопа FEG ARM200 JEOL з подвійною корекцією та охолодженням, з'єданого з приладом Centurio EDX JEOL. Робоча напруга всіх мікроскопів становила 200 кВ.

Фотолюмінесценція збуджувалася світлом 337 нм N_2 -лазера і реєструвалася за допомогою установки СДЛ-2. Спектри електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) вимірювались спектрометром Varian-12. Частота модуляції складала 100 кГц, а амплітуда 0,1 – 0,2 мТ. Усі вимірювання виконувались за кімнатної температури.

Нижче наведені деякі особливості росту нанокристалів ZrO_2 , легованих ітрієм. Так, рис. 5.1 представляє залежність розміру зерен від температури відпалу. Видно, що із її зростанням розмір зерен, який було оцінено методом дифракції рентгенівських променів як області когерентного розсіяння, збільшується. Для $T = 600 - 800$ °С розміри зерен відповідають їх реальним розмірам, визначених методом ПЕМ.

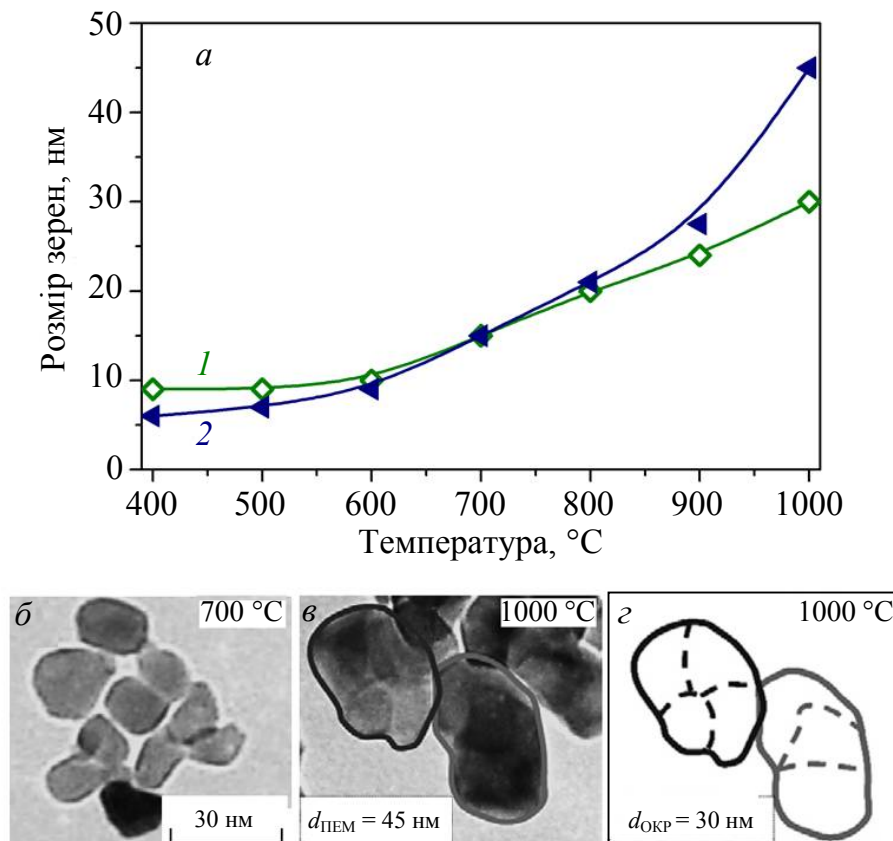


Рис. 5.1. а) Порівняння розмірів зерен, одержаних за даними рентгенівської дифракції (1) і ПЕМ (2), для порошоків ZrO_2 з вмістом 6 ат. % ітрію, відпалених при різних температурах T протягом 2 годин; б, в) ПЕМ зображення у світлому полі для зразків, відпалених при $T = 700$ °С та 1000 °С. У випадку $T = 1000$ °С видно блокову структуру зерен (з)

Проте, для $T < 600$ °С та $T > 800$ °С розміри зерен ZrO_2 відповідно більші та менші реальних розмірів зерен. Ця різниця пояснювалася різним проявом процесу коагуляції, який відбувається або із збереженням, або без збереження інтерфейсу між зернами та дисперсним середовищем, що залежить від зовнішніх умов. При $T < 600$ °С рухливість часток є відносно високою при цьому їх енергія є недостатньою для формування спільної межі шляхом дифузії, вільна енергія системи зменшується шляхом реорієнтації сусідніх часток. При $T > 800$ °С гідратний проміжний шар фактично відсутній, вільна енергія системи зменшується шляхом зменшення специфічної поверхневої області (за рахунок дифузійної агрегації частинок). В цьому випадку механізм взаємної орієнтації частинок в кристалічному полі

найближчого оточення є малоймовірним. В результаті сусідні частки агрегують незалежно від взаємної орієнтації їхніх атомних площин. Ось чому при $T < 600$ °С спостерігалися агрегати однаково орієнтованих частинок, в той час як у випадку $T > 800$ °С формувалися квазіполікристалічні зерна. Вказані процеси більш детально подано в [8].

На рис. 5.2 наведені залежності розмірів зерен ZrO_2 від вмісту Y для порошків, відпалених при $T = 700$ °С.

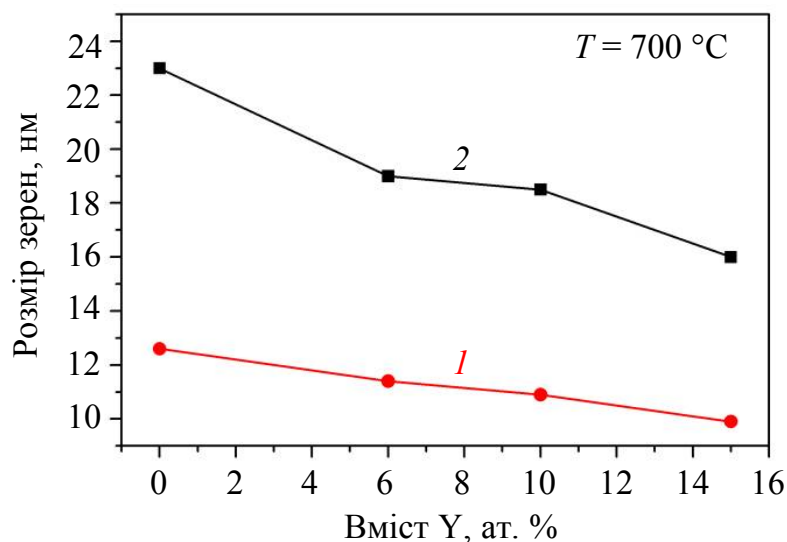


Рис. 5.2. Розміри зерен ZrO_2 як функція вмісту Y для порошків, відпалених протягом 1 (1) та 2 (2) годин

Ці результати подібні до результатів, представлених у роботі [9] для порошків, одержаних аналогічним способом. Було показано, що при постійному вмісті Y із збільшенням часу відпалу відбувається збільшення зерен ZrO_2 . При цьому збільшення вмісту Y при постійному часі відпалу призводить до зменшення розміру зерен ZrO_2 .

Елементний склад нелегованих та легованих ітрієм порошків ZrO_2 визначався методом рентгенівського флуоресцентного аналізу з використанням установки EXPERT 3L W144U. Молярні концентрації ZrO_2 Y_2O_3 було визначено з відповідних сигналів елементів ^{8}O , ^{39}Y і ^{40}Zr . Також було зареєстровано присутність домішок Zn та Fe та в деяких зразках Mn.

5.3. Нелегований та легований ітрієм ZrO_2

5.3.1. Структурні властивості та морфологія

В РД спектрах нелегованих та легованих ітрієм порошків ZrO_2 спостерігаються декілька піків, що відповідають різним кристалографічним площинам ZrO_2 (рис. 5.3, а). Ідентифікація піків, що відповідають різним кристалографічним площинам різних кристалічних фаз (моноклінної, тетрагональної або кубічної), проведено шляхом порівняння з табличними даними [10].

РД спектри нелегованого ZrO_2 (рис. 5.3, *a*, крива 1) свідчать про її моноклінну структуру [10]. Зразки ZYO-10-1 і ZYO-10-2 демонструють рефлекси відповідно при $2\theta \sim 30,3^\circ, 35,0^\circ, 43,2^\circ, 50,5^\circ, 59,6^\circ, 62,8^\circ$ (рис. 5.3, *a*, криві 2, 3). Крім того, в області $2\theta = 72 - 75^\circ$ для зразка ZYO-10-1 спостерігається широкий асиметричний пік при $2\theta \sim 74,2^\circ$ від набору площин (400) (рис. 5.3, *a* і вставка, крива 2). Для зразка ZYO-10-2 спостерігається дублет при $2\theta \sim 73,2^\circ$ від (004) площин і при $2\theta \sim 74,2^\circ$ (від площин 400) (рис. 5.3, *a* і вставка, крива 3). Слід зазначити, що всі РД піки для зразка ZYO-10-1 є більш широкими, ніж для зразка ZYO-10-2, що свідчить на користь меншої величини зерен внаслідок меншого часу відпалу. При цьому асиметричний пік при $2\theta \sim 74,2^\circ$ від зразка ZYO-10-1 може бути суперпозицією двох піків (при $73,2^\circ$ та $74,2^\circ$), які завдяки їх великій напівширині і значному перекриттю вони будуть проявлятися як один асиметричний пік (рис. 5.3, *a*, вставка, крива 2). Зазначимо, що область значень $2\theta = 72 - 75^\circ$ широко використовується дослідниками, щоб розрізнити кубічну (*c*) і тетрагональну (*t*) структури ZrO_2 [11 – 14], оскільки РД пік, що відповідає рефлексу (400) кубічної фази ZrO_2 , знаходиться при $2\theta \sim 73,8^\circ$, а дублет, який відповідає тетрагональній фазі ZrO_2 , – при $2\theta \sim 73,2^\circ$ і $74,3^\circ$ [10]. Крім того, РД пік при $2\theta \sim 43,2^\circ$ (102) також є характерним для тетрагональної фази.

Порівняння РД даних із табличними дозволяє також оцінити вміст ітрію в порошках [10]. Було встановлено, що зразки, відпалені протягом однієї або двох годин, мають подібний склад і вміст Y складає приблизно 9,5 ат. %, що є близьким до результатів елементного аналізу (10 ат. %).

У зразку ZYO-15 спостерігаються піки при $2\theta \sim 30,0^\circ, 34,8^\circ, 50,5^\circ, 59,6^\circ, 62,8^\circ$ і $73,8^\circ$ (рис. 5.3, *a*, крива 3). Відсутність піку при $2\theta \sim 43,2^\circ$ свідчить на користь присутності кубічної фази, але широкий пік при $2\theta \sim 73,8^\circ$ може бути обумовлений суперпозицією рефлексів від кубічної і тетрагональної фаз. Таким чином, структуру зразка ZYO-15 можна розглядати як суперпозицію кубічної і тетрагональної фаз [10] з переважним внеском кубічної (рис. 5.3, *a*, вставка). Для цього зразка вміст Y, оцінений з даних рентгенівської дифракції, складає ~ 15 ат. %, що співпадає з даними елементного аналізу.

Слід зазначити, що всі РД піки, які зареєстровані для зразка ZYO-15, є більш широкими, ніж піки для зразка ZYO-10-1. Оскільки їх положення співпадає з табличними даними, можна припустити, що основним ефектом вбудовування Y є зменшення розміру зерен ZrO_2 із збільшенням вмісту Y.

Середні розміри зерен d були оцінені з напівширини піків РД, β_{hkl} , для різних рентгенівських рефлексів з використанням класичного рівняння Шеррера: $d_{hkl} = 0,9 \cdot \lambda / (\beta_{hkl} \cdot \cos\theta)$. Для одного і того ж зразка величини d , визначені з напівширини різних РД піків, виявилися різними, що свідчить про несферичну форму нанокристалів. Ця різниця найбільш виражена для нелегованого ZrO_2 , що може бути пов'язано із специфічним характером росту моноклінної фази [4].

Для нелегованого ZrO_2 розміри нанокристалів рівні $d = (12,6 \pm 2,6)$ нм, в той час як для легованих ітрієм вони змінювалися в залежності від часу

відпалу і вмісту ітрію. Так, для зразка ZYO-10-1 величина середнього розміру зерен становила $d = (10,9 \pm 1,0)$ нм, для зразків ZYO-10-2 та ZYO-15 відповідно $d = (20,0 \pm 1,0)$ нм і $d = (9,9 \pm 1,0)$ нм. Таким чином, збільшення вмісту Y стимулює зменшення розмірів нанокристалів. При цьому збільшення часу відпалу призводить до їх збільшення. Це узгоджується з результатами, одержаними раніше для ZrO_2 (рис. 5.1), які демонструють збільшення розмірів зерен нелегованого і легованих зразків із збільшенням температури відпалу і зменшення їх з ростом вмісту Y.

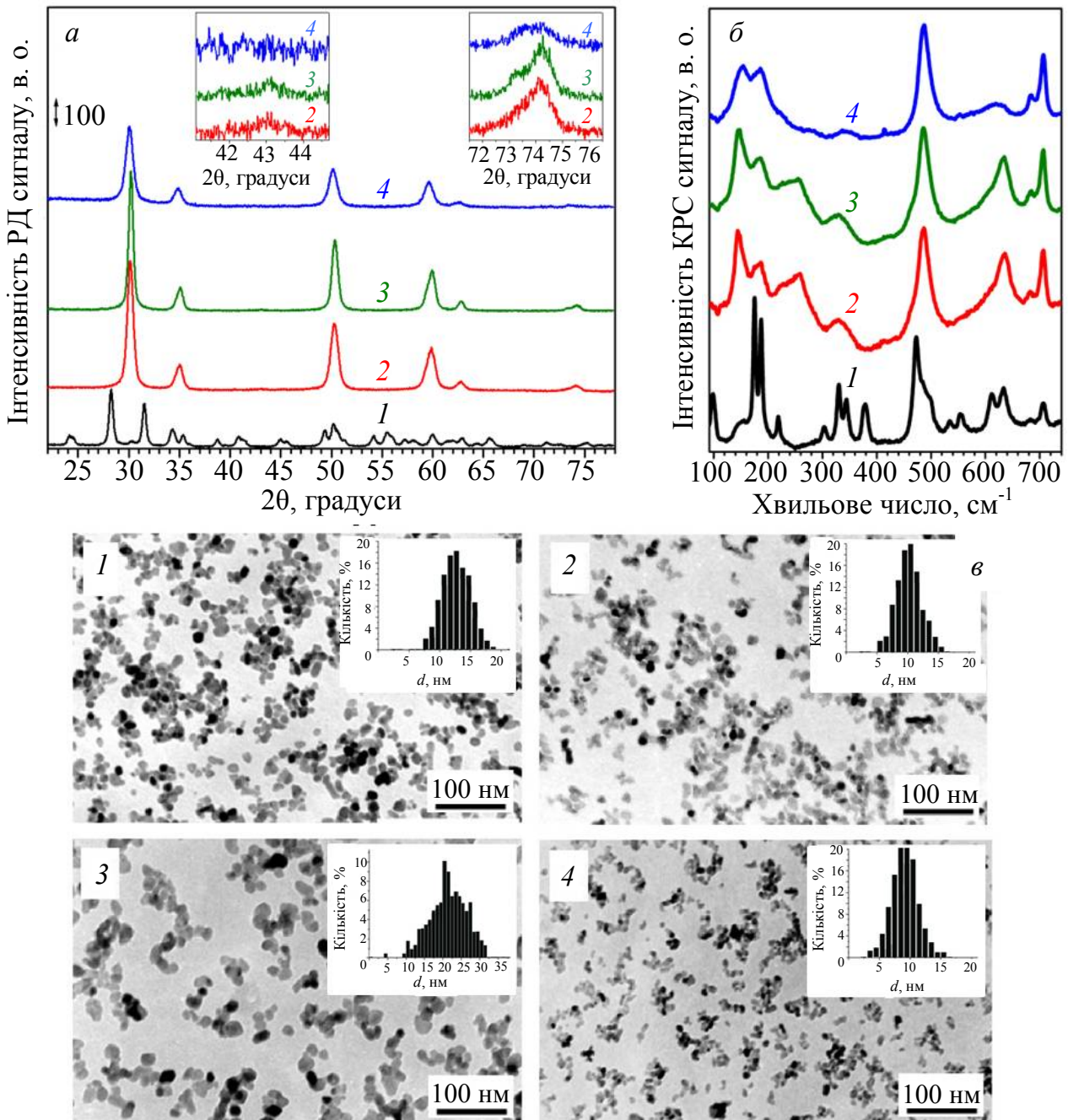


Рис. 5.3. а) результати структурних досліджень нелегованого ZrO_2 (1) і ZYO з вмістом 10 ат. % (2, 3) і 15 ат. % (4) методами рентгенівської дифракції; б) комбінаційного розсіяння світла; в) просвічуючої електронної мікроскопії. На вставках рис. а показано більш детально рефлекси від (102) і (004) площин для порошків ZYO; на вставках рис. в – відповідні розподіли зерен за розмірами

Присутність тетрагональної фази в легованих порошках було виявлено також методом комбінаційного розсіювання світла (КРС). Спектри КРС порошків ZrO_2 та $ZrYO$, описаних вище, наведені на рис. 5.3, б. Нелегований порошок ZrO_2 демонструє декілька вузьких фононних смуг, які відповідають дев'яти модам A_g при 98, 175, 187, 302, 344, 473, 553, 633 і 706 cm^{-1} та шести модам B_g при 219, 330, 378, 499, 533 та 610 cm^{-1} (рис. 5.3, б, крива 1). Всі ці смуги є притаманними моноклінній (m) фазі ZrO_2 [15, 16].

Спектри КРС зразків $ZrYO-10-1$ та $ZrYO-10-2$ (рис. 5.3, б, криві 2 – 4) демонструють широкі смуги при 145, 259, 327, 612 і 636 cm^{-1} , які відповідають $t-ZrO_2$. Крім цього, в спектрах присутні менш інтенсивні смуги при 175 і 187 cm^{-1} , характерні A_g моди $m-ZrO_2$ фази, які частково перекриваються із смугами $t-ZrO_2$. Реєстрація широких смуг від різних фаз із спільним положенням максимумів може свідчити про часткове перетворення $m-ZrO_2$ при вбудовуванні ітрію та співіснування як фази $t-ZrO_2$, так і $m-ZrO_2$ (рис. 5.3, а). Смуги при 259 та 327 cm^{-1} є характерними модами E_g виключно фази $t-ZrO_2$ [17, 18]. Слід зазначити, що значна ширина всіх смуг може бути пов'язана із структурною недосконалістю.

Для зразка $ZrYO-15$ спостерігались піки при 155, 279 та 618 cm^{-1} , які відповідають $c-ZrO_2$ [19]. Проте присутність піку при 485 cm^{-1} дозволяє припустити, що в цьому порошку одночасно присутні кубічна і тетрагональна фази з основним внеском кубічної. Такі перетворення структури зерен узгоджуються з РД даними, описаними для цих зразків вище, а також у роботі [20].

Дослідження методом просвітлювальної електронної мікроскопії підтверджують зроблені вище висновки. Відповідні зображення у світлому полі наведено на рис. 5.3, в. Можна бачити, що всі порошки містять окремі нанокристали, що свідчить про незначну агломерацію частинок і є важливим для практичного застосування, наприклад, у каталізі. Аналіз розподілу зерен за розмірами виявив, що середні розміри нанокристалів для чистого ZrO_2 становлять $d = 12$ нм, а для легованих зразків – $d = 11$ нм ($ZrYO-10-1$), 20 нм ($ZrYO-10-2$) та 10 нм ($ZrYO-15$) (рис. 5.3, в, вставки). Розміри нанокристалів, одержані з аналізу даних ПЕМ, виявилися близькими до значень, одержаних з даних рентгенівської дифракції.

Таким чином, структурні дослідження порошків показують, що легування оксиду цирконію ітрієм та збільшення його вмісту стимулює зменшення розмірів нанокристалів у порівнянні з нелегованими порошками, тоді як збільшення часу відпалу при однаковому вмісті ітрію призводить до збільшення зерен за розмірами.

5.3.2. Люмінесценція

Нелегований та легований ітрієм ZrO_2 демонструє багато різних смуг випромінювання у видимому діапазоні спектра, пов'язаних з дефектами, що і забезпечує можливість створення на його основі джерел білого світла та люмінесцентних детекторів кисню [1, 21 – 23]. Інтенсивність цього

випромінювання та його спектральне положення залежать від температури вимірювання та енергії збудження. Завдяки інтенсивній УФ-смузі люмінесценції при 4,2 еВ оксиду цирконію, яка спостерігається в $t\text{-ZrO}_2$ за низьких температур і вище при збудженні поблизу краю фундаментального поглинання ($\sim 5,8 - 6,0$ еВ) [23, 24], на його основі можна створювати сцинтилятори, а також прилади для реєстрації та/або візуалізації випромінювання високих енергій (рентгенівського, γ - та електронного випромінювання). Однак, при підвищенні температури вимірювання до 150 К УФ-випромінювання, яке приписують автолокалізованим екситонам, загасає і за кімнатної температури воно не реєструється.

Люмінесценція чистого ZrO_2 або легovanого ітрієм, яка спостерігається при 300 К, пов'язана з дефектами [21, 23 – 26]: кисневими вакансіями або їх комплексами, розташованими в об'ємі кристала, на поверхні зерна або поряд з домішками (наприклад, поблизу іонів Y, які стабілізують тетрагональну структури ZrO_2). Крім того, в якості джерел випромінювання розглядалися також Т-дефект (Zr^{3+} в об'ємі кристала [27] або ненасичений Zr на кристалічній поверхні (поверхневий Zr^{3+} [28]) і спотворення ґратки кисневими вакансіями [24]. Наприклад, синя смуга (460 нм) пов'язувалася з внутрішньоцентровим переходом в F^+ -центрах, а смуги в області 550 і 600 нм приписувались комплексам, що містять Y [21]. Однак, у роботі [23] смуга випромінювання з максимумом 450 нм приписувалась об'ємним вакансіям, пов'язаним із присутністю іонів Y, а смуга при 570 нм – з локалізованими станами на границях зерен.

Різноманітність смуг випромінювання визначається різноманітністю структурних дефектів. Це може пояснити наявність великої кількості смуг випромінювання, положення максимуму яких залежить від розміру кристалітів [23], легування і технології одержання [24, 29, 30]. Більш того, зсув положення піку фотолюмінесценції зі зміною довжини хвилі збудження [3, 23, 31], викликаний, очевидно, перекриттям різних смуг ФЛ. Крім різних моделей випромінюючих центрів, для пояснення смуг люмінесценції розглядалися і різні радіаційні переходи (внутрішньоцентровий перехід [3, 31] або випромінювальна рекомбінація на центрах люмінесценції фотогенерованих дірок [27]).

Для з'ясування природи центрів випромінювання були використані відпали в різних атмосферах, які повинні впливати на вміст кисневих вакансій. Проте, були отримані різні результати. Наприклад, відпал нанокристалів ZrO_2 в киснево-азотній газовій суміші з низьким парціальним тиском кисню (коли можна очікувати формування кисневих вакансій) показав, що при такій обробці зміна інтенсивності ФЛ залежить від довжини хвилі збудження [24]. Було встановлено, що при збудженні квантами, меншими за ширину забороненої зони, інтенсивність ФЛ збільшується, що було приписано збільшенню вмісту кисневих вакансій. Проте при зона-зонному збудженні спостерігалось зменшення інтенсивності ФЛ. З другого боку, при збудженні квантами, меншими за заборонену зону, спостерігалось підвищення інтенсивності ФЛ тонких плівок ZrO_2 , відпалених в атмосфері O_2

(коли можна очікувати зниження вмісту кисневих вакансій). Цей ефект був приписаний реконструкції інтерфейсу нанокристалів ZrO_2 , що призводить до пасивації центрів безвипромінювальної рекомбінації або релаксації напруг, тобто на зміну спектрів ФЛ можуть впливати різні процеси.

Таким чином, природа випромінювальних і безвипромінювальних центрів і механізми впливу кисню залишаються нез'ясованими. Разом з тим, F-центри, а також об'ємні і поверхневі Zr^{3+} -центри, можна спостерігати у спектрах електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) [27, 28, 32 – 34]. Тому порівняння варіації їх концентрації із зміною спектрів ФЛ може дати додаткову інформацію про природу смуг випромінювання. Проте такому порівнянню присвячені лише деякі дослідження [35].

З другого боку, одним із способів перевірки можливості застосування ZrO_2 для реєстрації високоенергетичного випромінювання є дослідження спектрів катодолюмінісценції (КЛ). Зазначимо, що цей метод досліджень використовувався для вивчення ZrO_2 лише у декількох роботах [36, 37]. В них повідомлялося про різні смуги КЛ, а саме: в роботі [36] спостерігалися дві смуги з максимумами при 2,0 – 2,2 еВ та 2,8 – 3,0 еВ та пов'язувалися з дефектами оксиду цирконію. При цьому високоенергетична смуга була найбільш інтенсивною. Однак, у роботі [37] було виявлено тільки одну смугу КЛ з максимумом при 2,5 еВ. Таку різницю можна пояснити різною кристалічною структурою зерен ZrO_2 та їх розподілом за розмірами. Наприклад, у роботі [38] було показано, що найменші за розмірами нанокристали ZrO_2 демонструють найнижчу інтенсивність КЛ. Причиною відміни спектрів КЛ може бути ще різна природа центрів випромінювання в зразках, одержаних різними методами. Для визначення природи центрів випромінювання, а також встановлення механізмів люмінесценції було досліджено методами фото- і катодолюмінісценції та ЕПР нелеговані та леговані ітрієм порошки ZrO_2 , структурні властивості яких описано у попередніх розділах. Нижче наведено результати досліджень та запропоновані механізми люмінесценції.

5.3.2.1. Фотолюмінесценція нелегованого та легованого ітрієм ZrO_2

Спектри ФЛ чистого ZrO_2 та порошоків, легованих ітрієм, структурні властивості яких описані у попередньому розділі, зареєстровані при збудженні світлом азотного лазера, показані на рис. 5.4, а. Спектри ФЛ зразків, відпалених протягом 1 години, містять широку структуровану смугу в області 2,25 – 3,0 еВ (400 – 550 нм) і плече в діапазоні 2,06 – 2,2 еВ (570 – 600 нм) (криві 1, 2, 4). Ця смуга ФЛ може бути апроксимована трьома компонентами з максимумами при $\sim 2,81$ еВ (440 нм), $\sim 2,43$ еВ (510 нм) і $\sim 2,11$ еВ (587 нм) (рис. 5.4, б).

Інтенсивності ФЛ в усіх досліджених зразках істотно не відрізнялися, а положення сумарного максимуму ФЛ слабо залежало від вмісту ітрію в зразках, відпалених протягом 1 години (рис. 5.4, а). У той же час, збільшення часу відпалу до 2 годин призводило до «блакитного» зсуву максимуму ФЛ

(рис. 5.4, а, крива 3, рис. 5.4, б). Це, очевидно, пов'язано зі збільшенням внеску компоненти ФЛ при 2,81 еВ і зниженням інтенсивності компонент при 2,11 та 2,43 еВ (рис. 5.4, б). Як було показано у попередньому розділі, збільшення часу відпалу призводить до збільшення розмірів зерен (див. рис. 5.3). Таким чином, внесок двох останніх компонентів ФЛ є більш вираженим у зразках з малим розміром зерна, що свідчить про конкуренцію поверхневих та об'ємних дефектів у процесах випромінювання світла.

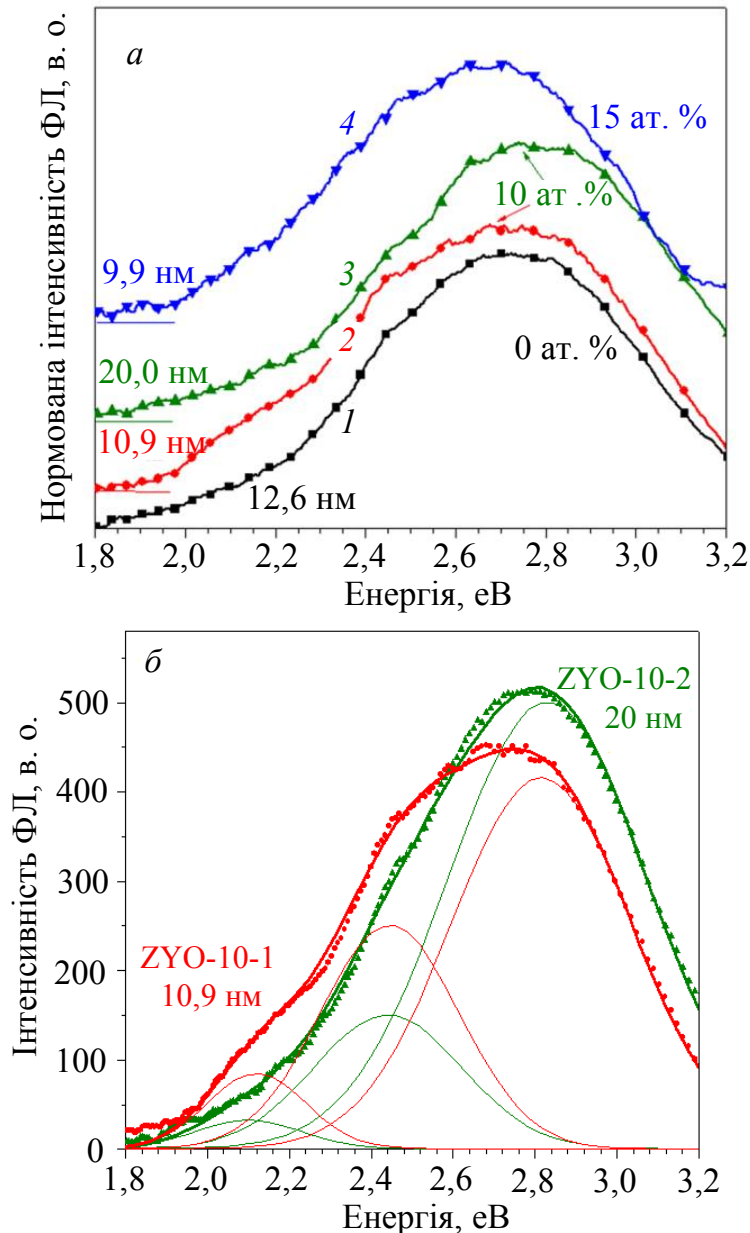


Рис. 5.4. а) Спектри ФЛ для чистого (1) та легованого ітрієм (2 – 4) ZrO_2 . Вміст ітрію у зразках становив 10 ат. % (2, 3) та 15 ат. % (4). Час відпалу складав 1 год. (1, 2, 4) та 2 год. (3); б) розклад спектрів ФЛ порошків ZrO з вмістом Y 10 ат. %, яким на рис. 5.3, а відповідають криві 2 та 3

Зокрема, збільшення зерен супроводжується зменшенням співвідношення поверхня/об'єм. Це може бути причиною «блакитного» зсуву положення максимуму ФЛ внаслідок підсилення компоненти ФЛ при 2,81 еВ

і зменшення інтенсивності смуг відповідно при 2,11 і 2,43 еВ. Отже, компоненту при 2,8 еВ можна приписати дефектам в об'ємі нанокристалів. Це узгоджується з даними роботи [23], де подібна смуга ФЛ також була приписана дефектам, розташованим в об'ємі зерен (F-центрам). Проте компоненти ФЛ при 2,43 і 2,11 еВ більш виражені для зразків з меншими розмірами зерен (рис. 5.4, *a*), що дозволяє віднести їх до дефектів поверхні. Це узгоджується також з даними роботи [23], де компонента ФЛ мала максимум при 2,17 еВ, який є близьким до того, що спостерігається в наших спектрах (рис. 5.4), і була приписана дефектним станам на границях зерен [23]. У той же час смуга ФЛ при 2,4 еВ була віднесена до дефекту Zr^{3+} (T-центра) [27]. З другого боку, поверхневий центр Zr^{3+} також розглядався в якості центра випромінювання [25].

В наступному параграфі наведені результати експериментів, які дозволяють зробити висновки про природу деяких центрів, що приймають участь у процесах рекомбінації нерівноважних носіїв.

5.3.2.2. Вплив термообробок у безкисневій атмосфері на спектри фотолюмінесценції легованого ітрієм ZrO_2

Відомо, що для з'ясування природи центрів випромінювання зразки піддають різним обробкам. Це дозволяє контролювати вміст та розподіл дефектів у зразках. Наприклад, відпал в атмосфері, що не містить кисень, дозволяє змінювати вміст дефектів, пов'язаних з кисневими вакансіями, а дослідження зміни спектрів ФЛ при таких обробках – встановити природу центрів люмінесценції. Тому для з'ясування природи центрів ФЛ було проведено додаткові термообробки зразків. Для цього було відібрано зразки ZYO-10-2 та проведено їх додаткові термообробки у безкисневій атмосфері, а саме: в потоці криогенного азоту при 800 °С протягом 2 годин та в потоці водню при 350 °С протягом 30 хвилин. Результати дослідження впливу таких обробок на спектри ФЛ наведені нижче.

Рис. 5.5, *a* представляє спектри ФЛ, виміряні до і після відпалу зразків у потоці азоту при 800 °С. Видно, що основним ефектом такого відпалу є зменшення загальної інтенсивності ФЛ. Поряд із цим зниження компоненти ФЛ при 2,11 еВ є більш вираженим.

Відпал у потоці водню призводить до ще більшого зниження інтенсивності ФЛ, у тому числі зміна внеску компоненти ФЛ при 2,11 еВ стає ще більш виразною (рис. 5.5, *б*).

Але при зберіганні на повітрі за кімнатної температури зразків, відпалених у потоці водню, інтенсивність їх ФЛ зростає, а форма спектра ФЛ поступово відновлюється (рис. 5.5, *б*, крива 3). Така зміна спектрів ФЛ свідчить на користь процесів, які призводять до утворення або трансформації центрів, які впливають на ФЛ. Це можуть бути, наприклад, кисневі вакансії або поверхневі центри. Деякі з них можуть бути парамагнітними дефектами, які можна досліджувати за допомогою методу ЕПР. Тому нижче буде розглянуто роль парамагнітних дефектів у процесах випромінювання нанопорошків ZrO_2 , легованих ітрієм.

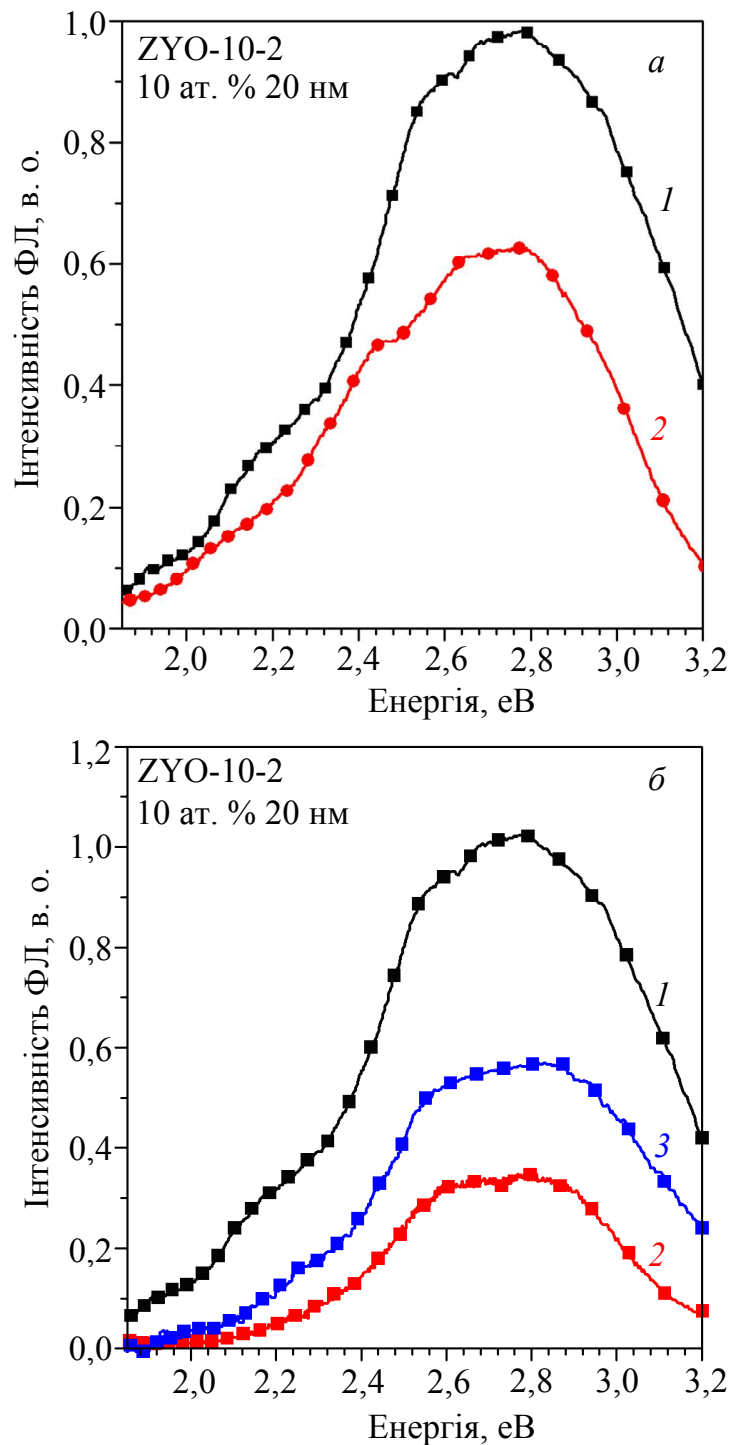


Рис. 5.5. Спектри ФЛ порошку ZYO-10-2, відпаленого в атмосфері N₂ (а) та Н₂ (б) при кімнатній температурі; $\lambda_{\text{exc}} = 337$ нм: 1 – до відпалу; 2 – після відпалу; 3 – після 2 тижнів зберігання на повітрі при 300 К

5.3.2.3. Трансформація ЕПР центрів при термообробках у безкисневій атмосфері

Як уже зазначалось, F-центри і дефекти Zr³⁺ проявляються у спектрах ЕПР, і їх концентрація може бути змінена шляхом відпалу в атмосфері азоту та/або в атмосфері водню. Тому описаний вище вплив відпалів на спектри ФЛ супроводжувався дослідженням спектрів ЕПР. Для всіх вихідних зразків

чистого та легованого ітрієм ZrO_2 сигнали ЕПР не реєструвалися. В спектрах був присутній лише сигнал від реперу Cr^{3+} -MgO (рис. 5.6, *a*, крива 1). Але термообробка призводила до появи ЕПР центрів. Основні результати будуть наведені для порошку ZYO-10-2, спектри ФЛ якого були представлені вище.

Після відпалу в потоці N_2 виникав анізотропний сигнал з $g_{\perp} = 1,975$ і $g_{\parallel} = 1,958$ (рис. 5.6, *a*, крива 2). Цей сигнал був раніше приписаний поверхневому центру Zr^{3+} [28, 32 – 34]. Відпал у потоці водню також спричиняє появу цього сигналу (рис. 5.6, *a*, крива 3), але його інтенсивність була вища, ніж у попередньому випадку. Крім того, спостерігалася також поява сигналу від F-центра з $g = 2,003$ [34] (рис. 5.6, *a*, крива 3).

Зберігання відпалених зразків протягом декількох тижнів на повітрі за кімнатної температури призводила до зменшення інтенсивності сигналу Zr^{3+} , у той час як інтенсивність сигналу ЕПР від F⁺-центра практично не змінювалася (рис. 5.6).

Як видно з рис. 5.5, спектри ФЛ усіх досліджених зразків, зареєстровані при збудженні квантами світла, енергія яких є меншою, ніж ширина забороненої зони, складаються з декількох перекритих смуг ФЛ. Ці результати є подібними до даних, отриманих для чистого і стабілізованого ітрієм ZrO_2 у роботах [3, 20 – 23]. Як вже зазначалося, вони були приписані різним власним дефектам, таким як кисневі вакансії, Zr^{3+} центри тощо. Ці різні смуги ФЛ можуть бути збуджені одним і тим же монохроматичним світлом внаслідок того, що смуги поглинання світла власними дефектами простягаються від 300 до 700 нм та перекриваються [27, 39]. Світло, яке використовувалося для збудження ФЛ (у нашому випадку 337 нм), лежить у межах цього інтервалу, що дозволяє збуджувати різні центри випромінювання. Тому зміни їх концентрації внаслідок зовнішнього впливу (відпалу) або зміни вмісту Y і розмірів нанокристалів повинні привести до трансформації спектрів ФЛ.

У роботі [24] було припущено, що відпал в атмосфері азоту або навіть у газовій суміші N_2 - O_2 з низьким вмістом кисню повинен призводити до утворення кисневих вакансій. Проте, у нашому випадку після відпалу в атмосфері N_2 спостерігалася поява сигналу ЕПР тільки від поверхневого Zr^{3+} (рис. 5.6, *a*). У роботах [32, 34] було показано, що відпал у потоці водню генерує F-центри і поверхневі дефекти Zr^{3+} , поява яких спостерігається в наших зразках після такої обробки (рис. 5.6).

Слід зазначити, що сигнал від поверхневих центрів Zr^{3+} відрізняється від сигналу, що відповідає об'ємним центрам Zr^{3+} (Т-дефектам), які пов'язувалися зі смугою поглинання при 3,3 еВ і зі смугою ФЛ при 2,47 еВ [27]. Однак, у наших зразках таких ЕПР сигнал не реєструвався, незважаючи на присутність компоненти ФЛ при 2,47 еВ.

Зміна інтегральної інтенсивності сигналів ЕПР і ФЛ при різних обробках (відпали, зберігання на повітрі) представлена на рис. 5.6, *б*. Видно, що основним ефектом термообробок обох типів є зменшення інтенсивності ФЛ, яке супроводжується появою ЕПР-центрів. Після зберігання оброблених зразків на повітрі, інтенсивність ФЛ відновлюється (рис. 5.6, *б*, крива 1), тоді

як інтенсивність сигналу ЕПР від центрів Zr^{3+} зменшується (рис. 5.6, б, крива 2). Оскільки сигнал ЕПР від F-центрів або не змінювався при зберіганні зразків (для зразків, відпалених у водні), або не реєструвався (для порошоків, відпалених в азоті), то можна зробити висновок, що зміна інтенсивності ФЛ обумовлена зміною числа дефектів Zr^{3+} . Це підтверджується антикореляцією зміни інтенсивності ФЛ (рис. 5.6, б, крива 1) і сигналу ЕПР від центрів Zr^{3+} (крива 2). Як можна бачити зі вставки рис. 5.6, б, відношення $R = \Delta I_{\text{ФЛ}}/I_{Zr^{3+}}$, де $\Delta I_{\text{ФЛ}}$ – різниця в інтегральній інтенсивності ФЛ до і після кожної обробки; $I_{Zr^{3+}}$ – інтенсивність сигналу ЕПР від Zr^{3+} при відповідній обробці, є постійним незалежно від типу обробки. Це свідчить про те, що зміна інтегральної інтенсивності ФЛ пропорційна зміні інтенсивності сигналу ЕПР. Таким чином, можна вважати, що поверхневі центри Zr^{3+} є центрами швидкої безвипромінювальної рекомбінації.

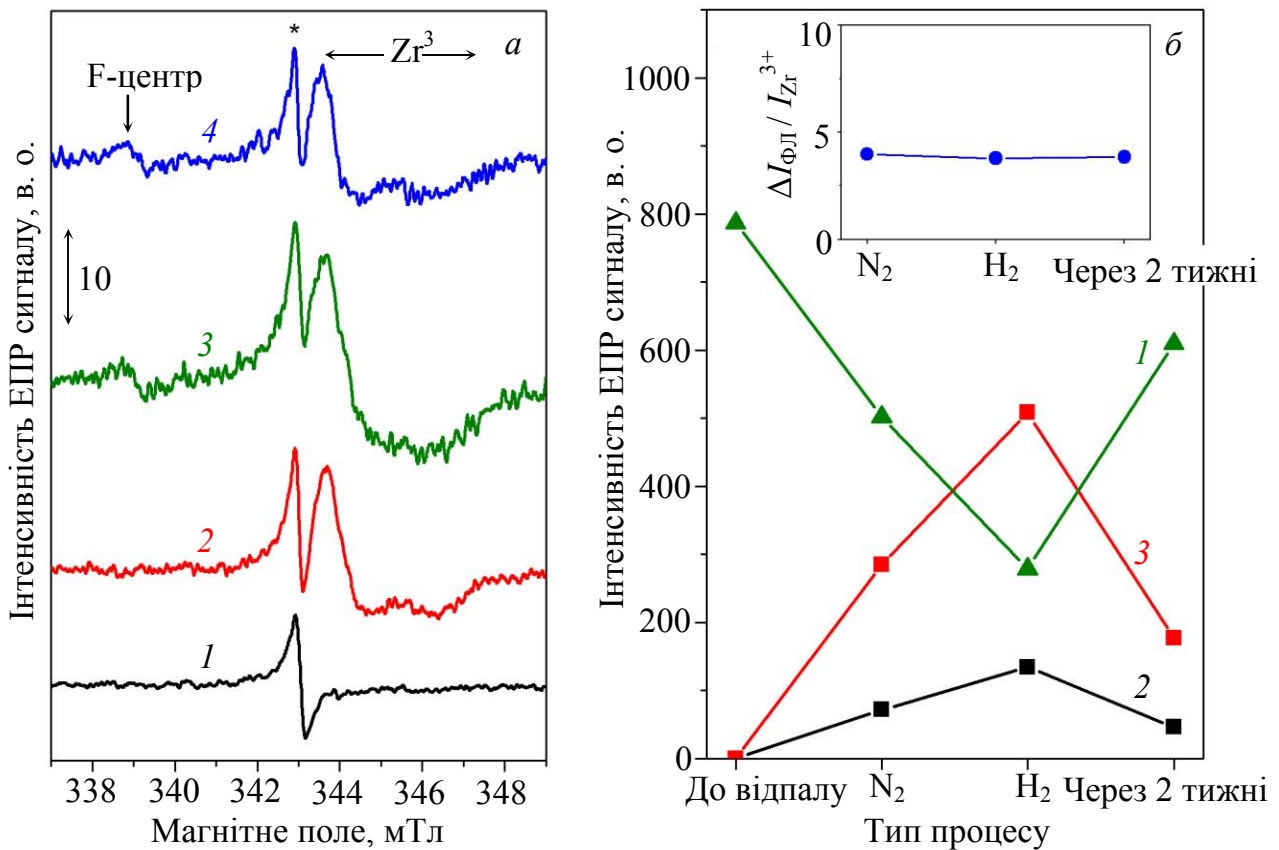


Рис. 5.6. а) Спектри ЕПР порошку ZYO-10-2 (1) після відпалів в атмосфері N_2 (2) та H_2 (3), а також після 2 тижнів зберігання на повітрі при 300 К (4). Зірочкою відмічено сигнал від репліки Cr^{3+} -MgO; б) зміна інтенсивності ФЛ (1) та ЕПР сигналу Zr^{3+} (2) для різних типів обробки. На вставці показано відношення різниці між інтегральною інтенсивністю ФЛ до і після кожної обробки ($I_{\text{ФЛ}}$, крива 3) до інтегральної інтенсивності сигналу ЕПР від Zr^{3+} при різних обробках ($I_{Zr^{3+}}$, крива 2)

Слід зазначити, при утворенні тільки центрів Zr^{3+} інтенсивності всіх компонент ФЛ мають зменшуватися пропорційно. Проте зменшення інтенсивності компоненти ФЛ при 2,11 еВ при відпалі в потоці водню, як і її відновлення після витримування зразків на повітрі, є більш вираженим.

Отже, можна припустити, що зміна інтенсивності цієї компоненти ФЛ обумовлена не тільки зміною числа центрів Zr^{3+} , але і зміною концентрації відповідних центрів випромінювання. У цьому випадку незмінність значення R можна пояснити незначним внеском у спектри ФЛ компоненти 2,11 еВ. Крім того, її відновлення свідчить на користь поверхневої природи відповідних центрів випромінювання. Це узгоджується з висновком, отриманим з аналізу впливу на спектри ФЛ розмірів зерен.

Утворення поверхневих центрів Zr^{3+} при відпалі може бути викликано або десорбцією деяких атомів чи комплексів з поверхні кристала, або утворенням поверхневих кисневих вакансій [26]. Обидва ці процеси можуть стимулювати появу центрів Zr^{3+} при відпалі в атмосфері H_2 . При цьому при відпалі в потоці N_2 , коли поява F-центрів не спостерігалася, сприяти формуванню центрів Zr^{3+} може в основному десорбція комплексів з поверхні. Зниження вмісту Zr^{3+} і збільшення інтенсивності ФЛ при зберіганні на повітрі обумовлені, очевидно, процесами пасивації або заліковування поверхневих кисневих вакансій.

Слід зазначити, що вплив поверхневого центра Zr^{3+} на спектри ФЛ порошоків повинен залежати від розмірів зерен, а також від довжини хвилі збуджуючого світла. У дрібних кристалах вплив Zr^{3+} на інтенсивність ФЛ повинен спостерігатися як при зона-зонному, так і при домішковому збудженні. У разі кристалітів з розмірами, які перевищують розмір області поглинання зона-зонного світла, зниження інтенсивності ФЛ може спостерігатися переважно при збудженні зона-зонним світлом. Це може бути причиною різниці у впливі відпалу в безкисневій атмосфері або в атмосфері кисню, що спостерігалася в різних роботах.

На протилежність центрам Zr^{3+} , F-центри, очевидно, є об'ємними дефектами, оскільки інтенсивність відповідного ЕПР-сигналу не змінюється під час зберігання. З цим центром в об'ємі кристала, як правило, пов'язують смуги ФЛ при 2,6 – 2,8 еВ [35]. Тим не менш, у наших зразках при будь-якій обробці не спостерігалася ніякої кореляції між конкретною смугою ФЛ і сигналом ЕПР від F-центрів. Можна припустити, що з F-центром пов'язана інша смуга ФЛ (зокрема, в ультрафіолетовій області спектра, яка не досліджувалась в наших експериментах).

Таким чином, виявлена антикореляція між інтенсивністю ФЛ та інтенсивністю сигналу ЕПР від Zr^{3+} , що свідчить про те, що цей центр є центром швидкої безвипромінювальної рекомбінації. Отже, ніякої кореляції між інтенсивністю сигналу від F-центрів та інтенсивністю спостережуваних смуг ФЛ не було виявлено.

5.3.2.4. Катодолюмінесценція

Як зазначалося вище, одним із способів перевірки можливості застосування ZrO_2 для створення сцинтиляторів та візуалізації високоенергетичного випромінювання є дослідження спектрів катодолюмінесценції (КЛ). Тому в цьому розділі буде обговорено люмінесцентні властивості порошоків ZrO_2 ,

легованих ітрієм, при збудженні електронами. Було виявлено, що спектри КЛ при 300 К містять дві широкі смуги з максимумами відповідно при 420 (синя смуга) і 700 нм (червона смуга) (рис. 5.7).

Інтенсивність червоної смуги суттєво перевищує інтенсивність синьої. Випромінювання в червоній області часто спостерігалось у спектрах ФЛ, рентгенолюмінесценції та КЛ [23, 36], але червона смуга з максимумом при 700 нм була вперше продемонстрована у роботах [16, 31].

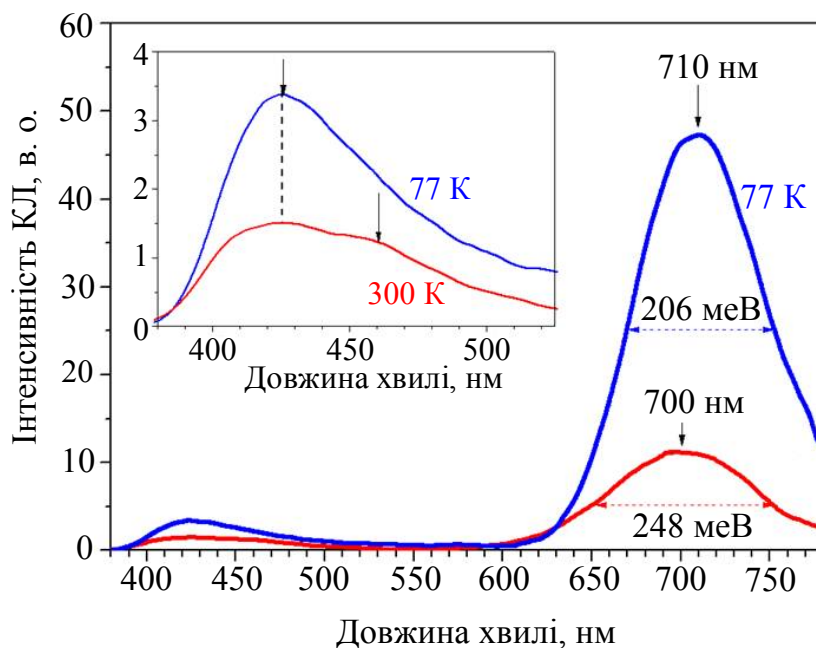


Рис. 5.7. Спектри КЛ порошків ZrO при 300 і 77 К ($E = 75$ кВ і $I = 120$ мкА). На вставці більш детально показаний спектр КЛ у синьо-зеленій області спектра

Охолодження до 80 К підсилює інтенсивність обох смуг, але головним чином збільшується червона смуга. Разом з цим, при охолодженні положення максимуму червоної смуги зсувається у низько-енергетичний бік і до її напівширини зменшується (рис. 5.7). Тому, незважаючи на досить симетричну форму червоної смуги, можна зробити висновок, що вона також не є елементарною і зі зниженням температури зростає переважно її низькоенергетична компонента. Зазначимо, що в досліджених порошках, як показав їх елементний аналіз, присутня неконтрольована домішка марганцю, який, як відомо, дає смугу випромінювання в області 600 – 650 нм. Тому можна вважати, що зсув максимуму випромінювання пов'язаний з більш інтенсивним ростом червоної смуги, що призводить до зменшення внеску смуги, пов'язаної з марганцем.

Рис. 5.8 показує залежності інтенсивності смуг випромінювання від величини струму електронного пучка, де результати наведені в подвійному логарифмічному масштабі. Ця залежність для блакитної смуги може бути апроксимована прямою лінією в усьому діапазоні значень струму, в той час як інтенсивність червоної смуги досягає насичення при $I > 55$ мкА. Нахили

лінійних ділянок цих залежностей (n) менші за одиницю і для синьої смуги збільшуються із збільшенням довжини хвилі випромінювання.

У випадку зона-зонного збудження, що здійснюється під електронним пучком, сублінійна ($n < 1$) залежність інтенсивності випромінювання від інтенсивності збудження і подальше насичення можна спостерігати, коли заповнення центрів випромінювання нерівноважними носіями одного знаку (неосновні носії, які захоплюються першими) наближається до концентрації центрів [40]. Тому можна припустити, що цей випадок реалізується в наших експериментах. Насичення компонент синьої смуги за різних значень струму може пояснити залежність n від довжини хвилі реєстрації, що спостерігається на експерименті.

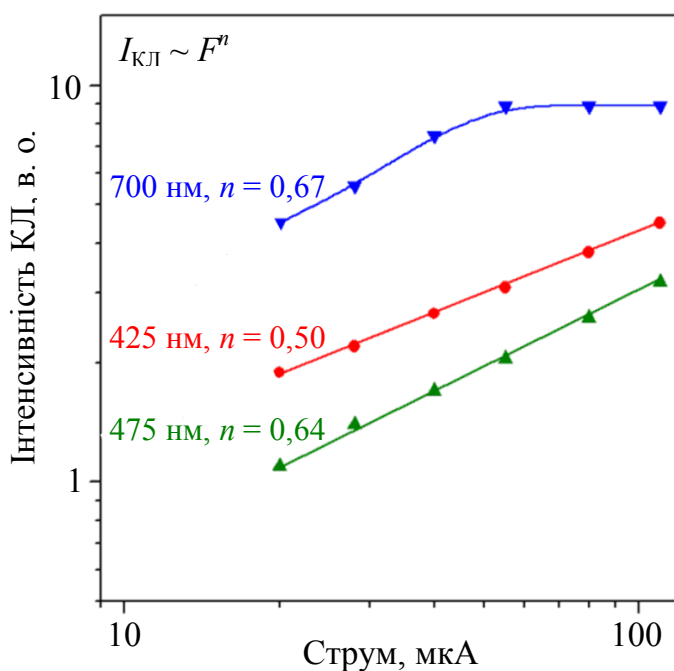


Рис. 5.8. Залежність інтенсивності КЛ від величини струму електронного пучка для різних смуг КЛ

Слід зазначити, що червона смуга спостерігається тільки в спектрах КЛ. Так, в роботі [31] дослідження спектрів ФЛ проводилося при збудженні світлом з різними довжинами хвиль ($\lambda_{зб} = 267, 325, 514$ та 647 нм). Спектри ФЛ були записані в спектральному діапазоні $280 - 860$ нм (рис. 5.9).

При короткохвильовому (267 нм) збудженні, крім вузького піку при 290 нм, обумовленого автолокалізованим екситоном, вони демонстрували присутність декількох смуг ФЛ, пов'язаних з дефектами і перекритих між собою. При цьому при збільшенні довжини хвилі збуджуючого світла спостерігався довгохвильовий зсув сумарного положення максимуму ФЛ (рис. 5.9). При $\lambda_{зб} = 647$ нм спостерігається тільки довгохвильовий хвіст ФЛ. Таким чином, ці результати довели, що червона ФЛ не спостерігається при фотозбудженні. На відміну від неї синя смуга чітко проявляється при $\lambda_{зб} = 325$ нм.

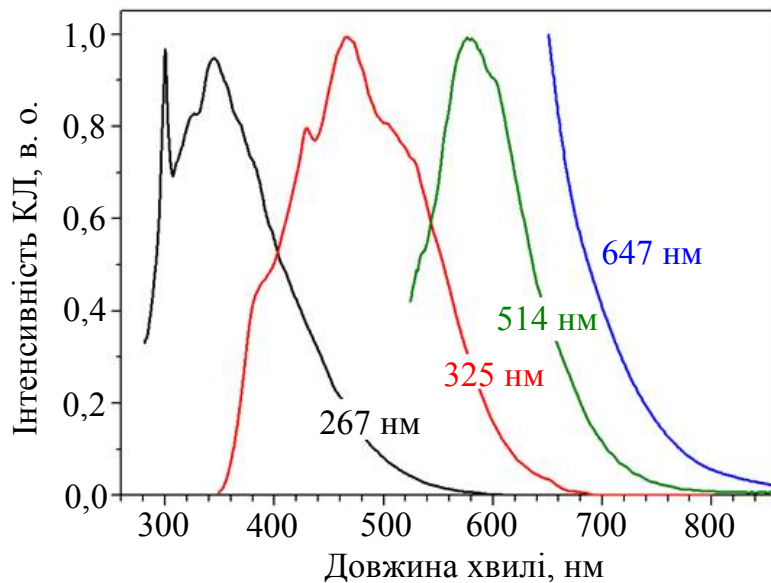


Рис. 5.9. Спектри ФЛ порошка ZYO-10-2 при різних довжинах хвиль збудження

Як було згадано вище, синя та червона смуги КЛ демонструють термічне гасіння вище 80 К. Низькотемпературний інтервал термічного гасіння цих смуг вказує на те, що енергія активації процесу гасіння (E_a) не може бути високою. Порівняння з даними [21] дозволяє припустити, що вона не перевищує 0,2 – 0,4 еВ. Більш різка зміна інтенсивності червоної смуги з температурою в порівнянні зі зміною синьої смуги означає, що енергія активації температурного гасіння червоної смуги КЛ перевищує відповідне значення для синьої смуги. Те ж саме співвідношення має місце для низькоенергетичної і високоенергетичної компонент червоної смуги. Таким чином, чим більш низькоенергетичне положення смуги КЛ, тим вища енергія активації її температурного гасіння, що узгоджується з даними роботи [21].

Термічне гасіння може бути викликане, загалом, двома процесами. Одним із них є викид нерівноважних носіїв, що генеруються на центрі випромінювання при збудженні електронним пучком, в дозволені зони (делокалізація захоплених носіїв заряду) та їх подальше захоплення безвипромінювальними центрами рекомбінації (зовнішнє гасіння).

На рис. 5.10, *a* представлені різні випадки зовнішнього гасіння для одно- і дворівневих центрів рекомбінації. Другий механізм – це конкуренція між випромінювальними і безвипромінювальними електронними переходами в одному центрі (внутрішнє гасіння).

Енергія активації E_a для зовнішнього гасіння представляє собою відстань між рівнем енергії центра випромінювання і найближчою дозволеною зоною (рис. 5.10, *a, б*). Якщо центр випромінювання вводить тільки один рівень в заборонену зону, термічне гасіння, в залежності від положення рівня в забороненій зоні, може бути викликане тепловим звільненням носія, який захоплюється безвипромінювально (рис. 5.10, *a*) або з випромінюванням (рис. 5.10, *б*). У першому випадку більш високоенергетичне положення максимуму смуги КЛ буде відповідати більш

глибокому рівню (тобто меншій величині E_a) і $E_a + E_{\text{КЛ}} \approx E_g$, де E_g – енергія забороненої зони. Це, як правило, спостерігається в широкозонних люмінофорах. В іншому випадку (рис. 5.10, б), енергія гасіння дорівнює кванту випромінювання, тобто $E_a \approx E_{\text{КЛ}}$.

Якщо має місце внутрішнє гасіння, E_a являє собою бар'єр між мінімумом потенціальної кривої збудженого стану (конфігураційна діаграма) і точки перетину потенціальних кривих збудженого і основного станів (рис. 5.10, в). У цьому випадку збільшення E_a для низькоенергетичних смуг є наслідком збільшення кривизни кривої, що відповідає збудженому стану, і супроводжується зменшенням напівширини смуги випромінювання [16, 21, 31]. На жаль, всі спостережувані смуги КЛ є неелементарними, що перешкоджає оцінці їх напівширини. Отже, механізм термічного гасіння потребує подальших досліджень. Але незалежно від механізму гасіння можна зробити висновок, що центр рекомбінації, відповідальний за червону смугу, має принаймні два енергетичні рівні (основний і збуджений), тому що $E_a + E_{\text{КЛ}} < E_g$ і $E_a \neq E_{\text{КЛ}}$. Таким чином, червона смуга КЛ, швидше за все, є наслідком внутрішньоцентрового переходу (між збудженим і основним станом дефекту) (рис. 5.10, б, з).

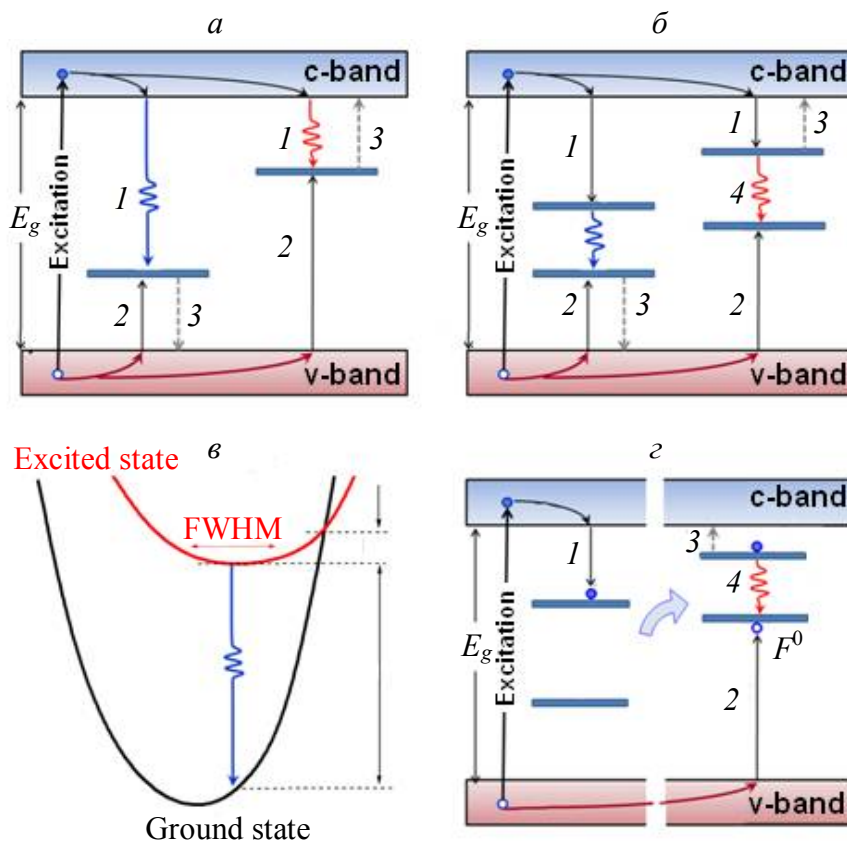


Рис. 5.10. Спрощена схема електронних переходів у випадку одно- (а) і дворівневих (б – в) центрів випромінювання. Позначки на рисунках відповідають захопленню вільних електронів (1) і вільних дірок (2), термічному викиду електронів чи дірок (3), внутрішньоцентровому переходу (4). Хвилясті стрілки відповідають випромінювальним переходам. з) Конфігураційна діаграма, яка демонструє відповідність між енергією випромінювання ($E_{\text{КЛ}}$), напівшириною смуги та енергією активації температурного гасіння катодолімінесценції (E_a)

Випромінювальний внутрішньоцентровий перехід у видимому діапазоні може бути реалізований за участю деяких домішок, а також власних дефектів (кисневих вакансій – F і F⁺ центрів, або Zr³⁺). Як уже зазначалося, більшість дослідників пов'язують різні смуги випромінювання ZrO₂ з кисневими вакансіями в об'ємі кристалітів або з вакансіями, локалізованими на поверхні чи поряд з домішкою Y, який стабілізує тетрагональну структуру ZrO₂, або поблизу інших дефектів (домішок, границь зерен та ін.) [39].

На підставі елементного аналізу наших зразків, ми запропонували, що червоне випромінювання викликано внутрішньоцентровим переходом у кисневих вакансіях, розташованих поряд з домішками Zn і/або Fe. Дійсно, збільшення вмісту цих домішок повинно стимулювати утворення кисневих вакансій. Тому можна припустити, що кисневі вакансії є частиною комплексів, що відповідають за червоне випромінювання.

Проаналізуємо залежність інтенсивності кожної компоненти КЛ від величини струму електронного пучка (див. рис. 5.9). Цікавий той факт, що інтенсивність червоної смуги перевищує істотно інтенсивність синьої, незважаючи на те, що вона досягає насичення при $I > 55$ мкА. Більша інтенсивність червоної смуги може бути обумовлена більш високою концентрацією центрів, а також більшим перерізом захоплення електронів. У разі значно меншої концентрації центрів синього випромінювання, але рівних перерізів захоплення для центрів синього і червоного випромінювання, інтенсивність синьої смуги має насичуватися при меншому струмі електронного пучка, ніж інтенсивність червоної, що не спостерігається. Можна зробити висновок, що рекомбінаційний центр, що відповідає за синю смугу КЛ, має менший переріз захоплення електронів, ніж центр, відповідальний за червону смугу.

Як було згадано вище, червона смуга випромінювання не спостерігалася при оптичному збудженні. Однією з причин може бути недостатня величина кванта світла, що використовувався для оптичного збудження зразків (267 – 647 нм в даному дослідженні). Це може бути за межами області спектра, необхідної для збудження червоної смуги. Наприклад, ця червона смуга може потребувати збудження квантами з більшою енергією, ніж синьо-зелені смуги.

Таким чином, проведене порівняння структурних і люмінесцентних властивостей зразків виявило, що спектри КЛ зразків ZrO₂, легованих ітрієм, демонструють при 300 К широкі синю та червону смуги, причому інтенсивність червоної смуги істотно перевищує інтенсивність синьої. Домінуючий внесок у спектр КЛ червоної смуги випромінювання відкриває перспективи для її використання в якості маркера високоенергетичного випромінювання.

5.4. Композити на основі ZrO₂, легованого Y та Cu, призначені для каталізу. Вплив температури відпалу на трансформацію фаз, сегрегацію домішок і каталітичну активність композиту

В останні роки інтенсивно досліджуються композити Cu-ZrO₂, а також (Cu,Y)-ZrO₂, які демонструють залежність своїх властивостей від

просторового розподілу міді (всередині нанокристалів або на їх поверхні). Мідь, яка присутня в приповерхневій області нанокристалів або на їх поверхні, відповідає за каталітичну активність композиту [42 – 45], його антибактеріальні властивості [46], а також сприяє спіканню кераміки [47, 48]. В той же час мідь, локалізована всередині нанокристалів, впливає на їх структурні характеристики [49, 50] і призводить до зростання концентрації кисневих вакансій, які потрібні для компенсації заряду міді при її вбудовуванні в матрицю ZrO_2 .

Збільшення вмісту міді сприяє зменшенню розмірів кристалітів і стабілізації тетрагональної та кубічної фаз [51]. Легування ітрієм також стимулює формування фази $t-ZrO_2$, яка при вмісті 3 мол. % Y є стабільною до 1000 °C, але додавання міді зменшує цю температуру [47].

З другого боку, при додаванні міді можна очікувати також появи в спектрі люмінесценції специфічної смуги, пов'язаної з міддю. У загальному випадку, ця смуга може бути обумовлена внутрішньо-центровим переходом в іоні міді, випромінювальним захопленням вільного носія ізольованим іоном або бути пов'язана з комплексом, що включає також кисневу вакансію. Отже, дослідження люмінесценції композитів, легуваних міддю, може дати інформацію про її просторову локалізацію, а отримання пов'язаної з міддю смуги випромінювання може бути корисним при розробці джерел світла.

Нижче будуть наведені результати досліджень впливу сумісного легування на структурні, оптичні та каталітичні властивості порошків. Буде продемонстровано залежність спектрів ФЛ та спектрів збудження ФЛ, а також спектрів КЛ нанопорошків $ZrO_2-Y_2O_3-CuO$, одержаних методом сумісного осадження, від температури відпалу та проведено порівняння результатів з характеристиками порошків $ZrO_2-Y_2O_3$, описаних у попередніх розділах. Для ідентифікації смуги люмінесценції, зумовленої домішкою міді, і спектрів її збудження використовувалося порівняння із спектрами дифузного відбивання світла і ЕПР.

5.4.1. Виготовлення зразків методом сумісного осадження та методика досліджень

Для з'ясування впливу легування міддю на структуру ZrO_2 , що містить 3 мол. % Y, а також для встановлення механізму трансформації кристалічної структури та процесу перерозподілу домішок, було синтезовано порошки методом сумісного осадження, який вже був описаний у попередніх розділах. Нагадаємо, що в цьому випадку, в якості вихідних речовин було використано нітрати Zr, Y та Cu. Вони були змішані у молярному співвідношенні $Zr(NO_3)_2:Y(NO_3)_3:Cu(NO_3)_2 = 96:3:1$ і $89:3:8$, щоб одержати порошки відповідно з концентрацією CuO 1 мол.% (зразки Cu-1) або 8 мол. % (зразки Cu-8). Одержані порошки були відпалені при $T = 500 - 1100$ °C протягом 2 годин на повітрі та повільно охолоджені разом з піччю. Крім того, досліджувалися також зразки Cu-8, відпалені при 1100 °C, і швидко охолоджені до кімнатної температури.

Для визначення впливу міді на оптичні властивості порошків з нітратної сировини були виготовлені також порошки, леговані лише ітрієм. Нітрати цирконію та ітрію були змішані у молярному співвідношенні $Zr(NO_3)_2:Y(NO_3)_3 = 96:4$ і $89:11$. Таким чином, вміст ітрію складав 4 та 11 мол. %, що співпадає з загальним вмістом домішок у легованих міддю зразках.

Для дослідження всі порошки пресували в таблетки діаметром 8 мм та товщиною 6 мм (названі нижче як зразки) під тиском, який не викликає трансформації кристалічної структури.

Оптичні і люмінесцентні властивості досліджувались методами дифузного відбивання світла, фотолюмінесценції (ФЛ) та її збудження (ЗФЛ), а також катодолюмінісценції (КЛ), яка дозволяє реалізувати зона-зонне збудження люмінесценції. Для збудження ФЛ використовувалося світло з області 200 – 400 нм. Спектри ФЛ реєструвалися при 300 К в області 450 – 900 нм (2,75 – 1,38 еВ).

Катодолюмінісценція реєструвалася в спектральній області 380 – 800 нм при 300 і 80 К. Для вимірювання спектрів КЛ використовувалося обладнання, описане в параграфі 5.2.

Спектри дифузного відбивання були зареєстровані у відповідності до стандартного зразка $BaSO_4$ на двопробеному спектрофотометрі УФ-3600 UV-VIS NIR компанії Shimadzu, оснащеному інтегруючою сферою ISR-3100. Отримані спектри трансформувалися в спектри поглинання з використанням стандартної програми, заснованої на співвідношенні Кубелка-Мунка:

$$f(r_\infty) = \frac{1 - r_\infty}{2r_\infty} = \frac{K}{S},$$

де $f(r_\infty)$ – функція Кубелка-Мунка; $r_\infty = \frac{R_{Sample}}{R_{BaSO_4}}$ – відносне дифузне розсіювання від зразка; K та S – коефіцієнт поглинання та розсіювання зразка відповідно.

Для з'ясування природи центрів люмінесценції в зразках, легованих міддю, використовувався також метод ЕПР.

5.4.2. Структурні властивості порошків (Cu,Y)-ZrO₂

5.4.2.1. Результати дослідження зразків. Метод рентгенівської дифракції композитів

Спектри РД зразків Cu-1 і Cu-8, відпалених при 500 – 1100 °С, наведені на рис. 5.11. Для визначення відносного внеску тетрагональної та кубічної фаз було проведено аналіз РД рефлексів, що спостерігаються в області кутів $2\theta = 73 - 75^\circ$. Такий вибір вказаної області зумовлений тим, що більшості РД піків від тетрагональної та кубічної фаз мають близькі положення в області кутів $2\theta = 30 - 45^\circ$.

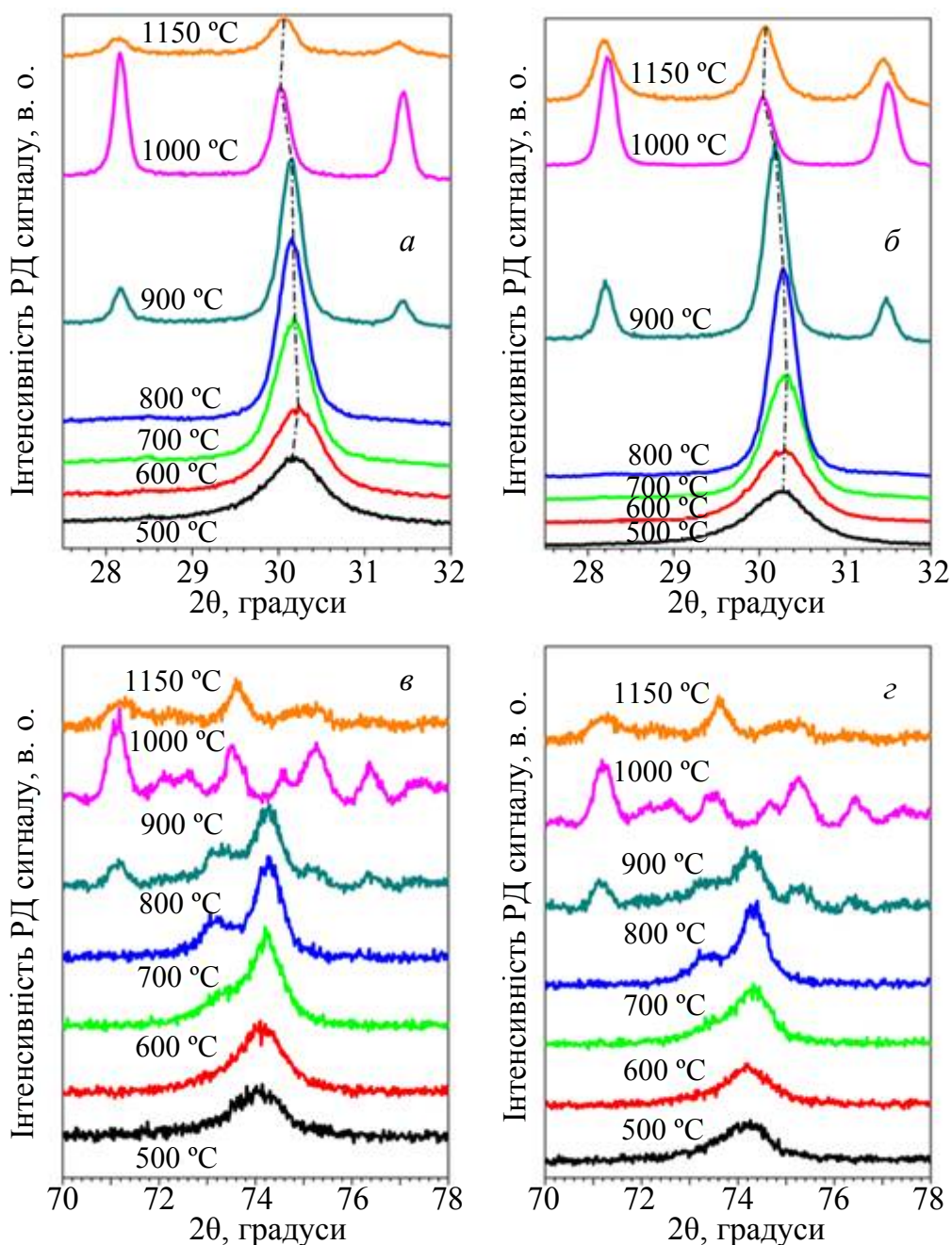


Рис. 5.11. Спектри РД зразків Cu-1 (*a*, *б*) і Cu-8 (*в*, *г*), відпалених при 500 – 1100 °С

Як уже зазначалося, кубічна фаза нелегованого ZrO_2 має один характерний пік при $2\theta = 74,33^\circ$, в той час, як для тетрагональної фази спостерігаються два піки – при $2\theta = 73,047^\circ$ і $74,579^\circ$. Оскільки для зразків ZrO_2 , легованих одночасно ітрієм та міддю, положення РД піків дещо відрізняються від зазначених вище, тому незважаючи на це, порівняння положення піків і їх кількості в області кутів $2\theta = 73 - 75^\circ$ дозволяє розділити внесок тетрагональної і кубічної фази. Як видно з рис. 5.11, за низьких температур відпалу (500 – 600 °С) присутній тільки один пік в області 73 – 75°, що може свідчити про домінуючий внесок кубічної фази, або може бути наслідком малих розмірів нанокристалів, що призводить до перекриття двох піків тетрагональної фази. Проте, асиметрична форма цього піка, а також

близькість його положення до положення другого піка тетрагональної фази у зразках, відпалених при більш високих температурах, які чітко демонструють присутність двох піків цієї фази, свідчать на користь значного внеску тетрагональної фази. Цей висновок підтверджується спектрами КРС [6], а також апроксимацією рентгенограм із використанням методу Рітвелда. Останній показує присутність дуже незначного внеску кубічної фази (1 – 3%) [52].

Тетрагональна фаза спостерігається дуже чітко у зразках, відпалених при $T = 700 - 900$ °С. Вона домінує до $T = 900$ °С, а при $T = 1000$ °С відбувається трансформація тетрагональної фази в кубічну. Остання також спостерігається при $T = 1100$ °С. Зазначимо, що при $T > 700$ °С поряд з t - та c -ZrO₂ фазами з'являються рефлекси, що є характерними для моноклінної фази ZrO₂. Крім того, у зразках Cu-8, відпалених при $T = 900 - 1100$ °С, в рентгенограмах з'являються піки при $2\theta = 35,5^\circ, 38,8^\circ$ і 68° , зумовлені наявністю CuO [53].

Оцінка розміру області когерентності (середнього розміру кристалітів) для тетрагональної (кубічної) та моноклінної фаз показала, що в тетрагональній фазі середні розміри кристалітів поступово збільшуються від $d = 11,4$ нм ($T = 500$ °С) до $d = 35 - 39$ нм ($T = 1000$ °С) для обох типів зразків. Для моноклінної фази ця величина лежить в інтервалі $d = 29 - 51$ нм.

Дослідження зсуву рентгенівських піків з температурою відпалу дає додаткову інформацію про трансформацію фаз та процеси сегрегації домішок. Було виявлено, що всі рефлекси від Cu-1 і Cu-8 зразків зсунуті у бік більших кутів порівняно з відповідними положеннями піків для зразків ZrO₂, легованих лише ітрієм (3 мол. % Y₂O₃). Суттєво те, що цей зсув є більшим для зразків Cu-8, ніж для зразків Cu-1. Залежність положення піка при $2\theta \sim 30^\circ$, який відповідає тетрагональній (або кубічній) фазі, і не перекривається з рефлексами від моноклінної фази, від температури відпалу наведено на рис. 5.12 для зразків Cu-8.

Як видно з рис. 5.12, ця залежність є немонотонною: коли T зростає, цей пік спочатку зсувається у бік більших кутів (до 700 °С), потім при $T = 700 - 800$ °С він зміщується до менших кутів і, нарешті, при $T = 1100$ °С зсувається знов у бік більших кутів. Цікаво, що для зразків Cu-1 і Cu-8, відпалених при $T = 900$ °С, рентгенівські піки при $2\theta \sim 30^\circ$ є близькими і наближаються до положення піку, характерного для порошків ZrO₂ – 3 мол. % Y₂O₃ (PDF#01-071-4810). Суттєво, що, найбільш різкий зсув у бік менших кутів спостерігається при $T = 1000$ °С, коли внесок моноклінної фази є найбільшим. При цьому рефлекс моноклінної фази зсувається у протилежний бік із збільшенням температури відпалу і величина цього зсуву залежить від співвідношення m/t фаз (рис. 5.12).

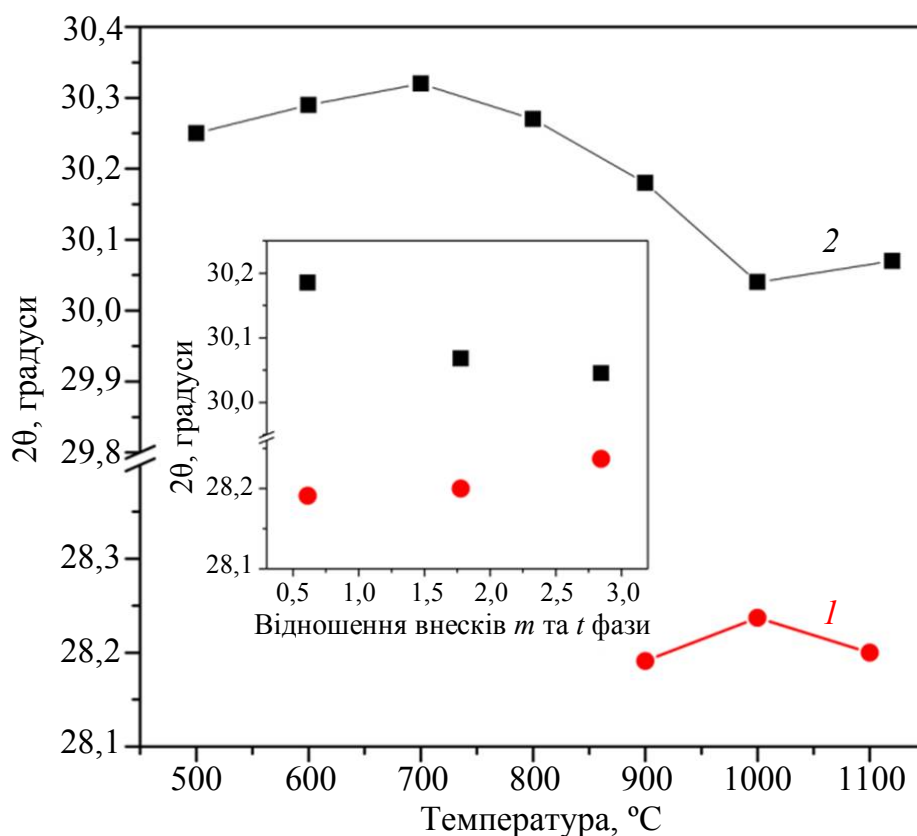


Рис. 5.12. Залежність положення піку тетрагональної фази (при $\sim 30^\circ$) і моноклінної фази (при $\sim 28^\circ$) від температури відпалу для зразків Cu-8. Вставка демонструє положення цих піків від співвідношення внеску моноклінної і тетрагональної фаз m/t

5.4.2.2. ПЕМ дослідження

Ці дослідження було виконано для обох типів зразків. Проте, далі будуть наведені дані для зразків Cu-8, оскільки вони демонструють більш виражені зміни даних рентгенівської дифракції при зміні T . Рис. 5.13 демонструє еволюцію структури зерен при збільшенні T . Видно, що вихідний ксерогель є аморфним. Збільшення температури відпалу призводить до формування нанокристалів. Їх середні розміри збільшуються при збільшенні T від $d = 14$ нм ($T = 600$ °C) до 46 нм ($T = 900$ °C). Порошки, відпалені при $T = 600$ °C, містять нанокристаліти тетрагональної та кубічної структури (рис. 5.13, б), в той час як при відпалі при $T = 900$ °C утворюються переважно нанокристаліти з моноклінною структурою (рис. 5.13, в).

Слід зазначити, що відпалені зразки містять також частинки великих розмірів, які складаються з менших нанокристалів. Для зразків Cu-8, відпалених при $T = 900$ °C, була також зафіксована присутність нанокристалів з тетрагональною та кубічною структурами, але їх кількість була досить малою. Слід зазначити, що темні області округлої форми в середині зерен відповідають порожнинам, які з'єднані усіма елементами (рис. 5.14, а, в). Однією з причин їх формування може бути сегрегація кисневих вакансій при відпалі порошків [52].

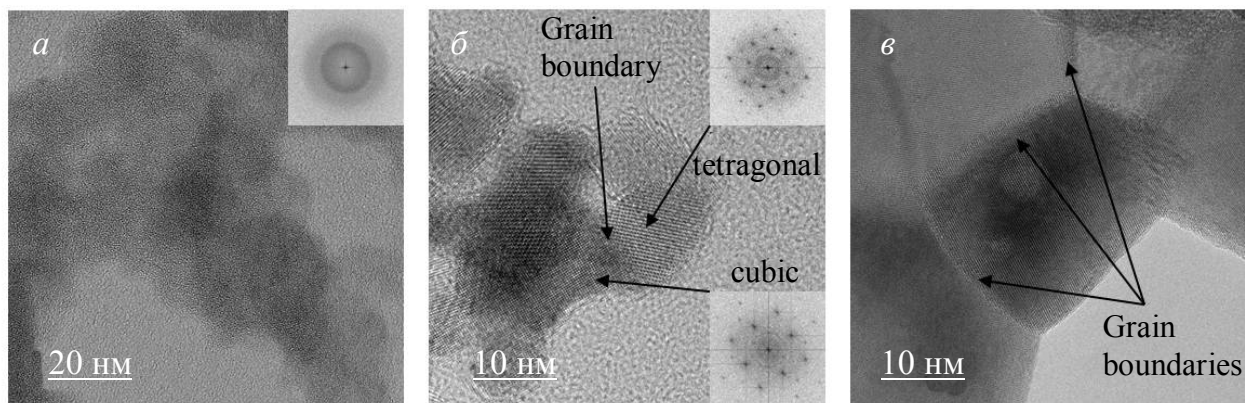


Рис. 5.13. ПЕМ зображення зразків Cu-8: вихідний ксерогель (а), зразки після відпалу при $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ (б) і $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ (в). Вставки на рисунках показують тип кристалічної структури, визначений за допомогою Фур'є-перетворення відповідних зображень, позначених стрілками

Для високих $T \geq 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ спостерігалася також сегрегація Y і Cu на границях зерен. Дійсно, STEM-EDX аналіз границь зерен (скан уздовж лінії на рис. 5.14, а) для зразка Cu-8, відпаленого при $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, показує, що ці границі зерен збагачені Y і Cu (рис. 5.14, б, в). При цьому сигнал від Cu перевищує сигнал від Zr, незважаючи на набагато меншу концентрацію міді в порошку в порівнянні з вмістом Zr. Це факт пов'язаний із використанням для дослідження зразків мідної сітки, вкритої вуглецем.

Таким чином, ПЕМ дослідження показують, що збільшення температури відпалу сприяє формуванню нанокристалів та їх спіканню за високих температур, а також сегрегації Y і Cu на границях зерен.

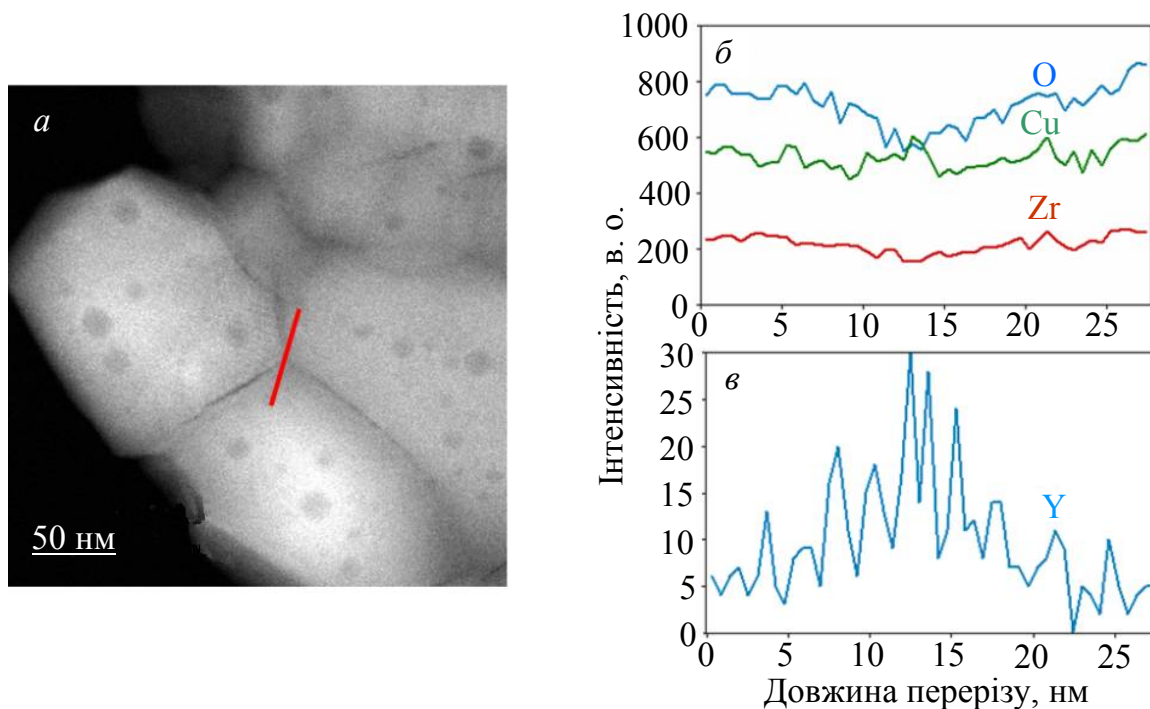


Рис. 5.14. а) STEM HAADF зображення зразка Cu-8, відпаленого при $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. Темні області круглої форми в середині зерен відповідають порожнинам; б, в) EDX профілі границь зерен для O, Cu, Zr (б) та Y (в) елементів

5.4.2.3. Оптичні властивості зразків

Ці властивості було досліджено за допомогою вимірювання спектрів дифузного розсіювання, які було перетворено на спектри поглинання за методикою, описаною вище [9]. Зазначимо, що одержані результати дозволили підтвердити процес сегрегації міді на границях зерен, а також визначити вміст кисневих вакансій.

Спектри поглинання для зразків Cu-1 та Cu-8, відпалених за різних температур, наведено на рис. 5.15. Вони демонструють смугу з максимумом ~ 270 нм поблизу області фундаментального поглинання ZrO_2 . Зростання температури відпалу з області $500 - 700$ °C призводить до підсилення цієї смуги в зразках Cu-8, тоді як в зразках Cu-1 вона практично не змінюється. При $T = 800 - 1000$ °C смуга при 270 нм згасає для обох типів зразків. Зазначимо, що це поглинання більш інтенсивне у зразках з більшим вмістом міді, тобто у зразках Cu-8.

Крім смуги при 270 нм спостерігається додаткова смуга в області $600 - 900$ нм (рис. 5.15). Її інтенсивність збільшується при зростанні T до 800 °C, що супроводжується зсувом максимуму в короткохвильову сторону. Подальше зростання температури відпалу призводить до згасання цієї смуги в зразках обох типів та появи краю фундаментального поглинання кристалічного CuO в зразках Cu-8 (рис. 5.15, б).

Смуга в області $600 - 900$ нм приписується, зазвичай, $d-d$ переходам в іонах міді Cu^{2+} , розташованих в октаедричному або порушеному тетрагональному оточенні. Вона пояснюється присутністю дисперсного CuO на поверхні зерен або атомів заміщення Cu_{Zr} у приповерхневій області [45, 53]. Зростання вмісту міді призводить до зростання інтенсивності цієї смуги та її зсуву у короткохвильову сторону. Останнє було пов'язано з підсиленням октаедричної дисторсії [53]. Слід зазначити, що у випадку, коли відпал супроводжується швидким охолодженням, інтенсивність смуги, пов'язаної з міддю, зростає і внесок у спектри дифузного відбивання у видимій області спектра дає дисперсні кластери міді завдяки резонансу локалізованих поверхневих плазмонів [54].

Виходячи з одержаних експериментальних даних, можна зробити висновок про природу смуги поглинання при ~ 270 нм. Подібна смуга спостерігалася в роботах, присвячених дослідженню моноклінного і тетрагонального ZrO_2 , легovanого міддю шляхом змочування [53]. Її інтенсивність зростала із збільшенням вмісту Cu і була приписана електронним переходам електронів з міді на кисень.

Проте, як видно із вставки на рис. 5.15, а, така ж сама смуга поглинання присутня в зразках ZrO_2 , легovanних тільки ітрієм, і її інтенсивність зростає із вмістом Y. Спільною рисою зразків ZrO_2 , легovanних Y і Cu, є формування кисневих вакансій, що дозволяє приписати їм смугу при ~ 270 нм. Дійсно, інтенсивність цієї смуги зменшується при $T \geq 800$ °C (рис. 5.15), що корелює з появою і зростанням внеску моноклінної фази (рис. 5.11), яка, як відомо, має менше кисневих вакансій, ніж тетрагональна фаза, стабілізована Y чи Cu.

Таким чином, спектри дифузного відбивання дозволяють реєструвати кисневі вакансії, що виникають при легуванні.

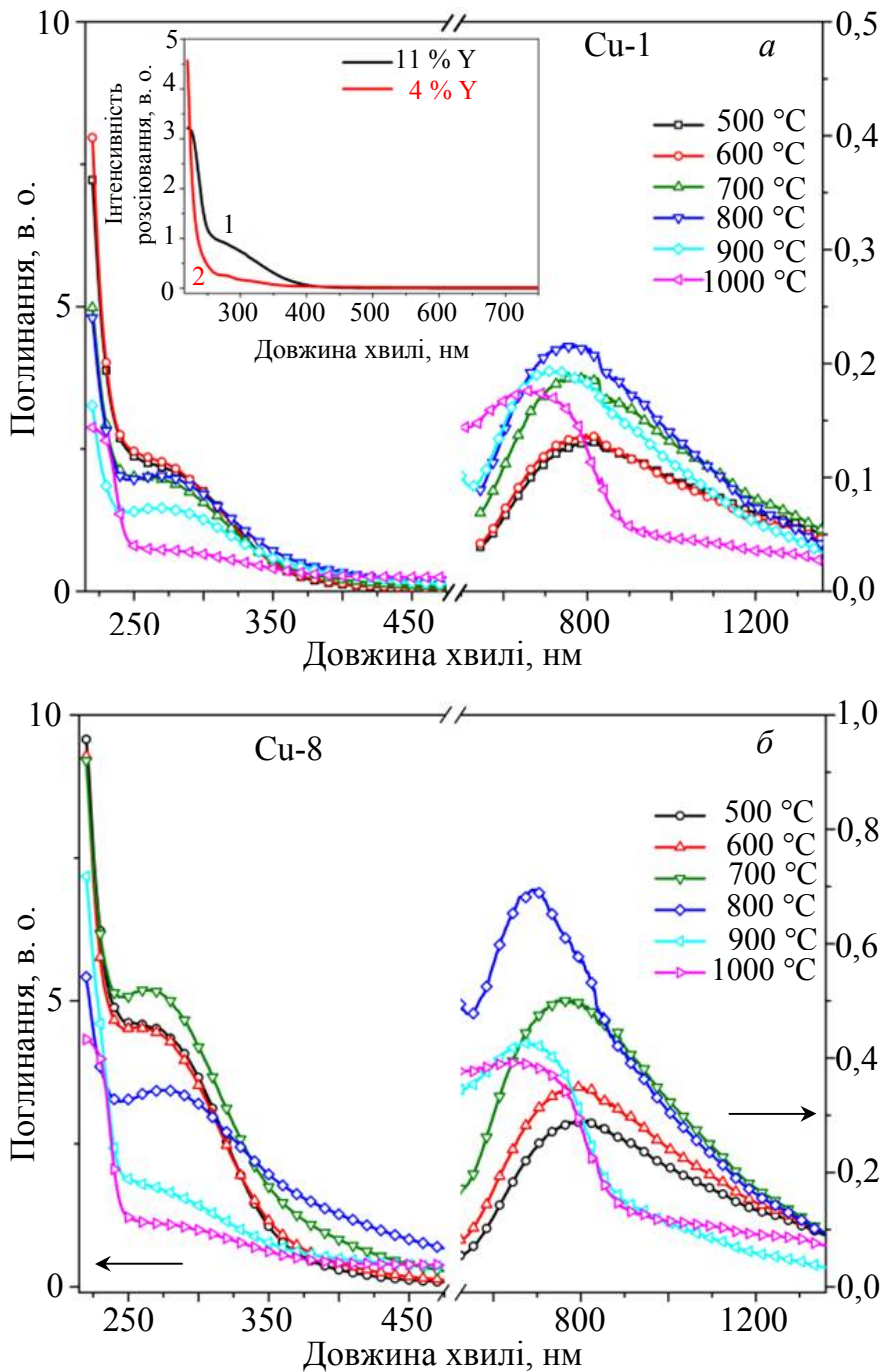


Рис. 5.15. Спектри поглинання для зразків Cu-1 (а) та Cu-8 (б), відпалених при $T = 500 - 1000$ °С. Вставка на рисунку демонструє спектри поглинання для зразків ZrO_2 , легованих ітрієм з вмістом 11 % (крива 1) та 4 % (крива 2) та відпалених при $T = 700$ °С

Слід зазначити, що в зразках Cu- ZrO_2 , легуваних змочуванням, атоми Cu можуть проникати у приповерхневу область ZrO_2 нанокристалів і навіть формувати твердий розчин [45], що також може призводити до утворення кисневих вакансій. Тому і в цьому випадку кисневі вакансії також можуть давати внесок у смугу при ~ 270 нм.

Як видно з наведених даних, внесок поверхневих речовин збільшується у зразках, відпалених при більш високих температурах. Однією з цих речовин є CuO , чия присутність була зафіксована у спектрах дифузного відбивання і рентгенівської дифракції [52].

5.4.2.4. Вплив температури відпалу на спектри ЕПР

Спектри ЕПР досліджених зразків представлені на рис. 5.16. Спектри зразків Cu-1 і Cu-8, відпалених за однакової температури, подібні. В залежності від T , у зразках спостерігаються два типи спектрів ЕПР. Спектр першого типу (позначений нижче як спектр I) спостерігається у зразках, відпалених при $T = 500 - 800^\circ\text{C}$. Другий спектр (позначений як спектр II), який складається з ряду ліній нерегулярної форми в широкій області магнітних полів, реєструється в зразках, відпалених при $800 - 1000^\circ\text{C}$.

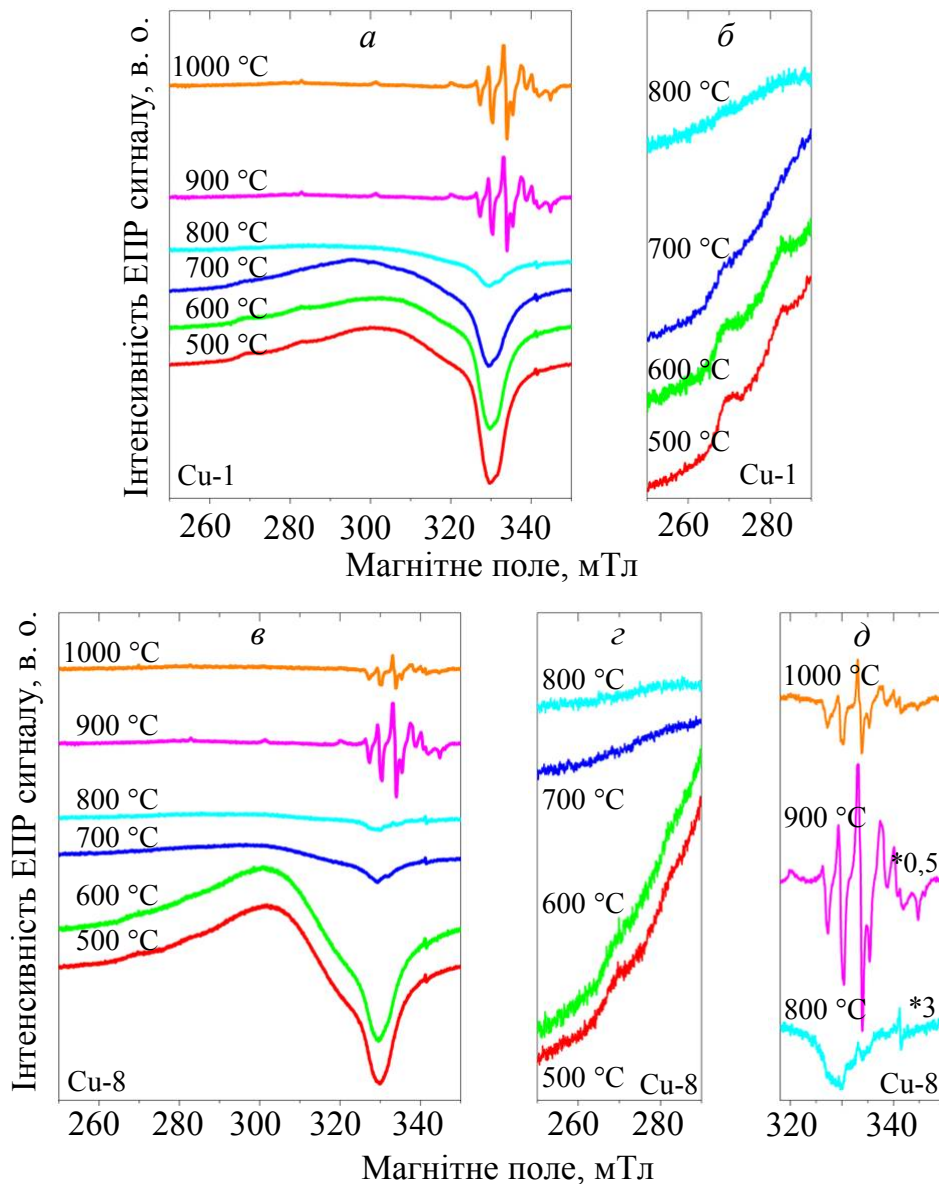


Рис. 5.16. Спектри ЕПР зразків Cu-1 (а, б) і Cu-8 (в – д), відпалених при 500 – 1000 °С

Інтегральна інтенсивність спектра I для зразків Cu-1 і Cu-8 приблизно однакова. Аналіз ЕПР спектрів типу I для різних зразків, проведений у роботі [52], показує, що вони складаються, щонайменше, з трьох сигналів, інтенсивність яких залежить від T . У першій компоненті (s1) проявляється характерне для міді надтонке розщеплення (рис. 5.16, б, з) і ЕПР сигнал може бути описаний параметрами спін-Гамільтоніану з $g_{\perp} = 2,072$, $g_{\parallel} = 2,32$, $A_{\perp} \sim 0$ Г і $A_{\parallel} \sim 150$ Г. Дві інші компоненти (s2 і s3) є поодинокими безструктурними лініями з $g \sim 2,20$ і $g \sim 2,15$ відповідно. Оскільки ці сигнали відсутні в зразках без міді, можна припустити, що вони також пов'язані з мідними центрами. В цьому випадку відсутність надтонкої структури можна пояснити обмінною взаємодією між іонами міді. При зростанні температури відпалу інтенсивність усіх сигналів спектра I монотонно зменшується (рис. 5.17).

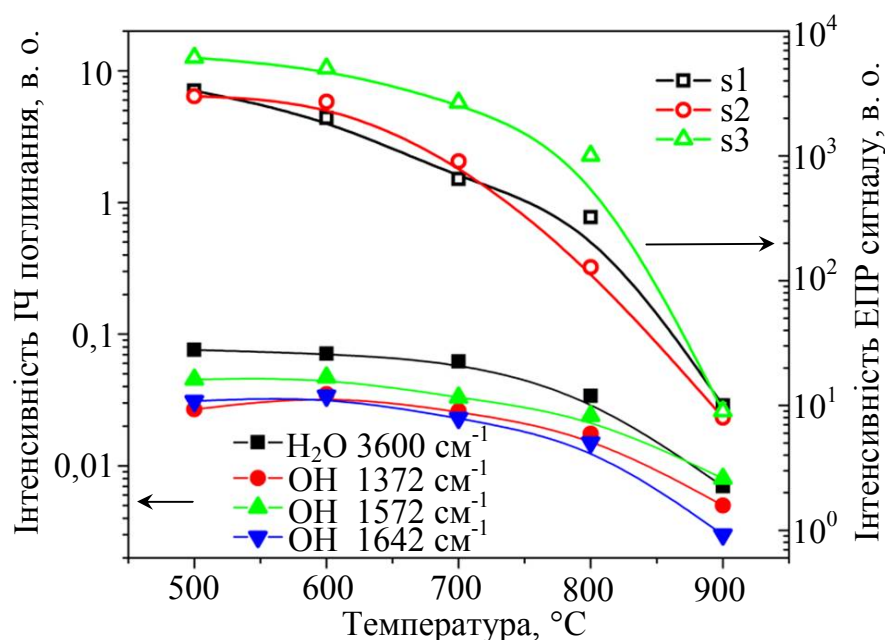


Рис. 5.17. Залежність інтенсивності компонент сигналу I (права вісь y) і інтенсивності смуг ІЧ-поглинання молекулами води і ОН-груп (ліва вісь y) від температури відпалу для зразків Cu-8

Подібні спектри ЕПР спостерігалися і в інших оксидах, легуваних міддю (TiO_2 , ZnO , etc.) і були приписані іонам міді в поверхневих комплексах. Зокрема, сигнал з параметрами спін-Гамільтоніану $g_{\parallel} = 2,40 - 2,44$ і $A_{\parallel} \sim 110$ Г, який спостерігався в легуваному міддю TiO_2 , був приписаний комплексу міді з молекулами H_2O або O_2 , в той час як сигнал з $g_{\parallel} = 2,32$ і $A_{\parallel} \sim 154$ Г – іонам Cu^{2+} , асоційованим з групами $(\text{OH})^-$. Параметри останнього сигналу є близькими до параметрів компоненти s1. Тому найбільш імовірно, що сигнал s1 пов'язаний з поверхневими комплексами, які містять ОН-групи. Як видно з рис. 5.17, цей висновок підтверджується кореляцією його інтенсивності з кількістю молекул води і ОН-груп на поверхні, які були зафіксовані в спектрах інфрачервоного порушеного повного відбивання нанокристалів [52]. Подібна залежність спостерігалася також для інших компонент спектра I.

Кореляція між цим ЕПР спектром і присутністю поверхневих комплексів, які включають молекули води та/або ОН-групи, підтверджується також результатами відпалу ксерогелю при 1100 °С з наступним швидким охолодженням. Цей відпал призводить до одночасної появи ЕПР спектра I і смуг поглинання, пов'язаних з ОН-групами та молекулами води в спектрах інфрачервоного поглинання (рис. 5.18).

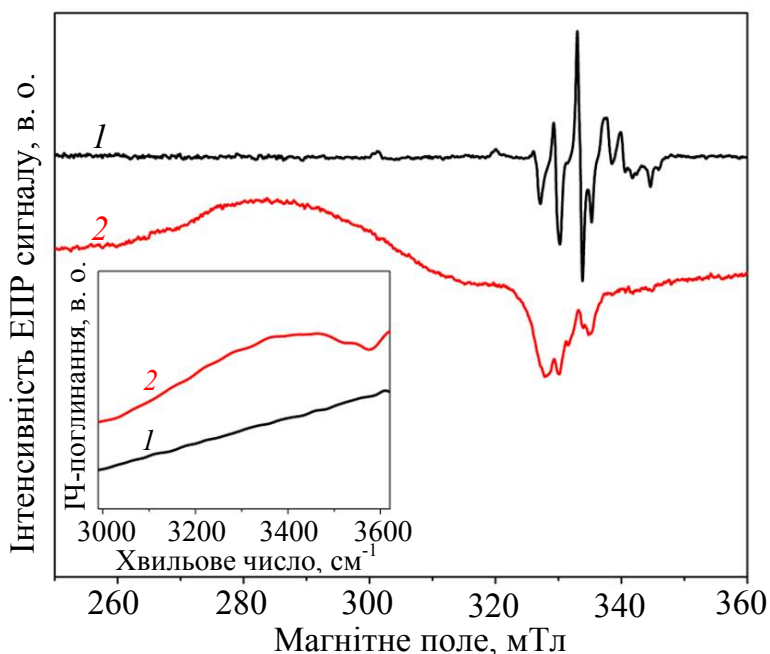


Рис. 5.18. Спектри ЕПР зразків Cu-8, відпалених при 1100 °С з наступним повільним (крива 1) або швидким (крива 2) охолодженням. Відповідні ІЧ-спектри наведені на вставці знизу

Зазначимо, що відпал з повільним охолодженням не призводить до зміни ні спектрів поглинання, ні ЕПР спектра I. Таким чином, спектр ЕПР I можна приписати поверхневим комплексам, які містять іони міді, сполучені з молекулами води та/або ОН-групами.

Зазначимо, що зменшення інтенсивності ЕПР спектра I супроводжується збільшенням смуги поглинання при 600 – 900 нм, пов'язаної з поверхневими іонами міді (Cu в CuO молекулах або Cu_{Zr} в приповерхневій області ZrO_2). Оскільки збільшення T вище 800 °С призводить до трансформації цієї смуги в смугу кристалічного CuO, смугу поглинання, яка спостерігається для зразків, відпалених при $T = 500 – 800$ °С, можна приписати дисперсному CuO.

Що стосується спектра ЕПР II, вузькі лінії, з яких він складається, свідчать про відсутність розподілу параметрів спіна-Гамільтоніану. Це вказує на те, що відповідні парамагнітні центри знаходяться в регулярних позиціях з стабільним оточенням. Крім того, присутність характерних ліній надтонкої структури дозволяє припустити, що цей спектр обумовлений іонами Cu^{2+} у вузлах ґратки (Cu_{Zr}).

Для зразків обох типів (Cu-1 і Cu-8) сигнал II демонструє різну поведінку при зростанні температури відпалу (див. рис. 5.16), проте він має

спільну тенденцію відносно зміни внеску моноклінної фази: його інтенсивність спочатку зростає при збільшенні внеску моноклінної фази, а потім зменшується. Залежність інтенсивності сигналу ЕПР від співвідношення внеску моноклінної та тетрагональної (кубічної) фаз представлено на рис. 5.19. Оскільки сигнал II спостерігається тільки при появі моноклінної фази, можна припустити, що він обумовлений іонами $\text{Cu}_{\text{Zr}}^{2+}$ в моноклінній структурі. Відсутність цього сигналу в тетрагональній структурі може бути пов'язана, наприклад, з процесами швидкої спінової релаксації. Зменшення його інтенсивності при збільшенні внеску фази $m\text{-ZrO}_2$ можна пояснити виходом міді на поверхню зерен моноклінної фази.

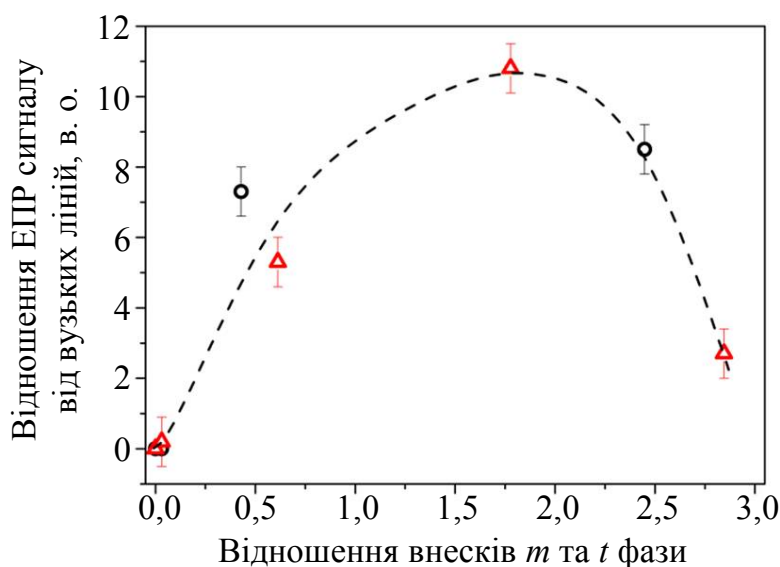


Рис. 5.19. Залежність інтенсивності сигналу ЕПР II від співвідношення внеску моноклінної і тетрагональної (кубічної) фаз для зразків Cu-1 (круглі символи) і Cu-8 (трикутні символи)

5.4.2.5. Перерозподіл міді, трансформація фаз і каталітична активність порошків ZrO_2

Наведені вище результати дають інформацію про перерозподіл міді між об'ємом і поверхнею нанокристалів в залежності від температури відпалу. Присутність смуги поглинання світла, обумовленої кисневими вакансіями, свідчить на користь присутності Cu всередині зерен. Це узгоджується з більшою інтенсивністю цієї смуги в зразках Cu-8 у порівнянні зі зразками Cu-1. Присутність міді в об'ємі нанокристалів підтверджується також даними рентгенівської дифракції, які демонструють зсув положення РД піків у бік більших кутів у порівнянні з піками зразків, легованих лише Y, і зростання цього зсуву із збільшенням вмісту Cu.

Збільшення T (в області 500 – 700 °С) для зразків Cu-8 підвищує інтенсивність смуги при ~ 270 нм, що вказує на зростання кількості кисневих вакансій у нанокристалах. Це можна пояснити збагаченням міддю об'єму нанокристалів, яке підтверджується додатковим зсувом піків РД у бік більших кутів.

Додаткове легування нанокристалів може відбуватися внаслідок руйнування поверхневих комплексів, які спостерігаються в спектрах ЕПР. Дійсно, підвищення T призводить до зменшення інтенсивності сигналу I внаслідок втрати молекул води або ОН груп. Одночасно зростає інтенсивність смуги поглинання світла в області 600 – 900 нм, пов'язаної з CuO. Ці факти можна пояснити наступним чином: частина іонів Cu^{2+} , які з'являються внаслідок руйнування поверхневих комплексів, додатково вбудовується в об'єм нанокристалів, в той час як інша частина окислюється, утворюючи молекули CuO.

При підвищенні T до 800 – 1000 °C інтенсивність смуги при ~ 270 нм зменшується, що узгоджується з появою моноклінної фази і зростанням її внеску (див. рис. 5.11). Появу моноклінної фази можна пояснити виходом міді з об'єму нанокристалів на їх поверхню (сегрегацією), що стимулює також вихід Y. Сегрегація міді підтверджується збільшенням інтенсивності і високоенергетичним зсувом смуги поглинання, пов'язаної з молекулами CuO (при $T \leq 800$ °C), а також появою поглинання світла кристалічним CuO (рис. 5.15). Проте, час зменшення інтенсивності смуги поглинання, пов'язаної з CuO, при $T > 800$ °C може бути наслідком утворення купрату ітрію. Зменшення вмісту Cu і Y в нанокристалах і їх сегрегація на поверхні зерен були зафіксовані також методом EDX (рис. 5.14). Додатковим аргументом на користь виходу міді з нанокристалів є зсув РД піку тетрагональної фази в бік менших кутів (рис. 5.12).

Зростання температури відпалу стимулює збагачення поверхні зерен CuO або Cu незалежно від швидкості охолодження. Однак, чим вище швидкість охолодження, тим більше кількість Cu (CuO) на поверхні зерен [54]. Це явище обумовлюється балансом між процесами вбудовування міді та її виходу на поверхню. Зростання температури відпалу зміщує баланс між цими процесами в бік виходу міді. В цьому випадку підвищення швидкості охолодження дозволяє заморозити стан, який відповідає більш високій T і відповідно більшій кількості міді на поверхні.

Перелокалізація міді може також пояснити немонотонну залежність інтенсивності ЕПР спектра II від співвідношення моноклінної та тетрагональної (кубічної) фаз. Дійсно, підвищення інтенсивності сигналу при збільшенні цього співвідношення може бути викликано зростанням числа нанокристалів з моноклінною структурою, в той час як зменшення цього сигналу можна приписати виходу міді з об'єму нанокристалів моноклінної фази на поверхню. Процес перелокалізації міді представлено схематично на рис. 5.20.

Таким чином, метод сумісного осадження дозволяє одержати нанокомпозити з міддю як на поверхні, так і всередині нанокристалів. Зміна температури відпалу і швидкості охолодження може змінювати розподіл міді між поверхнею і об'ємом нанокристалів, а також призводити до трансформації пов'язаних з міддю поверхневих речовин від комплексів, що містять ОН-групи або молекули води, до молекул CuO або кристалічного CuO та кластерів міді.

Перелокалізація міді при збільшенні температури відпалу призводить

також до трансформації кристалічних фаз. Дійсно, поява кубічної фази при $T = 1000 - 1100$ °C може бути обумовлена процесами спікання порошку внаслідок появи CuO на поверхні зерен. Це спричиняє появу напруг розтягу в нанокристалах з тетрагональною структурою, які є причиною формування кубічної фази. Крім того, вихід міді з нанокристалів, який супроводжується виходом ітрію, є також причиною t - m трансформації [9].

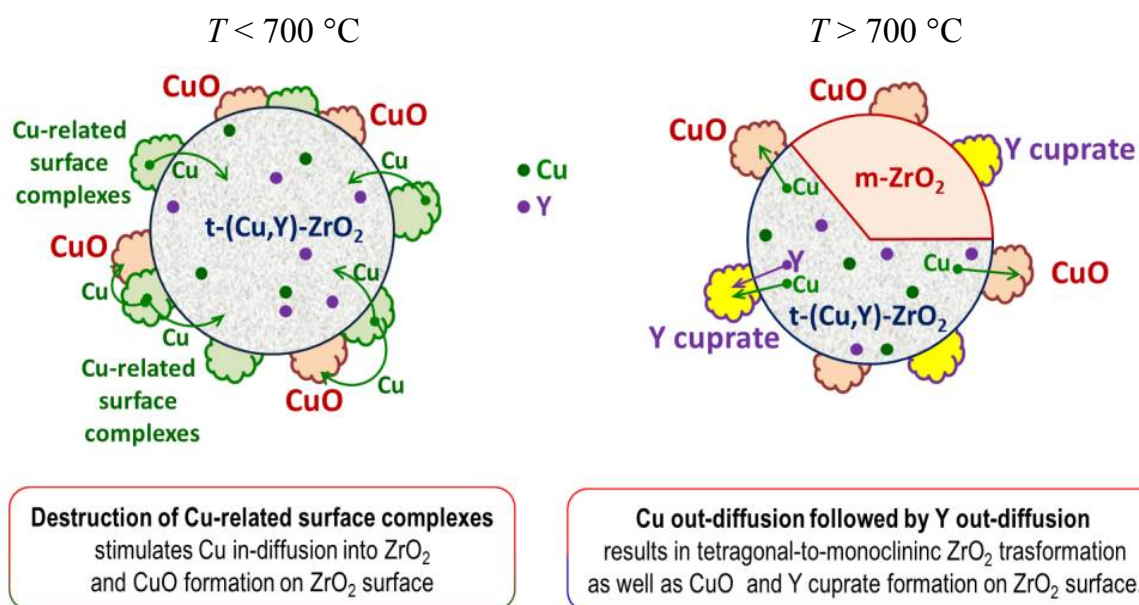


Рис. 5.20. Схематичне зображення процесів, що відбуваються в Cu-YSZ за різних температур

Внаслідок відсутності значної кількості катіонних вакансій і відносно низькій температурі $t(c)$ - m трансформації фаз найбільш ймовірним механізмом виходу міді є її дифузія по міжвузлях. У цьому випадку атоми міді зміщуються у міжвузля і потім рухаються до поверхні. Відомо, що таке явище спостерігалось у ряді напівпровідників (зокрема, сполук II-VI) за досить низьких температур [9]. Поява катіонних вакансій внаслідок виходу міді може стимулювати вихід ітрію за утвореними катіонними вакансіями, що також може відбуватися за низьких температур. Оцінена з даних РД енергія активації зміщення міді у міжвузлове положення і наступної дифузії становить близько 1,9 еВ [9].

Можливість керувати речовинами, що містять мідь, на поверхні (їх кількістю та природою) за допомогою зміни температури відпалу та швидкості охолодження може бути корисною для створення каталізаторів.

Приклад впливу температури відпалу на каталітичну активність порошків наведений на рис. 5.21. Реакція PROX-CO була використана як каталітичний тест для зразків Cu-1, відпалених при 600 і 800 °C. Можна бачити, що каталітична активність цього композиту до окислення CO та його конверсії зростає із збільшенням T і досягає 80 % при 800 °C. Така поведінка корелює зі зростанням інтенсивності смуги поглинання дисперсного CuO, який відповідає за каталітичну активність композиту [43, 45].

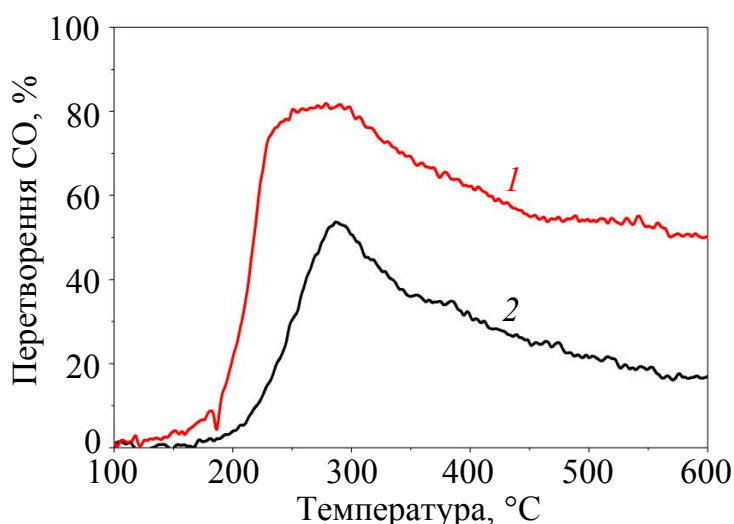


Рис. 5.21. Залежність температури реакції перетворення СО для зразка Cu-1, відпаленого при 800 °С (1) та 600 °С (2)

5.4.3. Люмінесценція

5.4.3.1. Фотолюмінесценція та спектри її збудження

Спектри ФЛ зразків, одержаних з нітратної сировини і легуваних тільки ітрієм, дещо відрізняються від описаних у розділі 5.3.2. При збудженні світлом з $\lambda_{зб} = 370$ нм вони демонструють три смуги випромінювання з максимумами при $\lambda_{max} \sim 470$ нм (синя смуга), 550 нм (зелена смуга) і 630 нм (жовто-гаряча смуга) (рис. 5.22, крива 1), а також довгохвильовий хвіст до 850 нм. При зменшенні довжини хвилі збуджуючого світла зростає інтенсивність смуг 550 та 630 нм (рис. 5.22).

Спектри збудження ФЛ (ЗФЛ) при реєстрації на 470, 550, 630 та 700 нм, а також спектри дифузного відбивання наведені на рис. 5.23. Як видно, всі смуги випромінювання, крім збудження, що відповідає краю власного поглинання, мають домішкову смугу в області 270 – 300 нм, виражену слабше для синьої смуги (рис. 5.23, криві 1 – 3). Крім того, в спектрі збудження синьої смуги ФЛ (рис. 5.23, крива 1) спостерігається присутність ще одного домішкового максимуму в області 370 – 400 нм, що узгоджується з кривою 1 на рис. 5.22. Як видно з рис. 5.23 (криві 1 – 3), домішкова смуга в спектрах ЗФЛ в області 270 – 300 нм подібна до домішкової смуги в спектрах поглинання порошоків (рис. 5.23, крива 5), яка обумовлена кисневими вакансіями [52]. Що стосується випромінювання в червоній області спектра, то у відповідному спектрі ЗФЛ спостерігається лише зростання інтенсивності при зменшенні довжини хвилі збудження в області краю власного поглинання (рис. 5.23, крива 4).

Спектри фотолюмінесценції порошоків, легуваних ітрієм та міддю, при збудженні $\lambda_{зб} = 290$ нм наведені на рис. 5.24, а. У зразках, відпалених при 500 – 800 °С, вони містять дві широкі смуги з максимумами ~ 540 нм і ~ 630 нм, плече в області 470 – 500 нм, а також довгохвильовий хвіст, аналогічний

тому, що спостерігається в зразках, які не були леговані міддю. Загалом, ці спектри подібні до спектрів зразків, легованих лише ітрієм (рис. 5.22).

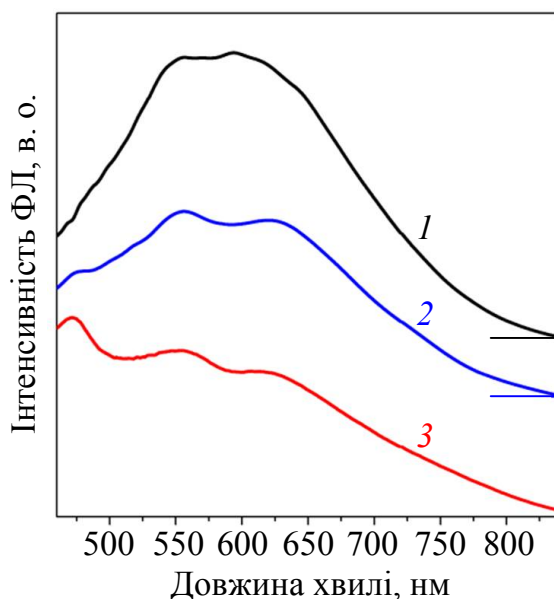


Рис. 5.22. Спектри ФЛ зразків, легованих ітрієм та виміряних при збудженні світлом $\lambda_{зб} = 290$ (1), 330 (2) та 370 (3) нм. Для чіткості спектри зсунуті у вертикальному напрямку

Підвищення температури відпалу до 1000 °С призводить до зміни форми спектра люмінесценції, а саме: до розширення зеленої смуги і формування плато на місці максимуму (рис. 5.24). Ця трансформація обумовлена, очевидно, появою додаткової, більш короткохвильової, компоненти випромінювання. Для виявлення її спектрального положення ми скористалися відношенням спектрів ФЛ для зразків, відпалених за різних температур.

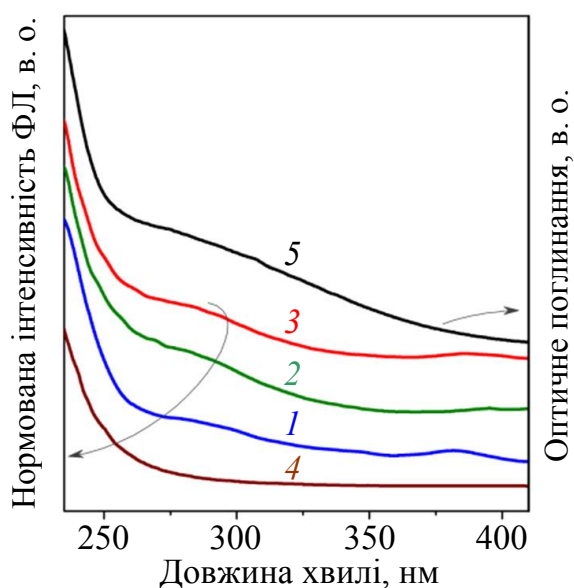


Рис. 5.23. Спектри збудження ФЛ (1 – 4) та дифузного відбивання (5) зразків, легованих ітрієм. Довжина хвилі реєстрації – 480 нм (1), 540 нм (2), 630 нм (3) та 700 нм (4)

Як видно з рис. 5.24, *в*, відпал при 900 °С не змінює спектр люмінесценції (відношення спектрів зразків, відпалених при 900 і 800 °С, майже пряма лінія). При цьому відношення спектрів зразків, відпалених при 1000 і 900 °С, демонструє переважне збільшення двох смуг ФЛ відповідно при ~ 510 нм і ~ 580 нм (рис. 5.24, *в*), перша з них – це і є та додаткова зелена смуга, яка змінює форму зеленої смуги в зразках, відпалених при 1000 °С. Крім того, у спектрі зразка, відпаленого при 1000 °С, з'являється ще одна додаткова смуга ~ 580 нм. Порівняння із спектрами зразків, відпалених при 800 °С, теж демонструють підсилення короткохвильової компоненти зеленої смуги та плеча в області 550 – 600 нм.

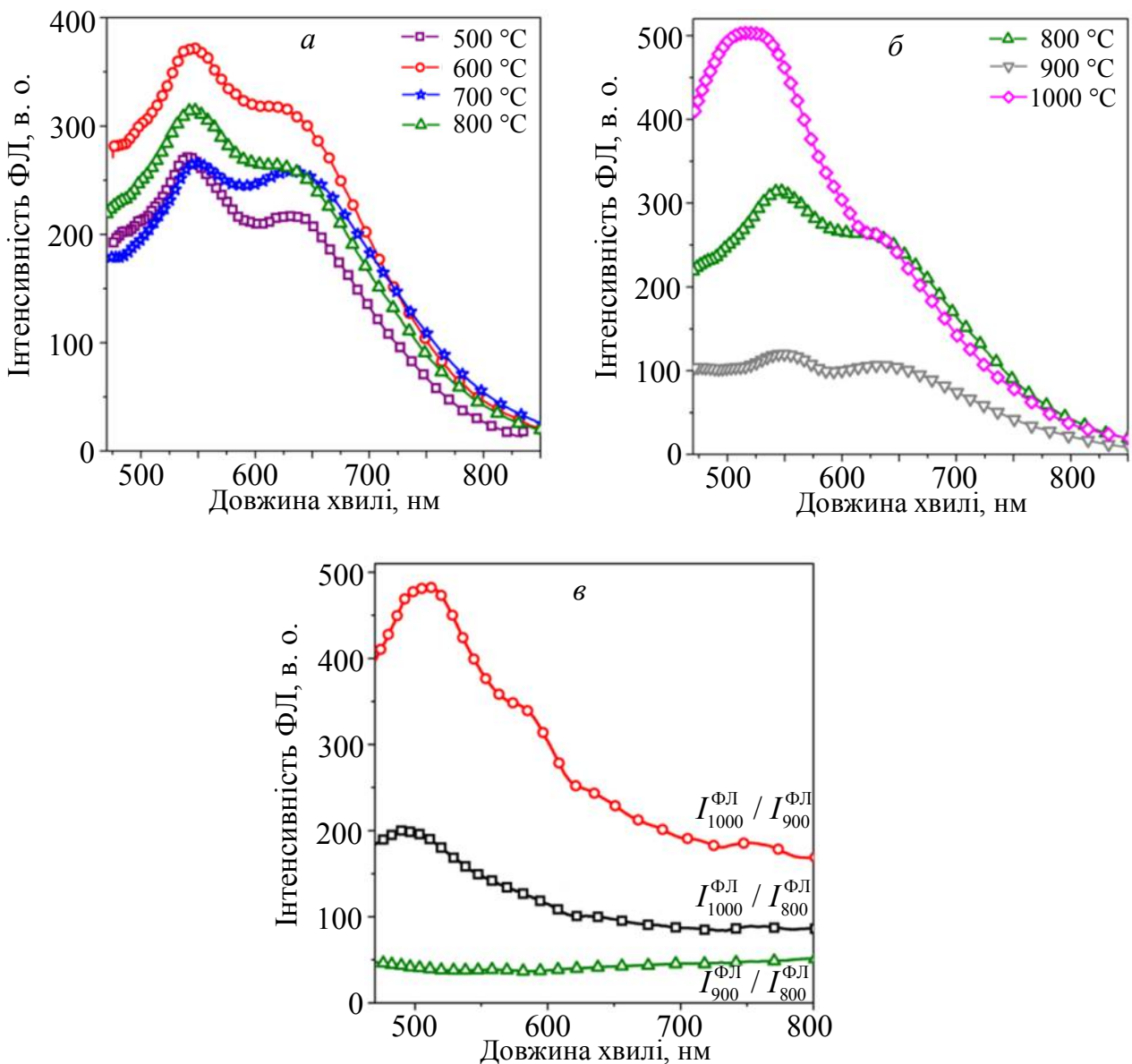


Рис. 5.24. Спектри ФЛ порошоків, легованих ітрієм та міддю, відпалених при 500 – 800 °С (*а*) та 800 – 1000 °С (*б*) при збудженні світлом з $\lambda_{36} = 290$ нм. Спектр ФЛ для 800 °С на (*а*) та (*б*) відповідає одному і тому ж зразку. На рисунку (*в*) наведено відношення спектрів, одержаних для відпалених зразків при 1000 та 900 °С (1), 1000 та 800 °С (2), 900 та 800 °С (3)

При зміні довжини хвилі збуджуючого світла змінюється внесок в спектр ФЛ різних смуг випромінювання, що демонструє рис. 5.25, а, на якому наведені спектри ФЛ для зразка, відпаленого при 1000 °С. Зокрема, при зменшенні довжини хвилі збуджуючого світла збільшується інтенсивність довгохвильового хвоста спектрів випромінювання і при $\lambda_{зб} = 230$ нм у спектрі спостерігається поява смуги в червоній області спектра з максимумом в області 680 – 700 нм (червона смуга).

Спектри збудження для різних довжин хвиль випромінювання ($\lambda_{ФЛ}$), а також спектр поглинання для легованих міддю зразків наведені на рис. 5.25, б. Як видно, для всіх довжин хвиль реєстрації в області 450 – 570 нм в них, крім збудження в області краю власного поглинання, присутній домішковий максимум при $\sim 270 - 290$ нм, який знаходиться в області поглинання кисневих вакансій. Проте його інтенсивність максимальна для $\lambda_{ФЛ} = 510$ нм, тобто для додаткової зеленої смуги. При цьому для випромінювання в червоній області спектра домішковий максимум відсутній і переважає збудження світлом з області власного поглинання ZrO_2 .

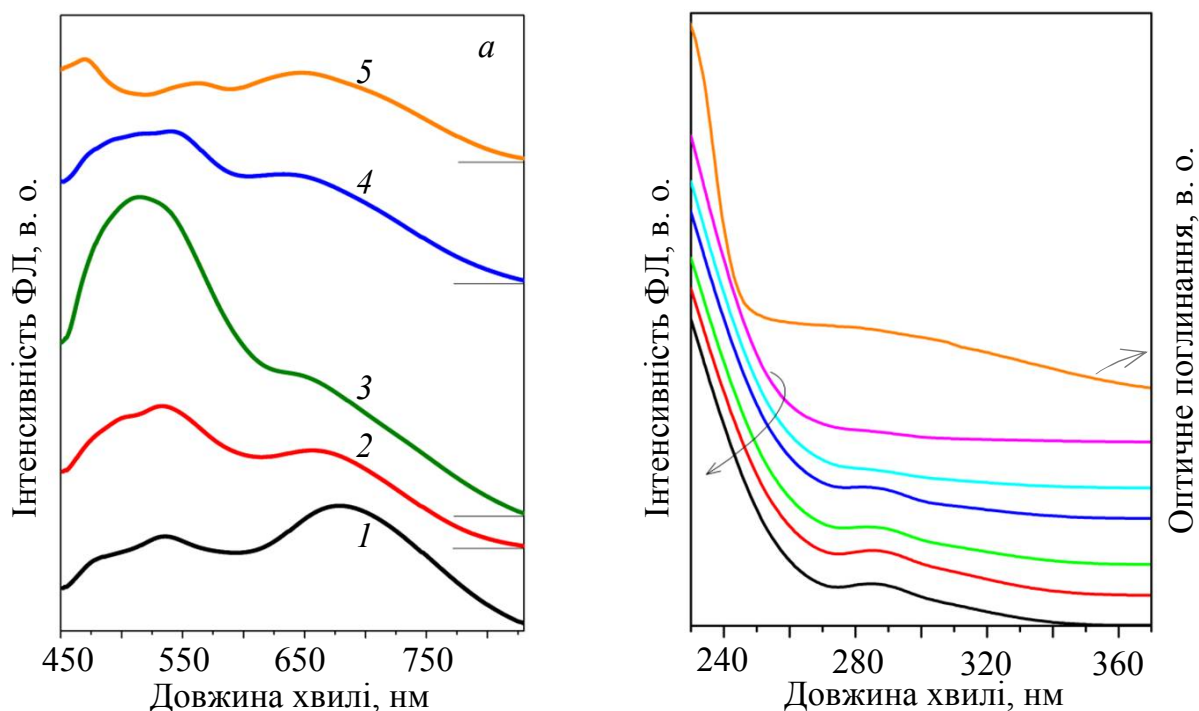


Рис. 5.25. а) Спектри ФЛ зразка, легованого ітрієм та міддю та відпаленого при 1000 °С, при збудженні світлом з $\lambda_{зб} = 230$ (1), 270 (2), 290 (3), 330 (4) та 370 (5) нм. Спектри зсунуті у вертикальному напрямку для чіткості; б) спектри ЗФЛ того ж самого зразка при реєстрації на $\lambda_{ФЛ} = 480$ (1), 510 (2), 530 (3), 570 (4), 630 (5) та 700 (6) нм, крива 7 відповідає спектру відбивання. Всі спектри ЗФЛ нормовані та зсунуті у вертикальному напрямку

5.4.3.2. Катодолюмінесценція

Нагадаємо, що при збудженні електронним пучком спектри люмінесценції зразків, легованих ітрієм, при 300 К демонструють дві широкі смуги з максимумами при ~ 430 і ~ 700 нм (див. рис. 5.7). Синя смуга має

довгохвильовий хвіст, що свідчить про наявність ряду інших смуг у синьо-зеленій області, які часто спостерігаються у спектрах фото-, рентгено- та катодолюмінесценції [21, 23, 24, 36].

Для зразків, легованих міддю, спектри катодолюмінесценції, як і спектри ФЛ, залежать від температури відпалу. Спектри КЛ зразків, відпалених при 500 – 900 °С, подібні до спектрів КЛ зразків, легованих лише ітрієм (рис. 5.7). В той же час в зразку, відпаленому при 1000 °С, значно зростає внесок зелених смуг, причому переважно смуги з максимумом при ~ 510 нм (рис. 5.26). Залежності інтенсивності всіх смуг випромінювання від величини струму електронного пучка є сублінійними.

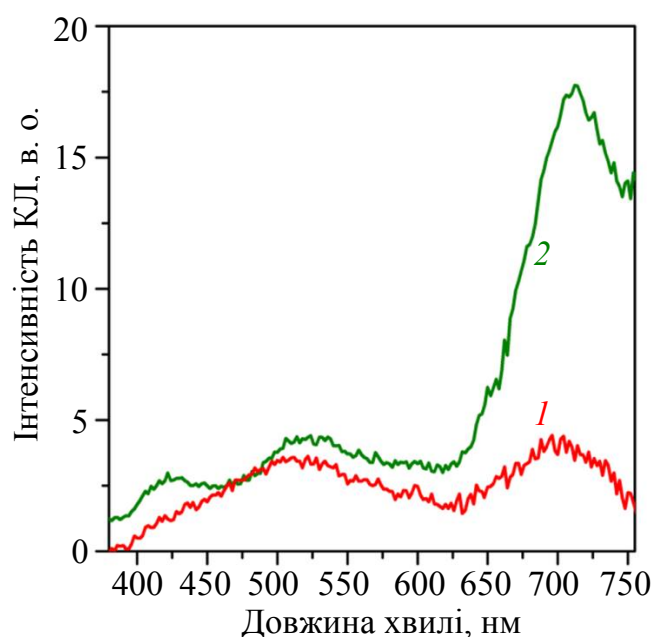


Рис. 5.26. Спектри КЛ зразків, легованих ітрієм і міддю, при 300 (1) та 77 К (2). Збудження люмінесценції здійснювалося при напрузі прискорення електронів $E = 75$ кВ та струмі $I = 120$ мкА

При 80 К інтенсивність всіх смуг збільшується, причому переважно червоної, а широка смуга в синьо-зеленій області, яка спостерігалась за кімнатної температури, розділяється на дві – синю (з максимумом при 430 нм) та зелену (з максимумом при 520 нм). Зсув положення максимуму останньої від 510 до 520 нм пов'язаний, очевидно, із зростанням внеску плеча при 550 – 600 нм (рис. 5.26).

5.4.3.3. Механізм люмінесценції

Як вже згадувалося вище, випромінювальні переходи у діапазоні 380 – 600 нм у нелегованому і легованому ітрієм ZrO_2 вважаються внутрішньо-центровими і приписуються власним дефектам. Присутність домішкового максимуму в області поглинання світла кисневими вакансіями, що свідчить на користь зв'язку відповідних центрів випромінювання з вакансіями або з

комплексами домішка-вакансія. При цьому їх збудження може відбуватися як за рахунок захоплення вільних носіїв (фотозбудження поблизу області власного поглинання, а також збудження електронним пучком), так і внаслідок поглинання світла вакансіями. Випромінювання може бути наслідком внутрішньоцентрових переходів у вакансіях, або рекомбінації носіїв в домішках при передачі енергії до них від кисневих вакансій (у випадку комплексу домішка-вакансія). Очевидно, що такий комплекс може утворюватися, якщо домішка має валентність, меншу за валентність цирконію (тобто є акцептором). В цьому випадку при легуванні відбувається формування кисневих вакансій, які є донорами, необхідними для компенсації заряду домішки.

Зазначимо, що в спектрах ФЛ зразків, легованих лише ітрієм, при збудженні короткохвильовим світлом у червоній області спектра спостерігався лише довгохвильовий хвіст. Проте червона смуга яскраво проявлялася в спектрах КЛ. У зразках, легованих міддю, вона спостерігалась в спектрах ФЛ при збудженні світлом поблизу власного поглинання. Як показав аналіз спектрів КЛ зразків, легованих ітрієм, відповідний центр випромінювання має принаймні два енергетичні рівні в забороненій зоні і випромінювальний перехід є внутрішньо-центровим. При цьому, як видно з рис. 5.23, у спектрах збудження цієї смуги відсутній домішковий максимум, пов'язаний з вакансіями. Тому можна зробити висновок, що ця смуга є наслідком внутрішньо-центрового переходу в самих домішках, природа яких ще потребує з'ясування і які не призводять до утворення кисневих вакансій (наприклад, домішка IV групи).

Як було показано вище, спектри ФЛ зразків, легованих міддю, залежать від температури відпалу. В зразках, відпалених за температур нижче 900 °С, спектр ФЛ подібний до спектрів зразків, легованих лише ітрієм, що свідчить про ідентичність центрів випромінювання. При більш високих температурах відпалу спостерігається поява двох нових смуг випромінювання, які можуть бути пов'язані з міддю. Та ж сама ситуація спостерігається і для спектрів КЛ, коли при легуванні міддю зростає інтенсивність смуги з максимумом при 510 нм та плеча при 580 нм (рис. 5.26).

Для з'ясування їх природи скористаємося даними щодо кристалічної структури досліджених порошоків, наведеними вище, а також у роботі [55]. Зразки, відпалені при $T < 900$ °С, мають переважно тетрагональну структуру, в той час, як при більш високих температурах спостерігається поява моноклінної фази, внесок якої зростає з ростом температури відпалу. Отже, можна припустити, що поява додаткових смуг в спектрах ФЛ і КЛ легованих міддю зразків зумовлена центрами випромінювання, пов'язаних з іонами міді в нанокристалах моноклінної фази.

Як уже відзначалося, в спектрах ЕПР легованих міддю зразків, відпалених за температур вище 800 °С, спостерігається ряд вузьких ліній у широкій області магнітних полів, які були приписані вузловим центрам міді Cu^{2+} (Cu_{Zr}) у нанокристалах моноклінної фази. Це дозволяє зв'язати

випромінювання при 510 і 550 – 600 нм саме з присутністю цих центрів, що підтверджується наступним експериментом.

Зразок, в якому спостерігалась інтенсивна смуга з максимумом при 510 нм, був додатково відпалений при 1100 °С протягом 20 хвилин і швидко охолоджений до кімнатної температури. До додаткового відпалу в спектрах ЕПР мав місце сигнал від центрів Cu_{Zr} (рис. 5.27, а, крива 1). Після відпалу інтенсивність цього сигналу зменшувалася і з'являвся інший широкий сигнал, пов'язаний з комплексами міді з групами ОН і молекулами води на поверхні нанокристалів (рис. 5.27, а, крива 2). Таку трансформацію спектрів ЕПР можна пояснити дифузією атомів міді з об'єму нанокристалів на їх поверхню. Одночасно з трансформацією спектрів ЕПР у спектрах ФЛ спостерігалось зменшення інтенсивності смуг 510 і 580 нм, що видно з відношення спектрів до та після додаткового відпалу (рис. 5.27, б, крива 3). Зазначимо, що крім цих двох смуг спостерігалось також зменшення інтенсивності смуги при 630 нм (рис. 5.27, б, крива 3), яку часто пов'язують із вакансіями кисню. Це можна зрозуміти, виходячи з того, що зменшення концентрації центрів Cu_{Zr} може призводити до зменшення концентрації вакансій, які їх компенсували.

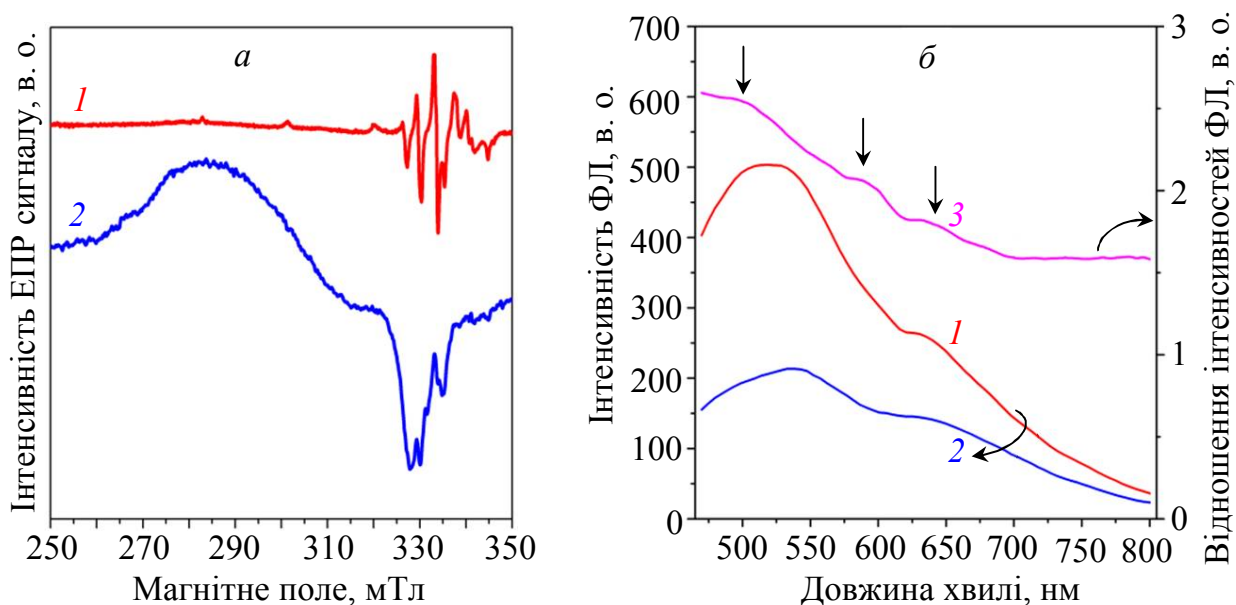


Рис. 5.27. Спектри ЕПР (а) та ФЛ (б) зразків, легованих ітрієм та міддю, до (1) та після відпалу при 1100 °С з наступним швидким охолодженням (2). Крива 3 на рис. б є відношенням спектрів 1 та 2

І, нарешті, присутність двох смуг випромінювання при 510 та 580 нм можна приписати внутрішньоцентровим переходам в іонах міді Cu^{2+} . Зазначимо, що поява смуги в зеленій області спектра була наявна також в інших оксидах, легованих міддю, наприклад, в $\text{ZnO}:\text{Cu}$ [56].

Наявність двох смуг, пов'язаних з міддю, можлива при наявності принаймні трьох рівнів міді в забороненій зоні оксиду. Зазначимо, що кількість смуг і їх спектральне положення є подібними до випромінювання в

лазерах на парах міді. Якщо взяти до уваги, що випромінювання легованих міддю порошках пов'язано імовірно з іонами $\text{Cu}_{\text{Zn}}^{2+}$, то реалізація переходів, аналогічних випромінювальним переходам у лазерах, може відбуватися за наступною схемою. В рівноважних умовах на d -оболонці іона відсутній один електрон, що еквівалентно збудженому стану атома міді в лазерах, але на відміну від атома міді в лазерах на наступній оболонці електрони відсутні. Проте при збудженні світлом (зокрема з області власного поглинання) на цю оболонку може бути захоплений нерівноважний електрон, а наступний перехід його на рівень d -оболонки призведе до випромінювання. Вихідний стан відновлюється після захоплення нерівноважної дірки, що означає завершення процесу рекомбінації.

Зазначимо, що домішковий максимум в спектрах збудження смуг, пов'язаних з іонами міді, не може бути приписаний поглинанню в іонах міді, оскільки він спостерігається і в спектрах ЗФЛ інших смуг, що поряд з його спектральним положенням свідчить на користь його зв'язку з кисневими вакансіями. Наявність у спектрах збудження смуг ФЛ при 510 і 580 нм найбільш вираженої домішкової смуги в області поглинання кисневими вакансіями (рис. 5.23) може бути пов'язана з розташуванням цих вакансій поблизу іонів міді. Це природно, оскільки ця домішка стимулює їх утворення. Близьке розташування кисневих вакансій до іонів міді полегшує передачу збудження від вакансії до центрів випромінювання.

5.5. Висновки

Результати, наведені у цьому розділі, показують, що в нанопорошках ZrO_2 , легованих ітрієм, збільшення вмісту домішки стимулює перетворення кристалічної фази з моноклінної в тетрагональну, і далі в кубічну, що супроводжується зменшенням розмірів нанокристалів. Виявлено, що червона смуга люмінесценції збуджується тільки при зоно-зонному збудженні (оптичному або електронному) і може бути використана для реєстрації високоенергетичного випромінювання. Зроблено висновок про природу деяких центрів рекомбінації як поверхневих, так і об'ємних.

Наведені вище результати показують також, що додавання декількох домішок дозволяє істотну модифікацію властивостей композитів на основі ZrO_2 у порівнянні з нелегованим ZrO_2 або легованим одним типом домішок. Зокрема, це дозволяє керувати структурними, поверхневими, оптичними та люмінесцентними властивостями, а також впливати на іонну провідність. Вибір типу домішок, варіація їх концентрації та температури відпалу надають можливість змінювати вміст вакансій кисню, що може бути використано для підвищення іонної провідності матеріалів. Сумісне легування дозволяє також варіювати вміст та тип поверхневих речовин, що може бути використано для контролю каталітичної активності та антибактеріальних властивостей, інтенсивності люмінесценції тощо. Всі ці властивості можуть бути застосовані у твердих оксидних паливних елементах, датчиках кисню, каталізаторах, світлодіодних пристроях тощо.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

Розділ 1

1. Кузьмина И.П., Никитенко В.А. Окись цинка. Получение и оптические свойства. – М: Наука, 1984. – 166 с.
2. Production and annealing of electron irradiation damage in ZnO / D.C. Look, D.C. Reynolds, J.W. Hemsky et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 1999. – V. 75, N 6. – P. 811–813.
3. The future of ZnO light emitters / D.C. Look, B. Claflin, Ya.L. Alivov and S.J. Park // *Phys. Stat. Sol. (a)*. – 2004. – V. 201, N 19. – P. 2203–2212.
4. Zhung S.B., Wei S.-H., Zunder A. Intrinsic *n*-type versus *p*-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO // *Phys. Rev. B*. – 2001. – V. 63, N 7. – P. 075205-01–075205-07.
5. Look D.C., Hemsky J.W., Szelove J.R. Residual native shallow donor in ZnO // *Phys. Rev. Lett.* – 1999. – V. 82, N 12. – P. 2552–2555.
6. First-principles study of native point defects in ZnO / A.F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan et al. // *Phys. Rev. B*. – 2000. – V. 61, N 22. – P. 15019–15027.
7. Energetics of native defects in ZnO / F. Oba, Sh.R. Nishitani, S. Isotani et al. // *J. Appl. Phys.* – 2001. – V. 90, N 2. – P. 824–828.
8. Sun Y., Wang H. The electronic properties of native interstitials in ZnO // *Physica B*. – 2003. – V. 325. – P. 157–163.
9. Electrical and optical properties of defects and impurities in ZnO / D.C. Look, C. Coskun, B. Claflin et al. // *Physica B*. – 2003. – V. 340–342. – P. 32–38.
10. Van de Walle Ch.G. Defect analysis and engineering in ZnO // *Physica B*. – 2001. – V. 308–310. – P. 899–903.
11. Van de Walle Ch.G. Hydrogen as a cause of doping in zinc oxide // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – V. 85, N 5. – P. 1012–1015.
12. Experimental confirmation of the predicted shallow donor hydrogen state in zinc oxide / S.F.J. Cox, E.A. Davis, S.P. Cottrell et al. // *Phys. Rev. Lett.* – 2001. – V. 86, N 12. – P. 2601–2604.
13. Hydrogen: a relevant shallow donor in zinc oxide / D.M. Hoffmann, A. Hofstaetter, F. Leiter et al. // *Phys. Rev. Lett.* – 2002. – V. 88, N 4. – P. 045504-1–045504-4.
14. Shimomura K., Nishiyama K., Kadono R. Electronic structure of the muonium center as a shallow donor in ZnO // *Phys. Rev. Lett.* – 2002. – V. 89, N 25. – P. 255505-1–255505-4.
15. Hydrogen incorporation and diffusivity in plasma-exposed bulk ZnO / K. Ip, M.E. Overberg, Y.W. Heo et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – V. 82, N 3. – P. 385–387.
16. Van de Walle Ch.J. Hydrogen as a shallow center in semiconductors and oxides // *Phys. Stat. Sol. (b)*. – 2003. – V. 235, N 1. – P. 89–95.
17. Thomas D.J., Lander J.J. Surface conductivity produced on zinc oxide by zinc and hydrogen // *J. Phys. Chem. Sol.* – 1957. – V. 2, N 4. – P. 318–326.

18. Креггер Ф. Химия несовершенных кристаллов. – М: Мир, 1969. – 654 с.
19. Appelton B.R., Feldman L.C. Investigation of Zn_i concentrations in additivity colored ZnO // *J. Phys. Chem. Sol.* – 1972. – V. 33, N 2. – P. 507–512.
20. Hydrogen in semiconductors / Eds. J.I. Pankove, N.M. Johnson // *Semiconductors and Semimetals.* – V. 34. – Boston: Academic Press, 1991.
21. Thomas D.G., Lander J.J. Hydrogen as a donor in zinc oxide // *J. Chem. Phys.* – 1956. – V. 25, N 6. – P. 1136–1142.
22. Hutson A.R. Hall effect studies of doped ZnO crystals // *Phys. Rev.* – 1957. – V. 108, N 2. – P. 222–230.
23. Lavrov E.V. Infrared absorption spectroscopy of hydrogen-related defects in ZnO // *Physica B.* – 2003. – V. 340–342. – P. 195–200.
24. Jokela S.J., McCluskey M.D., Lynn K.J. Infrared spectroscopy of hydrogen in zinc oxide // *Physica B.* – 2003. – V. 34–342. – P. 221–224.
25. The oxygen vacancy as the origin of a green emission in undoped ZnO/ F. Leiter, H.R. Alves, A. Hofstaetter et al. // *Phys. Stat. Sol.(b).* – 2001. – V. 226, N 1. – P. R4–R5.
26. Thomas D.J. Interstitial zinc in zinc oxide // *J. Phys. Chem. Sol.* – 1957. – V. 3, N 3/4. – P. 229–237.
27. Gupta T.K. Application of zinc oxide varistors // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1990. – V. 73, N 7. – P. 1811–1840.
28. Origin and consequences of a high stacking fault density in epitaxial ZnO layers / D. Gerthsen, D. Litvinov, Th. Gruber et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – V. 81, N 21. – P. 3972–3974.
29. Атомная диффузия в полупроводниках / Под ред. Д. Шоу. – М: Мир, 1975. – 684 с.
30. Electrodiffusion of shallow donors in CdS crystals / N.E. Korsunska, I.V. Markevich, T.V. Torchinska, M.K. Sheinkman // *J. Phys. C.* – 1980. – V. 13, N 4. – P. 1275–1278.
31. Investigation of lattice defects by means of their drift under electric field / L.V. Borkovska, L.Yu. Khomenkova, I.V. Markevich et al. // *Physica B.* – 2001. – V. 308–310. – P. 967–970.
32. L.V. Borkovska, N.O. Korsunska, I.V. Markevich, M.K. Sheinkman / Mobile point defects in wide-band gap II-VI semiconductors as a factor of their instability // In: *New Developments in Condensed Matter Physics*, Ed. J.V.Chang, Chap. 9 – P.2315–248.
33. Остаточные доноры в оксиде цинка: природа и влияние на свойства кристаллов /Л.В. Борковская, В.И. Кушниренко, И.В. Маркевич, Л.Ю. Хоменкова // *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника.* – 2005. – вып. 40 – С. 179–189
34. Mobile donors in undoped ZnO / I.V. Markevich, V.I. Kushnirenko, L.V. Borkovska, В.М. Bulakh // *Phys. Stat. Sol. (c).* – 2006. – V. 3, N 4. – P. 942–945.
35. The influence of defect drift in external electric field on green luminescence of ZnO single crystals / L.Yu. Khomenkova, V.I. Kushnirenko, I.V. Markevich et al. // *J. Lumin.* – 2003. – V. 102–103. – P. 733–736.

36. Look D.C. Residual native donor in ZnO / D.C. Look, J.W. Hemsky, J.R. Sizelov // *Phys. Rev. Lett.* – V. 82, N 12. – P. 2552–2555.
37. Kolb D.M. Optical properties of zinc oxide. Luminescence / D.M. Kolb, H.-J. Schulz, D.M. Kolb, H.-J. Schulz // *Curr. Top. Mater. Sci.* – 1981. – V. 7. – P. 241–277.
38. Hagemark K.I. Determination of excess zinc in ZnO / K.I. Hagemark, P.E. Toren // *J. Electrochem. Soc.* – 1975. – V. 122. – P. 922–924.
39. Способ выращивания фоточувствительных монокристаллов халькогенидов кадмия методом сублимации / Н.В. Климова, Н.Е. Корсунская, И.В. Маркевич, Г.С. Пекарь, А.Ф. Сингаевский // Решение о выдаче патента России по заявке №4842140/26, 1995.
40. Markevich I.V. Role of excitons in the excitation of deep-level emission in ZnO crystals / I.V. Markevich, V.I. Kushnirenko, B.M. Bulakh // *Phys. Stat. Sol. C.* – 2010. – V. 7. – P. 1605–1608.
41. Markevich I.V. Photoinduced changes of photoconductivity and exciton luminescence in ZnO crystals / I.V. Markevich, I.V. Kushnirenko, B.M. Bulakh // *Phys. Stat. Sol. (b).* – 2007. – V. 244. – P. 1549–1552.
42. Markevich I.V. Mechanism of formation of highly conductive layer on ZnO crystal surface / I.V. Markevich, V.I. Kushnirenko, L.V. Borkovska, B.M. Bulakh // *Solid State Commun.* – 2005. – V. 136, N 8. – P. 475–478.
43. Лашкарев В.Е., Любченко А.В., Шейнкман М.К. Неравновесные процессы в полупроводниках. – Киев: Наукова думка, 1981. – 264 с.
44. Bulakh B. The influence of crystal imperfections on the shape of exciton emission spectrum in ZnO single crystals / B. Bulakh, L. Khomenkova, V. Kushnirenko, I. Markevich // *EPJ Appl. Phys.* – 2004. – V. 27. – P. 305–307.
45. Бьюб Р. Фотопроводимость твердых тел. – М.: Изд. иностр. лит., 1962. – 558 с.
46. Göpel W. Oxygen interaction of stoichiometric and non-stoichiometric ZnO prismatic surfaces // *Surf. Sci.* – 1977. – V. 62, N 1. – P. 165–182.
47. The influence of crystal imperfections on the shape of exciton emission spectrum in ZnO single crystals / B.M. Bulakh, L.Yu. Khomenkova, V.I. Kushnirenko, I.V. Markevich // *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* – 2004. – V. 27. – P. 305–307.
48. Borkovska L.V. Influence of dislocation decoration with mobile donors on exciton luminescence in ZnO crystals / L.V. Borkovska, B.M. Bulakh, V.I. Kushnirenko, I.V. Markevich, A.V. Rusavsky // *Phys. Stat. Sol. (c).* – 2007. – V. 4, N 8. – P. 3086–3089.
49. The change in optical characteristics of ZnO crystals under ruby laser irradiation / A. Baidullaeva, B.M. Bulakh, V.I. Kushnirenko, I.V. Markevich // *S. Q. O.* – 2004. – V. 6, N 4. – P. 350–354.
50. Ostapenko S., Korsunskaya N.E., Sheinkman M.K. Ultrasound stimulated defect reactions in semiconductors // *Defect interaction and clustering in semiconductors* / Ed. S. Pizzini. – Zuerich-Ueticon: Scitec Publications Ltd, 2002. – P. 317–336.

51. Redistribution of mobile point defects in CdS crystals under ultrasound treatment / L.V. Borkovska, N.E. Korsunskaya, I.V. Markevich et al. // *Physica B*. – 2003. – V. 340–342. – P. 258–262.
52. Markevich I.V. Mechanism of light emission excited by Joule heating in ZnO crystals / I.V. Markevich, V.I. Kushnirenko, B.M. Bulakh // *J. Phys. Chem. Sol.* – 2011. – V. 72. – P. 980–982.
53. Janotti A. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor / A. Janotti, Ch.G. Van de Walle // *Rep. Prog. Phys.* – 2009. – V. 72. – P. 12650 (1–29).
54. Özgür Ü. A comprehensive review of ZnO materials and devices / Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç // *J. Appl. Phys.* – 2005. – V. 98. – P. 04130 (1–102).
55. Гросс Е.Ф. Аннигиляция экситонов и экситон-фононное взаимодействие / Е.Ф. Гросс, С.А. Пермогоров, Б.С. Разбирин // *УФН*. – 1971. – Т. 103. – С. 431–446.
56. Markevich I.V. Centers of photosensitivity in ZnO / I.V. Markevich, V.I. Kushnirenko, B.M. Bulakh // *Solid State Commun.* – 2007. – V. 144. – P. 236–239.
57. Гельмонт Б.Л. Оже-рекомбинация связанных экситонов, индуцированная акустическими фононами / Б.Л. Гельмонт, Н.Н. Зиновьев, Д.И. Ковалев, В.А. Харченко, И.Д. Ярошецкий, И.Н. Ясиевич // *ЖЭТФ*. – 1988. – Т. 94. – С. 322–335.
58. Николаев Ю.Н. Принципы преобразования электрической энергии в световую / Ю.Н. Николаев, М.В. Фок // *Труды ФИАН СССР*. – 1970. – Т. 50. – С. 106–145.
59. Соколов В.А. Кандоллюминесценция / В.А. Соколов // *УФН*. – 1952. – Т. 47. – С. 537–560.
60. Heiland G. Electronic processes in zinc oxide / G. Heiland, E. Mollwo, F. Stöckmann // *Solid State Phys.* – 1959. – V. 8. – P. 191–323.
61. Ivey H.F. Candoluminescence and radical-excited luminescence / H.F. Ivey // *J. Lumin.* – 1974. – V. 8. – P. 271–307.
62. Reynolds D.C., Look D.C., Jogai B. Fine structure of the green band in ZnO // *J. Appl. Phys.* – 2001. – V. 89, N 11. – P. 6189–6191.

Розділ 2

1. Markevich I.V. Photoluminescence of ZnO ceramics sintered with a flux / I.V. Markevich, V.I. Kushnirenko // *Solid State Commun.* – 2009. – V. 149. – P. 866–868.
2. Markevich I.V. Influence of boric acid as a flux on the properties of ZnO ceramics / I.V. Markevich, V.I. Kushnirenko // *Radiation Measurements*. – 2010. – V. 45. – P. 468–471.
3. Lokhande B.J. Studies on structural, optical and electrical properties of boron doped zinc oxide films prepared by spray pyrolysis technique / B.J. Lokhande, P.S. Patil, M.D. Uplane // *Physica B*. – 2001. – V. 302–303. – P. 59–63.
4. Markevich I.V. Acceptors related to group I elements in ZnO ceramics / I.V.

- Markevich, V.I. Kushnirenko, T.V.Zashivailo // *J. Lumin.* – 2012. – V. 132. – P. 1953–19056.
5. Meyer B.K. Group I elements in ZnO / B.K. Meyer, N. Volbers, A. Zeuner, S. Lautenschläger, J. Sann, A. Hoffmann, U. Haboeck // *MRS Proceedings.* – 2006. – V. 891. – 0891–EE10–24.
 6. Zwingel D. Paramagnetic and optical properties of Na-doped ZnO single crystals / D. Zwingel, F. Gärtner // *Solid State Commun.* – 1974. – V. 14. – P. 45–49.
 7. Xu L. Effect of K-doping on the structural and optical properties of ZnO / L. Xu, X. Li, J. Yuan // *Superlattices Microstruct.* – 2008. – V. 44. – P. 276–281.
 8. Markevich I.V. Investigation of Ag-related centers in ZnO ceramics / I.V. Markevich, V.I. Kushnirenko // *Abstract Book of 16th International Conference on Crystal Growth (ICCG-16).* – Beijing (China), 2010. – P. 120.
 9. Markevich I.V. About self-activated orange emission in ZnO / I.V. Markevich, T.R. Stara, V.O. Bondarenko // *Semiconductor Physics, quantum electronics and optoelectronics.* – 2015. – V. 18, N 2 – P. 134–137.
 10. Кузьмина И.П., Никитенко В.А. Окись цинка. Получение и оптические свойства. – М. Наука, 1984. – 166 с.
 11. Studenikin S.A., Golego N., Cocivera M. Fabrication of green and orange photoluminescent undoped ZnO films using spray pyrolysis // *J. Appl. Phys.* – 1998. – 84: 2287–2294.
 12. Lauer R.B. The IR photoluminescence emission band in ZnO // *J. Phys. Chem. Sol.* – 1973. – 34: 249–253.
 13. Ong H.C., Du G.T. The evolution of defect emissions in oxygen-deficient and –surplus ZnO thin films: the implication of different growth modes // *J. Cryst. Growth.* – 2004. – 265: 471–473.
 14. Kang H.S., Kim J.W., Lim S.H., et al. Investigation on the variation of green, yellow and orange emission properties of ZnO thinfilms // *Superlattices Microstruct.* – 2006. – 39: 193–201.
 15. Nikitenko V.A., Tarkpea K.É., Tereshchenko A.I., et al. Red luminescence in zinc oxide // *J. Appl. Spectroscopy.* – 1989. – 51: 986–989.
 16. Özgür Ü. A comprehensive review of ZnO materials and devices / Ü. Özgür, Ya.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç // *J. Appl. Phys.* – 2005. – V. 98. – P. 04130 (1–102).
 17. Gerbstein Y.M., Zelikin Y.M. About the origin of the centers of yellow-orange luminescence in zinc oxide (in Russian) // *Optika i Spektroskopiya.* – 1969. – 27: 515–518.
 18. T.R. Stara, I.V. Markevich. Influence of Mn doping on ZnO defect-related emission, *Semicond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron.* – 2017. – V. 20. – P. 137–141.
 19. M. Liu, A.H. Kitai, P. Mascher, Point defects and luminescent centers in zinc oxide with manganese // *J. Lumin.* – 1992. – V. 54. – P. 35–42.
 20. M. Godlevski, A. Wojcik-Glodowska, E. Gluziewicz, S. Yatsunencko, A. Zakrzewski, Y. Dumont, E. Chikoidze, M.R. Phillips. Optical properties of manganese doped wide band gap ZnS and ZnO // *Optic. Mater.* – 2009. – V. 31. P. 1751–1902.

21. E. Chikoidze, Y. Dumont, F. Jomard, O. Gorochoy. Electrical and optical properties of ZnO:Mn thin films grown by MOCVD. *Thin Solid Films.* – 2007. – V. 515. – P. 8519–8523.
22. Fang Z.B. Influence of post-annealing treatment on the structure properties of ZnO films / Z.B. Fang, Z.J. Yan, Y.S. Tan, X.Q. Liu, Y.Y. Wang // *Appl. Surf. Sci.* – 2005. – V. 241. – P. 303–308.
23. Lander J.J. Reactions of Lithium as a donor and an acceptor in ZnO // *J. Phys. Chem. Sol.* – 1960. – V. 15. – P. 324–334.
24. Thomas D.G. Interstitial zinc in zinc oxide // *J. Phys. Chem. Sol.* – 1957. – V. 3. – P. 229–237.
25. Khomenkova L. Effect of Li-doping on Photoluminescence of Screen-printed Zinc Oxide Films / L. Khomenkova, V. Kushnirenko, M. Osipenok, K. Avramenko, Y. Polishchuk, I. Markevich, V. Strelchuk, V. Kladko, L. Borkovska, T. Kryshchak // *MRS Proceedings.* – 2014. – V. 1178. – P. 115–170.
26. Lokhande B.J. Studies on structural, optical and electrical properties of boron doped zinc oxide films prepared by spray pyrolysis technique / B.J. Lokhande, P.S. Patil, M.D. Uplane // *Physica B.* – 2001. – V. 302–303. – P. 59–63.

Розділ 3

1. Свечников Г.С. Элементы интегральной оптики. – М: Радио и связь, 1987. – 104 с.
2. Поверхностные свойства твёрдых тел / Под ред. М. Грина. – М.: Мир, 1972. – 432 с.
3. Лазарев Л.А., Соболев В.В., Шаплыгин И.С. Физические и химические свойства простых оксидов металлов. – М.: Наука, 1983. – 239 с.
4. Технология тонких плёнок: Справочник / Под ред. Л. Майселла, Р. Гленга: Пер. с англ. под ред. М.И. Елинсона, Г.Г. Соломко. – М.: Сов. радио, 1977. – Т. 2. – 768 с.
5. Minami T., Nanto H., Takada S. The Stability of Zinc Oxide Transparent Electrodes Fabricated by R.F. Magnetron Sputtering // *Thin Solid Films.* – 1984. – V. 111. – P. 167–174.
6. Leary D.J., Barnes J.O., Jordun A.G. Calculation of Carrier Concentration in Polycrystalline Films as a Function of Surface Acceptor State Density Application for ZnO Gas Sensors // *J. Electrochem. Soc.* – 1982. – V. 129, N 6. – P. 1382–1386.
7. Heiland G., Mollwo E., Stockmann E. Electronic Processes in Zinc Oxide // *Solid State Phys.* – 1959. – V. 8. – P. 191–203.
8. Рот В.П. Кристаллография // Физика и химия соединений / Под ред. С.А. Медведева. – М.: Мир, 1970. – С. 97–134.
9. Minami T., Nanto H., Takada S. Light Emission from Hott Electrons in Zinc Oxide MS Diodes // *Phys. Stat. Solidi.* – 1982. – V. 73. – K293.
10. Sadofev S., Kalusniak S., Schefer P., and Henneberger F. Molecular beam epitaxy of *n*-Zn(Mg)O as a low-damping plasmonic material at telecom-

- munication wavelengths // *Applied Physics Letters*. – 2013. – **102**, 181905.
11. Naik G.V., Kim J., and Boltasseva A. Oxides and nitrides as alternative plasmonic materials in the optical range [Invited] // *Optical Material Express*. – 2011. – **1** (6), 1090.
 12. Allen W., Allen M.S., Look D.C., Wenner B.R., Itagaki N., Matsushima and K. and Surhadiadi I. Infrared Plasmonics via ZnO // *Journal of Nano Research*. – 2014. – **28**, 109.
 13. Bodea M.A., Sbarcea G., Naik G.V., Boltasseva A., Klar T.A. and Pedarnig J.D. Negative permittivity of ZnO thin films prepared from aluminum and gallium doped ceramics via PLD // *Appl. Phys.* – 2012. – A **110**, 929.
 14. Look D.C. and Leedy K. D. ZnO plasmonics for telecommunications *Applied Physics Letters*. – 2013. – 102, 182107.
 15. Лобачев А.Н., Кузьмина И.П., Шалдин Ю.В. Окись цинка. Выращивание и некоторые физические свойства // *Рост кристаллов из высокотемпературных водных растворов*. – М.: Наука, 1977. – С. 156–158.
 16. Кузьмина И.П., Никитенко В.А., Терещенко А.И. Влияние условий выращивания и легирования на некоторые физические свойства монокристаллов окиси цинка // *Гидротермальный синтез и выращивание монокристаллов*. – М.: Наука, 1982. – С. 40–68.
 17. Кузьмина И.П., Никитенко В.А. Окись цинка. Получение и оптические свойства. – М.: Наука, 1984. – 166 с.
 18. Мельничук А.В., Мельничук Л.Ю., Нимчин В.П., Пасечник Ю.А. Поверхностные поляритоны в гексагональном оксиде цинка: Препр. МО Украины. КГПИ им. М. Горького; № 8. – К.: 1992. – 40 с.
 19. Поверхностные акустические волны / Под ред. А. Олнера. – М.: Мир, 1981. – 390 с.
 20. Морозов А.И., Проклов В.В., Станковский Б.А. Пьезоэлектрические преобразователи для радиоэлектронных устройств. – М.: Радио и связь, 1981. – 84 с.
 21. Шермергор Т. Д., Стрельцова Н.Н. Плёночные пьезоэлектрики. – М.: Радиосвязь, 1986. – 136 с.
 22. Никитенко В.А. Оптические свойства монокристаллов окиси цинка, полученные различными методами газотранспортных реакций / Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук. – М.: МИСИС, 1975. – 21 с.
 23. Heiland G., Mollwo E., Stockmann E. Electronic Processes in Zinc Oxide // *Solid State Phys.* – 1959. – V. 8. – P. 191–203.
 24. Вергунас Ф.И., Коновалов Г.А. Люминесценция электронного полупроводника – окиси цинка // *ЖЭТФ*. – 1952. – Т. 23, вып. 6(12). – С. 712–719.
 25. Мясников И.А., Пшежецкий С.Я. Десорбция кислорода с ZnO под действием света и ее влияние на фотопроводимость // *Докл. АН СССР*. – 1954. – Т. 99. – С. 125–128.
 26. Пущейко Е.К., Теренин А.Н. Влияние кислорода, паров воды и органических соединений на фотоэлектрические процессы в окиси цинка // *Докл. АН СССР*. – 1955. – Т. 101. – С. 645–648.

27. Bates J.B., Brooker M.N. Determination of Longitudinal Optical Wave by the Method LSR spectroscopy // *Phys. Chem. Sol.* – 1971. – V. 32. – P. 2403–2407.
28. Довбешко Г.И., Огурцов С.В., Пучковская Г.А., Шпак М.Т. Исследование фотодеструкции пленок окиси цинка методом спектроскопии поверхностных поляритонов и рентгеноструктурного анализа // *УФЖ.* – 1983. – Т. 28, № 4. – С. 591–595.
29. Dovbesko G.I., Ogurtsov S.V., Pushkovskaya G.A., Chepilko N.M., Shpak M.T. The use of surface polariton spectroscopy of thin crustalline layers with different ordering degree // *J. Mol. Struct.* – 1984. – V. 114. – P. 305–308.
30. Гранкин И.М., Довбешко Г.И., Огурцов С.В. Спектроскопические исследования пленок окиси цинка // *Спектроскопия молекул и кристаллов.* – К.: Наук. думка, 1983. – С. 223–226.
31. Довбешко Г.И., Пучковская Г.А., Кальная Г.И. Огурцов С.В., Шпак М.Т. Исследование систем плёнка окиси цинка – подложка методами рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии // *Поверхность. Физика, химия, механика.* – 1984. – № 5. – С. 76–80.
32. Venger E.F., Melnichuk A.V., Melnichuk L.Ju., and Pasechnik Ju.A. Anisotropy of the ZnO single crystal reflectivity in the region of residual rays // *Physica Status Solidi (b).* – 1995. – 188 (2), 823.
33. Рубин и сапфир // Под ред. М.В. Классен-Неклюдовой и Х.С. Богдасарова. – М.: Наука, 1974. – 236 с.
34. Папков В.С., Малини Ю.А., Украинский Ю.М. и др. Влияние обработки поверхности сапфировых подложек на качество эпитаксиальных слоёв кремния // *Электронная техника.* – 1969. – Сер. 14. – Материалы, № 8. – С. 45–50.
35. Barker A.S., Jr. Infrared Lattice Vibrations and Dielectric Dispersion in Corundum // *Phys. Rev.* – 1963. – V. 132, N 4. – P. 1474–1481.
36. Porto S.P.S. and Krishnan R.S. Raman Effect in Corundum // *J. Chem. Phys.* – 1967. – V. 47, N 3. – P. 1009–1012.
37. Venger E.F., Melnichuk A.V., Pasechnik Ju.A., Sukhenko E.I. IR Spectroscopy Studies of the Zinc Oxide on Sapphire Structure // *УФЖ.* – 1997. – Т. 42, № 11 – 12. – С. 1357–1360.
38. Venger E.F., Melnichuk A.V., Pasechnik Ju.A., Sukhenko E.I. Surface Polaritons in Thin ZnO Films on Sapphire // *Book of Abstracts «International Workshop on Advanced Technologies of Multicomponent Solid Films and Their Application in Photonics».* – Uzhgorod (Ukraine), 1995. – P. 54.
39. Melnichuk A.V. IR Reflection Spectroscopy Studies of Zinc Oxide Films on Sapphire Substrates // *Proc. VI International Conf. «Physics and technology of Thin Films».* – Iv.-Frankovck (Ukraine), 1997. – P. 89–90.
40. Venger E.F., Melnichuk A.V., Pasechnik Ju.A., Sukhenko E.I. IR reflection spectra of the ZnO/Al₂O₃ structure // *Proc. International Conference on «Optical Diagnostics of Materials and Devices for Opto-, Micro-, and Quantum Electronics» (OPTDIM'97).* – Kiev (Ukraine), 1997. – V. 3359, N 2. – P. 79–83.

41. Венгер Є.Ф., Мельничук О.В., Пасічник Ю.А. Спектроскопія залишкових променів. – К.: Наук. думка, 2001. – 191 с.
42. Мельничук А.В., Мельничук Л.Ю., Пасечник Ю.А. Анизотропия электрофизических свойств монокристаллов окиси цинка // ФТТ. – 1994. – Т. 36, № 9. – С. 2624–2633.
43. Venger E.F., Melnichuk A.V., Melnichuk L.Ju., Pasechnik Ju.A. Anisotropy of the ZnO Single Crystal reflectivity in the Region of Residual Rays // Phys. Stat. Solidi (b). – 1995. – V. 188, N 2. – P. 823–831.
44. Melnichuk A.V. Optical and Electrophysical Properties of Thin Doped ZnO/SiC 6H Films from the IR Reflection Spectra // УФЖ. – 1998. – Т. 43, N 10. – P. 1310–1315.
45. Мельничук О.В. Дослідження тонких плівок ZnO на поверхні SiC 6H методом ІЧ спектроскопії // Оптоелектроника и полупроводниковая техника. – 1998. – Вып. 33. – С.146–153.
46. Кузьмина И.П., Никитенко В.А., Окись цинка. Получение и оптические свойства. – М.: Наука, 1984. – 166 с.
47. Dovbeshko G.I., Melnichuk A.V., Ogurtsov S.V., Puchkovskaya G.O., Sekirin I.V. Surface polaritons in ZnO films // УФЖ. – 1997. – Т. 42, № 6. – С. 728–732.
48. Демянець Л.Н., Комарова Е.Е., Кузьмина И.П., Мельничук А.В., Пасечник Ю.А. Монокристаллы оксида цинка. Получение и оптические свойства в инфракрасной области спектра // Препринт № 5. – М.: Институт Кристаллографии АН России, 1992. – 40 с.
49. Венгер Є.Ф., Давиденко С.М., Мельничук Л.Ю., Мельничук О.В., Пасічник Ю.А. Дослідження поверхневих плазмон-фононних граничних поляритонів в ZnO/SiC 6H // Науковий вісник Чернівецького державного університету. Серія: Фізика. – 2000. – Вип. 86. – С. 100–103.
50. Melnichuk A.V., Melnichuk L.Ju., Pasechnik Ju.A., Sukhenko E.I. Study of electrophysical properties of thin films by spectroscopy of surface and wave guide polaritones // Proc. of the 6th International Symposium «Thin Films in Electronics». – Herson (Ukraine), 1995. – P. 167–168.
51. Venger E.F., Griban V.M., Melnichuk A.V., Melnichuk L.Ju., Ekimenko S.V. Optical Diagnostics of Thin Films of Semiconducting Zinc Oxide on Insulator and Semiconductor Substrates // Abstracts of IV International conference «Optical Diagnostics of Materials and Devices for Opto-, Micro-, and Quantum Electronics». – Kiev (Ukraine), 1999. – P. 51.
52. Venger E.F., Davidenko S.M., Melnichuk A.V., Melnichuk L.Ju., and Pasechnik Ju.A. Investigation of thin semiconductor zinc oxide films on semiconductor SiC-6H substrates using IR spectroscopy // Abstracts of V International Conference «Material Science and Material Properties for Infrared Optoelectronics». – Kiev (Ukraine), 2000. – P. 72.
53. Уханов Ю.И. Оптические свойства полупроводников. – М.: Наука, 1977. – 366 с.
54. Венгер Є.Ф., Мельничук Л.Ю., Мельничук О.В., Пасічник Ю.А. Вплив плазмон-фононного зв'язку на коефіцієнт відбивання в одновісному

- полярному напівпровіднику ZnO // УФЖ. – 2000. – Т. 45, № 8. – С. 976–984.
55. Lupan O., Ursaki V.V., Chai G., Chow L., Emelchenko G.A., Tiginyanu I.M., Gruzintsev A.N., Redkin A.N. Selective hydrogen gas nanosensor using individual ZnO nanowire with fast response at room temperature // *Sensors Actuators B: Chem.* – 2010. – V. 144, N 1. – P. 56–66.
 56. Li L., Zhai T., Bando Y., Golberg D. Recent progress of one-dimensional ZnO nanostructured solar cells // *Nano Energy.* – 2012. – V. 1. – P. 91–106.
 57. Ham H., Shen G., Cho J.H., Lee T.J., Seo S.H., Lee Ch.J. Vertically aligned ZnO nanowires produced by a catalyst-free thermal evaporation method and their field emission properties // *Chem. Phys. Lett.* – 2005. – V. 404. – P. 69–73.
 58. Sohn J.I., Choi S.S., Morris S.M., Bendall J.S., Coles H.J., Hong W.-K., Lee G. Jo, T., Welland M.E. Novel Nonvolatile Memory with Multibit Storage Based on a ZnO Nanowire Transistor // *Nano Lett.* – 2010. – V. 10, N 11. – P. 4316–4320.
 59. Zhu G., Yang R., Wang S., Wang Z.L. Flexible High-Output Nanogenerator Based on Lateral ZnO Nanowire Array // *Nano Lett.* – 2010. – V. 10, N 8. – P. 3151–3155.
 60. Семикина Т.В. Атомное послойное осаждение как нанотехнологический метод для получения функциональных материалов. Обзор // *Учёные записки Таврического национального университета имени В.И. Вернадского. Серия: Физика.* – 2009. – Т. 22 (61), № 1. – С. 116–126.
 61. Luka G., Krajewski T., Wachnicki L., Witkowski B., Lusakowska E., Paszkowicz W., Guziejewicz E., and Godlewski M. Transparent and conductive undoped zinc oxide thin films grown by atomic layer deposition // *Phys. Status Solidi.* – 2010. – A 207, N. 7. – P. 1568–1571.
 62. Венгер Є.Ф., Мельничук Л.Ю., Мельничук О.В., Семікіна Т.В., Хроколова Ю.І. Дослідження тонких плівок ZnO на поверхні SiO₂ методом ІЧ-спектроскопії відбивання // *Фізико-математичні записки: Збірник наук. праць.* – Ніжин: Видавництво НДУ ім. М. Гоголя, 2013. – С. 59–65.
 63. Венгер Є.Ф., Мельничук Л.Ю., Мельничук О.В., Семікіна Т.В. Дослідження методами ІЧ-спектроскопії тонких плівок оксиду цинку вирощених методом АПО // *УФЖ.* – 2016. – Т. 61, № 12. – С. 1059–1066.

Розділ 4

1. Markevich I. V. Formation of MgZnO alloy under thermodynamic conditions / I.V. Markevich, T.R. Stara, A.V. Kuchuk, Yu.O. Polishchuk, V.P. Kladko // *Physica B: Cond. Mat.* – 2014. – V. 453. – P. 123–126.
2. Mg_xZn_{1-x}O as a II-VI widegap semiconductor alloy / A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 1998. – V. 72. – P. 2466–2468.
3. Shi Q. Red luminescent and structural properties of Mg-doped ZnO phosphors

- prepared by sol-gel method / Q. Shi, J. Zhung, D. Zhung, Ch. Wang, B. Yang, B. Zhung, W. Wang // *Mater. Sci. Eng. B.* – 2012. – V. 177. – P. 689–693.
4. Liu J.S. Degenerated MgZnO films obtained by excessive zinc / J.S. Liu, C.X. Shan, S.P. Wang, B.H. Li, Z.Z. Zhang, D.Z. Shen // *J. Cryst. Growth.* – 2012. – V. 347. – P. 95–98.
 5. Markevich I.V. Role of excitons in the excitation of deep-level emission in ZnO crystals / I.V. Markevich, V.I. Kushnirenko, L.V. Borkovska, B.M. Bulakh // *Phys.stat.sol. (c).* – 2010. – V. 7. – P. 1605–1608.
 6. Choopun S. Realization of band gap above 5.0eV in metastable cubic-phase Mg_xZn_{1-x} alloy films / S. Choopun, R.D. Vispute, W. Yang, R.P. Sharma, T. Venkatesan, H. Shen // *Appl. Phys. Lett.* – 2002. – V. 80. – P. 1529–1531.
 7. Morrison J.L. The formation of MgZnO luminescent ceramics / J.L. Morrison, J. Huso, H. Che, D. Thapa, M. Huso, M.G. Norton, L. Bergman // *J. Mater Sci: Mater Electron.* – 2012. – V. 23. – P. 437–444.
 8. Vashaei Z. Structural variation of cubic and hexagonal Mg_xZn_{1-x}O layers grown on MgO(111)/c-sapphire / Z. Vashaei, T. Minegishi, H. Suzuki, T. Hanada, M.W. Cho, T. Yao // *J. Appl. Phys.* – 2005. – V. 98. – P. 054911–054913.
 9. Markevich I.V. Investigation of Ag-related centers in ZnO ceramics / I.V. Markevich, V.I. Kushnirenko // *Abstracts of the 16th Intern.Conf. on Crystal Growth (ICCG-16) (August 8-13, 2010).* – Beijing (China), 2010. – P. 123.
 10. Kushnirenko V.I. Acceptors related to group I elements in ZnO ceramics / V.I. Kushnirenko, I.V. Markevich, T.V. Zashivailo // *J. Lumin.* – 2012. – V. 132. – P. 1953–1956.
 11. Markevich I. Influence of annealing in Zn vapor on the luminescence of MgZnO ceramics / I. Markevich, T. Stara, O. Kolomys, A.S. Romanyuk V. Strelchuk // *Phys. Stat. Sol. (c).* – 2014. – V. 11. – P.1485–1487.
 12. Markevich I.V. Two types of self-activated emission centers in ZnO / I.V. Markevich, T.R. Stara // *EMRS 2015 Fall Meeting, September 15-18, 2015.* – Warsaw (Poland), 2015. – Abs. L1 14.
 13. Markevich I.V. About self-activated orange emission in ZnO / I.V. Markevich, T.R. Stara, V.O. Bondarenko // *Semiconductor physics, quantum electronics and optoelectronics.* – 2015. – V. 18, N 2. – P. 134–137.
 14. Markevich I.V. Influence of Mg content on defect-related luminescence of undoped and doped wurtzite MgZnO ceramics / I.V. Markevich, T.R. Stara, V.O. Bondarenko // *Semiconductor physics, quantum electronics and optoelectronics.* – 2015. – V. 18, N 3. – P. 344–348.
 15. Кузьмина И.П. Оксид цинка: производство и оптические свойства / И.П. Кузьмина, В.А. Никитенко. – М.: Наука, 1984. – 166 с.
 16. Korsunskaya N.O. The influence of defect drift in external electric field on green luminescence of ZnO single crystals / N.O. Korsunskaya, L.V. Borkovska, B.M. Bulakh, L.Yu. Khomenkova, V.I. Kushnirenko, I.V. Markevich // *J. Lumin.* – 2003. – V. 102–103. – P. 733–736.
 17. I Markevich, T Stara, L Khomenkova, V Kushnirenko, L Borkovska, Photoluminescence engineering in polycrystalline ZnO and ZnO-based compounds // *AIMS Materials Science.* – 2016. – V. 3, N 2. – P. 508–524.

18. Dittmann R. Zum Lumineszenzmodell manganaktieverter Titanate / R. Dittmann, D. Hanh // *Zsch. Phys.* – 1967. – V. 207. – P. 484–499.
19. Ferri E.A.V. Photoluminescence behavior in MgTiO₃ hwders with vacancy /distorted clusters and octahedral tilting / E.A.V. Ferri, J.C. Sczanocoski, L.S. Cavalcante, E.C. Paris, J.V.M. Espinosa, A.T. de Figueiredo, P.S. Pizani, V.R. Mastelaro, J.A. Varela, E. Longo // *Mater. Chem. Phys.* – 2009. – V. 117. – P. 192–198.
20. Dhuyan R.K. Effect of annealing and atmosphere on the structure and optical properties of Mg₂TiO₄ thin films obtained by the radio frequency magnetron sputtering method / R.K. Dhuyan, T.S. Kumar, A. Perumal, P. Saravanan, D. Pamu // *J. Experim. Nanosci.* – 2013. – V. 8. – P. 371–381.
21. W.I. Park, Gyu-Chul Yi, H.M. Jang. Metalorganic vapor-phase epitaxial growth and photoluminescent properties of Zn_{1-x}Mg_xO(0 ≤ x ≤ 0,49) thin films // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – V. 79. – P. 2022.
22. R.D. Shannon, Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chaleogenides // *Acta Cryst.* – 1976. – A32 751–767.
23. R. Cuscó, E. Alarcón-Lladó, J. Ibáñez, L. Artús, Temperature dependence of Raman scattering in ZnO // *Phys. Rev. B.* – 2007. – 75. – 165202 (1-11).
24. L. Khomenkova, V. Kushnirenko, M. Osipenok, K. Avramenko, Y. Polishchuk, I. Markevich, V. Strelchuk, V. Kladko, L. Borkovska, T. Kryshtab, Effect of Li-doping on Photoluminescence of Screen-printed Zinc Oxide Films // *MRS Proceedings.* – 2015. – 1766. – 117.
25. J.N. Zeng, J.K. Low, Z.M. Ren, T. Liew, Y.F. Lu, Effect of deposition conditions on optical and electrical properties of ZnO films prepared by pulsed laser deposition // *Appl. Surf. Sci.* – 2002. – 197. – 362.
26. R.H. Callender, S.S. Sussman, M. Selders, R.K. Chang, Dispersion of Raman cross section in CdS and ZnO over a wide energy range // *Phys. Rev. B.* – 1973. –V. 7. – P. 3788–3798.
27. J. Serrano, A. H. Romero, F.J. Manjoín, R. Lauck, M. Cardona, and A. Rubio. Pressure dependence of the lattice dynamics of ZnO: An ab initio approach // *Phys. Rev. B.* – 2004. – 69. – 094306.
28. Kuo-Feng Lin, Hsin-Ming Cheng, Hsu-Cheng Hsu, and Wen-Feng Hsieh, Band gap engineering and spatial confinement of optical phonon in ZnO quantum dots // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – V. 88. – P. 263117.
29. Ching-Ju Pan, Kuo-Feng Lin, Wei-Tse Hsu and Wen-Feng Hsieh, Raman study of alloy potential fluctuations in Mg_xZn_{1-x}O nanopowders // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2007. – 19. – 186201.
30. L. Bergman, M.D. Bremser, W.G. Perry, R.F. Davis, M. Dutta, R.J. Nemanich, Raman analysis of the configurational disorder in Al_xGa_{1-x}N films // *Appl. Phys. Lett.* – 1997. – V. 71. – P. 2157.
31. D. Ye, K.W. Teoh, X.W. Sun, G.Q. Lo, D.L. Kwong, H. Zhao, S.L. Gu, R. Zhang, Y.D. Zheng, S.A. Oh, X.H. Zhang, S. Tripathy. Effects of alloying and localized electronic states on the resonant Raman spectra of Zn_{1-x}Mg_xO nanocrystals // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – 91. – 09190.1.

32. D. Thapa, J. Huso, H. Che, M. Huso, J.L. Morrison, D. Gutierrez, M.G. Norton, L. Bergman, Probing embedded structural inhomogeneities in MgZnO alloys via selective resonant Raman scattering // *Appl. Phys. Lett.* – 2013. – 102. – P. 191902.
33. C.-J. Pan, H.-C. Hsu, H.-M. Cheng, C.-Y. Wu, W.-F. Hsieh, Structural and optical properties of ZnMgO nanostructures formed by Mg in-diffused ZnO nanowires // *J. Sol. State Chem.* – 2007. – V. 180. – P. 1188–1192.
34. K.T.R. Reddy, P. Prathap, N. Revathi, A.S.N. Reddy, R.W. Miles, Mg-composition induced effects on the physical behavior of sprayed Zn_{1-x}Mg_xO films // *Thin Solid Films.* – 2009. – V. 518. – P. 1275–1278.
35. C. Bundesmann, N. Ashkenov, M. Schubert, D. Spemann, T. Butz, E.M. Kaidashev, M. Lorenz, and M. Grundmann, Raman scattering in ZnO thin films doped with Fe, Sb, Al, Ga, and Li // *Appl. Phys. Lett.* – 2003. – V. 83. – P. 1974–1976.
36. F. J. Manjón, B. Marí, J. Serrano, A. H. Romero, Silent Raman modes in zinc oxide and related nitrides // *J. Appl. Phys.* – 2005. – V. 97. – P. 053516.
37. ZnO: From basics towards applications, C. Klingshirn // *Phys. Stat. Sol. (b).* – 2007. – V. 244. – P. 3027–3073.
38. John L. Morrison, Jesse Huso, Hui Che, Dinesh Thapa, Michelle Huso, M. Grant Norton, Leah Bergman. The formation of MgZnO luminescent ceramics // *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* – 2012. – V. 23. – P. 437–444.
39. G.N. Panin, A.N. Baranov, Young-Jei Oh, Tae Won Kang, Luminescence from ZnO/MgO nanoparticle structures prepared by solution techniques // *Curr. Appl. Phys.* – 2004. – V. 4. – P. 647–650.
40. I. V. Markevich, V. I. Kushnirenko, L. V. Borkovska, B. M. Bulakh, M. K. Sheinkman, I. V. Prokopenko, Centers of photosensitivity in ZnO // *Solid State Commun.* – 2007. – 144. – P. 236.
41. I. Markevich, T. Stara, O. Kolomys, A. Romanyuk, V. Strelchuk, Influence of annealing in Zn vapor on the luminescence of MgZnO ceramics // *Phys. Stat. Sol. C.* – 2014. – 9–10. – P. 1485–1487.
42. D. F. Anthrop, A. W. Searcy, Sublimation and Thermodynamic Properties of Zinc Oxide // *J. Phys. Chem.* – 1964. – V. 68. – P. 2335–2342.
43. F. E. Dart, Evaporation of Zinc and Zinc Oxide under Electron Bombardment // *Phys. Rev.* – 1950. – V. 78. – P. 761–764.
44. K. Li, Z. Ding, D. Xue, Composition dependence of bulk modulus and bond length of Mg_xZn_{1-x}O ($x = 0,0-1,0$) alloy semiconductors // *Functional Mat. Lett.* – 2010. – V. 3. – P. 241–244.
45. B. J. Wuensch, W. C. Steele, T. Vasilos, Cation self-diffusion in single-crystal MgO // *J. Chem. Phys.* – 1973. – V. 58. – P. 5258–5266.
46. W.J. Moore, E.L. Williams, Decomposition of Zinc Oxide by Zinc Vapor // *J. Phys. Chem.* – 1959. – V. 63. – P. 1516.

Розділ 5

1. Fidelus J.D. Zirconia based nanomaterials for oxygen sensors – generatia,

- characterization and optical properties / J.D. Fidelus, W. Lojkowski, D. Millers, L. Grigorjeva, K. Smits, R.R. Piticesku // *Diffusion and Defect Data Pt. B: Solid State Phenomena*. – 2007. – V. 128. – P. 141–150.
2. Fidelus J.D. Advanced nanocrystalline ZrO₂ for optical oxygen sensors / J.D. Fidelus, W. Lojkowski, D. Millers, K. Smits, L. Grigorjeva // *IEEE Sensors*. – 2009. – V. 9. – P. 1268–1272.
 3. Jia R. Upconversion photoluminescence of ZrO₂:Er³⁺ nanocrystals synthesized by using butadinol as high boiling point solvent / R. Jia, W. Yang, Y. Bai, T. Li // *Opt. Mater.* – V. 28. – P. 246–249.
 4. Konstantinova T. Mesoscopic phenomena in oxide nanoparticles systems: processes of growth / T. Konstantinova, I. Danilenko, V. Glazunova, G. Volkova, O. Gorban // *J. Nanopart. Res.* – 2011. – V. 13. – P. 4015–4023.
 5. Konstantinova T. Effects of Surface and Interface in Oxide Nanoparticle System / T. Konstantinova, I. Danilenko, V. Varyukhin // *Nanomaterials Imaging Techniques, Surface Studies, and Applications: Springer Proceedings in Physics*. – 2013. – V. 146. – P. 135–144.
 6. Korsunska N., Baran M., Polishchuk Yu., et al. Structural and luminescent properties of (Y, Cu)-codoped zirconia nanopowders // *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. – 2005b. – 4:N103-N110.
 7. Korsusnka N., Polishchuk Yu., Kladko V., Portier X., and Khomenkova L. Thermo-stimulated evolution of crystalline structure and dopant distribution in Cu-doped Y-stabilized ZrO₂ nanopowders. *Mater Res Express*. – 2017. – 4:035024.
 8. Doroshkevich A.S. Structural evolution of zirconia nanopowders as a coagulation process / A.S. Doroshkevich, I.A. Danilenko, T.E. Konstantinova, G.K. Volkova, V.A. Glazunova // *Crystallogr. Rep.* – 2010. – V. 55. – P. 863–865.
 9. Ch.-W. Kuo et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – V. 472. – P. 186–193.
 10. Powder Diffraction Files, Cards No. 000-07-343, 010-82-1242, 000-30-1468, 000-60-0504, Database Edition, International Centre for Diffraction Data (ICDD). – Newton Square, USA, 2005. – PA 19073-3273.
 11. Powder Diffraction Files, Cards No. 000-07-343, 010-82-1242, 000-30-1468, 000-60-0504, Database Edition, International Centre for Diffraction Data (ICDD). – Newton Square, USA, 2005. – PA 19073-3273.
 12. Garvie R. C. Ceramic steel? / R.C. Garvie, R.H. Hannink, R.T. Pascoe // *Nature*. – 1975. – V. 258. – P. 703–704.
 13. Srinivasan R. Identification of tetragonal and cubic structures of zirconia using synchrotron X-radiation source / R. Srinivasan, R.J. De Angelis, G. Ice, B.H. Davis // *J. Mater. Res.* – 1991. – V. 6. – P. 1287–1292.
 14. Benedetti A. Preparation and Structural Characterization of Ultrafine Zirconia Powders / A. Benedetti, G. Fagherazzi, F. Pinna // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1989. – V. 72. – P. 467–469.
 15. Anastassakis E., Papanicolaou B., Asher IM. Lattice dynamics and light scattering in hafnia and zirconia // *J Phys Chem Solids*. – 1975. – 36:667–676.

16. N. Korsunskaya, A. Zhuk, V. Papusha, O. Kolomys, Yu. Polishchuk, Yu. Bacherikov, V. Strelchuk, V. Kladko, T. Konstantinova, T. Kryshtab, L. Khomenkova. Structural and Optical Characterization of ZrO₂ and Y₂O₃-ZrO₂ Nanopowders. Chapter 7. in: Pérez Campos R., Contreras Cuevas A., Esparza Muñoz R. (eds) // *Materials Characterization*. Springer, Cham. – 2015. – P. 59–67.
17. Nomura K., Mizutani Y., Kawai M., Nakamura Y., Yamamoto O. Aging and Raman scattering study of scandia and yttria doped zirconia // *Solid State Ionics*. – 2000. – 132:235–239.
18. Shi L., Tin K.C., Wong N.B. Thermal stability of zirconia membranes // *J. Mater. Sci.* – 1999. – 34:3367–3374.
19. Gazzoli D., Mattei G., Valigi M. Raman and X-ray investigations of the incorporation of Ca²⁺ and Cd²⁺ in the ZrO₂ structure // *J. Raman Spectrosc.* – 2007. – 38:824–831.
20. Korsunskaya N., Baran M., Zhuk A., Polishchuk Y., Stara T., Kladko V., Bacherikov Y., Venger Z., Konstantinova T., Khomenkova L. Role of paramagnetic defects in light emission processes in Y-doped ZrO₂ nanopowder // *Mater Res Express*. – 2014. – 1:045011.
21. Petrik N.G. Laser-stimulated luminescence of yttria-stabilized cubic zirconia crystals / N.G. Petrik, D.P. Taylor, T.M. Orlando // *J. Appl. Phys.* – V. 85. – P. 6770–6776.
22. Kirm M. Thin films of HfO₂ and ZrO₂ as potential scintillators / M. Kirm, J. Aarik, I. Sildos // *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. A.* – 2005. – V. 537. – P. 251–255.
23. Nakajima H. Photoluminescence excitation bands corresponding to defect states due to oxygen vacancies in yttria-stabilized zirconia / H. Nakajima, T. Mori // *J. Alloys Compounds*. – 2006. – V. 408–412. – P. 728–731.
24. Smits K. Intrinsic defect related luminescence in ZrO₂ / K. Smits, L. Grigorjeva, D. Millers, A. Sarakovskis, J. Grabis, W. Lojkowski // *J. Lumin.* – 2011. – V. 131. – P. 2058–2062.
25. Anpo M. Photoluminescence and FT-IR studies of the dissociative adsorption of H₂ on the active ZrO₂ catalyst and its role in the hydrogenation of CO / M. Anpo, T. Nomura, J. Kondo, K. Domen, K.-I. Maruya, T. Onishi // *Res. Chem. Intermed.* – 1990. – V. 13. – P. 195–202.
26. Lakshmi J. S. Effect of calcination atmosphere on photoluminescence properties of nanocrystalline ZrO₂ thin films prepared by sol–gel dip coating method / J. S. Lakshmi, I. John Berlin, G. P. Daniel, P. V. Thomas, K. Joy // *Physica B*. – 2011. – V. 406. – P. 3050–3055.
27. Orera V. M. Intrinsic electron and hole defects in stabilized zirconia single crystals / V. M. Orera, R. I. Merino, Y. Chen, R. Cases, P. J. Alonso // *Phys. Rev. B*. – 1990. – V. 42. – P. 9782–9789.
28. Jacob K. H. Chemisorption of H₂ and H₂-O₂ on polymorphic zirconia / K. H. Jacob, E. Knozinger, S. Benfer // *J. Chem. Soc, Faraday Trans.* – 1994. – V. 90. – P. 2969–2975.
29. Smits K. Comparison of ZrO₂:Y nanocrystals and macroscopic single crystal

- luminescence // K. Smits, D. Millers, L. Grigorjeva, J. D. Fidelus, W. Lojkowski // *J. Phys: Conf. Ser.* – 2007. – V. 93. – P. 012035.
30. Li Q. Photoluminescence of nanometer zirconia powders / Q. Li, D. Ai, X. Dai, J. Wang // *Powder Technol.* – 2003. – V. 137. – P. 34–40.
 31. Korsunskaja N. Nanostructured Y-doped ZrO₂ powder: peculiarities of light emission under electron beam excitation / N. Korsunskaja, V. Papusha, O. Kolomys, V. Strelchuk, A. Kuchuk, V. Kladko, Yu. Bacherikov, T. Konstantinova, L. Khomenkova // *Phys. Stat. Sol. C.* – 2014. – V. 11. – P. 1417–1422.
 32. Zhao Q. The study of surface properties of ZrO₂ / Q. Zhao, X. Wang, T. Cai // *Appl. Surf. Sci.* – 2004. – V. 225. – P. 7–13.
 33. Wright S. EPR characterization of defects in monoclinic powders of ZrO₂ and HfO₂ / S. Wright, R.C. Barklie // *Mat. Sci. Semicond. Proc.* – 2006. – V. 9. – P. 892–896.
 34. Frolova E.V. The origin of defects formation in nanosized zirconia / E.V. Frolova, M.I. Ivanovskaya // *Mat. Sci. Eng. C.* – 2006. – V.26. – P. 1106–1110.
 35. Lin C. Phase Transformation and Photoluminescence Properties of Nanocrystalline ZrO₂ Powders Prepared via the Pechini-type Sol–Gel Process / C. Lin, C. Zhang, J. Lin // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – V. 111. – P. 3300–3307.
 36. Grigorjeva L. Time-resolved cathodoluminescence and photoluminescence of nanoscale oxides / L. Grigorjeva D. Millers, A. Kalinko, V. Pankratov, K. Smits // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2009. – V. 29. – P. 255–259.
 37. Garcia-Hipolito M. Characterization of ZrO₂:Mn,Cl luminescent coatings synthesized by the Pyrosol technique / M. Garcia-Hipolito, O. Alvarez-Fregoso, E. Martinez, C. Falcony, M.A. Aguilar-Frutis // *Opt. Mater.* – 2002. – V. 20. – P. 113–118.
 38. Ramos-Brito M. Preparation and characterization of photoluminescent praseodymium-doped ZrO₂ nanostructured powders / M. Ramos-Brito, M. Garcia-Hipolito, R. Martinez-Martinez, E. Martinez-Sanchez, C. Falcony // *J. Phys. D. Appl. Phys.* – 2004. – V. 37. – P. L13–L18.
 39. Costantini J.-M. Point defects induced in yttria-stabilized zirconia by electron and swift heavy ion irradiations / J.-M. Costantini, F. Beuneum // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2011. – V. 23. – P. 115902.
 40. Лашкарёв В.Е. Неравновесные процессы в фотопроводниках / В.Е. Лашкарёв, А.В. Любченко, М.К. Шейнкман. – К.: Наук. думка, 1981. – 264 с.
 41. Nomura K. Aging and Raman scattering study of scandia and yttria doped zirconia / K. Nomura, Y. Mizutani, M. Kawai, Y. Nakamura, O. Yamamoto // *Solid State Ionics.* – 2000. – V. 132. – P. 235–239.
 42. Sun Y. and Sermon P.A. Evidence of a metal-support in sol-gel derived Cu-ZrO₂ catalysts for CO hydrogenation // *Catalysis Lett.* – 1994. – 29:361–369.
 43. Samson K., Śliwa M., Socha R. P., et al. Influence of ZrO₂ structure and copper electronic state on activity of Cu/ZrO₂ catalysts in methanol synthesis from CO₂ // *ACS Catal.* – 2014. – 4:3730–41.

44. Zhang Y., Chen C., Lin X., et al. CuO/ZrO₂ catalysts for water–gas shift reaction: nature of catalytically active copper species // *Int J Hydrogen Energy*. – 2014. – 39:3746–54.
45. Pakharukova V.P., Moroz E.M., Zyuzin D.A., et al. Structure of copper oxide species supported on monoclinic zirconia // *J Phys Chem C*. – 2015. – 119:28828–35.
46. Sherif A.S. and Hachtmann J.E. Stable copper zirconium complex salt solutions for enhancing the resistance to rot of cotton fabrics // *US Patent*. – 1980. – N 4, 200, 672. – Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
47. Winnubst L., Ran S., Speets E. A., and Blank, D. H. A. Analysis of reactions during sintering of CuO-doped 3Y-TZP nano-powder composites // *J. Europ. Ceram. Soc.* – 2009. – 29 :2549–57.
48. Zhang Y., Hu L., Li HK, Chen. J. Densification and phase transformation during pressureless sintering of nanocrystalline ZrO₂-Y₂O₃-CuO ternary system // *J. Am Ceram. Soc.* – 2008a. – 91:1332-4.
49. Zhang Y.S., Hu L.T., Zhang H., Chen J. M., Liu W.M. Microstructural characterization and crystallization of ZrO₂-Y₂O₃-CuO solid solution powders // *J. Mater. Proc. Technol.* – 2008b. – 198:191–4.
50. Bhagwat M., Ramaswamy A.V., Tyagi A.K., and Ramaswamy, V. Rietveld refinement study of nanocrystalline copper doped zirconia // *Mater Res Bull.* – 2003. – 38:1713–24.
51. Asadi S., Abdizadeh H., and Vahidshad Y. Effect of Crystalline Size on the Structure of Copper Doped Zirconia Nanoparticles Synthesized via Sol-Gel // *J Nanostructures.* – 2012. – V. 2:205–212.
52. Korsunskaya N., Baran M., Vorona I., et al. Impurity-Governed Modification of Optical and Structural Properties of ZrO₂-Based Composites Doped with Cu and Y. // *Nanoscale Res Lett.* – 2017. – 12:157.
53. Pakharukova V.P., Moroz E.M., Kriventsov V.V., et al. Structure and state of copper oxide species supported on yttria-stabilized Zirconia // *J. Phys. Chem. C*. – 2009. – 113:21368–75.
54. Korsunskaya N., Polishchuk Yu., Kladko, V., Portier, X., and Khomenkova L. Effect of cooling rate.... // *Phys. Stat. Sol. C*. – 2017. – 4:035024.
55. Korsunskaya N., Stara T., Khomenkova L., Polishchuk Yu., Kladko V., Michailovska K., Kharchenko M., Gorban O. *ECS Transactions*. – 2015. – V. 66. – P. 313–319.
56. Аливов Я.И., Чукиев М.В., Никитенко В.А. // *ФТП*. – 2004. – Т. 38, № 1. – С. 34–38.

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

ЕРС	–	електрорушійна сила
ЗФЛ	–	збудження фотолюмінесценції
ФЛ	–	фотолюмінесценція
ФС	–	фотострум
ФП	–	фотопровідність
ОП	–	оптичне пропускання
ЕПР	–	електронний парамагнітний резонанс
ЕЛ	–	екситонна люмінесценція
СЗЛ	–	спектри збудження люмінесценції
МПЕ	–	молекулярно-променева епітаксія
RHEED	–	дифракція високо-енергетичних електронів
СЕМ	–	скануюча електронна мікроскопія
АСМ	–	атомно-силова мікроскопія
AFM	–	мікроскоп атомних сил
КРС	–	комбінаційне розсіювання світла
ІЧ	–	інфрачервоний
ХФ	–	хвильова функція
КЯ	–	квантова яма
КТ	–	квантова точка
ТВ	–	теплове випромінювання
УФ	–	ультрафіолетовий
A ₂ B ₆	–	сполуки елементів другої та шостої груп періодичної системи хімічних елементів Д.І. Менделєєва
<i>n</i>	–	електронний тип провідності напівпровідника
<i>p</i>	–	дірковий тип провідності напівпровідника
λ	–	довжина хвилі випромінювання

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА	3
РОЗДІЛ 1. ЕЛЕКТРИЧНІ ТА ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ ВЛАСТИВОСТІ МОНОКРИСТАЛІВ ОКСИДУ ЦИНКУ	5
1.1. Вступ.....	5
1.2. Вирощування кристалів та методики експерименту.....	7
1.3. Природа залишкових донорів, механізм їх утворення та вплив на характеристики кристалів ZnO.....	8
1.3.1. Виявлення рухливих донорів.....	8
1.3.2. Вплив рухливих донорів на домішкову люмінесценцію нелегованого оксиду цинку.....	11
1.3.3. Фотостимульовані процеси в кристалах оксиду цинку з участю залишкових донорів.....	13
1.4. Роль рухливих донорів у формуванні шару з високою провідністю на поверхні ZnO.....	16
1.5. Вплив декорованих рухливими донорами дислокацій на оптичні і люмінесцентні властивості кристалів ZnO.....	19
1.6. Механізм збудження люмінесценції, обумовленої глибокими локальними центрами, в кристалах оксиду цинку.....	23
1.7. Механізм випромінювання, що збуджується теплом Джоуля, в кристалах оксиду цинку.....	25
1.8. Узагальнення результатів.....	27
1.9. Висновки.....	28
РОЗДІЛ 2. КЕРАМІКА ТА КЕРАМІЧНІ ШАРИ ОКСИДУ ЦИНКУ	29
2.1. Вступ.....	29
2.2. Виготовлення кераміки ZnO. Вплив борної кислоти як флюсу на характеристики кераміки оксиду цинку.....	29
2.3. Люмінесценція легованої кераміки ZnO.....	31
2.3.1. Легування літієм, натрієм та калієм.....	31
2.3.2. Легування сріблом.....	33
2.3.3. Легування міддю та цинком. Природа самоактивованої помаранчевої ФЛ.....	35
2.3.4. Легування манганом. Механізм гасіння самоактивованої ФЛ.	37
2.4. Керамічні шари на основі оксиду цинку.....	40
2.4.1. Виготовлення керамічних шарів.....	40
2.4.2. Структурні властивості керамічних шарів.....	41
2.4.3. Електричні та оптичні властивості нелегованих та легованих шарів ZnO.....	43
РОЗДІЛ 3. ДОСЛІДЖЕННЯ ТОНКИХ ПЛІВОК ОКСИДУ ЦИНКУ МЕТОДАМИ ІНФРАЧЕРВОНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ ЗОВНІШ- НЬОГО ВІДБИВАННЯ	48
3.1. Вступ.....	48

3.2. Дослідження електрофізичних властивостей тонких плівок ZnO на діелектричних підкладках Al ₂ O ₃ методом спектроскопії зовнішнього ІЧ-відбивання.....	49
3.3. Визначення оптичних та електрофізичних параметрів у системі тонка легована плівка оксиду цинку – підкладка карбіду кремнію за спектрами зовнішнього ІЧ-відбивання.....	54
3.4. Дослідження плівок ZnO на підкладках із оптичного скла методом ІЧ-спектроскопії відбивання.....	63
РОЗДІЛ 4. КОМПОЗИТНІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ MgZnO	69
4.1. Вступ.....	69
4.2. Кераміка MgZnO. Зразки і методика досліджень	69
4.3. Формування твердого розчину MgZnO за термодинамічних умов.....	70
4.4. Вплив вмісту магнію і легування на видиме випромінювання гексагональної кераміки MgZnO.....	74
4.4.1. Нелеговані зразки.....	75
4.4.2. Зразки, відпалені в парах цинку.....	76
4.4.3. Леговані зразки.....	78
4.4.4. Композитна кераміка MgZnO:TiO ₂	78
4.5. Керамічні шари MgZnO. Вплив умов спікання на структурні та оптичні властивості шарів.....	82
4.5.1. Зразки та методики досліджень.....	82
4.5.2. Дослідження шарів методом рентгенівської дифракції.....	82
4.5.3. Дослідження шарів MgZnO методом комбінаційного розсіювання світла.....	84
4.5.4. Фотолюмінесценція шарів ZnMgO та її порівняння з люмінесценцією кераміки.....	88
4.6. Висновки.....	95
РОЗДІЛ 5. НАНОКОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ ОКСИДУ ЦИРКО-НІЮ	97
5.1. Вступ.....	97
5.2. Виготовлення нанопорошків методом сумісного осадження та методика досліджень.....	98
5.3. Нелегований та легований ітрієм ZrO ₂	100
5.3.1. Структурні властивості та морфологія.....	100
5.3.2. Люмінесценція.....	103
5.3.2.1. Фотолюмінесценція нелегованого та легovanого ітрієм ZrO ₂	105
5.3.2.2. Вплив термообробок у безкисневій атмосфері на спектри фотолюмінесценції легovanого ітрієм ZrO ₂	107
5.3.2.3. Трансформація ЕПР центрів при термообробках у безкисневій атмосфері.....	108

5.3.2.4. Катодолюмінесценція.....	111
5.4. Композити на основі ZrO_2 , легованого Y та Cu, призначені для каталізу. Вплив температури відпалу на трансформацію фаз, сегрегацію домішок і каталітичну активність композиту.....	116
5.4.1. Виготовлення зразків методом сумісного осадження та методика досліджень.....	117
5.4.2. Структурні властивості порошоків (Cu,Y)- ZrO_2	118
5.4.2.1. Результати дослідження зразків. Метод рентгенівської дифракції композитів.....	118
5.4.2.2. ПЕМ дослідження.....	121
5.4.2.3. Оптичні властивості зразків.....	123
5.4.2.4. Вплив температури відпалу на спектри ЕПР.....	125
5.4.2.5. Перерозподіл міді, трансформація фаз і каталітична активність порошоків ZrO_2	128
5.4.3. Люмінесценція.....	131
5.4.3.1. Фотолюмінесценція та спектри її збудження.....	131
5.4.3.2. Катодолюмінесценція.....	134
5.4.3.3. Механізм люмінесценції.....	135
5.5. Висновки.....	138
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	139
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ.....	156

Наукове видання

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

СТРУКТУРНІ, ОПТИЧНІ ТА ЕЛЕКТРОН-ФОНОННІ ВЛАСТИВОСТІ ЛЕГОВАНИХ ШИРОКОЗОННИХ ОКСИДІВ

Монографія

Технічний редактор – І. П. Борис
Комп'ютерна верстка та макетування – Т. П. Загородня

Видання друкується за авторським редагуванням

Підписано до друку 05.09.2018 р.	Формат 76x100/15	Папір офсетний
Гарнітура Computer Modern	Обл.-вид. арк. 9,92	Тираж 300 прим.
Замовлення № 151	Ум. друк. арк. 11,37	



Видавництво
Ніжинського державного університету
імені Миколи Гоголя.
м. Ніжин, вул. Воздвиженська, 3/4
(04631) 7-19-72
E-mail: vidavn_ndu@ukr.net

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи
ДК № 2137 від 29.03.05 р.