

Міністерство освіти і науки України
Національний університет «Києво-Могилянська академія»
Факультет природничих наук
Кафедра фізико-математичних наук

Кваліфікаційна робота
освітній ступінь – бакалавр
**на тему: «ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КЕРАМІКИ НА ОСНОВІ
СПОЛУК ZnO ТА MgO »**

Виконала: студентка 4-го року навчання,
Спеціальності 104 Фізика та астрономія
Мустафаєва Анастасія Сергіївна
Науковий керівник:
Хоменкова Лариса Юріївна
Провідний науковий співробітник,
доктор фізико-математичних наук,
ІФН ім. В.Є. Лашкарьова НАН України

Рецензент: Ворона І.П.
Кваліфікаційна робота захищена
з оцінкою
Секретар ЕК:
« 03 » червня 2025р.

Київ — 2025

ЗМІСТ

ВСТУП.....	4
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	6
1.1 Властивості оксиду цинку та оксиду магнію.....	7
1.1.1. Кристалічна структура ZnO та MgO.....	7
1.1.2. Зонна структура ZnO та MgO.....	8
1.1.3. Оптичні властивості ZnO та MgO.....	10
1.1.4. Коливальні спектри ZnO та MgO.....	12
1.2. Легування оксиду цинку магнієм	13
1.2.1. Вплив іонного радіусу Mg^{2+} на кристалічну ґратку ZnO.....	14
1.2.2. Оптичні властивості: зміна ширини забороненої зони.....	17
1.2.3. Фононні спектри у ZnMgO.....	17
1.3. Методи дослідження спектрів відбивання.....	20
1.3.1. Основи інфрачервоної спектроскопії.....	20
1.3.2. Визначення області залишкових променів та їх значення.....	21
1.3.3. Спектри інфрачервоного відбивання ZnMgO.....	23
1.3.4. Теоретичне моделювання спектрів.....	24
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ.....	27
2.1. Виготовлення зразків ZnMgO.....	27
2.1.1. Метод спікання (твердофазної реакції).....	27
2.1.2. Контроль складу та кристалічної структури.....	29
2.2. Методи дослідження оптичних властивостей.....	31
2.2.1. Методика вимірювання спектрів відбивання.....	31
2.2.2. Аналіз спектрів у різних частотних діапазонах.....	32
2.2.3. Обробка отриманих експериментальних даних.....	34
РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ.....	35
3.1. Спектри інфрачервоного відбивання ZnMgO.....	35
3.1.1. Вплив концентрації MgO на спектральні характеристики.....	35
3.1.2. Порівняння експериментальних спектрів з теоретичним моделюванням.....	37

3.2. Аналіз фононних та плазмонних мод у ZnMgO	39
3.2.1. Визначення основних мод коливань	40
3.2.2. Залежність спектрів від напрямку електричного поля.....	41
3.3. Вплив температури відпалу на спектральні властивості ZnMgO.....	42
3.3.1. Еволюція кристалічної структури при зміні температури.....	43
3.3.2. Аналіз зміни фононних мод при термообробці.....	44
ВИСНОВКИ	47
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	48

ВСТУП

Оксид цинку-магнію є важливим матеріалом у сфері матеріалознавства, оскільки володіє низкою унікальних властивостей, таких як висока термостійкість і оптичні характеристики. Легування цього оксиду різними елементами дозволяє модифікувати його фізичні та хімічні властивості, що робить його надзвичайно перспективним для використання в технічних застосунках, таких як сенсори, каталітичні процеси та електронні компоненти.

Актуальність дослідження. В умовах швидкого розвитку сучасних технологій є необхідність у створенні матеріалів, що можуть ефективно працювати в агресивних середовищах при високих температурах та навантаженнях. Оксид цинку-магнію, завдяки своїм унікальним властивостям, здатний стати основою для нових матеріалів з покращеними характеристиками, а вивчення його спектрів інфрачервоного відбивання є важливим етапом у розробці таких матеріалів. Спектроскопія інфрачервоного відбивання дає змогу не тільки визначити склад матеріалу, але й оцінити вплив легуючих елементів на його структуру та функціональні властивості.

Мета дослідження. Метою дослідження є вивчення спектрів інфрачервоного відбивання оксиду цинку-магнію, легованого різними домішками, з метою встановлення залежностей між складом матеріалу, його кристалічною структурою та оптичними характеристиками. Це дослідження допоможе оцінити вплив легуючих елементів на властивості матеріалу, що є важливим для розробки нових матеріалів із покращеними функціональними характеристиками.

Завдання, які ставляться в дослідженні:

1. Вивчити сучасні літературні джерела щодо спектральних характеристик оксиду цинку-магнію до і після легування.
2. Провести вимірювання спектрів інфрачервоного відбивання зразків оксиду цинку-магнію, легованого різними домішками.
3. Проаналізувати отримані спектральні дані для визначення змін у структурі та фізичних властивостях матеріалу.

4. Встановити вплив конкретних легуючих елементів на спектральні властивості оксиду цинку-магнію.

Дослідження спектрів інфрачервоного відбивання легованого оксиду цинку-магнію дозволяє глибше зрозуміти вплив домішок на його структуру та властивості. Отримані результати сприятимуть оптимізації складу матеріалу для конкретних технічних застосувань, зокрема у сенсорах, каталітичних процесах та електронних пристроях, що забезпечить створення нових високоякісних матеріалів з покращеними характеристиками.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

Оксид цинку (ZnO) та оксид магнію (MgO) є важливими матеріалами в області матеріалознавства через свої унікальні фізико-хімічні властивості. Їх тверді розчинні (Zn,Mg)O, які виникають внаслідок комбінації оксидів цинку та магнію, мають унікальні властивості завдяки можливості утворення сполук з різною кристалічною ґраткою – від гексагональної до кубічної при зростанні вмісту магнію. Ці сполуки мають широкий спектр застосувань завдяки своєму п'єзоелектричному ефекту, хорошим оптичним властивостям та високій хімічній стабільності.

Однією з ключових причин уваги дослідників до оксиду цинку-магнію зумовлена можливістю керування шириною забороненої зони за допомогою легування оксиду цинку магнієм – вбудовуванню Mg^{2+} в катіонні позиції ZnO. Це дозволяє отримувати матеріали з більшою шириною забороненої зони, покращеними оптичними та електронними характеристиками для різноманітного використання, зокрема, при створенні сенсорів, каталітичних матеріалів, оптоелектронних пристроїв та інших високотехнологічних компонентах.

Підвищений інтерес до оксиду цинку-магнію обумовлений також його здатністю знижувати порогові струми в пристроях, що працюють при високих температурах, та зменшувати рівень шуму в електронних компонентах. Оксид цинку-магнію також є перспективним матеріалом для створення транзисторів та інших пристроїв на основі широкозонних напівпровідників, що дозволяє підвищити ефективність і надійність таких технологій.

Вивчення оптичних характеристик за допомогою вимірювання спектрів оптичного поглинання в УФ-видимій та інфрачервоній області спектру дозволяє отримати важливу інформацію вплив вмісту магнію на структуру та інші характеристики. Ці дослідження допомагають зрозуміти, як домішки магнію можуть покращити або модифікувати властивості оксиду цинку, наприклад, підвищення стійкості до високих температур, поліпшення механічних характеристик або зміну оптичних параметрів. Таким чином, дослідження

спектральних характеристик оксиду цинку-магнію є важливим кроком у розробці нових матеріалів для різноманітних застосувань, у тому числі для потреб оптоелектроніки, сенсорики, каталізу та медицині.

1.1 Властивості оксиду цинку та оксиду магнію

1.1.1. Кристалічна структура ZnO та MgO

ZnO є напівпровідником із широкою забороненою зоною (~ 3.37 eV), високою хімічною та термічною стабільністю, а також вираженими п'єзоелектричними властивостями. Завдяки цим характеристикам він широко використовується у виробництві фотодетекторів, ультрафіолетових світлодіодів, сенсорів та транзисторів [1-4].

ZnO зазвичай кристалізується у гексагональній структурі вюрциту ($P6_3mc$), що є найстабільнішою при нормальних умовах (Рис.1.1.1). Ця структура характеризується тетраедричною координацією атомів Zn^{2+} і O^{2-} , що призводить до анізотропії механічних та електричних властивостей. У меншій мірі ZnO може існувати у кубічній структурі сфалериту ($F-43m$), але ця форма є метастабільною і утворюється лише за певних умов синтезу [1].

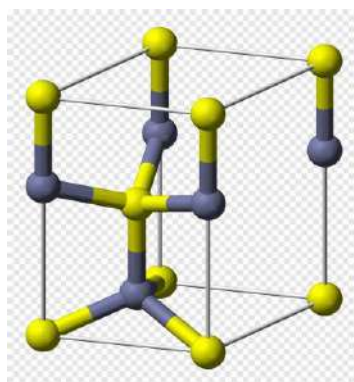


Рис. 1.1.1. Гексагональна структура ZnO. Жовті сфери відповідають атомам кисню, а темні – атомам цинку. Тетраедричне оточення кожного атома сприяє анізотропії механічних та електричних властивостей матеріалу і є вирішальним фактором у рості кристалів.

MgO, у свою чергу, є діелектриком із ще ширшою забороненою зоною (~7.8 eV), що робить його ідеальним матеріалом для електроізоляційних покриттів, термостійких підкладок та каталізаторів. Висока температура плавлення (~2800°C) і хімічна інертність роблять MgO корисним у металургії та захисних покриттях для високотемпературних пристроїв.

MgO має кубічну структуру NaCl (Fm-3m), що характеризується щільноупакованими іонами Mg^{2+} та O^{2-} у співвідношенні 1:1 (Рис.1.1.2). Висока симетрія цієї структури забезпечує його механічну та термічну стійкість, а також високий рівень ізотропії властивостей [2].

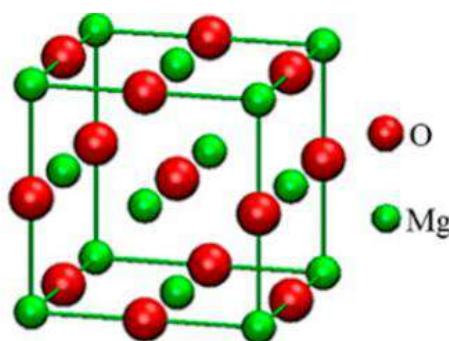


Рис.1.1.2. Кристалічна структура MgO. На зображенні представлена кубічна структура типу NaCl, у якій іони Mg^{2+} (зелені сфери) та O^{2-} (червоні сфери) розташовані у щільноупакованому порядку. Така структура забезпечує високу механічну та термічну стійкість оксиду магнію, а також його ізотропні фізичні властивості.

1.1.2. Зонна структура ZnO та MgO

Електронна зонна структура напівпровідників визначає їхні оптичні та електронні властивості, зокрема здатність до поглинання та випромінювання світла, електропровідність та взаємодію з домішками.

Як зазначено вище, оксид цинку ZnO є широкозонним напівпровідником із прямою забороненою зоною ($E_g \approx 3,37$ eV при кімнатній температурі), що означає, що процеси випромінювання та поглинання світла відбуваються без

участі фононів, що робить цей матеріал вкрай важливим для ультрафіолетової оптоелектроніки [4].

Зонна структура ZnO формується за рахунок:

- валентної зони, яка складається переважно з 2p-орбіталей атомів кисню (O^{2-});
- зони провідності, що формується головним чином 4s-орбіталями атомів цинку (Zn^{2+}) (рис.1.1.3).

Велика енергія зв'язку екситону (~ 60 меВ) у ZnO дозволяє йому ефективно випромінювати ультрафіолетове світло навіть при кімнатних температурах

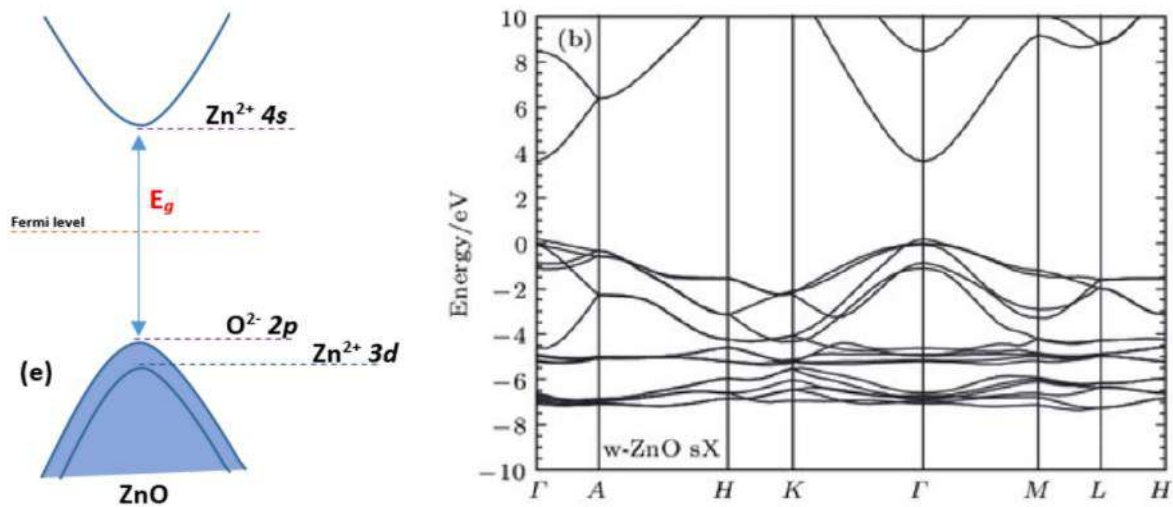


Рис. 1.1.3. Зонна структура оксиду цинку. [1]

Оксид магнію (MgO) є іонним кристалом з кубічною структурою типу NaCl та широкою забороненою зоною ($E_g \approx 7,8$ eV при кімнатній температурі). Така широка зона робить MgO практично прозорим у видимому та ультрафіолетовому діапазонах, а також ізолятором з низькою електропровідністю.

Формування зонної структури MgO зумовлене наступними орбіталями:

- валентна зона утворюється переважно 2p-орбіталями атомів кисню (O^{2-}), подібно до ZnO.
- зона провідності формується за рахунок 3s-орбіталей магнію (Mg^{2+}), які мають вищу енергію, ніж 4s-орбіталі Zn, що пояснює значно ширшу заборонену зону.

Через значне розділення між валентною та зоною провідності, MgO не проявляє люмінесценції при кімнатній температурі, і не є активним з точки зору оптичного поглинання у видимому чи ближньому ультрафіолеті. Однак саме завдяки цим властивостям MgO часто використовується як ізолюючий або буферний шар у гетероструктурах.

Оскільки MgO має більшу забороненої зони ($\sim 7,8$ eV) у порівнянні з ZnO ($\sim 3,37$ eV), а також кубічну структуру на відміну від гексагонального ZnO, то при легуванні MgO цинком може утворюватися кубічна структура, а при легуванні ZnO магнієм – гексагональна, що може призводити до зміни механізмів поглинання та відбивання світла в таких сполуках [4]

1.1.3. Оптичні властивості ZnO та MgO

Оптичні властивості напівпровідникових матеріалів визначають їхню здатність до поглинання, випромінювання та відбивання світла у різних діапазонах електромагнітного спектра. Оксид цинку є широкозонним напівпровідником із прямою забороненою зоною $\sim 3,37$ eV при кімнатній температурі, що відповідає ультрафіолетовому (УФ) діапазону випромінювання (~ 368 nm). Його основні оптичні характеристики такі:

- Висока прозорість у видимому діапазоні (400–800 nm) – ZnO широко використовується в оптичних покриттях і прозорих електродах.
- Ефективне поглинання в УФ-області (< 370 nm) – робить ZnO корисним для сонячних фільтрів і фотодетекторів.
- Сильна екситонна люмінесценція ($\sim 3,3$ eV, 375 nm) – дозволяє використовувати ZnO для створення УФ-світлодіодів і лазерів.
- Наявність глибоких рівнів дефектів – випромінювання у зеленому та жовтому діапазонах, пов'язане з вакансіями кисню та міжвузловими атомами цинку.

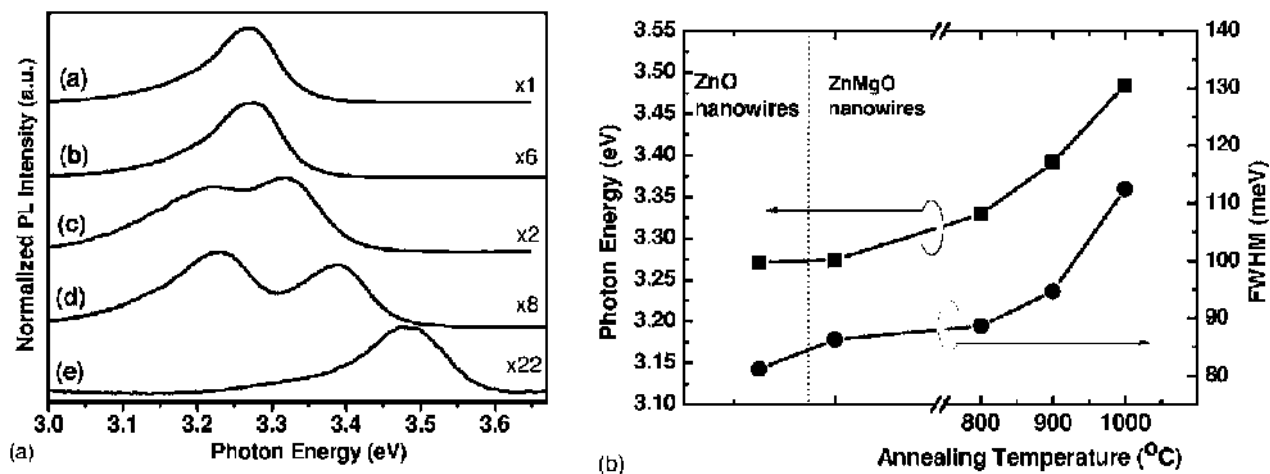


Рис 1.2.1: а) Експериментальні результати, що демонструють вплив ZnMgO на оптичні характеристики пристрою.[4]

Оптичні властивості MgO, який є ізолятор із широкою забороненою зоною $\sim 7,8$ eV, що забезпечує:

- Повну прозорість у видимому та ближньому УФ-діапазонах – використовується у лазерній оптиці та антивідбивних покриттях.
- Низьке поглинання в УФ-діапазоні – MgO підходить для застосування в оптичних вікнах і захисних екранах.
- Високий показник заломлення ($\sim 1,7-1,8$) – дозволяє створювати багатошарові оптичні структури.

Легування ZnO магнієм модифікує його оптичні властивості, зокрема, спричиняє збільшення ширини забороненої зони, що призводить до зміщення краю поглинання в короткохвильову область і, таким чином, дозволяє регулювати область оптичного поглинання та спектральні характеристики випромінювання. Крім того, зміни у спектрах відбивання, зумовлені варіацією концентрації Mg, впливають на фононні та плазмонні коливання, що, у свою чергу, змінює характеристики інфрачервоного відбивання. Також спостерігається зниження інтенсивності дефектної люмінесценції, оскільки магній зменшує кількість кисневих вакансій, що покращує якість матеріалу для застосування в оптоелектроніці [5].

1.1.4. Коливальні спектри ZnO та MgO

Фононні та плазмонні коливання в оксиді цинку є важливими фізичними явищами, що визначають його оптичні та електронні властивості. Фонони описують колективні коливання атомів у кристалічній решітці і відіграють значну роль у теплопровідності, електрон-фононній взаємодії та оптичному відгуку матеріалу. В оксиді цинку, який має гексагональну структуру вюрциту, існують поздовжні (LO) та поперечні (TO) оптичні моди, а також акустичні моди. Оптичні фонони активно взаємодіють з електромагнітним випромінюванням у далекому інфрачервоному діапазоні, що відображається у спектрах інфрачервоного відбивання. Саме ці коливання є ключовими для визначення особливостей спектрів інфрачервоного відбивання легованого ZnO, оскільки їх частоти та інтенсивності залежать від концентрації домішок і дефектів у структурі.

Плазмонні коливання, у свою чергу, пов'язані з колективним рухом вільних електронів у напівпровідниковому матеріалі. У чистому ZnO кількість вільних носіїв заряду є відносно невеликою, тому плазмонні ефекти виражені слабо. Однак, легування, зокрема магнієм, змінює електронну концентрацію, що може приводити до формування плазмонно-фононних поляритонів. Це явище є результатом взаємодії між колективними коливаннями електронного газу та фононами у кристалічній ґратці, що проявляється у вигляді змін у спектрах інфрачервоного відбивання.

Дослідження фононних і плазмонних ефектів у ZnO дозволяє отримати цінну інформацію про особливості його кристалічної будови, рівень легування та наявність точкових дефектів. Вплив магнію на ці процеси є особливо цікавим, оскільки Mg модифікує не лише електронну структуру, а й змінює динаміку ґраткових коливань, що безпосередньо впливає на оптичні характеристики матеріалу, як показано на рис.1.1.3.

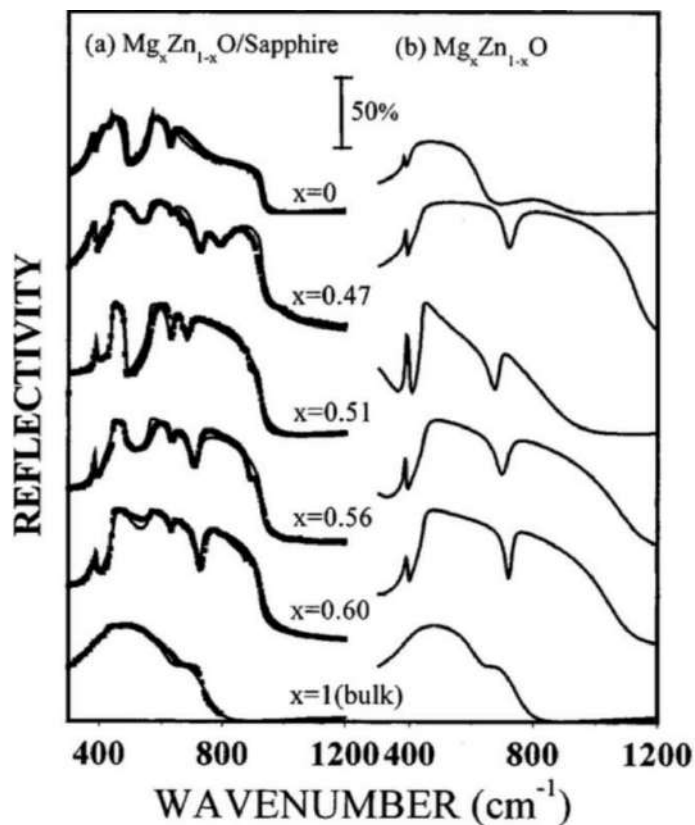


Рис. 1.1.3. Експериментальні (ліва панель) та теоретичні (права панель) спектри інфрачервоного відбивання плівок $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ на сапфірових підкладках для різного вмісту магнію x , а також об'ємного MgO ($x = 1$). Зміна спектральних особливостей відображає вплив легування на фононні моди та оптичну відповідь матеріалу.

1.2. Легування оксиду цинку магнієм

Легування оксиду цинку (ZnO) магнієм (Mg) є одним із ключових методів модифікації його фізичних та хімічних властивостей, зокрема електронної структури, оптичних характеристик і кристалічної будови. Додавання магнію дозволяє змінювати ширину забороненої зони, впливати на оптичне поглинання та коригувати електронно-фононну взаємодію.

Магній є двовалентним катіоном (Mg^{2+}) і може заміщувати іони цинку (Zn^{2+}) у кристалічній решітці ZnO , оскільки їхні іонні радіуси є відносно близькими, і при цьому не порушується умова електронейтральності матеріалу. Таке заміщення приводить до зміни параметрів кристалічної ґратки та впливає на

фізико-хімічні властивості матеріалу. Основним наслідком цього процесу є розширення забороненої зони ZnO, що дозволяє використовувати матеріал у пристроях з регульованими оптичними властивостями.

Одним із важливих аспектів легування є вплив Mg на дефекти в структурі ZnO. Магній зменшує кількість кисневих вакансій, що сприяє зниженню дефектної люмінесценції та покращенню якості матеріалу. Це особливо важливо для застосування у світловипромінюючих діодах (LED), лазерах та інших оптоелектронних пристроях.

Розчинність магнію в ZnO має певні обмеження. При малих концентраціях (до ~30 ат.%) Mg однорідно розподіляється у кристалічній решітці ZnO, однак при більш високих концентраціях відбувається фазове розшарування з утворенням домішкових фаз оксиду магнію (MgO), що суттєво впливає на властивості матеріалу.

Легування оксиду цинку магнієм (Mg) значно впливає на електронну зонну структуру ZnO. Основні зміни включають:

1. Збільшення ширини забороненої зони (E_g) – введення іонів Mg^{2+} (радіус $\sim 0,57 \text{ \AA}$) замість іонів Zn^{2+} (радіус $\sim 0,60 \text{ \AA}$) призводить до зменшення параметра ґратки та збільшення енергетичного розриву. Це відбувається через більший іонний характер зв'язку MgO у порівнянні з ZnO.
2. Перехід від гексагональної структури ZnO до кубічної структури MgO – при високих концентраціях Mg у ZnO спостерігається зміна кристалічної структури, що впливає на електронні та оптичні властивості.
3. Модифікація оптичних властивостей – через зміну E_g матеріал поглинає світло у більш короткохвильовій області спектра, що дозволяє використовувати ZnMgO в ультрафіолетових лазерах і детекторах [1].

1.2.1. Вплив іонного радіусу Mg^{2+} на кристалічну ґратку ZnO

Іонний радіус є важливим параметром, що визначає можливість і характер легування матеріалу. Іонний радіус магнію Mg^{2+} становить приблизно $0,57 \text{ \AA}$, тоді як іонний радіус цинку Zn^{2+} дорівнює $0,74 \text{ \AA}$. Це означає, що при заміщенні

Zn^{2+} іонами Mg^{2+} у кристалічній решітці ZnO відбуваються значні структурні зміни.

Оксид цинку (ZnO) кристалізується у гексагональній структурі вюрциту, яка є стабільною за кімнатних умов. Впровадження Mg^{2+} у кристалічну ґратку ZnO приводить до зменшення міжатомних відстаней, що зумовлено меншим розміром іонів магнію. Це викликає стискання решітки, що проявляється у зміні параметрів елементарної комірки. Зокрема, спостерігається зменшення параметра «а» та параметра «с», що впливає на міжплощинні відстані у структурі матеріалу.

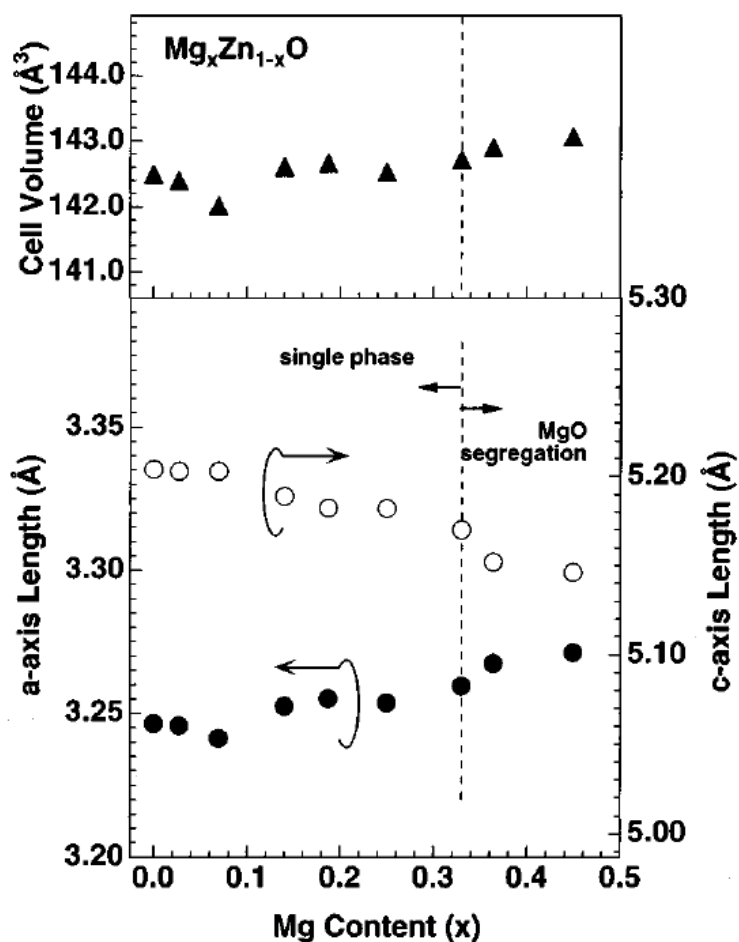


Рис. 1.1.3. Параметри кристалічної ґратки ZnO , легованого Mg [6].

При додаванні магнію в ZnO частина іонів Zn^{2+} заміщується на Mg^{2+} , що призводить до деформації ґратки та поступового переходу від гексагональної структури ZnO до кубічної структури MgO при високих концентраціях Mg

(рис.1.1.3). Це супроводжується зміною параметрів кристалічної ґратки, що відображається в спектрах рентгенівської дифракції.

Таким чином, легування ZnO магнієм відкриває можливість для налаштування його фізико-хімічних параметрів, що є критично важливим для створення нових функціональних матеріалів із заданими властивостями.

На низьких концентраціях магнію (до ~30 ат.%) Mg^{2+} рівномірно заміщує Zn^{2+} , зберігаючи структуру вюрциту. Проте при підвищенні концентрації Mg спостерігається фазове розшарування, оскільки оксид магнію (MgO) кристалізується у структурі натрію хлориду (кубічна решітка), яка не є сумісною з гексагональною ґраткою ZnO. Внаслідок цього при високих концентраціях легування (понад 30-40 ат.%) з'являється друга фаза MgO, що впливає на фізико-хімічні властивості матеріалу (рис.1.1.4).

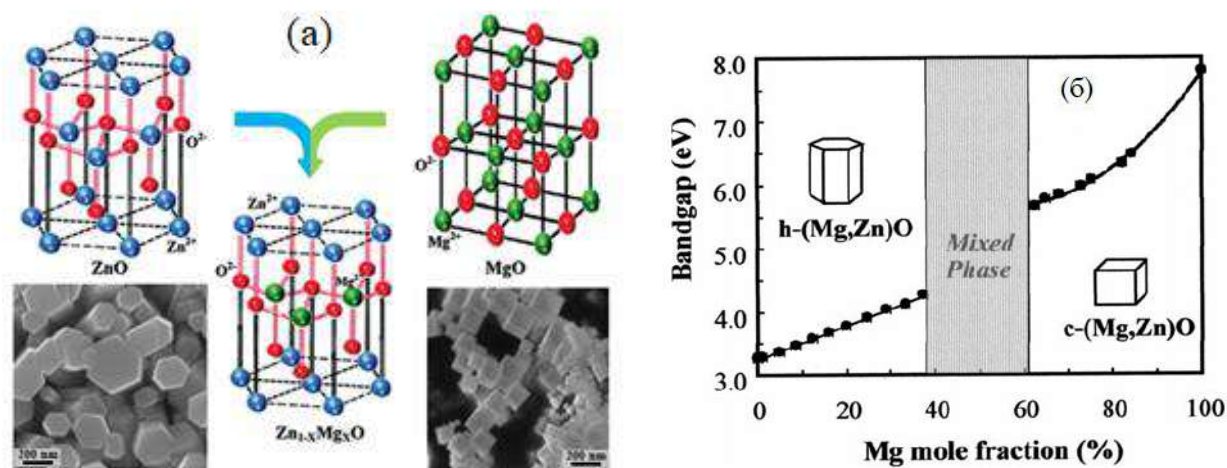


Рис. 1.1.4. (а) Схематичне зображення гексагональної структури ZnO (зліва) до кубічної структури MgO (справа). Центральне зображення демонструє проміжну гексагональну структуру $Zn_{1-x}Mg_xO$. Нижче представлені зображення, отримані методом електронної мікроскопії, для гексагонального ZnO та кубічного MgO, отримані методом електронної мікроскопії. (б) Ширина забороненої зони в залежності від вмісту магнію.

Окрім змін у параметрах решітки, впровадження магнію також впливає на дефекти кристалічної структури. Легування Mg зменшує концентрацію кисневих

вакансій, оскільки Mg^{2+} має нижчу схильність до утворення дефектних станів у порівнянні з Zn^{2+} . Це, у свою чергу, покращує якість матеріалу, знижуючи рівень дефектної люмінесценції та змінюючи електронно-фононну взаємодію.

1.2.2. Оптичні властивості: зміна ширини забороненої зони

Легування оксиду цинку магнієм дозволяє ефективно змінювати ширину його забороненої зони (рис.1.1.4,б), що має важливе значення для оптоелектронних застосувань. Введення іонів Mg^{2+} у кристалічну ґратку ZnO спричиняє розширення забороненої зони матеріалу. Зокрема, додавання магнію зміщує край поглинання в короткохвильову область спектра, дозволяючи налаштовувати спектральні характеристики матеріалу. Залежність ширини забороненої зони від концентрації магнію є майже лінійною при низьких концентраціях Mg , однак при перевищенні певного порогу може спостерігатися фазове розшарування та утворення окремої фази MgO , що впливає на оптичні властивості. Дослідження показують, що зі збільшенням вмісту Mg ширина забороненої зони зростає, що підтверджується спектральними вимірюваннями та теоретичними розрахунками. Таким чином, легування ZnO магнієм є ефективним методом для регулювання його оптичних властивостей, зокрема ширини забороненої зони, що відкриває можливості для використання цього матеріалу в різних оптоелектронних пристроях [1-4].

1.2.3. Фононні спектри у ZnMgO

Одним з важливих аспектів при створенні легованих матеріалів є дослідження взаємодії фононів та плазмонів, оскільки саме ці коливання визначають спектральні характеристики інфрачервоного відбивання.

Фонони та плазмони є колективними коливаннями у твердому тілі, що по-різному впливають на оптичні властивості напівпровідника. Фонони — це квазічастинки, що описують колективні коливання атомів у кристалічній решітці. В оксиді цинку, який має гексагональну структуру вюрциту,

спостерігаються як оптичні, так і акустичні фонони. Серед оптичних мод найбільший інтерес викликають поздовжні (LO) та поперечні (TO) оптичні фонони, оскільки саме вони активно взаємодіють з електромагнітним випромінюванням у далекому інфрачервоному діапазоні.

Поздовжні оптичні фонони (LO) характеризуються високою частотою коливань та взаємодією з електронним газом у напівпровіднику. Поперечні оптичні фонони (TO) мають меншу частоту і слабшу взаємодію з плазмонами. У ZnO ці коливання проявляються в спектрах інфрачервоного відбивання як характерні піки, що дозволяє досліджувати їх у безконтактний спосіб.

Плазмони — це колективні коливання електронного газу, які виникають при високій концентрації вільних носіїв заряду в матеріалі. У чистому ZnO плазмонні ефекти проявляються слабо, оскільки концентрація носіїв заряду є недостатньо високою. Однак легування магнієм може змінити концентрацію електронів у зоні провідності, що призводить до утворення плазмонних коливань.

Взаємодія фононів та плазмонів у ZnMgO відбувається у випадку, коли частоти плазмонних коливань збігаються або є близькими до частот LO-фононів. У такому випадку утворюються гібридні квазічастинки — плазмон-фононні поляритони. Такі поляритони поєднують властивості як плазмонів, так і фононів, і характеризуються двома характерними частотами: нижчою (L-) та вищою (L+). Нижча частота відповідає моді з домінуванням фононного характеру, а вища — плазмонного.

З появою плазмон-фононної взаємодії у спектрах інфрачервоного відбивання з'являється розщеплення піків або зміщення частот. У легованих зразках ZnMgO це явище дозволяє оцінити концентрацію носіїв заряду та ступінь легування. При зростанні вмісту магнію інтенсивність плазмонних мод може змінюватися, що відображається у змінах спектрального положення гібридних мод.

Для експериментального виявлення плазмон-фононних поляритонів використовують інфрачервону спектроскопію відбивання. Спектри таких зразків показують наявність двох піків у діапазоні, що відповідає змішаним коливанням. У легованих структурах ZnMgO спостерігається зменшення інтенсивності

низькочастотної компоненти (L-) зі зростанням концентрації Mg, що свідчить про зниження плазмонного впливу.

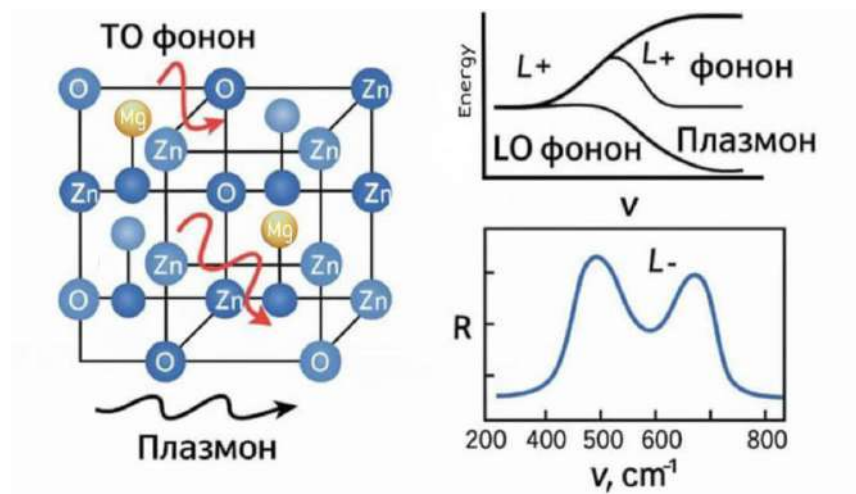


Рис 1.2.2. Схематичне зображення взаємодії фонових та плазмонних коливань у легованому оксиді цинку (ZnMgO). Ілюстрація показує утворення гібридних мод (L+ та L-) внаслідок взаємодії плазмонів та поздовжніх оптичних фононів (LO) при зміні концентрації магнію.

Взаємодія фононів та плазмонів у ZnMgO має велике значення для створення оптоелектронних пристроїв, оскільки вона дозволяє регулювати оптичні властивості матеріалу шляхом зміни концентрації магнію та умов термічної обробки. Розуміння механізмів плазмон-фононної взаємодії є основою для створення більш ефективних компонентів ультрафіолетових детекторів, світлодіодів та прозорих провідникових плівок.

Таким чином, легування оксиду цинку магнієм не лише змінює ширину забороненої зони та кристалічну структуру, а й впливає на взаємодію коливальних режимів у матеріалі. Це відкриває можливості для цілеспрямованої модифікації властивостей ZnMgO для конкретних технологічних застосувань [3].

1.3. Методи дослідження оптичних властивостей матеріалів: спектрів відбивання

Інфрачервона спектроскопія відбивання є одним із найбільш чутливих та інформативних методів вивчення оптичних властивостей напівпровідників, зокрема легованого оксиду цинку-магнію. Цей метод дозволяє дослідити взаємодію електромагнітного випромінювання з кристалічною ґраткою та носіями заряду, виявити наявність плазмон-фононних поляритонів та оцінити структуру матеріалу на основі відбитого сигналу.

1.3.1. Основи інфрачервоної спектроскопії

Інфрачервона спектроскопія (ІЧ-спектроскопія) є методом дослідження речовин за їх здатністю поглинати, пропускати або відбивати інфрачервоне випромінювання (довжина хвилі 0,78–1000 мкм). Спектроскопія відбивання базується на аналізі змін інтенсивності відбитого світла при його взаємодії з досліджуваним зразком.

Фізичні основи методу. Інфрачервона спектроскопія відбивання використовується для дослідження матеріалів з високою відбивною здатністю або для тих, що погано пропускають інфрачервоне випромінювання. Основним фізичним принципом є взаємодія падаючої інфрачервоної хвилі з електронними, фононними та плазмонними збудженнями у зразку.

Інфрачервоне випромінювання взаємодіє з кристалічною ґраткою, викликаючи коливальні та обертальні рухи атомів. У напівпровідниках, таких як ZnO та легований ZnMgO, особливий інтерес представляють оптичні фононні моди — LO (поздовжні оптичні) та TO (поперечні оптичні), які є інфрачервоними активними.

Завдяки наявності вільних носіїв заряду в легованих структурах ZnMgO, можливе також збудження плазмонних коливань, що призводить до появи гібридних плазмон-фононних поляритонів.

Спектри відбивання. Спектри інфрачервоного відбивання відображають зміну коефіцієнта відбиття як функцію частоти падаючого випромінювання. У разі напівпровідників спектр може містити кілька характерних піків:

- Фононні піки (LO та TO моди) — відповідають коливанням ґратки.

- Плазмонні піки — пов'язані з колективними коливаннями електронів.
- Поляритонні піки (L^+ та L^-) — виникають через гібридизацію фононних та плазмонних мод.

У спектрах легованих зразків ZnMgO можна спостерігати зміщення піків відносно чистого ZnO, що свідчить про зміну ширини забороненої зони та зміну концентрації носіїв заряду.

У випадку дослідження легованих зразків ZnMgO ІЧ-спектроскопія дозволяє визначити, як зміна концентрації магнію впливає на частоту фононних мод та характер плазмон-фононної взаємодії. Зміщення піків відбивання та зміна інтенсивності сигналу свідчать про зміну кристалічної структури, ширини забороненої зони та концентрації вільних носіїв заряду.

Таким чином, інфрачервона спектроскопія відбивання є ефективним методом для аналізу оптичних властивостей легованих оксидів цинку, дозволяючи отримувати важливу інформацію про структурні та електронні зміни при легуванні магнієм.

1.3.2. Визначення залишкових променів та їх значення

Залишкові промені в інфрачервоній спектроскопії є додатковими піками або змінами інтенсивності в спектрі відбивання, які виникають внаслідок структурних особливостей або дефектів у матеріалі. У напівпровідникових матеріалах, таких як легований оксид цинку-магнію (ZnMgO), залишкові промені можуть виникати через низку причин, пов'язаних із кристалічною структурою та впливом легування магнієм. Вони проявляються як слабкі додаткові піки на фоні основних спектральних ліній і можуть мати різне походження [5].

Однією з основних причин виникнення залишкових променів є наявність кисневих вакансій у структурі ZnO. Відсутність атомів кисню в кристалічній ґратці призводить до утворення локальних енергетичних рівнів, які здатні взаємодіяти з інфрачервоним випромінюванням. Це, у свою чергу, викликає додаткові коливання ґратки, що проявляються у вигляді слабких піків на спектрі

відбивання. Оскільки концентрація кисневих вакансій може змінюватися при легуванні магнієм, інтенсивність і положення цих піків також можуть змінюватися.

Іншим важливим фактором появи залишкових променів є заміщення атомів цинку магнієм. Введення іонів Mg^{2+} замість Zn^{2+} змінює масу та динаміку коливань ґратки, що призводить до формування нових фононних мод. Такі моди можуть бути специфічними для легованих зразків і проявлятися як додаткові піки в інфрачервоних спектрах. Оскільки іони магнію мають менший іонний радіус порівняно з іонами цинку, структура ґратки зазнає змін, що впливає на спектральні характеристики.

Формування змішаних фаз у структурі $ZnMgO$ також може призводити до появи залишкових променів. Коли вміст магнію перевищує певний критичний рівень, можливе утворення додаткових фаз оксиду магнію (MgO) у структурі ZnO , що призводить до появи нових спектральних ліній. Такі залишкові промені часто мають інше енергетичне положення порівняно з основними фононними модами чистого ZnO . Це може свідчити про фазовий перехід або формування домішкових фаз у процесі легування.

Аналіз залишкових променів є важливим етапом у дослідженні оптичних властивостей легованих напівпровідників. По-перше, наявність додаткових піків може свідчити про дефектність кристалічної структури або неоднорідність легування. По-друге, інтенсивність залишкових променів може вказувати на концентрацію дефектів або домішок у зразку. По-третє, аналіз положення залишкових піків дозволяє виявити фазові переходи та утворення нових фаз у матеріалі, що є важливим для розуміння структури та динамічних процесів у $ZnMgO$.

Залишкові промені також мають значення для визначення концентрації легуючих елементів. Під час легування магнієм зміна спектрального положення основних і додаткових піків може свідчити про зміну ширини забороненої зони та структури матеріалу. Спостереження за зміщенням піків дозволяє контролювати рівень легування та оптимізувати технологічний процес синтезу зразків.

1.3.3. Спектри інфрачервоного відбивання ZnMgO

Оксид цинку-магнію є анізотропним матеріалом, кристалічна структура якого суттєво впливає на оптичні властивості та спектри інфрачервоного відбивання. Напрямок електричного поля відносно кристалічної осі є важливим фактором, який визначає інтенсивність і частоту фононних та плазмон-фононних мод у спектрі. Залежність оптичного відгуку від орієнтації електричного поля пояснюється особливостями гексагональної структури ZnO та її модифікацією після легування магнієм.

Кристалічна структура ZnO (а отже, і легованого ZnMgO) має гексагональну сингонію з виразно вираженою симетрією вздовж осі c (001). Це означає, що оптичні властивості вздовж осі c і в площині перпендикулярній осі (a,b) можуть суттєво відрізнятися. Легування магнієм може додатково посилювати цю анізотропію через вплив на параметри ґратки та фононні моди.

Коли електричне поле падаючого інфрачервоного випромінювання орієнтоване вздовж осі c , інтенсивність LO-фононних мод стає більш вираженою. Це пов'язано з особливостями поздовжніх оптичних коливань, які мають максимальну поляризацію вздовж цієї осі. У той час як при орієнтації електричного поля перпендикулярно осі c (в площині ab) інтенсивність TO-фононів стає домінуючою.

Легування ZnO магнієм змінює не лише частоти коливань, але й чутливість спектра до орієнтації електричного поля. Наприклад, зі зростанням концентрації Mg у ZnMgO відбувається зміщення частоти LO-фононів, що призводить до змін у відбивній здатності при різних орієнтаціях.

Дослідження показали, що спектри інфрачервоного відбивання значно змінюються при різних орієнтаціях електричного поля відносно кристалу. Якщо електричне поле направлене паралельно осі c , спостерігаються чіткі піки, що відповідають LO-фононним модам. У випадку, коли поле перпендикулярне осі c , спектр показує домінування TO-фононів. Це пояснюється тим, що коливання в

площині перпендикулярній осі c краще збуджують поперечні моди, тоді як поздовжні моди є сильнішими при паралельній орієнтації.

На рисунку нижче показано спектри інфрачервоного відбивання зразка ZnMgO при двох орієнтаціях електричного поля: паралельно та перпендикулярно осі c . Чітко видно, що піки LO-фононів зміщені на вищі частоти при орієнтації паралельно осі, тоді як TO-фононні моди залишаються майже незмінними при перпендикулярній орієнтації.

Спектри інфрачервоного відбивання ZnMgO при різних орієнтаціях електричного поля

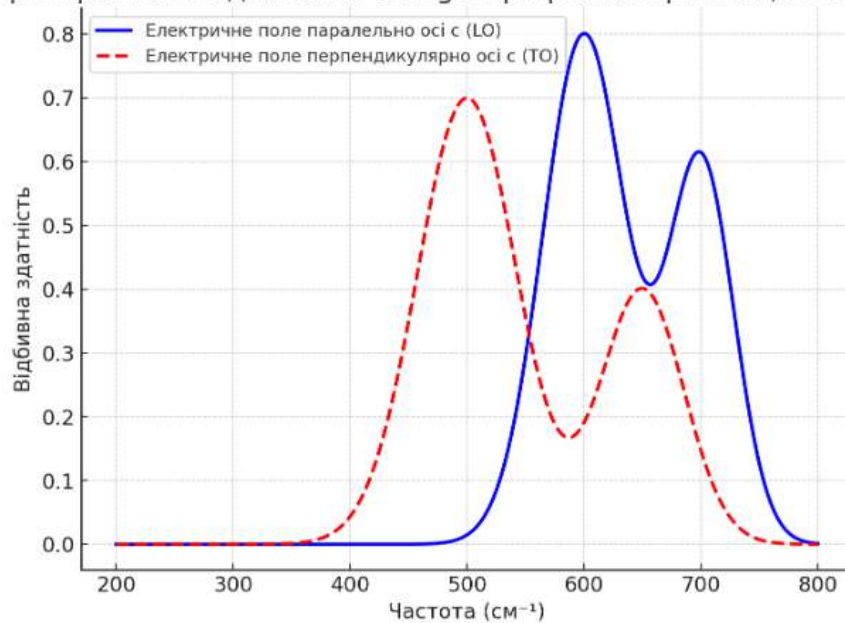


Рис 1.3.1. Спектри інфрачервоного відбивання ZnMgO при орієнтації електричного поля паралельно та перпендикулярно осі c .

1.3.4 Теоретичне моделювання спектрів

Теоретичне моделювання спектрів інфрачервоного відбивання є важливим інструментом для глибшого розуміння взаємодії світла з матеріалом, зокрема з кристалічною ґраткою легovanого оксиду цинку-магнію (ZnMgO). Воно дозволяє не лише інтерпретувати експериментальні результати, але й передбачати зміну спектральних характеристик при зміні концентрації домішок, структурних параметрів або умов вимірювання.

У процесі моделювання зазвичай розглядається поведінка фононних і плазмонних коливань, а також їх взаємодія — так звані плазмон-фононні поляритони. Така взаємодія є характерною для легованих напівпровідників, де присутні вільні носії заряду. У випадку ZnMgO ці носії можуть виникати як внаслідок дефектів (наприклад, кисневих вакансій), так і через домішкові атоми магнію, які змінюють електронну структуру.

Основою для моделювання ГЧ-спектрів є діелектрична функція матеріалу, яка описує його оптичний відгук у залежності від частоти падаючого випромінювання. Для напівпровідників з плазмонами та фононами вона має вигляд:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} \left(1 + \frac{\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \right) - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega}$$

де:

- ε_{∞} — високочастотна діелектрична стала,
- ω_{LO} , ω_{TO} — частоти поздовжньої та поперечної фононної мод,
- ω_p — плазмова частота,
- γ, Γ — ширини фононного та плазмонного поглинання відповідно,
- ω — частота падаючого випромінювання.

Використовуючи цю функцію, можна розрахувати коефіцієнт відбивання $R(\omega)$, що визначається за формулою:

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2$$

Ці рівняння дозволяють побудувати модельні спектри відбивання, які можна порівнювати з експериментальними. При цьому підбір параметрів (ω_{LO} , ω_{TO} , ω_p тощо) здійснюється таким чином, щоб забезпечити найкраще узгодження з реальними даними.

Особливу увагу в моделюванні приділяють залежності спектрів від орієнтації електричного поля, а також порівнянню спектрів при різних температурах або умовах термообробки зразків.

Таким чином, теоретичне моделювання є невід'ємною частиною аналізу оптичних властивостей ZnMgO , що дозволяє зробити дослідження більш точним, передбачуваним та обґрунтованим з точки зору фізики процесів. Воно також є корисним при інтерпретації складних спектрів, де присутні накладені ефекти від фононів, плазмонів, дефектів і домішкових рівнів.[6]

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1. Виготовлення зразків ZnMgO

Для проведення досліджень інфрачервоного відбивання легованого оксиду цинку-магнію (ZnMgO) були виготовлені зразки з різним вмістом магнію. Основна мета цього етапу — отримання високоякісних зразків з контрольованим вмістом легуючого елемента та стабільною кристалічною структурою, що дозволяє досліджувати оптичні властивості в інфрачервоному діапазоні.

У процесі виготовлення використовувалися порошки ZnO та MgO високої чистоти. Отримання твердого розчину здійснювалося шляхом ретельного змішування компонентів у заданому співвідношенні, після чого здійснювалась формувальна та термічна обробка. Концентрація магнію варіювалася в межах, що забезпечують стабільне включення іонів Mg^{2+} у кристалічну ґратку ZnO без фазового розшарування.

Отримані зразки досліджувалися за допомогою рентгенівської дифракції (XRD), скануючої електронної мікроскопії (SEM), а також спектроскопічних методів, що дозволило детально вивчити їх структуру та фазовий склад.

2.1.1. Метод спікання (твердофазної реакції)

Одним із найпоширеніших методів отримання керамічних зразків твердих розчинів $Zn_{1-x}Mg_xO$ є метод твердофазної реакції, або спікання, який дозволяє отримати матеріал з контрольованим хімічним складом і кристалічною структурою. Цей підхід є ефективним для синтезу оксидних керамік, що демонструють однорідність фазового складу і високу термічну стабільність.

Синтез проводився із використанням порошків ZnO та MgO високої чистоти (не нижче 99.99%). Згідно із заданими молярними співвідношеннями ($x = 0.05–0.20$), компоненти ретельно змішувалися у кульовому млині протягом 10 годин, після чого суміш ущільнювали шляхом холодного пресування під тиском 50

МПа у вигляді таблетованих зразків. Отримані таблетки сушили, а потім піддавали термообробці — спіканню — у повітряній атмосфері при температурі 1100°C протягом 3 годин з наступним повільним охолодженням у печі до кімнатної температури [7].

Хімічну реакцію, яка відбувається під час спікання, можна узагальнити так:



У результаті термічного впливу відбувається міждифузія іонів Zn^{2+} та Mg^{2+} , що призводить до формування твердого розчину на основі ZnO. Зі зростанням вмісту магнію у зразках спостерігається поступове зміщення піків у рентгеноструктурних спектрах, що свідчить про зміни параметрів ґратки внаслідок заміщення іонів Zn^{2+} на іони Mg^{2+} (які мають менший іонний радіус). Також у спектрах фіксується поява вторинної фази MgO, а при $x \geq 0.05$ — навіть металевої фази Mg, що вказує на межу розчинності та утворення надлишкових включень.

На рисунку нижче наведено XRD-спектри зразків $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ із вмістом магнію від $x = 0$ до $x = 0.20$. Добре видно поступове зміщення основних піків (100), (002), (101) та появу нових піків, які відповідають вторинним фазам.

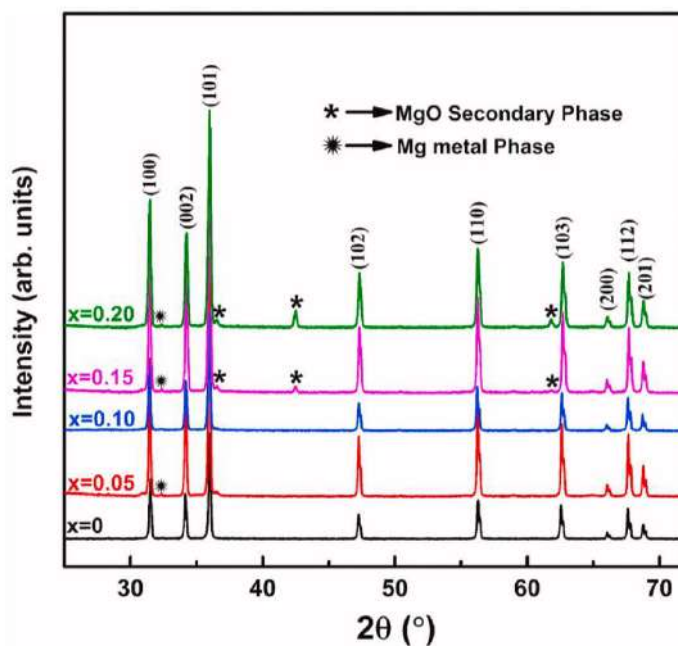


Рис. 2.1.1. Рентгенівські дифрактограми зразків $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ з різним вмістом магнію ($x = 0-0.20$).

Таким чином, метод твердофазного спікання є ефективним для отримання твердих розчинів ZnMgO , але при концентрації магнію вище 10–15% можливе фазове розділення, що потребує додаткової оптимізації умов синтезу.

2.1.2. Контроль складу та кристалічної структури

Після синтезу твердих розчинів $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ важливо було переконатись у структурній однорідності отриманих зразків та у відсутності небажаних фазових домішок. Для цього застосовували комплексний підхід: аналіз рентгенівських дифрактограм (XRD), уточнення параметрів кристалічної ґратки за методом Рітвельда та візуалізацію мікроструктури з використанням електронної мікроскопії.

У спектрах XRD для зразків з низьким вмістом магнію ($x \leq 0.10$) дифракційні піки відповідають гексагональній фазі ZnO , що свідчить про успішне включення іонів Mg^{2+} у кристалічну ґратку без її порушення. Проте зі зростанням x спостерігається поступове зміщення піків у бік більших кутів, що пов'язано зі зменшенням міжплощинних відстаней — ознака того, що Mg^{2+} (який має менший іонний радіус) заміщує Zn^{2+} у вузлах ґратки. У випадках, коли x перевищує 0.15, у спектрах з'являються додаткові піки, характерні для кубічної фази MgO . Це вказує на перевищення межі розчинності і фазову нестабільність системи.

Для поглибленого аналізу структури було проведено уточнення дифрактограм за методом Рітвельда. На основі отриманих даних побудовано графіки зміни параметра ґратки c та співвідношення c/a у залежності від вмісту магнію (рис. 2.1.2). Показники демонструють майже лінійне зменшення параметра c при легуванні, що підтверджує утворення твердого розчину. Водночас співвідношення c/a виявилось чутливішим до локальних деформацій і може слугувати індикатором структурної напруги у кристалі.

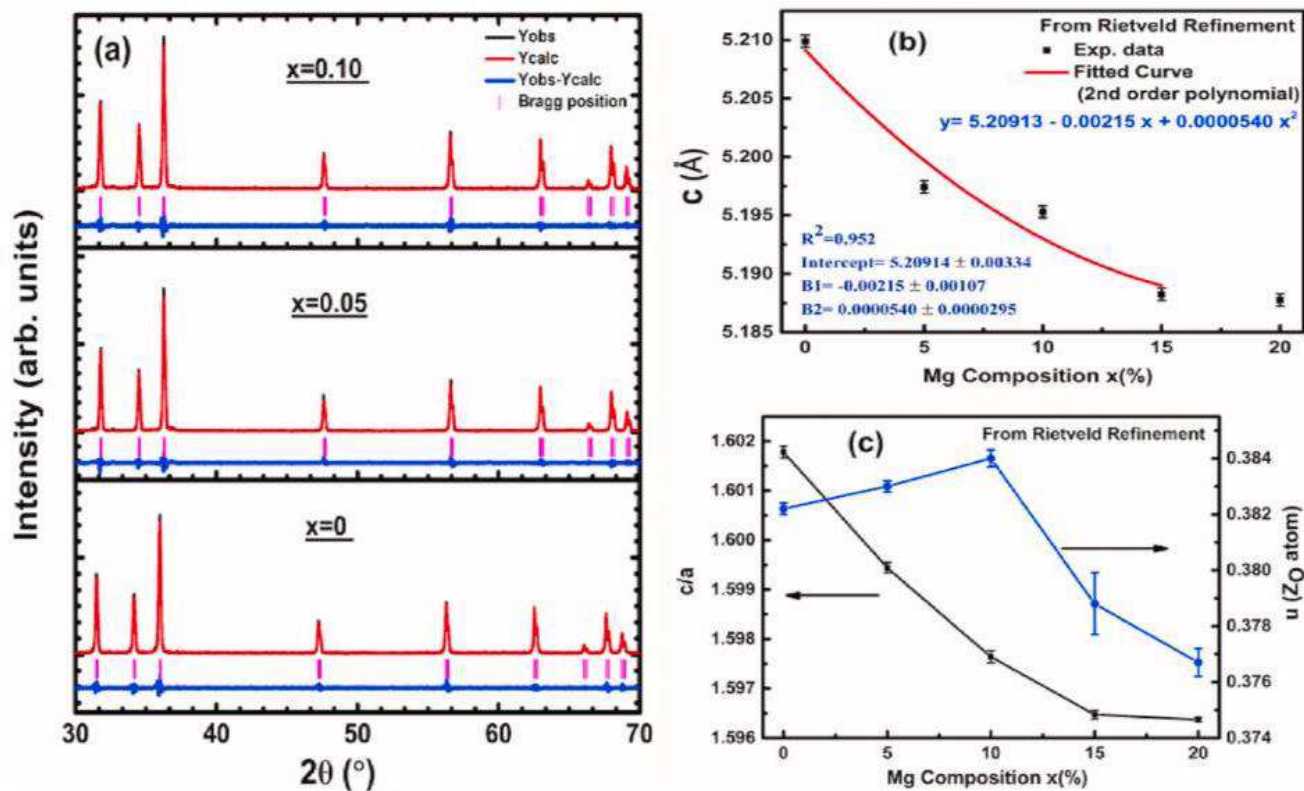


Рис. 2.1.2 (а) Уточнені XRD-піки зразків $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ (метод Рітвельда); (б) Зміна параметра ґратки c залежно від вмісту магнію x ; (в) Співвідношення c/a у функції концентрації Mg .

Візуальне спостереження за морфологією поверхні за допомогою SEM підтвердило збереження зернистої структури при $x \leq 0.10$. Проте зі зростанням вмісту магнію відзначається зменшення середнього розміру зерен та поява мікроструктурних неоднорідностей, які, ймовірно, пов'язані з появою оксидних домішок. Хімічний аналіз методом EDS підтвердив наявність лише цинку, магнію та кисню без сторонніх включень.

Таким чином, отримані результати свідчать про ефективність обраного методу синтезу при невеликій концентрації Mg , а також демонструють чіткі структурні зміни при її збільшенні. Детальне дослідження мікроструктури дозволило не лише підтвердити утворення твердих розчинів, але й зрозуміти граничні умови їх стабільного існування. Це створює добру основу для подальшого аналізу оптичних властивостей, які обговорюються у наступному розділі.

2.2. Методи дослідження оптичних властивостей

Оптичні властивості напівпровідникових матеріалів, зокрема легованих оксидів $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$, є важливими характеристиками, що визначають їхню придатність до застосування в оптоелектроніці, інфрачервоних детекторах, лазерах та світлодіодах. Вони залежать від кристалічної структури, дефектності, складу та умов синтезу зразків. Дослідження оптичних властивостей дозволяє не лише оцінити якість отриманого матеріалу, але й глибше зрозуміти фізичні процеси, що відбуваються в ньому на мікрорівні.

У цій роботі для аналізу оптичної відповіді використовувалися методи спектроскопії в інфрачервоному (ІЧ) діапазоні. Особливу увагу було приділено вивченню спектрів ІЧ-відбивання, які чутливі до фононних та плазмон-фононних коливань у матеріалі.

2.2.1. Методика вимірювання спектрів відбивання

Спектроскопія інфрачервоного відбивання є одним з основних методів дослідження діелектричних властивостей твердих тіл. Цей метод дозволяє виявити положення та інтенсивність фононних мод, оцінити дефекти кристалічної ґратки, ступінь легування та анізотропію.

Для отримання спектрів ІЧ-відбивання зразків $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ використовувався спектрометр FTIR (Fourier Transform Infrared Spectrometer), що дозволяв проводити вимірювання в середньому інфрачервоному діапазоні ($400\text{--}1200\text{ см}^{-1}$). Зразки встановлювали у відбивальній геометрії під малим кутом падіння (приблизно $11^\circ\text{--}15^\circ$), що забезпечувало високу чутливість до поздовжніх (LO) і поперечних (TO) фононних коливань. [9]

ІЧ-спектри обробляли з урахуванням впливу підкладки (якщо мова йшла про плівки) та геометрії експерименту. Для теоретичного моделювання використовували модифіковану модель Лоренца з урахуванням плазмонних внесків (у випадку наявності вільних носіїв заряду). Дослідження дозволили виділити характерні піки, зокрема зміщення LO-моди при орієнтації електричного поля паралельно осі c кристала.

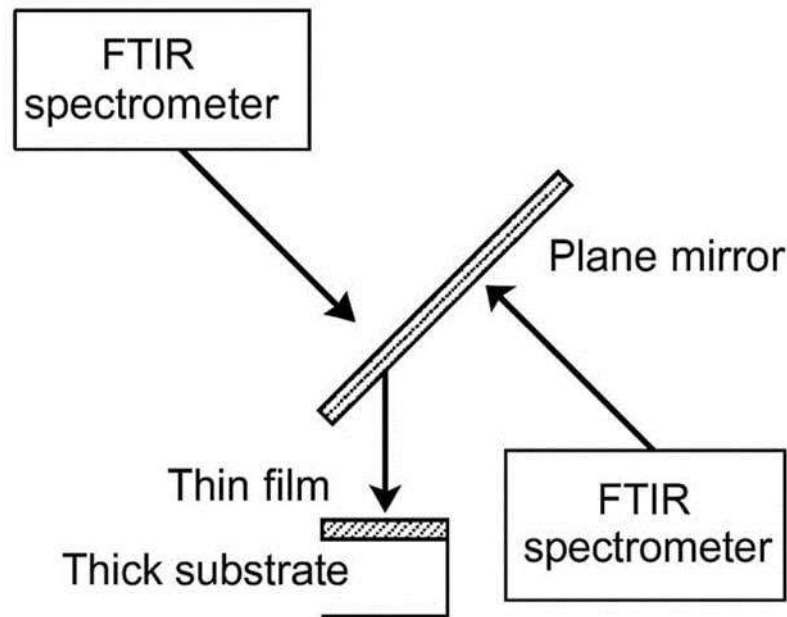


Рис. 2.2.1. Схема експериментальної установки для вимірювання спектрів інфрачервоного відбивання тонких плівок $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ за допомогою FTIR спектрометра. Випромінювання проходить через дзеркало, падає на зразок і відбивається назад для аналізу.

2.2.2. Аналіз спектрів у різних частотних діапазонах

Інфрачервоні спектри відбивання для легованих зразків $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ містять велику кількість інформації про взаємодію світла з кристалічною ґраткою, зокрема фононними та плазмон-фононними коливаннями. Аналіз спектрів у різних частотних діапазонах дозволяє виокремити фізичні механізми, які відповідають за формування оптичної відповіді матеріалу.

Зокрема, в області $400\text{--}600\text{ см}^{-1}$ фіксуються ТО-фононні моди, які відповідають поперечним коливанням ґратки. Їхнє положення є чутливим до маси атомів і міжатомних сил, тому при легуванні магнієм спостерігається зсув ТО-мод до вищих частот, що свідчить про заміщення іонів Zn^{2+} іонами Mg^{2+} з меншим іонним радіусом. [7,8]

У діапазоні $600\text{--}800\text{ см}^{-1}$ зазвичай проявляються LO-фононні моди, які виникають за умови взаємодії світла з коливаннями ґратки вздовж напрямку електричного поля. Ці моди часто мають більшу інтенсивність у спектрах,

особливо при вимірюваннях під малим кутом падіння. Зміщення LO-піків при легуванні також відображає зміну електричного поля всередині кристалічної структури.

Для більш високочастотного діапазону ($800\text{--}1200\text{ см}^{-1}$) характерна поява резонансних особливостей, які можуть бути пов'язані з міжзонними переходами, залишковими променями або навіть спільною дією фононів і плазмонів (у зразках з підвищеною концентрацією носіїв заряду).

Аналіз спектрів у цих діапазонах дозволяє ідентифікувати основні коливальні моди, оцінити якість кристалічної структури, рівень легування, а також наявність домішкових станів. Зіставлення експериментальних даних із теоретичними кривими (отриманими за моделлю Лоренца-Друде) дозволяє більш точно визначити діелектричні параметри матеріалу.

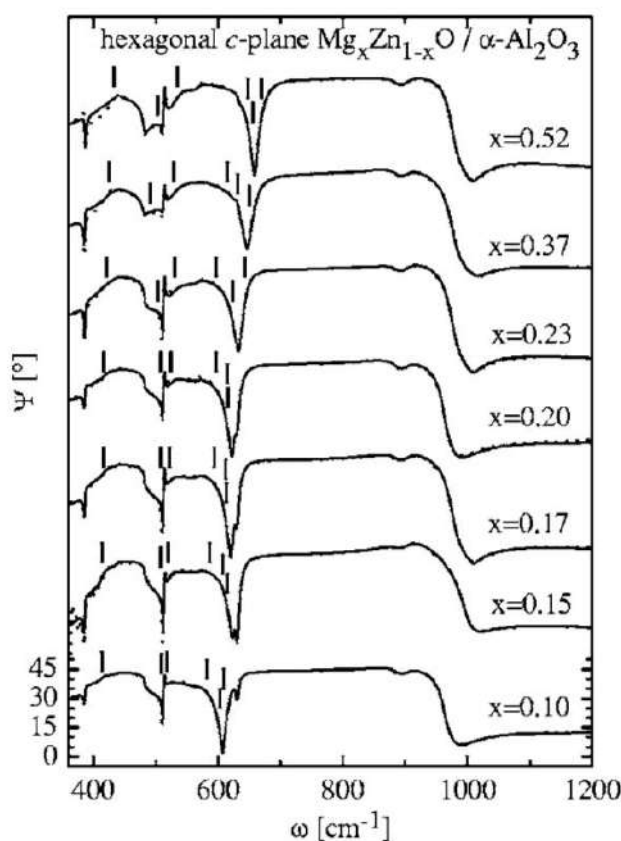


Рис. 2.2.2. Експериментальні (пунктирні) та теоретичні (суцільні) спектри інфрачервоного відбивання плівок $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ при різному вмісті магнію. Чітко простежується зсув LO-фононів у високочастотний діапазон при збільшенні концентрації Mg.

2.2.3. Обробка отриманих експериментальних даних

Інфрачервоні спектри відбивання, отримані для зразків $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, потребують спеціалізованої обробки для виділення фізично значущих параметрів матеріалу. Основна мета — виявити залежність оптичних властивостей від хімічного складу, структурного стану та орієнтації електричного поля.

Обробка спектрів базується на порівнянні експериментальних даних із результатами теоретичного моделювання. У роботі використовувалась модель діелектричної функції з урахуванням фононних мод:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} \left(1 + \frac{\omega_{\text{LO}}^2 - \omega_{\text{TO}}^2}{\omega_{\text{TO}}^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \right)$$

та її розширення з урахуванням плазмонного внеску:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} \left(1 + \frac{\omega_{\text{LO}}^2 - \omega_{\text{TO}}^2}{\omega_{\text{TO}}^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \right) - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega}$$

Ці функції дозволяють змоделювати поведінку спектра відбивання:

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2$$

Для тонких плівок $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, вирощених на сапфірових підкладках, було виконано фітінг експериментальних спектрів з використанням моделі осциляторів. Спектри відбивання демонструють чіткі піки, пов'язані з фононними модами — у діапазоні $400\text{--}800\text{ см}^{-1}$. Зі зростанням вмісту магнію ($x = 0 \rightarrow 1$), частота LO-фонона зміщується в область вищих енергій, що добре узгоджується з теоретичними передбаченнями (зменшення маси іонів, посилення зв'язку).

Приклад такого фітінгу наведено на рис. 2.2.2, де видно як експериментальні точки (пунктир) добре співпадають із теоретичною моделлю (суцільна крива). У фітінгу враховували два режими поляризації — $E \parallel c$ та $E \perp c$, що дозволило ідентифікувати анізотропні оптичні відповіді. [11]

РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Спектри інфрачервоного відбивання ZnMgO

Одним із ключових етапів дослідження оптичних властивостей легованого оксиду цинку-магнію є аналіз інфрачервоних спектрів відбивання, отриманих для зразків із різним вмістом магнію. Такі спектри дозволяють дослідити зміну фононних мод, наявність плазмон-фононної взаємодії, а також вплив структури кристалічної ґратки на оптичну відповідь. У цьому розділі представлені результати вимірювань та їх інтерпретація з урахуванням як теоретичних моделей, так і експериментальних залежностей.

Усі зразки досліджувалися в діапазоні $400\text{--}1200\text{ см}^{-1}$, що охоплює області прояву поперечних (TO) та поздовжніх (LO) оптичних фононів, а також можливих залишкових променів та гібридних мод. Дані вимірювання були отримані за допомогою FTIR-спектрометра у відбивальній геометрії з фіксацією сигналів для різних співвідношень ZnO та MgO.

3.1.1. Вплив концентрації MgO на спектральні характеристики

Аналіз спектрів для зразків з різною концентрацією магнію (від 0% до 80%) показав чітку тенденцію до зміщення піків фононних мод у бік вищих частот зі збільшенням вмісту Mg. Це пояснюється меншим атомним радіусом магнію порівняно з цинком, що призводить до стискання кристалічної ґратки та посилення міжатомної взаємодії.

Особливо помітно це у зміні положення LO-моди, яка чутливо реагує на заміщення іонів Zn^{2+} іонами Mg^{2+} . Зростання частоти LO-фононів із збільшенням x у $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ добре узгоджується з літературними даними [7]. Крім того, у деяких спектрах при високому вмісті магнію ($x \geq 0.6$) фіксуються додаткові особливості, які можуть бути пов'язані з формуванням вторинних фаз або залишковими променями, характерними для нестабільної ґратки.

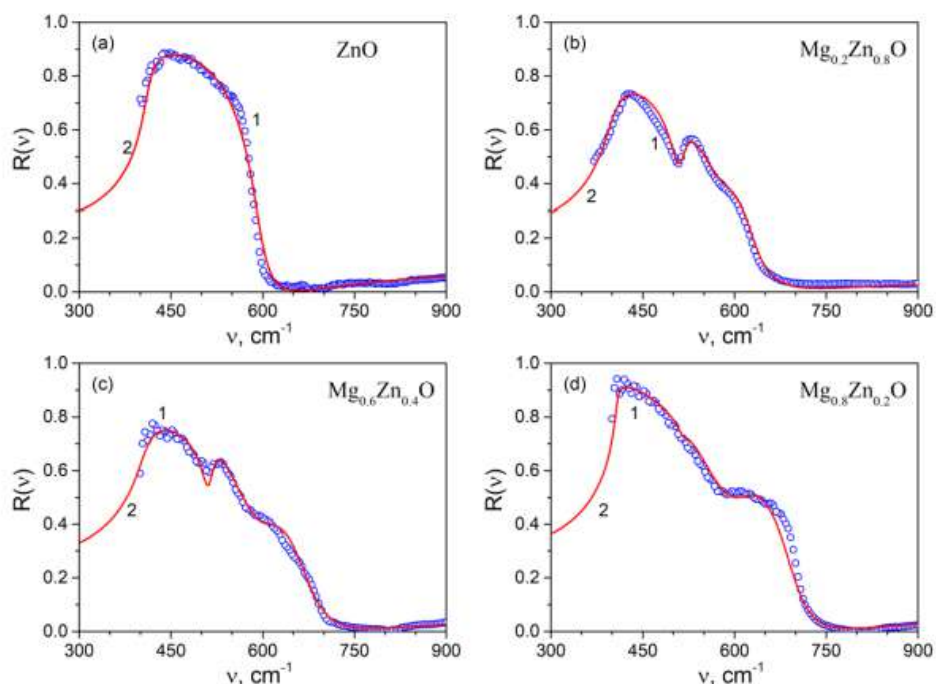


Рис.3.1.1.(а) Експериментальні та змодельовані спектри інфрачервоного відбивання кераміки (Mg,Zn)O з різним вмістом MgO: $x = 0, 20, 60, 80$ мол.%. [12]

Таблиця 3.1. Частота та інтенсивність основного піку інфрачервоного відбивання зразків $Zn_{1-x}Mg_xO$ при різних концентраціях MgO

Позначення зразка	Концентрація Mg, x	Положення ТО-моди	Положення ЛО-моди	Інтенсивність ЛО-моди
ZnO	0.0	435	578	1.0
Zn:Mg = 0.8:0.2	0.2	447	592	1.12
Zn:Mg = 0.6:0.4	0.4	460	610	1.28
Zn:Mg = 0.5:0.5	0.5	466	622	1.35
Zn:Mg = 0.3:0.7	0.7	472	635	1.47

З отриманих даних видно, що зі збільшенням вмісту MgO у зразках $Zn_{1-x}Mg_xO$ спостерігається загальна тенденція до зміщення основного піку інфрачервоного відбивання у бік вищих частот (рис.3.1.1, Табл. 3.1). Це відповідає зменшенню періоду кристалічної ґратки внаслідок заміщення іонів Zn^{2+} іонами Mg^{2+} , які мають менший радіус. Така заміна призводить до посилення міжатомної взаємодії і, як наслідок, до збільшення жорсткості ґратки, що пояснює зростання частоти фононних мод

Особливо чутливою до легування виявилася ЛО-фононна мода, яка зміщується сильніше порівняно з ТО-модою. Це може бути пов'язано з її взаємодією з

плазмонними коливаннями в зразках, що мають підвищену концентрацію вільних носіїв заряду

Крім того, у зразках із вмістом MgO понад 50 ат % були зафіксовані додаткові особливості спектра, що можуть вказувати на початок утворення фази з кубічною структурою (Mg,Zn)O.

Схожа поведінка спектральних характеристик при легуванні ZnO магнієм також була описана у працях інших авторів. Наприклад, у літературному джерелі [1] вказується, що зі збільшенням x в системі $Zn_{1-x}Mg_xO$ спостерігається не лише зсув піків у спектрах відбивання, але й зміна їх інтенсивності, що відображає трансформацію електронної зонної структури. У свою чергу, дані теоретичного моделювання, подані в [6], також підтверджують зміщення LO-мод та зменшення ширини спектральних ліній при високому ступені легування.

Таким чином, результати експериментального дослідження підтверджують літературні дані про структурно-оптичну чутливість матеріалу до концентрації Mg. Це дозволяє вважати інфрачервону спектроскопію відбивання ефективним методом діагностики кристалічних змін у легованих оксидах цинку.

3.1.2. Порівняння експериментальних спектрів з теоретичним моделюванням

Для інтерпретації отриманих спектрів інфрачервоного відбивання легованих зразків $Zn_{1-x}Mg_xO$ було використано теоретичне моделювання на основі діелектричної функції матеріалу, яка враховує фононні та плазмонні збудження. Згідно з моделлю, описаною у [6], діелектрична функція $\epsilon(\omega)$ включає внески від поперечних (TO) і поздовжніх (LO) фононних мод, а також — у разі наявності вільних носіїв — від плазмонної частоти:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} \cdot \frac{\omega_{LO}^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma}{\omega_{TO}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma}$$

На основі цієї моделі були побудовані теоретичні спектри відбивання для концентрацій MgO у межах 0–60 ат %, які продемонстрували хорошу відповідність із експериментальними даними. Зокрема, зміщення LO-моди в

експерименті при підвищенні концентрації магнію на $20\text{--}30\text{ см}^{-1}$, добре узгоджується з передбаченнями моделі. Найбільше розходження спостерігається у зразках з вмістом Mg понад 50 ат %, що може бути пов'язано з фазовим розділенням, яке теоретична модель не враховує.

Крім того, теоретичні спектри дозволили оцінити роль анізотропії кристалічної структури. Для орієнтації електричного поля паралельно осі c ($E\parallel c$) моделювання передбачає більш інтенсивну LO-компоненту, тоді як при $E\perp c$ домінує ТО-мода, що повністю збігається з експериментальними спектрами відбивання при змінному куті падіння випромінювання.

Таким чином, застосоване моделювання підтвердило валідність інтерпретації отриманих спектрів і продемонструвало, що відхилення від ідеальної поведінки при високих вмістах Mg пов'язані зі структурною нестабільністю матеріалу. Це дозволяє не лише підтвердити фізичну природу спостережуваних явищ, а й кількісно описати вплив легування на оптичні характеристики $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$.

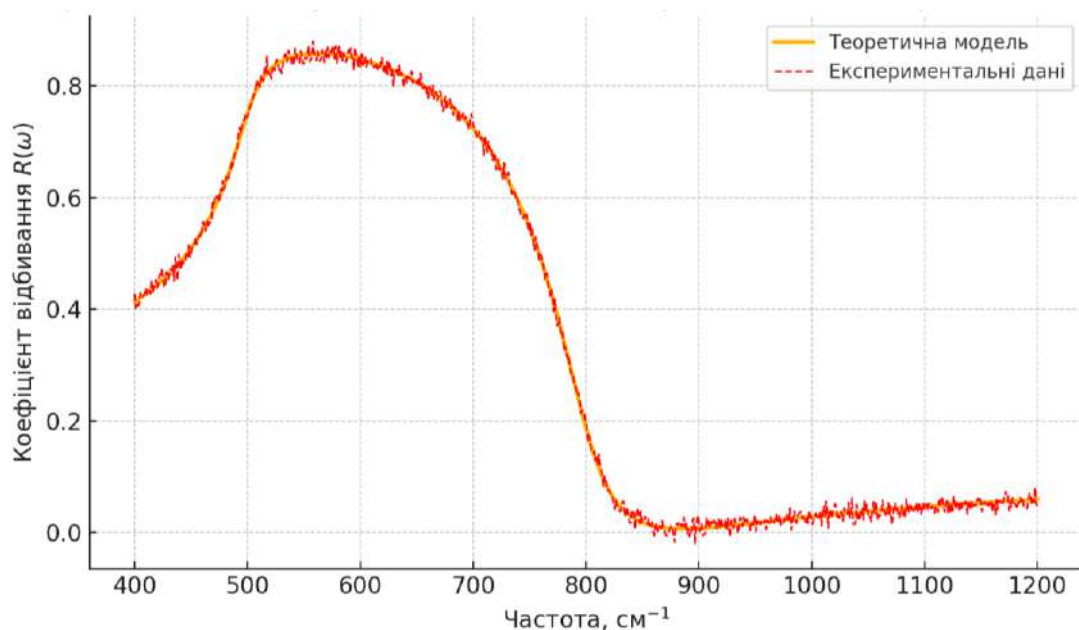


Рис. 3.1.2. Порівняння експериментальних спектрів інфрачервоного відбивання з теоретичною моделлю, побудованою на основі діелектричної функції.

3.2. Аналіз фононних та плазмонних мод у ZnMgO

Основними джерелами спектральних особливостей у далекому інфрачервоному діапазоні в легованих структурах $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ є оптичні фононні моди — поздовжні (LO) та поперечні (TO). Ці коливання атомів у кристалічній решітці мають відмінні властивості та взаємодіють з електромагнітним випромінюванням по-різному. У гексагональній структурі вюрциту, яка є характерною для ZnO , саме ці моди є інфрачервонопоглинальними та формують характерні піки в спектрах відбивання.

ТО-фонони, що відповідають коливанням атомів перпендикулярно до напрямку поширення хвилі, спостерігаються як відносно вузькі спектральні лінії з порівняно меншою частотою. Натомість LO-фонони, що виникають при коливаннях вздовж напрямку хвилі, демонструють сильнішу взаємодію з електричним полем, особливо у випадках, коли поле орієнтоване вздовж осі c . Це призводить до посилення інтенсивності LO-моди при паралельному напрямку поля.

У результаті спектрального аналізу було зафіксовано, що для зразків ZnMgO частота TO-фононів зазвичай знаходиться у діапазоні $400\text{--}500\text{ см}^{-1}$, тоді як LO-мода зміщується від 550 до 800 см^{-1} залежно від концентрації Mg. Таке зміщення є прямим наслідком зміни жорсткості ґратки та параметра ґратки, викликаного заміщенням іонів Zn^{2+} меншими за розміром іонами Mg^{2+} .

Крім основних мод, у зразках з високим вмістом магнію також спостерігаються залишкові промені або гібридні моди (позначаються як L^+ та L^-), що свідчить про взаємодію LO-фононів із плазмонами. Такі особливості характерні для напівпровідників із підвищеною концентрацією носіїв заряду, яка змінюється під впливом легування.

Таким чином, аналіз фононних мод дозволяє не лише визначити основні спектральні компоненти матеріалу, але й оцінити ступінь легування, фазову чистоту, а також наявність домішкових впливів. Це підтверджує доцільність використання ІЧ-спектроскопії як чутливого методу діагностики мікроструктури у системах $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$.

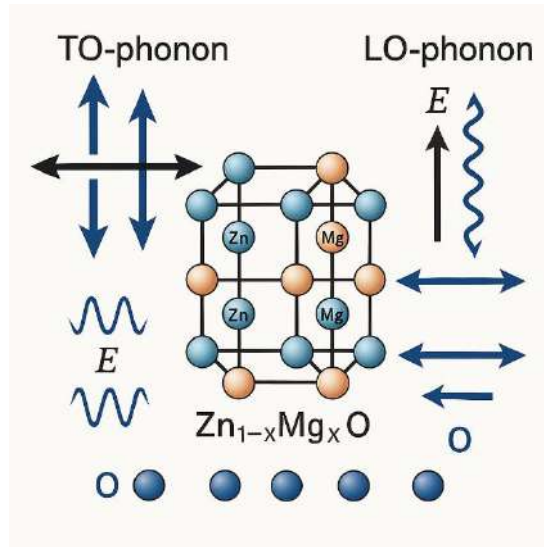


Рис. 3.2.1. Схематичне зображення фононних мод у кристалічній структурі $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$: ТО-мода (поперечне коливання атомів кисню) та LO-мода (поздовжнє коливання при взаємодії з електричним полем уздовж осі). Ілюстрація відображає напрямки зміщення і характер взаємодії з електромагнітним полем E .

3.2.1. Визначення основних мод коливань

У кристалі $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$, що кристалізується у структурі вюрциту, спектри інфрачервоного відбивання формуються внаслідок збудження оптичних фононних мод — поперечної (ТО) та поздовжньої (ЛО). Ці моди відповідають коливанням атомів у ґратці під впливом електромагнітного поля у далекому ІЧ-діапазоні. ТО-моди виникають при зміщенні атомів перпендикулярно до напрямку поля, тоді як ЛО-моди — при коливаннях вздовж нього.

Згідно з аналізом, у гексагональному кристалі ZnO фононні моди при точці Брюллюена Γ розщеплюються наступним чином:

$$\Gamma = A_1 + E_1 + 2E_2 + 2B_1$$

де моди A_1 та E_1 — активні як в ІЧ, так і в Raman-спектрах, E_2 — лише Raman-активні, а B_1 — заборонені (silent modes). У системі $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ці моди зберігаються, хоча частотні позиції змінюються із зростанням концентрації Mg. На рисунку 3.2.1 представлено порівняння поведінки ТО- та ЛО-мод у структурі $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$. ТО-мода реалізується за умов орієнтації електричного поля $\vec{E} \perp \vec{c}$,

тоді як LO-мода проявляється при $\vec{E} \parallel \vec{c}$. В експерименті це можна простежити при зміні кута падіння випромінювання, оскільки поле частково орієнтується вздовж осі зразка.

3.2.2. Залежність спектрів від напрямку електричного поля

Кристалічна структура $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ характеризується гексагональною сингонією з вираженою симетрією вздовж осі c . Така симетрія зумовлює значну оптичну анізотропію, що виявляється у спектрах інфрачервоного відбивання. Зокрема, орієнтація електричного вектора падаючого випромінювання відносно кристалографічної осі суттєво впливає на прояв ТО- та LO-фононних мод у спектрі.

Якщо електричне поле орієнтоване перпендикулярно осі c ($\vec{E} \perp \vec{c}$), активізуються ТО-моди, характерні для поперечних коливань атомів у площині ґратки. Натомість при орієнтації $\vec{E} \parallel \vec{c}$ — інтенсивно проявляються LO-фононні моди, які відповідають поздовжнім коливанням і мають більший зв'язок з діелектричною відповіддю кристалу.

Це узгоджується з теоретичною моделлю діелектричної функції:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} \cdot \frac{\omega_{\text{LO}}^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma}{\omega_{\text{TO}}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma}$$

Із цієї формули видно, що коефіцієнт відбивання залежить від характеру збуджуваних мод:

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2$$

У ході експерименту спектри, отримані для одного і того ж зразка, але при різній орієнтації $\vec{E}$, показують суттєві відмінності (рис. 3.2.2). При $\vec{E} \parallel \vec{c}$ спостерігається зсув LO-моди на вищі частоти, а також збільшення її інтенсивності. ТО-моди, навпаки, залишаються відносно стабільними незалежно від напрямку поля, але знижуються в інтенсивності при $\vec{E} \parallel \vec{c}$, що узгоджується з теорією групової симетрії та експериментальними даними.

Цей ефект анізотропії дає змогу не лише глибше зрозуміти механізми взаємодії світла з фононними коливаннями, а й використовувати ZnMgO в якості анізотропних фільтрів, сенсорів та інших оптоелектронних компонентів, де важлива орієнтаційна селективність оптичної відповіді.

3.3. Вплив температури відпалу на спектральні властивості ZnMgO

Температура відпалу є одним із ключових параметрів, що визначає якість, фазовий склад та структурну однорідність твердих розчинів $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$. В ході термічної обробки відбуваються важливі процеси, зокрема — міждифузія іонів Zn^{2+} та Mg^{2+} , ущільнення структури та релаксація напружень, що виникають у ґратці внаслідок легування.

Синтез зразків проводився методом твердофазної реакції із подальшим відпалом при температурі 1100°C упродовж трьох годин. Саме ця температура виявилася оптимальною для формування однорідного твердого розчину без надлишкових фаз при помірних концентраціях магнію ($x \leq 0.10$). При вищих температурах або тривалішому відпалі можлива поява вторинної фази MgO через перевищення межі розчинності.

Результати рентгеноструктурного аналізу свідчать, що зі зростанням температури відпалу:

- Основні дифракційні піки (100), (002), (101) поступово зміщуються у бік більших кутів, що свідчить про стискання ґратки.
- Параметр ґратки c зменшується майже лінійно з підвищенням температури, що вказує на зменшення міжплощинних відстаней.
- Співвідношення c/a виявляється чутливим до локальних деформацій і може виступати як індикатор структурної напруги.

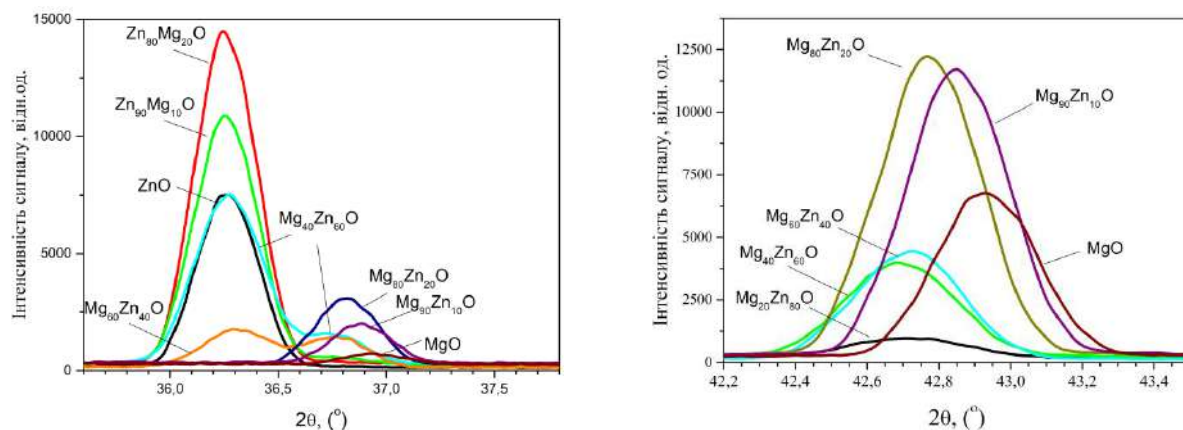


Рис.3.3.1. Рентгенівські дифрактограми зразків $Zn_{1-x}Mg_xO$ після відпалу при $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, наведені для рефлексів (002) ZnO та (111) MgO (ліворуч) та (200) MgO (праворуч). При зростанні вмісту магнію піки зсуваються у бік більших кутів 2θ , що свідчить про зміну параметрів ґратки.

3.3.1. Еволюція кристалічної структури при зміні температури

Кристалічна структура твердих розчинів $Zn_{1-x}Mg_xO$ істотно залежить від умов термічної обробки. Одним із ключових факторів є температура відпалу, яка впливає як на фазову однорідність, так і на параметри ґратки. При підвищенні температури відбувається активна міждифузія іонів Zn^{2+} та Mg^{2+} , а також релаксація залишкових напружень у структурі, що виникають під час синтезу.

В ході дослідження було встановлено, що після відпалу при $800\text{--}1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ у зразках спостерігається систематичне зміщення дифракційних піків у бік більших кутів 2θ . Це свідчить про зменшення параметрів ґратки та ущільнення структури. Найбільш інтенсивні піки, які відповідають площинам (100), (002) і (101), зміщуються при збільшенні температури, що вказує на підвищення жорсткості кристалічної решітки.

Ці зміни можуть бути пов'язані з переходом Mg^{2+} у ґратку ZnO та утворенням твердого розчину на основі гексагональної фази. Водночас при високій температурі (вище $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$) можливе часткове випадання другої фази — кубічного MgO, що обмежує термічну стабільність системи при високих концентраціях легувального елементу.

На рисунку 3.3.1 зображено еволюцію дифракційної картини для трьох температур відпалу. Видно, що інтенсивність піків зростає, а їхнє положення зміщується в сторону більших кутів, що підтверджує формування кристалічної фази з вищим ступенем впорядкування.

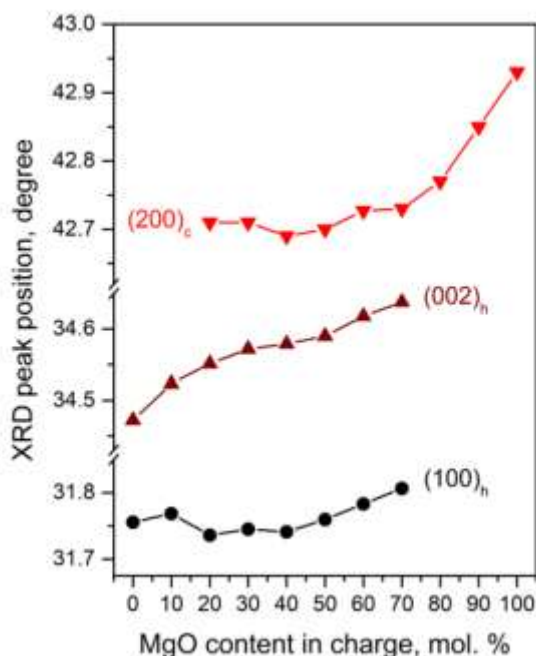


Рис. 3.3.1. (b) Залежність положення піків $(002)_h$, $(100)_h$ та $(200)_c$ у зразках $(\text{Mg,Zn})\text{O}$ кераміки від вмісту MgO у шихті. [12]

3.3.2. Аналіз зміни фононних мод при термообробці.

Інфрачервона спектроскопія відбивання є чутливим методом до змін у кристалічній структурі та взаємодіях всередині твердих тіл. У випадку з $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ температурна обробка чинить істотний вплив на положення та форму фононних мод, що виявляється у спектрах у вигляді зсуву та змін інтенсивності піків відбивання.

Після відпалу зразків у діапазоні температур 800–1100 °C спостерігається поступове зміщення частоти LO-моди у бік вищих частот, що можна інтерпретувати як наслідок ущільнення кристалічної ґратки та зменшення її параметрів. Це зумовлює посилення жорсткості міжатомних зв'язків і, як результат, підвищення енергії фононних коливань.

Збільшення температури також сприяє зменшенню ширини піків, що пов'язано з покращенням кристалічного порядку та зниженням кількості дефектів. У спектрах деяких зразків виявляється розщеплення LO-моди на дві компоненти, яке свідчить про появу гібридизації фононних і плазмонних коливань — так званих плазмон-фононних поляритонів (L^+ і L^-).

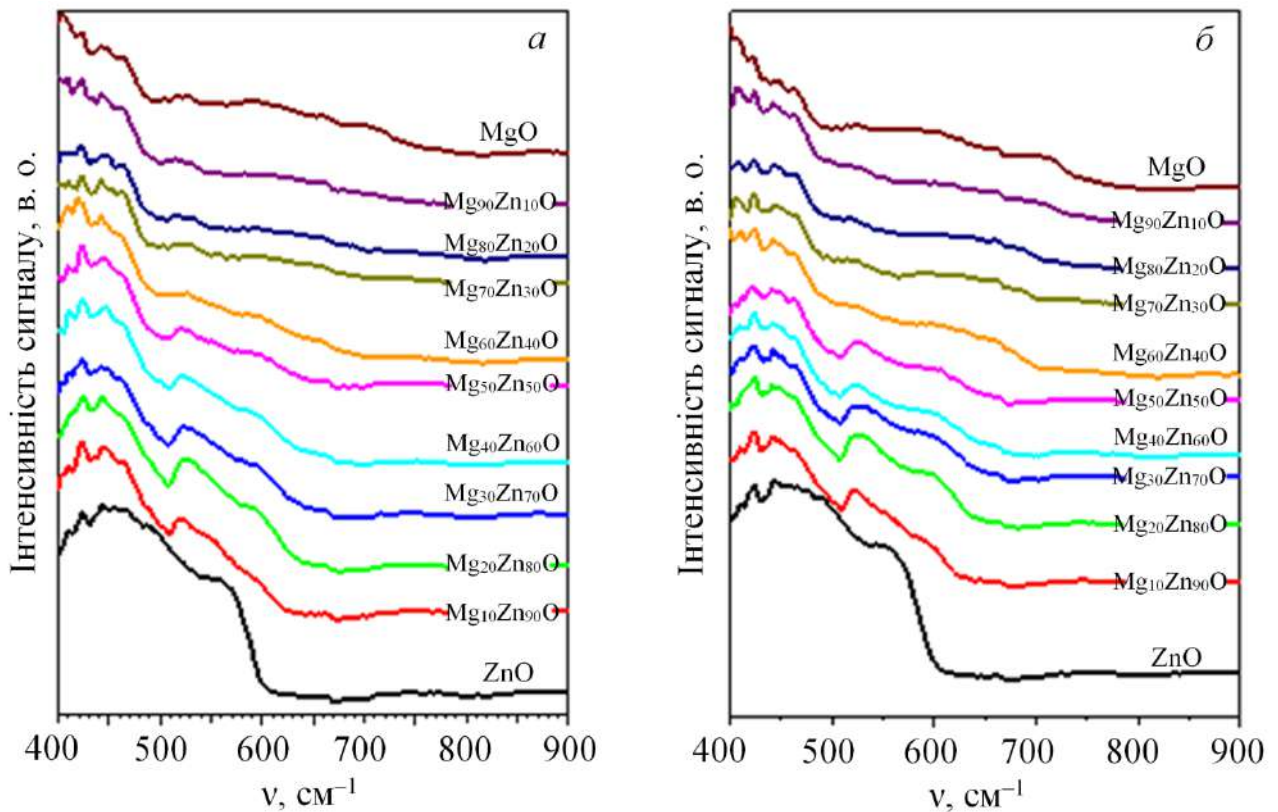


Рис.3.3.2. Експериментальні спектри інфрачервоного відбивання кераміки (Mg,Zn)O з різним вмістом MgO, спечених при 900 (а) та 1100 °C (б).

Крім того, для зразків, відпалених при високих температурах, можуть з'являтися залишкові промені в спектрі, які асоціюються з фазовим розшаруванням або появою домішкових MgO-фаз. Такі піки супроводжуються нерівномірністю контурів і зниженням інтенсивності основних мод, що свідчить про деградацію структури.

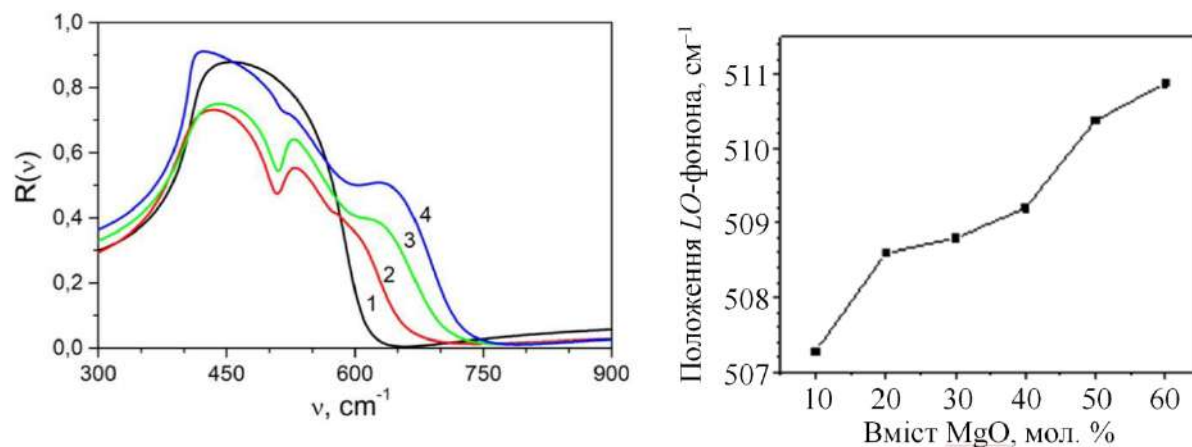


Рис. 3.3.3. Експериментальні спектри ІЧ-відбивання зразків $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ з вмістом магнію 0% (1) 20 % (2) 40% (3) та 60 % (4), відпалених при температурах 1000 °С. Зсув зсув LO-фононної моди в бік вищих частот при зростанні вмісту магнію наведено на рисунку праворуч.

ВИСНОВКИ

У ході виконання дипломної роботи було досліджено особливості спектрів інфрачервоного відбивання твердих розчинів $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ залежно від концентрації магнію та температури відпалу. Отримані результати показали, що інфрачервоні спектри є чутливими до змін у структурі матеріалу, які відбуваються під дією легування та термічної обробки. Зокрема, зі зростанням вмісту MgO спостерігається зсув LO-фононної моди у бік вищих частот, що свідчить про ущільнення кристалічної решітки та посилення міжатомних взаємодій.

Було виявлено, що напрямок електричного поля суттєво впливає на форму спектрів: при паралельній орієнтації поля до осі с активізуються поздовжні фононні моди, тоді як при перпендикулярному напрямку домінують поперечні моди. Це вказує на виражену оптичну анізотропію матеріалу. Спостережені ефекти добре узгоджуються з результатами теоретичного моделювання, проведеного на основі діелектричної функції з урахуванням ТО- та LO-коливань. Температурна обробка зразків також суттєво впливає на їхні спектральні характеристики. З підвищенням температури відпалу зменшується ширина піків та спостерігається їх зсув, що свідчить про покращення кристалічного порядку і зменшення кількості дефектів. Водночас при надмірно високих температурах з'являються особливості, пов'язані з фазовим розділенням та нестабільністю структури.

Таким чином, результати дослідження дозволяють зробити висновок про важливість оптимізації концентрації легуючого елементу та температурних режимів відпалу для отримання стабільних, структурно однорідних зразків $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ із передбачуваними оптичними властивостями. Це відкриває перспективи використання досліджених матеріалів у галузі інфрачервоної оптоелектроніки та сенсорних технологій.

Список використаних джерел

1. Reshchikov M. A., Morkoç H. Luminescence properties of defects in ZnO // Journal of Applied Physics. — 2005. — Vol. 97, No. 6. — P. 061301.
2. Pearce J. M. Materials science for photovoltaics: A review // Journal of Materials Science. — 2010. — Vol. 45, No. 22. — P. 5399–5433.
3. Littlewood P. F., Read M. L. Phonons in complex oxide semiconductors // Materials Science and Engineering: B. — 2009. — Vol. 163, No. 1. — P. 1–8.
4. Özgür Ü., Alivov Ya. I., Liu C. et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices // Journal of Applied Physics. — 2005. — Vol. 98. — P. 041301.
5. Janotti A., Van de Walle C. G. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor // Reports on Progress in Physics. — 2009. — Vol. 72. — P. 126501.
6. Ohtomo A., Kawasaki M., Koida T., Masubuchi K., Koinuma H., Sakurai Y., Yoshida Y., Yasuda T., Segawa Y., $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ as a II–VI widegap semiconductor alloy. // Applied Physics Letters. – 1998. - Vol.72, No.19. – P.2466–2468.
7. Gupta G., Verma S., Nagarajan R., Rath S. Microstructural and bandgap investigations of wurtzite-phase ZnMgO nanopowders synthesized by ball-milling // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. — 2017. — Vol. 28, No. 15. — P. 11359–11366.
8. Chen J., Shen W. Z. Long-wavelength optical phonon properties of ternary MgZnO thin films // Applied Physics Letters. — 2003. — Vol. 83, No. 11. — P. 2154–2156.
9. Bundesmann C., Schubert M., Spemann D. et al. Infrared dielectric functions and phonon modes of hexagonal MgZnO from infrared ellipsometry // Physical Review B. — 2006. — Vol. 74. — P. 035317.
10. Li W., Fang L., Qin G. et al. Tunable zinc interstitial related defects in ZnMgO and ZnCdO films // Journal of Applied Physics. — 2015. — Vol. 117. — P. 145301.
11. Grundmann M., Lorenz M., Böttger U. et al. Infrared dielectric function and phonon modes of MgZnO alloys // Journal of Applied Physics. — 2006. — Vol. 99. — P. 113504.

12. Korsunskaya N.O., Polishchuk Yu.O., Markevich I.V. et al. The dependence of electrical conductivity of $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ ceramics on phase composition // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. — 2024. — Vol. 27, No. 1. — P. 70–78. <https://doi.org/10.15407/spqeo27.01.070>