

Б.К. Остафійчук<sup>1</sup>, Д.І. Попович<sup>2</sup>

## ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НИЗЬКОРОЗМІРНИХ ЛАЗЕРНОСФОРМОВАНИХ ОКСИДНИХ ТА НІТРИДНИХ СТРУКТУР

<sup>1</sup>Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76025, Україна

<sup>2</sup>Інститут прикладних проблем механіки і математики імені Я.С. Підстригача НАН України,  
Вул. Наукова, 3б, м. Львів, 79060, Україна

Проведено математичне моделювання процесів конденсації і росту тонких шарів  $GaN$  та встановлені залежності швидкості росту шару зі зміною температури конденсації та густин потоків конденсованих атомів. У межах теорії функціонала густини проведено дослідження параметрів енергетичного спектра малих кластерів  $(ZnO)_n$  ( $n=2-12$ ) та встановлені умови їх енергетичної стабільності. Розроблені і реалізовані нові методи керування компонентним і енергетичним станами в лазерному факелі, що визначає контрольований ріст, високу чистоту, кристалічну досконалість і заданий хімічний склад матеріалу. Створені монокристалічні епітаксійні тонкі шари окисних  $ZnO$ ,  $ZnGa_2O_4$ ,  $K_2Ga_2O_4$ ,  $Zn_2SiO_4$ ,  $Zn_{0.4}Gd_{1.6}O_3$ ,  $Y_2O_3:Eu$ ,  $ZrO_2$  та нітридних  $GaN$ ,  $GaN:Zn$ ,  $GaN:Mn$ ,  $GaN:Cr$ ,  $AlN$ ,  $AlN:Mn$ ,  $MgSiN_2$  матеріалів, що володіють яскравою люмінесценцією в голубій, зеленій та червоній областях спектра. Одержані якісні і кількісні характеристики дисперсного і хімічного складів та структурні параметри сформованих нанопорошкових  $ZnO$  і  $TiO_2$  в залежності від технологічних режимів та геометрії лазерної абляції. Запропоновано люмінесцентний спосіб детектування та розпізнавання газу в аналізованому середовищі. Вивчено вплив адсорбції молекулярних газів  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$  і  $CO_2$  на зміну фотолюмінесценції нанопорошкового  $ZnO$  і  $TiO_2$ . Одержано наномасштабовані леговані шаруваті монокристали  $GaSe$ ,  $InSe$  з втіленими  $Mn$ ,  $Ni$  та  $Cr$  та встановлено реалізацію в них гігантського магнеторезистивного ефекту.

**Ключові слова:** імпульсна лазерна абляція, тонкі шари, нанопорошки, нітриди, металооксиди, люмінесценція.

В.К. Ostafiyuk<sup>1</sup>, D.I. Popovych<sup>2</sup>

## PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OXIDE AND NITRIDE LOW- DIMENSIONAL STRUCTURES FORMED USING A LASER

<sup>1</sup>Vasyl Stefanyk' Precarpathion National University,  
57, Shevchenko St., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine

<sup>2</sup>Pidstryhach Institute for Applied Problems of Mechanics and Mathematics NAS of Ukraine,  
3-b, Naukova Str., L'viv, 79060, Ukraine

Mathematical modeling of condensation processes and growth of  $GaN$  thin films was carried out, dependence of the speed of the growth of layers on the change of temperature of condensation and on flux densities of condensed atoms was established. Within the density functional theory research of energy spectrum of small clusters  $(ZnO)_n$  ( $n=2-12$ ) was performed and conditions of their energetic stability were determined. New methods to control component and energy states in the laser plume were developed and implemented, which determine controlled growth, high purity, crystal perfection and given chemical composition of the material. Monocrystalline epitaxial thin films of oxide  $ZnO$ ,  $ZnGa_2O_4$ ,  $K_2Ga_2O_4$ ,  $Zn_2SiO_4$ ,  $Zn_{0.4}Gd_{1.6}O_3$ ,  $Y_2O_3:Eu$ ,  $ZrO_2$  and nitride  $GaN$ ,  $GaN:Zn$ ,  $GaN:Mn$ ,  $GaN:Cr$ ,  $AlN$ ,  $AlN:Mn$ ,  $MgSiN_2$  materials with bright luminescence in the blue, green and red areas of the spectrum were created. Qualitative and quantitative characteristics of disperse and chemical compositions and structural parameters of the synthesized nanopowder  $ZnO$  and  $TiO_2$  materials in dependence on technological mode and geometry of laser ablation were obtained. Luminescent method of gas detection and identification in the analyzed environment was offered. Influence of molecular gases  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$  і  $CO_2$  adsorption on the change the photoluminescence of nanopowder  $ZnO$  і  $TiO_2$  was studied. Nanoscalable doped layered single crystals  $GaSe$ ,  $InSe$  with embedded  $Mn$ ,  $Ni$  and  $Cr$  were obtained and realization of giant magnetoresistive effect in them was proved.

**Keywords:** pulsed laser ablation, thin film, nanopowder, nitride, metal-oxide, luminescent.

## Вступ

Інтенсивний розвиток сучасної мікро- і оптоелектроніки та сенсорної техніки вимагають постійного прогресу в розвитку фізико-технологічних основ електронних пристроїв. Класична мікро- та оптоелектроніка вже не може в повній мірі забезпечити постійно зростаючої потреби сучасної техніки, що зумовлює необхідність пошуку нових оригінальних матеріалів та структур на їх основі. У зв'язку з цим, спостерігається особлива активність наукового співтовариства в галузі одержання, дослідження властивостей та прогнозування можливостей використання спостережуваних ефектів у низькорозмірних структурах для практичних цілей. Такі наноб'єкти матеріалів дають можливість не тільки вирішувати проблеми подальшої мініатюризації електронних пристроїв, але й спостерігати унікальні структурні та фізичні властивості, які помітно відрізняються від об'ємних матеріалів. А тому, наноматеріали та структури на їх основі виявляють величезну зацікавленість як для фундаментальних досліджень, так і для широкої сфери практичних застосувань. На даний час значна частина досліджень в галузі низькорозмірних матеріалів пов'язана з широкозонними напівпровідниковими металооксидами та АЗ-нітридами і структурами на їх основі із-за оригінальності сфер їх використання. Однак, в цілому одержання структурно досконалих матеріалів (в т.ч. низькорозмірних) із заданими властивостями зумовлює неабияку технологічну складність. А тому, розроблення нових прогресивних методів контрольованого росту високоякісних матеріалів та модифікація їх властивостей є актуальним завданням. На даний час в науковій літературі наявний великий об'єм інформації про різні методи і способи синтезу низькорозмірних структур. Однак, пошук надійних методів одержання структур з контрольованими і заданими характеристиками залишається актуальною проблемою. Особливу актуальність і інтенсивність розвитку набув метод імпульсного лазерного напилення і відпалу, що дає можливість керувати параметрами технологічного процесу з використанням простих технічних засобів. Однак, головною проблемою лазерного напилення є наявність в лазерному паро-плазмовому факелі атомів і іонів високих енергій та велика кількість крапель, що обмежує можливості використання методу. Необхідні розробки нових ефективних методів керування енергетичним спектром лазерного факелу, що призводять до зниження частки високоенергетичних іонів та контроль їх хімічного складу при регульованому формуванні крапель в процесі лазерного випаровування. Це дозволить розв'язати проблему, як одержання гомогенних структурно досконалих тонких шарів для плоско-панельних дисплейних систем, так і контрольоване формування крапель заданого хімічного складу для одержання нанопорошків, які можуть знайти застосування в оптоелектроніці та газовій сенсоріці, яка є однією з найбільш актуальних галузей використання напівпровідникових окислів  $ZnO$  і  $TiO_2$ , які характеризуються рекордною газовою чутливістю із-за змін електронних властивостей поверхні до складу оточуючого газового середовища. А тому, необхідний пошук нових класів, нанокристалічних матеріалів та структур на їх основі, що володіють високою специфічністю властивостей, та надійних методів їх одержання та модифікації, що і стало головною метою виконання даної роботи.

## 1. Об'єкти та методи дослідження

Процес імпульсного випаровування металічних мішеней ( $Zn$ ,  $Ga$ ,  $Al$  і т.д.) чи відпалу одержаних матеріалів здійснювався за допомогою лазера ЛТИ-205-1: YAG:Nd-лазера (довжина хвилі випромінювання  $\lambda=1,06$  мкм, тривалість імпульсу  $\tau=10-15$  або  $120$  нс, густина енергії  $q=10^6 \div 5 \cdot 10^8$  Вт/см<sup>2</sup>, частота слідування імпульсів  $n=14-56$  Гц, діаметр пучка  $d=5$  мм, енергія імпульса  $E_{i\max}=0,35$  Дж). Легування нанопорошкового окису цинку проводилось методом лазерного напилення тонкої плівки на зразок із подальшим активуванням лазерним відпалом у кюветі, яку розміщували на спеціальному вібраційному пристрої з частотою коливальності  $15-60$  Гц. Процеси лазерного синтезу та відпалу одержаних шарів і нанопорошків проводились в робочій камері вакуумної установки в динамічному вакуумі ( $\sim 10^{-4}$  Па) або в хімічно-активному середовищі з використанням КЗО ( $10-0,1$  Па).

Дослідження структури конденсованих тонких шарів і нанопорошків та їх хімічних складів здійснювалися методами електроннографії і електронної мікроскопії з використанням просвічувальних ПЕМ-125К, ЭММА-3 та скануючого електронного мікроскопа EVO-40XVP з використанням енергодисперсійного аналізу, лазерного мікροаналізатора LMA-2, Оже-аналізатора, а також X-променевого дифрактометра ДРОН-4. Побудова розподілу частинок за розмірами, обробка і аналіз зображень електронної мікроскопії проводилась за допомогою програмного пакету ImageJ з

відкритою архітектурою. Товщина сформованих плівок контролювалася з допомогою мікроскопа МІІ-4, а в процесі напilenня – інтерференційним методом.

Для збудження і реєстрації фотолюмінесценції нанопорошкових окисів в газових середовищах була змонтована комп'ютеризована установка з використанням подвійного монохроматора ДМР-4, а збудження люмінесценції проводилося з допомогою УФ-джерел світла (ламп ДРТ-240 чи ДКсЭл-1000) з набором світлофільтрів або УФ-світлодіодів ( $\lambda_{\text{max}}=355$  або  $375$  (нм)).

Вивчення спектрів дифузного відбивання (ДВ) виконувалося при кімнатній температурі на повітрі за двопроменевою методикою з використанням інтегрувальної сфери на базі спектрофотометра СФ-10 в діапазоні довжин хвиль  $\lambda=400-750$  (нм). Ширину забороненої зони  $E_g$  для досліджених зразків, визначали за спектрами ДВ та за спектральною залежністю функції Кубелки-Мунка ( $F(R)$ ).

Спектри електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) нанопорошків досліджувалися на радіоспектрометрах Radiopan та PE-1306 X-діапазону робочих довжин хвиль, а сигнал ЕПР реєструвався при температурі рідкого азоту з використанням спеціального кріостата.

Впровадження “гостьового” нікелю чи хрому в шаруваті монокристали селенідів галію і індію здійснювалося лазерним способом. Параметри ґраток і зміну міжшарової відстані визначали за допомогою екстраполяційної функції Нельсона-Райлі. Імпедансні вимірювання здійснювались у частотному діапазоні ( $10^{-3} \div 10^6$  Гц) за допомогою вимірювального комплексу “AUTOLAB” фірми “ЕСО СНЕМІЕ” (Голландія), укомплектованого комп'ютерними програмами FRA-2 та GPES. Вплив магнітного поля на електропровідність досліджувалася шляхом розміщення зразків між полюсами постійного магніту з індукцією 0,05 Тл при орієнтаціях С-осі паралельно чи перпендикулярно до вектора магнітної індукції.

Просторовий перерозподіл інжектованих лазером домішок в поруватому вуглеці аналізувався методом мас-спектроскопії вторинних іонів на мас-спектрометрі МС-7201, який дозволяв за допомогою іонного джерела типу Пеннінга забезпечити первинний іонний потік  $Ar^+$  з енергією 3-5 кеВ і густиною струму до  $\sim 5$  мкА/мм<sup>2</sup>.

## II. Результати дослідження та їх обговорення

Досліджено швидкості розльоту збуджених атомів та іонів і відповідних їх кінетичних енергій для окисних і нітридних фосфорних мішеней [1, 2] (рис.1). Як видно з рис., ріст тиску кисню (азоту) в об'ємі призводить до зменшення кінетичних енергій частинок із-за скорочення їхньої довжини вільного пробігу, а остання додатково зменшується при накладанні магнітного поля. Найбільш чітке гальмування спостерігається для іонів і атомів більш легких хімічних елементів мішені, а незначне зростання швидкості частинок на відстані  $d \sim 1$  см від поверхні мішені пов'язується з характером нерівноважного газодинамічного розльоту в умовах стрибка ущільнення плазми у цій зоні та інтенсивними зіткнювально-рекомбінаційними процесами частинок з перерозподілом їх енергій.

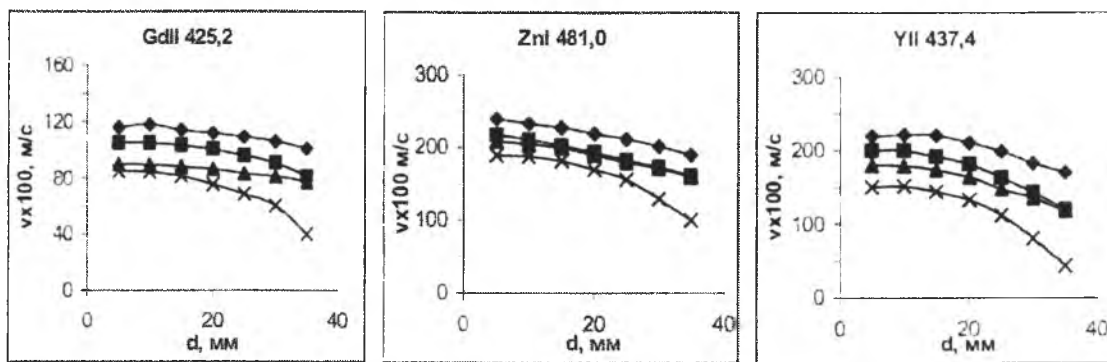


Рис. 1. Залежності швидкостей розльоту збуджених атомів та іонів (V) від відстані мішень-підкладка (d):  $\blacklozenge$  –  $P=10^{-4}$  Па;  $\blacksquare$  –  $P_{O_2}=5$  Па;  $\blacktriangle$  –  $P_{O_2}=5$  Па,  $B \approx 0,1$  Тл;  $\times$  –  $P_{O_2}=50$  Па

Лазерне випаровування і конденсація плівок в умовах динамічного вакууму при температурах епітаксального росту на підкладці призводить до ревіпаровування легколетучої компоненти конденсату і, відповідно до відхилення від стехіометрії, а конденсація шарів відбувається в

присутності йонів і атомів з енергіями, які можуть перевищувати 100 еВ, що призводить до ініціювання утворення точкових дефектів ґратки конденсату.

Вирішення вищезгаданих проблем викликало необхідність використання запропонованого нами хімічно-активного КЗО з електромагнітною системою. Конструктивно така автономна реакційна розпилювальна камера (1), що виготовлена з кварцу (рис.2), розміщена всередині основної вакуумної камери (2) установки ВУП-5 і обмежена ковпаком з оптичними вводами, системами напуску (3), випуску (4) та контролю тиску газів (5). Використання такого КЗО дає змогу формувати необхідний зарядово-компонентний склад газової фази в зоні конденсату і в умовах інтенсивної взаємодії паро-плазмового факелу і газової фази дозволяє максимально сформувати стехіометричний склад конденсованих плівок, а також створювати в середовищі різні зарядово-компонентні стани, і тим самим регулювати структурні параметри і властивості конденсованих плівок. З іншого боку, використання такого КЗО дає змогу значно знизити забруднення конденсованих плівок фоновими домішками залишкової атмосфери основної вакуумної камери, що проявляється в умовах відносно високих тисків всередині КЗО ( $P_{O_2} > 0,13$  Па) по відношенню до основної вакуумної камери ( $P < 10^{-4}$  Па) і перешкоджає проникненню газів залишкової атмосфери із вакуумної камери всередину КЗО. Накладання магнітного поля ( $B \approx 0,5-1$  Тл) (6) в процесі конденсації в зоні мішень-підкладка дає змогу, з одного боку, підтримувати і навіть збільшувати ступінь іонізації парів, що необхідне для високої хімічної активності процесу при випаровуванні, а з другого боку, значно зменшувати кінетичну енергію осаджуваних атомів на підкладці, що виключає ініціювання вторинних процесів з утворенням точкових дефектів ґратки конденсованого шару.

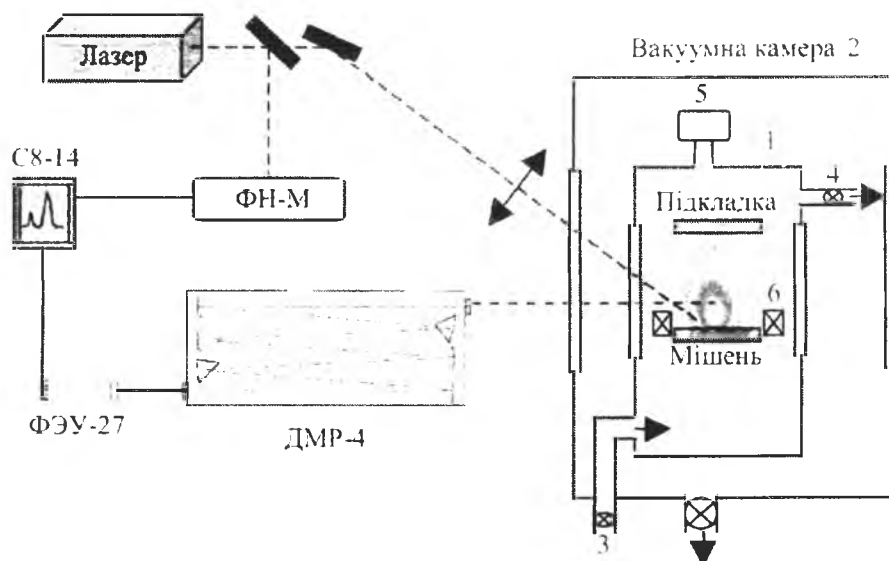


Рис. 2. Схема лазерного напилення тонких шарів

Експериментальні дослідження умов одержання тонких шарів окислів і нітридів в КЗО виявили підвищену реакційність лазерної плазми. Встановлено, що при випаровуванні металічних мішеней *Zn* (*Ga*) в атмосфері кисню (азоту) уже при  $P_{O_2(N_2)} \geq 1,3$  Па на підкладці завжди формуються плівки, відповідно, *ZnO*, *GaN*, про що свідчать електронографічні дослідження їх структури та оптичні параметри [3, 4].

Аналіз використовуваних режимів лазерного напилення тонких шарів і спектральних характеристик паро-плазмового факелу свідчать про складний взаємозв'язок між характером розльоту випарованого матеріалу і властивостями сформованих плівок. При низьких тисках кисню (азоту) ( $P \leq 10^{-2}$  Па) спостерігаються в основному збуджені та однократно заряджені йони. Збільшення тиску кисню (азоту) до  $P \geq 1,3$  Па веде до значних змін спектру емісії як для окремих атомів, так і молекулярних смуг, які спостерігаються на відносно значних відстанях від мішені ( $d = 2-3$  см) і, очевидно, свідчать про зниження температури плазми в процесі розльоту і створення, відповідно, умов для формування молекулярних окислів *ZnO*, *YO*, *GdO* та нітридів *GaN*, *AlN*. Зі збільшенням відстані від мішені ( $d$ ), а також зменшенням величини магнітного поля в зоні мішені відносна інтенсивність іонних спектрів емісії у порівнянні з атомними завжди падає. Швидкість зменшення інтенсивності йонної емісії пропорційна росту тиску кисню (азоту) в камері. Максимальна

інтенсивність свічення для більшості спектральних ліній для робочого тиску  $P_{O_2} \approx 6,5$  Па припадає на  $d \approx 2,5$  см і визначається зіткнувально-рекомбінаційними процесами у плазмі. Ріст тиску кисню в КЗО веде як до зменшення довжини вільного пробігу компонент плазми, так і до змін в кольорі і формі самого факелу. Зі зміною тиску кисню  $P_{O_2} = 0,1-10$  Па колір паро-плазмового факелу при випаровуванні мішені  $Zn$  змінюється від голубого ( $ZnI$  481;  $ZnI$  472) до рожево-голубого (ОП407,6; ОП672,1) з одночасною зміною яскравості і розмірів факелу та різкості його границь. Паро-плазмовий факел при  $P_{O_2} \leq 6,5 \cdot 10^{-2}$  Па не має чітких границь, які надійно з'являються при  $P_{O_2} \geq 6,5 \cdot 10^{-1}$  Па і сходяться до області випаровування матеріалу. При  $P_{O_2} \geq 13$  Па розміри факелу різко скорочуються і він не доходить до підкладки. У останньому випадку конденсовані плівки  $ZnO$ ,  $ZnGa_2O_4$  характеризуються більшою нестехіометричністю, що, пов'язується зі складністю формування окисів за межами паро-плазмового факелу. Аналогічно, зміна тиску азоту в камері ( $P_{N_2} = 5 \cdot 10^{-1}-80$  Па) при випаровуванні  $Al$  мішені веде до значних змін спектру емісії зі зміною як кольору, так і форми самого факелу. При  $P_{N_2} < 0,13$  Па паро-плазмовий факел не має різких границь і чітко висвічується тільки ядро факела в зоні дії лазера. Збільшення тиску азоту до ( $P_{N_2} \geq 0,9$  Па) призводить до помітних перерозподілів інтенсивностей окремих спектральних ліній (зокрема МІ399,5 і МІ444,7). Колір факелу для  $AlN$  змінюється від голубого ( $P_{N_2} < 0,13$  Па) до фіолетового ( $P_{N_2} \geq 1,3$  Па) з одночасною зміною яскравості і розмірів факелу та різкості його границь. При подальшому рості тиску азоту ( $P_{N_2} > 65$  Па) краї факелу стають більш різкі зі зменшенням розмірів самого факелу. В останньому випадку факел не доходить до підкладки, а конденсовані плівки характеризуються недостатчею азоту. Максимальна інтенсивність свічення для більшості спектральних ліній при тиску азоту ( $P_{N_2} \sim 1,3$  Па) припадає на  $d = 2$  см і визначається зіткнувально-рекомбінаційними процесами у плазмі.

Аналіз значень ефективних поперечних перерізів хімічних компонентів мішені дав змогу встановити, що стехіометрична область конденсації має місце при малих кутах падіння пучка на підкладку і збільшується при зменшенні тиску кисню в камері, збільшенні енергії лазерного імпульсу і зменшенні відстані мішень-підкладка. При цьому, в процесі розльоту речовини в газовий простір ефективно формуються також кластери  $Y_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $Ga_2O_3$ , що суттєво впливає на характер розсіювання компонент у кисневому середовищі. Як показали результати мікроаналізу елементного складу окисних плівок при тисках кисню в камері  $0,6 < P_{O_2} < 13$  Па і використанні центральної частини лазерного факелу в діапазоні не більше  $70^\circ$  стехіометричний склад мішені зберігається у конденсованій плівці.

З іншого боку, ріст тиску кисню (азоту) в камері ( $P_{O_2} \geq 6,5$  Па) призводить до помітного зменшення енергії атомів і іонів кисню (азоту) із-за зіткнувально-рекомбінаційних процесів, що призводить до зниження ефективності процесів окиснення (нітрування) в плівці. Встановлено, що для заданої температури підкладки існує певний тиск кисню (азоту) в камері, при якому має місце збереження стехіометричного складу плівок, а в міру зменшення температури підкладки максимум збереження стехіометричного складу від величини тиску кисню (азоту) в камері зміщується до початку координат.

Оптимальним для наплення тонких шарів в активній атмосфері є такий режим, коли підкладка знаходиться в межах лазерного паро-плазмового факелу (але за межами його високоенергетичної області), а тиск газу в камері і частота слідування лазерних імпульсів забезпечують суттєве перевищення числа провзаємодіяних з плівкою моношарів газових компонент, за час між двома імпульсами, над товщиною шару плівки, що напильється за один імпульс.

Аналіз процесів конденсації лазерної плазми на підкладці показав, що механізм формування окисних (нітридних), в тому числі складних плівок, в кисневому (азотному) середовищі носить комплексний характер, де визначальними факторами є іонізація і збудження осаджуваних атомів, а також не відновлювані процеси окислення (нітрування) мішеней стимульовані їх світловим опроміненням.

Основними факторами, які визначають ступінь кристалічності та рівень субструктурного упорядкування окисних плівкових матеріалів є температура підкладки, величина тиску в реакційній камері і відстань мішень-підкладка. При конденсації плівок  $ZnO$  на холодну підкладку  $SiO_2$  чи солі  $KCl$  і відстані мішень-підкладка  $d > 1$  см завжди формуються квазіаморфні плівки. Підвищення температури підкладки до  $100-120^\circ C$  призводить до росту полікристалічних плівок з вираженою вюрцитною структурою. При  $T_p = 200-260^\circ C$  спостерігається ріст текстури з мікроструктурою в вигляді окремих мозаїчних блоків з віссю  $[0001]$ , що перпендикулярна площині підкладки  $KCl$ . Подальший ріст температури підкладки до  $T_p = 420-450^\circ C$  веде до формування монокристалічної

структури. Підвищення тиску кисню в реакційній камері до 13 Па або зменшення відстані мішень-підкладка до 1-2 см веде до появи текстур  $(11\bar{2}0)$  і  $(10\bar{1}0)$ , а додаткове легування плівок домішками  $(ZnO:Al, ZnO:Ga)$  призводить до стимуляції формування таких текстур. Кристалографічна орієнтація конденсованих окисних шарів залежить від  $(P_{O_2})$  в камері і  $(d)$  та визначається швидкістю конденсації шарів.

При конденсації  $GaN$  на підкладку плавненого кварцу при  $T_n < 500^\circ C$  конденсуються аморфні шари. В діапазоні температур  $550-680^\circ C$  (на підкладках як з плавненого кварцу так і сапфіру) формується полікристалічна вюрцитна фаза (рис.3а), а при  $T_n > 700^\circ C$  – текстуровані шари. Блочна монокристалічна структура конденсату з розмірами кристалітів до  $0,4-0,8$  мкм (при товщині плівки  $h=0,2$  мкм з наступним переходом в епітаксійну структуру формується на підкладці  $(0001) Al_2O_3$  при  $T_n=720-760^\circ C$  (рис.3б).

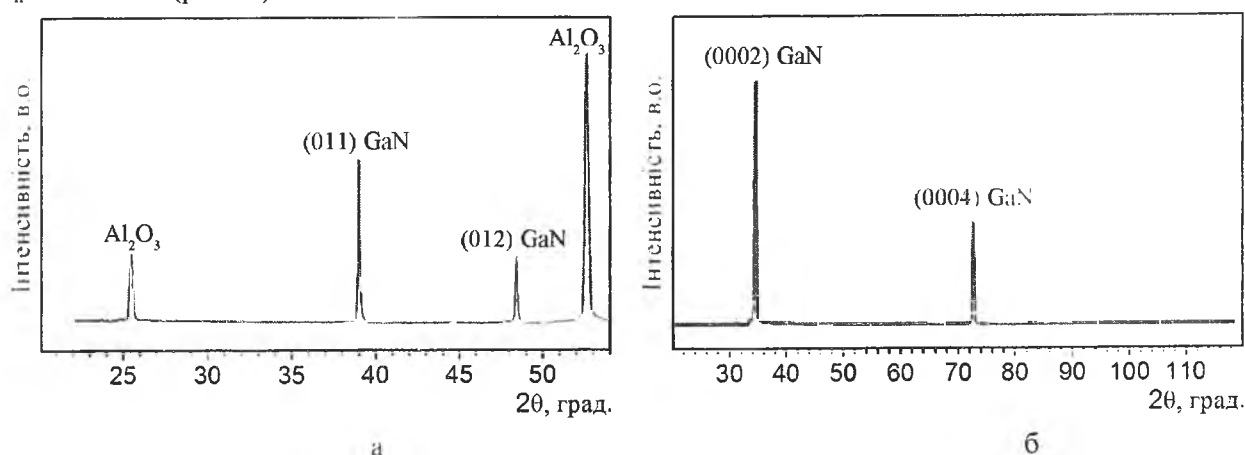


Рис. 3. X-променева дифрактограма тонкої плівки GaN на підкладці  $(0001) Al_2O_3$ : а)  $T_n=620^\circ C$ ; б)  $T_n=740^\circ C$

Формування плівок  $ZrO_2$  стехіометричного складу відбувається в результаті абляції пластини з металічного цирконію та конденсації на поверхні підкладки синтезованого матеріалу при тиску кисню в КЗО  $P_{O_2}=(2,5-8)$  Па. Проведені дослідження швидкості росту плівок  $ZrO_2$  в залежності від температури осадження та тиску кисню в реакційній камері, показали, що швидкість росту плівок  $ZrO_2$  знаходиться в межах  $0,001-0,05$  нм/імпульс і змінюється в залежності від тиску кисню. Аналіз електричних параметрів плівок  $ZrO_2$  одержаних при різних технологічних умовах осадження показав, що вирощені плівки мають високу чутливість до співвідношення металічної і кисневої компонент під час осадження.

Аналіз залежностей величини електричного опору окисних шарів від технологічних параметрів одержання показав, що ріст тиску кисню в реакційній камері в інтервалі  $P_{O_2}=1,3-6,5$  Па при температурі кристалічного росту веде до росту питомого електричного опору, який для  $ZnO$  при  $T_n=200-550^\circ C$  складає  $\rho=10^4-10^{13}$  Ом-см. Активація плівок алюмінієм  $(ZnO:Al)$  призводить до зниження питомого опору, відповідно, до  $10^2-10^7$  Ом-см.

В залежності від енергії лазерного імпульсу, тиску азоту в камері і відстані мішень-підкладка може бути реалізований режим напилення як зі збуджених атомів та іонів мішені, так і хімічно-активного газу (азоту), що стимулює формування епітаксійних нітридних тонких плівок з мінімальним відхиленням від стехіометричного складу.

Результати досліджень структури і властивостей серії конденсованих тонких шарів окисних і нітридних матеріалів в залежності від умов синтезу наведені в таблицях 1, 2.

Таблиця 1

## Основні параметри синтезу та властивості тонких окисних шарів

| Матеріал плівки                      | Рід підкладки | T <sub>п</sub> , °C | P <sub>O<sub>2</sub></sub> , Па | Тип ґратки | Орієнтація плівки                 | ρ, Ом·см                          | Колір люмінесценції |
|--------------------------------------|---------------|---------------------|---------------------------------|------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------|
| ZnO:Zn                               | KCl           | 320-450             | 1,3-6,5                         | гексагон.  | (0001)                            |                                   | голубий             |
| ZnO:Zn                               | кварц         | 300-550             | 1,3-6,5                         | гексагон.  |                                   | 10 <sup>6</sup> -10 <sup>13</sup> | голубий             |
| ZnO:Al                               | KCl           | 300-450             | 1,3-6,5                         | гексагон.  | (10 $\bar{1}0$ ) (11 $\bar{2}0$ ) |                                   | голубий             |
| ZnO:Al                               | кварц         | 440-550             | 6,5                             | гексагон.  |                                   | 10 <sup>3</sup> -10 <sup>7</sup>  | голубий             |
| ZnO:Ga                               | кварц         | 440-520             | 6,5                             | гексагон.  |                                   | 10 <sup>3</sup> -10 <sup>9</sup>  | голубий             |
| ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>     | KCl           | 250-430             | 1,3-6,5                         | кубічна    | (222)                             |                                   | голубий             |
| ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub>     | кварц         | 250-550             | 1,3-6,5                         | кубічна    |                                   | 10 <sup>5</sup> -10 <sup>10</sup> | голубий             |
| ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Mn | KCl           | 20-400              | 1,3-6,5                         | кубічна    | (222), (220)                      |                                   | слабка              |
| ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Mn | скло          | 200-300             | 1,3-6,5                         | кубічна    |                                   |                                   | зелений             |
| ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Mn | скло          | 450                 | 6,5                             | кубічна    |                                   |                                   | зелений             |
| ZnGa <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Mn | кварц         | 550                 | 6,5                             | кубічна    |                                   | 10 <sup>7</sup> -10 <sup>9</sup>  | зелений             |
| Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu    | KCl           | 430                 | 6,5                             | кубічна    | (222)                             |                                   | слабка              |
| Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu    | кварц         | 150-480             | 1,3-6,5                         | кубічна    |                                   |                                   | слабка              |
| Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu    | скло          | 580                 | 6,5                             | кубічна    |                                   |                                   | слабка              |
| Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu    | кварц         | 650                 | 6,5                             | кубічна    |                                   | 10 <sup>7</sup>                   | червоний            |
| Y <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> :Ce  | KCl           | 250-400             | 1,3-6,5                         | гексагон.  | змішана, переважно (122)          |                                   | слабка              |
| Y <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> :Ce  | кварц         | 500-550             | 6,5                             | гексагон   |                                   | 10 <sup>6</sup> -10 <sup>9</sup>  | Синій               |
| Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu   | KCl           | 100-450             | 1,3-6,5                         | моноклінна | (111)                             |                                   | слабка              |
| Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :Eu   | кварц         | 550                 | 6,5                             | моноклінна |                                   | 10 <sup>8</sup>                   | червоний            |

Таблиця 2

## Основні параметри синтезу та властивості тонких нітридних шарів

| Матеріал плівки    | Рід підкл.  | Тип ґратки плівки | P <sub>N<sub>2</sub></sub> , Па | T <sub>п</sub> , °C | ρ, Ом·см                              | λ <sub>макс</sub> нм | Опт. край погл., мкм |
|--------------------|---|-------------------|---------------------------------|---------------------|---------------------------------------|----------------------|----------------------|
| GaN                | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> | Гексагон.         | 1,5-6,5                         | 120-750             | 10 <sup>2</sup> -10 <sup>8</sup>      | 430-480              | 0,36                 |
| GaN:Zn (2 ат.%)    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> | Гексагон.         | 1,5-6,5                         | 200-750             | 10 <sup>3</sup> -3·10 <sup>8</sup>    | 450-520              | 0,37                 |
| GaN:Zn (6 ат.%)    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> | Гексагон.         | 1,5-6,5                         | 220-770             | 3·10 <sup>3</sup> -6·10 <sup>8</sup>  | 450-530              | 0,39                 |
| GaN:Mn (2 ат.%)    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> | Гексагон.         | 1,5-6,5                         | 500-880             | 6·10 <sup>3</sup> -10 <sup>6</sup>    | 430-510              | 0,39                 |
| GaN:Cr (4 ат.%)    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> | Гексагон.         | 1,5-6,5                         | 480-800             | 10 <sup>4</sup> -10 <sup>6</sup>      | 660-710              | 0,38                 |
| AlN                | SiO <sub>2</sub>                                  | Гексагон.         | 1,5-6,5                         | 360-720             | 4·10 <sup>9</sup> -6·10 <sup>12</sup> | 400-470              | 0,23                 |
| AlN:Mn (2 ат.%)    | SiO <sub>2</sub>                                  | Гексагон.         | 6,5                             | 620-750             | 10 <sup>6</sup> +2·10 <sup>10</sup>   | 430-480              | 0,24                 |
| MgSiN <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> | Ромбічна          | 1,5-6,5                         | 300-730             | 10 <sup>5</sup> +2·10 <sup>8</sup>    | 510-620              | 0,34                 |

Для інтенсифікації технології лазерного напилення нами запропоновано лазерно-магнетронну розпилювальну систему для одержання нітридних тонких шарів в умовах КЗО в азотній атмосфері. Лазерне розпилення матеріалу відбувається в схрещених електричному і магнітному полях на серійній вакуумній установці ВВП-350-01, а стимуляція розряду в магнетроні здійснюється під дією лазерних імпульсів, при цьому робочий газ Ar не використовується. Електрони та іони, що емітуються з лазерного паро-плазмового факелу мішені здійснюють складний циклоїдальний рух поблизу поверхні мішені і різко збільшують ступінь іонізації плазми в околі мішені, що підвищує хімічну активність процесу без росту енергії іонів на поверхні підкладки. Встановлено, що при лазерно-магнетронному методі одержання тонких шарів AlN, AlN:Mn основними технологічними факторами, які визначають властивості конденсату є густина енергії лазерного імпульсу, температура підкладки, тиск азоту в реакційній камері, відстань мішень-підкладка та потужність паро-плазмового розряду. Існує оптимальне значення напруги розряду і тиску азоту в КЗО при яких, для заданої енергії лазерних імпульсів мають місце стабільний паро-плазмовий розряд, велика швидкість розпилення металічної мішені і формування плівки з однорідною субструктурою та ступенем кристалічності (для AlN: P<sub>N<sub>2</sub></sub>=4 Па, U=480 В, q<sub>i</sub>=3·10<sup>8</sup> Вт/см<sup>2</sup>).

Вивчення механічних напружень в системі  $AlN-Al_2O_3$  шляхом аналізу в ній пружних деформацій дали змогу встановити, що конденсовані шари  $AlN$ ,  $AlN:Mn$  на підкладці  $Al_2O_3$  як лазерним, так і лазерно-магнетронним методами перебували у напружено-деформованому стані стиску. В плівках  $AlN:Mn$  товщиною  $h=0,1$  мкм напруження досягали  $\sim 10^9$  дин/см<sup>2</sup>, що добре узгоджується з теоретично розрахованими напруженнями в рамках вибраної термопружної моделі. Проведений аналіз характеру напружень вказує, що вони мають як власну природу, так і зумовлені різницями в параметрах ґратки і коефіцієнтів лінійного розширення півки і підкладки. З ростом температури конденсації і зменшенням товщини півки механічні напруження в системі  $AlN-Al_2O_3$  зростають. Як показали електронно-мікроскопічні дослідження конденсовані півки  $AlN$ ,  $AlN:Mn$  володіють пористістю, величина якої помітно зменшується при рості товщини півки в інтервалі 0,04-0,15 мкм, а ріст ступеня забруднення конденсату фоновими домішками ( $O_2$ ,  $C$  і т.д) ведуть до росту пористості. З ростом товщини півки має місце коалесценція мікропор, а це супроводжується зменшенням питомого об'єму конденсату і, відповідно, зниженням рівня розтягуючих напружень.

Теоретичні розрахунки лазерного імпульсного нагріву тонких шарів  $ZnO$  як при прямому опроміненні, так і з боку підкладки  $SiO_2$ , прозорої для лазерного випромінювання ( $\lambda=1,06$  мкм) дали змогу встановити, що при лазерній обробці з боку підкладки енергія лазерного випромінювання поглинається в основному півкою і температурні градієнти в шарі практично відсутні, а при лазерному відпалі з боку шару має місце перегрів його поверхні з явно вираженим градієнтом температури за глибиною [5].

Лазерний імпульсний відпал в режимі модульованої добротності ( $\tau_f=10-100$  нс) у кисневому середовищі ( $P_{O_2}=6,5 \cdot 10^5$  Па) аморфних окисних півок, попередньо синтезованих на монокристалічних підкладках  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  при густинах енергії світлового потоку, достатніх для проплавлення аморфної півки (що складає 0,4-1,2 Дж/см<sup>2</sup> для півок  $ZnO$  товщиною 0,07-1 мкм) призводить до їх монокристалізації. Відпал лазерними імпульсами меншої густини енергії веде до субструктурних змін в полікристалічній фазі без орієнтованої кристалізації. Всі кристалізовані лазером півки володіли катодолюмінесценцією. В залежності від густини енергії лазерного імпульсу і тиску кисню в камері можна в певних межах змінювати величину яскравості катодолюмінесценції конденсованих шарів, яка для  $ZnO$  досягає максимуму при  $E_f=0,9$  Дж/см<sup>2</sup>. Лазерний відпал тонких шарів  $Y_2O_3:Eu$  призводить не тільки до росту яскравості катодолюмінесценції, але й до змін у спектрах випромінювання від рожево-червоного до червоного кольорів при зміні тривалості лазерного імпульсу від 10 до 100 нс ( $h=0,4$  мкм), що визначається поліморфними перетвореннями в матеріалі в умовах різних швидкостей кристалізації.

Теоретичні розрахунки розподілу температурних полів при імпульсному лазерному відпалі тонких шарів  $AlN$  і  $GaN$  та аналіз аналітичного розв'язку рівняння теплопровідності для тришарової системи  $GaN-AlN-Al_2O_3$  дали змогу встановити для неї порогові значення енергії лазерного відпалу ( $E_{th}=0,3-0,5$  Дж/см<sup>2</sup> при  $h=0,08-0,5$  мкм), що добре узгоджуються з експериментально одержаними для товщин півок  $h \geq 0,2$  мкм. Зменшення товщини півки веде до зниження порогової енергії лазерного відпалу, значення якої добре узгоджуються з теоретично розрахованими, а для малих товщин ( $d < 0,2$  мкм) експериментальні значення порогу лазерної модифікації дещо нижчі теоретичних в рамках вибраної теплофізичної моделі. Лазерний імпульсний відпал в режимі модульованої добротності ( $\tau_f=10-50$  нс) в азотному середовищі ( $P_{N_2}=6,5 \cdot 10^5$  Па) тонких шарів  $GaN:Cr$ , попередньо синтезованих на холодну підкладку кварцу або сапфіру при густинах енергії світлового потоку, достатніх для проплавлення аморфного шару (що складає 0,5-0,8 Дж/см<sup>2</sup> для шарів товщиною 0,1-0,5 мкм) призводить до їх кристалізації. В залежності від густини енергії лазерного імпульсу для заданого тиску азоту в реакційній камері ( $P_{N_2}=10^5$  Па) можна змінювати в певних межах спектр та величину яскравості катодолюмінесценції одержаних шарів, яка для  $GaN$  досягає максимуму при  $E=0,6-0,8$  Дж/см<sup>2</sup> ( $h=0,5-1,0$  мкм).

Процеси впливу лазерного опромінення на структуру як вихідних нанопорошків  $TiO_2$ , так і легуваних літєм для джерел струму, згідно з аналізом отриманих дифрактограм вказують на порушення координації атомів титану і кисню в матеріалі. При цьому подібні трансформації структури допускають флуктуації кутів і довжин зв'язку  $O-Ti-O$ , двограних кутів кисневих октаєдрів і взаємних розміщень останніх в ґратці окислу. Порушення координації атомів, найбільш ймовірно, пов'язані з тепловою дією лазерного випромінювання та переходами ґратки в пружно-деформований стан з подальшою релаксацією матриці без повернення в її попереднє положення, тобто, має місце зміна параметрів ґратки, як це нами спостерігалось і у випадку лазерного опромінення імплантованих  $Vi$ -заміщених окисних ферит-гранатових півок. Локалізація теплової





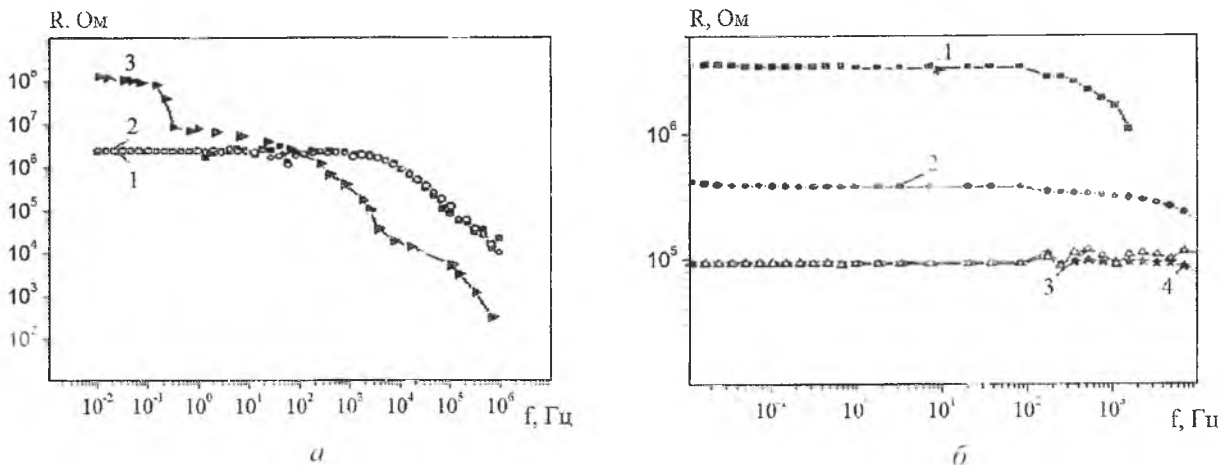


Рис. 5. Частотні залежності опору, перпендикулярного до шарів вихідного селеніду: а)-індію (1), масштабно-гібридної структури I порядку без накладання магнітного поля (2) та в магнітному полі напруженістю 2,85 кЕ (3); б)-галію (1), масштабно-гібридної структури II порядку без накладання магнітного поля (2) та в магнітному полі напруженістю 2,85 кЕ, орієнтованому вздовж (3) та перпендикулярно (4) до осі С

Вплив потужного лазерного випромінювання на вуглецеві матеріали для джерел струму з великою питомою поверхнею, що були леговані металами *Mn*, *Cr*, *Er*, *Mo*, і володіють високою електронною густиною, дав змогу встановити, що легування *Cr* і *Mn* нанопоруватого вуглецю істотно (на 10-20%) підвищує ємність суперконденсаторів, сформованих на його основі, зменшуючи при цьому його питомий опір на 15-22%, а при легуванні *Er* питома ємність зростає на 35-50% при вказаному вище зменшенні внутрішнього опору. Аналіз елементного складу досліджуваних зразків до і після лазерної обробки та визначення розподілу елементів хрому, ербію і марганцю за глибиною зразка (рис.6а, 6б), дав змогу встановити, що лазерне опромінення ( $E_i=0,015$  Дж,  $\tau_i=15$  нс,  $\nu=56$  Гц, час опромінення 200 с) призводить до істотного перерозподілу аналізованих елементів за глибиною зразка (рис.6б) [7].

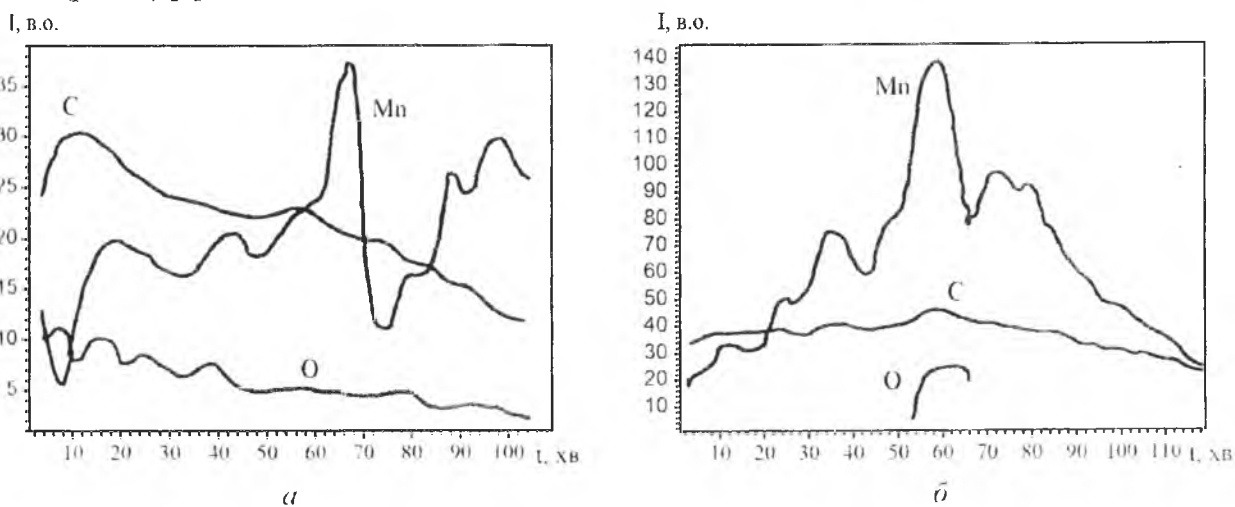


Рис. 6. Профіль розподілу за глибиною елементів С, О, Мп в зразку легованого Мп в залежності від часу травлення іонами для неопромінених (а) і опромінених лазером (б) зразків

Зокрема, глибина ( $h_m$ ), що відповідає головному максимуму профілю розподілу марганцю є меншою ніж у неопроміненому зразку, в той же час атоми марганцю як з приповерхневої області  $x < h_m$ , так і з глибини більшої ніж  $h_m$  концентруються в околі  $h_m$ . Крім цього, лазерне опромінення призводить до незначного перерозподілу кисню в порівнянні з неопроміненим зразком, і тільки в районі максимуму інтенсивності піку марганцю, що може бути обумовлено утворенням окислу  $Mn_xO_x$  і веде до формування, при цьому, періодичних легованих структур. Розподіл за глибиною елементів *C*, *O* і *Er* з концентрацією ербію 0,6% подані на рис.7, де видно, що *Er* розподіляється в порівнянні з

марганцем більш рівномірно, а розподіл кисню за глибиною не зазнає якихось значних змін. Лазерна

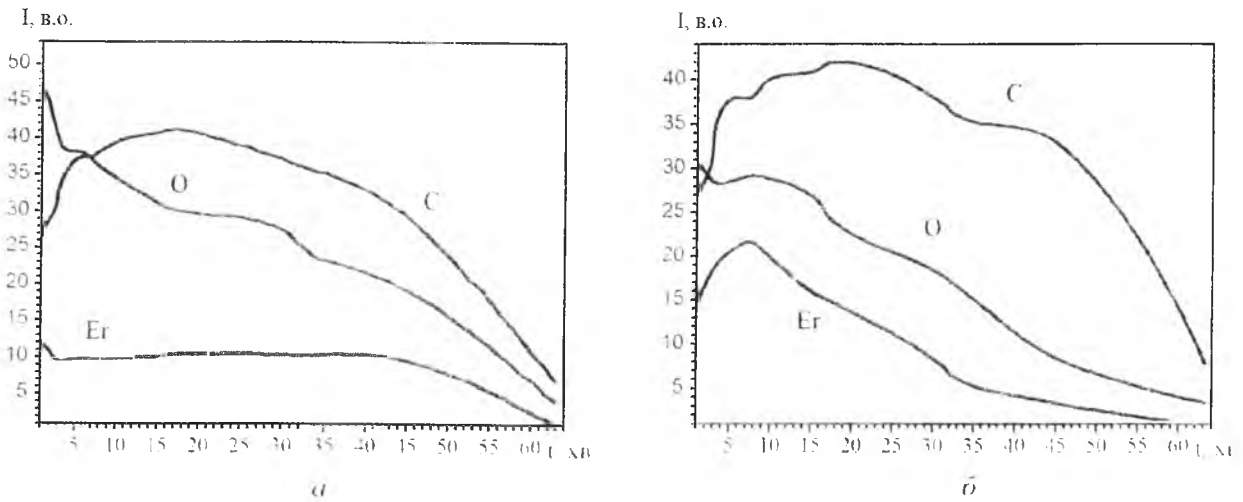


Рис. 7. Профіль розподілу елементів С, О, Ер за глибиною зразка легованого Ер до (а) і після (б) лазерної обробки

обробка активованого вуглецю, легованого металами, при зазначених вище режимах роботи лазера, істотно впливає на просторовий перерозподіл впроваджених атомів металів, їх хімічну активність, питому провідність активованого вуглецю, а, відповідно, і на параметри суперконденсаторів, сформованих на його основі.

У процесі проведених досліджень встановлений взаємозв'язок між технологічними умовами одержання тонких шарів окисних та нітридних матеріалів та ефективностями їх катодолюмінесценцій (таблиці 1, 2). За результатами аналізу катодолюмінесцентних характеристик одержаних матеріалів в якості перспективних окисних і нітридних люмінофорів були вибрані  $ZnSiO_4:Ti$ ,  $ZnSiO_4:Mn$ ,  $Zn_{0.4}Gd_{1.6}O_3:Eu$  і  $AlN:Mn$ ,  $MgSiN_2:Ti$ ,  $GaN:Cr$  для люмінесценції, відповідно, в голубій, зеленій і червоній областях спектру (рис.8, 9) [8, 9].

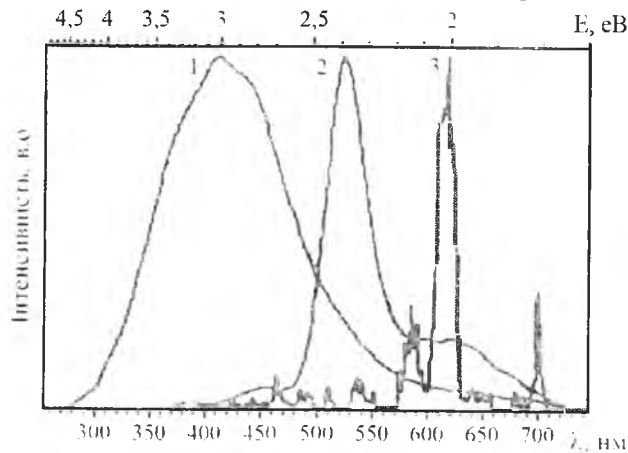


Рис. 8. Спектри катодолюмінесценції тонких шарів для кольорового дисплею: 1)  $ZnSiO_4:Ti$ ; 2)  $ZnSiO_4:Mn$ ; 3)  $ZnSiO_4:Eu$

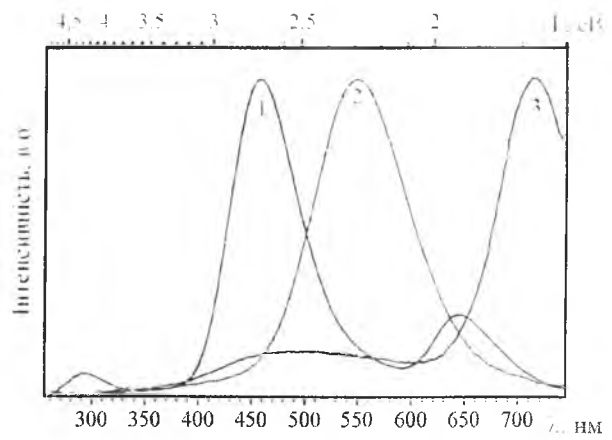


Рис. 9. Спектри катодолюмінесценції нітридних тонких шарів: 1)  $AlN:Mn$ ; 2)  $MgSiN_2:Ti$ ; 3)  $GaN:Cr$

Аналіз спектрів катодолюмінесценції тонких шарів нітридів отриманих методом імпульсного лазерного наплення в КЗО дав змогу встановити, що для  $GaN:Zn$  спостерігається жовта смуга люмінесценції (рис.10), Характер якої приписується безвипромінювальним захопленням електрона з мілкого нейтрального донора на глибокий однократно заряджений донор  $V_N$  та наступною випромінювальною рекомбінацією між глибоким донором і мілким акцептором  $Zn_{Ga}$ . Рекомбінацією з мілкого донора на мілкий акцептор може бути пояснено, також, походження смуги ультрафіолетової люмінесценції в області  $\lambda=365$  нм.

Кристалічні тонкі шари  $AlN$ ,  $AlN:Mn$ , що були одержані імпульсним лазерно-магнетронним напиленням в хімічно-активному середовищі КЗО володіли катодолюмінесцентними властивостями (рис.9) та характеризувалися більш дзеркальною і структурно однорідною поверхнею ніж відміну від такої при звичайному лазерному напиленні. Положення піків свідчать, що випромінювальні переходи відбуваються з рівнів пов'язаних з вакансіями азоту, а атоми легуючої домішки  $Mn$  займають вакансії атомів алюмінію, формуючи при цьому додаткові центри свідчення [10].

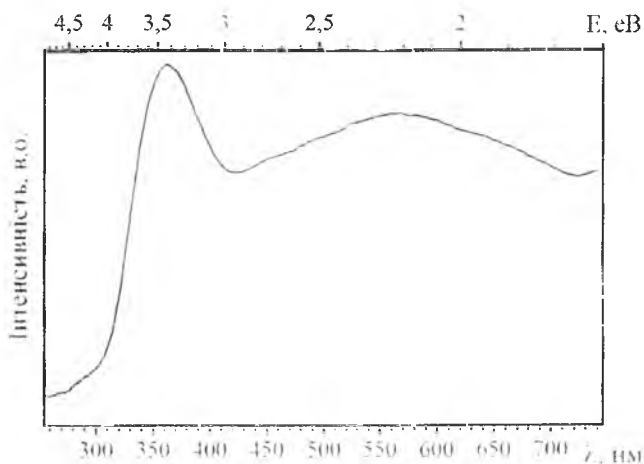


Рис. 10. Спектр катодолюмінесценції нітридного шару GaN:Zn

Запропонована математична модель, яка описує частковий характер формування нанокрпель поросередньо з кратеру, що має місце при лазерному синтезі нанопорошків. Розроблена двовимірна модель з врахуванням нестационарного теплообміну і руху рідини (розплаву), яка вважалася нестисливою. Для моделювання руху рідини під дією тиску віддачі використовувалося рівняння Нав'є-Стокса, а рівняння теплопровідності з врахуванням руху рідини через адвекцію враховувало тепловиділення реакції окиснення. На рис.11 зображено розрахований профіль деформованої поверхні цинкової мішені в зоні кратеру лазерної дії. Одержані результати добре узгоджуються з експериментальними даними формування кратеру, де його утворення супроводжується крапельною обляцією з країв. Ефект тиску віддачі при цьому є суттєвішим ніж ефект поверхневого натягу.

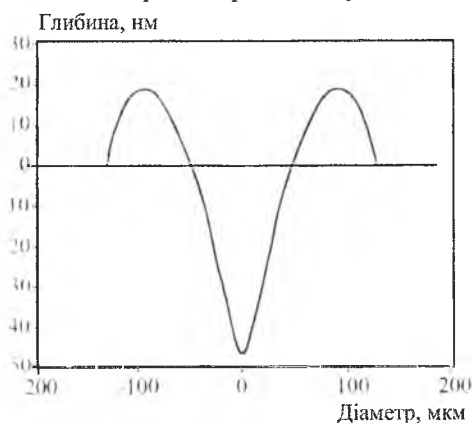


Рис. 11. Розрахований профіль деформації поверхні мішені Zn

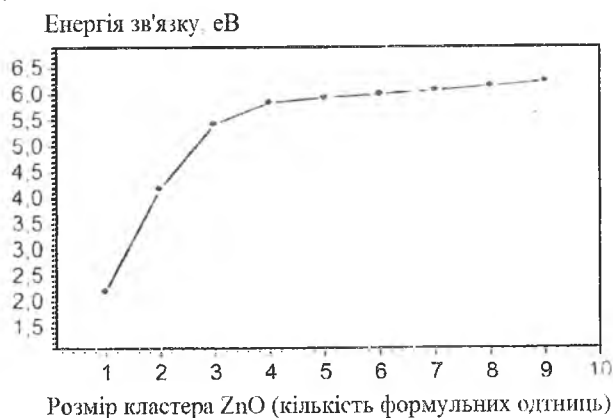


Рис. 12. Енергії зв'язку для найбільш стабільних кластерів  $Zn_nO_n$  в залежності від їх розмірів

Проведені розрахунки із перших принципів у межах теорії функціоналу електронної густини, де для опису обмінно-кореляційної енергії електронної підсистеми при формуванні нанокластерів  $ZnO$  використано функціонал у наближенні узагальненого градієнта (GGA) в параметризації Пердю, Бурке і Ернцерхофа. Проаналізовані структурні та електронні властивості малих кластерів  $(ZnO)_n$  ( $n = 2-12$ ), як чистих, так і легованих  $3d$ -домішками металів ( $Mn, Cu, Co$ ). Із зростанням  $n$  у малих кластерах  $(ZnO)_n$  енергетично вигіднішою стає стабілізація від кільцевих до фулереноподібних структур, які містять тетрагональні і гексагональні грані та усі атоми мають координаційне число рівне трьом. Розмір кластерів залежить від кількості молекул ( $n$ ), із зростанням яких довжина зв'язку

$Zn-O$  зменшується від 1,892 до 1,742 Å, а енергія зв'язку кластера і величина енергетичної щілини між найвищою заповненою (НОМО) і найнижчою незаповненою (LUMO) молекулярними орбіталями зростають (рис.12). Розрахунки показують, що коли  $p > 11$  кільцеві кластери не можуть існувати. Для кожного кластеру проведено оптимізацію структури та визначено основні властивості зонної структури. У кластерах  $Zn_nO_n$  (рис.13) відбувається перерозподіл електронів від  $Zn$  до  $O$ , що підтверджується розподілом деформаційної електронної густини (рис.14).

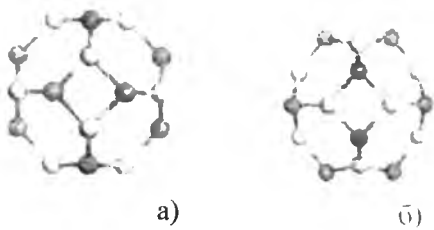


Рис. 13. Зрізаний октаедр (а) і оптимізована структура (б) кластера  $Zn_{12}O_{12}$

Густина станів, станів/еВ

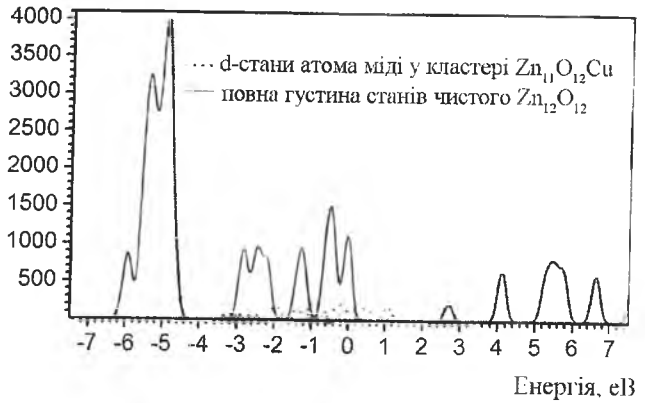


Рис. 14. Розподіл густини станів у кластері  $Zn_{12}O_{12}$  з домішкою  $Cu$

В результаті оптимізації кластера  $Zn_{12}O_{12}$  встановлено, що його структура відхиляється від правильної геометричної конфігурації зрізаного октаедра (рис.13б). Проведено аналіз електронних та оптичних властивостей кластерів окислу цинку із домішками 3d-перехідних елементів ( $Mn, Co, Cu$ ) для найбільш стабільного малого кластера  $(ZnO)_{12}$ , а отримані значення енергії зв'язку кластерів вказують на те, що заміщення атому цинку атомом марганцю є більш енергетично вигідніше, ніж ендоедральне допування. Аналогічні обчислення проведені і у випадку домішкових атомів  $Cu$  та  $Co$  і встановлено, що, як і у випадку із марганцем, допування кластерів змінює довжини зв'язків між атомами цинку і кисню: в загальному вони зменшуються приблизно на 0,1 Å. Енергії зв'язку кластерів із домішками, порівняно з чистими кластерами  $Zn_{12}O_{12}$ , зростають, що вказує на вищу стабільність таких молекулярних сполук. Енергетичні щілини між НОМО і LUMO орбіталями зменшуються за рахунок  $p-d$  гібридизації орбіталей домішкового атома із орбіталями атома кисню (рис.14). Для дослідження оптичних властивостей домішкових кластерів  $Zn_{12}O_{12}$  розраховано уявну частину діелектричної проникності, на основі якої за співвідношенням Крамерса-Кроніга обчислено спектральну залежність коефіцієнта поглинання. Піки у видимій області спектра пов'язуються зі міжзонними переходами між 3d-зонами атомів перехідних металів і 4s-станами атома  $Zn$  у зоні провідності.

Запропоновано спосіб одержання нанопорошкових мегалоокисних матеріалів та структур типу "ядро-оболонка" на їх основі методом імпульсної лазерної абляції металічних мішеней в хімічно-активному газовому середовищі та ефективно використано його для продукування нанопорошків  $ZnO$  і  $TiO_2$ . В запропонованому способі процес імпульсної лазерної абляції металічної мішені та формування, відповідно, поряд з паро-газовою фазою мікрокрапельної фракції здійснюється з допомогою  $YAG:Nd^{3+}$  - лазера ( $\lambda=1,06$  мкм,  $\tau=10^{-7} \div 10^{-5}$  с,  $q=10^6 \div 5 \cdot 10^7$  Вт/см<sup>2</sup>) у напрямленому потоці при атмосферному тиску суміші реактивного ( $O_2$ ) й інертного ( $He$  або  $Ar$ ) газів у заданій пропорції ( $P_{O_2}:P_{He}=0,1-0,4$ ). Суміш газів скеровується паралельно випаровуваній мішені, яка обертається і лінійно переміщується (рис.15).

Направлений з допомогою вентилятора зі

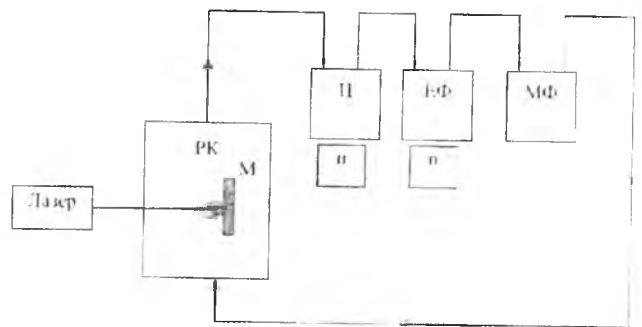


Рис. 15. Блок-схема установки для одержання нанопорошків: РК – реакційна камера, М – мішень, Ц – циклон, ЕФ – електричні фільтри, МФ – механічні фільтри, П – збір порошку

заданою швидкістю ( $v=5-30$  м/с) потік суміші газів забезпечує перенесення і сепарацію порошку з подальшим його збором на виході з реакційної камери з допомогою спеціального циклону і фільтрів. Сепарація нанопорошків здійснювалась в основному на електричному фільтрі.

У залежності від співвідношення тисків газів ( $P_{O_2}/P_{He}$ ) в реакційній камері забезпечується повне або часткове (приповерхневе) окиснення нанопорошку і формування, відповідно, напівпровідникового нанопорошкового матеріалу або структур типу «ядро-оболонка» (напр.  $Zn-ZnO$  при випаровуванні  $Zn$  в кисневому середовищі). Такі бар'єрні структури типу Шоткі-переходів зумовлюють виникнення контактного поля в системі переходу зі відповідною зміною при цьому електронного стану поверхні. Збіднення або збагачення електронами зони провідності приповерхневого шару гранул сприяє зміні, зокрема, інтенсивності поверхневої компоненти люмінесценції. А тому, шляхом зміни хімічного складу приповерхневого шару та його концентрації носіїв заряду і типу провідності, при синтезі можна цілеспрямовано модифікувати електронні властивості нанопорошкового матеріалу. Метод дає змогу ефективно продукувати нанопорошкові матеріали із середньогометричним діаметром до  $5\div 10$  нм і питомою поверхнею більше  $80-190$  м<sup>2</sup>/г при продуктивності до 30-50 г/год.

Розмір частинок і вміст окислу в порошок, визначаються густиною енергії лазерного випромінювання, його тривалістю та тиском і концентрацією реактивного газу. Електронно-мікроскопічний аналіз одержаних нанопорошків показав, що вони слабо конгломеровані та містять переважно нанофракції у вигляді сферичних частинок з розмірами від 5 до 120 нм і більше (рис.16). Середній розмір частинок  $ZnO$  зростає з ростом тиску газу та процентного вмісту кисню в інертному середовищі. Так, зокрема, зі збільшенням концентрації кисню в газі з 10 % до 20 % середній розмір частинок збільшується від 40 до 60 нм, а при підвищенні концентрації кисню в інертній атмосфері до 30 % вміст окислу цинку, в одержаному порошок, збільшується до 100 %. З ростом енергії лазерного випромінювання на поверхні мішені швидкість розльоту продуктів видалення збільшується, концентрація коагулюючих кластерів швидко знижується, а середній розмір сформованих частинок стає меншим. З ростом тиску газового середовища продукти випаровування охолоджуються скоріше, однак концентрація коагулюючих кластерів також зростає. Тобто, при рості тиску, об'єднується більше число кластерів і середній розмір частинок зростає. В свою чергу, процес коагуляції визначається також і тривалістю лазерного імпульсу. Зі зменшенням тривалості лазерного імпульсу швидше охолоджуються продукти випаровування і, відповідно, зменшується концентрація коагулюючих частинок, а швидке охолодження продуктів випаровування веде до зниження швидкості коагуляції кластерів і до зменшення розміру сформованих наночастинок.

Дослідження механізму синтезу і структуроутворення нанопорошків, осаджених в реакційній камері в кисневій атмосфері, показали високу реакційну здатність технологічного процесу в умовах термодинамічних нестійкостей. Встановлено, зокрема, що при випаровуванні цинкової мішені в кисневій атмосфері вже при  $P_{O_2}\sim 1,3$  Па завжди формувалися наногранули  $ZnO$ , що визначається високим ступенем іонізації і збудження газової компоненти кисню високоенергетичними іонами матеріалу цинкової мішені. В залежності від тиску кисню в реакційній камері формування окисних наногранул може протікати (або бути домінуючим) на поверхні мішені ( $P_{O_2}/P_{He}\geq 1/3$ ) або в процесі переносу наногранул в циклон ( $P_{O_2}/P_{He} < 1/3$ ). Механізм формування нанопорошкових окисних матеріалів при випаровуванні металічної мішені в кисневій атмосфері носить комплексний характер, де визначальним фактором є, очевидно, іонізація і збудження атомів цинку і кисню, а також нерівноважні термохімічні процеси як на поверхні мішені, так і в проміжку мішень-циклон. Дослідження фазового складу і структури нанопорошків, зокрема,  $ZnO$  показав, що всі вони, одержані при оптимальних умовах ( $P_{O_2}/P_{He} \sim 1/3$ ), однофазні і кристалізуються в вюрцитній структурі з параметрами ґратки  $a=3,2498$ ,  $c=5,2058$  (Å) (рис.17). Одержаний енергодисперсійний спектр свідчить про наявність тільки піків пов'язаних з атомами цинку і кисню, що характеризує високу чистоту матеріалу.

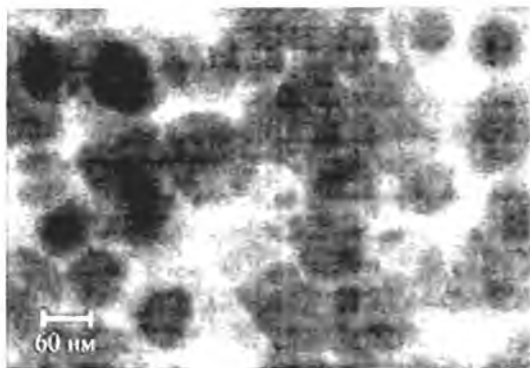


Рис. 16. Електронно-мікроскопічне зображення «на просвіт» нанопорошкового  $ZnO$

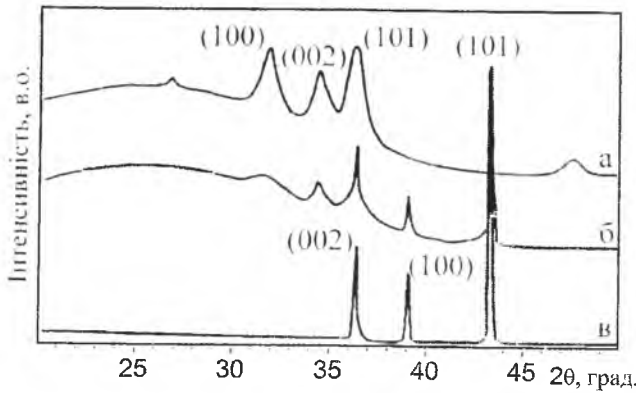


Рис. 17. X-променеві дифрактограми нанопорошкового ZnO: а) ZnO ( $P_{O_2}/P_{He} \approx 1/3$ ), б) ZnO+Zn ( $P_{O_2}/P_{He} \approx 1/5$ ), в) Zn ( $P_{He} \approx 10^5$  Pa)

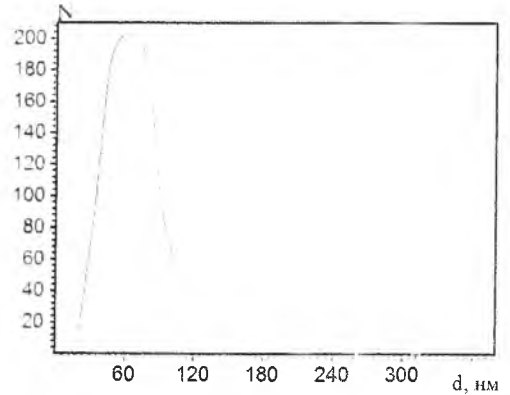


Рис. 18. Розподіли частинок за розмірами в синтезованому нанопорошку ZnO ( $\tau_1=120$  нс,  $P_{O_2}/P_{He}=1/3$ ,  $E_1=4,9$  Дж/см<sup>2</sup>)

Згідно з одержаними даними і проведеного аналізу сформованих наночастинок, при низьких значеннях густини потоку лазерного випромінювання ( $E < 3,6$  Дж/см<sup>2</sup>) формуються в основному наночастинок малого діаметру ( $d < 50$  нм). В міру росту густини потоку лазерного випромінювання більше 4,2 Дж/см<sup>2</sup> число генерованих частинок зростає без помітної зміни форми їх розподілу. При подальшому збільшенні потоку енергії лазера характер розподілу значно змінюється, з'являються додаткові генерації частинок з діаметром понад 100 нм, тоді як кількість менших наночастинок суттєво зменшується. Тобто, розподіл за розмірами наночастинок при високих густинах потоку лазерного випромінювання має двовершинну форму (рис.18), яку можна розглядати як суперпозицію не логарифмічно нормального та логарифмічно нормального внесків наночастинок з розмірами меншими або більшими 120 нм., відповідно. Не логарифмічно нормована частина, пов'язується з процесами коагуляції та кластерної коалесценції в паро-плазмовому факелі, в той же час як інша компонента, що складається з більших наночастинок, може бути віднесена до термічно індукованої фракції сформованої вильотом крапель безпосередньо з кратеру дії лазера. Остання фракція характеризується більш однорідною наноструктурою, а її наночастинок мають переважно правильну сферичну форму та можуть формувати структури типу «ядро-оболонка».

Аналіз залежності маси одержаних наночастинок від частоти слідування лазерних імпульсів та їх енергії дав змогу встановити їх не монотонність. При низьких частотах слідування лазерних імпульсів ( $n \leq 2$ ), концентрація наночастинок монотонно зростає зі збільшенням величини потоку енергії лазерних імпульсів, однак, при більших частотах ( $n > 7 \div 56$ ) загальна маса спостережуваних частинок досягає насиченості в міру росту густини потоку енергії лазерного випромінювання, що пов'язується зі взаємодією між послідовними лазерними імпульсами і сформованими наночастинок аж до їх часткового чи повного випаровування. Характер залежності маси одержаних наночастинок від частоти слідування лазерних імпульсів для заданої їх енергії показав, що має місце оптимальна частота слідування лазерних імпульсів для ефективною генерації наногранул. Такі процеси пов'язуються з додатковим випаровуванням наногранул та екрануванням лазерного випромінювання при його високій енергії і частоті слідування імпульсів, а також зі змінами нерівноважного стану нестационарного випаровування металічної мішені.

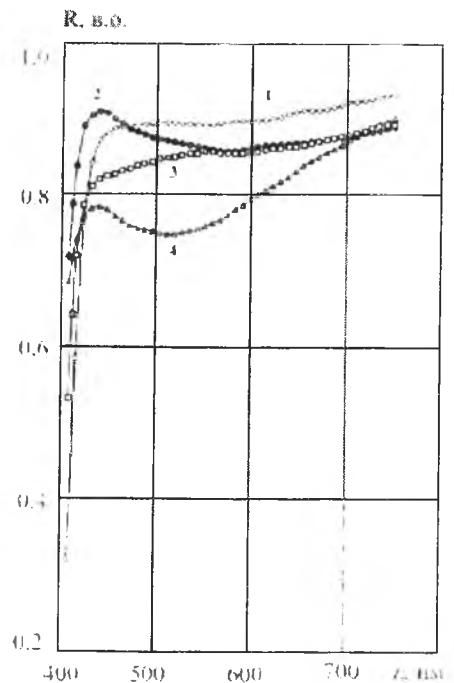


Рис. 19. Спектри дифузного відбивання нанопорошків  $TiO_2$  та нанокомпозитів на його основі при  $T=20^\circ$ . 1 -  $TiO_2$ ; 3 -  $TiO_2/Cr_2O_3$ ; 2 -  $TiO_2/MnO_2$ ; 4 -  $TiO_2/V_2O_5$

Результати дослідження спектрів ДВ нанопорошків  $TiO_2$ ,  $TiO_2/Cr_2O_3$ ,  $TiO_2/MnO_2$ ,  $TiO_2/V_2O_5$ ,  $V_2O_5$  зображено на рис.19. Видно, що відбивна здатність у домішковій області спектра чистого  $TiO_2$  найбільша в порівнянні з іншими зразками, а введення  $d$ -іонів ( $Cr$ ,  $Mn$ ,  $V$ ) викликає зміни в спектрі ДВ нанокompозита, де в домішковій області 440-700 нм формуються широкі неелементарні смуги відбивання/ поглинання [11, 12]. Зростання відсоткового вмісту ванадію в нанокompозиті  $TiO_2/V_2O_5$  призводить до зменшення відбивної здатності, розмиття краю поглинання вихідної сполуки та перехід до характеру спектра п'ятиокису ванадію, який має меншу ширину забороненої зони порівняно з його двоокисом.

В області власного поглинання легованого  $TiO_2$  спостерігається зсув кривої  $R(\lambda)$  в короткохвильову область (ефект Бурштейна-Мосса). У цьому випадку, очевидно, має місце збільшення концентрації носіїв заряду, заповнення енергетичних рівнів біля дна зони провідності та достатньо великі часи локалізації. Свій внесок у зсув краю може також давати значний поверхневий заряд наногранул. При великих концентраціях домішки, внаслідок появи квазінеперервного набору локальних рівнів біля краю, величина  $E_g$  зменшується. Тобто, зміни  $E_g$  визначатимуться характером вказаних чинників. Ефект короткохвильового зсуву краю інтенсивного поглинання є явно вираженим в нанокompозиті  $TiO_2/MnO_2$ , і для зазначеної концентрації домішки становить близько 0,1 еВ. У прикорній ділянці спектра 400-450 (нм) спостерігається збільшення значень  $R(\lambda)$  для нанопорошку  $TiO_2/MnO_2$  в порівнянні з  $TiO_2$ , а на спектрі поглинання це відповідає просвітленню зразка у вказаній спектральній ділянці. Введення 3 ваг.% інших  $d$ -металів ( $Cr$ ,  $V$ ), як показали дослідження, викликає додаткове поглинання, а зсув краю при цьому – незначний. Спостережувані зміни положення краю зона-зонних переходів для високодисперсного  $TiO_2$ , можуть зумовлюватися розмірним ефектом за рахунок значної питомої поверхні нанопорошку та механічними напруженнями, властивими нанодисперсним системам. Для нанокompозита  $TiO_2/V_2O_5$  при детальному розгляді широкої смуги додаткового поглинання 435-700 (нм) можна виділити елементарні локальні максимуми. Смуга додаткового поглинання 440-750 (нм) для нанопорошку  $TiO_2/MnO_2$  містить три розмиті локальні максимуми. У випадку  $TiO_2/Cr_2O_3$ , при вказаному значенні вмісту легуючої домішки, спостерігається майже безструктурне зростання поглинання в прикорній ділянці спектра з формуванням неінтенсивних смуг у домішковій області.

Виявлені ефекти впливу імпульсного лазерного випромінювання на спектри додаткового поглинання зразка неактивованого  $TiO_2$  (рис.20), де спостерігається широка неелементарна слабкоструктурована смуга ( $\lambda > 430$  нм) з тенденцією до зростання поглинання і поширення в червоній області спектра в міру росту дози опромінення.

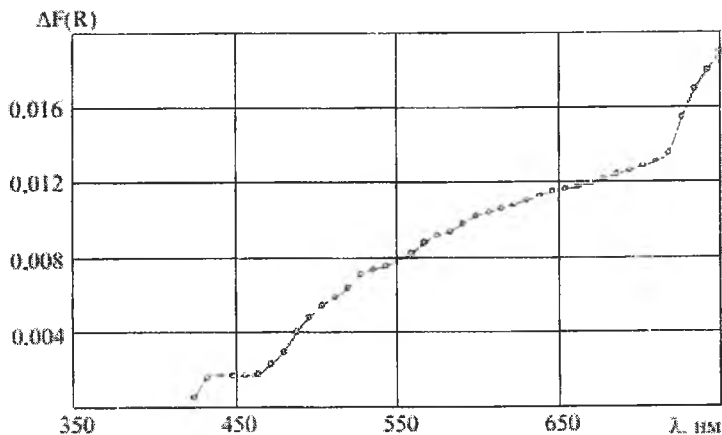


Рис. 20. Додаткове поглинання зразка  $TiO_2$  після лазерної обробки. Крива отримана за різницею функції Кубелки-Мунка  $\Delta F(R)$  для опроміненого і вихідного нанопорошку

Аналіз спектрів фотолюмінесценції нанопорошкових металоокислів  $ZnO$  та  $TiO_2$  одержаних з допомогою імпульсної лазерної реактивної технології в різних технологічних умовах дав змогу встановити, що спектральні характеристики фотолюмінесценції, синтезованих нанопорошків  $ZnO$ , виміряні при кімнатній температурі, характеризуються інтенсивними смугами як в ультрафіолетовій ( $\lambda_{\text{макс}}=385$  нм), так і у видимій областях спектру (рис.21). При цьому, характер видимої області спектру фотолюмінесценції, що визначається власнодефектною структурою матеріалу залежить від технологічних параметрів одержання нанопорошків  $ZnO$ . Так, для нанопорошків синтезованих при



низьких енергіях лазерного випромінювання ( $E_l=2,9-4,0$  Дж/см<sup>2</sup>,  $\tau_l=120$  нс,  $P_{O_2}/P_{He}=1/3$ ), окрім вираженої екситонної ультрафіолетової смуги ( $\lambda_{\max}=385$  нм) спостерігається жовто-оранжева смуга люмінесценції ( $\lambda_{\max}=605$  нм) та слабе випромінювання в зеленій області ( $\lambda_{\max}=515$  нм) (рис.21а крива 1). Викликана власнодефектною структурою жовто-оранжева смуга випромінювання має неелементарний характер, що пов'язано з наявністю в матеріалі різних, але близьких за структурою центрів свічення, що, зокрема, пов'язується з надлишком кисню ( $O_i, O_{Zn}$ ). У цьому випадку, від'ємно заряджена цинкова вакансія  $V_{Zn}$  може локалізуватися поблизу тих чи інших позитивно заряджених дефектів кристалічної ґратки  $ZnO$ , формуючи, при цьому, декілька різних за складом центрів свічення.

У випадку нанопорошків синтезованих при вищих енергіях лазерного випромінювання ( $E_l=4,1-4,9$  Дж/см<sup>2</sup>,  $\tau_l=120$  нс,  $P_{O_2}/P_{He}=1/3$ ) спостерігається зелена смуга люмінесценції ( $\lambda_{\max}=520$  нм) та інтенсивна ультрафіолетова екситонна смуга ( $\lambda_{\max}=385$  нм) (рис.22). Легування домішкою  $Zn$  призводить до зменшення інтенсивності жовто-оранжевої люмінесценції із-за зменшення кількості міжвузлових атомів кисню  $O_i$ , що відповідають за таке свічення. Зниження інтенсивності жовто-оранжевої люмінесценції, в порівнянні з нелегованим матеріалом, та поява нового максимуму свічення ( $\lambda_{\max}=535$  нм) спостерігалось і при легуванні домішками  $Cu$ ,  $Cr$  і  $Ti$ . При цьому, у випадку  $ZnO.Ti$  (рис.21) з'являється ще й спектральна лінія з  $\lambda_{\max}=465$  нм, що пов'язується з формування в нанопорошку частинок  $TiO_2$ . Легування окису цинку домішками  $Al$ ,  $Mn$  і  $V$  веде до помітного підвищення інтенсивності як жовто-оранжевої, так і зеленої люмінесценцій, що може бути ефективно використано для підвищення чутливості реєстрації газів.

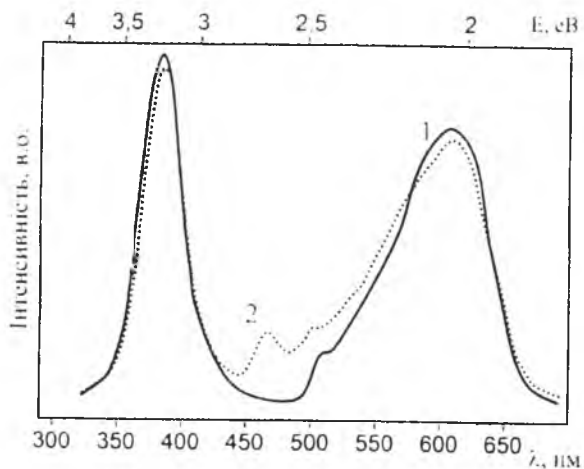


Рис. 21. Спектральні характеристики фотолюмінесценції нанопорошків  $ZnO$  ( $\tau_l=120$  нс,  $P_{O_2}/P_{He}=1/3$ ,  $E_l=3,8$  Дж/см<sup>2</sup>): 1 –  $ZnO$ ; 2 –  $ZnO:Ti$

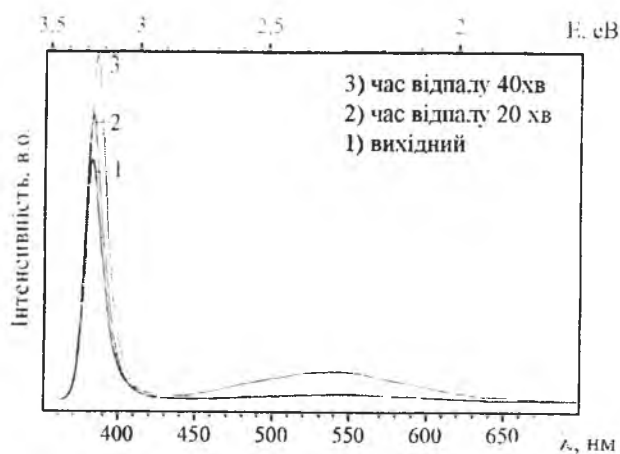


Рис. 22. Спектри фотолюмінесценції нанопорошкового  $ZnO$  ( $E_l=4,8$  Дж/см<sup>2</sup>,  $\tau_l=120$  нс,  $P_{O_2}/P_{He}=1/3$ )

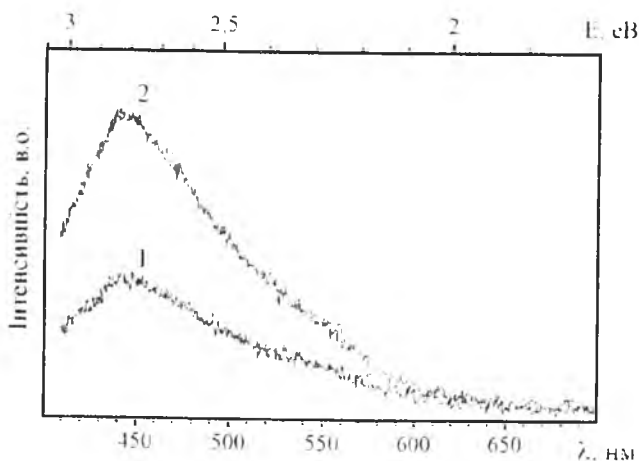


Рис. 23. Спектри люмінесценції нанопорошків  $TiO_2$  на повітрі (1) і у вакуумі ( $P=10$  Па) (2)

Для нанопорошкових  $TiO_2$  має місце широка смуга фотолюмінесцентного свічення у видимій області ((420-650) нм) (рис.23), яка визначається ступенем вакансій кисню та поверхневими дефектами.

Аналіз залежності інтенсивності фотолюмінесценції від довжини хвилі збудження дав змогу встановити оптимальні довжини хвиль для збудження видимої люмінесценції, що лежать в широкому діапазоні ( $\lambda=(250-385)$  нм) та свідчать про схожість природи наявних центрів люмінесценції.

Дослідження впливу лазерного відпалу на люмінесценцію нанопорошків виявили, що після лазерного відпалу ( $E_i=0,18-0,25$  Дж/см<sup>2</sup>,  $\tau_i=10$  нс,  $\lambda=1,06$  мкм) має місце зсув у короткохвильову область жовто-оранжевої смуги випромінювання нанопорошкового ZnO, що є результатом перерозподілу інтенсивностей елементарних піків та пов'язується з вакансіями цинку  $V_{Zn}$  ( $\lambda_{\max}=585$  нм) і міжвузловим киснем  $O_i$  ( $\lambda_{\max}=605$  нм), що формують дану смугу. На рис.24 зображені спектри фотолюмінесценції на повітрі та у вакуумі нанопорошків ZnO як вихідних, так і відпалених лазером на повітрі. Як видно із рис., фотолюмінесценція зеленої смуги спектру для ZnO характеризується значним спадом інтенсивності свічення у вакуумі ( $P=10$  Па) та спостерігається ріст інтенсивності фіолетового піку свічення, що є результатом зміни поверхневих дефектних електронних станів структури. В даній області спектру, знаходяться два виражені піки, один з яких ( $\lambda_{\max}=430$  нм), відповідає міжвузловому цинку Zn, нанопорошку, а інший ( $\lambda_{\max}=410$  нм) приписується акцепторній вакансії кисню  $V_O$ . У свою чергу, лазерний відпал веде до росту кількості вакансій кисню у нанопорошку ZnO та, відповідно, до зростання числа центрів люмінесценції такого роду.

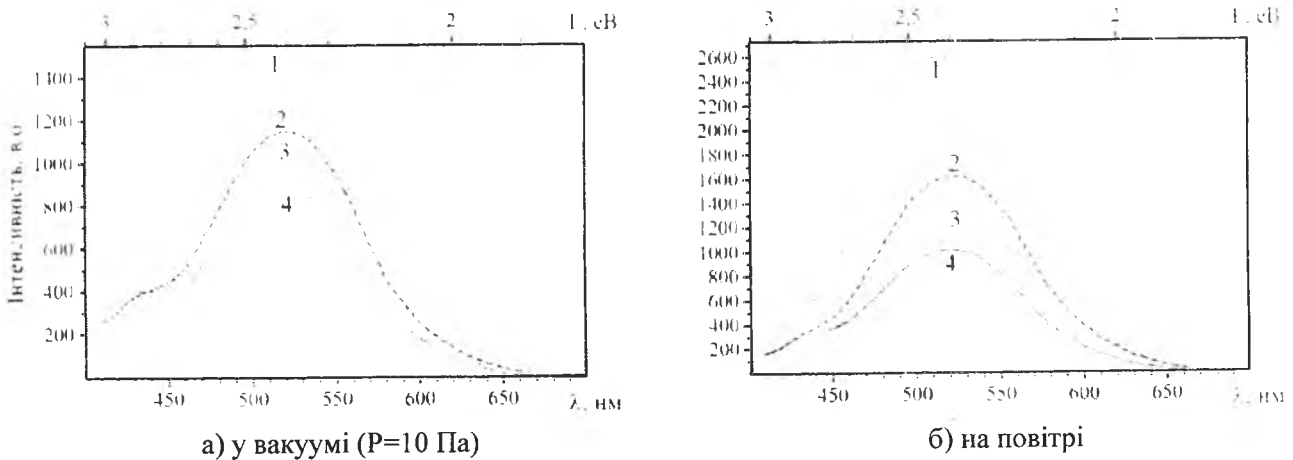


Рис. 24. Спектри фотолюмінесценції нанопорошкового ZnO (1 – вихідного та відпаленого лазером ( $E_i=0,2$  Дж/см<sup>2</sup>,  $\nu=56$  Гц, на повітрі) з часом обробки: 2 - 20 хв., 3 – 40 хв., 4 – 60 хв.). Технологічні параметри одержання нанопорошкового ZnO:  $E_i=3,9$  Дж/см<sup>2</sup>,  $\tau_i=120$  нс,  $P_{O_2}/P_{He}=1/3$

Лазерний відпал нанопорошку ZnO призводить до зміщення екситонного піку в довгохвильову область, що пов'язується зі зменшенням енергії зв'язку екситонів в умовах росту ступеня власнодефектної структури. Значне співвідношення величин інтенсивностей екситонного і власнодефектного піків може свідчити про високу ступінь структурного впорядкування синтезованих нами нанопорошків. (рис.22.)

Характер люмінесцентного свічення в газах для нанопорошкових матеріалів визначається, перш за все, його власнодефектною та домішковою структурами. Вплив адсорбції на люмінесценцію для донорних і акцепторних частинок газу різний. Адсорбовані частинки газу виконують функції поверхневих центрів рекомбінації, які є випромінювальними і супроводжуються виникненням нової смуги люмінесценції, як це має місце при лазерному відпалі чи у вакуумі, а інтенсивність основної смуги, при цьому, може послаблюватися.

Акцепторні молекули адсорбовані на ZnO можуть гасити фотолюмінісценцію, а донорні (наприклад  $H_2$ ) дещо її підсилювати (рис.25).

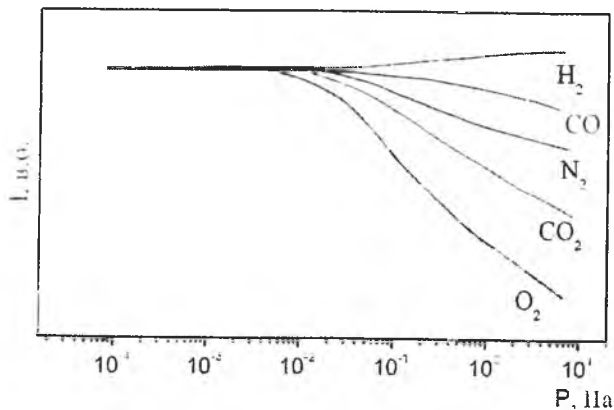


Рис. 25. Залежність інтенсивності фотолюмінесценції ( $I$ ) нанопорошкового  $ZnO$  від тиску газу ( $P$ ) у середовищі

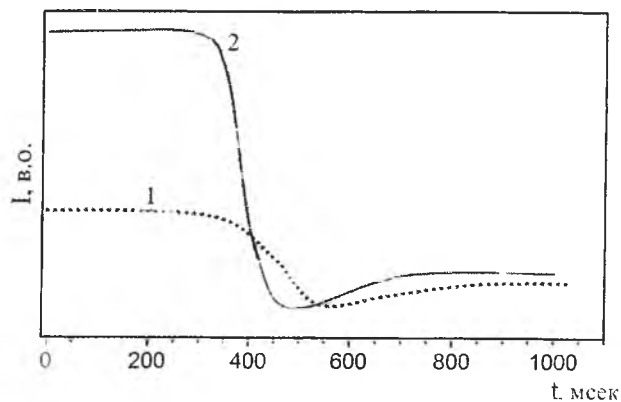


Рис. 26. Зміни інтенсивностей фотолюмінесценції нанопорошкового  $ZnO$  при напуску кисню ( $P_{O_2}=90$  Па): 1)  $ZnO$ ; 2)  $ZnO:Al$

Газова чутливість та швидкодія нанопорошкового  $ZnO$  зростає при легуванні нанопорошкового матеріалу  $ZnO$  металічними домішками  $Al$  і  $Cu$ . Аналіз часової залежності зміни інтенсивності фотолюмінесценції (рис.26) вихідного (1) і легуваного  $Al$  (2) нанопорошкового  $ZnO$  свідчать, що швидкодія і чутливість останнього вища.

Спостережуваний ріст інтенсивності люмінесценції на кінетичній кривій пояснюється адсорбційно-дифузійними процесами на поверхні та змінами концентрації вільних носіїв заряду і іонізованих центрів свічення в  $ZnO$ . Тобто, при хемосорбції акцепторного газу характер зміни кінетики післясвічення буде залежати від того, який процес (зменшення концентрації вільних електронів чи збільшення концентрації іонізованих центрів свічення) ефективніше впливає на свічення  $ZnO$ .

З метою підвищення газочутливості були створені локалізовані границі розділу між матеріалами з різними електронними властивостями, якими є, зокрема, створені нами наносистеми  $Zn-ZnO$  типу «ядро-оболонка». Виявлено, що у таких структурах має місце ріст (на 1-2 порядки) квантової ефективності люмінесценції. У гетеросистемах «ядро-оболонка» процеси хемосорбції газових компонент визначають висоту енергетичного бар'єру для носіїв струму на гетерограниці нанокристалічної системи, що призводить до виникнення підвищеної газової чутливості (рис.27).

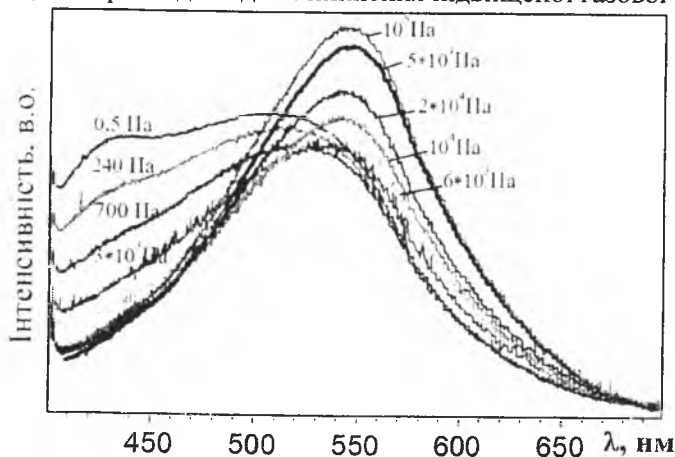


Рис. 27. Спектри фотолюмінесценції структур нанопорошкового  $ZnO$  типу «ядро-оболонка» в залежності від тиску повітря.

У процесі адсорбції газів на нанопорошках  $ZnO$ ,  $TiO_2$  мають місце розмірні ефекти в адсорбції, зумовлені малими геометричними розмірами напівпровідникового адсорбенту, розміри якого співмірні з дебаївською довжиною хвилі. Встановлена залежність питомої адсорбційної здатності від ступеня дисперсності адсорбента  $ZnO$  свідчить, що існують оптимальні розміри наногранул ( $d=60-80$  нм) для яких адсорбційна здатність є максимальною, що є результатом прояву як ефекту дебаївського екранування, так і змінами положення рівня Фермі в матеріалі. Шляхом зміни дефектності структури лазерним відпалом чи легуванням матеріалу можна такий розмір наночастинок зменшити.

В процесі інтенсивного фотозбудження нанопорошків при реєстрації люмінесценції мають місце фотоадсорбційні ефекти. Встановлено, що легування нанопорошкового матеріалу, а також лазерний відпал призводять до зміщення краю власного поглинання, що суттєво впливає на рівень поглинальної здатності матеріалу і, відповідно, на його фотоадсорбційні ефекти. Адсорбція кисню на  $ZnO$  при кімнатній температурі і малих тисках кисню ( $P_{O_2}=0,1\div 10$  Па) супроводжується фотоадсорбцією, однак, при підвищенні тиску до  $P_{O_2}=100\div 10^3$  Па має місце зміна ефекту на фотодесорбцію. Однак, при підвищенні температури  $ZnO$  до  $T=110^\circ C$  має місце протилежний ефект. Для легованих нанопорошкових матеріалів  $ZnO:Al$ ,  $ZnO:Ga$ ,  $ZnO:Zn$  спостерігається фотодесорбція  $O_2$ , а для  $ZnO:O$  (з нестачею  $Zn$ ) має місце помітна фотоадсорбція. З іншого боку, освітлення  $ZnO$  ультрафіолетовим світлом веде до формування на поверхні атомарного кисню, а тому спостерігається додаткова темнова адсорбційна здатність з насиченням при тривалому опроміненні. Такі ефекти пов'язуються з локалізацією нерівноважних носіїв заряду під дією освітлення на біографічних дефектах на тривалий час.

Добре розвинена власнодефектна структура  $ZnO$  та широкий спектр адсорбційних центрів в матеріалі зумовлює низьку його селективність, що викликає необхідність пошуку шляхів її підвищення, зокрема шляхом лазерного відпалу, чи модифікації поверхні  $ZnO$  металами платинової групи, які суттєво впливають на його електронні та каталітичні властивості. Поверхнєве легування домішками благородних металів  $Ag$ ,  $Au$ ,  $Pt$  веде, відповідно, до росту газочутливості до кисню нанопорошкового  $ZnO$  (рис.28), що визначається каталітичними процесами на його поверхні. Величина сенсорного сигналу зростає до насичення в міру збільшення розміру наногранул (рис.29), що визначається ростом адсорбційної здатності нанопорошкового  $ZnO$  в умовах прояву радіуса Дебая.

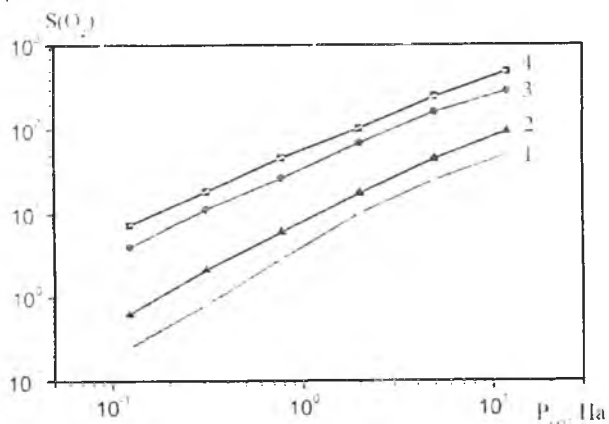


Рис. 28. Залежність величини сенсорного сигналу  $S(O_2)$  нано-порошкового  $ZnO$  (1 –  $ZnO$ , 2 –  $ZnO:Ag$ , 3 –  $ZnO:Au$ , 4 –  $ZnO:Pt$ ) від додаткового парціального тиску кисню в повітрі

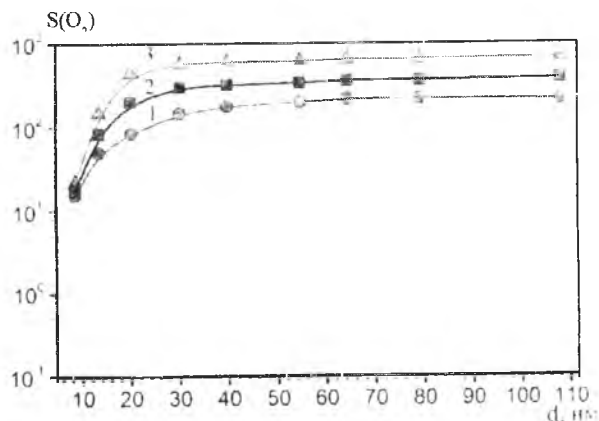


Рис. 29. Залежність величини сенсорного сигналу  $S(O_2)$  нанопорошкового  $ZnO$  (вихідного (1), легованого  $Al$  (3 ат%) (2) та лазерно відпаленого (3) ( $E_i=0,22$  Дж/см<sup>2</sup>,  $\tau=10$  нс)) від розміру наногранул (d)

Побудована принципіальна схема напівпровідникового хімічного сенсора, що ґрунтується на ефекті трансформації ступеня адсорбції в люмінесцентний сигнал, характер якого відповідає кількості та роду газових частинок адсорбованих з навколишнього середовища. Головною особливістю запропонованої нами сенсорної системи є реєстрація фотолюмінесцентного спектру свічення матеріалу з адсорбованими на ньому газовими частинками, де створені комплекси електронних енергетичних рівнів адсорбента з адсорбованими частинками дають змогу виявляти і ідентифікувати адсорбовані атоми. Пропонується використання мультисенсорної системи, що має набір адсорбентів  $ZnO$  і  $TiO_2$  різної модифікації, які характеризуються відмінною чутливістю по відношенню до роду частинок газу. Одночасне вимірювання сигналів всіх датчиків і цифрова обробка інформації може дати змогу визначити концентрації і рід одночасно багатьох газових частинок.

## Висновки

1. Методом Монте-Карло проведено математичне моделювання процесів конденсації і росту тонких шарів  $GaN$  осаджених лазерною абляцією та встановлені залежності швидкості росту шарів з і

зміною температури конденсації та густин потоків конденсованих атомів. Розрахована оптимальна температура конденсації шарів, що становить 650-750°C для співвідношень густин потоків падаючих атомів  $I_{Ga}/I_N \sim 1,1$ .

2. У межах теорії функціонала густини проведено теоретичні дослідження параметрів енергетичного спектра малих кластерів  $(ZnO)_n$  ( $n=2-12$ ) та встановлені умови їх енергетичної стабільності. Із зростанням розміру кластера довжина зв'язку  $Zn-O$  зменшується, а енергія зв'язку в кластері і величина енергетичної щільності зростають. Серед кластерів  $(ZnO)_{12}$  легованих атомами перехідних металів найбільш стабільними є кластери зі заміщенням атома  $Zn$  атомами  $Mn$ ,  $Cu$  і  $Co$ , а ширина забороненої зони у електронному спектрі домішкових кластерів зменшується.

3. Розроблені і реалізовані нові методи керування компонентним і енергетичним станами в лазерному факелі, що визначають властивості конденсованих шарів. Встановлено, що велика енергія іонів і збуджених атомів, що сягає 100 еВ може стимулювати утворення точкових дефектів в конденсованому шарі. Однак, накладання магнітного поля ( $B \sim 0,1$  Тл) в околі мішені паралельно її поверхні сприяє суттєвому зменшенню кінетичної енергії конденсованих атомів при збереженні і навіть підвищенні їх хімічної активності.

4. Створені нові підходи до синтезу епітаксійних тонких окисних і нітридних шарів методами лазерної імпульсної реактивної технології в умовах КЗО з електромагнітною системою та можливістю керування компонентним та енергетичним спектром іонів паро-плівкового факелу, що забезпечує контрольований ріст, високу чистоту, кристалічну досконалість і заданий хімічний склад. Створені монокристалічні епітаксійні тонкі шари окисних та нітридних матеріалів, що володіють яскравою люмінесценцією в голубій, зеленій та червоній областях спектру.

5. Встановлено, що конденсовані шари  $AlN$ ,  $AlN:Mn$  на підкладці  $Al_2O_3$ , перебували у напружено – деформованому стані стиску. З ростом температури конденсації й зменшенням товщини плівки механічні напруження в системі  $AlN-Al_2O_3$  зростають. Додаткова лазерна обробка конденсованих плівок лазерними імпульсами допорогової густини енергії з боку підкладки  $Al_2O_3$ , сприяє частковому зменшенню (майже на порядок) рівня механічних напружень у системі плівка – підкладка.

6. Проведені теоретичні розрахунки і експериментальні дослідження лазерного імпульсного ( $\tau \sim 10-50$  нс) нагріву, кристалізації і відпаду як аморфних, так і кристалічних металоокисних та нітридних шарів. Одержані просторово-часові конфігурації температурних полів, що формуються при цьому для  $ZnO$  і  $GaN$  в залежності від густини енергії лазерного випромінювання при заданому тиску кисню в реакційній камері. Встановлена залежність порогової енергії лазерного відпаду від товщини плівки, значення енергій яких добре узгоджуються з теоретично розрахованими для  $h \geq 0,3$  мкм. В залежності від густини енергії лазерного імпульсу, для заданого тиску кисню в КЗО ( $P_{N_2} \sim 6,5 \cdot 10^3$  Па), можна змінювати в певних межах спектр випромінювання шарів  $GaN:Cr$  та величину яскравості їх катодолумінесценції, яка досягає максимуму при  $E \sim 0,6-0,8$  Дж/см<sup>2</sup> ( $h \sim 0,5-1,0$  мкм).

7. Запропоновано спосіб одержання складних окисних нанопорошкових матеріалів  $TiO_2$  і  $ZnO$  та бар'єрних структур на їх основі типу «ядро-оболонка» методом імпульсного лазерного реактивного випаровування металічних мішеней ( $Ti$ ,  $Zn$ ). Метод дає змогу ефективно продукувати нанопорошки із середньгеометричним діаметром до 5-10 нм і питомою поверхнею більше 80-190 м<sup>2</sup>/г при продуктивності до 30-50 г/год.

8. Розкрито механізм формування нанопорошкового  $ZnO$ , одержаного в допомогою імпульсної лазерної реактивної технології ( $\lambda_r = 1,06$  мкм,  $\tau_r = (0,12-500) \cdot 10^{-6}$  с), що ґрунтується на нерівноважних термодифузійних процесах коагуляції та окиснення як на мішені, так і в проміжку мішень-циклон. Одержані якісні і кількісні характеристики дисперсного і хімічного складів та структурні параметри сформованих нанопорошкових  $ZnO$  і  $TiO_2$  в залежності від енергії випромінюючого лазерного імпульсу, його тривалості, тиску хімічно-активного газу в реакційній камері та геометрії лазерної абляції.

9. Запропоновано люмінесцентний спосіб детектування, розпізнавання та оцінки концентрації газу в аналізованому середовищі, де з метою підвищення швидкодії, селективності та чутливості пропонується аналізувати люмінесцентне свічення, спектральні характеристики якого визначаються заданим поверхневим електронним станом наногранул та хімічним складом аналізованого газу.

10. Вивчено вплив адсорбції молекулярних газів  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$  і  $C_2O_2$  на зміну інтенсивності фотолумінесценції нанопорошкового  $ZnO$  і  $TiO_2$  та встановлені особливості свічення нанопорошкового  $ZnO$  ( $d \sim 40 \div 60$  нм) в т.ч. легованого домішками  $Zn$ ,  $Cu$ ,  $Mn$ ,  $Al$ ,  $Ti$ ,  $Cr$ ,  $V$  (1-2 ат.%). Для вихідного  $ZnO$  при кімнатній температурі спостерігалася інтенсивна ультрафіолетова ( $\lambda_{max} = 385$

нм) та жовто-оранжева люмінесценції ( $\lambda_{\text{max}}=605$  нм) або випромінювання в зеленій області спектру ( $\lambda_{\text{max}}=515$  нм), що визначається власнодефектною структурою одержаних матеріалів.

11. Встановлено фізико-хімічні закономірностей адсорбційних процесів на поверхні нанопорошкових  $TiO_2$  і  $ZnO$  та структур на їх основі. Виявлено високу чутливість і швидкодію сформованих адсорбційних поверхневих станів для створених структур «ядро-оболонка» в нанопорошковому  $ZnO$  в газовому середовищі та вивчені особливості спектрів їх люмінесцентного свічення. Виявлені закономірності зміни поверхневих електронних станів при конденсації газів ( $O_2$ ,  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ) на нанопорошках  $ZnO$  і  $TiO_2$ . Вивчені каталітичні процеси на поверхні наногранул  $ZnO$  при поверхневому легуванні домішками благородних металів ( $Ag$ ,  $Au$ ,  $Pt$ ) та встановлено, при цьому, ріст сенсорної чутливості до газів.

12. Досліджені спектри дифузного відбивання нанопорошків  $TiO_2$  (рутил),  $V_2O_5$  та нанокompозитів  $TiO_2/Cr_2O_3$ ,  $TiO_2/MnO_2$ ,  $TiO_2/V_2O_5$  у спектральному діапазоні 400-750 нм при кімнатній температурі, де спостерігається додаткове поглинання в червоній області лазерно-оброблених нанопорошків  $TiO_2$ , що пов'язується з формуванням додаткових власнодефектних електронних рівнів в матеріалі. У легованих  $TiO_2$  спостерігався «синій» зсув краю інтенсивного оптичного поглинання, поява смуг додаткового поглинання у домішковій області та просвітлення у нанокompозиті  $TiO_2/MnO_2$  в ділянці спектра 400-460 нм. На основі одержаних даних оцінені ширини заборонених зон, концентрації носіїв заряду та тип провідності нанопорошків  $TiO_2$  та композитів на їх основі.

13. Встановлено часові і енергетичні параметри лазерної модифікації нанодисперсного  $TiO$ , при яких зміна параметрів ґратки призводить до збільшення ступеня «гостьового» навантаження у порівнянні з неопроміненими зразками. Синхронне зростання сталих ґратки тетрагональної комірки пов'язується з релаксацією залишкових напруг, які утворені внаслідок швидкого остигання частинок при лазерному синтезі.

14. Шляхом лазерно-стимульованої інтеркаляції домішок, одержано шаруваті монокристали  $GaSe$ ,  $InSe$  з втіленими  $Mn$ ,  $Ni$  та  $Cr$  і встановлено, що в таких структурах реалізується гігантський магнеторезистивний ефект, величина і знак якого залежать від концентрації втіленого «гостьового» компоненту. Механізм виявленого ефекту пов'язується зі змінами топології станів інтеркаляту в околі рівня Фермі під дією магнітного поля.

15. Досліджено перерозподіл домішок в нанопоруватому вуглеці, зумовлений лазерним опроміненням та встановлено формування при цьому періодично легованих структур. Лазерна обробка активованого вуглецю, легованого  $Er$ ,  $Mn$  і  $Cr$ , істотно впливає на просторовий перерозподіл втілених атомів металів, їх енергетичні і зарядові стани та питому провідність, а, відповідно, і на параметри суперконденсаторів, сформованих на їх основі.

1. Kotlyarchuk V.K. Pulsed Laser Deposition of Phosphor Nitride Thin Films / Kotlyarchuk V.K., Popovych D.I. // Proceedings SPIE. -2000. -4148. -P.247-251.
2. Бобицький Я.В. Дослідження процесів конденсації тонких шарів оксидних люмінофорних матеріалів з лазерної плазми / Бобицький Я.В., Котлярчук В.К., Попович Д.І., Савчук В.К. // Вісник НУ "Львівська політехніка", сер.Електроніка. -2000 -№401. -С.3-8.
3. Kotlyarchuk V.K. Fabrication of nitride thin films from laser plasma / Kotlyarchuk V.K., Popovych D.I., Serednytski A.S. // Proceedings SPIE. – 2003. – V. 5116. -P. 829-835.
4. Kotlyarchuk V.K. Study of formation processes of thin nitride materials layers from laser plasma / Kotlyarchuk V.K., Popovich D.I., Savchuk V.K., Serednytski A.S. // Functional materials. – 2003. – V.10, №2, – P.339-344.
5. Бовгира О.В. Вивчення структурних та електронних властивостей кластерів  $ZnO$  методом теорії функціонала густини / Бовгира О.В., Бовгира Р.В., Коваленко М.В., Попович Д.І., Середницький А.С. // Журнал нано-та електронної фізики. –2013. – Т.5, №1. – С.01027(6с).
6. Покладок Н.Т. Структура і фізическіє свойства селенида галлія, лазерно інтеркалірованного никелем. / Покладок Н.Т., Григорчак І.І., Лукиянец Б.А., Попович Д.І. // Фізика твердого тела. -2007. -49, В4. - С.681-684.
7. Беркешук М.В. Перераспределение примесей в активированном углероде, обусловленное лазерным воздействием / Беркешук М.В., Будзуляк И.М., Соловко Я.Т., Попович Д.И. // Электрохимическая энергетика. -2006, -6, №2. -С.92-96.
8. Жировецький В.М. Модифікація структури та фотолюмінесценції нанопорошків  $ZnO$  з допомогою лазерної ударно-хвильової обробки / Жировецький В.М., Ковалюк Б.П., Мочарський В.С., Нікіфоров Ю.М., Онісімчук В.В., Попович Д.І., Середницький А.С. // Фізика і хімія твердого тіла. –2012. – Т.13, №4. – С. 947-952.

9. Kovalyuk B. Modification of structure and luminescence of ZnO nanopowder by the laser shock-wave treatment / Kovalyuk B., Mocharskyi V., Nikiforov Yu., Onisimchuk V., Popovych D., Serednytski A., Zhyrovetsky V. // Physica Status Solidi (c). –2013. –10. – P.1288-1291.
10. Shevchuk V.N. Structure features and paramagnetic centres in oxide nanopowders / Shevchuk V.N., Popovych D.I., Usatenko Yu.N. et al. // Functional Materials. -2009. -16, №4. P.448-455.
11. Шевчук В.Н. Спектри дифузного відбивання нанопорошків  $TiO_2$  та  $V_2O_5$ . / Шевчук В.Н., Попович Д.І., Белюх В.М., Усатенко Ю.М. // Фізичний збірник НТШ. -2011. –8. С.403-415.
12. Шевчук В.Н. Особливості спектрів дифузного відбивання нанопорошків  $TiO_2$  легованих 3-d металами / Шевчук В.Н., Попович Д.І., Белюх В.М., Усатенко Ю.М. // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології - 2013. -Т11, №1. -С. 99-108.

**Остафійчук Богдан Костянтинович** – член-кореспондент НАН України, доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»;

**Попович Дмитро Іванович** – доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник Інституту прикладних проблем механіки і математики імені Я. Підстригача НАН України.

#### **Рецензент**

**Будзуляк І.М.** – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри матеріалознавства і новітніх технологій ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника».