

ЗАТВЕРДЖУЮ

Ректор Ніжинського державного
університету імені Миколи Гоголя
(посада)

Олександр САМОЙЛЕНКО
(Власне ім'я та ПРІЗВИЩЕ)



АНОТОВАНИЙ ЗВІТ
про виконану роботу у 2021 році в рамках реалізації проєкту
із виконання наукових досліджень і розробок
«Структурні перетворення та нерівноважні електронні процеси
в широкозонних оксидах та їх твердих розчинах»
(назва Проєкту)

Назва конкурсу: «Підтримка досліджень провідних та молодих вчених»
Реєстраційний номер Проєкту: 2020.02/0380

Підстава для реалізації Проєкту з виконання наукових досліджень і розробок (реєстраційний номер та назва Проєкту) 2020.02/0380 «Структурні перетворення та нерівноважні електронні процеси в широкозонних оксидах та їх твердих розчинах»

Рішення наукової ради Національного фонду досліджень України щодо визначення переможця конкурсу «Підтримка досліджень провідних та молодих вчених» протокол від «16–17» вересня 2020 року № 21.

1. ЗАГАЛЬНА ІНФОРМАЦІЯ ПРО ПРОЄКТ

Загальна тривалість виконання Проєкту 2020 рік – 2022 рік

Тривалість виконання Проєкту у 2021 році

Початок – 30.04.2021 р.

Закінчення – 15.12.2021 р.

Загальна вартість Проєкту, грн. 11744700 грн. (одинадцять мільйонів сімсот сорок чотири тисячі сімсот гривень)

Вартість Проєкту по роках, грн.:

1-й рік: 2 млн. грн.

2-й рік 4744700 грн.

3-й рік 5 млн. грн.

2. ІНФОРМАЦІЯ ПРО ВИКОНАВЦІВ ПРОЄКТУ

до виконання Проєкту буде залучено 7 виконавців, з них:

доктори наук 2;

кандидати наук 2;

інші працівники 3.

3. ІНФОРМАЦІЯ ПРО ГРАНТООТРИМУВАЧА ТА ОРГАНІЗАЦІЮ(І) СУБВИКОНАВЦЯ(ІВ) ПРОЄКТУ

Грантоотримувач:

Ніжинський державний університет імені Миколи Гоголя

вул. Графська, 2, м. Ніжин, Чернігівська обл., 16600

Субвиконавець:

Інститут фізики напівпровідників імені В.Є. Лашкарьова НАН України

проспект Науки, 41, Київ, 03028

4. ОПИС ПРОЄКТУ

4.1. Мета Проєкту (до 200 знаків)

З'ясування природи фізичних явищ, що протікають у широкозонних оксидах металів при їх легуванні і відпалах, та розвиток теорії взаємодії інфрачервоного (ІЧ) випромінювання з полікристалічними матеріалами.

4.2. Основні завдання Проєкту (до 400 знаків)

Створення порошків, шарів та кераміки на основі ZnO, ZnMgO та ZrO₂.

З'ясування впливу режимів спікання, вмісту магнію, розміру кристалітів і чистоти вихідних порошків на структурні, оптичні та електричні характеристики кераміки.

Розробка неруйнівних методик контролю їх оптичних та електрофізичних параметрів.

Розвиток теорії взаємодії інфрачервоного випромінювання з полікристалічними матеріалами.

З'ясування впливу сумісного легування декількома домішками на структурні, оптичні, люмінесцентні властивості ZrO₂.

Дослідження оптичних та фотоелектричних характеристик кераміки ZnMgO, легованої різними акцепторними домішками.

4.3. Детальний зміст Проєкту:

Сучасний стан проблеми (до 400 знаків)

Створення твердих розчинів на основі оксидів металів з різною кристалічною будовою є доволі складним завданням. Проте такі матеріали демонструють унікальні структурні, оптичні та каталітичні властивості. Розвиток теоретичних уявлень щодо впливу домішок на нерівноважні рекомбінаційні процеси та електропровідність матриці, а також розробка технологічних підходів щодо їх виготовлення є актуальними.

Новизна Проєкту (до 400 знаків)

Новизна проєкту полягає у розвитку теоретичних уявлень щодо процесів формування твердих розчинів, взаємодії домішок та їх впливу на нерівноважні рекомбінаційні процеси та електропровідність матриці, а також теорії взаємодії ІЧ-випромінювання з полікристалічними матеріалами, що дозволить запропонувати неруйнівні методи контролю їх оптичних та електрофізичних параметрів.

Методологія дослідження (до 400 знаків)

Для дослідження структурних, електричних і оптичних характеристик порошків, шарів та кераміки ZnO, MgO, ZnMgO, ZrO₂ використовувалися методи рентгенівської дифракції, скануючої електронної мікроскопії, Оже-спектроскопії, рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, комбінаційного розсіювання світла, електронного парамагнітного резонансу, ІЧ-відбивання, люмінесценції. Розвинута теорія та розроблені програми для моделювання спектрів ІЧ-відбивання полікристалічних зразків.

5. ОТРИМАНІ НАУКОВІ АБО НАУКОВО-ТЕХНІЧНІ РЕЗУЛЬТАТИ (до 2 сторінок) у поточному році / в рамках реалізації Проєкту, зокрема:

5.1. Опис наукових або науково-технічних результатів, отриманих у рамках виконання Проєкту (із зазначенням їх якісних та кількісних (технічних) характеристик)

Протягом звітного періоду були виготовлені порошки та керамічні зразки на основі ZnO, MgO та його твердого розчину $Mg_xZn_{1-x}O$. Проведені дослідження впливу температури спікання на структурні, люмінесцентні та електричні характеристики керамічних зразків $Mg_xZn_{1-x}O$ з різним вмістом магнію і різним розміром кристалітів у вихідних порошках. Виявлено вплив чистоти вихідних порошків MgO на характеристики кераміки. Досліджено особливості спектрів зовнішнього ІЧ-відбивання і показано можливість визначення з їх аналізу електрофізичних параметрів кристалітів. Проведено співставлення їх з даними вимірювання на постійному струмі.

Виявлено такі основні особливості характеристик кераміки $MgZnO$:

1. Усі зерна гексагональної фази за температури відпалу вище 1000 °C леговані однорідно по об'єму і не містять всередині фази ZnO, в той час як у кристалітах кубічної фази спостерігається збільшення концентрації цинку на їх границях.
2. На міжкристалітних границях виявлено підвищену концентрацію цинку та магнію, яка зростає у разі використання для виготовлення кераміки перемелених порошків.
3. Встановлено, що всі кристаліти гексагональної, в тому числі розташовані на значній відстані від кристалітів кубічної фази, мають близький композиційний склад.
4. Виявлено, що характеристики кераміки $MgZnO$ залежать від хімічного складу порошків MgO. У разі порошків з домішками Si та Ag спостерігається нижча температура формування гексагональної фази твердого розчину (800 °C проти 900 °C для порошків без цих домішок).
5. Утворення гексагональної і кубічної фаз твердого розчину відбувається одночасно.
6. Кристаліти кубічної фази містять сходинки росту, що дозволяє припустити, що їх формування відбулося в процесі відпалу.

Отримані результати щодо структури кераміки дозволяють запропонувати механізм формування керамічних зразків твердих розчинів. Пропонується, що в основі механізму утворення гексагональної фази твердого розчину лежить дифузія магнію, звільненого з кристалітів MgO, вздовж цих границь і його наступне вбудовування у ґратку ZnO. Це може пояснити доволі рівномірний елементний склад масиву кристалітів гексагональної фази твердого розчину, розташованих на значній відстані від кристалітів MgO. Аналогічно до формування зерен кубічної фази твердого розчину також може призводити дифузія цинку вздовж міжзеренних границь. Запропоновано, що можливою причиною появи підвищеної концентрації цинку та магнію на границях зерен є сублимація ZnO і MgO при відпалі. Цей механізм дозволяє також пояснити залежність температури початку формування твердого розчину від наявності домішок у порошку MgO кремнію та алюмінію, які, як відомо, знижують температуру сублимації.

Розроблено математичні моделі із адитивним і феноменологічним вкладом осциляторів у діелектричну проникність кубічної та гексагональної кераміки ZnO і $Mg_xZn_{1-x}O$, що дозволяє моделювати спектри ІЧ-відбивання за врахування вмісту Mg та якості обробки поверхні кераміки. Показано, що наявність двох фаз у твердих розчинах $Mg_xZn_{1-x}O$ та зв'язок плазмонів із довгохвильовими оптичними фонами призводить до прояву нових властивостей поверхневих збуджень: зменшення інтенсивності коефіцієнта ІЧ-відбивання у височастотній ділянці спектра, відмінність значень коефіцієнта затухання поперечного і поздовжнього оптичного фона тощо.

Розроблено програми для моделювання та здійснення дисперсійного аналізу спектрів зовнішнього ІЧ-відбивання і пропускання кераміки ZnO, MgO, $Mg_xZn_{1-x}O$, ZrO_2 та проведено такий аналіз. Виявлено складну залежність коефіцієнта ІЧ-відбивання від вмісту магнію та температури спікання кераміки $Mg_xZn_{1-x}O$ в області «залишкових променів» MgO. Встановлено добре узгодження даних щодо величини провідності кераміки ZnO, визначених з аналізу спектрів ІЧ-відбивання, з даними, визначеними з вимірів провідності на постійному струмі. Показано, що розбіжність цих даних у разі кераміки $Mg_xZn_{1-x}O$ пов'язана з присутністю бар'єрів.

Показано, що перемелювання вихідних порошків призводить до появи провідних каналів, які обумовлені виходом цинку та магнію на границі зерен внаслідок механічних навантажень під час перемелювання. Виявлено, що концентрація вільних електронів у твердих розчинах гексагональної фази при $x \leq 0,3$ практично не залежить від вмісту Mg і співпадає з концентрацією в кераміці ZnO, яка визначається міжвузловим цинком (Zn_i). Збільшення вмісту магнію призводить до зменшення концентрації вільних електронів, що корелює зі зменшення внеску гексагональної фази твердого розчину. Запропоновано, що визначена концентрація електронів

обумовлена гексагональною фазою твердого розчину, а її зменшення пов'язано зі зменшенням концентрації Zn_i внаслідок вилучення цинку при формуванні кубічної фази твердого розчину.

Показано, що легування кераміки ZnO і $Mg_xZn_{1-x}O$ акцепторами (Li, Cu, Ag, Na) призводить до підсилення інтенсивності фотолюмінесценції у видимому діапазоні спектра.

Встановлено, що за кімнатної температури фотопровідність кераміки ZnO і $Mg_xZn_{1-x}O$, легованої акцепторами до 10^{20} см^{-3} , відсутня, але спостерігається за температури 77 К. Зроблено висновок, що відсутність фотопровідності за кімнатної температури обумовлена великою концентрацією рівноважних електронів у зернах кераміки.

З'ясована залежність ступеня компенсації рівноважної провідності залежить від температури відпалу, концентрації і типу акцепторної домішки I групи, а також матеріалу підкладки, на якій спікається кераміка.

Уперше показано можливість виявлення збудження і розповсюдження поверхневих поляритонів у кераміці $ZnMgO$ методом порушеного повного внутрішнього відбивання.

Визначено типи домішок та режими термічних обробок, які дозволяють одержати ZrO_2 з кубічною структурою. Встановлено взаємозв'язок між кристалічною будовою, ступенем легування та оптичними і рекомбінаційними властивостями зразків.

5.2. За наявності науково-технічної продукції обґрунтування її переваг у порівнянні з існуючими аналогами

Широкозонні оксиди ZnO , $ZnMgO$ та ZrO_2 слугують для створення ультрафіолетових детекторів та світловипромінюючих приладів, детекторів жорсткого випромінювання, каталізаторів, варисторів тощо. Очікуваними перевагами запропонованих матеріалів та структур на їх основі є простота та низька вартість їх виготовлення, а також відтворюваність їх параметрів. Крім того, використання кераміки дозволяє досліджувати процес формування твердого розчину за термодинамічних умов. Важливою є також запропонована методика неруйнівного контролю електрофізичних параметрів полікристалічних зразків з урахуванням шорсткості поверхні та неупорядкованості кристалографічної орієнтації кристалітів.

За допомогою розробленої методики виготовлені зразки різних легованих оксидів та їх твердих розчинів.

5.3. Практична цінність отриманих результатів реалізації Проєкту для економіки та суспільства (стосується проєктів, що передбачають проведення прикладних наукових досліджень і науково-технічних розробок)

- 1) Розроблено математичну модель для проведення дисперсійного аналізу спектрів ПЧ-відбивання. На основі проведеного аналізу і співставлення з вимірами провідності на постійному струмі запропоновано метод виявлення присутності у кераміці потенційних бар'єрів.
- 2) Запропоновано методику дослідження (і аналізу) впливу режимів термічних відпалів і складу шихти на процеси перелокалізації атомів домішок та на стабільність кубічної фази ZrO_2 .
- 3) Показано, що легування кераміки ZnO і $Mg_xZn_{1-x}O$ акцепторами (Li, Cu, Ag, Na) призводить до підсилення інтенсивності фотолюмінесценції у видимому діапазоні спектра.
- 4) З'ясована залежність ступеня компенсації рівноважної провідності від температури відпалу, концентрації і типу акцепторної домішки, а також матеріалу підкладки, на якій спікається кераміка.
- 5) Визначено типи домішок та режими термічних обробок, які дозволяють одержати ZrO_2 з кубічною структурою. Встановлено взаємозв'язок між кристалічною будовою, ступенем легування та оптичними і рекомбінаційними властивостями зразків.

5.4. Опис шляхів та способів подальшого використання результатів виконання Проєкту в суспільній практиці

Одержані результати можуть бути корисними для створення джерел випромінювання, детекторів високоенергетичного випромінювання, варисторів, газових сенсорів, каталізаторів, паливних комірок, а також матеріалів з бактеріцидними властивостями та придатних для застосування в стоматології.

Крім цього, методологія на основі неруйнівних методів досліджень, яка дозволяє встановити взаємозв'язок між технологічними параметрами та різними характеристиками матеріалів, може бути впроваджена у виробництво порошків і кераміки та приладів на їх основі.

Можливими споживачами результатів наукових розробок є НАН України, Міністерство оборони України, Мінекономіки України, Міністерство освіти і науки України, лабораторії та центри, які беруть участь у розробці та виробництві порошків та кераміки.

За звітний період виконавцями проекту опубліковано (та/або надіслано до друку у провідні фахові видання) такі наукові праці:

1. Marushenko A., Melnichuk O., Melnichuk L., Venger Ye., Korsunskaya N., Khomenkova L. Effect of magnesium content on plasmon-phonon interaction in $Mg_xZn_{1-x}O/6H-SiC$ structures. Lashkaryov's readings // Young scientists conference on semiconductor physics. Abstract books (April 5–7, 2021). – Kyiv, Ukraine, 2021. – P. 52.
2. Melnichuk O.V., Venger Ye.F., Korsunskaya N.O., Melnichuk L.Yu., Khomenkova L.Yu. Investigation of $MgZnO$ ceramics by IR reflection spectroscopy method // Materials of Scientific and Technical Conference «Laser technologies. Lasers and their application. LTLA-2021» (29 June to 01 July, 2021). – Truskavets, Ukraine, 2021. – P. I-L2.
3. 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: Наукова думка, 2020. – 192 с.
4. Melnichuk O.V., Venger I.V., Venger Ye.F., Korsunskaya N.O., Korbutyak D.V., Melnichuk L.Yu., Khomenkova L.Yu. Polaritons excitations in $MgZnO/6H-SiC$ heterostructures // 9th International Scientific and Technical Conference «Sensor Electronics and Microsystem Technologies (SEMST-9)» (with the Exhibition of sensor developments and industrial samples) “SEMST-9” (September 20–24, 2021). – Ukraine, Odesa, 2021. – P. 48.
5. Melnichuk O., Korsunskaya N., Markevich I., Boyko V., Polishchuk Yu., Tsybrii Z., Melnichuk L., Venger E., Kladko V., Khomenkova L. Peculiarities of specular infrared reflection spectra of ZnO -based ceramics // Semiconductor physics, quantum electronics and optoelectronics. – 2021. – V. 24, N. 4. – P. 390–398.
6. Khomenkova L., Lehninger D., Ponomaryov S., Yuhymchuk V., Korsunskaya N., Portier X., Gourbilleau F., Melnichuk O., Melnichuk L., Petrik P., Heitmann J. Phase separation in “high-k” oxide based thin films and multilayers codoped with isovalent impurities // Spectroscopy of molecules and crystals. Book of Abstracts of XXV Galyna Puchkovska International School-Seminar Dedicated to the 30th Anniversary of Ukraine's Independence (September 21–24, 2021). – Kyiv, Ukraine, 2021. – P. 149.
7. Korsunskaya N., Markevich I., Melnichuk O., Boyko V., Polishchuk Yu., Ponomaryov S., Melnichuk L., Venger E., Kladko V., Khomenkova L. Peculiarities of the characterization of ZnO -based ceramics with infrared reflection spectroscopy // Spectroscopy of molecules and crystals. Book of Abstracts of XXV Galyna Puchkovska International School-Seminar Dedicated to the 30th Anniversary of Ukraine's Independence (September 21–24, 2021). – Kyiv, Ukraine, 2021. – P. 179.
8. Венгер Є.Ф., Корсунська Н.О., Мельничук Л.Ю., Мельничук О.В., Хоменкова Л.Ю., Венгер І.В. Моделювання спектрів ГЧ-відбивання та ППВВ кераміки $MgZnO$ в області залишкових променів // Матеріали XIV міжнародної науково-практичної конференції «Інформаційні технології і автоматизація» (21–22 жовтня 2021 р.). – Одеса, Україна, 2021. – С. 24–26.
9. Венгер І.В., Венгер Є.Ф., Мельничук Л.Ю., Мельничук О.В., Корсунська Н.О., Хоменкова Л.Ю. Коливання і хвилі: Лабораторний практикум: Навч. посібник. – Ніжин: Видавництво НДУ ім. М. Гоголя, 2021. – 219 с.
10. Korsunskaya N., Markevich I., Ponomaryov S., Polishchuk Yu., Tsybrii Z., Stara T., Melnichuk O., Melnichuk L., Venger E., Kladko V., Khomenkova L. Comparable investigation of structural, optical and electrical properties of ZnO and $Mg_{0,2}Zn_{0,8}O$ ceramics // Semiconductor Science and Technology, 2021, Manuscript ID SST-108430 (стаття на рецензуванні).
11. Корсунська Н., Маркевич І., Стара Т., Козоріз К., Мельничук Л., Мельничук О., Хоменкова Л. Особливості процесів збудження фотолюмінесценції у кераміці оксиду цинку, легованої елементами І групи // Укр. фіз. журнал. – 2021. (стаття на рецензії).

Науковий керівник Проєкту
Проректор з наукової роботи та міжнародних зв'язків
(посада)

Олександр МЕЛЬНИЧУК
(Власне ім'я та ПРІЗВИЩЕ)



(підпис)