Міністерство освіти та науки України Національний університет "Києво-Могилянська академія" Факультет природничих наук Кафедра фізико-математичних наук

Кваліфікаційна робота

освітній ступень - бакалавр

на тему: «ВПЛИВ ТИСКУ ТА ТЕРМІЧНИХ ОБРОБОК НА ОПТИЧНІ ТА СТРУКТІРНІ ВЛАСТИВОСТІ КЕРАМІКИ НА ОСНОВІ ZnMgO»

Виконала студентка 4 року навчання спеціальності 104 Фізика та астрономія Булана Дарина Вікторівна Керівник Хоменкова Лариса Юріївна кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник Інституту фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України Рецензент д.ф.-м.н. І.В.Маркевич Кваліфікаційна робота захищена з оцінкою 93 "відмінно" Секретар ЕК Г.В.Овооденко 2 червня 2021 р.

2

ВСТУП	3
Розділ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	4
1.1. Властивості твердих тіл	4
1.2. Метали, напівпровідники, діелектрики	5
1.3. Дефекти	6
1.4. Домішки заміщення та проникнення, легування	7
Розділ 2. ВЛАСТИВОСТІ ОКСИДІВ	
2.1. Властивості ZnO	8
2.2. Властивості MgO	11
2.3. Властивості ZnMgO	12
Розділ З. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	15
3.1. Дифракція рентгенівських променів	15
3.2. Метод дифузного відбивання	16
Розділ 4. ВИГОТОВЛЕННЯ КЕРАМІЧНИХ ЗРАЗКІВ ZnMgO	
4.1. Виготовлення сумішей ZnMgO	
4.2. Прес для виготовлення керамічних зразків	
4.3. Пресування ZnMgO за різним тиском	
4.4. Піч для відпалу зразків	
4.5. Формування керамічних зразків ZnMgO	23
Розділ 5. ОПТИЧНІ ТА СТРУКТУРНІ ВЛАСТИВОСТІ КЕРАМІК	И 24
5.1. Спектри оптичного поглинання	24
5.2. Рентгенограми зразків та їх аналіз	27
ВИСНОВКИ	
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	32
ДОДАТКИ	

ВСТУП

Фізика твердого тіла відіграє важливу роль у науково-технічному прогресі та у нашому повсякденному житті. На сьогодні дослідження напівпровідникових кристалів, плівок та кераміки є актуальними з точки зору поглиблення фундаментальних знань та практичного застосування.

Оксид цинку (ZnO) – це широкозонний напівпровідник ($E_g = 3,37 \text{ eB}$) з високою радіаційною, термічною та хімічною стійкістю та унікальними електричними, п'єзоелектричними та оптичними властивостями. Одержання монокристалів оксиду цинку є доволі дорогим через необхідність підтримки високої температури та високого тиску протягом тривалого часу при вирощуванні кристалів. Тому більшу увагу приділяють тонким плівкам або полікристалічній кераміці ZnO, виготовлення яких є більш дешевим і потребує менших температур нанесення або спікання.

Вважається, що легування оксиду цинку оксидом магнію (MgO), який має більшу ширину забороненої зони ($E_g = 7,7$ eB), надає можливість збільшити ширину забороненої зони матеріалів за рахунок утворення твердого розчину Zn₁₋ _xMg_xO. Це було продемонстровано для тонких плівок з вмістом оксиду магнію до 60 мол.%, одержаних методом лазерної абляції. Іншим способом одержанням таких матеріалів може бути створення полікристалічних керамічних зразків методом високотемпературного спікання.

Відправною точкою цієї роботи стали результати, одержані автором раніше при дослідженні впливу термічної обробки на оптичні властивості полікристалічних шарів ZnO та $Zn_{0,8}Mg_{0,2}O$. Дана кваліфікаційна робота містить результати дослідження впливу тиску та термічних обробок на оптичні та структурні властивості кераміки $Zn_{1-x}Mg_xO$ з різним вмістом магнію (*x*). Вміст магнію змінювався від $0 \le x \le 1$ з кроком 0,1.

Розділ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

Огляд літератури містить інформацію щодо властивостей твердих тіл, їх кристалічної структури, типів дефектів (власні точкові та протяжні, домішки, тощо), а також методів дослідження матеріалів, зокрема, методу рентгенівської дифракції, оптичного поглинання та комбінаційного розсіювання світла.

1.1. Властивості твердих тіл

У речовини є три агрегатних стани: твердий, рідкий та газоподібний. У кваліфікаційній роботі розглянуто саме твердий стан, характерною рисою якого є наявність кристалічної структури. Під поняттям «кристалічна структура» розуміється впорядковане розташування у просторі молекул, атомів та іонів, які складають тверде тіло. Така структура властива більшості твердих тіл, серед яких найбільш досконалими з точки зору кристалічної будови є кристали. Більшість з них має правильну форму завдяки внутрішній симетрії та періодичності просторового розміщення його складових.

Для вирощування кристалів найбільш вагомими фізичними параметрами є температура плавлення та кристалізації. Саме ці характеристики поряд зі швидкість росту зумовлюють можливість виготовлення кристалів. Існує багато методів вирощування кристалів з розплавів, розчинів та з газової фази. При цьому у більшості випадків використовується кристалічний зародок того самого матеріалу – маленький кристал з певною кристалічною структурою.

При одержанні кристалів з розплавів за умови повільного витягування кристалу з розплаву можна отримати монокристал, тоді як при середній швидкості утворюються полікристали внаслідок швидкого охолодження, а при швидкій – речовинами з аморфною структурою. Відомо, що у кристалічному стані існує дальній порядок на відміну від аморфних тіл.

В залежності від властивості проводити електричний струм, тверді тіла поділяють на метали та неметали, а останні - на напівпровідники та діелектрики.

1.2. Метали, напівпровідники, діелектрики

Для того, щоб описати властивості речовин застосовують певні теоретичні моделі, однією з них є зонна теорія твердого тіла. При наближенні атомів відбувається їх взаємодія, що призводить до перекриття хвильових функцій електронів та виникнення енергетичних зон. Серед них розрізняють три зони: валентну зону, зону провідності та заборонену зону.

Розглядаючи діелектрики та напівпровідники, бачимо, що усі енергетичні рівні зайняті (на яких можуть знаходитися електрони), і разом ці рівні утворюють валентну зону. Якщо електронам надати певну енергію ззовні, вони перейдуть на наступний рівень — зона провідності, але між цими двома рівнями є ще один — заборонена зона, яка дорівнює величині енергії електрона, яку надали йому для переходу в зону провідності. Розглянемо всі зони окремо (Рис.1.2).

 Валентна зона утворюється рівнями енергії, на яких в основному стані атома перебувають валентні електрони. Дана зона є верхньою енергетичною зоною.

2. Зона провідності утворюється енергетичними рівнями, на яких електрони не пов'язані з окремими атомом, що є зоною вільних електронів. Дана зона є нижньою енергетичною зоною.

3. Заборонена зона існує тільки тоді, коли між верхньою та нижньою зонами є енергетичний зазор, в цій зоні не існує електронів. В залежності від її ширини, тверді тіла поділяються на діелектрики ($E_g>3$ eB), напівпровідники ($3 \text{ eB} > E_g > 0.08$ eB) та метали ($E_g < 0.08$ eB).

5



Рис. 1.2. Приклади розташування енергетичних зон [1]

1.3. Дефекти

Як було зазначено вище, валентна зона повністю заповнена електронами за t=0°C, але невелика ширина забороненої зони створює ймовірність зі збільшенням температури для переходу електронів до зони провідності. Електропровідність власних напівпровідників може збільшуватись внаслідок експоненціального зростання цієї ймовірності переходу. При переході з валентної зони у зону провідності виникають вільні носії заряду – дірка у валентній зоні та електрон у зоні провідності, але, як виявилось, не завжди. Експериментально було виявлено, що не завжди поява вільних носіїв заряду супроводжує поглинання світла в напівпровідниках, тому Я. І. Френкелем було встановлено, що це пов'язано зі збудженням кристала, які він назвав екситонами.

Власний напівпровідник являє собою напівпровідник, в якому кількість носіїв зарядів визначається тими атомами, які створюють провідник. Концентрація носіїв заряду становить близько 10¹³ см⁻³.

Домішками називають сторонні атоми, а такі напівпровідники – легованими. Їх електропровідність визначається типом і кількістю домішок.

Є два способи розміщення домішок: спосіб заміщення, де у вузлах кристалічної ґратки домішкові атоми заміщують основні та спосіб проникнення, в якому атоми проникають у міжвузля кристалічної ґратки.

1.4. Домішки заміщення та проникнення

Якщо валентність домішки на одиницю більша від валентності основних атомів, при заміні основного атома на атом домішки з'явиться надлишковий електрон, який може бути переведений у зоні провідності внаслідок впливу теплових коливань, тому на його місці утвориться позитивна дірка, це є напівпровідником п-типу. Атоми домішки, які дають електрони провідності, називають донорами. В такому домішковому донорному напівпровіднику електрони являють собою основними носіями, вони створюють струм, але разом з ними в невеликій кількості ще є дірки, які є власними носіями – їх називають неосновними у провіднику п-типу, бо мають маленьку концентрацію.

У випадку, коли валентність домішки менша, то внаслідок впливу теплових коливань на місці атома з'явиться вакантне місце – додатна дірка, яка рухається під дією електричного поля і зумовлює діркову провідність, що є характеристикою провідників р-типу. Тобто, в такому напівпровіднику струм створюється дірками – акцепторний напівпровідник.

Якщо валентні електрони атома не беруть участь у створенні хімічних зв'язків і належать повністю домішковому атому, то такі атоми називають міжвузловими домішками, або домішками проникнення. Якщо електронегативність атомів основної матриці менша за електронегативність домішки, то це є акцепторною властивістю, і навпаки, коли більша – донорна властивість [2].

7

Розділ 2. ВЛАСТИВОСТІ ОКСИДІВ

Серед твердих тіл, одним з основних класів є оксиди. Надалі основна увага буде приділятися оксиду цинку (ZnO) та оксиду магнію (MgO), а також їх втердим розчинам.

2.1. Властивості оксиду цинку

Оксид цинку – білий порошок або монокристал, що являє собою напівпровідник *n*-типу з шириною забороненої зони 3,37 еВ за кімнатної температури (Табл.2.1) [3].

Таблиця 2.1. Харак	стеристики	оксилу	пинкл
--------------------	------------	--------	-------

Молярна	Густина	Тпл	Ткип	Розчинність у	Показник
маса	(г/см3)	(°C)	(°C)	воді за	заломлення
(г/моль)				нормальних	
				умов	
				(г/л)	
81,408	5,606	1975	2360	0	2,0041

Одним з основних власних дефектів ZnO є надлишкові атоми цинку, які є донорами. Серед інших власних дефектів можна зазначити такі: вакансії цинку V_{Zn} та кисню V_0 ; міжвузловий кисень. Крім точкових дефектів, в кристалах можуть існувати протяжні (дислокації).

Одним зі способів отримання оксиду цинку є окислення металевого цинку (Формула 2.1) [4]:

$$2Zn + O_2 \rightarrow 2ZnO \quad (2.1)$$

Даний напівпровідник має гексагональну кристалічну ґратку ($a_1 = a_2 \neq a_3$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$) [5] (Рис.2.1).



Рис.2.1. Гексагональна кристалічна ґратка ZnO [6]

Параметри матеріалів можна змінювати не лише за рахунок легування, а і за рахунок зміни просторового розподілу власних дефектів, зокрема, міжвузлового цинку.

Вважається, що власні дефекти Zn_i в кристалах ZnO є залишковими донорами. Цей висновок було одержано у роботі [4] при дослідженні монокристалів оксиду цинку методом електродрейфу. До нагрітого до температури 400-700 К кристалу прикладали стале електричне поле величиною 50-100 В/см протягом 5-30 хвилин. Потім охолоджували і вимірювали спектри екситонної люмінесценції. Після цього повторювали експеримент, змінивши полярність прикладеної напруги, вимірювали спектр ФЛ та порівнювали з попередніми даними (Рис.2.1.1). Як бачимо з рис.2.1.1, інтенсивність екситонної люмінесценції (I_d) зростає біля катода та зменшується біля анода.



Рис. 2.1.1. Спектри екситонної ФЛ

Аналіз спектрів домішкової люмінесценції виявив, що їх зміна також відбувається за рахунок перелокалізації міжвузлового цинку. У експерименті вимірювали спектри фотолюмінесценції та її збудження до і після прикладання поля з різними полярностями в однаковій приелектродній області за температури 300 К (Рис.2.1.2). Внаслідок зростання концентрації центрів випромінювання відбувалась зміна інтенсивностей: зелена смуга підсилювалася в області біля катода. Одержані дані дозволили з'ясувати, що ця смуга зумовлена мілкими донорами, якими є міжвузлові іони цинку [4].



Рис. 2.1.2. (а) спектр домішкової люмінесценції, (б-в) спектри збудження люмінесценції, виміряні для зеленої та помаранчевої смуги

2.2. Властивості МдО

Оксид магнію – легкий білий порошок, що являє собою діелектрик з шириною забороненої зони 7,7 еВ (Табл.2.2) [7].

Молярна	Густина	Тпл	Ткип	Розчинність	Показник
маса	(г/см3)	(°C)	(°C)	(г/л)	заломлення η
(г/моль)					
40,3044	3,58	2852	3600	0,086	1,736

Таблиця 2.2. Характеристики оксиду магнію.

При сплавленні магнію у повітрі отримується MgO (Формула 2.2):

 $2Mg + O_2 \rightarrow 2MgO (2.2)$

Даний діелектрик має кубічну гратку ($a_1 = a_2 = a_3$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) [5] (Рис.2.2).



Рис.2.2. Кубічна кристалічна ґратка MgO [8]

2.3. Властивості ZnMgO

У більшості робіт було розглянуто керамічні зразки та плівки. У роботі [9] показано, що існують такі області значень вмісту MgO, за яких утворюються розчини з гексагональною ґраткою (x<0,38) або кубічною ґраткою (x>0,6). За іншим вмістом оксиду магнію утворюються тверді розчини, які мають і кубічну і гексагональну ґратку. При цьому, в області з низьким вмістом оксиду магнію, ширина забороненої зони змінюється лінійно від 3,27 до 4,28 еВ. Для кубічного твердого розчину ширина забороненої зони змінюється нелінійно від 5,4 еВ до 7,7 еВ при збільшенні вмісту магнію (Рис.2.3.1). Зі збільшенням вмісту оксиду магнію фаза змінюється на кубічну.



Рис. 2.3.1. Зміна ширини забороненої зони та типу кристалічної ґратки ZnMgO зі збільшеним вмістом магнію

У роботі [10] формували зразки з чистотою 99,99%, спікали за температури 1000-1050 °С протягом трьох годин і охолоджували разом з піччю.

Виявилося, що зразки не давали неперервного ряду твердих розчинів гексагонального оксиду цинку-магнію через різну кристалічну структуру вихідних оксидів. Аналіз спектрів фотолюмінесценції (Рис.2.3.2) виявив, що пік спектру збудження фотолюмінесценції зсувається у короткохвильовий бік при збільшенні вмісту магнію. Це свідчить на користь утворення твердого розчину ZnMgO.

Через те, що оксид цинку та оксид магнію мають різну кристалічну структуру, можна очікувати, що при збільшенні вмісту MgO, буде утворюватися спочатку кераміка з гексагональною структурою, потім суміш гексагональної та кубічної фаз, а згодом - з кубічною структурою [11]. По сьогоднішній день гранична межа вмісту магнію для керамічних зразків не є встановленою.

Однак у роботі [10] було проведено дослідження зразків, спектри збудження яких наведено на Рис.2.3.2, методом рентгенівської дифракції. Було виявлено, що в рентгенограмах присутні рефлекси, характерні для гексагональної фази оксиду цинку ((100), (002), (101)) і для кубічної фази оксиду

магнію (піки (200), (220)). Так як при легуванні ZnO магнієм рефлекси зсуваються у бік більших кутів, а при легуванні MgO цинком – у бік менших кутів, можна вважати, що зразки являють собою тверді розчини ZnMgO з різним вмістом магнію (Рис.2.3.2)



Рис.2.3.2. Спектри збудження ФЛ кераміки, відпаленої за різних температур

Розділ З. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Для дослідження властивостей кристалів використовують деякі види експериментальних досліджень: Дифракція рентгенівських променів, дифузне розсіювання рентгенівських променів, комбінаційне розсіювання світла та люмінесценція.

3.1. Дифракція рентгенівських променів

Дифракція рентгенівських променів – це такий процес, в результаті інтерференції пружно розсіяних електронами речовини вторинних хвиль якого утворюються відхилені промені. Така дифракція обумовлена великим параметром просторової дисперсії $\lambda \sim 5 \cdot 10^{-2}$ (λ – довжина хвилі d рентгенівського випромінювання, d – міжатомна відстань в речовині) та просторовим впорядкуванням розташування атомів розсіювача [12].

Розглянемо дифракцію електронів на кристалі з ідеальною кристалічною решіткою. Електрони з дебройлівською довжиною хвилі $\lambda_{\rm b}$ можуть дифрагуати в різних атомних площинах (Рис. 3.1.а). Візьмемо умову, коли електрони падають на кристал під кутом θ ковзання відносно сімейства розсіювання площин. Нехай поверхня кристалу C паралельна розсіюючим площинам (Рис.3.1.б).



Рис.3.1. Дифракція електронів на кристалі

При цьому θ – кут ковзання, під яким рентгенівський промінь падає на поверхню кристала, а $\beta = \pi - 2\theta$ – кут між падаючим і розсіяним електронним пучком. Якщо кут θ задовольняє умові Брегга-Вульфа, то виникає інтенсивний дифракційний максимум відбитої хвилі (Формула 3.1).

$$2 d \sin \theta_{\rm B} = n \lambda_{\rm B} \qquad (3.1)$$

де $\theta_{\rm b}$ – бреггівський кут, d – відстань між відбивальними площинами, n – ціле число, що набуває значень 1, 2, 3,

Дифракційний максимум виникає у випадку рівності різності ходу хвиль, що відобразились від сусідніх атомних площин цілому числу хвиль де Бройля, що являє собою фізичний зміст умови Брегга-Вульфа.

Якщо врахувати умову того, що в кристалі буде відбуватись заломлення електронних хвиль, дана мова набуде вигляду(Формула 3.2):

$$2d\sqrt{(n_e^2 - \cos^2\theta_{\rm B})} = n\lambda_{\rm B} \tag{3.2}$$

де *n_e* – показник заломлення [13].

3.2. Метод дифузного відбивання світла

Дифузне відбивання світла – це явище відбиття світла поверхнею, при якому світлові промені відбиваються в різних напрямках. Дифузне відбиття пов'язане з розсіянням світла на шорсткій поверхні, і є протилежним процесом до дзеркального відбиття.



Рис.3.2.1. Схематичне зображення дифузного відбивання світла

Спектр дифузного відбивання визначається поглинанням та розсіювальною здатністю зразку. Співвідношення між поглинанням та дифузним розсіюванням описується перетворенням Кубелки-Мунка (Формула 3.2):

$$\frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{\beta}{S} \tag{3.2},$$

де R_{∞} – абсолютне дифузне відбивання; *S* – коефіцієнт розсіювання світла; β – коефіцієнт поглинання.

Непружні процеси супроводжують порушення електронної підсистеми зразка – комптонівським розсіюванням і розсіюванням з порушенням плазмових коливань. В речовинах, де відсутній дальній порядок – розсіювання може бути тільки дифузним [14].

На рис. 3.3. наведено приклади спектрів дифузного відбивання полікристалічних шарів оксиду цинку та оксиду магнію.



Рис.3.2.2. Спектри дифузного відбивання оксиду цинку та оксиду магнію

Розділ 4. ВИГОТОВЛЕННЯ КЕРАМІЧНИХ ЗРАЗКІВ ZnMgO

4.1. Виготовлення сумішей ZnMgO

Для виготовлення зразків було обрано порошки оксиду цинку чистотою 99,9% та оксиду магнію, чистотою 98,9%, розміром зерен в яких не перевищував 5 мікрон. Було виготовлено зразки ZnMgO, в яких вміст оксиду магнію варіювався в межах від 10 мол.% до 90 мол.% з кроком 10 мол.%, а також зразки ZnO та MgO. Такий набір зразків було обрано щоб визначити більш детально граничну межу вмісту магнію, за якої відбувається утворення гексагональної фази ZnMgO.

Вміст компонентів ZnO та MgO було розраховано з врахуванням молярних їх мас за формулою (4.1.1).

$$m = \frac{M}{100} \cdot x\%, \tag{4.1.1}$$

де M – молярна маса оксиду, x% – вміст цього оксиду, використаний для утворення суміші необхідного складу.

У формулах (4.1.2) та (4.1.3) розрахуємо молярні маси оксиду цинку (<u>ZnO</u>) та магнію (MgO):

$$M_{Mg0} = M_{Mg} + M_0 = 40,311 \frac{\Gamma}{_{\text{MOЛЬ}}}; \qquad (4.1.2)$$
$$M_{Zn0} = M_{Zn} + M_0 = 81,369 \frac{\Gamma}{_{\text{MOЛЬ}}}. \qquad (4.1.3)$$

Зважування оксидів виконувалося з точністю 0,01 г. Враховуючий цей факт, було виконано розрахунки мас кожного оксиду по відношенню до маси оксиду магнію $m_{MgO} = 4$ г. При цьому для деяких сумішей типу Zn_{0,9}Mg_{0,1}O маса оксиду цинку складала $m_{ZnO} = 72,68$ г. При цьому для подальшої роботи маси обох оксидів було адаптовано таким чином, щоб загальна об'єм суміші не перевищувала об'єм ступки, в який проводилося перетирання матеріалу. В цьому випадку, маса сумішей не перевищувала 5 г. Нижче наводяться дані, використані для подальшого утворення суміші (таблиця 4.1.1):

ZnO		MgO		
<i>х</i> (мол.%)	<i>т</i> (г)	х (мол.%)	т (г)	
100	1,86	0	0,00	
90	2,44	10	0,13	
80	2,18	20	0,24	
70	0,57	30	0,12	
60	2,45	40	0,80	
50	0,41	50	0,20	
40	2,17	60	1,61	
30	2,03	70	2,35	
20	1,01	80	2,02	
10	0,45	90	2,02	
0	0,00	100	2,1	

Таблиця 4.1.1 Співвідношення мас оксидів магнію та цинку при утворенні суміші ZnMgO.

На Рис.4.1.1 продемонстровано порошки ZnO, MgO та суміш ZnO : MgO = 50 мол.% : 50 мол.%. Порівнюючи порошки бачимо, що оксид магнію набагато легший за оксид цинку. Спочатку зважували порошки, перетирали їх протягом 45 хвилин у ступці за допомогою товкачика, після чогопорошки складали у маленькі Zip-пакети і підписували, після чого відносили їх до пресувальної машини.



Рис.4.1.1. Порошки ZnO, MgO та Zn₅₀Mg₅₀O (зліва на право)

4.2. Прес для виготовлення керамічних зразків

Для виготовлення зразків було використано лабораторний гідравлічний прес LCP20 з центру UNIPRESS (Рис.4.2.1), який має ручне управління. Максимальна висота робочого простору складає 350 мм, що дозволяє пресувати об'єкти висотою до 350 мм.

Даний прес працює в діапазоні від 0 до 60 МПа. Гідравлічний прес оснащений манометром МТП-160 зі шкалою поділки 1 МПа та прес-формою діаметром 20 та 50 мм.



Рис.4.2. Гідравлічний прес

4.3. Пресування порошків ZnMgO за різним тиском

Готові порошки підготовлювались до пресування. Для початку, необхідно було зібрати прес-форму. Форма складається з шести магнітних прямокутних паралелепіпедів. Попередньо, форму треба обробити спиртом для запобігання забруднення порошків. Дану процедуру повторювали після пресування різних сумішей. У зібрану пресувальну форму висипалися порошки (Рис.4.3.1.а), потім трамбувалися одним з паралелепіпедів (Рис. 4.3.1.б-в), після чого закручували прес-форму і відправляли до пресувального апарату (Рис.4.3.1.г).

Після встановлення перс форми у пресі та закріпленні її за допомогою гвинта, який розташований зверху, прикладали тиск (Рис.4.3.1.г). Після

завершення пресування, прес-форма розбиралась і з неї діставали готовий спресований зразок (Рис.4.3.1.д).



Рис. 4.3.1. Процес пресування зразків

Порошки пресувались під тиском *P* = 3 та 4,5 МПа. При більших значеннях тиску пресування порошків з більшим вмістом магнію призводило до розшарування зразків., які розсипалися при розколюванні зразку на частини. Тому, лише 2 значення тиску використані в цій роботі.

Ширина та довжина пресованих зразків становили 0,7 та 25 мм, відповідно. Товщина зразка залежала від об'єму матеріалу, що використовувався для виготовлення зразків. Готові зразки продемонстровані на (Рис.4.3.2).



Рис.4.3.2. Пресовані зразки: MgO, Zn₅₀Mg₅₀O та ZnO

Було виготовлено по 2 зразка кожного складу, кожен з яких було розділено на дві рівні частини. Одна з них залишалася як вихідний зразок, а інші відпалювалися за різних умов.

4.4. Піч для відпалу зразків

Відпал зразків проводився в муфельній пічці типу СНО 4,5/1300 И4А [17]. Її камера виготовлена з високотемпературної кераміки. Нагрівальні елементи розташовані за периметром пічки - з боків, знизу та зверху, а двері захищені теплоізоляційним матеріалом. У даної печі максимальна робоча температура складає 1300 °С (Рис.4.4.1).

TPM251 Контролер [18] використовується для управління режимами відпалу у пічці (Рис.4.4.2). Існує три програми, кожна має п'ять кроків, вибираються вони кнопкою «№». Крок містить стадії: нагрівання (або дві охолодження) та підтримка температури протягом встановленого часу. Даний пристрій має функцію автоналаштування з високою точністю. Піл час автоналаштування пристрій обчислює найоптимальніші для об'єкта значення коефіцієнтів ПІД-регулювання.



Рис.4.4.1. Пічка СНО 4,5/1300 И4А



Рис.4.4.2. Вимірювач ТРМ251

4.5. Формування керамічних зразків ZnMgO

Наступним етапом після пресування зразків було їх спікання у пічці. Спресовані зразки клали у термічно стійкі керамічні трубки. Спікання проводилось на повітрі протягом трьох годин за температури 1050°C та 1100°C, після чого зразки охолоджувались разом з піччю.

В результаті було отримано 33 відпалених керамічних зразки (Рис. 4.5). На фотографії зразки розташовані в порядку зростання вмісту оксиду магнію (ліворуч – ZnO (100%), праворуч – MgO (100%)). Перший ряд – температура відпалу 1100 °C за тиском 1 т, другий – 1050 °C за тим самим тиском, а третій – 1050 °C за тиском 1,5 т. Не складно помітити, що при вмісті MgO 10%-50% кераміка набула більш темне забарвлення, що може бути пов'язано з вмістом неконтрольованих домішок в матеріалах, проте це предмет подальшого дослідження. Для зручності подальшого аналізу, опис кожного зразка наведено у Додатоку А.



Рис. 4.5. Отримані зразки кераміки

Розділ 5. ОПТИЧНІ ТА СТРУКТУРНІ ВЛАСТИВОСТІ КЕРАМІКИ

5.1. Спектри оптичного поглинання

На рис.5.1 наведено спектри оптичного поглинання зразків оксиду цинку з трьох наборів зразків. Зелена крива відповідає зразку № 12 з набору 12-22, з температурою 1050 °C і тиском 3 МПа, синя смуга відповідає за зразки під номерами 1-11 з температурою 1100 °C і тиском 1 тонна, червона смуга відповідає за партію зразків №23-33 з температурою 1050 °C та тиском 4,5 МПа.



Рис.5.1.1. Спектри поглинання зразків оксиду цинку, відпалених при 1050 та 1100 °С, виготовлених при різному тиску.

Не важко побачити екситонну смугу поблизу 380-384 нм, яка зсувається у бік більших довжин хвиль при збільшенні температури відпалу або тиску. Це може бути пов'язано з утворенням дефектних станів, що призводять до зменшення ширини забороненої зони.

Величина тиску та температури впливає на оптичну густину, яка є найбільшою для зразка № 1 (T = 1050 °C, P = 3,0 МПа). Зразки № 12 (T = 1100 °C,

P = 3,0 МПа) та № 23 (T = 1050 °C, P = 4,5 МПа) демонструють меншу оптичну густину. Це може бути пов'язано зі зменшенням коефіцієнту поглинання. Зазвичай, кераміка, яку виготовляють при більшому тиску стає прозорою, а підвищення температури призводить до кращого спікання зразків. Тому, можна вважати, що у нашому випадку мають місце обидва випадки.

На рис. 5.1.2. зображено спектри оптичного поглинання зразків з набору № 1-11. Можна бачити, присутність екситонного максимуму для зразків з вмістом оксиду магнію 60 мол.%, що свідчить про присутність гексагональної фази модифікованого оксиду цинку.



Рис.5.1.2. Спектри оптичного поглинання зразків набору № 1-11 (зліва) та №12-22 (справа), виготовлених при Т = 1050 та 1100 °С, відповідно. Р = 3,0 МПа

Положення цього максимуму зсувається в ультрафіолетовий бік при збільшенні вмісту магнію, що свідчить на користь утворення твердого розчину з більшою шириною забороненої зони. Подібна поведінка спектрів спостерігається і для набору зразків № 12-22.

Слід зазначити, що в зразках в вмістом магнію більше 70 мол.% спостерігається широка смуга з максимумом поблизу 290-300 нм, яка зазвичай спостерігається в оксиді магнію і є притаманною власним дефектам оксиду магнію, зокрема кисневим вакансіям. Інтенсивність цієї смуги зростає при збільшенні вмісту магнію. При збільшенні вмісту магнію, оптична густина зменшується, що свідчить на користь зменшення коефіцієнта поглинання. Це може бути пов'язано також зі збільшення ширини забороненої зони і зсувом краю поглинання у УФ бік.



Рис.5.1.3. Спектри оптичного поглинання зразків набору № 1-11 (зліва) та №23-33 (справа), виготовлених при T = 1050 °C та P = 3,0 та 4,5 МПа, відповідно

Порівняння спектрів оптичного поглинання зразків виготовлених при різних тисках наведено на рис.5.1.3. Можна бачити, що тенденція у зміні спектрів поглинання для зразків, виготовлених при різних тисках подібна. Різниця полягає лише у тому, що оптична густина для зразків, виготовлених при P = 4,5МПа є дещо меншою, ніж оптична густина відповідних зразків, виготовлених при меншому тиску. Порівняння спектрального положення екситонного максимуму для всіх трех партій зразків наведено на рис. 5.1.4. Можна бачити, що при збільшенні вмісту магнію має місце зсув цього максимуму в УФ бік, але для партії, виготовленої при 1100 °C ці зміни є незначними. Це може бути наслідком того, що розчинність магнію в оксиді цинку набула граничного значення і подальше збільшення вмісту магнію не впливає на цей ефект для зразків, відпалених при 1100 °C.



Рис.5.1.4 Положення екситонних максимумів зразків різних партій, як зазначено на рисунку

5.2. Рентгенограми зразків та їх аналіз.

Для того, щоб визначити яким чином збільшення вмісту магнію впливає на структурні властивості зразків, вони були досліджені методом рентгенівської дифракції. На Рис.5.2.1 наведено рентгенограми зразків з набору № 12-22, відпалених при 1100 °С. Можна бачити, що в рентгенограмах присутні рефлекси, які обумовлені дифракцією рентгенівських на сімействі площин (101) та (102) гексагонального ZnO (JCDD PDF 010-70-8072) та площин (111) та (200) кубічного MgO (JCDD PDF 010-77-2364).



Рис.5.2.1. Дифрактограми зразків ZnMgO партії № 12-22, виготовлених при P = 4,5 МПа та відпалених при 1100 °C

Порівняння рентгенограм зразків ZnMgO з різним вмістом магнію з чистими зразками ZnO та MgO показує, в зразках з вмістом магнію $x \le 0,2$ домінує гексагональна фаза оксиду цинку, в зсув максимуму (101) є зумовленим вбудовуванням магнію в гратку ZnO. При вмісті магнію $x \ge 0,8$ домінує кубічна фаза оксиду магнію, при чому зсув максимуму (200) свідчить про присутність цинку в гратці оксиду магнію. При значеннях $0,2 < x \le 0,7$ в зразках реєструються дві фази ZnMgO – гексагональна та кубічна.



Рис.5.2.2. Дифрактограми зразків ZnMgO з експерименту [4]

Слід зазначити, що подібну поведінку рентгенограм в залежності від вмісту магнію показували два інших набора зразків. Отже, характерною рисою всіх наборів зразків є присутність двох кристалічних фаз в зразках з 0,2<x≤0,7. При цьому основний вплив на структуру зразків оказує температура спікання.

Зазначимо, що наявність лише гексагональної структури ZnMgO для $x \le 0,2$ свідчить про повну розчинність MgO у ZnO. Цей висновок підтврджено результатами роботи [4], наведеними на рис.5.2.2, які підтверджують повну розчинність магнію з вмістом 15 мол. % в оксиді цинку. Можна бачити, що максимум поблизу 34,4° зсувається у бік більших кутів при зростанні температури відпалу від 34,4 до 35,2° (рис. 5.2.2,6). Було показано на основі аналізу положення максимумів (100) та (002), що має місце трансформація гратки та збільшення параметру гратки *a* від *a* = 3,25078 Å до *a* = 3,25377 Å та зменшення параметру *c* від *c* = 5,120546 Å до *c* = 5,187926 Å. Показано, що ці дані збігаються з даними для Zn_{0.85}Mg_{0.15}O (JCDD PDF 010-78-3031).

Отже, на основі порівняння результатів оптичних та структурних досліджень виявлено, що значний зсув екситонної смуги в спектрах оптичного поглинання має місце для зразків з містом магнію $x \le 0,2$. В таких зразках зареєстровано присутність лише гексагональної структури оксиду цинкумагнію. Можемо припустити, що саме ці зразки можуть бути перспективними для подальшого застосування в сенсорах. Однак більш детальне дослідження впливу вмісту магнію на властивості кераміки для $x \le 0,2$ є бажаним.

ВИСНОВКИ

Було створено 33 зразки з різним вмістом оксиду магнію та цинку, спресованих під двома тисками і відпалені двома температурами відпалу.

Спектроскопія оптичного поглинання показала, що при утворенні керамічних зразків ZnMgO ширина забороненої зони стає більшою ніж у оксиду цинку. Дані показали, що переважно зразки мають гексагональну структуру, але при збільшенні вмісту оксиду магнію утворюється кубічна структура. При MgO 20-60% спостерігаємо дві фази одночасно, що підтвердило літературні дані. Також, було показано, що різка зміна ширини забороненої зони відбувається при збільшені вмісту магнію до 20%, а загалом, більші зміни ширини забороненої зони відбуваються за меншої температури відпалу.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

Попик Ю.В. Фізика напівпровідників. – Ужгород: ТОВ "ІВА", 2014 – 820
с. – ISBN 978-617-501-089-1

2. Домішкові напівпровідники *[Електронний ресурс]* – Режим доступу до ресурсу: http://www.viti.edu.ua/files/other/lex5_Доміш.н.п.pdf. – Назва з екрану.

 Оксид цинка ZnO [Електронний pecypc] – Режим доступу до ресурсу: https://worldofmaterials.ru/spravochnik/semiconductors/256-oksid-tsinka-zno – Назва з екрану.

4. 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.

 Бинтайкин Б.Е. Физика твердого тела: Учеб. пособие. — Москва: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2008. — 360 с. – ISBN 978-5-7038-2459-7.

 Vaseem M. Zno Nanoparticles: Growth, Properties, and Applications / Vaseem M., Umar A., Hahn Y.; – California: American Scientific Publishers, 2010. – Volume 5, 36 p.: Бібліогр. – 3 с. – ISBN 1-58883-170-1ю.

7. Magnesium oxide fume *[Електронний ресурс]* – Режим доступу до pecypcy: https://www.cdc.gov/niosh/npg/npgd0374.html – Назва з екрану.

 B.A. Petersen, B. Liu, W.J. Weber, Y. Zhang. Ab initio molecular dynamics simulations of low energy recoil events in MgO// Journal of Nuclear Materials. –2017.
– P.125.

9. I. Takeuchi, W. Yang, K.-S. Chang, M. A. Aronova, T. Venkatesan, R. D. Vispute, and L. A. Bendersky. Monolithic multichannel ultraviolet detector arrays and continuous phase evolution in Mg x Zn 1–x O composition spreads// Journal of Applied Physics. – 2003. – N 11 – P.7339.

 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. – 2010. – № 7. – P. 1605–1608.

MgxZn1-xO as a II-VI widegap semiconductor alloy / A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma at all. // Appl. Phys. Lett. – 1998. – V. 72. – P. 2466–2468.

12. Дифракция рентгеновских лучей *[Електронний ресурс]:* Энциклопедия физики и техники. – Режим доступу до ресурсу: http://www.femto.com.ua/articles/part 1/1074.html. – Назва з екрану.

13. Волновые свойства частиц [Електронний ресурс]: [навч. посіб для студ. МГТУ им. Н.Э.Баумана] / Л.К. Мартинсон, Е.В. Смирнов. – Физика в техническом университете. – №.5. – Режим доступу до ресурсу: http://fn.bmstu.ru/data-

physics/library/physbook/tom5/ch2/formulas/fml2.10_more.htm. – Назва з екрану.

14. Методы оптической спектроскопии *[Електронний ресурс]:* Лаборатория физических методов исследования. – Режим доступу до ресурсу:. – Назва з екрану.

15. Функциональный анализ методом ИК-спектроскопии *[Електронний ресурс]:* Комбинационное рассеяние света. – Режим доступу до ресурсу: http://web.nioch.nsc.ru/nspu/physmethods/additions/L3-IR-2.pdf. – Назва з екрану.

16. Рамановская спектроскопия (комбинационного рассеяния). Основы, методы, применение *[Електронний ресурс]* – Режим доступу до ресурсу: https://www.czl.ru/tgroups/introduction-to-raman-spectroscopy/. – Назва з екрану.

17. Електрична муфельна піч *[Електронний ресурс]* – Режим доступу: https://termopressmash.com.ua/pechi/elektricheskaya-mufelnaya-pech-sno-4-5-1300i4a.– Назва з екрану.

18. Програмний ПІД-регулятор [Електронний pecypc] – Режим доступу: https://termopressmash.com.ua/komplektuyuschie/programmnyiy-pid-regulyatortrm251 – Назва з екрану.

додатки

Додаток А

Таблиця отриманих зразків

N⁰	Формула	Тиск	Температура
зразка		(МПа)	(°C)
1	ZnO	50	1100
2	$Zn_{90}Mg_{10}O$	50	1100
3	$Zn_{80}Mg_{20}O$	50	1100
4	$Zn_{70}Mg_{30}O$	50	1100
5	$Zn_{60}Mg_{40}O$	50	1100
6	$Zn_{50}Mg_{50}O$	50	1100
7	$Zn_{40}Mg_{60}O$	50	1100
8	$Zn_{30}Mg_{70}O$	50	1100
9	$Zn_{20}Mg_{80}O$	50	1100
10	$Zn_{10}Mg_{90}O$	50	1100
11	MgO	50	1100
12	ZnO	50	1050
13	$Zn_{90}Mg_{10}O$	50	1050
14	$Zn_{80}Mg_{20}O$	50	1050
15	$Zn_{70}Mg_{30}O$	50	1050
16	$Zn_{60}Mg_{40}O$	50	1050
17	$Zn_{50}Mg_{50}O$	50	1050
18	$Zn_{40}Mg_{60}O$	50	1050
19	$Zn_{30}Mg_{70}O$	50	1050
20	$Zn_{20}Mg_{80}O$	50	1050
21	$Zn_{10}Mg_{90}O$	50	1050
22	MgO	50	1050
23	ZnO	75	1050
24	$Zn_{90}Mg_{10}O$	75	1050
25	$Zn_{80}Mg_{20}O$	75	1050
26	$\overline{Zn_{70}Mg_{30}O}$	75	1050
27	$Zn_{60}Mg_{40}O$	75	1050
28	$Zn_{50}Mg_{50}O$	75	1050

29	$Zn_{40}Mg_{60}O$	75	1050
30	$Zn_{30}Mg_{70}O$	75	1050
31	$Zn_{20}Mg_{80}O$	75	1050
32	$Zn_{10}Mg_{90}O$	75	1050
33	MgO	75	1050