О.В. МЕЛЬНИЧУК, ¹ Н.О. КОРСУНСЬКА, ² Л.Ю. МЕЛЬНИЧУК, ¹ Л.Ю. ХОМЕНКОВА, ^{2,3} С.Ф. ВЕНГЕР ²

¹ Ніжинський державний університет імені Миколи Гоголя

(Вул. Графська, 2, Ніжин 16600; e-mail: mov310310@gmail.com)

² Інститут фізики напівпровідників імені В.Є. Лашкарьова НАН України (Просп. Науки, 41, Київ 03028)

³ Національний університет "Києво-Могилянська академія" (Вул. Г. Сковороди, 2, Київ 04070)

З'ЯСУВАННЯ УМОВ ЗБУДЖЕННЯ ПОВЕРХНЕВИХ ПОЛЯРИТОНІВ У КЕРАМІЦІ Мg_{0,2}Zn_{0,8}О МЕТОДОМ ПОРУШЕНОГО ПОВНОГО ВНУТРІШНЬОГО ВІДБИВАННЯ

Уперше для кераміки $Mg_{0,2}Zn_{0,8}O$ теоретично з'ясовано умови збудження поверхневих поляритонів та побудовано поверхню порушеного повного внутрішнього відбивання $I(\nu)/I_0(\nu)$, яка являє собою тривимірне подання коефіцієнта пропускання в IЧ-діапазоні спектра. Визначено його залежність від частоти і кута падіння випромінювання. Для одержання оптичних і електрофізичних параметрів кераміки, необхідних для розрахунків, виміряні спектри зовнішнього IЧ-відбивання. З них одержано відповідні параметри методом дисперсійного аналізу. Продемонстровано можливість досліджень резонансної взаємодії оптичних фононів та плазмонів. Отримані результати добре узгоджуються з відомими в літературі даними.

Ключові слова: (Mg,Zn)O, твердий розчин, оптичні властивості, інфрачервона спектроскопія, дисперсійний аналіз коефіцієнта відбивання.

1. Вступ

УДК 539

У зв'язку з інтенсивним розвитком нано- та оптоелектроніки в останні десятиліття одним із актуальних напрямків сучасної фізики напівпровідників та діелектриків залишається визначення оптичних та електрофізичних властивостей оптичноізотропних та оптично-анізотропних матеріалів і структур за допомогою неруйнівних методів, до яких відносяться методи спектроскопії інфрачервоного (ІЧ) відбивання та порушеного повного внутрішнього відбивання (ППВВ). В останньому випадку можуть збуджуватися поверхневі хвилі, в яких енергія розповсюджується вздовж поверхні [1, 2]. При цьому ширина діапазону, в якому розповсюджуються ці хвилі, залежить від кута падіння ІЧ-випромінювання.

У попередніх роботах авторів [3, 4] було показано, що дослідження умов збудження поверхневих хвиль дозволяє одержати інформацію про елементарні збудження різного типу (зокрема, фонони та плазмони) та їх взаємодію (фонон-фононну, електрон-фононну і електрон-електронну) та визначити оптичні і електрофізичні параметри зразка. Крім того, досліджуючи залежність цих параметрів від кута падіння ІЧ-випромінювання, можна виявляти неоднорідність за товщиною приповерхневої області зразка, а також досліджувати тонкі багатошарові структури.

[©] О.В. МЕЛЬНИЧУК, Н.О. КОРСУНСЬКА, Л.Ю. МЕЛЬНИЧУК, Л.Ю. ХОМЕНКОВА, Є.Ф. ВЕНГЕР, 2022

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. 2022. Т. 67, № 8

Комплексний аналіз властивостей поверхневих поляритонів (ПП), а також зв'язки їх параметрів з характеристиками приповерхневих областей твердотільних середовищ розширюють можливості вивчення різних фізичних процесів поблизу поверхні, що може бути використано для створення пристроїв твердотільної електроніки. Наприклад, на основі поверхневих поляритонів можна розробляти модулятори та оптичні дефлектори ІЧвипромінювання [5].

Оксид цинку та тверді розчини на його основі демонструють низку унікальних властивостей, які зумовлюють високий потенціал їх застосування в електроніці, медицині, фотоніці, детекторах випромінювання тощо. Матеріали на основі ZnO можуть бути використані як прозорі електроди, детектори ультрафіолетового, рентгенівського та гамма-випромінювання, газові датчики, п'єзоелектричні перетворювачі, варистори, світлодіоди, каталізатори [6]. Додавання магнію призводить до збільшення забороненої зони, що дозволяє зсунути робочий діапазон лазерів, світлодіодів та фотодетекторів у бік глибшого ультрафіолету. Можливість зміни оптичних та електрофізичних властивостей за рахунок вмісту магнію у потрійних сполуках $Mg_x Zn_{1-x} O$ розширює межі їх застосування [7-9].

Залежно від співвідношення концентрацій Mg і Zn потрійні сполуки $Mg_x Zn_{1-x}O$ можуть бути як із гексагональною кристалічною структурою (вюрцит), так і з кубічною. Привабливістю дослідження потрійних сполук $Mg_x Zn_{1-x}O$ з діапазоном Mg^{2+} від x = 0 до x = 0,2 є збереження гексагональної ґратки та прояв оптично-анізотропних властивостей в IЧ-діапазоні спектра.

Однак, незважаючи на широкі перспективи використання сполук $Mg_x Zn_{1-x}O$ дослідження їх властивостей методами поляритонної спектроскопії відсутні.

Метою досліджень було отримання оптичних параметрів кераміки $Mg_x Zn_{1-x}O$ з умістом магнію x = 0,2 методом зовнішнього IЧ-відбивання у широкому спектральному діапазоні та з'ясування умов збудження поверхневих поляритонів.

2. Аналіз спектрів зовнішнього ІЧ-відбивання Mg_xZn_{1-x}O

Для отримання оптичних параметрів $Mg_x Zn_{1-x}O$ неруйнівним методом IЧ-спектроскопії у широко-

му спектральному діапазоні та з'ясування можливості збудження поверхневих фононних поляритонів у кераміці методом ППВВ використовувалися зразки кераміки з вмістом магнію 20%, одержані спіканням порошків ZnO і MgO. Цей склад був вибраний у відповідності до граничної розчинності MgO в ZnO (коли за термодинамічних умов формується переважно гексагональна фаза твердого розчину [10]).

Керамічні зразки $Mg_{0,2}Zn_{0,8}O$ одержувалися з суміші порошків ZnO і MgO, з яких формували таблетки при тиску 0,5 т/см². Після пресування таблетки відпалювалися на повітрі за температури $T_{\rm від} = 1100$ °C протягом 3-х годин і охолоджувалися разом із піччю. Для зменшення шорсткості поверхні кераміки використовувалося її механічне полірування.

Експериментальні спектри IЧ-відбивання для кераміки $Mg_{0,2}Zn_{0,8}O$ вимірювалися за кімнатної температури за допомогою спектрофотометра з високою роздільною здатністю IRTracer-100 (Shimadzu, Японія) з приставкою дзеркального відбивання SRM-8000A за кута падіння світла збудження 10° у спектральному діапазоні 350–1000 см⁻¹. Як еталон було використано золоте дзеркало. Спектри записано з роздільною здатністю 1 см⁻¹.

Залежність величини діелектричної проникності від частоти в діапазоні взаємодії фононної та плазмонної підсистем описувалася виразом для $\varepsilon(\nu)$, що враховує затухання поперечних та поздовжніх оптичних фононів [3, 11]:

$$\varepsilon(\nu) = \varepsilon_{1j}(\nu) + i\varepsilon_{2j}(\nu) = \varepsilon_{\infty} + \varepsilon_{fj}(\nu) + \varepsilon_{pj}(\nu) =$$
$$= \varepsilon_{\infty} \prod_{j} \frac{\nu_{\text{LO},j}^2 - \nu^2 + i\gamma_{\text{LO},j}\nu}{\nu_{\text{TO},j}^2 - \nu^2 + i\gamma_{\text{TO},j}\nu} - \frac{\nu_p^2\varepsilon_{\infty}}{\nu(\nu + i\gamma_p)}, \quad (1)$$

де $\nu_{\rm LO}$, $\nu_{\rm TO}$ – частоти поперечного і поздовжнього оптичних фононів; $\gamma_{\rm TO}$, $\gamma_{\rm LO}$ – коефіцієнти затухання поперечного і поздовжнього оптичного фонона відповідно; γ_p і ν_p – коефіцієнт затухання та частота плазмового резонансу.

Моделювання спектрів ІЧ-відбивання кераміки $Mg_x Zn_{1-x} O$ проведено за врахування внеску гексагональної і кубічної фаз. При розрахунку, як базові параметри фононної підсистеми $Mg_x Zn_{1-x} O$, використовувалися значення, отримані авторами [11–14], які потім варіювалися під час моделювання експериментальних спектрів. Зазначимо, що

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. 2022. Т. 67, № 8

Орієнтація оптичної осі	Параметри фононної підсистеми							
	$ \begin{array}{c} \nu_{T1} \left(\gamma_{T1} ight) \\ $	$ \begin{array}{c} $	$ \begin{array}{c} $	$ \begin{array}{c} $	$ \begin{array}{c} $	$ u_{L3} \left(\gamma_{L3} ight) $ $ _{\mathrm{CM}}^{-1} $		
$E \bot C$ $E \parallel C$	404,1 (13,8) 379,8 (12)	509 (20,4) 504,7 (46,5)	515,8 (17,7) 510,3 (26,6)	588 (85,5) 563,2 (13,3)	605,6(70,7) 579,2(7,1)	620,7 (15,4) 591,6 (12)		

Таблиця 1. Параметри фононної підсистеми кераміки Mg_{0,2}Zn_{0,8}O

плазмон-фононна взаємодія найчіткіше проявляється у спектрах IЧ-відбивання твердих розчинів за концентрації вільних носіїв заряду, що задовольняє умову $\nu_{\rm LO} \leq \nu_p$ [15, 16].

Діелектричну проникність вважали складною, коли ангармонійну взаємодію фононної та плазмонної підсистем враховано в уявній формі. Врахування ангармонійності призводить до появи у виразі для $\varepsilon(\nu)$ комплексного коефіцієнта затухання, дійсна частина якого відповідає ангармонійному затуханню фононів $\gamma_{\rm TO}(\nu)$, а уявна частина визначає ангармонійний зсув частоти $\Delta(\nu)$ [1]. Для отримання інформації про електричні та оптичні характеристики кераміки з ІЧ-спектрів відбивання використано метод дисперсійного аналізу [3, 17].

На рис. 1 наведено експериментальний (точки 1) та розрахункові (лінії 2 і 3) спектри ІЧ-відбивання $R(\nu)$ для зразка $Mg_{0,2}Zn_{0,8}O$. Крива 3 відповідає розрахунковому спектру зовнішнього ІЧвідбивання у діапазоні від 0 до 1000 см⁻¹ за відсутності затухання у фононній підсистемі. Розрахункові параметри фононної підсистеми представлені у табл. 1. Як випливає з рисунка, для кераміки $Mg_{0,2}Zn_{0,8}O$ характерні три ділянки (402–508, 515–588 і 607–620 см⁻¹) з максимальним коефіцієнтом відбивання $R(\nu) = 1,0$ і відповідно частоти 509, 599 і 686, де $R(\nu) = 0$. Спектр відбивання $Mg_{0,2}Zn_{0,8}O$ кераміки демонструє мінімум в інтервалі 507–511 см⁻¹, що відповідає LO-фонону гексагональної фази твердого розчину.

Як випливає з рисунка, для кераміки $Mg_{0,2}Zn_{0,8}O$ характерні три ділянки 402–508, 515–588 і 607–620 см⁻¹ з максимальним коефіцієнтом відбивання $R(\nu) = 1,0$ і відповідно частоти 509, 599 і 686 см⁻¹, для яких $R(\nu) = 0$. Спектр відбивання кераміки $Mg_{0,2}Zn_{0,8}O$ демонструє мінімум в інтервалі 507–511 см⁻¹, що відповідає LO-фонону гексагональної фази твердого розчину.





Рис. 1. Експериментальні дані ІЧ-відбивання (1) та відповідні теоретичні спектри (2, 3) для зразка $Mg_{0,2}Zn_{0,8}O$, відпаленого за температури 1100 °C

Як показано в роботах [3, 14–17], зміна концентрації вільних носіїв заряду суттєво впливає на коефіцієнт відбивання у високочастотній смузі "залишкових променів" оксиду цинку та оксиду магнію $600-1500 \text{ см}^{-1}$, тоді як шорсткість поверхні впливає на коефіцієнт відбивання в проміжку частот $400-600 \text{ см}^{-1}$. Це дозволяє безпосередньо за спектрами ІЧ-відбивання відрізнити вплив шорсткості поверхні від впливу концентрації носіїв заряду на коефіцієнт відбивання.

Порівняння експериментальних спектрів ІЧвідбивання від поверхні кераміки $Mg_{0,2}Zn_{0,8}O$ (точки 1, рис. 1) і розрахункових (лінія 2, рис. 1) показує, що вони дуже близькі між собою. Отже, параметри, подані в табл. 1 [11], та вказані математичні вирази для багатоосциляторної моделі [3] з високою точністю моделюють $Mg_{0,2}Zn_{0,8}O$.

Параметри плазмонної підсистеми Mg_{0,2}Zn_{0,8}O, отримані методом дисперсійного аналізу, становлять $\nu_p = 320 \text{ см}^{-1}$ та $\gamma_p = 610 \text{ см}^{-1}$, що відповідає концентрації $n_0 = 1,50 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, ру-



Рис. 2. Залежність дійсної $\varepsilon'_1(\nu)$ (*a*) та уявної $\varepsilon'_2(\nu)$ (*б*) частин діелектричної проникності від частоти для $Mg_{0,2}Zn_{0,8}O$ за орієнтації $E \perp C$. Жирною лінією вздовж осі абсцис на рис. (*a*) показано частотне "вікно", в якому можливе існування поверхневих фононних поляритонів на межі повітря–кераміка

хливості $\mu = 23.8 \text{ см}^2/(\text{B}\cdot\text{c})$ та провідності $\sigma = 57.5 \text{ Om}^{-1} \cdot \text{сm}^{-1}$.

Залежність діелектричної проникності від частоти $\varepsilon(\nu)$ в діапазоні взаємодії фононної та плазмонної підсистем визначено за допомогою виразу (1), який враховує коефіцієнти затухання поперечних та поздовжніх оптичних фононів [3].

3. З'ясування можливості збудження поверхневих фононних поляритонів у кераміці Mg_{0,2}Zn_{0,8}O методом ППВВ

У даній частині роботи теоретичні дослідження поверхневих поляритонів проводилися з урахуванням коефіцієнта поглинання кераміки Mg_{0,2}Zn_{0,8}O в IЧ-діапазоні спектра. На рис. 2 показано розраховані дійсну та уявну частини діелектричної проникності $\varepsilon(\nu)$ згідно з параметрами, отриманими методом дисперсійного аналізу спектра зовнішнього ІЧ-відбивання зразка $Mg_{0,2}Zn_{0,8}O$, наведеного на рис. 1.

Розрахунок для кераміки $Mg_{0,2}Zn_{0,8}O$ проведено в актуальному діапазоні частот. Жирними лініями вздовж осі абсцис показано частотне "вікно", в якому можливе існування поверхневих фононних поляритонів відповідно на межі повітря–кераміка $Mg_{0,2}Zn_{0,8}O$ [1, 3]. Під час моделювання враховано взаємодію ІЧ-випромінювання з фононною і плазмовою підсистемами цієї кераміки.

Як видно з рис. 2, у разі кераміки $Mg_{0,2}Zn_{0,8}O$ діапазони аномальної дисперсії містяться в частотних проміжках, де твердий розчин є поверхневоактивним: 402–582 та 607–620 см⁻¹.

Використовуючи метод ППВВ, з'ясуємо особливості розповсюдження ПП у гексагональній структурі $Mg_{0,2}Zn_{0,8}O$ за орієнтації $E\perp C$ відносно поверхні та хвильового вектора ПП. Будемо вважати, що твердий розчин $Mg_{0,2}Zn_{0,8}O$ з діелектричною проникністю $\varepsilon(\nu)$ знаходиться за умови z < 0і межує з середовищем, що займає простір z > 0(ізотропний) з діелектричною проникністю $\varepsilon_2 = 1$ (повітря). Електричний вектор E поверхневої хвилі розповсюджується у площині xy і експоненціально затухає вздовж осі z при віддаленні від межі поділу вказаних середовищах.

Розрахунок спектрів ППВВ проведено згідно з формулами, що враховують взаємодію ІЧвипромінювання з фононною та плазмовою підсистемами кераміки для випадку $E \perp C$ [1], за допомогою математичного редактора MathCad:

$$\frac{I(\nu,\varphi)}{I_0(\nu,\varphi)} := 1 - \frac{4p''(\nu,\varphi)}{(1+p''(\nu,\varphi))^2(p')^2};$$
(2)
$$p'(\nu,\varphi) := \frac{\beta_2(\nu,\varphi)}{\beta_1(\nu,\varphi)} (1 - A(\nu,\varphi) B(\nu,\varphi));$$

$$A(\nu,\varphi) = 1 - \tanh(k_2(\nu,\varphi) d_3);$$

$$B(\nu,\varphi) = \left[\beta_2(\nu,\varphi) + \beta'(\nu,\varphi) \tanh(k_2(\nu,\varphi) d_3)/\right]$$

$$/(\beta_2(\nu,\varphi) + \beta'(\nu,\varphi) \tanh(k_2(\nu,\varphi)))^2 + \left(\beta''(\nu,\varphi) \tanh(k_2(\nu,\varphi) d_3)/\right];$$

$$p''(\nu,\varphi) := \frac{\beta_2^2(\nu,\varphi)}{\beta_3(\nu,\varphi)};$$

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. 2022. Т. 67, № 8

614

$$\begin{split} \beta_1(\nu,\varphi) &:= \frac{\varepsilon_1}{k_1(\nu,\varphi)} = \beta' + i\beta'';\\ \beta_2(\nu,\varphi) &:= \frac{\varepsilon_2}{k_2(\nu,\varphi)};\\ \beta_3(\nu,\varphi) &:= \frac{\varepsilon_3(\nu,\varphi)}{i\,k_3(\nu,\varphi)};\\ k_i(\nu,\varphi) &:= \sqrt{(k_x^2(\nu,\varphi))^2 - q^2\varepsilon_i};\\ k_x(\nu,\varphi) &:= q\sqrt{\varepsilon_3}\sin(\varphi);\\ q &:= \frac{\omega}{c}. \end{split}$$

E1

Знаки i = 1, 2, 3 належать відповідно призмі ППВВ, вакуумному зазору товщиною d_3 , зразку $Mg_xZn_{1-x}O$; $\varepsilon_3(\nu)$ – діелектрична проникність кераміки, яка адитивно враховує внесок активних оптичних фононів ν_{TO} і плазмонів ν_p .

На рис. 3 наведено спектри порушеного повного внутрішнього відбивання для кераміки $Mg_{0,2}Zn_{0,8}O$ за орієнтації $E\perp C$. Спектри ППВВ на рис. 3, *а* розраховано відповідно при кутах падіння ІЧ-випромінювання у призмі ППВВ $\phi = 30-32^{\circ}$ (криві 1–3) за незмінної товщини зазору між зразком і призмою ППВВ для всіх спектрів $d_3 = 10,5$ мкм, а на рис. 3, δ (криві 1–3) – при кутах падіння ІЧ-випромінювання у призмі ППВВ $\phi = 44-46^{\circ}$ за незмінної товщини зазору між зразком і призмою ППВВ для всіх спектрів $d_3 = 44-46^{\circ}$ за незмінної товщини зазору між зразком і призмою ППВВ для всіх спектрів $d_3 = 44-46^{\circ}$ за незмінної товщини зазору між зразком і призмою ППВВ для всіх спектрів $d_3 = 4,0$ мкм.

Подані на рис. З спектри ППВВ розраховано в діапазоні 200–1500 см⁻¹ при скануванні за частотою та фіксованому куті падіння ІЧвипромінювання в призмі ППВВ. При розрахунках спектрів ППВВ використано методику, наведену в роботах [1, 3]. Розрахункові параметри фононної підсистеми $Mg_{0,2}Zn_{0,8}O$ подано у табл. 1.

У вказаних спектрах кераміки $Mg_{0,2}Zn_{0,8}O$ спостерігається смуга поглинання в проміжку 400– 650 см⁻¹ за *p*-поляризації, коли електричний вектор *E* знаходиться в площині падіння випромінювання *xy*. У спектрі звичайного поглинання така смуга відсутня [1, 3]. Смуга розміщена між частотами поперечного і поздовжнього оптичного фонона у кераміці $Mg_{0,2}Zn_{0,8}O$, де $\varepsilon'_1(\nu) < 0$, що є необхідною умовою існування ПП. Як підтвердження поверхневої природи смуги, свідчить залежність положення і напівширини спектра від величини зазору між зразком і призмою ППВВ. У монографіях [1, 3] встановлено, що досить малий зазор між

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. 2022. Т. 67, № 8



Рис. 3. Спектри ППВВ кераміки Mg_{0,2}Zn_{0,8}O: криві 1–3 за кутів 30, 31, 32° (*a*); 1–3 – за кутів 44, 45, 46° (*б*)

зразком і елементом ППВВ призводить до радіаційного розширення смуг поглинання. Тому оптимальна ширина зазору вибирається такою, щоб наявність призми ППВВ не впливала на спектр ПП, але зменшення коефіцієнта відбивання усе ще можна було б зареєструвати експериментально.

З рис. З видно, що в ІЧ-діапазоні спектра присутні два мінімуми, які за термінологією [1, 3] відповідають ПП "напівнескінченної" кераміки $Mg_{0,2}Zn_{0,8}O$. Поряд із вказаними чинниками у цих роботах було показано, що збільшення концентрації вільних носіїв зарядів проявляється у зміщенні мінімуму спектра ППВВ і його розпиренні. Мінімуми спектрів досліджуваних зразків кераміки $Mg_{0,2}Zn_{0,8}O$ на вказаних рисунках відповідають частотам ПП фононного типу, характерного для слабо легованої кераміки, тобто у спектрах ІЧ-відбивання та ППВВ не проявляється



Рис. 4. Поверхня модифікованого ППВВ кераміки $Mg_{0,2}Zn_{0,8}O: \phi = 25-34^{\circ}$ (*a*), $\phi = 35-50^{\circ}$ (*b*)

Таблиця 2. Частоти мінімумів у спектрах ППВВ для кераміки Mg_{0,2}Zn_{0,8}O

$\phi,^{\circ}$	<i>d</i> з, мкм	$ u_{\min 1}, $ $ cm^{-1} $	$rac{I(u)}{I_0(u)}$	$ u_{\min 2}, $ $ cm^{-1} $	$\frac{I(\nu)}{I_0(\nu)}$
$30 \\ 31 \\ 32 \\ 44 \\ 45 \\ 46$	10,5 10,5 10,5 4 4 4 4	$497,3 \\ 499,4 \\ 501,3 \\ 505,0 \\ 505,5 \\ 505,6 \\ 505,6 \\ $	77,4 88,3 93,7 91,6 93,0 94 1	535,8 540,7 545,5 565,7 566,6 567,4	$75,3 \\ 85,4 \\ 91,5 \\ 81,8 \\ 84,5 \\ 86,8 \\$

плазмон-фононна взаємодія для керамічних зразків Mg_{0,2}Zn_{0,8}O, оскільки концентрації вільних носіїв заряду не задовольняють умову $\nu_{\rm LO} \leq \nu_p$ [3, 10]. Варто зазначити, що для напівнескінченної кераміки характерна одна межа поділу повітрякераміка.

Згідно з рис. З у спектрах ППВВ кераміки Mg_{0,2}Zn_{0,8}O проявляються всі ті особливості, які експериментально спостерігалися нами для монокристалів ZnO, MgO і 6H–SiC [3, 15], а саме: зменшення інтенсивності смуги у разі збільшення кута падіння ІЧ-випромінювання, значне розширення спектра ПП в області "залишкових променів" у разі збільшення кута падіння ІЧ-випромінювання в призмі ППВВ, асиметрична форма і зсув мінімуму в спектрах у низькочастотний бік тощо. Підтвердженням того, що у кераміці $Mg_{x}Zn_{1-x}O$ можуть збуджуватися поверхневі поляритони, є прояв мінімумів у спектрах ППВВ лише в рполяризованому ІЧ-випромінюванні та належність діелектричної проникності до діапазону від'ємних значень (ділянка між частотами поперечного і поздовжнього оптичного фонона) (табл. 2).

Крім того, мінімум спектра ППВВ зсувається у високочастотну ділянку у разі збільшення кута падіння світла в призмі ППВВ і при зменшенні інтенсивності поглинання за незмінної величини зазору між призмою ППВВ та керамікою Mg_{0.2}Zn_{0.8}O [1, 3]. Під час розрахунку спектрів ППВВ величина зазору вибиралася такою, щоб значення коефіцієнта відбивання в області мінімуму було більше 0,7–0,8. У попередніх роботах [3] експериментально було показано, що у такому випадку радіаційне розширення зведено до мінімуму. Поглинання, що спостерігається у спектрах ППВВ на поверхні кераміки Mg_{0.2}Zn_{0.8}O, ми пов'язуємо з існуванням взаємодії світла з поверхневими оптичними коливаннями. Дійсно, отримані нами смуги поглинання на рис. 4 мають властивості, характерні для ПП у кераміці Mg_{0,2}Zn_{0,8}O. Смуги поглинання не можуть бути обґрунтовані поглинанням випромінювання домішками або дефектами у кераміці $Mg_{0,2}Zn_{0,8}O$, оскільки в цьому випадку не спостерігається значної дисперсійної залежності [1, 3].

Аналіз спектрів ПП для кераміки $Mg_{0,2}Zn_{0,8}O$, яка складається з трьох поверхнево-активних ділянок, показав, що на межі повітря–кераміка може існувати два типи ПП, які проявляються в діапазоні 402–588 см⁻¹. Як випливає з рис. 3, для діапазону 607–620 см⁻¹, який також є поверхневоактивним, не виконується одна з умов існування ПП, а саме значення $\varepsilon_1(\nu) < -1$. Подані на рис. 4 спектри ППВВ отримано при скануванні за часто-

ISSN 2071-0194. Укр. фіз. журн. 2022. Т. 67, № 8

тою ІЧ-випромінювання та фіксованому куті падіння у призмі ППВВ.

Однак, у роботах [1, 3] продемонстровано можливість розрахунку спектра ППВВ при скануванні за кутом падіння φ і фіксованому значенні частоти ν ІЧ-випромінювання. Кожен із перерахованих підходів має свої переваги і недоліки. Повніпа інформація можлива для випадку розрахунку сімейства спектрів (поверхні порушеного повного внутрішнього відбивання), де охоплено усі можливі значення кутів 25–60° (призма ППВВ виготовлена з KRS-5, показник заломлення $n_{\rm np} = 2,38$) і частоти ІЧ-випромінювання 200–1500 см⁻¹.

Отже, слід зазначити, що проведені дослідження спектрів ППВВ на рис. 4 вказують на існування поверхневих поляритонів нерадіаційного типу в системі вакуум–кераміка $Mg_x Zn_{1-x}O$, які розповсюджуються вздовж осі x і затухають у напрямку осі z з обох боків від межі поділу відповідно середовищ вакуум– $Mg_x Zn_{1-x}O$. Указані електромагнітно-механічні коливання поляризовані в площині xz.

4. Поверхня ППВВ кераміки Мg_{0,2}Zn_{0,8}О в ІЧ-діапазоні спектра

Поверхня ППВВ являє собою тривимірне подання коефіцієнта пропускання зазначеної вище системи при скануванні за частотою і кутом падіння. За відсутності взаємодії випромінювання з поверхнею структури значення $I(\nu)/I_0(\nu) = 1$ у вказаній ділянці поверхня плоска, але за наявності збудження ПП в плівці або підкладці на поверхні $I(\nu)/I_0(\nu)$ проявляється ряд "ущелин" (рис. 4). Глибина "ущелин" залежить від параметрів системи, зокрема, величини зазору між напівциліндром ППВВ і зразком, частоти випромінювання, кута падіння. Частота мінімуму на поверхні відбивання відповідає частоті ПП. Підтвердженням існування ПП в MgZnO є і той факт, що у разі збільшення кута падіння спостерігається зміщення частоти мінімуму в спектрах ППВВ у високочастотний бік та зменшення "напівширини" спектра.

На рис. 4 показано поверхню ППВВ для керамічної структури $Mg_{0,2}Zn_{0,8}O$ при скануванні відповідно за частотою в діапазоні 350–650 см⁻¹ (рис. 4, *a*, *б*) і кутами падіння ІЧ-випромінювання в призмі ППВВ у межах 25–34° (*a*) та 35–50° (*б*). Величина зазору для спектрів ППВВ на рис. 4, *a* становила $d_3 = 10,0$ мкм, а для спектрів ППВВ на рис. 4, $\delta - d_3 = 4,0$ мкм.

На рис. 4 чітко видно, що частоти мінімумів спектрів ППВВ для поверхневих поляритонів кераміки $Mg_x Zn_{1-x}O$ у разі збільшення кута від 25 до 50° відповідно збільшуються від 497,3 см⁻¹ (30°) до 570,1 см⁻¹ (50°).

Урахування затухання оптичного фонона призводить до утворення на поверхні ППВВ $I(\nu)/I_0(\nu)$ двох "ущелин" у діапазоні частот, що можуть бути зареєстровані експериментально під час запису спектрів ППВВ ПП при скануванні за кутами.

5. Висновки

Виміряно і змодельовано спектри ІЧ-відбивання кераміки $Mg_{0,2}Zn_{0,8}O$ і визначено її оптичні та електричні характеристики. Встановлено умови збудження поверхневих поляритонів методом ППВВ у кераміці $Mg_{0,2}Zn_{0,8}O$ та показано, що в області "залишкових променів" ZnO та MgO існують частотні "вікна", в яких можливе збудження та розповсюдження поверхневих поляритонів фононного типу у кераміці $Mg_{0,2}Zn_{0,8}O$.

За допомогою математичного експерименту вказано частотні проміжки експериментального дослідження поверхневих поляритонів у кераміці $Mg_{0,2}Zn_{0,8}O$ методом ППВВ: *a*) при скануванні за частотою при фіксованих кутах падіння ІЧвипромінювання; *б*) при скануванні за кутом при фіксованих значеннях частоти. При цьому для кераміки $Mg_{0,2}Zn_{0,8}O$ використовувалися реальні дані параметрів осциляторів, отримані неруйнівним методом ІЧ-спектроскопії зовнішнього відбивання. Уперше отримано тривимірні поверхні відбивання для керамічних зразків $Mg_xZn_{1-x}O$, які можуть бути використані для аналізу експериментальних даних.

Оскільки характеристики ПП висвітлюють властивості приповерхневої області кристала, то дослідження ПП і, насамперед, їх дисперсійних залежностей може бути використано для безконтактного контролю стану поверхні кераміки, що актуально при створенні пристроїв твердотільної оптоелектроніки та інтегральної оптики.

Автори роботи вважають за приємний обов'язок подякувати Національному фонду досліджень України (грант № 2020.02/0380) за підтримку у проведенні досліджень, а також усім захисникам України, завдяки яким стало можливим опублікування результатів досліджень.

- Н.Л. Дмитрук, В.Г. Литовченко, В.Л. Стрижевский. Поверхностные поляритоны в полупроводниках и диэлектриках. Монография (Наукова думка, 1989).
- Е.А. Виноградов, Н.Н. Новикова, В.А. Яковлев. Фононполяритонная спектроскопия ближнего поля как метод исследования оптических свойств наноплёнок. *Успехи* физ. наук 184, 653 (2014).
- І.В. Венгер, Є.Ф. Венгер, Л.Ю. Мельничук, О.В. Мельничук. Анізотропія поверхневих плазмон-фононних поляритонів у монокристалах ZnO і 6H–SiC. Монографія (Наукова думка, 2020).
- A.V. Melnichuk. Investigation of surface polaritons in zinc oxide single crystals. *Functional Mater.* 5, 25 (1998).
- И.И. Буршта, Е.Ф. Венгер, А.В. Мельничук, Ю.А. Пасечник, А.П. Липтуга. Способ модуляции электромагнитного излучения и устройство для его осуществления. Заявка на изобретение № 5000 180/25 от 13 августа 1991.
- Ü. Özgür, D. Hofstetter, H. Morkoç. ZnO devices and applications: A review of current status and future prospects. *Proc. IEEE* 98, 1255 (2010).
- M. Suja, S.B. Bashar, B. Debnath, L. Su, W. Shi, R. Lake, J. Liu. Electrically driven deep ultraviolet MgZnO lasers at room temperature. *Sci Rep.* 7, 2677 (2017).
- A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma, Y. Sakurai, Y. Yoshida, T. Yasuda, Y. Segawa. Mg_xZn_{1-x}O as a II–VI widegap semiconductor alloy. *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2466 (1998).
- T. Makino, Y. Segawa, A. Ohtomo, K. Tamura, H. Koinuma. Band gap engineering based on Mg_xZn_{1-x}O and Cd_yZn_{1-y}O films ternary alloy films. *Appl. Phys. Lett.* 78, 1237 (2001).
- O. Melnichuk, N. Korsunska, I. Markevich, V. Boyko, Yu. Polishchuk, Z. Tsybrii, L. Melnichuk, E. Venger, V. Kladko, L. Khomenkova. Peculiarities of specular infrared reflection spectra of ZnO-based ceramics. *Semicond. Phys. Quantum electron. Optoelectron.* 24, 390 (2021).
- 11. C. Bundesmann, A. Rahm, M. Lorenz, M. Grundmann, M. Schubert. Infrared optical properties of $Mg_x Zn_{1-x}O$ thin films ($0 \le x \le 1$): Long-wavelength optical phonons and dielectric constants. J. Appl. Phys. **99**, 113504 (2006).
- Y. Jin, B. Zhang, Y. Shuming, Y. Wang, J. Chen, H. Zhang, C. Huang, C. Cao, H. Cao, R.P.H. Chang. Room

temperature UV emission of $Mg_xZn_{1-x}O$ films. Solid State Commun. **119**, 409 (2001).

- A. Kaushal, D. Kaur. Effect of Mg content on structural, electrical and optical properties of Zn_{1-x}Mg_xO nanocomposite thin films. *Solar Energy Mater. Solar Cells.* **93**, 193 (2009).
- J. Chen, W.Z. Shen. Long-wavelength optical phonon properties of ternary MgZnO thin films. *Appl. Phys. Lett.* 83, 2154 (2003).
- O.V. Melnichuk, L.Yu. Melnichuk, N.O. Korsunska, L.Yu. Khomenkova, Ye.F. Venger, I.V. Venger. Phononpolariton excitations in MgZnO/6H–SiC structures. *Ukr. J. Phys.* 65, 162 (2020).
- O. Melnichuk, L. Melnichuk, N. Korsunska, L. Khomenkova, Ye. Venger. Surface polariton in optical-anisotropic Mg_xZnO_{1-x}/6H–SiC structures. Functional Mater. 27, 559 (2020).
- O. Melnichuk, L. Melnichuk, T. Torchynska, Ye. Venger, N. Korsunska, L. Khomenkova. Effect of plasmon-phonon interaction on the infrared reflection spectra of Mg_xZn_{1-x}O/Al₂O₃ structures. J. Mater. Sci.: Mater. Electronics **31**, 7559 (2020).

Одержано 16.04.22

O. Melnichuk, N. Korsunska,

L. Melnichuk, L. Khomenkova, Ye. Venger

ELUCIDATION OF CONDITIONS FOR EXCITATION OF SURFACE POLARITONS IN $Mg_{0.2}Zn_{0.8}O$ CERAMICS USING THE DISTURBED TOTAL INTERNAL REFLECTION METHOD

Conditions for the excitation of surface polaritons in $Mg_{0.2}Zn_{0.8}O$ ceramics have been theoretically analyzed for the first time, and the surface of the disturbed total internal reflection $I(\nu)/I_0(\nu)$ has been plotted, which is a three-dimensional representation of the transmission coefficient in the IR spectral interval. Its dependence on the frequency and incidence angle of radiation is determined. The external reflection IR spectra are measured to calculate the required optical and electrophysical parameters of ceramics using the method of dispersion analysis. The possibility of researching the resonant interaction between optical phonons and plasmons has been demonstrated. The obtained results are in good agreement with the literature data.

Keywords: (Mg,Zn)O, solid solution, optical properties, infrared spectroscopy, dispersion analysis, reflection coefficient.