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

Кваліфікаційна робота
освітній ступень - магістр

на тему: «ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СКЛАДНИХ ОКСИДІВ НА ОСНОВІ СПОЛУК A_2B_6»

Виконав студент 2-го року навчання
Спеціальності 104 Фізика та астрономія
Мудрак Владислав Володимирович

Науковий керівник:
Хоменкова Лариса Юріївна
Провідний науковий співробітник,
доктор фізико-математичних наук,
ІФН ім. В.Є. Лашкарьова НАН України

Рецензент:
Корсунська Надія Овсіївна
Провідний науковий співробітник,
доктор фізико-математичних наук,
ІФН ім. В.Є. Лашкарьова НАН України

Кваліфікаційна робота захищена
з оцінкою _____
Секретар ЕК _____
« ___ » _____ 20 ____ р.

Київ – 2024

ЗМІСТ

Вступ

На сьогоднішній день велика увага науковців зосереджується на дослідженні оптичних властивостей складних оксидів на основі сполук A_2B_6. Інтерес до цих досліджень обумовлений не тільки широким спектром застосувань таких оксидів, але й унікальними електронними та оптичними властивостями. Самі ці фактори роблять складні оксиди на основі сполук A_2B_6 перспективними матеріалами для використання в електроніці, фотоніці, оптичних датчиках та сонячних батареях тощо [1].

У даній роботі особливу увагу було приділено вивченню оптичних, електричних та люмінесцентних властивостей оксидів A_2B_6, зокрема, оксиду цинку (ZnO), оксиду магнію (MgO) та оксиду кадмію (CdO), а також потрійних сполук на їх основі - ZnMgO, MgCdO та CdZnO.

Напівпровідниковий оксид цинку має ряд унікальних та важливих характеристик. Ці властивості включають в себе високу прозорість, велику рухливість електронів, широку заборонену зону (3.37 еВ), високу термічну і механічну стійкість при кімнатній температурі, антимікробну активність, тощо. ZnO має кристалічну структуру типу вюрцит і характеризується гексагональною елементарною коміркою з двома параметрами решітки: a = 0.325 нм і c = 0.521 нм [2]. Варто також додати, що оксид цинку має велику енергію зв'язку екситону (60 меВ), яка значно перевищує теплову енергію $k_BT \sim 25$ меВ при кімнатній температурі. Це, в свою чергу, робить оксид цинку дуже перспективним матеріалом для створенні нових нанорозмірних світловипромінюючих пристроїв в ультрафіолетовій області спектра [3].

Оксид магнію – діелектрик, який має широку заборонену зону (7.8 еВ) та кубічну кристалічну структуру [4]. MgO є екологічно чистим, економічно вигідним і промислово важливим матеріалом завдяки своїми унікальними фізико-хімічними властивостями, до яких відносяться високий показник заломлення, висока теплопровідність, відмінна оптична прозорість, механічна міцність, діелектричний опір та низька електропровідність. За рахунок цих характеристик MgO

застосовується як вогнетривкий матеріал, фотокаталізатор, електрохімічний біосенсор тощо [5].

Ще одна сполука, яка розглядається в даній роботі, це - оксид кадмію, CdO. Він має кубічну кристалічну структуру та ширину забороненої зони 2.7 еВ. Завдяки своїм оптичним та електричним властивостям, CdO використовується у фотоелектричних елементах, фоторезисторах, рідкокристалічних дисплеях та інфрачервоних (ІЧ) детекторах [6].

У даній роботі, на прикладі поєднання простих оксидів A_2B_6 показана можливість утворення потрійних сполук з різною кристалічною будовою, яка зумовлює їх оптичні та електрофізичні характеристики. Особлива увага сконцентрована на використанні оптичних методів дослідження (комбінаційного розсіяння світла, фотолюмінесценції, дифузного відбивання та спектроскопії інфрачервоного поглинання) для неруйнівного аналізу взаємозв'язку оптичних властивостей твердих розчинів з їх хімічним складом та кристалічною структурою. Також в роботі увага приділяється керамічним матеріалам на їх основі. Зокрема, продемонстровано взаємозв'язок зміни оптичних характеристик та (фото)провідності з трансформацією кристалічної структури кераміки ZnMgO при збільшенні вмісту магнію. Показано, що на структуру кераміки впливає також розмір зерен вихідних порошків та умови спікання кераміки. Серед неруйнівних методів досліджень, використаних у даній роботі, значну увагу приділено використанню методу ІЧ спектроскопії для визначення електрофізичних параметрів матеріалів. Продемонстровано можливітсть застосування цього методу для безконтакнтого контролю параметрів матеріалів.

Мета даної роботи полягає у дослідженні властивостей оксиду цинку, оксиду магнію та оксиду кадмію, а також потрійної сполуки MgZnO оптичними методами та визначенні зв'язок між оптичними властивостями матеріалів та їхнім хімічним складом та кристалічною структурою.

Основне завдання роботи полягало у математичному моделюванні спектрів інфрачервоного відбивання, використовуючи інтерпретовану об'єктно-орієнтовану мову програмування Python для ZnO, MgO, CdO, а також MgZnO,

визначенні впливу коефіцієнта затухання фононів та плазмонів на коефіцієнт відбивання, а також продемонструвати застосування методу ІЧ відбивання для аналізу експериментальних даних і визначення оптичних та електрофізичних параметрів матеріалів.

Розділ 1.
Оптичні властивості матеріалів та методи їх дослідження

1.1 Загальні відомості про оптичні властивості матеріалів

Оптичні властивості оксидів на основі сполук A_2B_6 визначаються їхньою кристалічною структурою, енергетичними рівнями та електронними переходами. У цьому розділі розглянуто основні теоретичні аспекти, що впливають на оптичні властивості оксидів, а саме: зонну теорію, механізми поглинання та випромінювання світла, а також фононні взаємодії.

1.1.1 Зонна теорія

Зонна теорія є основою для розуміння електронних властивостей твердих тіл. Вона описує розподіл електронних енергетичних рівнів у кристалічній гратці. У рамках цієї теорії електронні стани в твердому тілі утворюють енергетичні зони, розділені забороненими зонами.

Основні енергетичні зони включають:

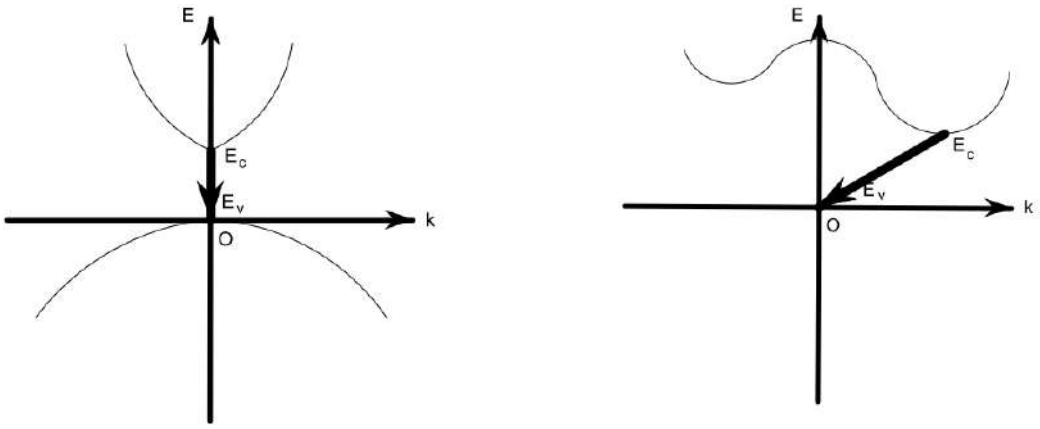
- Валентну зону, яка заповнена електронами при низьких температурах;
- зону провідності, де електрони можуть вільно переміщуватися;
- заборонену зону, яка відділяє валентну зону від зони провідності.

Ширина забороненої зони визначає оптичні властивості матеріалу. Напівпровідники, такі як ZnO, мають широку заборонену зону (3.37 еВ), що робить їх прозорими у видимому діапазоні та поглинаючими в УФ-діапазоні [7]. Ширина забороненої зони визначається взаємодією атомів у кристалічній гратці і може змінюватися залежно від домішок та дефектів структурі [8].

1.1.2 Механізми поглинання світла

Поглинання світла в оксидах відбувається за рахунок електронних переходів між енергетичними рівнями. Розглянемо процеси електронних переходів із дна зони провідності до максимуму валентної зони. У випадку, коли нижня частина зони провідності та верхня частина валентної зони розташовані при одному і тому ж

значенні хвильового вектора **k**, такі напівпровідники називаються прямозонними. Якщо ж мінімум зони провідності та максимум валентної зони розташовані при різних значеннях **k**, такі матеріали є непрямозонними напівпровідниками. На рис. 1.1.1 схематично зображені прямі та непрямі переходи.



а) б)

Рис. 1.1.1. [9]. Прямі (а) та непрямі (б) переходи у напівпровідниках.

Для прямих переходів ймовірності визначаються ймовірностями електронних переходів. У випадку непрямих переходів, ймовірність переходу визначається як добуток ймовірності електронного переходу і ймовірності взаємодії з фононами. Це означає, що ймовірність прямого переходу значно вища, ніж непрямого. Через це прямозонні напівпровідники мають перевагу над непрямозонними в світловипромінювальних пристроях.

1.1.3 Механізми випромінювання світла

Випромінювання світла в оксидах відбувається в результаті наступних механіхмів: екситонні рекомбінації, міжзонні рекомбінації та випромінювання за допомогою домішок (рис.1.1.2). При домішкових рекомбінаціях електрон у зоні провідності взаємодіє з порожнім акцепторним рівнем, випромінюючи фотон з енергією $\hbar\omega_A$; рекомбінація між електроном на донорному рівні і діркою у валентній зоні супроводжується випромінюванням фотона з енергією $\hbar\omega_D$; рекомбінація між

електроном на донорному рівні і порожнім акцепторним рівнем з енергією фотона $\hbar\omega_{DA}$.

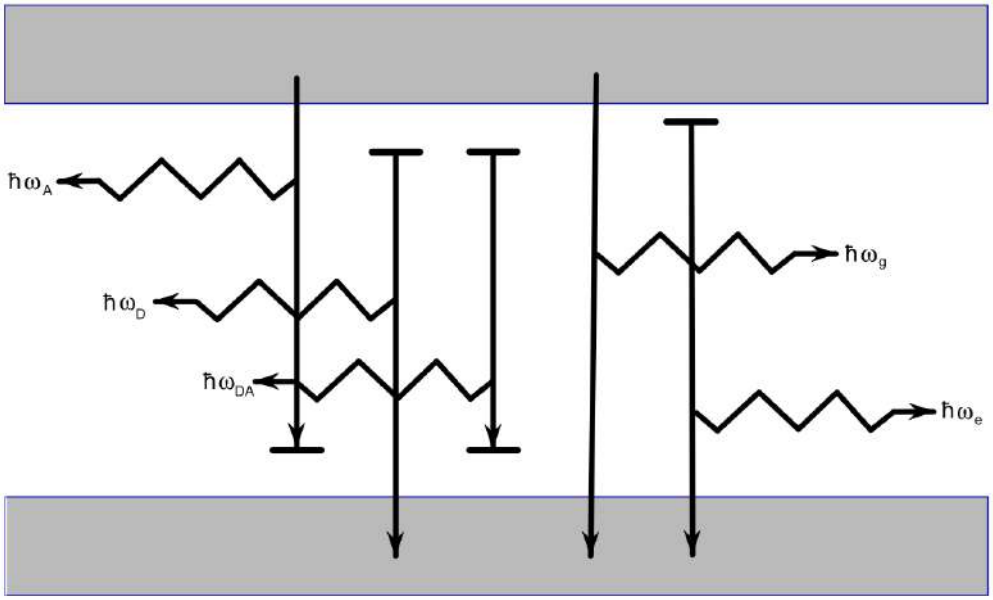


Рис. 1.1.2 [9]. Світлові процеси випромінювання.

При рекомбінації між зоною провідності та валентною зоною (так звана міжзонна рекомбінація) основне випромінювання відбувається поблизу краю забороненої зони з енергією фотона $\hbar\omega_g$. Це крайове випромінювання є основою роботи більшості світлодіодів на основі напівпровідників. При цьому для ZnO та його сполук більш ймовірною є екситонна рекомбінація, що виникає в результаті розпаду екситон-діркової пари і що супроводжується випромінюванням фотону з енергією $\hbar\omega_e$, яка є менше ніж $\hbar\omega_g$ на величину енергії зв'язку екситону (60 меВ для ZnO). Завдяки великій енергії зв'язку екситону, екситонне випромінювання спостерігається за кімнатної температури.

1.1.4. Фононна взаємодія

Фонони відіграють важливу роль у визначенні оптичних властивостей оксидів. Фононні взаємодії можуть впливати на енергетичні рівні та електронні переходи, зокрема через:

- анігіляцію та створення фононів під час електронних переходів;

- вплив фононних мод на ширину забороненої зони та енергетичні рівні.

Раманівська спектроскопія є ефективним методом для дослідження фононних мод у оксидах. Наприклад, для CdO метод дозволяє вивчати вплив різних умов синтезу на фононні моди та, відповідно, на оптичні властивості [10]. Крім того, взаємодія фононів з електронами може призводити до ефектів, таких як зміщення позицій піків у спектрах люмінесценції, що вказує на зміни в кристалічній структурі або наявність дефектів.

Вплив дефектів та домішок. Дефекти та домішки у кристалічній структурі значно впливають на оптичні властивості оксидів. Вони можуть створювати додаткові енергетичні рівні в забороненій зоні, що призводить до нових каналів поглинання та випромінювання. Вплив дефектів може бути як позитивним, так і негативним залежно від конкретного застосування:

- Вакансії та міжвузлові атоми можуть спричиняти додаткові смуги поглинання або змінювати колір люмінесценції;
- домішки можуть стабілізувати певні фази матеріалу або змінювати його електронні властивості, наприклад, збільшувати провідність або змінювати ширину забороненої зони.

Наприклад, у MgO додавання домішок, таких як Cr або Fe, може змінювати спектри люмінесценції, забезпечуючи нові оптичні властивості, корисні для біомедичних або сенсорних застосувань [11].

Моделювання оптичних властивостей. Для розуміння та прогнозування оптичних властивостей оксидів на основі сполук A_2B_6 використовуються різноманітні методи теоретичного моделювання, а саме:

- Метод молекулярної динаміки, що дозволяє моделювати взаємодії атомів у кристалічній гратці та прогнозувати їх вплив на оптичні властивості;
- метод функціоналу густини (DFT), що використовується для розрахунку електронної структури матеріалів та прогнозування їх оптичних спектрів;
- методи Монте-Карло для моделювання випадкових процесів у кристалах, таких як утворення дефектів або домішок.

Ці методи дозволяють не лише розуміти існуючі властивості матеріалів, але й прогнозувати нові матеріали з бажаними характеристиками для конкретних застосувань. Таким чином, розуміння теоретичних основ оптичних властивостей оксидів на основі сполук A_2B_6 є важливим для їх застосування в сучасних технологіях. Комплексний підхід до вивчення зонної теорії, механізмів поглинання та випромінювання світла, фононних взаємодій, а також впливу дефектів та домішок дозволяє всебічно дослідити ці матеріали та оптимізувати їх властивості для конкретних застосувань.

1.2 Методи дослідження оптичних властивостей

Дослідження оптичних властивостей складних оксидів на основі сполук A_2B_6 потребує використання різноманітних експериментальних методів, кожен з яких має свої особливості та застосовується для вивчення конкретних характеристик матеріалів. У цьому розділі розглянуто основні методи, що використовуються для дослідження оптичних властивостей оксидів.

Спектроскопія поглинання в УФ-видимому діапазоні спектру. Для прозорих матеріалів вимірювання спектрів проводиться у конфігурації пропускання світла, а для непрозорих матеріалів, у тому числі порошків та керамік - метод дифузного відбивання. Цей метод є одним з найпоширеніших методів дослідження оптичних властивостей матеріалів. Метод базується на вимірюванні поглинання світла в ультрафіолетовій та видимій областях спектра. Він дозволяє визначити ширину забороненої зони матеріалу, а також дослідити електронні переходи між енергетичними рівнями. Оксид цинку, наприклад, характеризується високим поглинанням в УФ-діапазоні завдяки своїй широкій забороненій зоні, що робить цей метод особливо ефективним для вивчення його оптичних властивостей [12]. На спектр поглинання значно впливає досконаліть кристалу. Утворення значної кількості дефектів, зокрема дислокацій, призводить до зростання поглинання в області поблизу краю поглинання (рис.1.2.1).

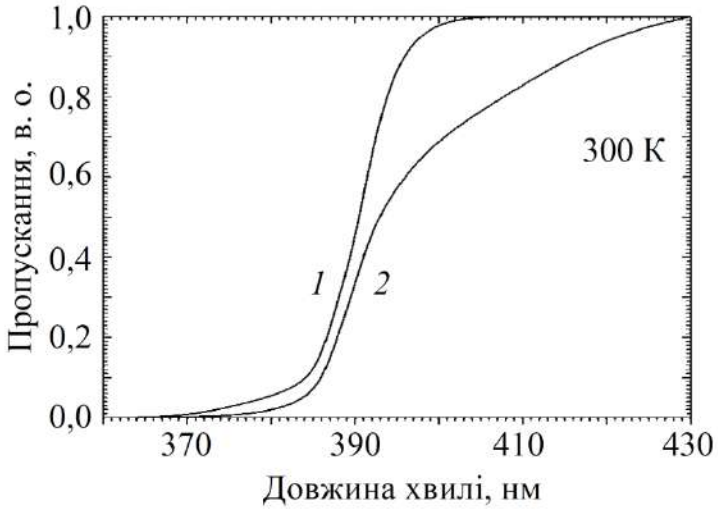


Рис.1.2.1. Спектри пропускання кристалів ZnO з різною густиною дислокацій: 1 – 10^2 $см^{-2}$, 2 – більше за 10^3 $см^{-2}$.

Метод люмінесценції. Цей метод використовується для дослідження випромінювальних властивостей матеріалів. Метод полягає у збудженні зразка світлом певної довжини хвилі та вимірюванні інтенсивності випромінювання, що випускається зразком у відповідь на збудження. Цей метод дозволяє вивчати енергетичні рівні екситонів, дефектів кристалічної гратки, а також з'ясувати вплив різних факторів, що призводять до трансформації спектрів фотолюмінесценції [13].

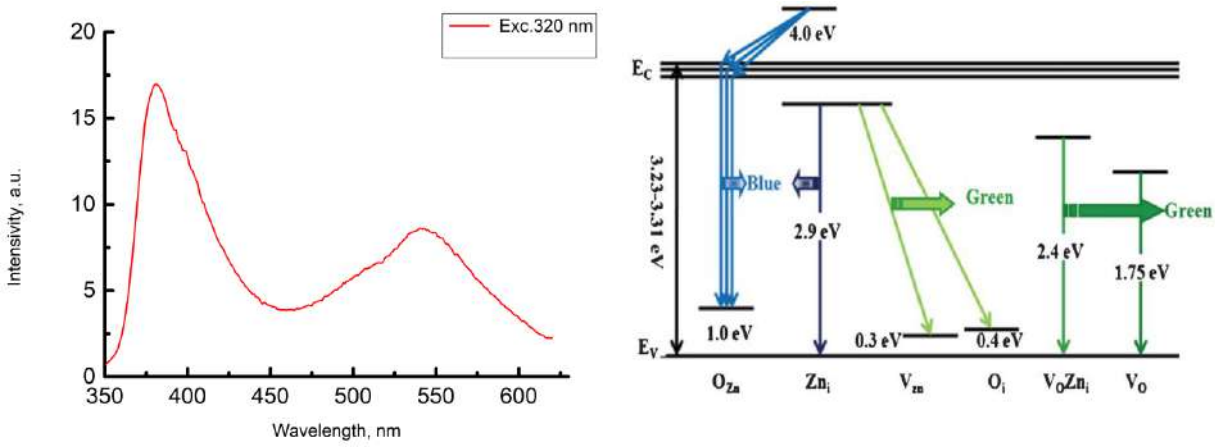


Рис.1.2.2. [9]. Спектри фотолюмінесценції порошку ZnO та схематичне зображення випромінювальних переходів, зумовлених власними дефектами.

На рис.1.2.2. наведено типовий спектр для порошків оксиду цинку, отриманих електролітичним методом. У спектрі присутні дві смуги, які зумовлені випромінювання екситону з максимумом поблизу 380-385 нм та з власними дефектами, що зумовлюють випромінювання у видимому діапазоні.

Спектроскопія комбінаційного розсіяння світла (раманівська спектроскопія) базується на вимірюванні розсіяння світла на коливаннях молекул. Цей метод дозволяє досліджувати фононні моди у матеріалах, що є важливими для розуміння їх оптичних властивостей. Раманівська спектроскопія є ефективною для вивчення кристалічної структури, дефектів та домішок у складних оксидах. При резонансному збудженні проявляються основний фонон A_1^{LO} та його гармоніки $2A_1^{LO}$ та $3A_1^{LO}$, положення яких суттєво залежить від рівня легування матеріалу (рис.1.2.3) і дозволяють отримати співвідношення між спектральним положенням фононів та хімічним складом потрійних сполук.

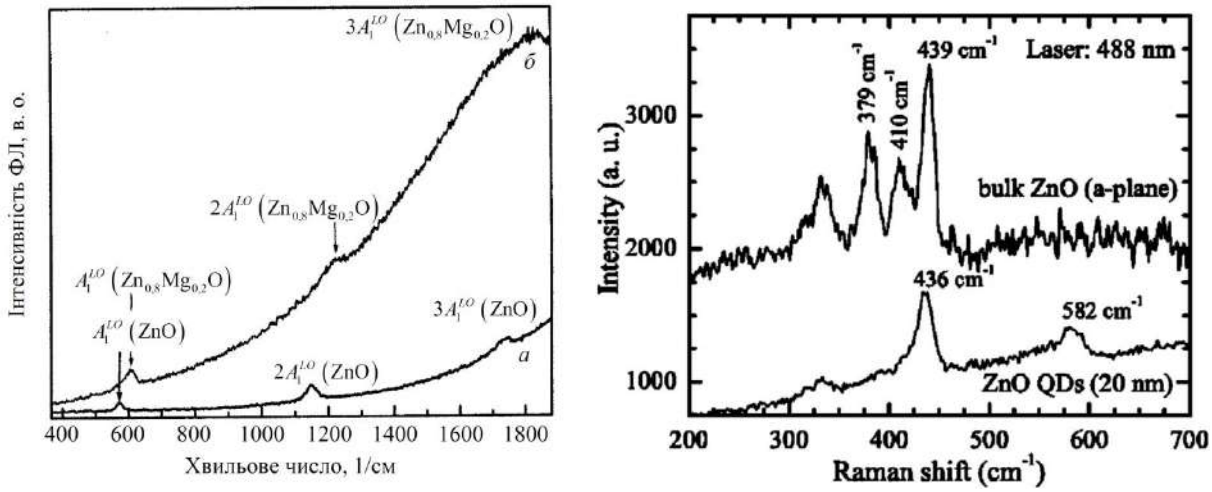


Рис.1.2.3. (ліва панель) Резонансні спектри КРС кераміки ZnO (*а*) і $Mg_{0,2}Zn_{0,8}O$ (*б*). $\lambda_{зб}$ = 325 нм; (права панель) Нерезонансні спектри КРС монокристалічного ZnO та квантових точок ZnO QDs, $\lambda_{зб}$ = 488 нм.

Інфрачервона спектроскопія використовується для вивчення вібраційних мод у кристалічній гратці матеріалу. Цей метод дозволяє дослідити молекулярні та йонні коливання, що впливають на оптичні властивості оксидів. Існує декілька різновидів ІЧ спектроскопії. Для надтонких плівок (товщиною менше за 50 нм)

використовують спектроскопію порушеного повного внутрішнього відбивання, а для більш товстих плівок (товщиною до 1 мкм) – спектроскопію ІЧ пропускання. Непрозорі товсті зразки та порошки досліджують з використанням ІЧ спектроскопії зовнішнього відбивання та/або дифузного відбивання. При цьому, незалежно від конфігурації методу, ІЧ спектроскопія є особливо корисною для аналізу хімічного складу, структурних змін та взаємодій між компонентами матеріалу [14,15].

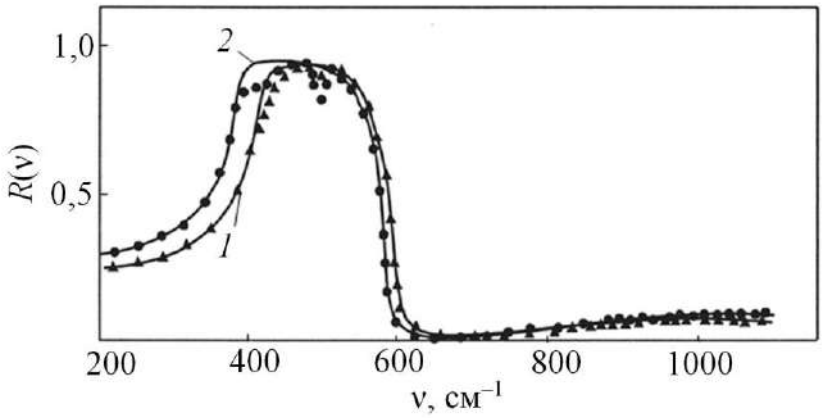


Рис.1.2.4. Спектри ІЧ відбивання монокристалічного оксиду цинку, отримані для орієнтації вектора електричного поля $\vec{E}$ та осі С випадку $\vec{E} \perp \vec{C}$ (крива 1) та $\vec{E} \parallel \vec{C}$ (крива 2).

Метод зовнішнього ІЧ-відбивання є одним із неруйнівних методів, які використовуються для дослідження оптичних та електрофізичних властивостей напівпровідників і діелектриків. Він не руйнує зразки і не змінює їх структуру та властивості, а також дозволяє отримати інформацію про ізотропність та анізотропність властивостей легованої або нелегованої кераміки, монокристалів, тонких плівок та їхніх підкладок. Зокрема, на рис. 1.2.5 наведені, як приклад, спектри ІЧ-відбивання монокристалів ZnO, MgO та Al_2O_3. Спектри чітко демонструють області залишкових променів, притаманні кожному матеріалу.

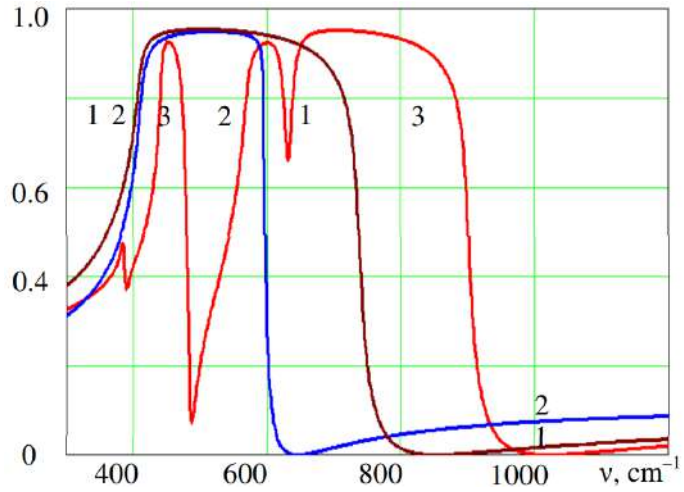


Рис.1.2.5. [15]. Спектри ІЧ відбивання монокристалів MgO (1), ZnO (2), Al_2O_3 (3), отримані при орієнтації вектора електричного поля $\vec{E}$ та осі С для випадку $\vec{E} \perp \vec{C}$.

Таблиця 1.1. Взаємоузгодженні об'ємні параметри монокристалів оксиду магнію та оксиду цинку при T = 293° K [19].

ZnO	ε_0	ε_∞	ν_{TO}, cm^{-1}	ν_{LO}, cm^{-1}
ZnO (E ⊥ C)	8.1	3.95	412	591
ZnO (E ∥ C)	9.0	4.05	380	570
MgO (E ⊥ C)	2.98	9.39	416	738

Взаємоузгоджені параметри осциляторів для вказаних монокристалів наведені в таблиці 1.1. Області залишкових променів монокристалів MgO та ZnO знаходиться в діапазонах 400 – 1000 см$^{-1}$ та 380 – 780 см$^{-1}$, відповідно, і значно перекриваються. Це ускладнює визначення впливу структурних параметрів на характеристики спектра ІЧ відбивання для кожного окремого матеріалу у разі їх поєднання у багатошарових структурах. Крім того, оксид цинку є напівпровідником, і внесок колективних коливань електронної плазми також буде впливати на спектри ІЧ-відбивання. Тому, існує значна залежність форми спектрів ІЧ відбивання оксиду цинку від рівня легування та структурної досконалості [15].

У випадку виготовлення структур типу ZnO плівка на підкладці Al_2O_3, потрійна сполука ZnMgO та ін., можна очікувати сильну взаємодію фононів та плазмонів в таких структурах внаслідок перекриття областей залишкових променів

матеріалів. Таким чином, метод ІЧ спектроскопії дозволяє отримати інформацію не лише про структуру зразків, а також про наявність фонон-фононної та фонон-плазмонної взаємодії і її вплив на характеристики матеріалів та структур. З іншого боку, незважаючи на складність спектрів ІЧ відбивання, співставлення результатів, отриманих цим методом, з результатами досліджень зразків іншими методами (КРС, рентгенівської дифракції, оптичного поглинання в УФ-видимій області спектру, фотолюмінесценції, тощо), надає можливість визначити взаємозв'язок між різними характеристиками матеріалів і отримати спосіб контролю їх параметрів неруйнівними оптичними методами для діагностики приладів на основі вказаних матеріалів.

У наступних розділах буде розглянуто детально особливості спектрів ІЧ-відбивання та їх моделювання для матеріалів, на яких зосереджена увага у даному дослідженні.

Розділ 2.
Структура та оптичні властивості оксидів A_2B_6

2.1 Оксид цинку (ZnO) (загальні відомості)

Оксид цинку – широкозонний напівпровідник, який має ширину забороненої зони 3,37 еВ при кімнатній температурі. Цей матеріал демонструє значні переваги, такі як значно вища енергія зв'язування екситона (60 меВ), більша механічна міцність, термостійкість та радіаційна стійкість, а також відносно низька вартість і простота виготовлення. Однак, з точки зору оптоелектроніки, оксид цинку має один дуже важливий недолік — відсутність високоякісного матеріалу *p*-типу. Незважаючи на значні зусилля багатьох дослідників, досі вдалося отримати лише тонкі шари *p*-типу з високою концентрацією дефектів та нестабільною провідністю, яка змінюється з часом і навіть іноді переходить в *n*-тип. Тому розробка надійного методу отримання високоякісного матеріалу *p*-типу є надзвичайно актуальною проблемою.

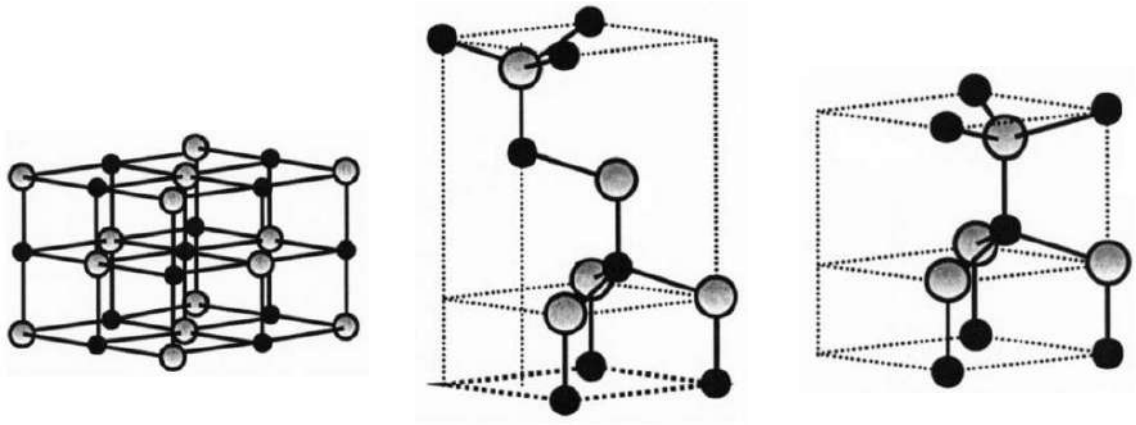
До основних методів виготовлення монокристалічного ZnO відносять вирощування кристалів газо-фазним методом та гідротермальним методом. Проте одержання бездефектних кристалів є доволі складною задачею, яка вимагає використання складного високотемпературного обладнання. Тому більшу увагу приділяють виготовленню порошків та кераміки на їх основі, а також тонких плівок та шарів. З розвитком нанотехнології, увага приділяється наноструктурному ZnO, який можна одержати різними методами. До них належать: лазерна абляція, золь-гель метод, хімічне осадження з парової фази, електрохімічне осадження [16].

Складність виготовлення ZnO *p*-типу зумовлена низькою розчинністю акцепторних домішок та великою кількістю мілких донорів. Відомо, що нелеговані кристали, вирощені в стехіометричних умовах, містять 10^{16} – 10^{17} $см^{-3}$ воднеподібних донорів (так званих "залишкових донорів") і лише 10^{15} $см^{-3}$ акцепторів [1-5]. Очевидно, що винайдення способу зменшення концентрації залишкових донорів значно полегшило б одержання матеріалу *p*-типу. Одним з напрямків вирішення цього питання є визначення природи залишкових донорів та

механізму їх утворення. Тому багато уваги приділяється вивченню електрофізичних та оптичних властивостей, які є доволі чутливими до вмісту залишкових донорів.

2.2 Структурні властивості ZnO

Оксид цинку може існувати у трьох кристалічних модифікаціях: структура типу вюрцит, цинкової обманки та кам'яної солі. На рис. 2.2.1 представлені кристалічні гратки різних кристалічних модифікацій оксид цинку [17].



а) б) в)

Рис. 2.2.1. Кристалічна структура трьох кристалічних модифікацій об'ємного ZnO: а) структура кам'яної солі, б) структура цинкової обманки, в) вюрцитна структура.

Елементарна комірка ZnO складається з двох молекул. Атоми кисню утворюють щільну гексагональну решітку, тоді як атоми цинку займають центри тетраедрів, сформованих атомами кисню. Структура ZnO вирізняється відсутністю центра симетрії, що призводить до наявності полярної осі, паралельної напрямку (0001). Полярність, обумовлена протилежним зарядом іонів цинку та кисню, може бути представлена як сітка постійних дипольних моментів, які не врівноважуються, що зумовлює існування однієї полярної осі. Було показано, що для монокристалів ZnO характерні п'єзо- та піровластивості. Завдяки високій п'єзоактивності, коефіцієнт електромеханічного зв'язку перевищує 28%, що робить їх

перспективними для використання в акустоелектронних та акустичних приладах [16-18]. Проте, застосування монокристалів оксиду цинку обмежене через їх високу собівартість.

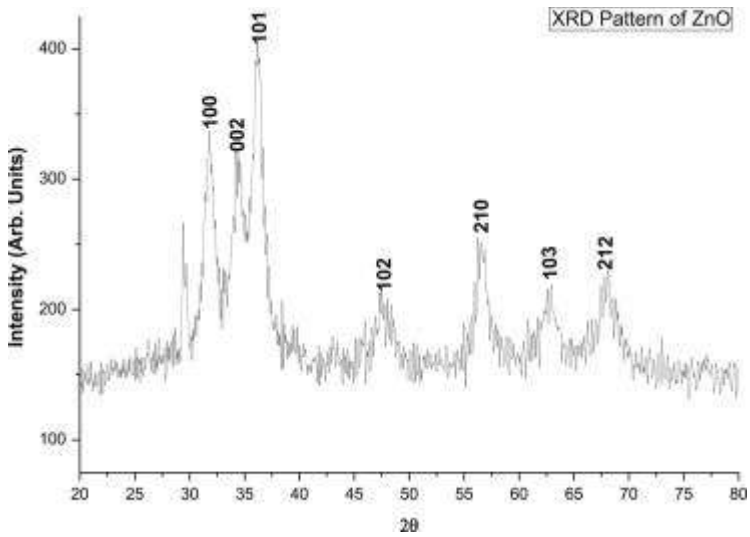


Рис.2.2.2. [17]. Рентгенограми нанопорошку ZnO, відпаленого за температури 190° С.

На рис. 2.2.2 зображена рентгенограма оксиду цинку, яка підтверджує правильне фазоутворення та кристалічну природу зразка. При кімнатній температурі параметри решітки для гексагональної структури мають наступні значення: параметр $a = 3.22$ Å, параметр $c = 5.20$ Å. Відношення $c/a = 1.6149$ [17].

Відомо, що ZnO завжди містить надлишковий цинк [1,17]. Окрім нього, концентрація залишкових донорів навіть у чистих кристалах досягає 10^{17} см$^{-3}$. Тому більшість дослідників припускають, що залишковими донорами є власні дефекти - або вакансії кисню (V_O) або міжвузлові атоми цинку (Zn_i). В якості іншого кандидата розглядають міжвузловий водень. Слід зазначити, що наявність власних дефектів, їх тип та кількість суттєво впливають також на оптичні властивості оксиду цинку.

2.3 Оптичні характеристики ZnO

Як зазначалося вище, оксид цинку є широкозонним та прямозонним напівпровідником із шириною забороненої зони 3,37 еВ. У спектрі фотолюмінесценції ZnO (рис.1.2.1) можна спостерігати декілька смуг. Зазвичай, в ультрафіолетовій області спектру реєструється ФЛ, зумовлена з екситонною рекомбінацією (370-380 нм) [9, 19] та рекомбінацією донорно-акцепторних пар (поблизу 380 нм) [17, 22]. Зазвичай екситонна ФЛ домінує (рис.2.3.1).

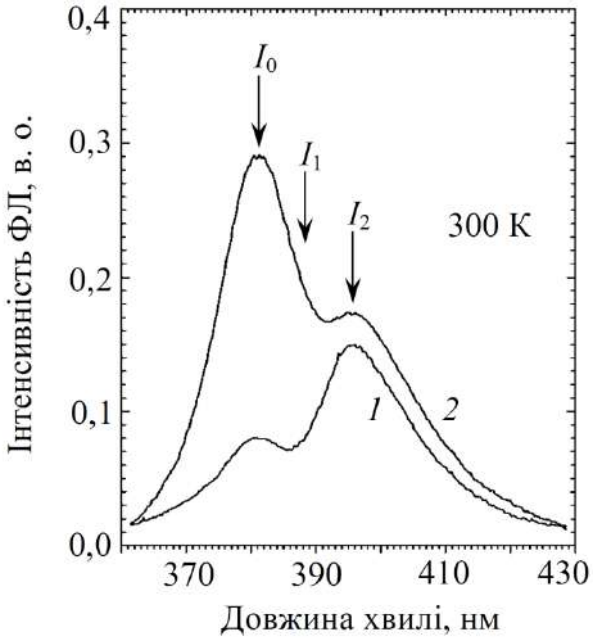


Рис.2.3.1 Спектри фотолюмінесценції оксиду цинку з різною густиною дислокацій: 1 – 10^2 $см^{-2}$, 2 – більше за 10^3 $см^{-2}$.

Щодо видимої люмінесценції, її зазвичай пов’язують з дефектами матриці та неконтрольованими домішками. Зокрема, зелена смуга люмінесценції (500-530 нм) пов’язується з кисневими вакансіями, поверхневими дефектами або комплексам дефектів, що містять міжвузловий цинк [17, 20]. Деякі автори дають інше пояснення виникнення зеленої смуги: максимум в цьому діапазоні виникає внаслідок переходу електрона з донорного рівня, розташованого поблизу зони провідності на глибокий акцепторний рівень, створений вакансією цинку [21].

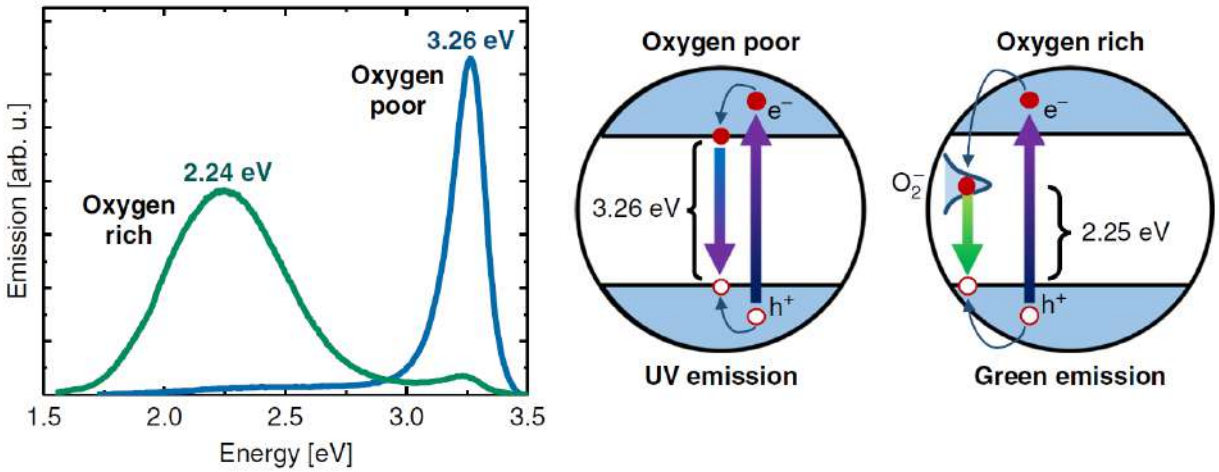


Рис.2.3.2. [21]. Спектри фотолюмінесценції ZnO з різним вмістом кисню та можливі механізми випромінювання.

Якщо легувати оксид цинку різними домішками, то в спектрі люмінесценції виникають додаткові смуги, які, зазвичай, перекриваються зі смугами, зумовлених власними дефектами. Зокрема, домішка літію сприяє появі у спектрі люмінесценції максимуму при 570 нм [21]. В той же час, більша кількість міжвузлового цинку стимулює зростання смуги поблизу 510-520 нм. Зрозуміло, що загальна форма спектру ФЛ залежить від відносного внеску кожної зі смуг.

2.4 Структура та оптичні властивості MgO

Оксид магнію – діелектрик з шириною забороненої зони 7.6 еВ [23]. MgO має широке застосування в медицині та біотехнологіях через його екологічність та нетоксичність. До основних методів отримання порошків оксиду магнію відносяться: метод хімічного осадження, золь-гель метод, гідротермальний та інші методи.

Оксид магнію має кубічну кристалічну структуру з параметром гратки $a = 4.21$ Å. Елементарна комірка складається з йонів Mg^{2+} та O^{2-}, які з'єднанні йонним зв'язком. На рис. 2.4.1 зображена електронна конфігурація та кристалічна структура оксиду магнію.

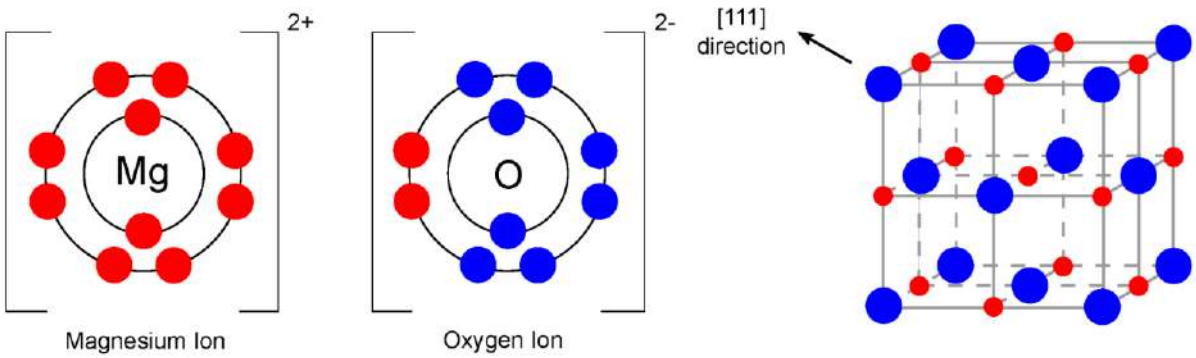


Рис. 2.4.1.[11]. Електронна конфігурація іонів Mg і O та кристалічна структура MgO.

Кристалічну структуру MgO досліджують за допомогою методу рентгенівської дифракції (рис.2.4.2). Як правило рефлекси від площин (111), (200), (220), (311) та (222) спостерігаються при кутах 2Θ = 36.8, 42.9, 62.2, 74.6 і 78.6°, відповідно. Дослідження методом електронної мікроскопії також свідчить про кубічну кристалічну структуру оксиду магнію.

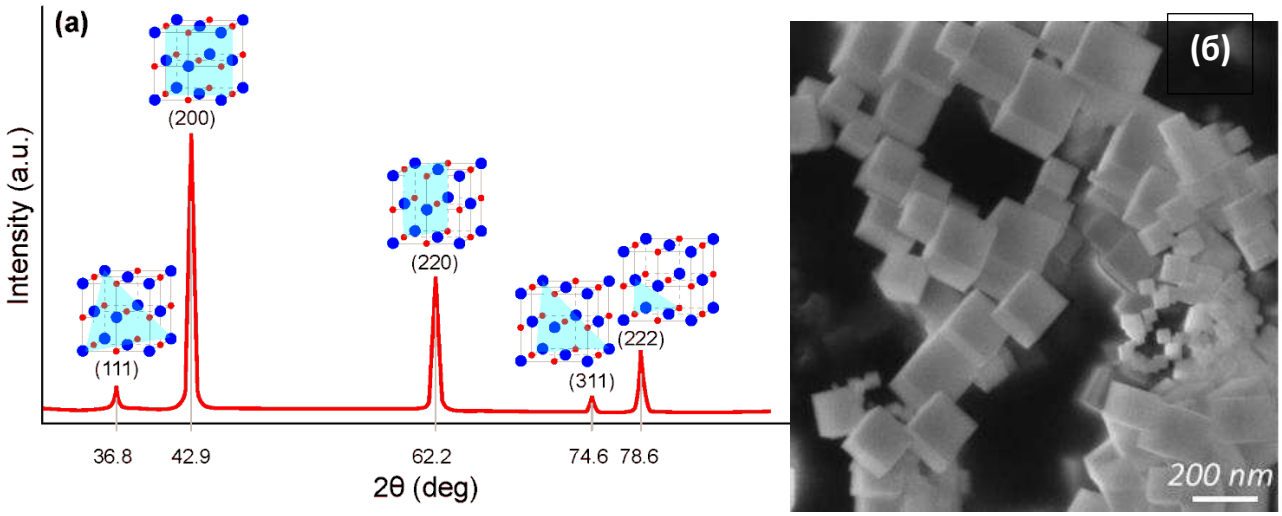


Рис. 2.4.2. [11]. Рентгенограма (а) та електронно-мікроскопічне зображення структури (б) порошку MgO.

Структуру та наявність комплексів у порошках MgO, виготовлених хімічними методами, можна проаналізовати за допомогою ІЧ-спектроскопія. Як показує рис. 2.4.3., спектри мають декілька смуг, зумовлені коливаннями матриці, а також

залишками води та гідроксильних груп. Зокрема, вузький і слабкий пік (близько $3700\ см^{-1}$) свідчить про наявність монокоординованих $–O_{1c}H$ груп; широка смуга з центром при $3724\ см^{-1}$ вказує на наявність трьох координованих груп -OH; пік між 3200 та $3650\ см^{-1}$ є ознакою H-зв'язаних -OH груп; смуга біля $1430\ см^{-1}$ відповідає за згинальні коливання -OH груп фізично адсорбованих молекул; наростання сигналу в бік до $470\ см^{-1}$ відповідає за коливання розтягування Mg-O [11]. Зазначимо, що область залишкових променів оксиду магнію знаходиться між TO (409 $см^{-1}$) та LO (736 $см^{-1}$) фононами. Тому, у спектрі, наведеному на рис. 2.4.3., можна побачити лише наростання амплітуди поглинання в низькоенергетичний бік.

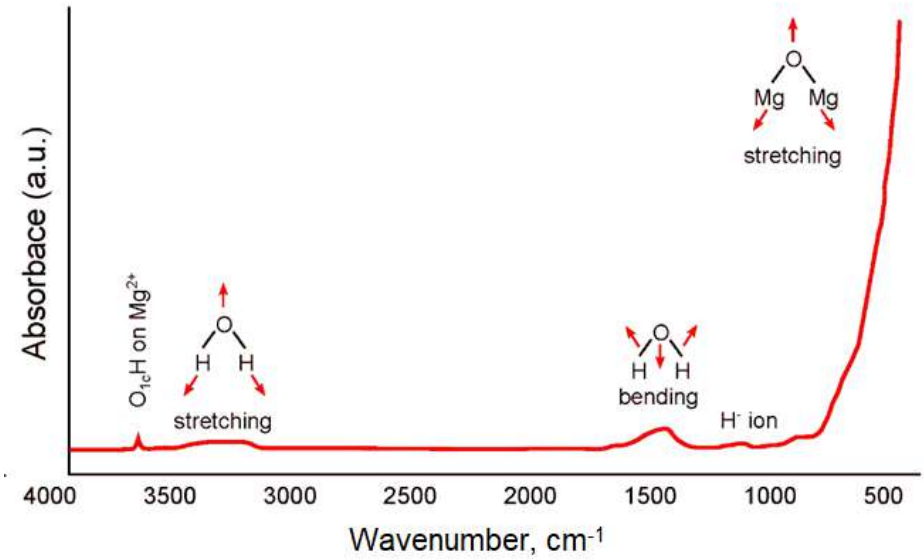


Рис.2.4.3. [11]. Спектр ІЧ відбивання порошку MgO, структура якого наведена на рис.2.4.2.

Це пов'язано з тим, що реєстрація ІЧ-спектрів у більшості спектрометрів відбувається в діапазоні від 400 до 4000 $см^{-1}$, що зумовлено областю чутливості детекторів, встановлених на них, а також тим, що у більшості робіт наводяться лише спектри, отримані при нормальному падіння світла збудження, коли LO-фонони не проявляються.

Оскільки MgO має ширину забороненої зони 7,4-7,7 еВ, дослідження його люмінесцентних характеристик є складним. При оптичному збудженні, у спектрах

фотолюмінесценції спостерігаються декілька смуг, як правило, у синій та червоній області спектру. Перше пов'язують з власними дефектами структури, такими як вакансії йонів кисню або магнію, а друге – з випромінюванням неконтрольованих домішок, які зустрічаються у вихідних порошках, зокрема, Cr, Fe або Mn [25]. Фундаментальне випромінювання MgO можна зареєструвати або при синхротронному, рентгенівському та електронному збудженні. У цьому випадку реєструються, окрім дефектної, крайова люмінесценція та її фононні повторення, а також екситонна люмінесценція (рис.2.4.4) [25].

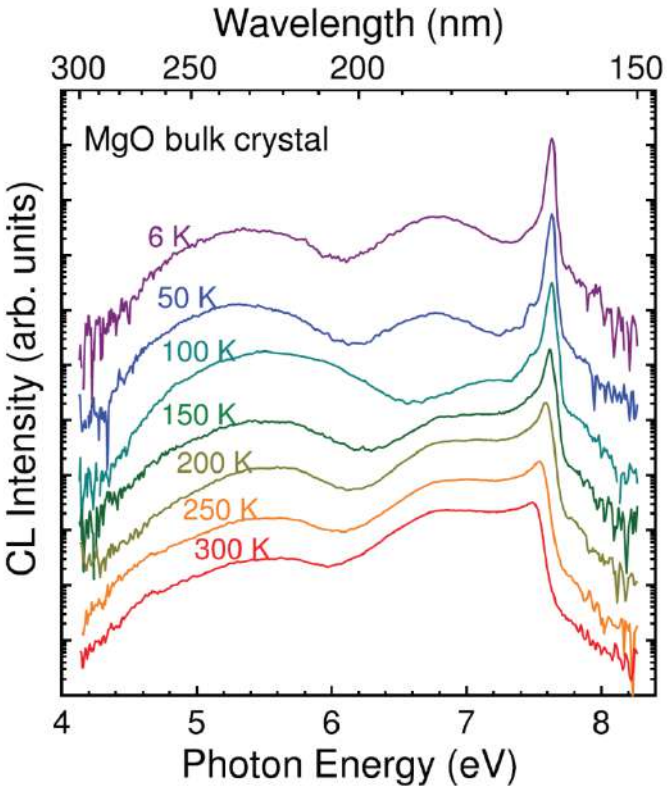


Рис.2.4.4. [25]. Спектри катодолюмінесценції монокристала MgO, виміряні за різних температур.

2.5 Структура та оптичні властивості CdO

Оксид кадмію – напівпровідник, який має ширину забороненої зони 2.7 еВ. CdO можна отримати різними методами, такими як: золь-гель метод, розпилення і хімічний спрей-піроліз, електрохімічне осадження. Завдяки своїм властивостям, а саме: велика ширина забороненої зони, низький питомий електричний опір,

високий коефіцієнт пропускання у видимій області – оксид кадмію застосовується у сонячних елементах, фототранзисторах, фотодіодах та газових сенсорах [26].

Оксид кадмію має кристалічну структуру типу кам'яної солі з параметром решітки, який дорівнює 4.6954 Å [27]. На рис 2.5.1 зображені рентгенограми оксиду кадмію, відпаленого при температурах 200 та 400 °C. З Рис 1.9 видно декілька піків, що відповідають значенням кута 2Ѳ=29.8, 34.9, 38.8, 47.8°. Цим кутам відповідають площини (111), (100), (101) та (102) відповідно. Рентгенограма підтверджує кубічну структуру оксиду кадмію [26].

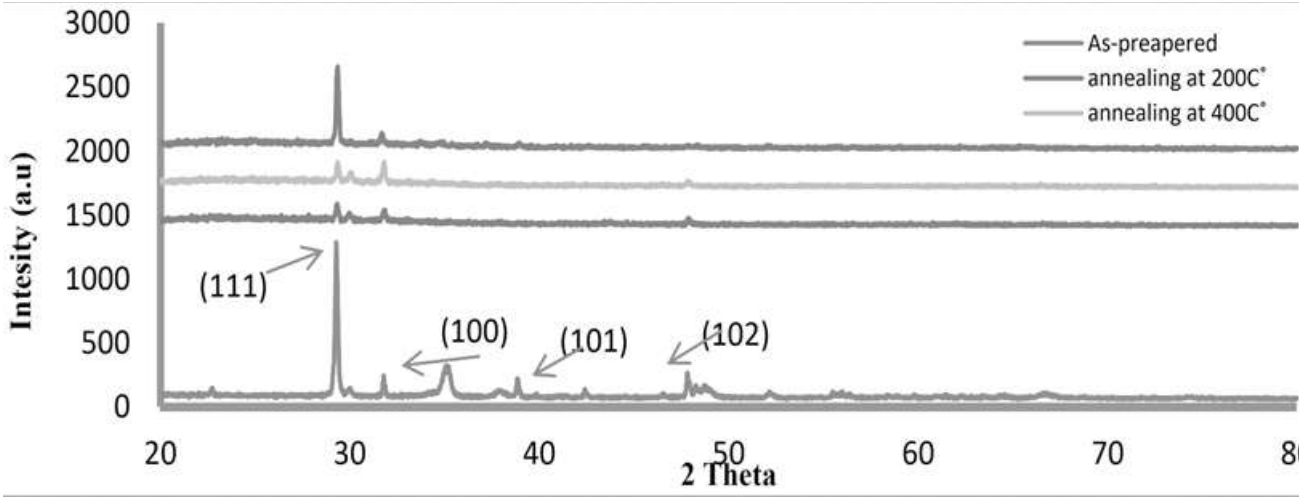


Рис 2.5.1. Рентгенограми CdO, отримані до та після відпалу при 200 та 400 °C.

На рис. 2.5.2. наведено спектри порошків CdO до та після відпалу при 200-600 °C. Зазвичай, окрім коливань Cd-O поблизу 1400 $см^{-1}$ та 856 $см^{-1}$, пов'язаних з гідроксидом металу (M-OH), в ІЧ спектрах спостерігаються коливання, зумовлені продуктами реакцій. Зокрема, смуга, що спостерігається при 3550 $см^{-1}$, належить валентним коливанням гідроксильної групи, з'єднаної з кадмієм Cd-$(OH)_2$. Присутні також смуги, зумовлені вуглецем, а саме: асиметричними валентними коливаннями групи C-H (при 2925 $см^{-1}$), коливаннями O=C=O (при 2347 $см^{-1}$) та C=O (при 1734 $см^{-1}$). Пік біля 1622 $см^{-1}$ пов'язаний з коливанням молекул води, які адсорбуються на поверхні зразків при їх пресування з порошком KBr для дослідження. Широка смуга поблизу 685 $см^{-1}$, пов'язана з наявністю валентних коливань вібрації C-Cl, які залишаються у порошках від хлорних прекурсорів

кадмію [26]. Загалом хлор залишається в порошках і після відпалу при 400 °С, що свідчить про сильний зв'язок CdO з хлором. Цей факт потрібно враховувати при аналізі спектрів ІЧ поглинання/відбивання, оскільки хлор може стимулювати утворення додаткових дефектів в порошку і впливати на його провідність.

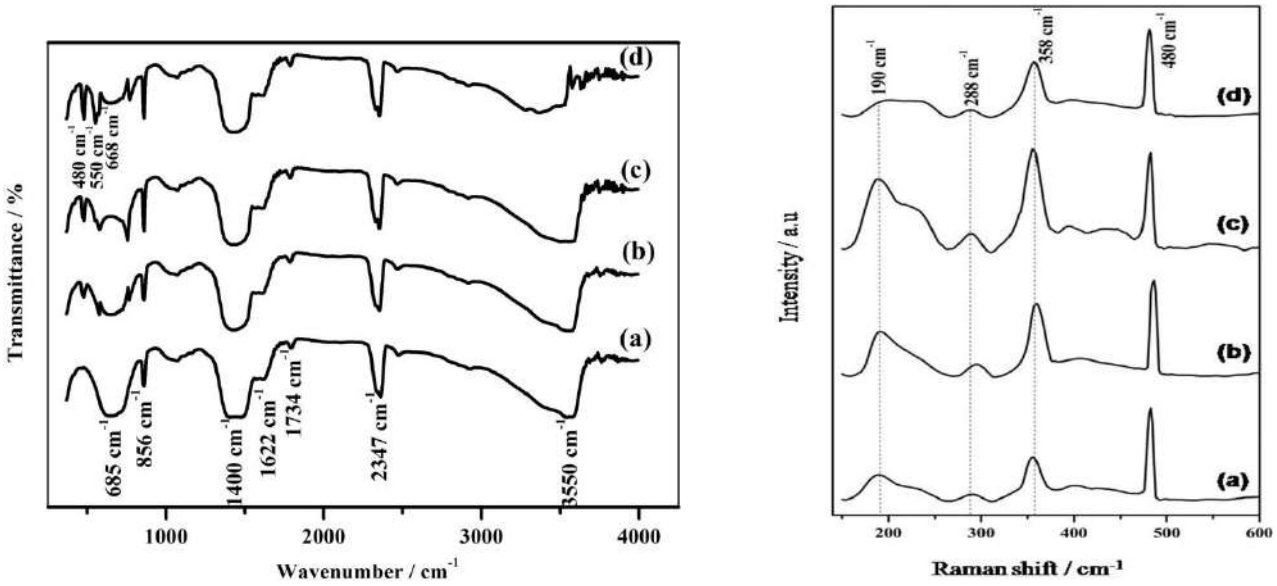


Рис.2.5.2. Спектри ІЧ пропускання (ліва панель) та КРС (права панель) зразків наноструктурного CdO, до (а) та після відпалу при 200 (б), 400 (в), 600 °С (г). [26]

Порівняння спектрів КРС зі спектрами ІЧ пропускання для тих самих зразків (рис.2.5.2) вказує на те, що основні фонони оксиду кадмію спостерігаються в області 150-500 $см^{-1}$. Тому, при дослідженні коливальних властивостей цього матеріалу можна відокремити вплив поверхневих комплексів, які знаходяться на поверхні зерен порошку від спектрів матриці CdO. Однак, необхідно враховувати вплив поверхні на форму спектрів ІЧ поглинання та відбивання, який внаслідок присутності поверхневих станів може змінювати її внаслідок зростання кількості носіїв заряду. На рис. 2.5.3 наведено спектр ІЧ відбивання в області 0,2-1,2 еВ, де проявляється залежність форми спектра від концентрації носіїв у зразку. Можна побачити, що при збільшенні кількості електронів, мінімум поглинання зсувається у високоенергетичний бік від 0,35 еВ до 0,45 еВ. Одночасно має місце зростання ширини забороненої зони CdO від 2.33 еВ до 2.4 еВ (рис.2.5.3). Ця зміна може

відбуватися внаслідок зростання розмірів зерен та зменшення впливу поверхневих станів, які, зазвичай, призводять до зменшення оптичної зони матеріалу. Разом з цим, аналіз та моделювання спектрів ІЧ відбивання дозволяє визначити не тільки статичну та високочастотну діелектричні сталі, а також концентрацію носіїв заряду та їх рухливість. Разом з цим, можна також оцінити ефективну масу, якщо провідність та/або рухливість носіїв визначені іншим, незалежним методом.

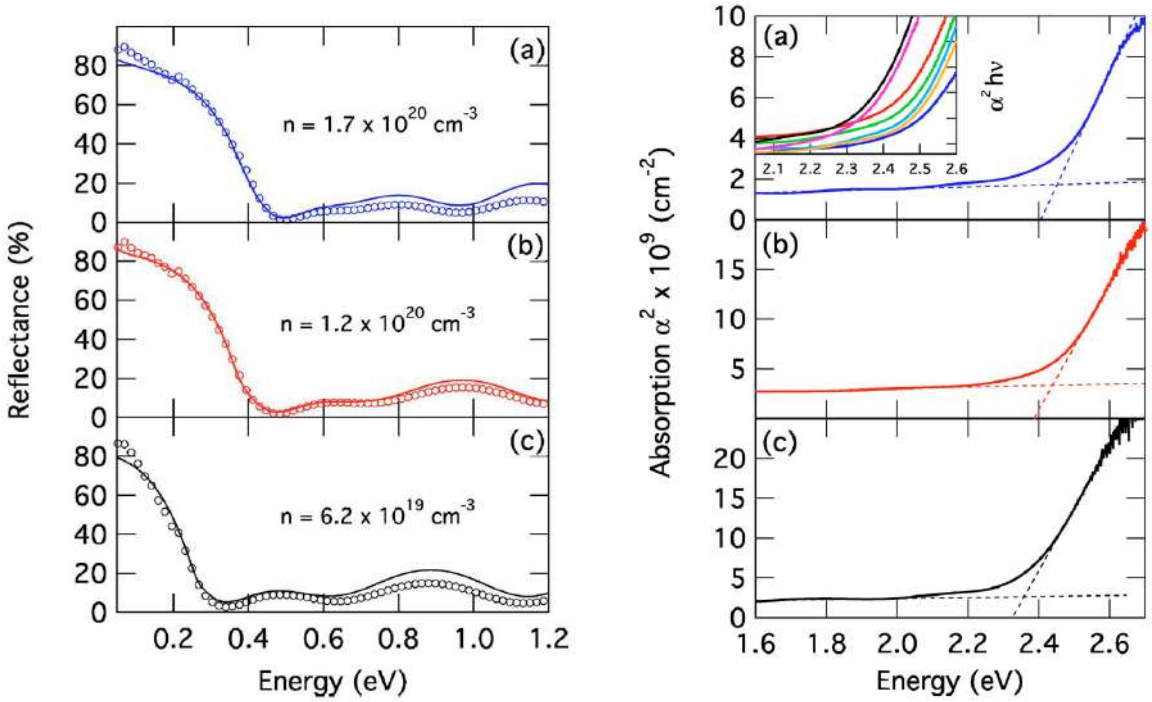


Рис. 2.5.3 [27]. Спектри ІЧ відбивання (ліва панель) та оптичного поглинання (права панель) CdO з різною концентрацією носіїв заряду: n = 1,7×10^{20} (a), 1,2×10^{20} (в) та 6,2×10^{19} (с) см$^{-3}$.

Дослідження спектрів люмінесценції CdO, як і у випадку оксидів, описаних вище, надає інформацію про внесок різних власних дефектів у процес випромінювання. Вимірювання спектрів ФЛ дозволяє також прослідити за зміною ширини забороненої зони при зміні розмірів частинок, як показано на рис. 2.5.4. Можна бачити, що у порівняння зі спектром ФЛ частинок з більшим розміром (А) [28], спектр ФЛ частинок з меншим розміром є зсунутим у високоенергетичний бік [26]. При цьому спостерігаються смуги ФЛ у синій та зеленій області спектру. Всі ці смуги пов’язані за електронно-дірковою рекомбінацією. Відпал зразків підсилює

люмінесценцію, а також призводить до значного зростання смуги при 430-437 нм, яку приписують випромінюванню монокристалічного CdO. Інші смуги ФЛ приписують кисневим вакансіям [28], а також пов'язують з наявністю великої кількості міжвузлового кадмію [26], подібно lo ефекту, що спостерігається в оксиді цинку.

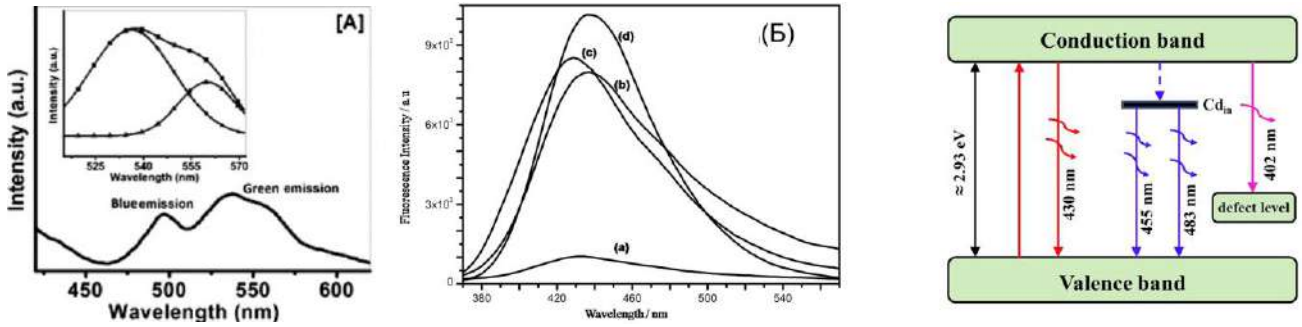


Рис. 2.5.4 Спектр фотолюмінесценції (А) частинок CdO, отриманих при високотемпературному відпалі [28], та (Б) порошків CdO, спектри КРС яких наведено на рис.2.5.2, разом зі схемою оптичних переходів за участю власних дефектів [26].

Таким чином, як і у випадку ZnO та MgO, застосування різних взаємодоповнюючих методів дозволяє отримати інформацію про взаємозв'язок структурних та оптичних властивостей матеріалів на основі оксиду кадмію.

2.6 Структура та оптичні властивості ZnMgO

У зв'язку з прогресом у розробці твердотільних оптоелектронних пристроїв для ультрафіолетового діапазону, зацікавленість у широкозонних напівпровідникових матеріалах значно зросла протягом останніх років. Завдяки контрольованому змішуванні ZnO з MgO можна регулювати ширину забороненої зони ZnMgO. Таке змішування дозволяє використовувати цей матеріал в

оптоелектронних приладах в глибокому ультрафіолеті, а також виготовляти на основі ZnMgO транзисторів з високою рухливістю електронів [29].

У роботі [29] наведено спектрометричний аналіз плівок ZnMgO, яке виконане при 10 K (Рис.2.6.1). У зв'язку з концентрацією магнію, спектри були нормалізовані відносно одного з характерних піків, що відповідає 2.8 еВ. Спостерігається очевидний зсув піку близького краю спектра до більш високих енергій зі збільшенням вмісту магнію, що свідчить про синє зміщення від краю забороненої зони. Також виявлено загальне розширення спектральних ліній, що є ознакою погіршення кристалічної якості через сплавлення.

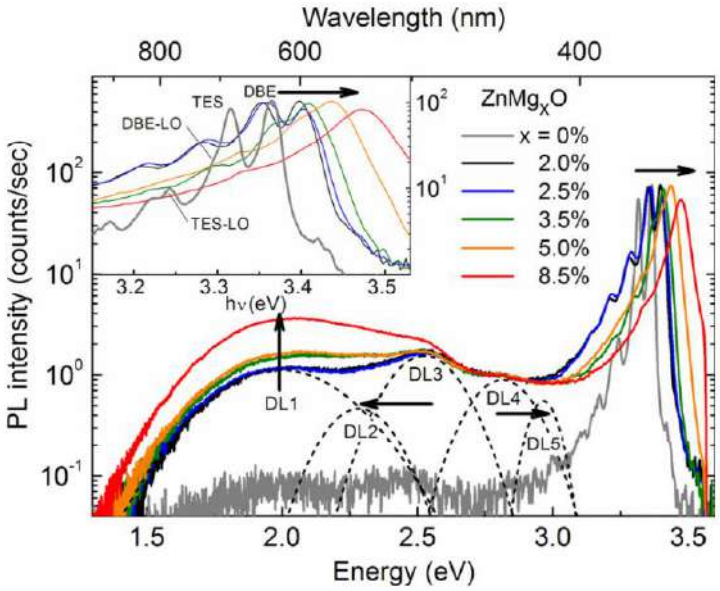


Рис. 2.6.1 [29]. Спектри фотолюмінесценції ZnMgO при 10 K.

На Рис. 2.6.1 використані наступні позначення: DBE – екситони, зв’язані з донором; TSE – двоелектронний сателіт.

Подальше дослідження розкриває зміни в енергетичному спектрі, зокрема в області глибоких рівнів емісії. Діапазон між 1.5 та 3.0 еВ розкладений на кілька гаусівських компонентів, щоб розділити окремі складові глибоких рівнів емісії. Спостерігається, що зі збільшенням вмісту магнію зсуваються позиції піків DL2 і DL3 до червоного краю, тоді як піки DL4 і DL5 демонструють синє зміщення [29].

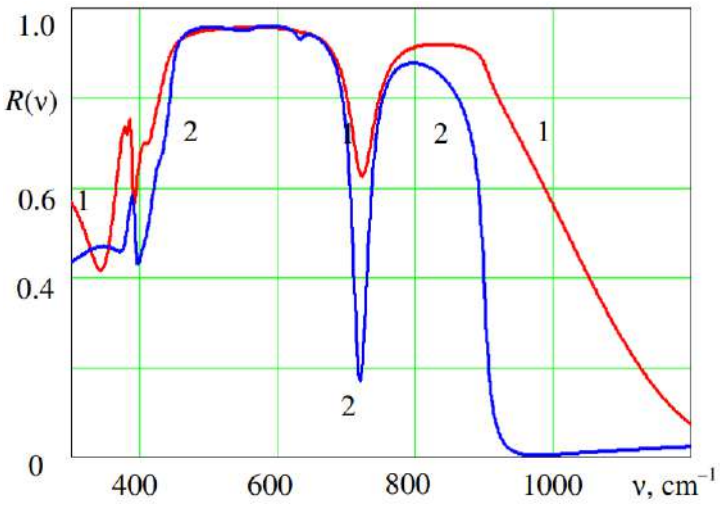


Рис. 2.6.2 [15]. Інфрачервоні спектри для структури $Zn_{x-1}Mg_xO/Al_2O_3$.

На Рис. 2.6.2 представлена залежність R(ν) структури $Zn_{x-1}Mg_xO/Al_2O_3$ для значень x = 0.47 (крива 1) і x = 0.6 (крива 2) з товщиною плівки 2 мкм. Розрахунок проведено з використанням співвідношень Крамерса-Кроніга та даних, що відображено в таблиці 1.2. Значення статичної діелектричної проникності, наведені в цій таблиці, були визначені авторами цього дослідження за допомогою співвідношення Ліддена-Сакса-Теллера. Порівнюючи криві 1 і 2, можна побачити, що збільшення вмісту Mg у структурі $Zn_{x-1}Mg_xO/Al_2O_3$ від x = 0.47 до 0.60 супроводжується змінами в спектрі зовнішнього відбивання на частотах "залишкових променів" оксиду цинку і оксиду магнію. Найважливіші зміни спостерігаються у діапазонах 650-750 і 900-1100 $см^{-1}$, що пов'язано з частотами поперечних і поздовжніх оптичних фононів у досліджуваних матеріалах [15].

Таблиця 1.2. Параметри зразків, що досліджувалися [15].

Зразок	ε_0	ε_∞	ν_{TO1}, $см^{-1}$	ν_{LO1}, $см^{-1}$	ΔS_1	γ_{f1}, $см^{-1}$	ν_{TO2}, $см^{-1}$	ν_{LO2}, $см^{-1}$	ΔS_2	γ_{f2}, $см^{-1}$	ν_{TO3}, $см^{-1}$	γ_{f3}, $см^{-1}$
$Mg_{0.47}Zn_{0.53}O/Al_2O_3$	3.3	7.06	385	386	1.5	5.0	436	636	15	20	730	40
$Mg_{0.60}Zn_{0.40}O/Al_2O_3$	3.1	7.88	389	395	0.8	9.0	447	702	7.0	10	728	20

У роботі [30] було проведено дослідження, яке показало наступне: у твердому розчині $Zn_{x-1}Mg_xO$ існують такі значення вмісту магнію, при якому утворюється кубічна гратка при значеннях $x < 0.38$ та кубічна гратка при $x > 0.6$. Коли значення x знаходиться між цими двома граничними значеннями, то утворюється розчин який має одночасно і гексагональну і кубіну гратки. На Рис 2.6.3 зображено ширину забороненої зони в залежності від вмісту магнію у розчині ZnMgO.

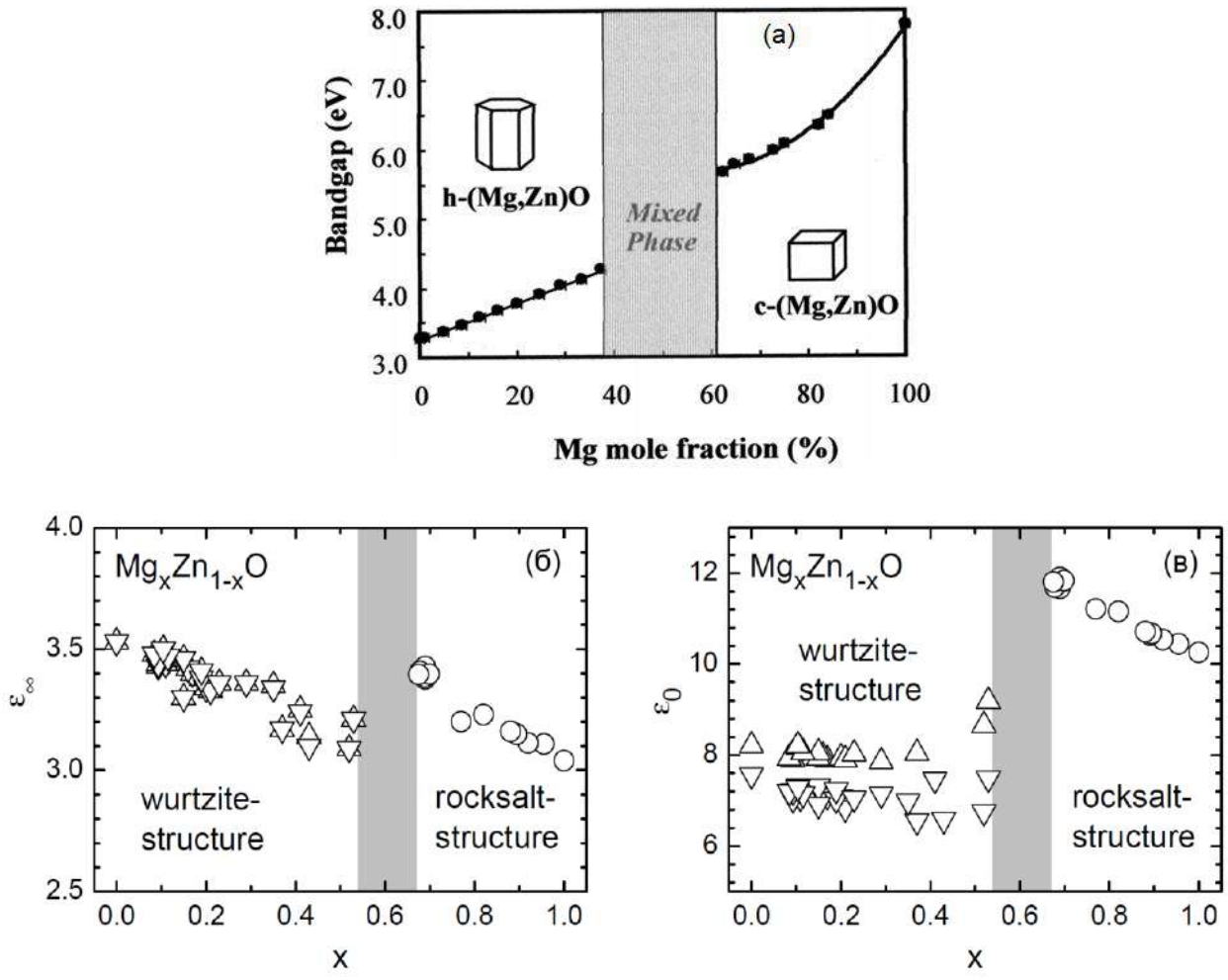


Рис.2.6.3 [30]. Залежність ширини забороненої зони (а), високочастотної (б) та статичної (в) діелектричних сталих від вмісту магнію у потрійній сполуці $Zn_{1-x}Mg_xO$.

Як можна помітити з Рис. 1.14, у області, де вміст магнію невеликий і кристалічна структура ZnMgO залишається гексагональною, ширина забороненої

зони лінійно змінюється від 3.27 до 4.2 еВ. Сіра зона на Рис.1.14 – область фазового розділення, у якому відсутня чітко визначена ширина забороненої зони. У області, де вміст магнію достатній для утворення кубічної кристалічної структури у ZnMgO, можна помітити, що ширина забороненої зони нелінійно змінюється від 5.4 еВ до 7.7 еВ [30].

2.7 Структура та оптичні властивості сполук MgCdO

У роботі [31] було описано вплив зросту температури на структурні та морфологічні властивості MgCdO. Плівки цього сплаву були вирощені на *c*-сапфірових підкладках за допомогою металоорганічної епітаксії з пару.

На Рис. 2.7.1 зображені дифрактограми для плівок MgCdO. Дослідження було проведено в діапазоні 2Θ від 25° до 85°. Крім піків дифракції від підкладки з *c*-сапфіру, були помічені піки при значеннях 2Θ, близьких до дифракцій (111) та (222) бінарних сполук. Відсутність інших піків свідчить про виражену переважну орієнтацію шарів MgCdO у напрямку (111), незалежно від температури росту. Основний акцент дослідження був зосереджений на аналізі структури в області кутів 2θ = 37° і 78°, які відповідають рефлексам від (111) і (222) площин MgO, відповідно, а також при 2θ = 33° і 69°, що відповідають рефлексам CdO [31].

З Рис 2.7.1 також можна помітити, що в залежності від температури росту при фіксованому співвідношенні реагентів можна визначити три різні області. Перша область спостерігається при температурах вище 550 °C і демонструє лише однофазний $Mg_{x-1}Cd_xO$. Друга область - у діапазоні температур між 450 і 500 °C - де співіснують фази $Cd_{x-1}Mg_xO$ та $Mg_{x-1}Cd_xO$, обидві з переважною орієнтацією у напрямку (111). При температурах до 400 °C існує третя область, де можна спостерігати однофазну сполуку $Cd_{x-1}Mg_xO$.

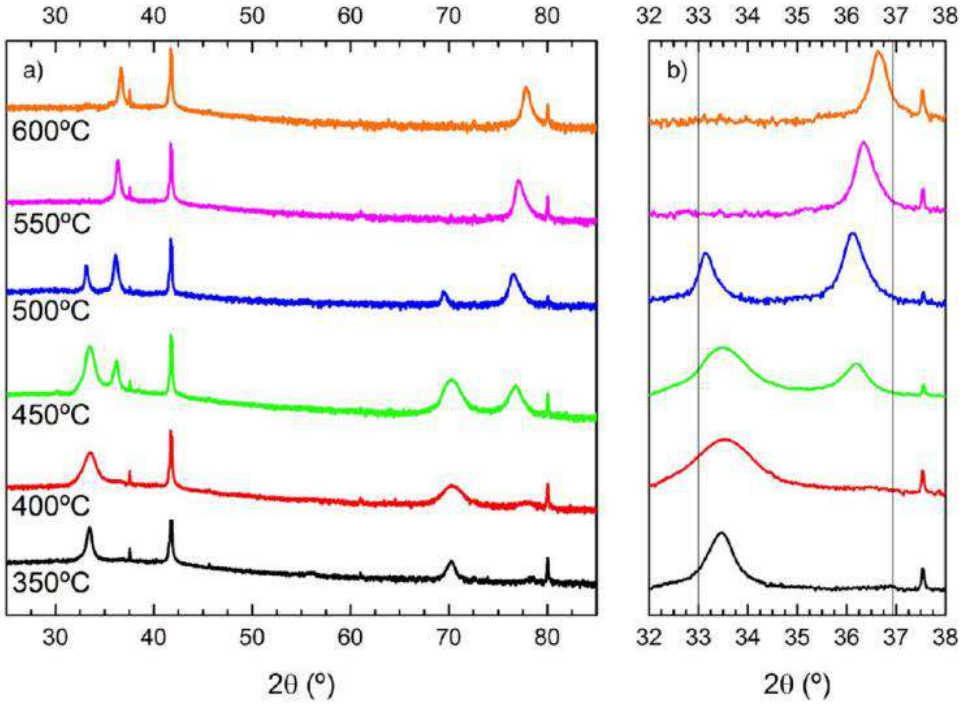


Рис. 2.7.1 [31]. Рентгенограми тонких плівок MgCdO, відпалених за різних температур.

Можна зробити наступний висновок: знижуючи температуру росту від значень, що наближаються до тих, за яких росте MgO (температура понад 550 °C), до оптимальних умов росту для CdO (найкраща температура росту для шарів CdO з використанням MOCVD близько 360 °C), можна отримати різні фази, при цьому зберігаючи постійними кристалографічні орієнтації сполуки у напрямку (111) [31].

Дослідження спектрів оптичного поглинання показує, що при утворенні потрійної сполуки MgCdO має місце значний зсув фундаментального краю поглинання з червоної області спектра до ультрафіолетової при збільшенні вмісту магнію. Аналіз спектрів поглинання з використанням апроксимації Таука $\alpha^2 = f(\mathrm{hv})$ та (с) $\alpha^{1/2} = f(\mathrm{hv})$ свідчить про існування оптичних переходів як прямозонних з енергіями від 2,5 та 5,5еВ), так і непрямозоних (з енергією 2,0-2,5 еВ), що свідчить на користь утворення двох типів потрійних сполук - $\mathrm{Mg_{x-1}Cd_xO}$ та $\mathrm{Cd_{x-1}Mg_xO}$ [31]

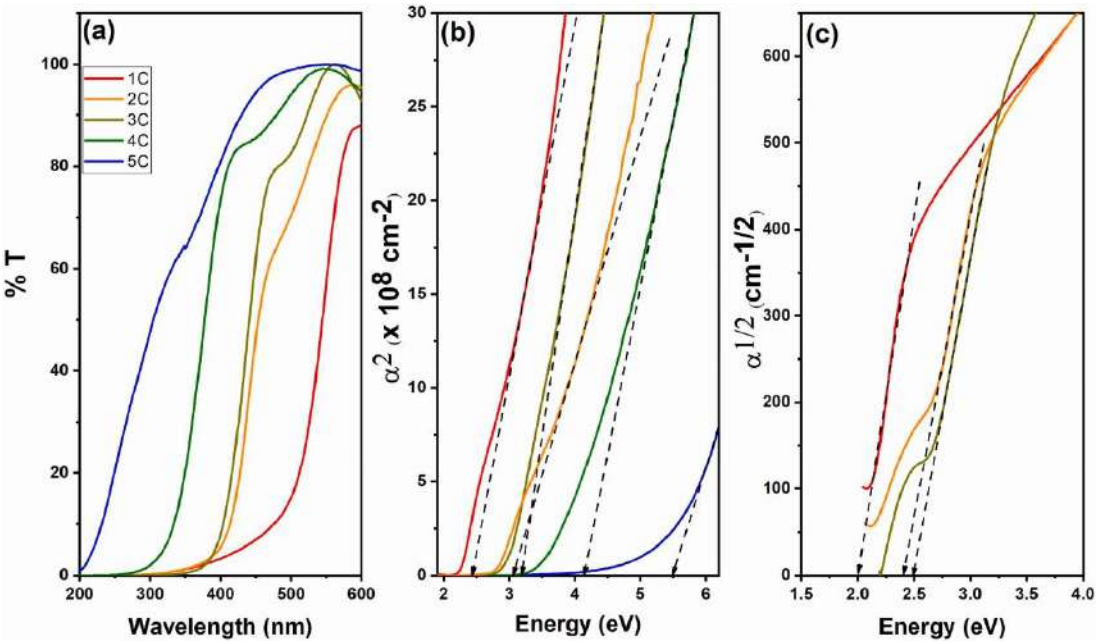


Рис. 2.7.2. (a) Спектри пропускання сполук CdMgO з різним вмістом компонентів, (b) залежність $\alpha^2 = f(\mathrm{hv})$, та (c) $\alpha^{1/2} = f(\mathrm{hv})$ для CdMgO плівок, вирощених на *c*-грані сапфіру.

2.8 Структура та оптичні властивості сполук CdZnO

У роботі [32] було описано структурні властивості плівок $\mathrm{Cd_{x-1}Zn_xO}$, де значення *x* дорівнювало 0.25, 0.5 та 0.75 зі співвідношеннями CdO та ZnO 3:1, 1:1 та 1:3. Тонкі плівки CdZnO були одержані золь-гель методом, на підкладку, що обертається з високою частотою (“sol-gel spin-coating”).

З рентгенограм плівок $\mathrm{Cd_{x-1}Zn_xO}$ на Рис. 2.8.1 можна зробити висновок, що всі плівки є полікристалічними. Піки (100), (002) та (101) є характерними для оксиду цинку, який має гексагональну структуру. У свою чергу піки (111), (200) та (220) відносяться до оксиду кадмію, який має кубічну структуру кристалічної гратки. Чітко спостерігається зміна кристалічної структури: кристалічна структура змінюється від гексагональної (ZnO) до кубічної (CdO) залежно від вмісту кадмію і цинку у складі $\mathrm{Cd_{x-1}Zn_xO}$.

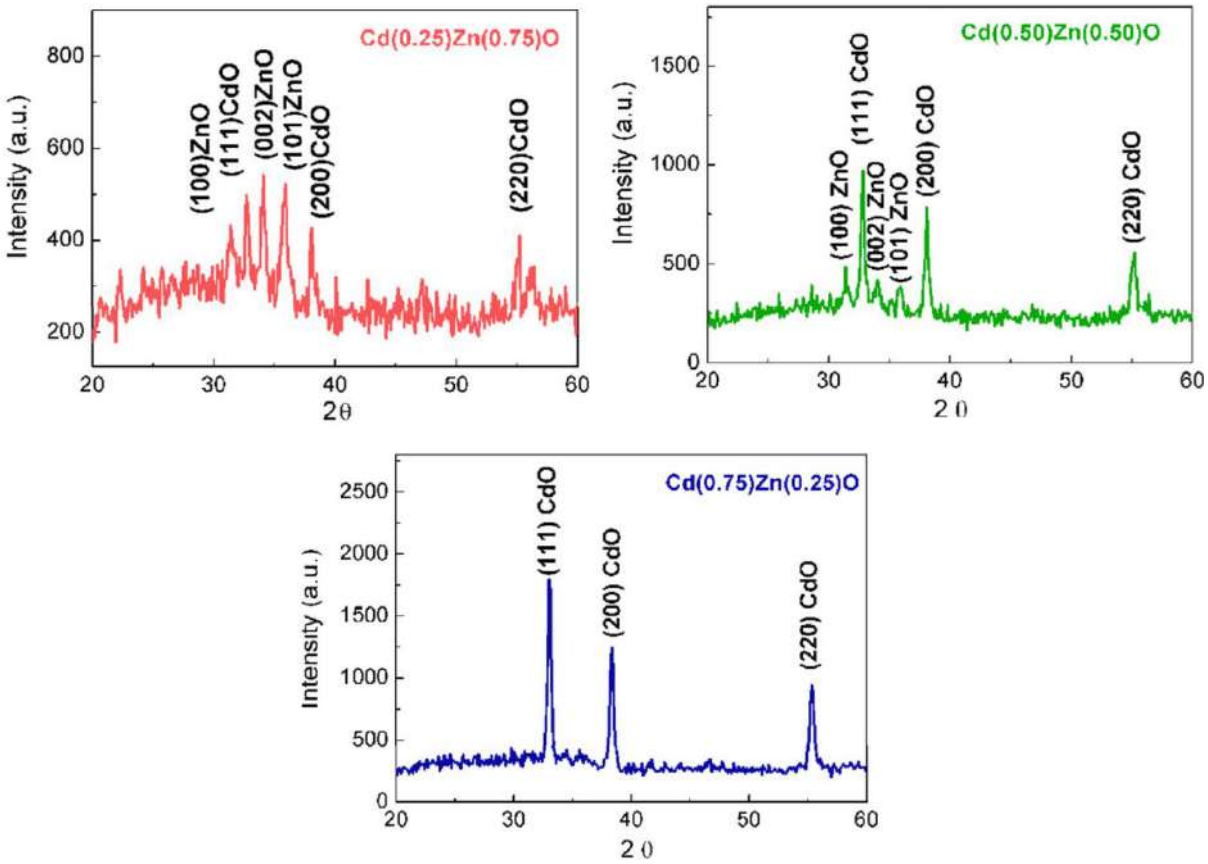


Рис 2.8.1 [33]. Рентгенограми $Cd_{x-1}Zn_xO$.

Простежується зменшення інтенсивності піків оксиду цинку зі збільшенням вмісту оксиду кадмію. У плівках із змішаним складом $Cd_{50}Zn_{50}O$ спостерігаються піки, характерні як для ZnO так і для CdO, що в свою чергу свідчить про перехідний характер структури між двома фазами [33].

Дослідження оптичних властивостей $Cd_{x-1}Zn_xO$ показує, що при збільшенні вмісту цинку в оксиді кадмію (або зменшенні вмісту кадмію в оксиді цинку) має місце зсув краю оптичного поглинання у високоенергетичний (низькоенергетичний) бік, як демонструє рис. 2.8.2 для значень [Cd]<10 ат.% [34]. При цьому відбувається трансформація спектру ФЛ від характерного для оксиду цинку до спектру, відомого для оксиду кадмію. При цьому має місце зсув смуги ФЛ, що відповідає крайовій ФЛ, від 380 нм до 440 нм, що зумовлено утворення потрійної сполуки $Cd_{x-1}Zn_xO$, а також появі додаткових смуг у червоній області спектру, які пов'язують з оксидом кадмію. При подальшому зростанні вмісту кадмію (до 60

ат.%) «червоний» зсув стає більш помітним. При цьому потрійна сполук зберігає гексагональну структуру.

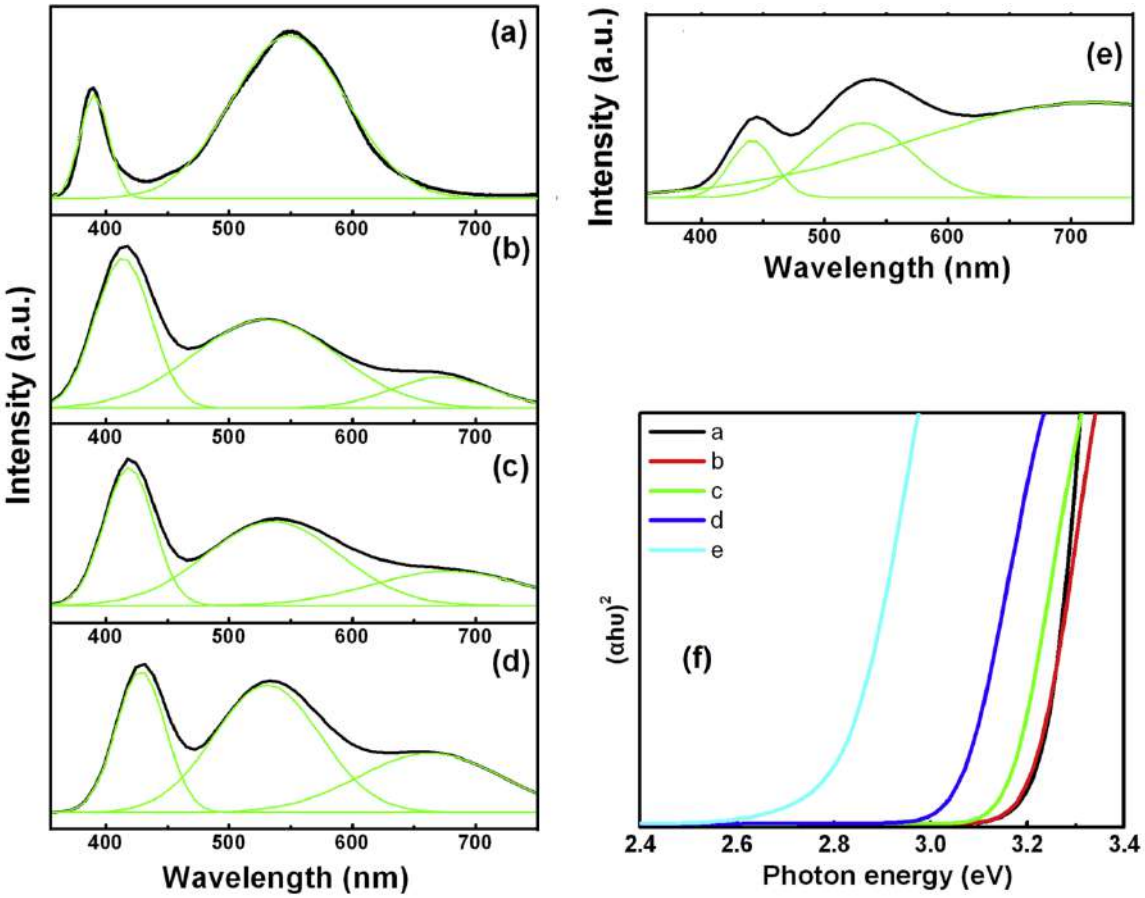


Рис.2.8.2 Спектри ФЛ (a-e) та спектри поглинання (f), побудовані як залежність $(ah\upsilon)^2 = f(h\upsilon)$ для плівок $Zn_{1-x}Cd_xO$, одержаних магнетронним напиленням, з вмістом Cd: (a) 0, (b) 0,65, (c) 1,31, (d) 2,34 та (e) 7,53 ат.%, відповідно. Адаптовано з [34].

Лише при вмісті Cd більше за 67 ат.% має місце утворення кубічного твердого розчину, що підтверджується даними рентгенівської дифракції. Отже, потрійні сполуки з гексагональною структурою дають підстави вважати, що вони можуть демонструвати анізотропію оптичних властивостей, яка може проявлятися і спектрах ІЧ відбивання.

Розділ 3.
Застосування методу спектроскопії ІЧ відбивання для визначення взаємозв'язку оптичних та електрофізичних параметрів матеріалів

3.1 Математичне моделювання спектрів ІЧ відбивання

3.1.1 Діелектрична стала та коефіцієнт відбивання

Використовуючи формули, які включають взаємодію інфрачервоного відбивання з плазмовою та фононної підсистемами плівки при орієнтації $E \perp C$ можна аналізувати теоретичні спектри ІЧ-відбивання від поверхні оксиду цинку. При розрахунку теоретичних спектрів використовувалася модель діелектричної проникності з адитивним внеском оптично-активних фононів ν_T та плазмонів ν_p [15, 35,36]:

$$\varepsilon(\nu) = \varepsilon_1(\nu) + i\varepsilon_2(\nu) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_\infty(\nu_L^2-\nu_T^2)}{\nu_T^2-\nu^2-i\nu\gamma_f} - \frac{\nu_p^2\varepsilon_\infty}{\nu(\nu+i\gamma_p)}, \quad (3.1)$$

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

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

$$\varepsilon_1(\nu) = n^2 + k^2, \quad (3.2)$$

$$\varepsilon_2(\nu) = 2nk \quad (3.3)$$

Коефіцієнт відбивання $R(\nu)$, за умови нормального падіння на межу поділу повітря-середовище , описується наступним виразом:

$$R(\nu) = \left|\frac{(n-ik-1)}{(n-ik+1)}\right|^2 = \frac{(n-1)^2+k}{(n-1)^2-k}, \quad (3.4)$$

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

Як можна побачити, у виразі для визначення коефіцієнта поглинання використовується показник заломлення n та екстинкції k. Спектри ІЧ-відбивання можна змоделювати за допомогою математичного виразу багатоосциляторної моделі. Для моделювання теоретичних спектрів інфрачервоного відбивання оксидів було використано інтерпретовану об'єктно-орієнтовану мову програмування Python.

3.1.2 Моделювання спектрів ІЧ відбивання ZnO

Спочатку математичну модель було створено для монокристалічного ZnO, вибраного у якості модельного об'єкта. Це зумовлено тим, що ZnO має структуру вюрциту і є оптично анізотропним, і це, в свою чергу, дозволяє спостерігати в ІЧ спектрах як оптичну анізотропію, так і ізотропію залежно від орієнтації оптичної осі кристала. Крім того, на відміну від оксиду магнію, оксид цинку зазвичай має значну концентрацію вільних носіїв заряду. Отже, можна враховувати одночасний внесок фононної та плазмонної підсистем у спектр ІЧ відбивання, а також спостерігати змішані плазмон-фононні збудження. Для моделювання було обрано залежність величини діелектричної проникності від частоти в області плазмон-фононної взаємодії у вигляді відомої формули Гельмгольца–Кеттлера [36]. Розрахунок було проводено використовуючи співвідношення Крамерса-Кроніга та Лідденна-Сакса-Теллера [15, 33]. Дисперсійний аналіз спектрів ІЧ-відбивання, проведений раніше для монокристалів оксиду цинку в області «залишкових променів» дозволив одержати оптичні параметри кристалів в області частот 200-1200 см$^{-1}$ [15,36].

Таблиця 3.1. Взаємоузгоджені параметри для оксиду цинку при температурі $T = 293\ K$ та за орієнтації E ⊥ C. [36]

ZnO	ε_0	ε_∞	ν_T, см$^{-1}$	ν_L, см$^{-1}$
	8.1	3.95	412	591

Ці параметри, наведені в табл. 3.1 використовувалися в подальшому під час розрахунку спектрів відбивання монокристала На рис. 3.1.1 наведено розрахункові *R*(ν) спектри ІЧ-відбивання при випадку $\vec{E} \perp \vec{C}$ (крива 1) та $\vec{E} \parallel \vec{C}$ (крива 2) в діапазоні частот 200–1200 см$^{-1}$. При цьому враховано, що затухання фононів є γ_f = 10 см$^{-1}$, як і у випадку наведеному на рис 1.2.4, де подібне значення використане при обрахунку експериментальних спектрів. Отримане узгодження спектрів на рис.3.1.1 зі спектрами рис.1.2.4 вказує на те, що використання мови програмування Python у кваліфікаційній роботі дозволило також отримати фізично-обґрунтовані результати.

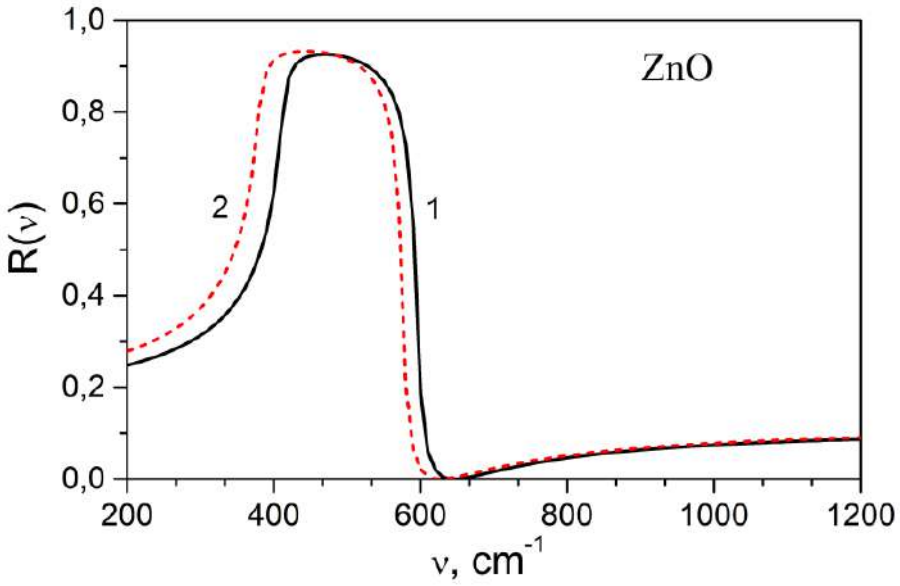


Рис.3.1.1 Змодельовані спектри ІЧ відбивання монокристалічного оксиду цинку для орієнтації вектора електричного поля $\vec{E}$ та осі С випадку $\vec{E} \perp \vec{C}$ (крива 1) та $\vec{E} \parallel \vec{C}$ (крива 2).

Аналіз даних рис.3.1.1показує, що область залишкових променів ZnO знаходиться в діапазоні 380-680 $см^{-1}$. В цій області спектра коефіцієнт відбивання наближається до 100 %. При цьому, для випадку $\vec{E} \perp \vec{C}$ (крива 1) область залишкових променів є зсунутою убік більших енергій, ніж у випадку $\vec{E} \parallel \vec{C}$ (крива 2). Цей ефект є пов’язаним з анізотропією оптичних властивостей гексагонального

оксиду цинку. Частотам поперечних (ТО) і поздовжніх (LO) оптичних фононів ZnO відповідають значення 380-412 см$^{-1}$ та 570-591 см$^{-1}$в залежності від внеску обох орієнтацій. Більші значення частот фононів відповідають випадку $\vec{E} \perp \vec{C}$. Порівняння спектрів ІЧ поглинання роботи [35] з наведеними на рис.3.1.1, а також зі спектрам КРС кристалів ZnO вказує на те, що резонансні коливання решітки, частоти яких знаходяться в області залишкових променів, є результатом взаємодії різних осциляторів, які зумовлюють поляризацію середовища, і таким чином визначають діелектричну проникність матеріалу. Оскільки поляризовність середовища є адитивною, то внесок кожного з осциляторів в діелектричну проникність розглядається як адитивна величина. Це дозволяє проводити аналіз спектрів ІЧ відбивання, приймаючи до уваги окремий внесок кожного з осциляторів і виконувати апроксимацію експериментальних спектрів поступово, обираючи область частот, в якій основний внесок дає лише один з осциляторів. При цьому, параметри кожного з них підганяються окремо. Коли цей процес завершено, тоді проводиться підгонка повного спектру. При цьому виконується порівняння отриманого спектру з теоретичним. Вважається, що апроксимацію виконано правильно, якщо різниця між теоретичним та експериментальним спектрами не перевищує 0,5%.

На основі отриманого спектру ІЧ відбивання та взаємоузгоджених параметрів було досліджено вплив коефіцієнту затухання фононів γ_f на форму спектру при наступних значеннях коефіцієнта затухання - $\gamma_f = 1; 50; 100; 150; 200$ см$^{-1}$. Як видно з рис.3.1.2, при збільшенні величини γ_f має місце трансформація спектру, а саме: відбувається зменшення коефіцієнта відбивання майже до 30% та зсув максимуму в бік менших частот. Це свідчить про те, що має місце значне розсіяння фононів, яке зазвичай спостерігається при утворенні протяжних дефектів (дислокацій та границь зерен). Іншими словами, для недосконалих кристалів, а також для полікристалічних матеріалів, можна очікувати значне відхилення форми спектру ІЧ відбивання від ідеальної. Отже, значення коефіцієнту відбивання та форма спектру є ознаками наявності дефектів в матеріалах. До подібного ефекту призводить і зростання концентрації носіїв заряду, проте зміни є набагато

меншими. Таким чином, моделювання спектрів ІЧ відбивання дозволяє продемонструвати анізотропією фононних властивостей оксиду цинку та слабкою анізотропією плазмонної підсистем.

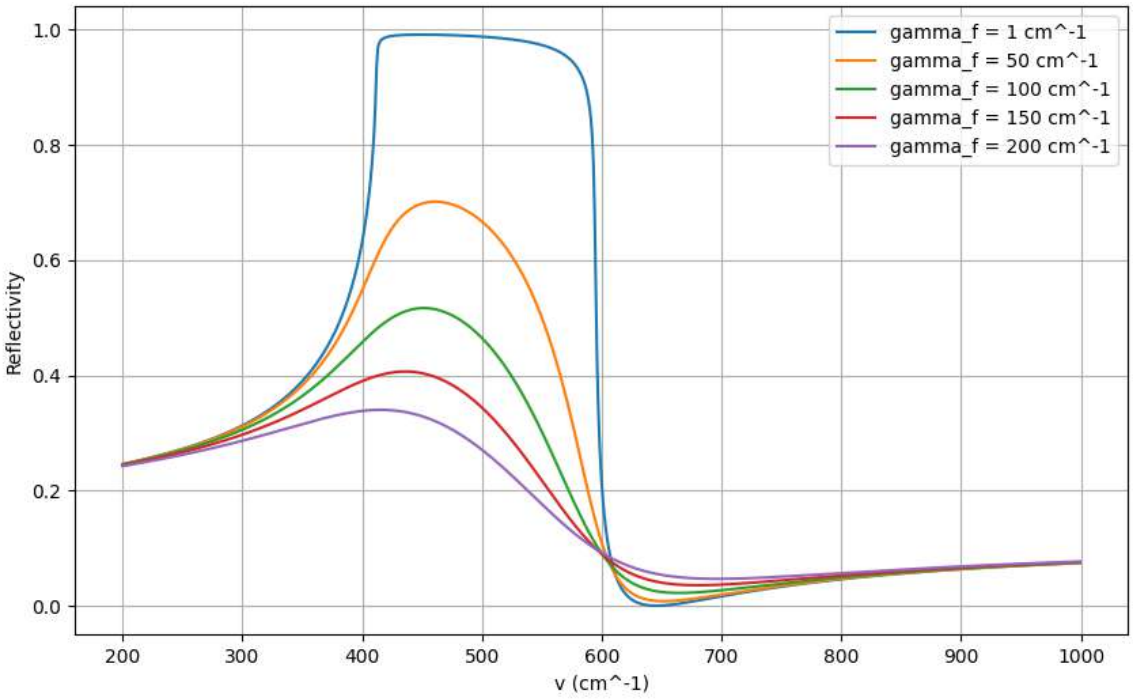


Рис. 3.1.2. Розрахункова залежність форми спектру ІЧ відбивання $R(\nu)$ оксиду цинку за орієнтації $E \perp C$ для різних значень затухання фонону.

З аналізу спектрів інфрачервоного відбивання можна отримати інформацію про електрофізичні та оптичні параметри оксиду цинку, такі як: величина провідності, концентрацію та рухливість вільних носіїв заряду. Це віддзеркалюється у зміні значень коефіцієнтів затухання γ_p та частоти плазмонного резонансу ν_p. Зокрема, концентрація вільних носіїв заряду описується наступною формулою:

$$N = \frac{\varepsilon_0 m_* \omega_p^2}{e^2}, \tag{3.5}$$

$$\omega_p = 2\pi\nu_p, \tag{3.6}$$

де ω_p – кутова плазмонова частота, m_* – ефективна маса носія заряду, e – заряд носія заряду.

Формула для рухливості носіїв заряду має вигляд:

$$\mu = \frac{e\tau}{\mathrm{m}_*} = \frac{\tau}{\mathrm{m}_*\gamma_p \mathrm{c}} \tag{3.7}$$

Величина провідності описується наступним виразом:

$$\sigma = eN\mu \tag{3.8}$$

Вивчення особливостей фононної підсистеми матеріалів є важливою, оскільки коливальні спектри більшості з них спостерігаються в області 200-1000 см$^{-1}$. Для більшості оксидів металів фононні смуги спостерігаються в цій області спектру. Отже, дослідження ІЧ спектрів з використанням модельних об'єктів є важливим для розвитку технологічних і наукових застосувань, включаючи інфрачервону спектроскопію, оптичні фільтри та сенсори, а також вивчення процесів теплопереносу та створення пасивних охолоджувачів.

3.1.3 Моделювання спектрів ІЧ відбивання MgO

Моделювання спектрів ІЧ відбивання для оксиду магнію проводилося подібним чином. Проте, оскільки оксид магнію є кубічним, то для нього розглянуто взаємоузгоджені об'ємні параметри для орієнтації $\vec{\mathrm{E}} \perp \vec{\mathrm{C}}$, наведені у таблиці 3.2. Моделюванням проводилося з врахуванням формули 3.1, без врахування плазмонної складової, оскільки оксид магнію є діелектриком і внесок плазмонної складової є незначним.

Таблиця 3.2. Взаємоузгоджені параметри для оксиду магнію при температурі $T = 293\ K$ та за орієнтації $\mathrm{E} \perp \mathrm{C}$.

MgO	ε_0	ε_∞	ν_T, см$^{-1}$	ν_L, см$^{-1}$
	2.98	9.39	416	738

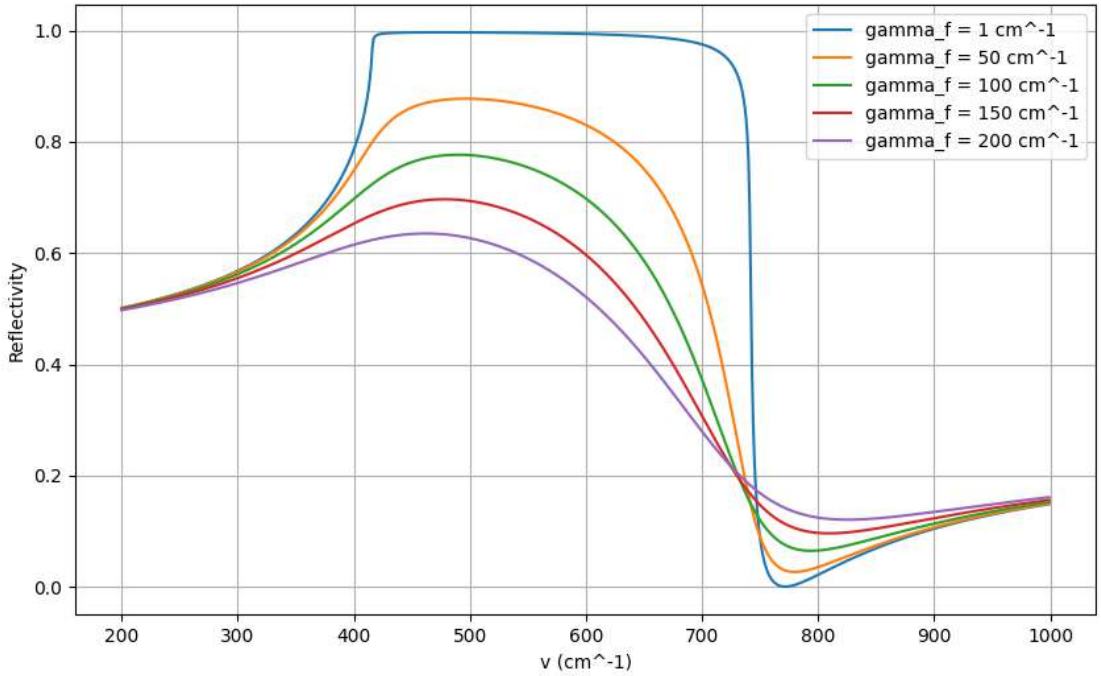


Рис 3.1.3. Змодельовані спектри ІЧ відбивання оксиду магнію за орієнтації E ⊥ C.

Теоретичний спектр ІЧ-відбивання для MgO зображений на рис. 3.1.3, який показує характерну залежність коефіцієнта відбивання від частоти. У діапазоні частот від 400 до 700 $см^{-1}$, що відповідає області залишкових променів, спостерігається максимальне значення коефіцієнта відбивання. За межами цієї області відбувається різке зниження коефіцієнта відбивання, особливо в діапазоні частот від 700 до 800 $см^{-1}$, де відбивання зменшується майже до нуля. В діапазоні 800 - 1000 $см^{-1}$ коефіцієнт відбивання не перевищує 20%, що вказує на прозорість матеріалу для інфрачервоного випромінювання.

Було також проаналізовано вплив затухання фонону на форму спектрів . Моделювання проводилося при значеннях коефіцієнта затухання $\gamma_f = 1; 50; 100; 150$ та 200 $см^{-1}$ (рис. 3.1.3). Як і для спектрів ІЧ відбивання оксиду цинку, можна помітити, що збільшення коефіцієнта затухання фонону призводить до зменшення коефіцієнта відбивання для оксиду магнію. Проте, при максимальному затуханні $\gamma_f = 200$ $см^{-1}$ значення $R(\nu)$ знаходиться на рівні 65%. Таким чином, змодельований спектр інфрачервоного відбивання показує що в

кубічному MgO вплив затухання фононів є меншим, ніж у гексагонального ZnO. Це може бути пов'язано з ізотропністю властивостей кубічного оксиду магнію на відміну від гексагонального оксиду цинку. Цей факт дозволяє припустити, що при моделюванні інших широкозонних оксидів з кубічною структурою можна очікувати подібну поведінку спектрів ІЧ відбивання. В той же час, оксиди, які мають меншу ширину зони мають більш виражений внесок їх напівпровідникової структури і залежність форми спектрів ІЧ відбивання може бути подібною до отриманої для ZnO.

3.1.4 Моделювання спектрів ІЧ відбивання CdO

Для отримання спектрів ІЧ відбивання оксиду кадмію використовувалися взаємоузгоджені об'ємні параметри, наведені у таблиці 3.3. При розрахунках приймалася до уваги кубічна кристалічна структура цього матеріалу, а також внесок і фононної, і плазмонної підсистем у спектр ІЧ відбивання.

Таблиця 3.3. Взаємоузгоджені параметри для оксиду магнію при температурі $T = 293\ K$ та за орієнтації $\mathrm{E} \perp \mathrm{C}$.

CdO	ε_0	ε_∞	$\nu_T, \text{см}^{-1}$	$\nu_L, \text{см}^{-1}$
	21.9	2.1	259	565

Теоретичний спектр інфрачервоного відбивання, отриманий за допомогою мови програмування Python, зображений на рис. 3.1.4. Можна бачити, що область залишкових променів знаходиться в межах від 200 до 500 см^{-1}, в який значення коефіцієнту відбивання сягають майже 100% за умови незначного внеску затухання фононів. За межами цієї області, особливо у діапазоні від 550 до 700 см^{-1} спостерігається різке зниження коефіцієнта відбивання. В області 700 до 1000 см^{-1} коефіцієнт відбивання майже дорівнює нулю.

При зростанні коефіцієнту затухання в межах $\gamma_f =$ 1; 50; 100; 150; 200 см^{-1}, також спостерігається зменшення коефіцієнту відбивання, а також трансформація

форми спектру і зсув максимуму до 300 $см^{-1}$. При цьому значення коефіцієнта відбивання досягає 42%. Отже, для кубічного оксиду кадмію вплив коефіцієнту затухання є більш вираженим, ніж для оксиду магнію. Однак, більше значення відбивання у порівнянні з цим параметром, одержаним для оксиду цинку, свідчить, що у випадку напівпровідникових матеріалів, тип кристалічної гратки і наявність анізотропії значно впливають на форму спектру та відбивальну здатність матеріалу. Цей факт є важливим для створення фільтрів та відбиваючих покриттів на основі оксидів A_2B_6, які використовуються у сонячних елементах та фотоперетворювачах.

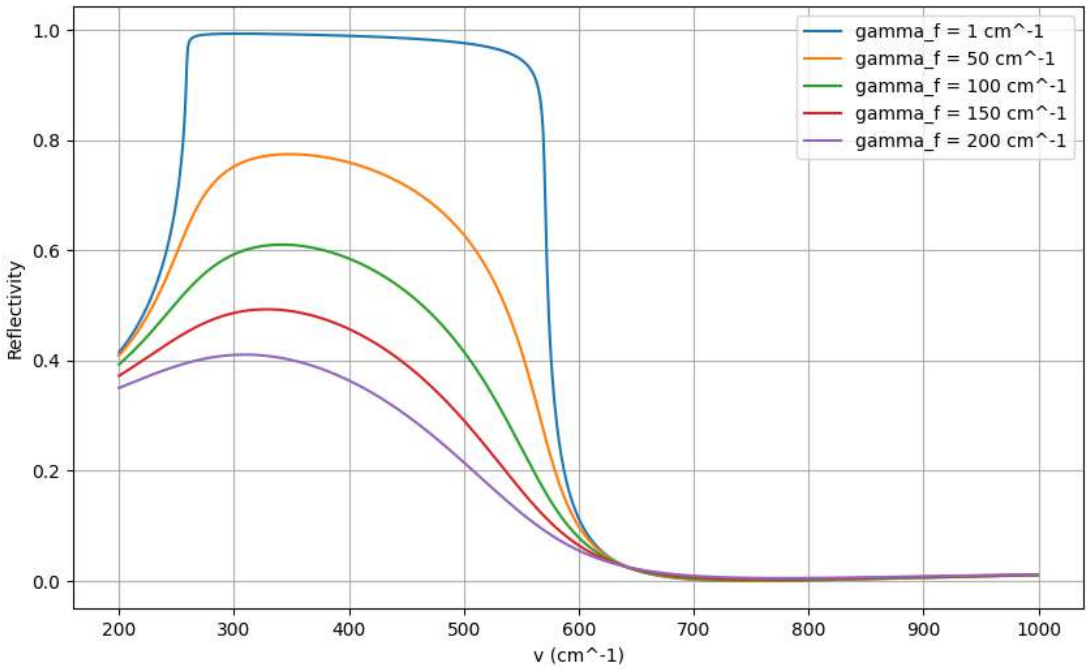


Рис. 3.1.4. Змодельовані спектри ІЧ відбивання оксиду кадмію для $\vec{E} \perp \vec{C}$.

3.1.5 Моделювання спектрів складних оксидів MgZnO

Для моделювання спектрів ІЧ відбивання складних оксидів було використано математичну модель з адитивним та факторизованим внеском багатьох осциляторів у діелектричну проникність, а також співвідношення Крамерса–Кроніга. Спочатку для створення програми та моделювання спектрів було

використано параметри фононної підсистеми для сполуки $Mg_xZn_{1-x}O$ з відомим складом [15], які наведено у таблиці 3.4.

Таблиця 3.4. Взаємоузгоджені параметри для $Mg_xZn_{1-x}O$ [15].

Зразок	ν_{T1}, см$^{-1}$	γ_{T1}, см$^{-1}$	ν_{L1}, см$^{-1}$	γ_{L1}, см$^{-1}$	ν_{T2}, см$^{-1}$	γ_{T2}, см$^{-1}$	ν_{L2}, см$^{-1}$	γ_{L2}, см$^{-1}$	ν_{T3}, см$^{-1}$	γ_{T3}, см$^{-1}$	ν_{L3}, см$^{-1}$	γ_{L3}, см$^{-1}$
ZnO	412	100	591	50	–	–	–	–	–	–	–	–
$Mg_{0,2}Zn_{0,8}O$	404,1	15	509	43,4	516	30	588	85,5	615	70,7	622	15,4
$Mg_{0,6}Zn_{0,4}O$	408	34	512	24	515,6	20	591	102	612	86	678	75
$Mg_{0,8}Zn_{0,2}O$	408	7	515	20	515,6	20	588	120	614	100	701	65

Отримані залежності наведено на рис.3.1.5 для $Mg_xZn_{1-x}O$ з x = 0.2, 0.4, 0.6 та 0.80.

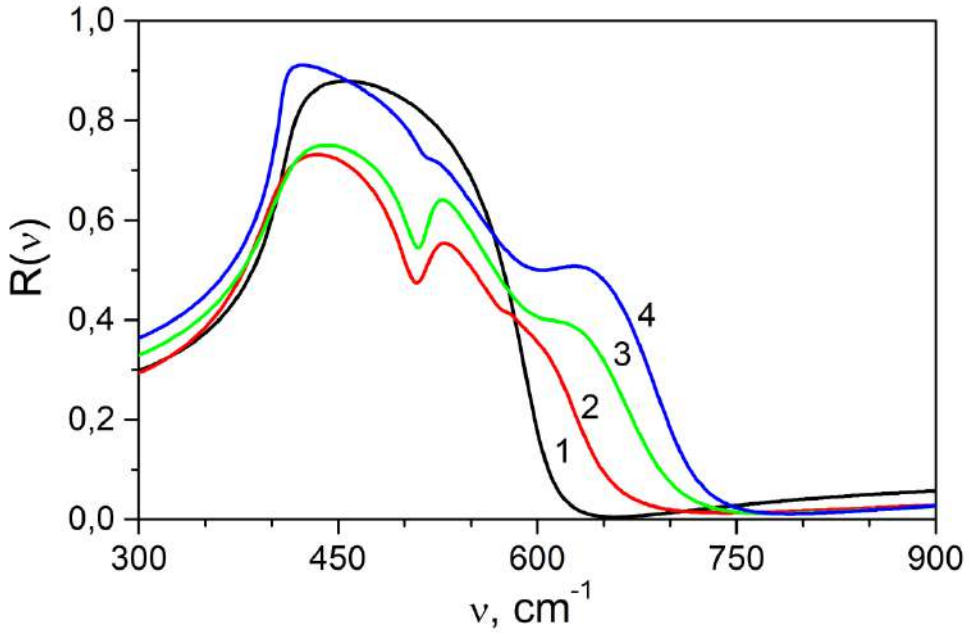


Рис. 3.1.5. Змодельовані спектри ІЧ-відбивання для сполук $Mg_xZn_{1-x}O$ з гексагональною (1,2) та кубічною (3,4) граткою. Крива 1 відповідає оксиду цинку, для інших кривих вміст магнію становить x = 0.2 (2), 0.6 (3) та 0.8 (4).

Аналіз змодельованих спектрів з використанням взаємоузгоджених параметрів таблиці 3.4 для сполук з гексагональною (x =0 та 0.2) та кубічною (x = 0.6 та 0.8) кристалічними структурами показує, що при зростанні вмісту магнію високочастотний мінімум відбивання зсувається від 650 см$^{-1}$ до 770 см$^{-1}$. При

цьому, спочатку коефіцієнт відбивання зменшується з $R(\nu)$=85% (x=0) до 72 % (x=0,2), а потім зростає до $R(\nu)$=75% (x=0,6) та 90% (x=0,8). При змінюється форма спектру та максимум відбивання зсувається і область 400-450 $см^{-1}$ (рис.3.1.5). При частотах вище 800 $см^{-1}$ коефіцієнт відбивання має значення менше 8% для всіх значень x.

Як зазначалося вище, складні оксиди типу $Mg_xZn_{1-x}O$,створені при певному співвідношенні оксидів магнію та цинку, як твердий розчин може мати гексагональну (вюрцит) або кубічну структуру залежно від концентрації магнію. Для низьких значень x структура переважно гексагональна [15,35], а для великих значень x – кубічна. Спостережувані зміни у спектрах можуть бути пояснені різницею у фононних модах, а також вбудовування магнію в катіонні положення цинку та його впливом на діелектричні властивості ZnO. Оскільки легування магнієм призводить до трансформації кристалічної гратки ZnO, це впливатиме на затухання фононів, і буде призводити до зменшення $R(\nu)$. Таким чином, можна бачити, що сполуки з гексагональною структурою, в яких внесок фази оксиду цинку є значним, будуть мати менші коефіцієнти відбивання внаслідок анізотропією кристалічної структури. В той же час, значний коефіцієнт відбивання для x=0,8 свідчить на користь однофазної кристалічної кубічної структури потрійної сполуки. Отже, зміна хімічного складу та кристалічної гратки суттєво впливає на оптичні властивості $Mg_xZn_{1-x}O$.

3.1.6 Застосування методу ІЧ відбивання для визначення параметрів матеріалів

На основі даного аналізу було проведено моделювання експериментальних спектрів ІЧ відбивання для кераміки $Mg_{0.2}Zn_{0.8}O$. Значення діелектричних сталих та частот фононів було отримано при використанні співвідношення Лідденна–Сакса–Теллера, а також за допомогою методу дисперсійного аналізу спектрів ІЧ-відбивання у високочастотній області. Було отримано значення високочастотної

діелектричної проникності в межах 3.1-3.2. Параметри фононної підсистеми наведено у таблиці 3.5 для обох орієнтацій.

Таблиця 3.5. Параметри фононної підсистеми гексагональної фази $Mg_{0,2}Zn_{0,8}O$

Орієнтація оптичної осі	Параметри фононної підсистеми					
	ν_{T1} (γ_{T1}), см$^{-1}$	ν_{L1} (γ_{L1}), см$^{-1}$	ν_{T2} (γ_{T2}), см$^{-1}$	ν_{L2} (γ_{L2}), см$^{-1}$	ν_{T3} (γ_{T3}), см$^{-1}$	ν_{L3} (γ_{L3}), см$^{-1}$
$E \perp C$	404,1 (11,8)	507 (26,4)	514,6 (23,7)	588 (85,5)	605,6 (70,7)	620,7 (15,4)
$E \parallel C$	375,8 (5)	504,7 (16,5)	510,3 (26,6)	563,2 (28,3)	579,2 (7,1)	591,6 (20)

На рис.3.1.6. наведено експериментальні дані та їх моделювання. Можна бачити, що спектри добре узгоджуються між собою. Їх порівняння дозволяє визначити параметри матеріалу, зокрема, концентрацію носіїв заряду, провідність та рухливість згідно з формулами 3.6-3.9. Параметри плазмонної підсистеми отримані методом дисперсійного аналізу для $Mg_{20}Zn_{80}O$ становлять ν_p= 320 см$^{-1}$ та γ_p= 610 см$^{-1}$, що відповідає концентрації n_0= 1,50x10^{18} см$^{-3}$, рухливості μ= 23,8 см^2/(В·с) та провідності σ= 57,5 Ом$^{-1}$·см$^{-1}$.

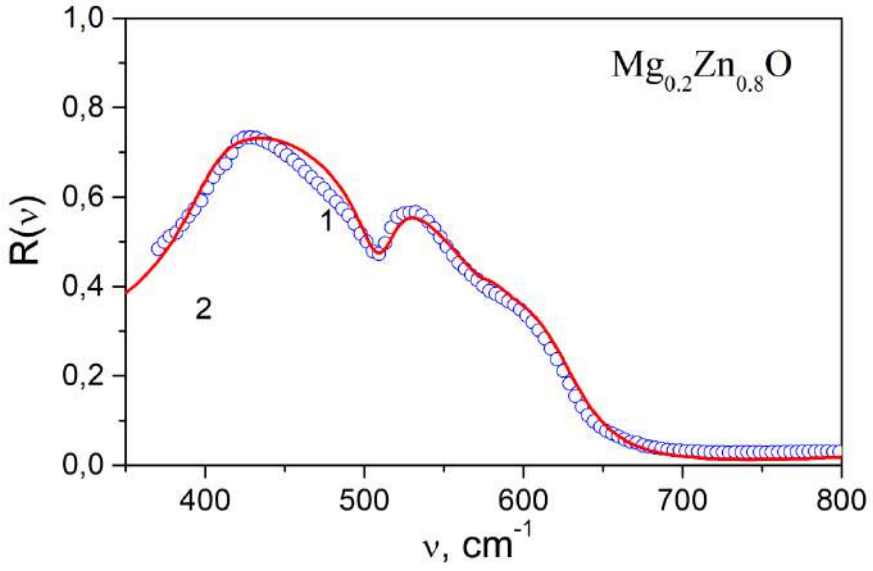


Рис. 3.1.6. Експериментальний спектр ІЧ відбивання (символи) та його моделювання з використанням параметрів табл.3.5 (суцільна лінія) для зразка $Mg_{0.2}Zn_{0.8}O$.

На рис. 3.1.7 наведено також експериментальні спектри зразків ZnO та $Mg_{0.2}Zn_{0.8}O$, виготовлених методом спікання порошків з додатковою механічною обробкою (криві 1 та 1') та без неї (криві 2 та 2'). Відомо, що додаткова механічна обробка сприяє не тільки зростанню кількості дефектів у зернах, але і зменшенню їх розмірів, що може покращувати умови спікання зразків та впливати на їх характеристики.

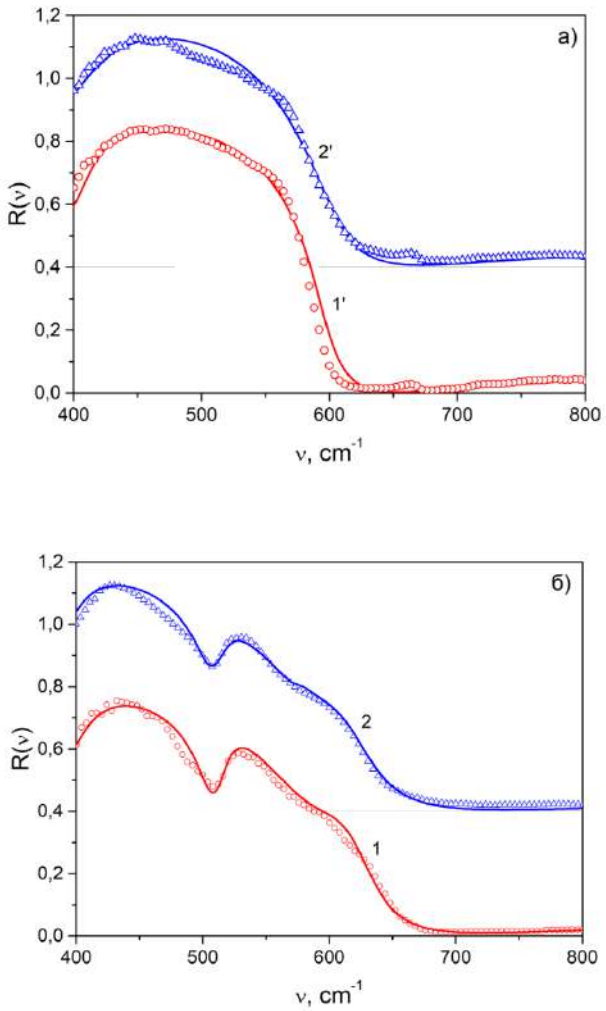


Рис. 3.1.7. Експериментальні спектри ІЧ відбивання (символи) та їх апроксимація (суцільні лінії) для кераміки $Mg_{0.2}Zn_{0.8}O$, виготовленої спіканням порошків без (1) та з додатковим перемелюванням (2).

На рис. 3.1.7,а зображений спектр ІЧ-відбивання кераміки оксиду цинку. Червоні спектри (криві 1) відповідають зразку ZnO, виготовленому з додатковою обробкою, а сині спектри (криві 2) – без такою обробки. Аналізуючи спектри можна бачити, що область залишкових променів обмежена 430 $см^{-1}$ (що відповідає поперечному оптичному фонону) і 570 $см^{-1}$ (що відповідає поздовжньому оптичному фонону). У зразків, виготовлених з мелених порошків, ці фонони зсунуті у бік менших частот.

На рис. 3.1.7,б зображені результати для кераміки $Mg_{0.2}Zn_{0.8}O$, отриманій в той же спосіб. У спектрах спостерігаються декілька основних піків відбивання на частотах поблизу 410 $см^{-1}$ та 510 $см^{-1}$, що відповідають ТО та LO-фононам гексагональної фази $Mg_{0.2}Zn_{0.8}O$. Порівняння амплітуди коефіцієнту відбивання вказує на те, що вона є меншою для зразка, виготовленого з перемелених порошків. Це, в свою чергу, може свідчити про зміну кристалічної досконалості матеріалу та зростання кількості дефектів, зокрема, границь зерен, які впливають на величину коефіцієнта затухання фонону і зменшують коефіцієнт відбивання.

Таблиця 3.6. Електрофізичні параметри для ZnO та $Mg_{0.2}Zn_{0.8}O$.

Електрофізичні параметри	Зразки			
	ZnO		$Mg_{0.2}Zn_{0.8}O$	
	Не мелений	Мелений	Не мелений	Мелений
ν_p, $см^{-1}$	270	370	250	280
γ_p, $см^{-1}$	800	1000	850	1050
σ, $\Omega^{-1}см^{-1}$	3.75	5.38	2.5	2.52
N, $см^{-3}$	$8.3*10^{17}$	$1.5*10^{18}$	$6.0*10^{7}$	$7.5*10^{7}$
μ, $см^2/(V*s)$	27.9	22.4	26.0	21.0

З іншого боку, механічна обробка також сприяє збільшенню кількості поверхневих дефектів, що також може бути причиною зменшення амплітуди

відбивання. При аналізі спектрів були також визначені концентрація носіїв заряду та їх рухливість для обох матеріалів. Ці дані наведені у таблиці 3.6. Порівняння отриманих результатів вказує на їх схожість для ZnO та $Mg_{0,2}Zn_{0,8}O$. Це означає, що провідність гексагональних зерен $Mg_{0,2}Zn_{0,8}O$ визначається міжвузловими атомами Zn_i, так само, як і ZnO.

Таким чином, у даному розділі показано можливості методу ІЧ відбивання для аналізу властивостей зразків з різною кристалічною будовою, а також його застосування для прогнозування характеристик складаних оксидів.

Висновки

У даній роботі було проведено всебічне дослідження оптичних, електричних та структурних властивостей складних оксидів на основі сполук A_2B_6, зокрема ZnO, MgO, CdO та їх твердих розчинів ZnMgO, MgCdO, і CdZnO. Основна увага приділялася аналізу їхніх кристалічних структур, механізмів поглинання та випромінювання світла, а також впливу дефектів і домішок на оптичні властивості.

Проведені дослідження підтвердили, що всі розглянуті оксиди мають унікальні оптичні властивості, що робить їх перспективними для застосувань в оптоелектроніці, фотокаталізі та інших галузях. Зокрема, ZnO демонструє високу прозорість у видимому діапазоні та значну енергію зв'язку екситонів, що робить його придатним для використання в ультрафіолетових світлодіодах і лазерах. MgO, з його широкою забороненою зоною та високою теплопровідністю, є ідеальним матеріалом для біомедичних і сенсорних застосувань. CdO, завдяки своїм електричним властивостям, знайшов застосування у фотоелектричних елементах та газових сенсорах.

Дослідження показали, що утворення твердих розчинів на основі цих оксидів дозволяє досягати нових оптичних властивостей, зокрема шляхом регулювання ширини забороненої зони та покращення люмінесцентних характеристик. Наприклад, додавання Mg до ZnO призводить до збільшення ширини забороненої зони, що дозволяє використовувати цей матеріал в УФ-діапазоні. Подібним чином, створення твердих розчинів CdZnO дозволяє поєднувати властивості обох компонентів, що відкриває нові можливості для застосувань в оптоелектроніці.

Проведено аналіз спектрів ІЧ відбивання та представлені результати теоретичних розрахунків інфрачервоного відбивання для різних оксидів. Спектри для ZnO показують, що область залишкових променів знаходиться в діапазоні 400-600 $см^{-1}$, що свідчить про високий коефіцієнт відбивання через значні оптичні фононні резонанси. Спектри для MgO демонструють високий коефіцієнт відбивання у діапазоні 400-700 $см^{-1}$, з різким зниженням після 700 $см^{-1}$, що вказує на перехід до іншого оптичного режиму. Для CdO теоретичні спектри показують

виражену анізотропію оптичних властивостей у діапазоні 200-500 $см^{-1}$, з різким зниженням коефіцієнта відбивання у діапазоні 500-600 $см^{-1}$.

Показано, що зразки з кубічною структуро мають більший коефіцієнт відбивання, ніж матеріали зі структурою вюрциту, що зумовлено ізотропією кубічної структури. Аналіз теоретичних спектрів інфрачервоного відбивання для твердих розчинів MgZnO показує, що зі збільшенням вмісту Mg пік відбивання зсувається до більших частот, і може слугувати ознакою формування фази твердого розчину.

Таким чином, результати даної роботи демонструють, що складні оксиди на основі сполук A_2B_6 мають значний потенціал для різноманітних технологічних застосувань завдяки їх унікальним оптичним, електричним та структурним властивостям. Подальші дослідження у цій галузі можуть допомогти у створенні нових матеріалів з покращеними характеристиками, що будуть сприяти розвитку сучасних технологій у сфері оптоелектроніки, фотокаталізу та сенсорики.

Список використаних джерел

1. Корбутяк, Д. В., Коваленко, О. В., Будзуляк, С. І., Мельничук, О. В. Наноструктури напівпровідникових сполук A_2B_6: монографія. – 2020.
2. Zhou, Xian-Qing, et al. Zinc oxide nanoparticles: synthesis, characterization, modification, and applications in food and agriculture // Processes. – 2023. – №11(4). – P. 1193. https://doi.org/10.3390/pr11041193
3. Johnson J. C., Yan H., Yang P., Saykally R. J. Optical cavity effects in ZnO nanowire lasers and waveguides // The Journal of Physical Chemistry B. – 2003. – №107(34). – P. 8816-8828. https://doi.org/10.1021/jp034482n
4. Chayed, N. F., Badar, N., Rusdi, R., Kamarudin, N., & Kamarulzaman, N. Optical band gap energies of magnesium oxide (MgO) thin film and spherical nanostructures // AIP Conference Proceedings. – 2011. – Vol. 1400, No. 1. – P. 328-332. https://doi.org/10.1063/1.3663137
5. Ramezani Farani, M., Farsadrooh, M., Zare, I., Gholami, A., & Akhavan, O. Green synthesis of magnesium oxide nanoparticles and nanocomposites for photocatalytic antimicrobial, antibiofilm and antifungal applications // Catalysts. – 2023. – №13(4). – P. 642. https://doi.org/10.3390/catal13040642
6. Ullah, H., Rahaman, R., & Mahmud, S. Optical properties of cadmium oxide (CdO) thin films // Indonesian Journal of Electrical Engineering and Computer Science. – 2017. – №5(1). – P. 81-84. https://doi.org/10.11591/ijeecs.v5.i1.pp81-84
7. Willander, M., Nur, O., Zhao, Q. X., Yang, L. L., Lorenz, M., Cao, B., ... & Klason, P. Zinc oxide nanorod based photonic devices: recent progress in growth, light emitting diodes and lasers // Nanotechnology. – 2009. – №20(33). – P. 332001. https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/33/332001
8. Look, D. C. Recent advances in ZnO materials and devices // Materials Science and Engineering: B. – 2001. – №80(1-3). – P. 383-387. https://doi.org/10.1016/s0921-5107(00)00604-8
9. Мудрак В.В. Світловипромінювальні властивості наноструктурованого ZnO, отриманого методом електролітичного синтезу: кваліф.…бак.фізики:104. Київ, 2022. 35 с.

10. Kavitha, B., et al. Preparation and characterization of CdO thin films prepared by chemical method // J Environ Nanotechnol. – 2017. – №6(1). – P. 59-66. https://doi.org/10.13074/jent.2017.03.171228.
11. Hornak, Jaroslav. Synthesis, properties, and selected technical applications of magnesium oxide nanoparticles: a review // International Journal of Molecular Sciences. – 2021. – №22(23). – P. 12752.
12. Srikant, V., & Clarke, D. R. On the optical band gap of zinc oxide // Journal of Applied Physics. – 1998. – №83(10). – P. 5447-5451. https://doi.org/10.1063/1.367375
13. Reynolds, D. C., Look, D. C., Jogai, B., & Litton, C. W. Valence-band ordering in ZnO // Physical Review B. – 1996. – №53(13). – P. 8102. https://doi.org/10.1103/physrevb.60.2340
14. Ashfold, M. N. R., Doherty, R. P., Ndifor-Angwafor, N. G., Riley, D. J., & Sun, Y. The kinetics of the hydrothermal growth of ZnO nanostructures // Thin Solid Films. – 2007. – №515(24). – P. 8679-8683. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.03.122.
15. Venger, E. F., Venger, I. V., Korsunska, N. O., Melnichuk, L. Y., Melnichuk, O. V., & Khomenkova, L. Y. Optical properties of ternary alloys MgZnO in infrared spectrum // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2018. – №21(4). – P. 417-423.
16. Kumar, Surabhi Siva, et al. Synthesis, characterization and optical properties of zinc oxide nanoparticles // International Nano Letters. – 2013. – №3. – P. 1-6. https://doi.org/10.1186/2228-5326-3-30
17. Özgür Ü., Alivov Y. I., Liu C., Teke A. Reshchikov M., Doğan S., Avrutin V., Cho S.-J., Morkoç H. A comprehensive review of ZnO materials and devices // Applied Physics. – 2005. – №98. – P. 1-103. https://doi.org/10.1063/1.1992666
18. Taunk, P. B., Das, R., Bisen, D. P., & Kumar Tamrakar, R. Structural characterization and photoluminescence properties of zinc oxide nano particles synthesized by chemical route method // Journal of Radiation Research and

Applied Sciences. – 2015. – №8(3). – P. 433-438. https://doi.org/10.1016/j.jrras.2015.03.006.

19. Burova L.I., Petukhov D.I., Eliseev A.A., Lukashin A.V., Tretyakov Yu.D. Preparation and properties of ZnO nanoparticles in the mesoporous silica matrix // Superlattices and Microstructures. – 2006. – №39. – P. 257-266. https://doi.org/10.1016/j.spmi.2005.08.047
20. Yang T.L., Zhang D.H., Ma J., Ma H.L., Chen Y. Transparent conducting ZnO:Al films deposited on organic substrates deposited by r.f. magnetron-sputtering // Thin Solid Films. – 1998. – №326. – P. 60-62. https://doi.org/10.1016/s0040-6090(98)00763-9
21. Chen, H.; Ding, J.; Guo, W.; Chen, G.; Ma, S. Blue-green emission mechanism and spectral shift of Al-doped ZnO films related to defect levels. *RSC Advances* **2013**, *3* (30), 12327. https://doi.org/10.1039/c3ra40750k.
22. Lin C.-L., Pang Yi-S., Chao M.-C., Chen Bi-C., Lin H.-P., Tang C.-Y. Synthesis of SBA-16 and SBA-15 mesoporous silica crystals templated with neutral block copolymer surfactants // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2008. – №69. – P. 415-419. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2007.07.006
23. Prado, D.C., Fernandez I., Rodriguez-Paez, J.E. MgO nanostructures: Synthesis, characterization and tentative mechanisms of nanoparticles formation // Nano-Structures & Nano-Objects. – 2020. – №23. – P. 100482. https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2020.100482
24. Jain, Navita, et al. Facile synthesis of defect-induced highly-luminescent pristine MgO nanostructures for promising solid-state lighting applications // RSC Advances. – 2016. – №6(6). – P. 4960-4968. https://doi.org/10.1039/c5ra21150f
25. Onuma, T.; Kosaka, W.; Kudo, K.; Ota, Y.; Yamaguchi, T.; Kaneko, K.; Fujita, S.; Honda, T. Identification of free and bound exciton emission of MgO single crystal in vacuum ultraviolet spectral range. // Applied Physics Letters. – 2021. - №119(13). – P. 057718. https://doi.org/10.1063/5.0057718
26. Cuba, M.; Qamhieh, N.; Saleh, N.; Kumar, R. T. A.; Mousa, H. A.; Mahmoud, S. T. Synthesis and photoluminescence enhancement of pure CdO: Annealing effect

study. // Journal of Luminescence. - 2018, - № 198. – P. 289–295. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.02.049.

27. Jefferson, P. H., Hatfield, S. A., Veal, T. D., King, P. D. C., McConville, C. F., Zúñiga–Pérez, J., & Muñoz–Sanjosé, V. Bandgap and effective mass of epitaxial cadmium oxide // Applied Physics Letters. – 2008. – №92(2). https://doi.org/10.1063/1.2833269
28. Goswami, B., & Choudhury, A. Enhanced visible luminescence and modification in morphological properties of cadmium oxide nanoparticles induced by annealing // Journal of Experimental Nanoscience. – 2015. – №10(12). – P. 900-910. https://doi.org/10.1080/17458080.2014.933492
29. Trunk, M., Venkatachalapathy, V., Galeckas, A., & Kuznetsov, A. Y. Deep level related photoluminescence in ZnMgO // Applied Physics Letters. – 2010. – №97(21). https://doi.org/10.1063/1.3518480
30. Takeuchi, I., Yang, W., Chang, K.-S., Aronova, M. A., Venkatesan, T., Vispute, R. D., & Bendersky, L. A. Monolithic multichannel ultraviolet detector arrays and continuous phase evolution in $Mg_xZn_{1-x}O$ composition spreads // Journal of Applied Physics. – 2003. – №11. – P. 7339. https://doi.org/10.1063/1.1623923
31. Guia, L. M., Sallet, V., Hassani, S., Martínez-Tomás, M. C., & Munoz-Sanjose, V. Effect of growth temperature on the structural and morphological properties of MgCdO thin films grown by metal organic chemical vapor deposition // Crystal Growth & Design. – 2017. – №17(12). – P. 6303-6310. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b0098
32. Adhikari A, Lysak A, Wierzbicka A, et al. MBE grown preferentially oriented CdMgO alloy on m- and c-plane sapphire substrates // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2022 - №144, - P.106608. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2022.106608
33. Caglar, Y., Caglar, M., Ilican, S., & Ates, A. Morphological, optical and electrical properties of CdZnO films prepared by sol–gel method // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2009. – №42(6). – P. 065421. https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/6/065421

34. Sui Y.R. A study on structural formation and optical properties of $Zn_{1-x}Cd_xO$ thin films synthesized by the DC and RF reactive magnetron co-sputtering / Y.R. Sui, Y.J. Wu, Y.P. Song, S.Q. Liv, B. Yao, X.W. Meng, L. Xiao // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – Vol. 678. – P. 383–388. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.03.302

35. Chen, J., & Shen, W. Z. Long-wavelength optical phonon properties of ternary MgZnO thin films // Applied Physics Letters. – 2003. – №83(11). – P. 2154-2156. https://doi.org/10.1063/1.1610795

36.Венгер І.В., Венгер Є.Ф., Мельничук Л.Ю., Мельничук О.В. Анізотропія поверхневих плазмон-фононних поляритонів у монокристалах ZnO і 6H-SiC: Монографія. – Київ: Видавництво «Наукова думка», 2020. – 192 с.