

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
(ФГБОУ ВО «АмГУ»)

Факультет инженерно-физический
Кафедра физики
Направление подготовки 03.03.02 – Физика

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Зав. кафедрой

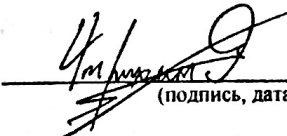
 Е.В.Стукова

«16» 06 2019 г.


БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

на тему: Радиационная стойкость частиц оксида цинка с различной морфологией поверхности


Исполнитель
студент группы 511-об

 14.06.2019 Я.В. Умрихин
(подпись, дата)

Руководитель
доцент, д-р. физ.-мат. наук

 17.06.2019 В.В. Нещименко
(подпись, дата)

Нормоконтроль
доцент, канд. физ.-мат. наук

 20.06.2019 О.В.Зотова
(подпись, дата)

Благовещенск 2019


Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
профессионального образования
АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
(ФГБОУ ВПО «АмГУ»)

Факультет инженерно-физический

Кафедра физики

УТВЕРЖДАЮ

Зав. кафедрой

 Е.В. Стукова
« 04 » 05 2019 г.

ЗАДАНИЕ

К выпускной квалификационной работе студента Умрихина Якова Вячеславовича

1. Тема выпускной квалификационной работы: Радиационная стойкость частиц оксида цинка с различной морфологией поверхности (утверждена приказом от 15.04.2019 № 847-ч)

2. Срок сдачи студентом законченной работы 14.06.2019

3. Исходные данные к выпускной квалификационной работе: спектры диффузного отражения частиц оксида цинка с различной конфигурацией; спектры фотолюминесценции частиц оксида цинка с различной конфигурацией

4. Содержание выпускной квалификационной работы (перечень подлежащих разработке вопросов): проанализировать индивидуальные спектры диффузного отражения для каждого типа частиц оксида цинка после облучения протонами; построить кривые спектров излучения фотолюминесценции для частиц оксида цинка различной конфигурации; осуществить анализ индуцированных ионизирующим излучением радиационных дефектов в наноструктурированных частицах оксида цинка

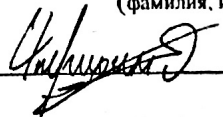
5. Перечень материалов приложения: (наличие чертежей, таблиц, графиков, схем, программных продуктов, иллюстративного материала и т.п.): нет

6. Консультанты по выпускной квалификационной работе: нет

7. Дата выдачи задания 04.05.2019

Руководитель выпускной квалификационной работы: Нещименко Виталий Владимирович; доцент; доктор физ.-мат. наук
(фамилия, имя, отчество, должность, ученая степень, ученое звание)

Задание принял к исполнению (дата):

 14.06.2019
(подпись студента)

РЕФЕРАТ

Бакалаврская работа содержит 49 с., 39 рисунков, 3 таблицы, 26 источников.

ОКСИД ЦИНКА, НАНОЧАСТИЦЫ, ИОНИЗИРУЮЩЕЕ ИЗЛУЧЕНИЕ, СПЕКТРЫ ДИФFUЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ, ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ, РАДИАЦИОННЫЕ ДЕФЕКТЫ

Объектом исследования являются частицы оксида цинка с различной морфологией поверхности.

Цель работы состоит в исследовании влияния конфигурации частиц оксида цинка на радиационную стойкость этих частиц после облучения протонами.

Для исследования применялись методы построения разностных спектров диффузного отражения с помощью пакета прикладных программ OriginLab; разложение разностных спектров диффузного отражения на индивидуальные полосы с помощью программы XPS.

Актуальность работы заключается в том, что материалы на основе оксида цинка, с одной стороны, используются в составе различных оптоэлектронных приборов. С другой стороны, такие материалы обладают высокой фото- и радиационной стойкостью, что позволяет использовать их в качестве отражающих элементов на космических аппаратах с целью сохранения функционирования терморегулирующей системы.

Полученные результаты могут найти своё применение в дальнейших исследованиях терморегулирующих покрытий, причин образования дефектов в покрытиях на основе наночастиц оксида цинка, а также определения зависимости влияния конфигурации поверхности наночастиц на радиационную стойкость.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	5
1 Кристаллическая структура и оптические свойства оксида цинка	7
1.1 Кристаллическая структура оксида цинка	7
1.2 Оптические свойства оксида цинка	9
1.3 Точечные дефекты и центры поглощения в оксиде цинка	10
2 Методика и объекты исследования	16
2.1 Объекты исследования	16
2.2 Методика измерения спектров диффузного отражения	18
2.3 Методика измерения спектров фотолюминесценции	20
2.4 Источник ионизирующего излучения	21
2.5 Растровая электронная микроскопия	22
2.6 Рентгеноструктурный анализ	24
3 Исследование деградации оптических свойств частиц оксида цинка с различной морфологией поверхности при облучении протонами	26
3.1 Анализ спектров диффузного отражения и фотолюминесценции частиц оксида цинка с различной морфологией поверхности	26
3.2 Моделирование воздействия протонов на частицы оксида цинка с различной морфологией поверхности	29
3.3 Анализ спектров наведенного поглощения оксида цинка с различной морфологией поверхности после облучения протонами	32
3.4 Анализ спектров фотолюминесценции оксида цинка с различной морфологией поверхности после облучения протонами	38
Заключение	45
Библиографический список	47

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на то, что ZnO не является «новым» материалом для микроэлектроники и исследуется на протяжении нескольких десятилетий, интерес к исследованию и получению структур ZnO, в том числе наноразмерных, существенно возрос в последнее время. Это обусловлено тем, что по сравнению с другими полупроводниковыми материалами ZnO имеет более высокую энергию экситонного возбуждения, более устойчив к радиации и является многофункциональным материалом, обладая пьезоэлектрическими, ферроэлектрическими и ферромагнитными свойствами [1].

Материалы на основе оксида цинка могут быть использованы как оптоэлектронные преобразователи, люминесцентные материалы, прозрачные электроды, чувствительные слои газовых и биологических сенсоров, катализаторы, детекторы рентгеновского и гамма-излучений. Оксид цинка характеризуется высокой чувствительностью электрофизических свойств поверхности к изменению состояния окружающей среды, при этом проявляет стабильность на воздухе, в водных и органических средах [2].

Эпитаксиальные слои и монокристаллы будут важными составляющими для разработки оптоэлектронных (синие и ультрафиолетовые детекторы и излучатели), пьезоэлектрических и спинтронных приборов. Эпитаксиальные покрытия, на основе оксида цинка, создают большие надежды в качестве прозрачных полупроводниковых тонких плёнок, которые будут очень важны при производстве фотоэлементов, газовых детекторов и дисплеев.

Покрытия, основанные на наночастицах оксида цинка, используются в качестве отражающих элементов на космических аппаратах с целью сохранения функционирования терморегулирующей системы. Среди остальных изучаемых материалов, порошки на основе оксида цинка проявили наибольшую устойчивость к космическому излучению, как со стороны частиц, так и со стороны квантов электромагнитного излучения. Во время пребывания на орбите, покрытия

подвергаются воздействию космического излучения, что приводит к образованию различного рода дефектов в наночастицах. С течением времени количество наведенных дефектов возрастает, что приводит к уменьшению коэффициента диффузного отражения, увеличению дополнительных полос поглощения и, как следствие, к увеличению коэффициента поглощения материала. Для увеличения срока жизни покрытий, необходимо понимать принципы образования дефектов, а также учитывать влияние конфигурации наночастиц на радиационную стойкость.

Цель работы – выявления влияния конфигурации частиц оксида цинка на радиационную стойкость этих частиц после облучения протонами.

Для достижения поставленной цели, необходимо выполнить следующие задачи:

- 1) проанализировать индивидуальные спектры диффузного отражения для каждого типа частиц оксида цинка после облучения протонами;
- 2) построить кривые спектров излучения фотолюминесценции для частиц оксида цинка различной конфигурации;
- 3) осуществить анализ индуцированных ионизирующим излучением радиационных дефектов в наноструктурированных частицах оксида цинка.

1 КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДА ЦИНКА

1.1 Кристаллическая структура оксида цинка

Большинство бинарных полупроводниковых соединений A_2B_6 кристаллизуются в двух близких между собой алмаз подобных структурах: сфалерита и вюрцита. В этих структурных типах каждый атом окружен четырьмя атомами другого вида, то есть они проявляют одинаковую валентность, равную четырем. Подобная тетраэдрическая координация характерна для sp^3 ковалентной связи, однако такие материалы имеют также существенный ионный характер связи [3]. ZnO по характеру ионности находится на границе между ковалентным и ионным полупроводником [5].

Оксид цинка кристаллизуется в следующих структурах (рисунок 1) [2]:

1) структура вюрцита, структурный тип В4, пространственная группа $P63mc$, координационные числа (КЧ): $KЧ(Zn) = KЧ(O) = 4$ (тетраэдрическое окружение);

2) структура сфалерита, или цинковая обманка, структурный тип В3, пространственная группа $mF34$, $KЧ(Zn) = KЧ(O) = 4$ (тетраэдрическое окружение);

3) структура каменной соли – $NaCl$, структурный тип В1, пространственная группа $Fm3m$, $KЧ(Zn) = KЧ(O) = 6$ (октаэдрическое окружение).

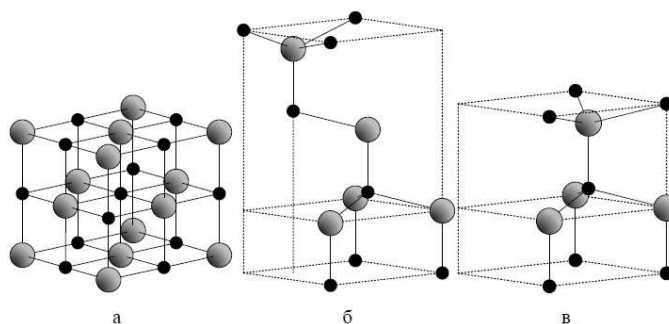


Рисунок 1 – Кристаллическая структура ZnO : а – каменная соль,
б – сфалерит, в – вюрцит

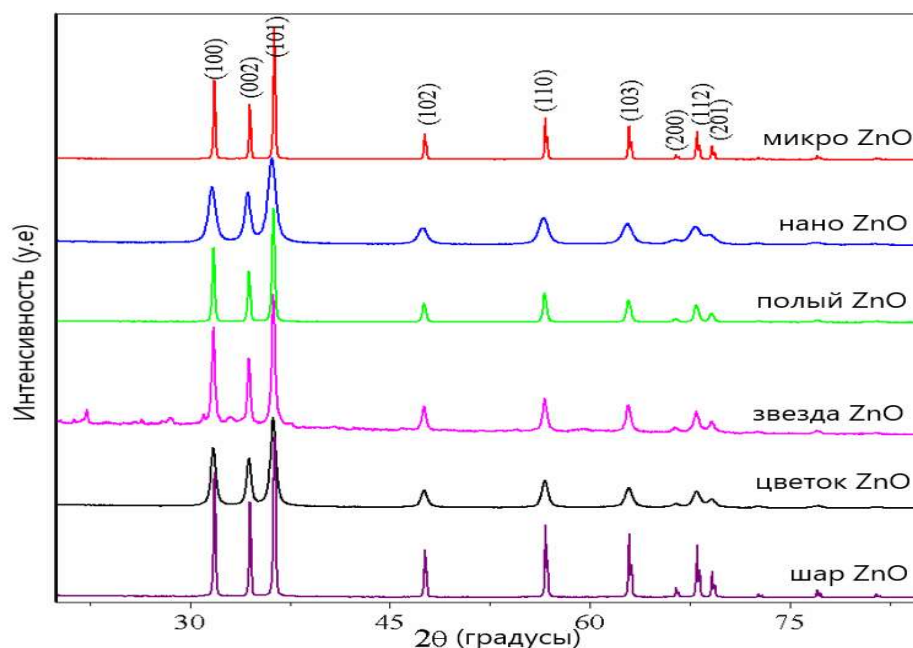


Рисунок 3 - Спектр рентгенофазового анализа оксида цинка с различной конфигурацией частиц

Используя данные из рентгенофазового анализа можно определить размер частиц оксида цинка, применяя формулу Шеррера:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \alpha}, \quad (1)$$

где d – средний размер кристаллов;

K – безразмерный коэффициент формы частицы (обычно равный 0,9);

λ – длина волны рентгеновского излучения;

β – ширина рефлекса на полувысоте (в единицах 2θ);

α – брэгговский угол дифракции.

1.2 Оптические свойства оксида цинка

Оксид цинка, являясь прямозонным полупроводниковым материалом с шириной запрещенной зоны около 3,36 эВ, проявляет сильные пропускные свойства около ультрафиолетовой зон излучения (рисунок 4). В большей части видимой зоны излучения хорошо видно, что коэффициент диффузного отражения достигает значения около 90 %.

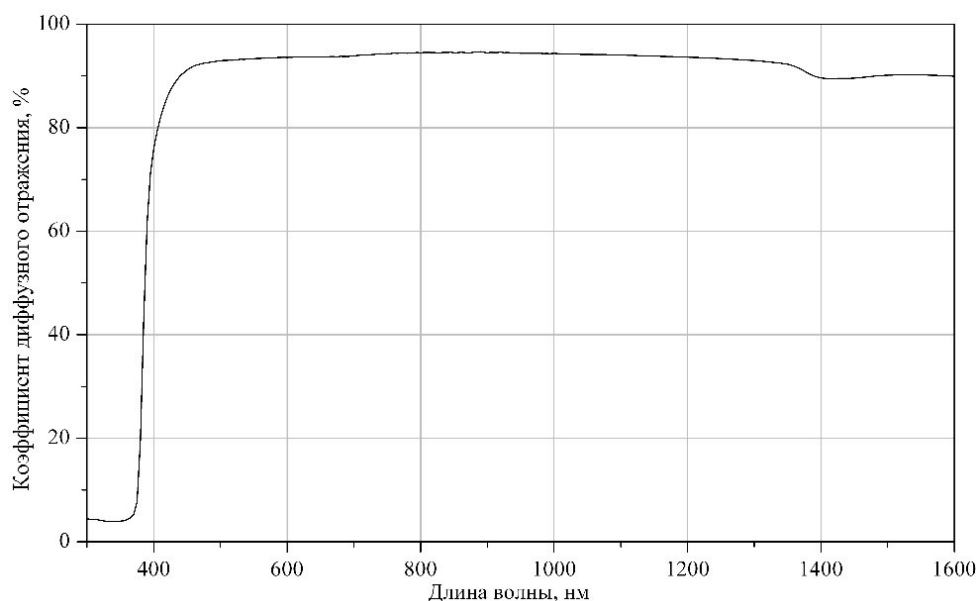


Рисунок 4 – Спектр диффузного отражения оксида цинка

Благодаря этим особенностям, оксид цинка может зарекомендовать себя в качестве применения в оптоэлектронике, например: антибликовое покрытие для солнечных батарей, газовые сенсоры, жидкокристаллические дисплеи и прочих областях.

1.3 Точечные дефекты и центры поглощения в оксиде цинка

Действие ионизирующих излучений проявляется в изменении оптических и других свойств материалов. Ответственны за эти изменения как первичные процессы образования простейших дефектов (вакансии и междоузельные атомы), так и вторичные, отражающие характер накопления ассоциаций простейших дефектов в кристаллической решетке [8].

В оксиде цинка радиационные повреждения могут возникать в подрешетке кислорода и цинка, при этом пороговая энергия смещения для атома цинка составляет 40-70 эВ, для кислорода – 47-57 эВ [9].

При воздействии излучения в структуре оксида цинка образуются различного рода дефекты кристаллической решетки. Это вакансии как катионной, так и анионной подрешеток, междоузельные атомы, близкие пары Френкеля, а также более сложные дефекты [10].

В работе [3] методом функционала плотности в локальное приближение рассчитаны энергии образования дефектов в катионной (а) и анионной (б) подрешетке оксида цинка относительно уровня Ферми (рисунок 5).

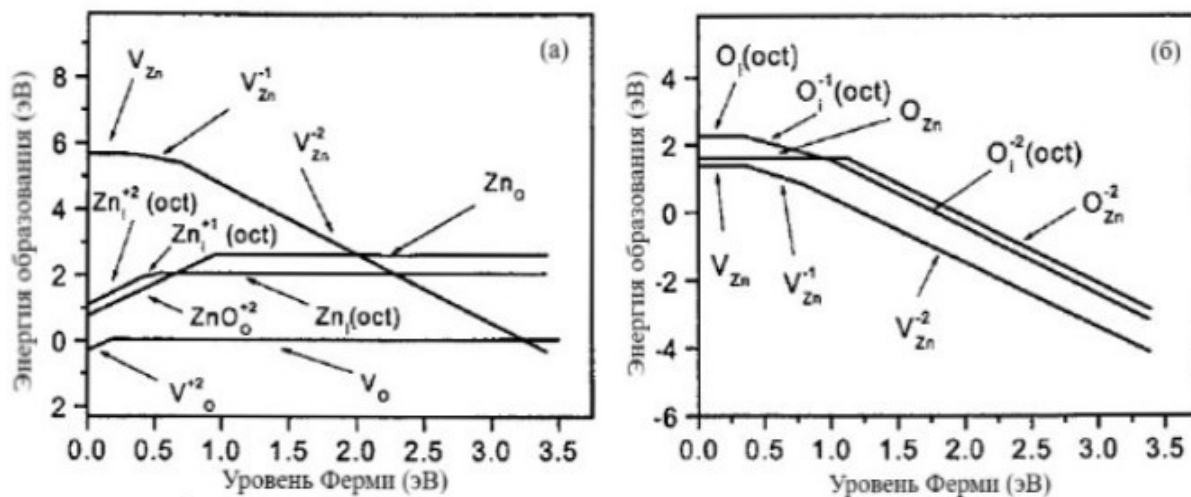


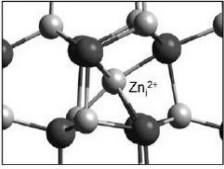
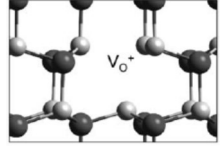
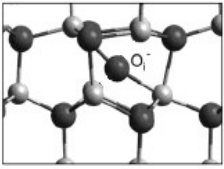
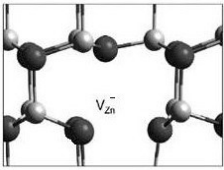
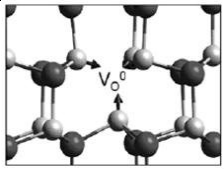
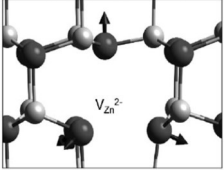
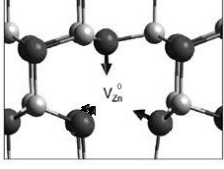
Рисунок 5 – Энергия образования точечных дефектов в оксиде цинка в зависимости от уровня Ферми [3]

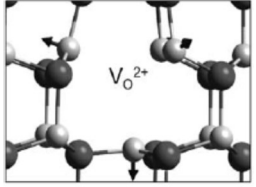
При помощи химического анализа, метода электронного парамагнитного резонанса, применения оптического возбуждения и метода функционала плотности в локальном приближении удалось установить значения основных максимумов полос поглощения радиационных дефектов в оксиде цинка и их возможную природу. Результаты исследования представлены в таблице 1 [1, 6].

Установлено, что в оксиде цинка к основным дефектам относятся: дефекты анионной подрешетки – междуузельный кислород в виде O_i^0 , O_i^- , O_i^{2-} , а также вакансии кислорода V_i^0 , V_i^+ , V_i^{2+} ; дефекты катионной подрешетки – междуузельный цинк Zn_i^0 , Zn_i^+ , Zn_i^{2+} и различные вакансии цинка V_{Zn}^0 , V_{Zn}^- , V_{Zn}^{2-} [10].

Таблица 1 – Энергетическое положение максимумов полос поглощения радиационных дефектов в оксиде цинка [33]

Природа дефекта	Положение, эВ	Полуширина на полувысоте, эВ	Схема дефекта
Exc	3,2	0,05	--

Zn_i^{2+}	3,13	0,12	
V_O^*	3,03	0,22	
O_i^- или O_i^{2-}	2,83	0,35	
V_{Zn}^- или $(V_{Zn}^- - Zn_i^0)^-$	2,64	0,35	
V_O^0	2,44	0,22	
V_{Zn}^{2-}	2,25	0,35	
$K_1(V_O)$	2,05	0,35	--
$K_1(V_{Zn})$	1,86	0,22	--
$K_2(V_{Zn})$	1,64	0,35	--
$K_2(V_O)$	1,44	0,35	--
V_{Zn}^0	1,25	0,35	

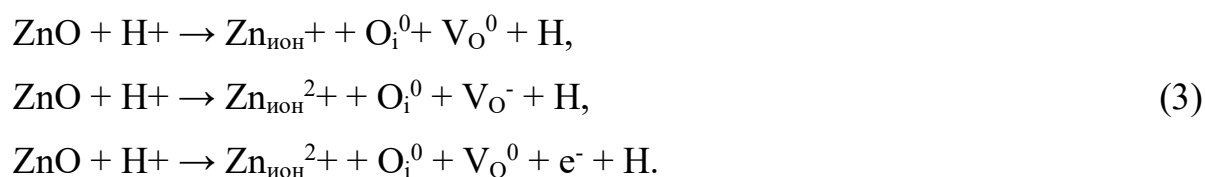
V_o^{2+}	1,05	0,35	
------------	------	------	---

Образование дефектов в оксиде цинка после облучения протонами, вызвано радиационными повреждениями, которые могут возникнуть, по крайней мере, двумя различными способами.

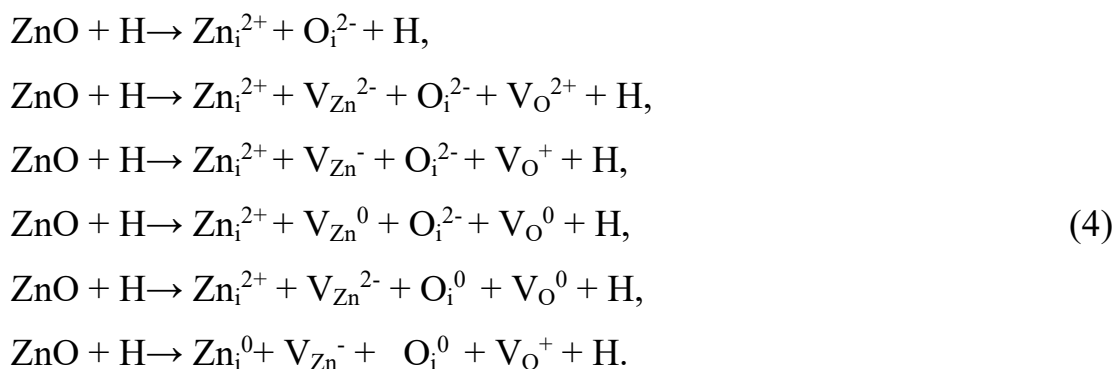
Первый — это ионизационный механизм, характерный для поверхностного слоя, когда протон с большой энергией налетает на межатомную связь, разрушает ее, захватывает электрон (образуя атом водорода), в результате чего образуются два ионизированных атома:



На поверхности возможны также случайные процессы выбивания наименее связанного кислорода с образованием анионных вакансий, при этом протон также осуществляет захват электрона [34 - 36]. Выбитый кислород производит вторичные атомные столкновения:



Второй процесс первичного радиационного повреждения, происходящий одновременно с первым, происходит в объеме пигмента, и осуществляется за счет выбивания атомов из узлов с образованием вакансий по следующим реакциям:



Протоны, выбивая молекулы цинка и кислорода в междоузлие, образуют свободные вакансии, что приводит к возникновению таких типов дефектов как V_{O}^0 ; V_{O}^{+} ; V_{O}^{2+} ; $\text{V}_{\text{Zn}}^{2-}$; V_{Zn}^{-} ; V_{Zn}^0 . Одновременно может происходить захват вакансий порами и дислокациями не вакансионного типа, поглощение дислокациями междоузельного типа междоузельных атомов, ассоциация вакансии в комплексы $\text{K}(\text{V}_{\text{Zn}})$, $\text{K}(\text{V}_{\text{O}})$. Комплексы $\text{K}_1(\text{V}_{\text{Zn}})$, $\text{K}_1(\text{V}_{\text{O}})$ возникают благодаря облучению ионизированными протонами, $\text{K}_2(\text{V}_{\text{Zn}})$, $\text{K}_2(\text{V}_{\text{O}})$ возникает благодаря облучению нейтральными атомами водорода.

При этом водород и кислород могут диффундировать на поверхность пигмента, с последующей десорбцией, в зависимости от их парциального давления над поверхностью [7].

Авторами других работ предлагаются несколько похожие стадии дефектообразования при облучении протонами пигмента оксида цинка, обусловленное радиационным повреждением.

Например, в работах [12, 26] было установлено, что при облучении протонами ZnO , на первой стадии, накопление центров окраски происходит в основном на до радиационных дефектов, т.е. на дефектах решетки и в основном на дефектах на поверхности. Образование центров окраски может происходить за счет нескольких одновременно протекающих процессов. Первичными являются два процесса: термическая десорбция газов с поверхности (поскольку оксид цинка в исходном состоянии нестехиометричен по кислородной подрешетке) и термическая ионизация междоузельных атомов Zn_i^0 и ионов цинка Zn_i^{+} . Эти процессы приводят к освобождению центров хемосорбции на

поверхности, которыми являются ионы цинка и кислорода, анионные и катионные вакансии, и появлению ионов Zn_i^{2+} и свободных электронов. К вторичным процессам относится захват анионными вакансиями свободных электронов с образованием вакансий кислорода V_O^0 .

2 МЕТОДИКА И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Объекты исследования

Объектами исследования являлись частицы оксида цинка различной формы: «полый» и «шар» (рисунок 6); «звезда» и «цветок» (рисунок 7); «микро» и «нано» (рисунок 8).

Полые частицы (рисунок 6) были получены гидротермальным методом: ацетат цинка $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ растворяли в деионизированной воды, после чего добавляли гидрокарбонат аммония NH_4HCO_3 . Раствор выливали в автоклав с тефлоновым покрытием, который был заполнен до 80 % от объема. Герметичный автоклав выдерживали при 180 °С в течение 15 часов. После естественного охлаждения автоклав открывали, белый порошок собирали и последовательно несколько раз промывали деионизированной водой и этанолом. Затем, порошок сушили на воздухе при 60 °С с последующей термической обработкой при температуре 650 °С в течение 3 часов.

Частицы с конфигурацией «шар» (рисунок 6) изготавливали путем смешивания в трехгорлой колбе ацетат цинка $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ с диэтиленгликолем $C_4H_{10}O_3$ при механическом перемешивании в течение 1 часа, затем осуществляли нагрев при температуре 160 °С. Для предотвращения испарения растворителя использовали дефлегмацию с водяным охлаждением.

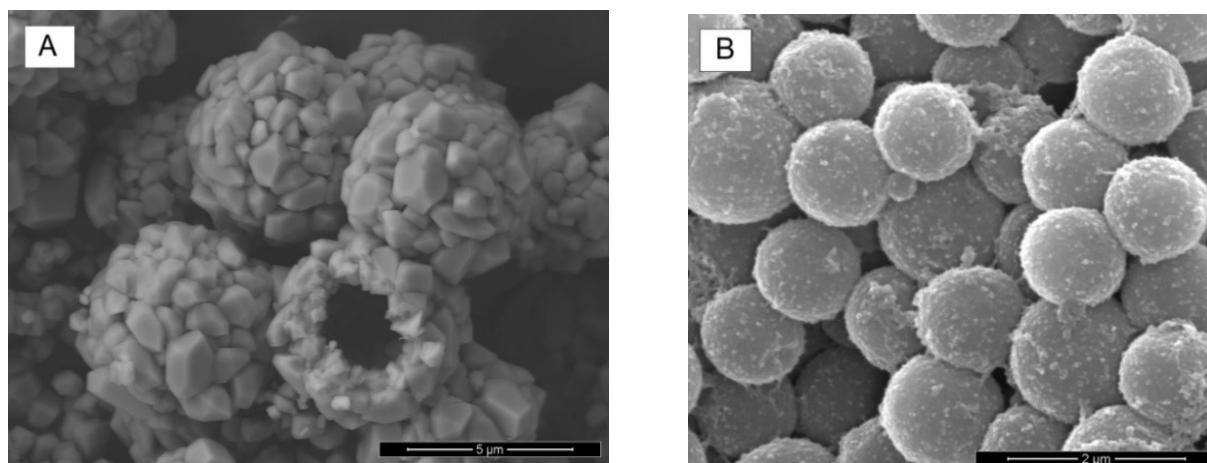


Рисунок 6 – Электронное изображение частиц оксида цинка с конфигурацией

«полый» и «шар» [6]

Полученную белую коллоидную суспензию центрифугировали. Надосадочную жидкость декантировали и несколько раз промывали спиртом. После этого раствор высушивали на воздухе при 60 °С с последующей термической обработкой при 300 °С в течение 3 часов.

Частицы с конфигурацией «звезда» (рисунок 7) синтезировали следующим способом: ацетат цинка $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ растворяли в деионизированной воде при магнитном перемешивании, затем добавляли 25 % раствор аммиака, после чего добавляли тетрагидридоборат калия KBH_4 . Раствор переносили в автоклав с тефлоновым покрытием.

Герметичный автоклав выдерживали при 140 °С в течение 8 часов. Затем автоклав охлаждался до комнатной температуры. Белый раствор собирали без центрифугирования и последовательно несколько раз промывали деионизированной водой и этанолом. Раствор высушивали на воздухе при 60 °С без термической обработки.

Для полученных частиц с конфигурацией «цветок» (рисунок 7) деионизированную воду и спирт смешивали с ацетатом цинка $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ с последующим добавлением гидрокарбонат аммония NH_4HCO_3 и соединения γ -метакрилоксипропилтриметоксисилана.

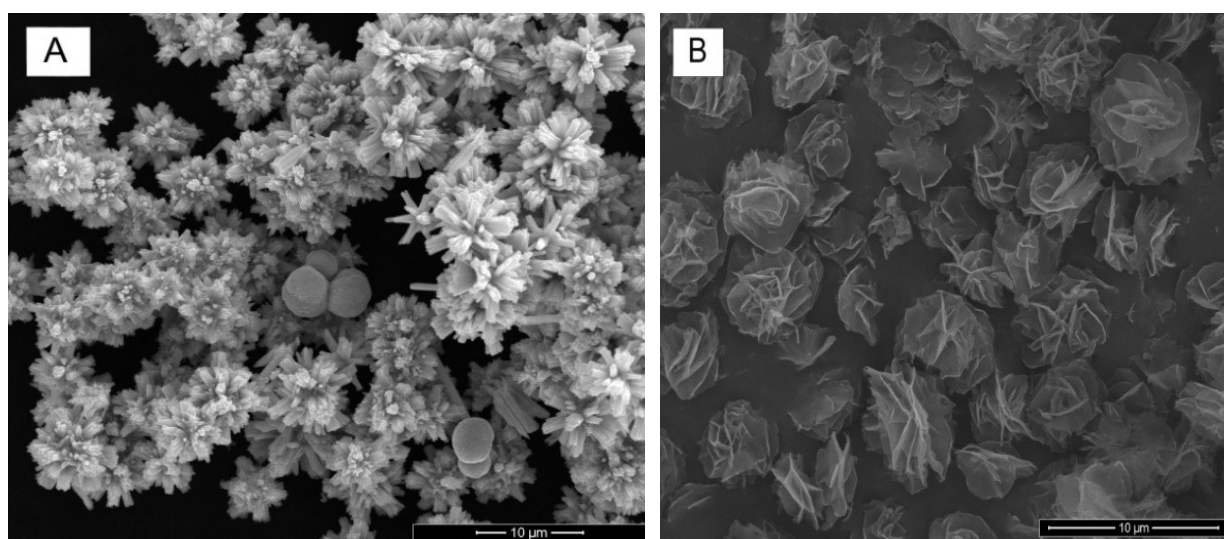


Рисунок 7 – Электронное изображение частиц оксида цинка с конфигурацией «звезда» и «цветок» [6]

Раствор переливали в автоклав с тефлоновым покрытием, который поддерживали при 100 °С в течение 6 часов.

После охлаждения автоклав открывали, белый порошок собирали и последовательно несколько раз промывали деионизированной водой и спиртом. Затем, густой раствор сушили на воздухе при 60 °С, затем подвергали термообработке при 650 °С в течение 3 часов.

Аналогичными способами, были получены объекты с конфигурацией «микро» и «нано» (рисунок 8).

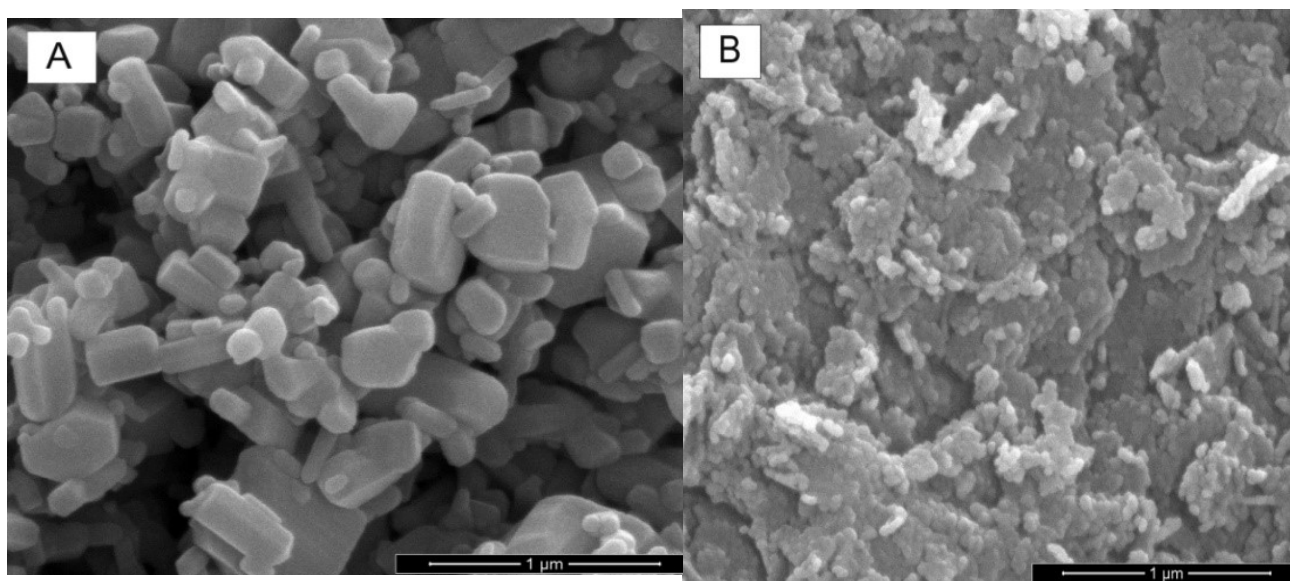


Рисунок 8 – Электронное изображение частиц оксида цинка с конфигурацией «микро» и «нано» [6]

2.2 Методика измерения спектров диффузного отражения

Диффузное отражение света происходит, когда свет как бы проникает под поверхность объекта, поглощается, а затем вновь испускается (рисунок 9). При этом положение наблюдателя не имеет значения, так как диффузно отраженный свет рассеивается равномерно по всем направлениям. Только благодаря диффузному отражению поверхности тел становятся видимыми [15].

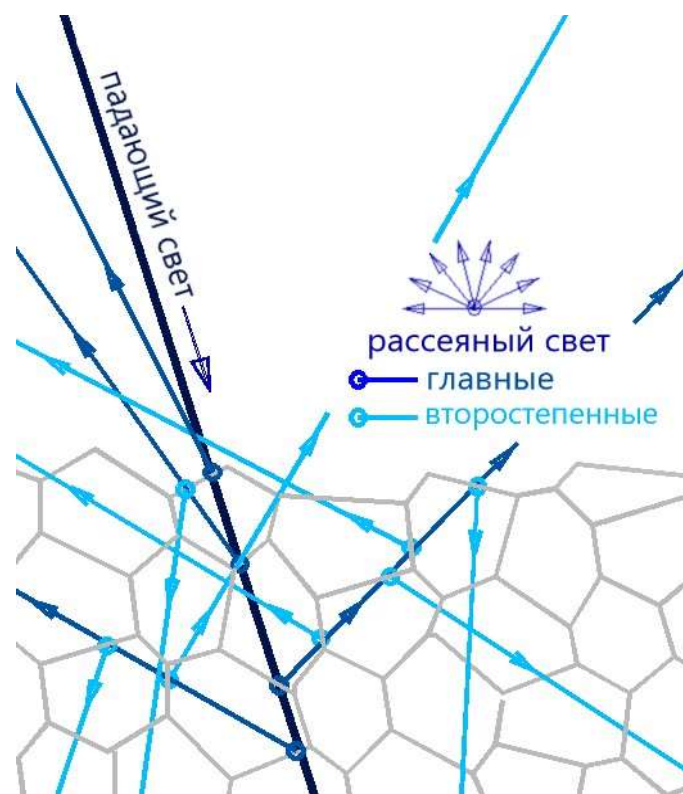


Рисунок 9 – Механизм рассеяния света [13]

Свет точечного источника отражается от идеального рассеивателя по закону косинусов Ламберта: интенсивность отраженного света пропорциональна косинусу угла между направлением света и нормалью к поверхности [15]:

$$I = I_0 \cdot k_d \cdot \cos \Theta, \quad (5)$$

где I - интенсивность отраженного света;

I_0 - интенсивность точечного источника;

k_d - коэффициент диффузного отражения;

Θ - угол между направлением света и нормалью к поверхности.

Для исследования отражательных способностей оксида цинка, было произведено облучение пучком протонов с энергией 100 кэВ при давлении 10^{-5} Па с флюенсом $5 \cdot 10^{15}$ см⁻². На рисунке 10 представлена зависимость коэффициента диффузного отражения до и после облучения от длины волны падающего излучения. Для определения влияния излучения протонов на деградацию поверхности объектов исследования находится разностный

коэффициент диффузного отражения между зависимостями до и после облучения.

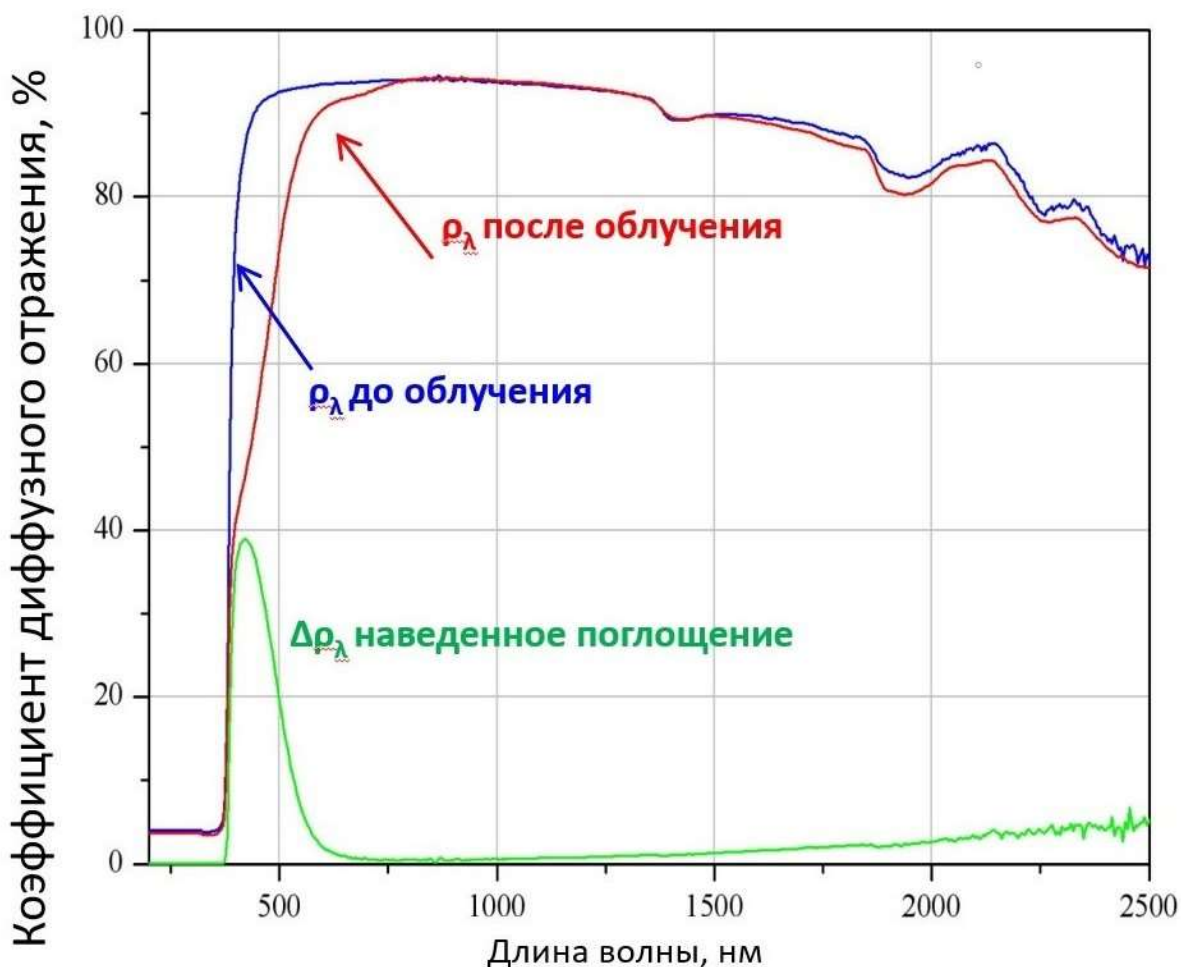


Рисунок 10 - Зависимость разностного коэффициента диффузного отражения от длины волны падающего излучения

2.3 Методика измерения спектров фотолюминесценции

Спектры фотолюминесценции I_{λ} регистрировали в области 360-660 нм спектрографом фирмы Zolix при комнатной температуре. Возбуждение осуществляли He-Cd лазером с длиной волны излучения 325 нм.

На рисунке 11 представлена схема установки для регистрации спектров фотолюминесценции где: 1 – лазер; 2 – щели регуляции луча; 3 – фильтр; 4 – диафрагма; 5 – измерительная камера; 6 – монохроматор Omni- λ 300; 7 – InGaAs детектор; 8 – синхронизатор; 9 – источник питания; 10 – оптический

прерыватель; 11 – система обработки данных; 12 – ЭВМ. Лазерный пучок от He-Cd лазера через оптические системы попадает на образец, в котором возбуждается люминесценция, регистрируемая детектором арсенидом галлия-индия (InGaAs). Через систему синхронизации и систему обработки данных информация поступает на ЭВМ.

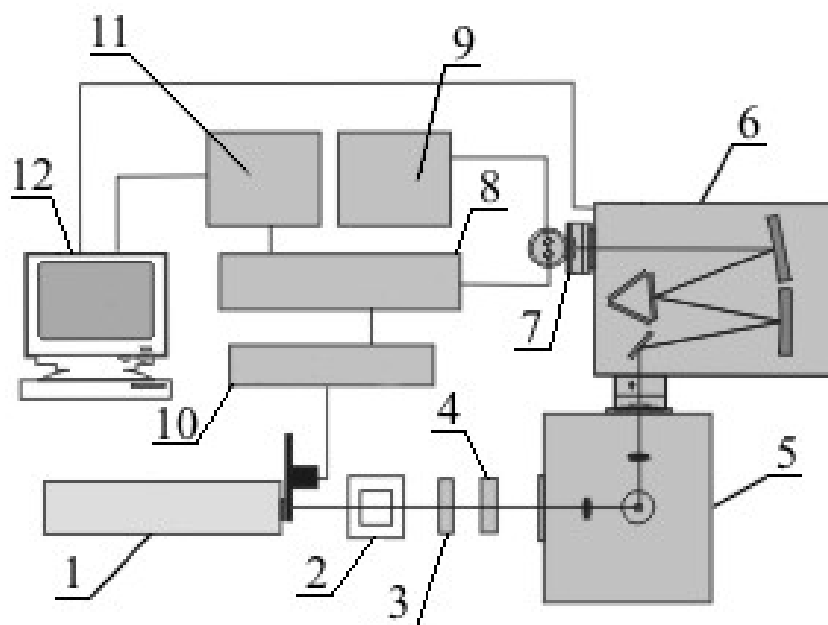


Рисунок 11 – Схема установки для измерения спектров фотолюминесценции [12]

2.4 Источник ионизирующего излучения

С использованием установки комплексного имитатора факторов космического пространства «КИФК» проводилось облучение наночастиц оксида цинка. Данная установка позволяет воссоздать шесть факторов космического пространства: протонное, электронное, ЭМ- и УФ- излучения, высокий вакуум. Для исследования использовалось только протонное излучение. За счет системы нагрева и охлаждения можно устанавливать рабочую температуру в камере с погрешностью ± 1 °С. На установке существует возможность облучать образцы электронами и протонами с энергией от 30 до 170 кэВ с плотностью потока $6 \cdot 10^9 - 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ и $3 \cdot 10^9 - 1 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ соответственно. В качестве источника,

имитирующего солнечное излучение, установлена ксеноновая лампа, излучающая в диапазоне от 200 до 400 нм. Вакуум в рабочей камере создается системой насосов: форвакуумного, диффузионного и турбомолекулярного и достигает порядка 10^{-5} Па [6].

2.5 Растровая электронная микроскопия

Одним из эффективных способов получения изображения объектов наноразмера, является растровая электронная микроскопия. Данный вид микроскопии базируется на взаимодействии сфокусированного пучка электронов с исследуемым образцом.

Электроны, взаимодействующие с веществом, испускают сигналы различного рода, которые, в свою очередь, содержат необходимую информацию о структуре поверхности и сложности состава вещества. К таким типам сигнала относятся: вторичные электроны, отраженные электроны, Оже-электроны и рентгеновское излучение (рисунок 12) [10].

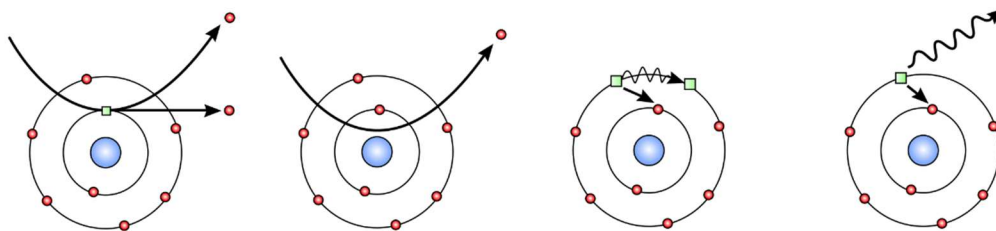


Рисунок 12 - Виды взаимодействия электронов с веществом [10]

Одним из важнейших компонентов растровой электронной микроскопии является электронная пушка. Электронная пушка (где 1 – горячий катод, 2 – модулятор, 3 – анод, U_H – напряжение накала, U_W – напряжение модулятора, U_A – ускоряющее анодное напряжение) включает в себя катод, управляющий электрод, ускоряющий электрод и один или более анодов (рисунок 13). За счёт термоэлектронной эмиссии катод создает поток электронов. Модулятор представляет собой своеобразный цилиндр, внутри которого располагается катод. В центре этого цилиндра имеется отверстие, которое создает электронный пучок нужной

толщины. Ускоряющий электрод представляет собой полый цилиндр, расположенный на оси электронной пушки, служащий для сообщения электронам начальной скорости и создания дополнительной электростатической линзы. Аноды служат для пропускания только тех электронов, траектория которых имеет малое отклонение от оси электронной пушки.

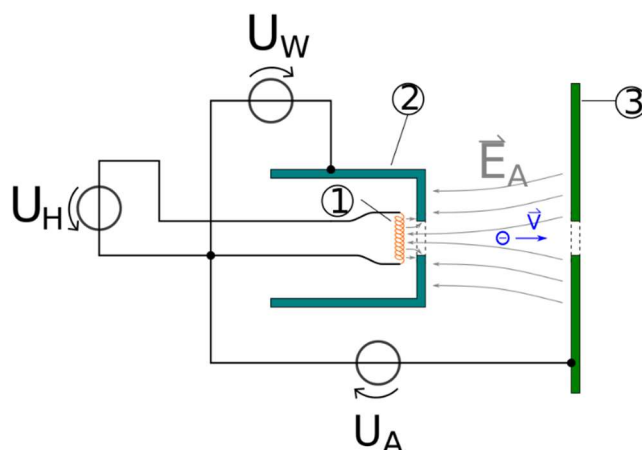


Рисунок 13 – Схема электронной пушки [9]

Рисунок 14 иллюстрирует принципиальную схему растрового электронного микроскопа.

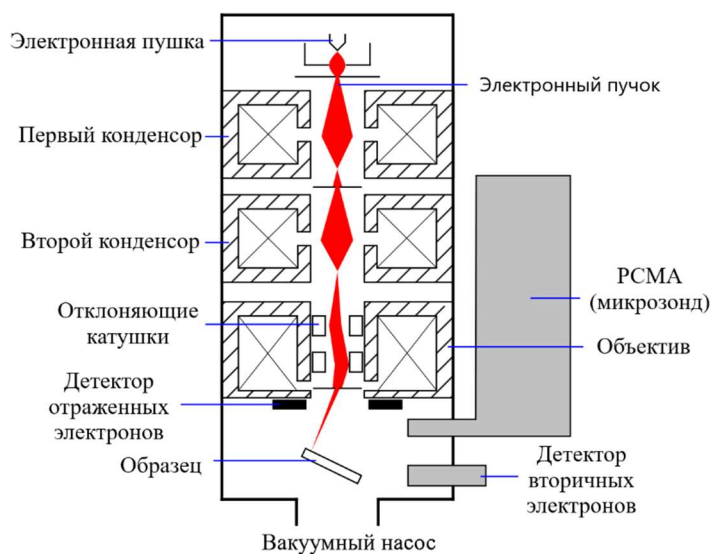


Рисунок 14 - Схема растрового электронного микроскопа, оснащённого детектором рентгеновских лучей [10]

Электронный пучок направляется на исследуемый образец. После взаимодействия с веществом, генерируются вторичные электроны, которые собираются детектором вторичных электронов. Интенсивность электрического сигнала детектора зависит как от природы образца, так и от топографии образца. Исследуя зоны различной интенсивности, можно получить карту рельефа образца.

2.6 Рентгеноструктурный анализ

В основе данного метода лежит явление дифракции рентгеновских лучей на трёхмерной кристаллической решётке (рисунок 15).

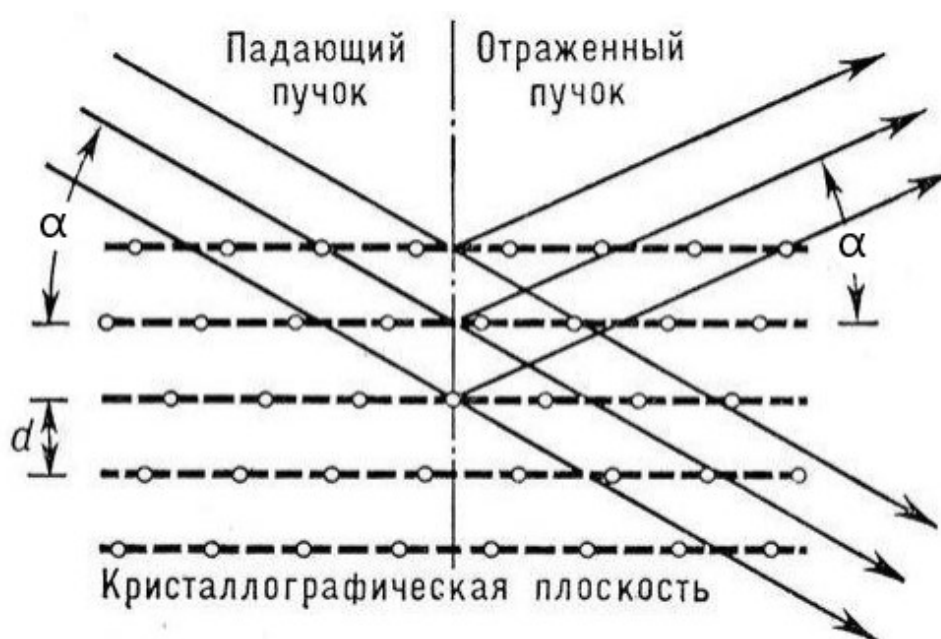


Рисунок 15 – Дифракция Вульфа – Брэгга [15]

Явление дифракции рентгеновских лучей на кристаллах открыл Лауэ, теоретическое обоснование явлению дали Вульф и Брэгг, которое выражается известной формулой:

$$2d\sin\alpha = n\lambda, \quad (6)$$

где d – межплоскостное пространство;

α – брэгговский угол;

n – порядок дифференциального максимума;

λ – длина волны.

Метод позволяет определять атомную структуру вещества, включающую в себя пространственную группу элементарной ячейки, её размеры и форму, а также определить группу симметрии кристалла [14].

3 ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕГРАДАЦИИ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА С РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИЕЙ ПОВЕРХНОСТИ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ПРОТОНАМИ

3.1 Анализ спектров диффузного отражения и фотолюминесценции частиц оксида цинка с различной морфологией поверхности

Рисунок 16 показывает зависимость разностного коэффициента диффузного отражения после облучения протонами от энергии падающего излучения. Видно, что для частиц конфигураций «цветок», «звезда» и «нано» разностный коэффициент диффузного отражения составляет порядка 55 % – 57 % в области энергий 2,5 – 3 эВ. Это говорит о высокой степени поглощения падающего излучения, что связано с большим образованием дефектов в этих типах частиц. Для частиц с конфигурациями «микро», «полый» и «шар» коэффициент диффузного отражения составляет от 40 % до 47 %, что говорит о меньшем наличии дефектов в этих частицах.

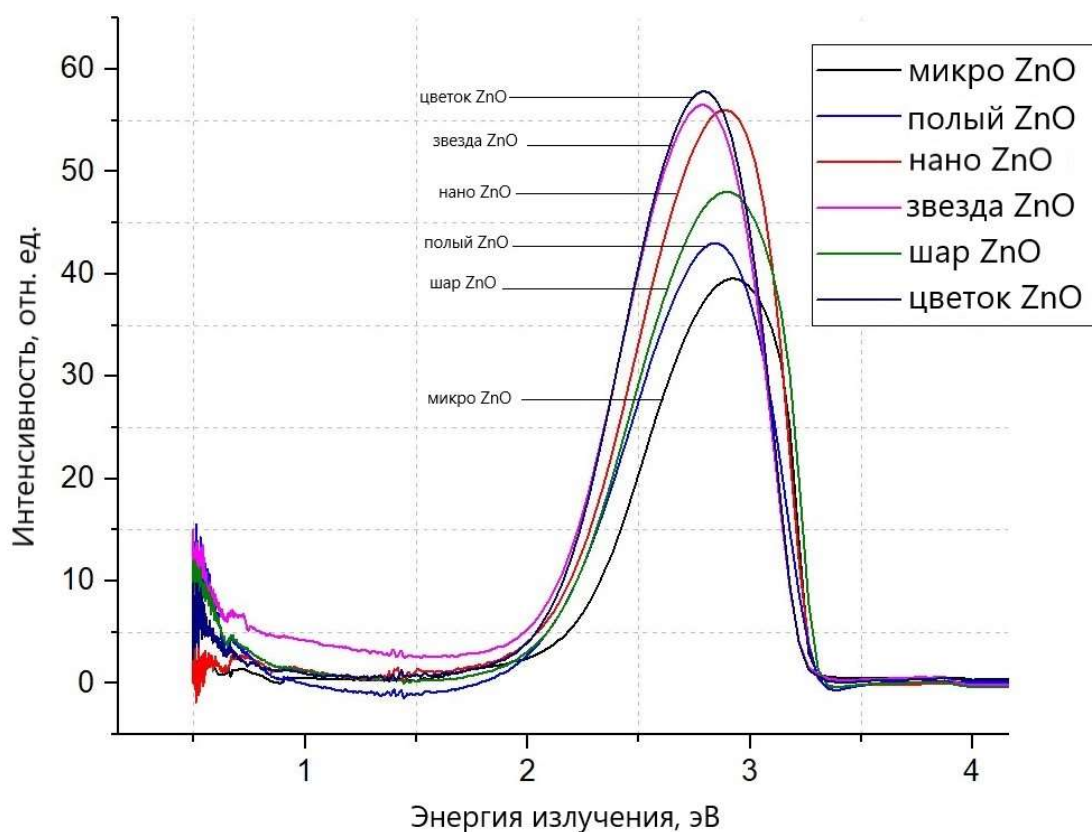


Рисунок 16 - Спектр наведённого поглощения оксида цинка с различной конфигурацией поверхности

В диапазоне энергий от 0,5 до 2 эВ наблюдается экспоненциальный рост разностного коэффициента диффузного отражения. Согласно зонной теории, в собственных полупроводниках должны быть резкие границы между разрешёнными и запрещёнными зонами энергий, однако в реальных кристаллах граница перехода размывается. Данная зависимость носит название хвост Урбаха, которая связана с переходом между краями плотности состояний в валентной зоне и в зоне проводимости при экситонном способе поглощения света.

На рисунке 17 приведены спектры фотolumинесценции при комнатной температуре ZnO с частицами различной формы. Порошки оксида цинка, возбуждаемые УФ-лазером при комнатной температуре, демонстрируют излучение в экситонной полосе при 390 нм, что связано с излучением в ближней зоне через процессы экситон-экситонных столкновений.

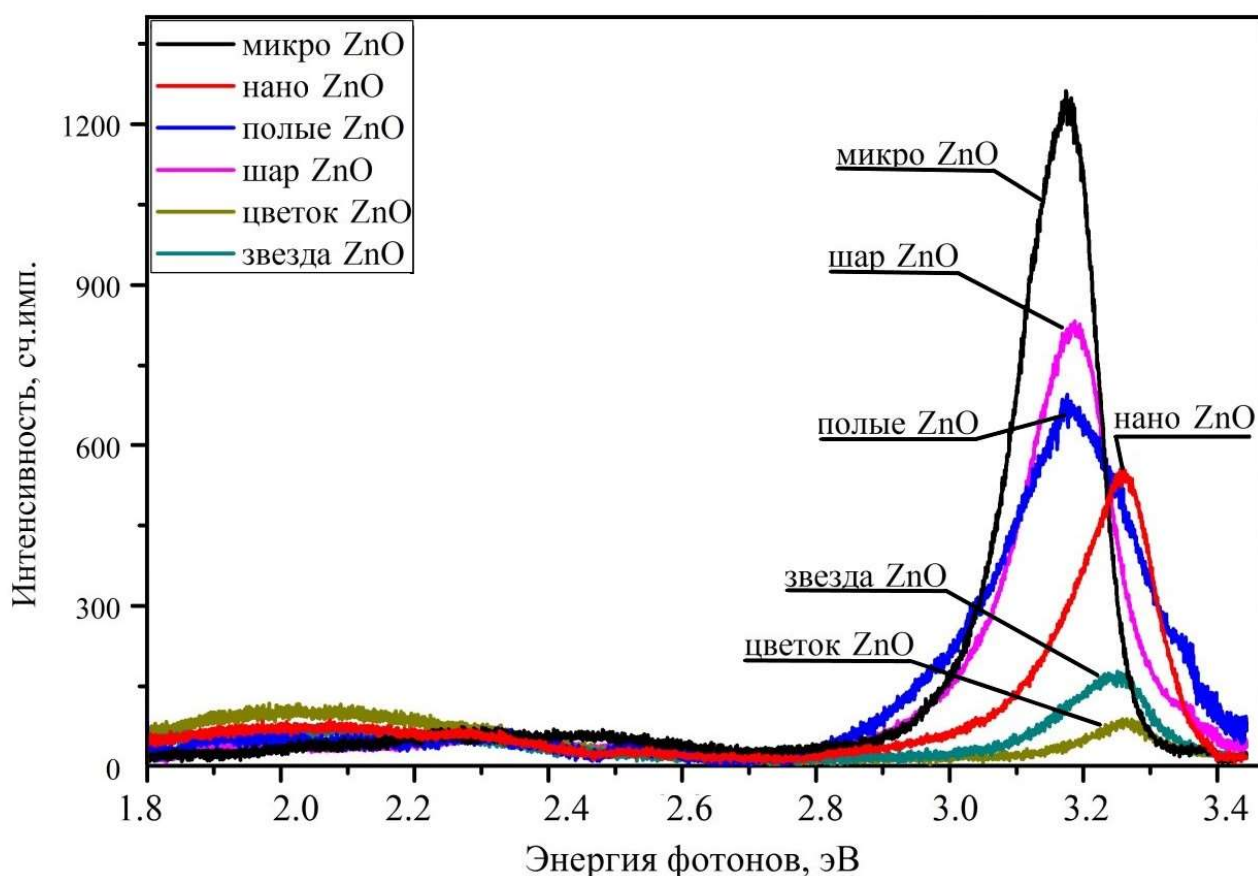


Рисунок 17 – Спектры фотolumинесценции оксида цинка с различной конфигурацией частиц

Различия в спектрах фотолюминесценции для различных форм частиц оксида цинка вызваны различным расположением зон излучения экситонов, а также их интенсивности. При низких температурах, порядка 10 К, длинноволновая ультрафиолетовая зона имеет узкий спектр испускания в следствие первого, второго, третьего порядков продольных оптических фононов, имитирующих свободные экситоны [48-50].

Низкая интенсивность зоны экситонов в наноструктурных частицах вызвана малым временем жизни экситонов и их беспорядочного распределения по поверхности наночастиц.

Данное явление проявляется из-за изменения квантовых состояний, зависящих от размера частиц, что, в свою очередь, вызвано захватом экситона локализованным поверхностным состоянием.

Кроме того, высокая степень кислородной нестехиометрии для частиц, содержащих кислород, также может являться весьма значимой причиной исчезновения экситонов.

Таким образом, уменьшение размеров полупроводниковых наноструктур приводит к сдвигу зоны абсорбции к более высокочастотным интервалам. Данное явление называется *синим сдвигом* и проявляется в зоне поглощения экситонов с уменьшением размеров полупроводниковых наночастиц.

Зоны поглощения в видимой области спектра в так называемой зоне *зеленого испускания*, для частиц оксида цинка с конфигурацией «микро», «нано», «шар», «полый» и «звезда» схожи по интенсивности, однако тип частиц «цветок» имеет наибольшую интенсивность, что в два раза превышает значения для других частиц.

Положение этой зоны для наноструктурных частиц сдвинуто в направлении длинноволнового спектра, также называемом *красным сдвигом*, которое связано с образованием дефектов в анионной подрешетке частиц оксида цинка.

Для полых частиц в экситонной зоне наблюдается очень широкая зона испускания излучения в данной части спектра; её интенсивность меньше, чем в тех же микрокристаллах на 48 %.

Каждая индивидуальная полоса излучения, соответствует определенному типу дефекта: полоса 1,86 – дефекту $K_1(V_{Zn})$, полоса 2,05 – дефекту $K_1(V_O)$, полоса 2,25 – дефекту V_{Zn}^{2-} , полоса 2,47 – V_O^0 .

Наиболее интенсивные области спектра образцов в видимой области фотолюминесцентного спектра были зарегистрированы в диапазоне 1,8 – 2,8 эВ. Этот диапазон состоит из четырёх индивидуальных полос, которые расположены в центре с энергиями 2,46 – 2,56 эВ (зелёная зона), 2,26 – 2,32 эВ (жёлто-зелёная зона), 2,05 – 2,15 эВ (оранжево-жёлтая зона) и 1,8 – 1,9 эВ (красная зона) в зависимости от конфигурации частиц.

3.2 Моделирование воздействия протонов на частицы оксиды цинка с различной морфологией поверхности

Для исследования глубины проникновения протонов в слои частиц оксида цинка с различной конфигурацией поверхности, было произведено моделирование воздействия заряженных частиц в пакете прикладных программ SRIM.

В связи со сложность реализации моделей частиц типа «звезда» и «цветок» в пакете программы SRIM, производилось исследование только частиц вида: «нано» (рисунок 18) и (рисунок 19), «шар» (рисунок 20) и (рисунок 21), «микро» (рисунок 22) и «полый» (рисунок 23).

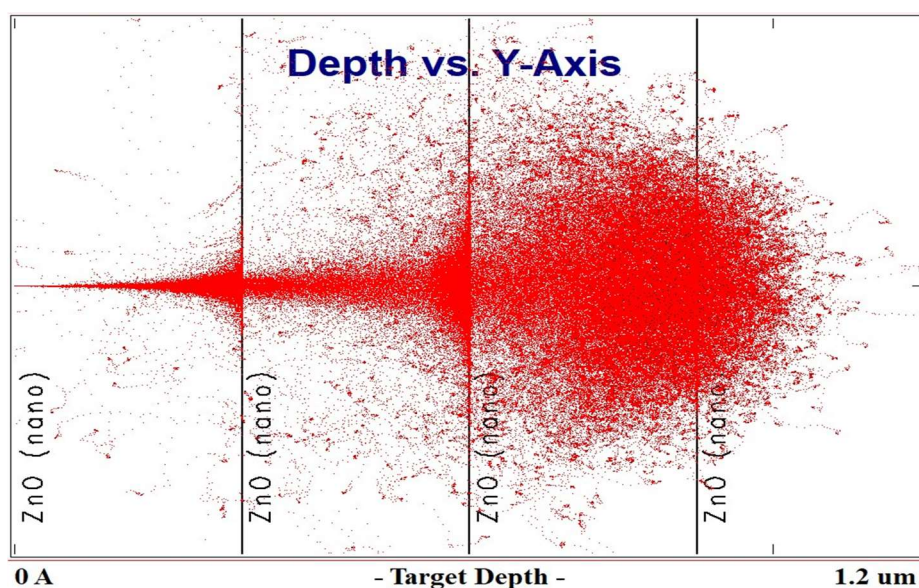


Рисунок 18 – Моделирование воздействия 100 кэВ протонами на наночастицу; толщина слоя оксида цинка равна 0,03 мкм

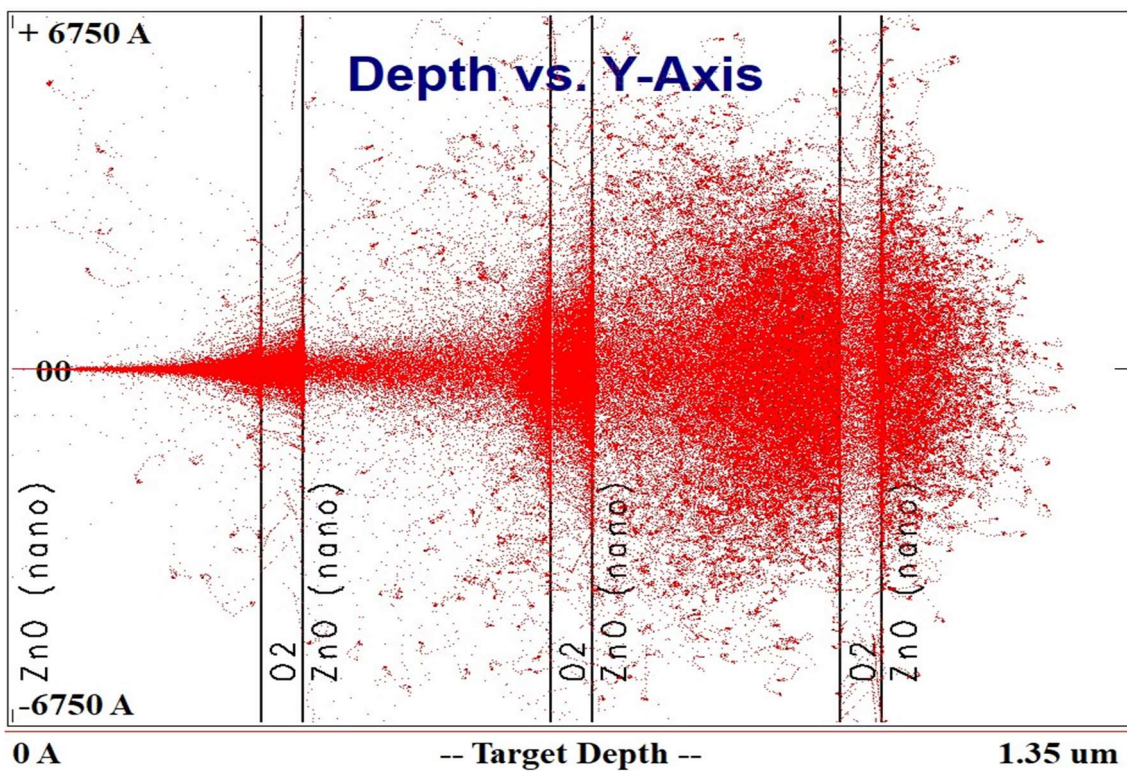


Рисунок 19 – Моделирование воздействия 100 кэВ протонами на наночастицу; толщина слоя оксида цинка равна 0,03 мкм, толщина слоя кислорода равна 0,001 мкм

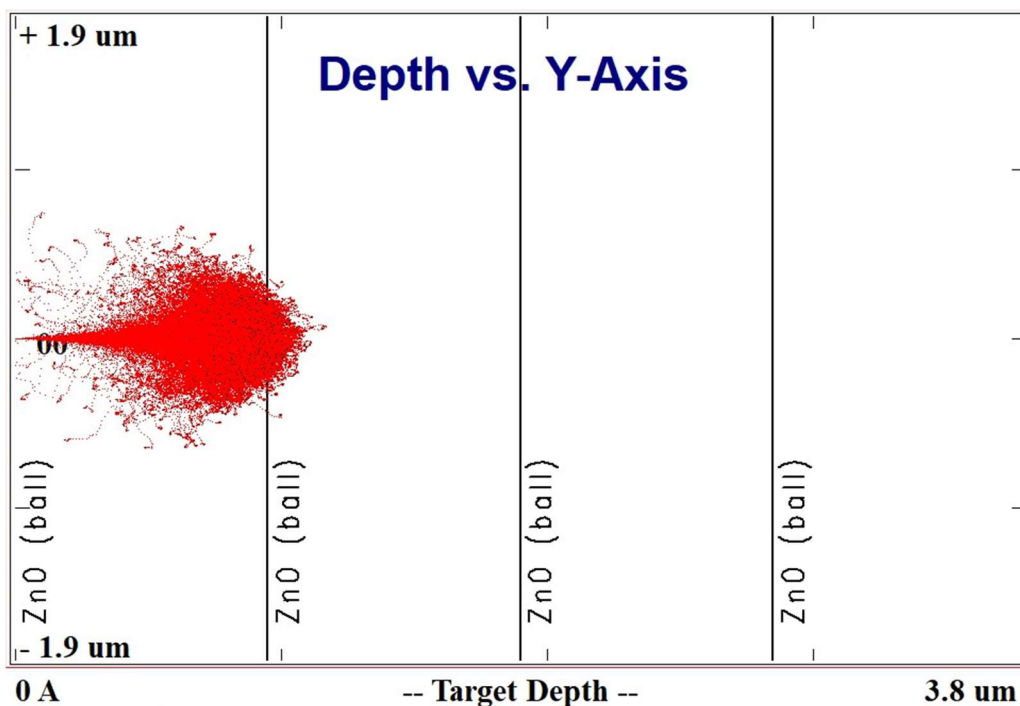


Рисунок 20 - Моделирование воздействия 100 кэВ протонами на частицу с формой шар; толщина слоя оксида цинка равна 0,95 мкм

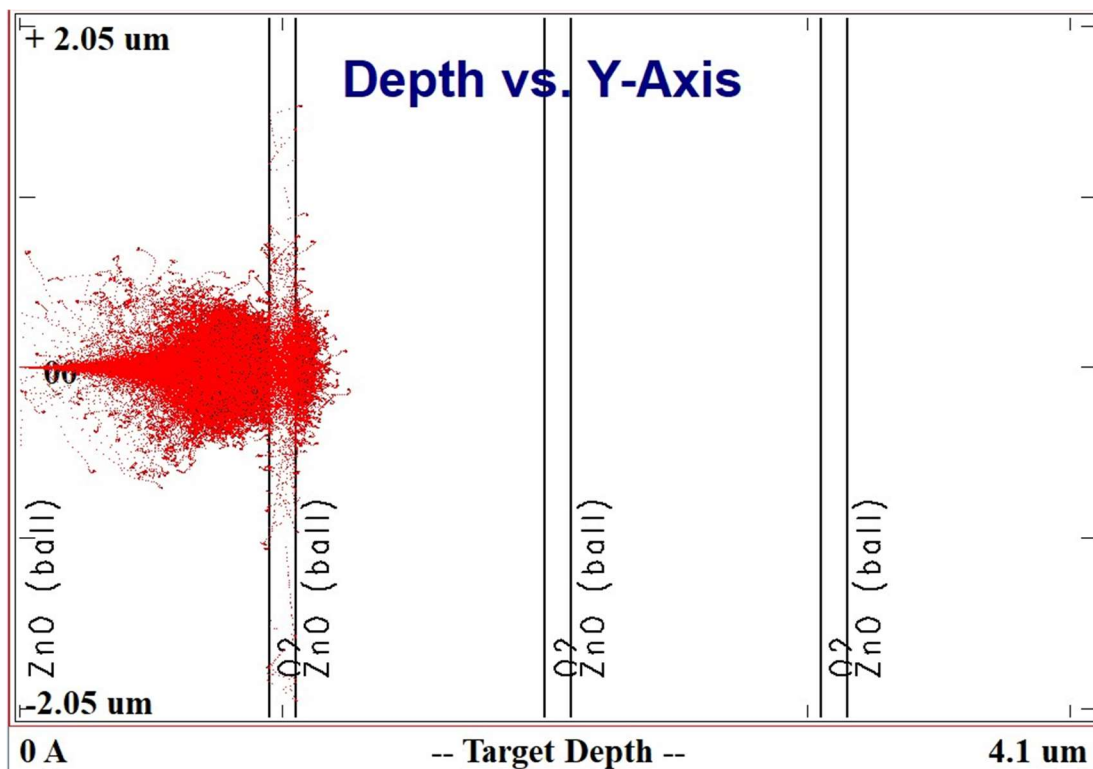


Рисунок 21 - Моделирование воздействия 100 кэВ протонами на частицу с формой шар; толщина слоя оксида цинка равна 0,95 мкм, толщина слоя кислорода равна 0,1 мкм

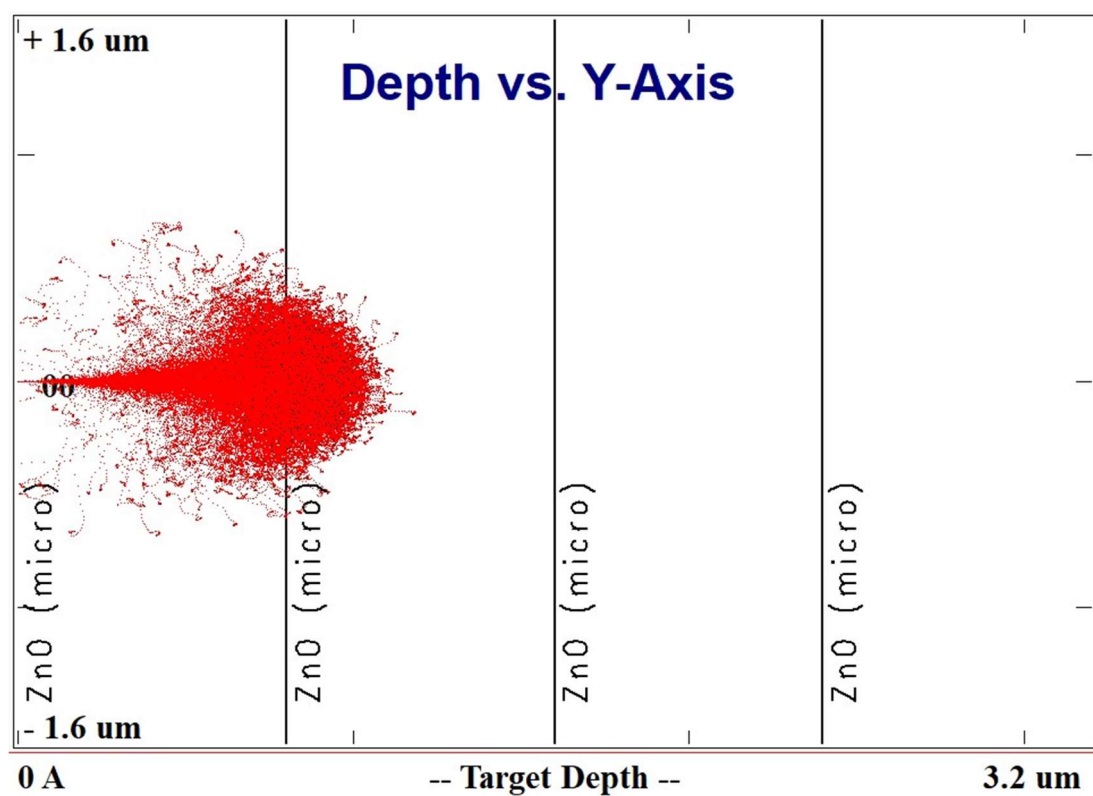


Рисунок 22 - Моделирование воздействия 100 кэВ протонами на микрочастицу; толщина слоя оксида цинка равна 0,8 мкм

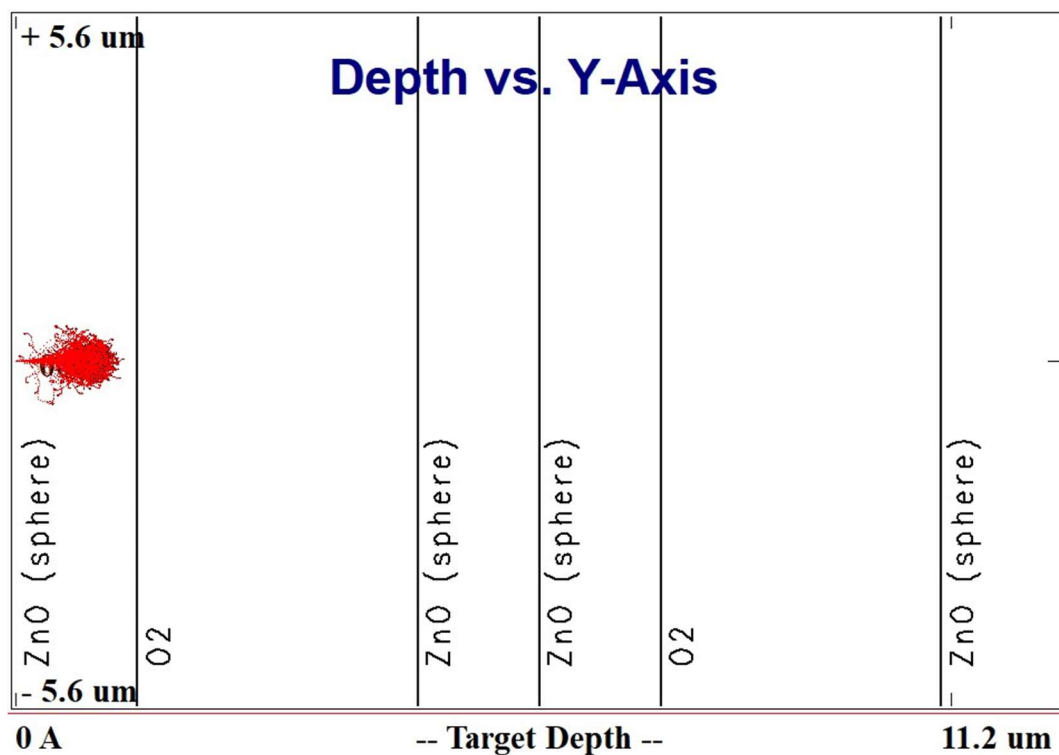


Рисунок 23 – Моделирование воздействия 100 кэВ протонами на полую частицу; толщина слоя оксида цинка равна 1,3 мкм; толщина слоя кислорода 3 мкм

Из представленных данных можно сделать следующие выводы:

- 1) объекты типа «микро», «нано», «шар» имеют наибольшую степень концентрации дефектов;
- 2) объект типа «полный» имеет наименьшую степень концентрации дефектов;
- 3) при сравнительно одинаковой глубине проникновения протонов, тип частиц «полый» имеет наименьшую деградацию материала при расчёте на одну частицу, в отличии от типов «микро», «нано» и «шар».

3.3 Анализ спектров наведенного поглощения оксида цинка с различной морфологией поверхности после облучения протонами

Для исследования влияния наведенных дефектов на деградацию поверхности, разностные спектры диффузного отражения раскладывались на индивидуальные спектры в программе OriginLab. Основными являются дефекты: O_i^- , V_{Zn}^- , V_O^+ , V_O^0 , V_{Zn}^{2-} . Также, наблюдаются дефекты второстепенного характера: V_{Zn}^0 ,

V_{O}^{2+} , Zn_i^{2+} , Exc [12]. Концентрация дефекта O_i^- у объектов «шар» (рисунок 24) и «полый» (рисунок 25) одинакова.

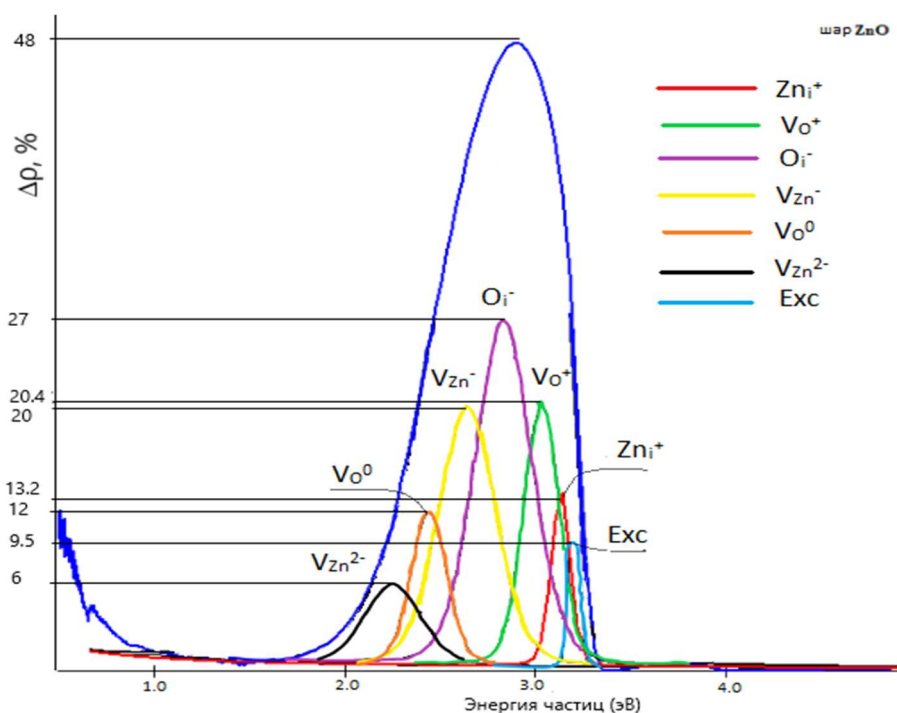


Рисунок 24 – Спектры наведённого поглощения оксида цинка при облучении протонами на объекте «шар»

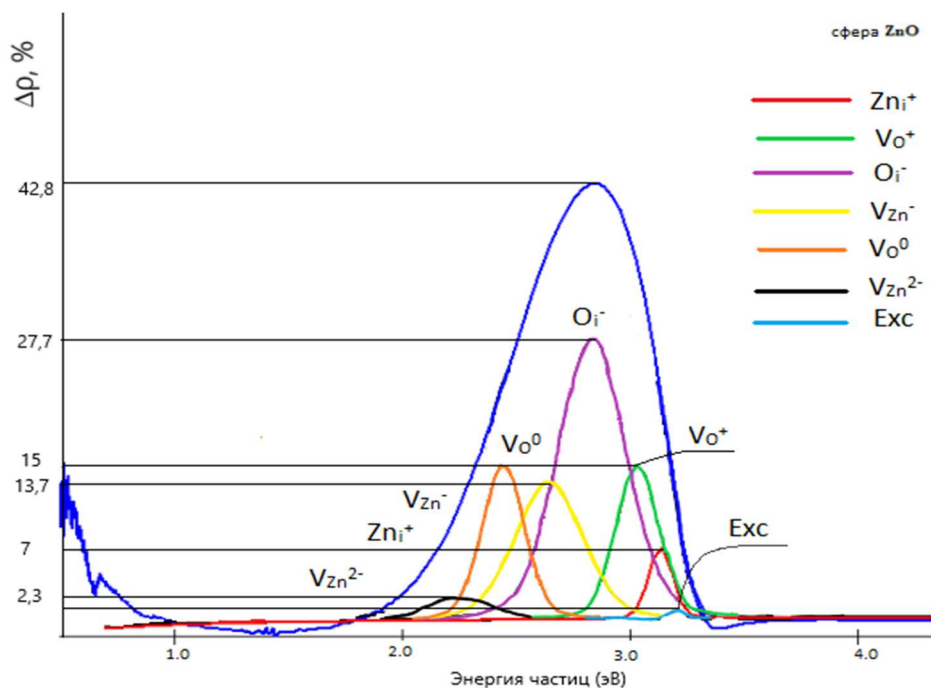


Рисунок 25 – Спектры наведённого поглощения оксида цинка при облучении протонами на объекте «полые частицы»

Это видно из сравнения спектров. Однако, у объекта типа «полый» наблюдается пониженная концентрация дефектов V_{Zn}^- , V_O^+ , V_O^0 , V_{Zn}^{2-} , в отличие от типа «шар».

В свою очередь можно сделать вывод о том, что тип «полый» будет иметь меньше дефектов после облучения протонами и, как следствие, будет медленнее деградировать, несмотря на комплементарность.

Совершенно иной вид распределения имеет пара «звезда» - «цветок». Так как форма обоих объектов схожа то, очевидно, разностные спектры диффузного отражения типа «звезда» и типа «цветок» должны быть также идентичны. Как видно из спектров объектов «звезда» (рисунок 26) и «цветок» (рисунок 27), концентрация дефектов O_i^- , V_{Zn}^- одинаковая у обоих образцов. Также самое характерно и для дефектов V_O^+ , V_O^0 , V_{Zn}^{2-} .

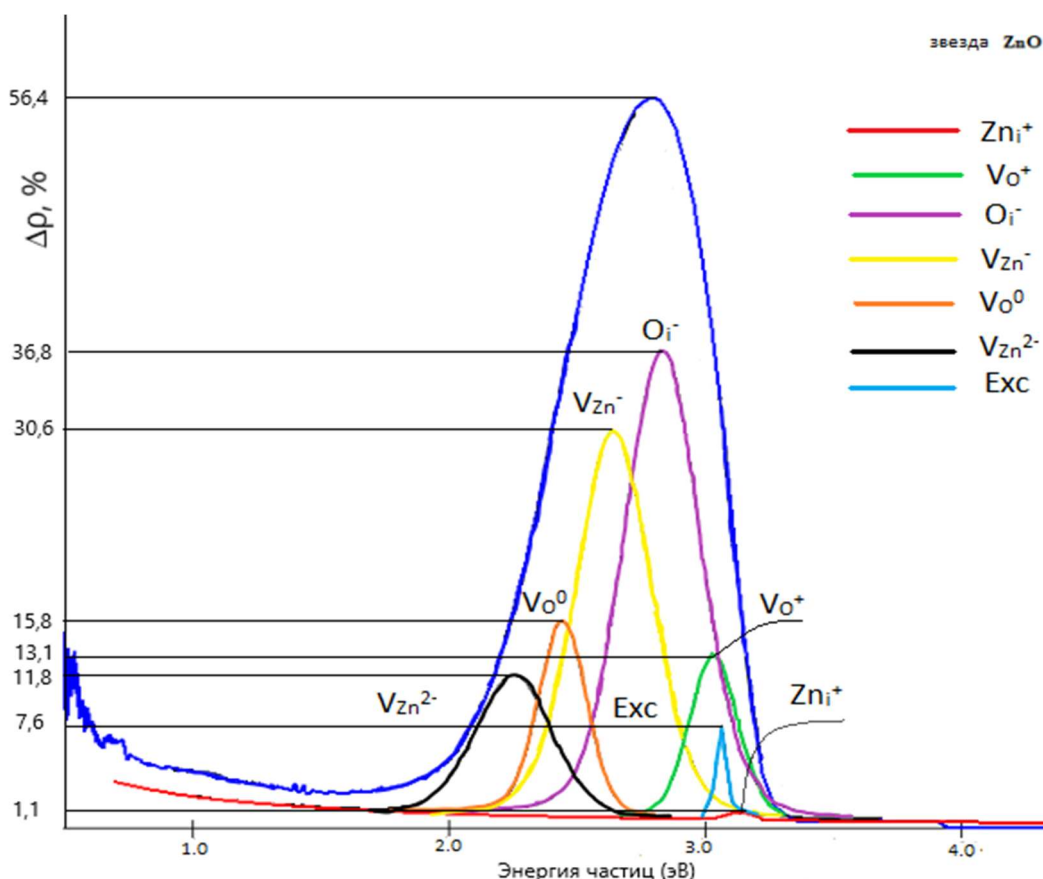


Рисунок 26 – Спектры наведённого поглощения оксида цинка при облучении протонами на объекте «звезда»

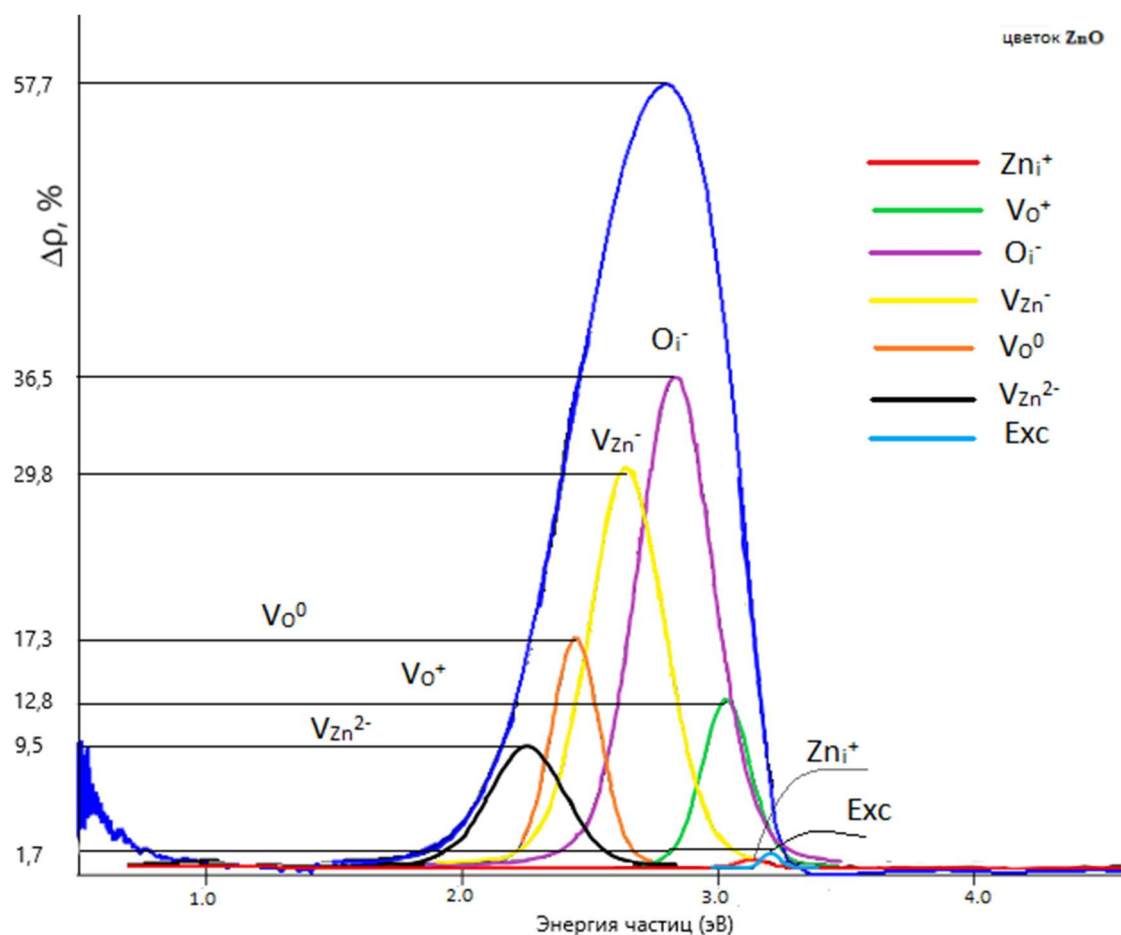


Рисунок 27 – Спектры наведённого поглощения оксида цинка при облучении протонами на объекте «цветок»

Учитывая это, можно сделать вывод о том, что при облучении объектов типа «звезда» и «цветок» протонами с одинаковыми энергией и флюенсом, сильной разницы между спектрами для основных типов дефектов не наблюдается.

Также, очевидно, что при сравнении с типами «шар» и «полый», объекты «звезда» и «цветок» не являются лучшими для покрытия космических аппаратов, так как концентрация дефектов у этих типов будет значительно выше и, как следствие, степень деградации также будет выше.

Таким образом, полезное время использования покрытий на основе объектов «звезда» и «цветок» будет значительно меньше, чем покрытий на основе объектов «шар» и «полый».

Рассмотрим спектры объектов «микро» (рисунок 28) и «нано» (рисунок 29).

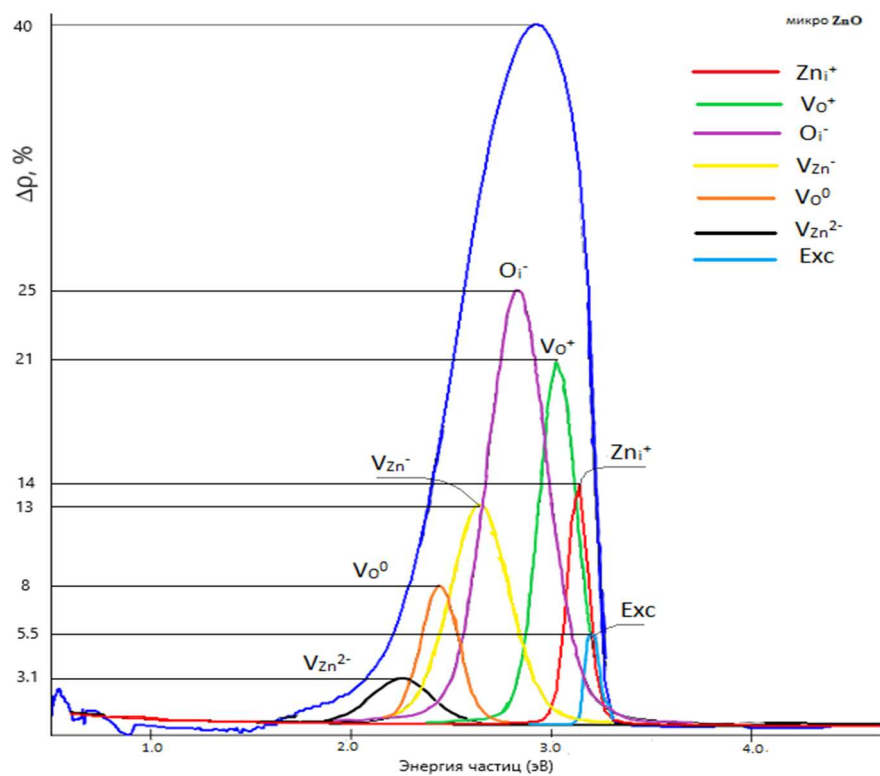


Рисунок 28 – Спектры наведённого поглощения оксида цинка при облучении протонами на объекте «микро»

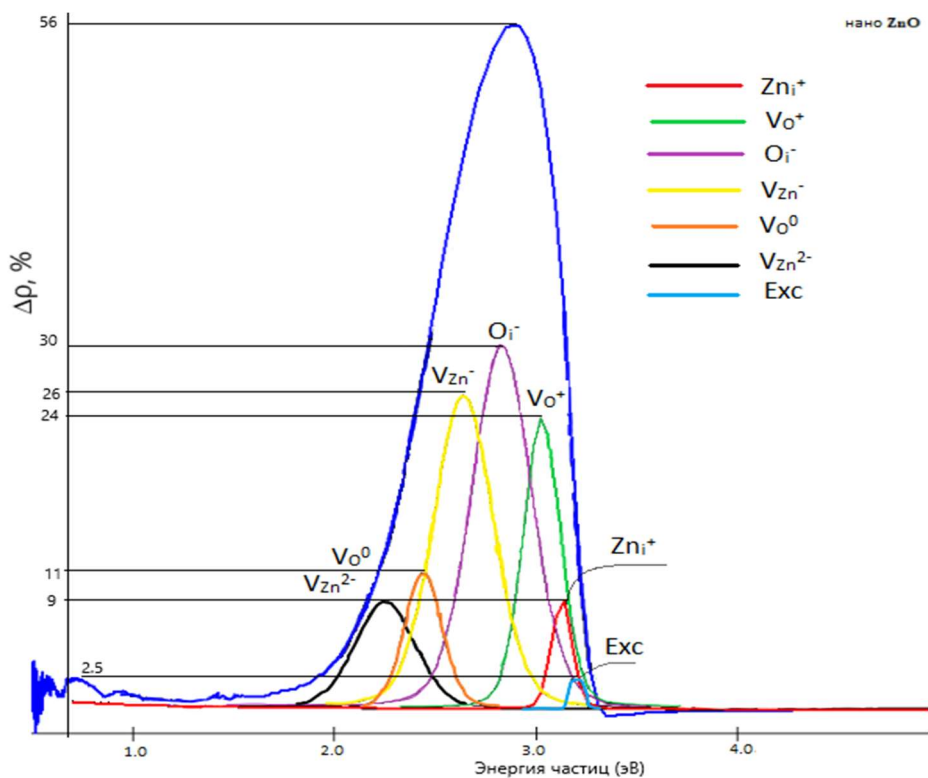


Рисунок 29 – Спектры наведённого поглощения оксида цинка при облучении протонами на объекте «нано»

Из спектров видно, что объект «микро» схож по характеристикам с объектом «шар», но объект «нано» аналогичен объекту «полый». На первый взгляд, сложно сказать, какой из объектов является наиболее предпочтительным для использования, поэтому посмотрим на другую зависимость (таблица 1) и её диаграммное представление (рисунок 30).

Таблица 1 – Площади полос поглощения различных дефектов в зависимости от формы объекта

	Площадь, %·эВ					
	Шар	Полый	Цветок	Звезда	Нано	Микро
Exc	0,89	0,10	0,10	0,10	0,23	0,47
Zn _i ²⁺	1,90	1,00	0,10	0,10	1,27	1,89
V _O ⁺	5,24	3,90	3,18	3,32	6,12	5,22
O _i ⁻	10,91	11,32	14,72	14,92	12,17	9,88
V _{Zn} ⁻	8,18	5,54	11,96	12,29	10,48	5,04
V _O ⁰	3,04	3,90	4,33	3,92	2,87	1,98
V _{Zn} ²⁻	2,56	0,92	3,65	4,48	3,59	1,04
V _{Zn} ⁰	0,10	0,10	0,10	0,16	0,10	0,10
V _O ²⁺	0,10	0,10	0,10	0,85	0,15	0,10

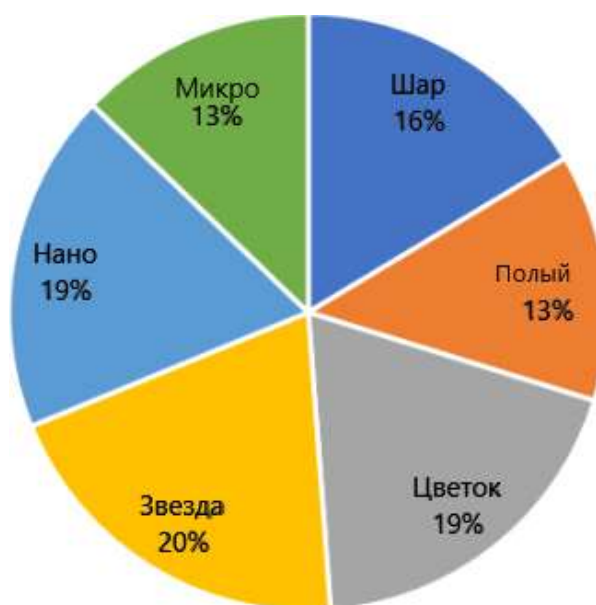


Рисунок 30 – Диаграмма суммарной подынтегральной площади дефектов в зависимости от типа частиц

Аналогичная зависимость площади дефекта от его типа представлена ниже (рисунок 31).

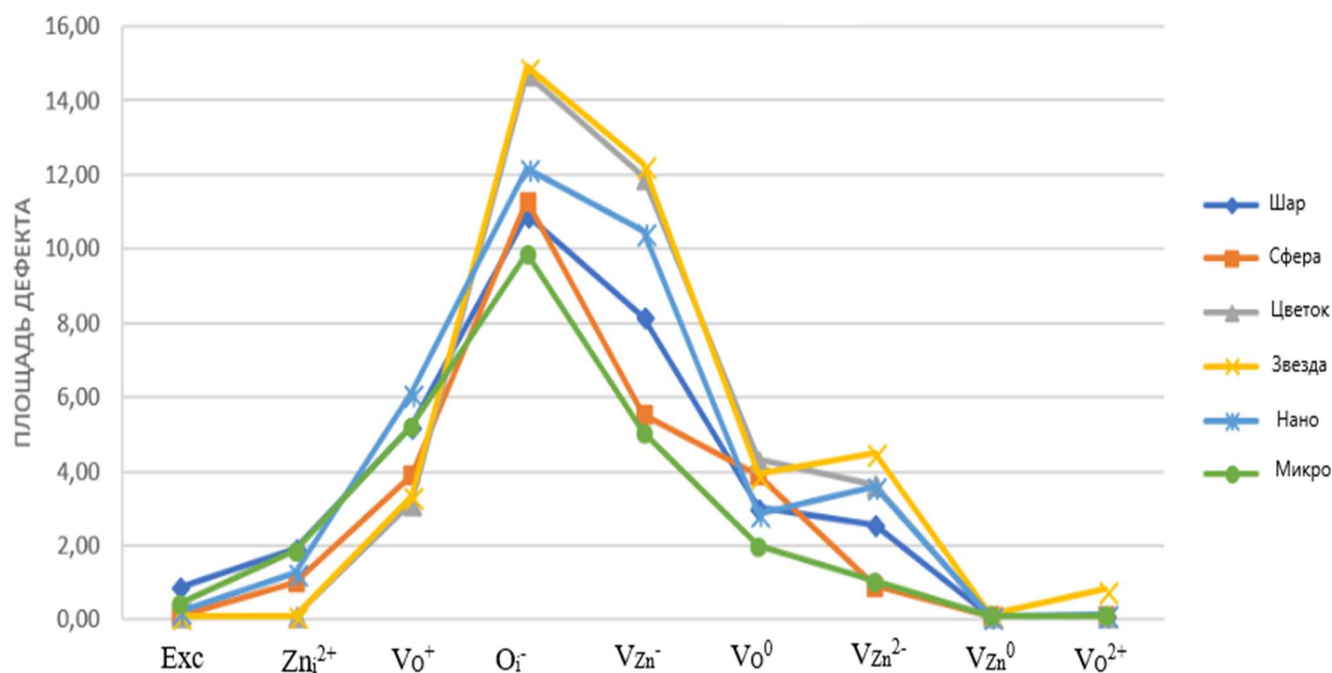


Рисунок 31 – Зависимость площади индивидуальных полос поглощения от типа дефекта

3.4 Анализ спектров фотолюминесценции оксида цинка с различной морфологией поверхности после облучения протонами

При облучении протонами в материалах оксида цинка образуются наведенные дефекты. Однако, до облучения, в оксиде цинка также присутствуют собственные дефекты, вызванные начальными деформациями во время роста частиц. Для подтверждения результатов предыдущего эксперимента, была использована фотолюминесцентная спектроскопия, так как данный вид спектроскопии не приводит к образованию наведенных дефектов в образце.

На рисунке 32 представлен спектр фотолюминесценции оксида цинка с конфигурацией «нано» после облучения протонами, разложенный на индивидуальные полосы.

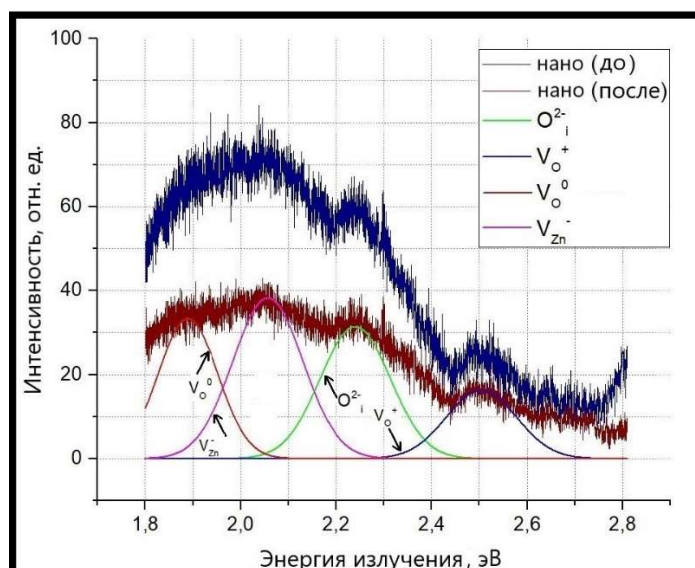


Рисунок 32 – Спектр фотолюминесценции нанопорошка оксида цинка до и после облучения протонами в диапазоне энергий 1,8 – 2,8 эВ

По сравнению со спектром до облучения, у нанопорошков, после облучения протонами, наблюдается увеличение концентрации дефектов вакансий кислорода V_O^0 и цинка V_{Zn}^- , а также междуузельного кислорода O_i^{2-} . Вакансия кислорода V_O^+ изменяется незначительно, что говорит о малом росте дефекта данного характера.

На рисунках 33 и 34 представлены спектры фотолюминесценции оксида цинка с конфигурациями «звезда» и «цветок».

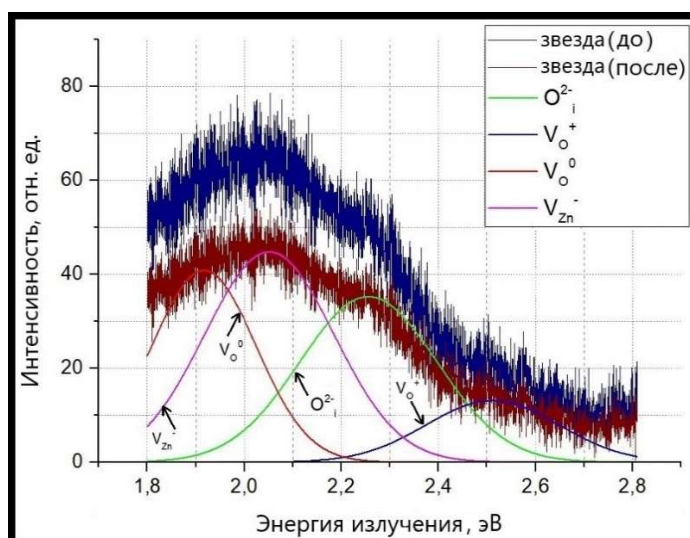


Рисунок 33 – Спектр фотолюминесценции оксида цинка в конфигурации «звезда» до и после облучения протонами в диапазоне энергий 1,8 – 2,8 эВ

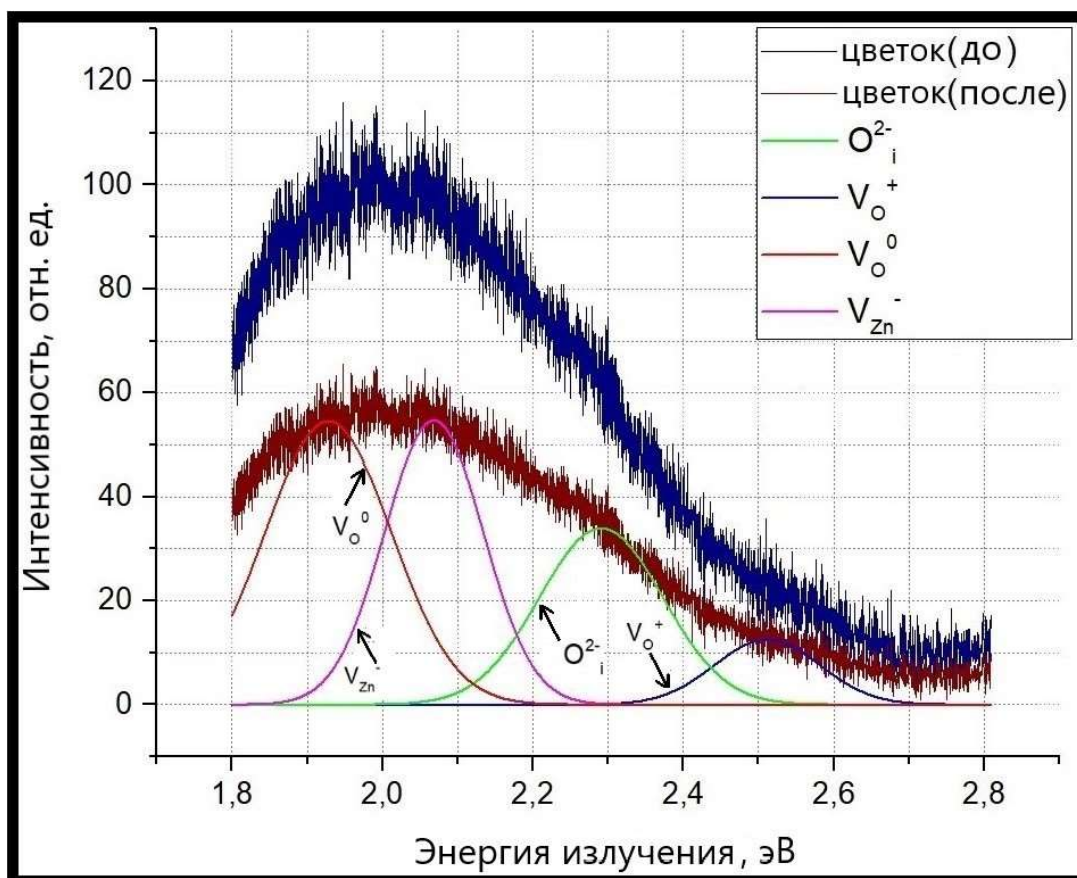


Рисунок 34 – Спектр фотолюминесценции оксида цинка до и после облучения протонами для конфигурации «цветок» в диапазоне энергий 1,8 – 2,8 эВ

Сравнивая полученные спектры, можно сделать некоторые утверждения. Кривая интенсивности излучения имеет одинаковый характер распределения для типов частиц: «нано», «звезда» и «цветок». Наибольшему изменению подверглись дефекты V_{O^0} , V_{Zn^-} и O_i^{2-} , как показано в таблице 2 и на рисунке 35. Это говорит об увеличении их концентрации в исследуемом покрытии.

Таблица 2 – Разность между пиками различных дефектов до и после облучения

Дефект	Конфигурация частицы		
	Нано	Звезда	Цветок
V_{O^0}	37,55	20,05	43,30
V_{Zn^-}	34,32	22,16	42,91
O_i^{2-}	17,07	11,94	21,62
V_{O^+}	8,75	8,28	13,24

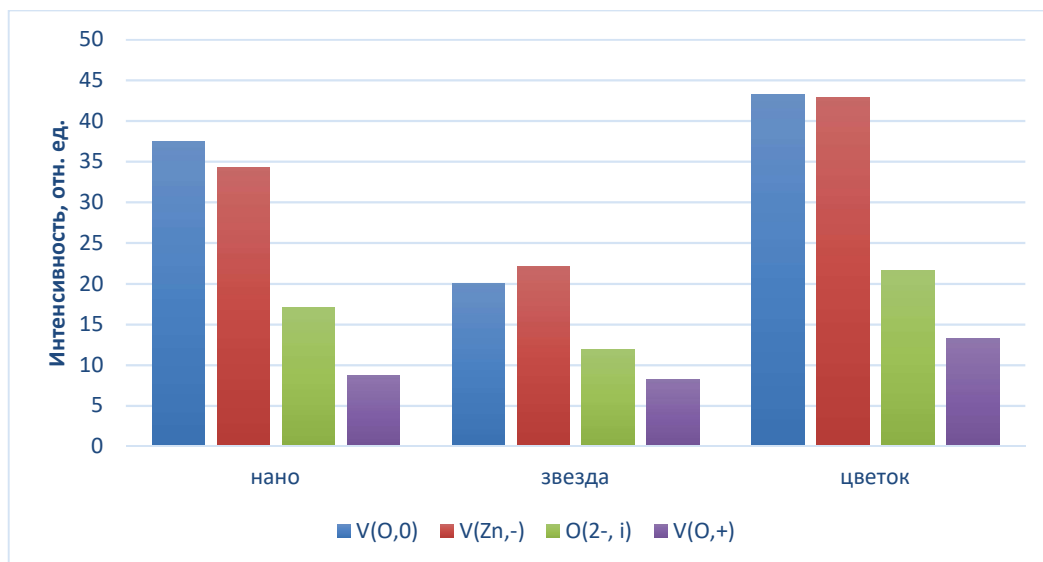


Рисунок 35 – Гистограмма разности пиков дефектов для частиц «нано», «звезда» и «цветок»

На рисунке 36 представлен спектр фотолюминесценции оксида цинка с конфигурацией «микро». После облучения, дефекты V_{Zn}^- , O_i^{2-} и V_O^+ претерпевают наибольшее изменение, по сравнению с дефектом V_O^0 . Это означает, что данные дефекты будут преобладать в этом типе частиц.

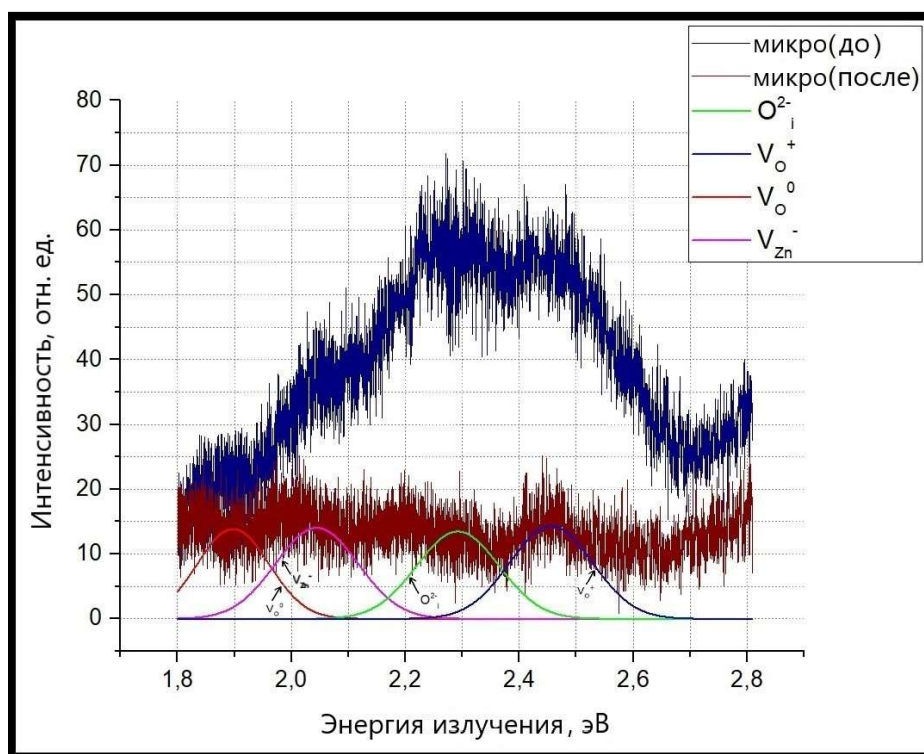


Рисунок 36 – Спектр фотолюминесценции оксида цинка после облучения протонами для микропорошка в диапазоне энергий 1,8 – 2,8 эВ

На рисунке 37 представлен спектр фотолюминесценции оксида цинка после облучения протонами для конфигурации «шар». В отличие от предыдущего спектра, в данном случае наибольшее изменение наблюдается у дефектов O_i^{2-} и V_O^+ . Это говорит о том, что данный тип дефектов наиболее чувствителен к диапазону энергий от 2,2 – 2,7 эВ.

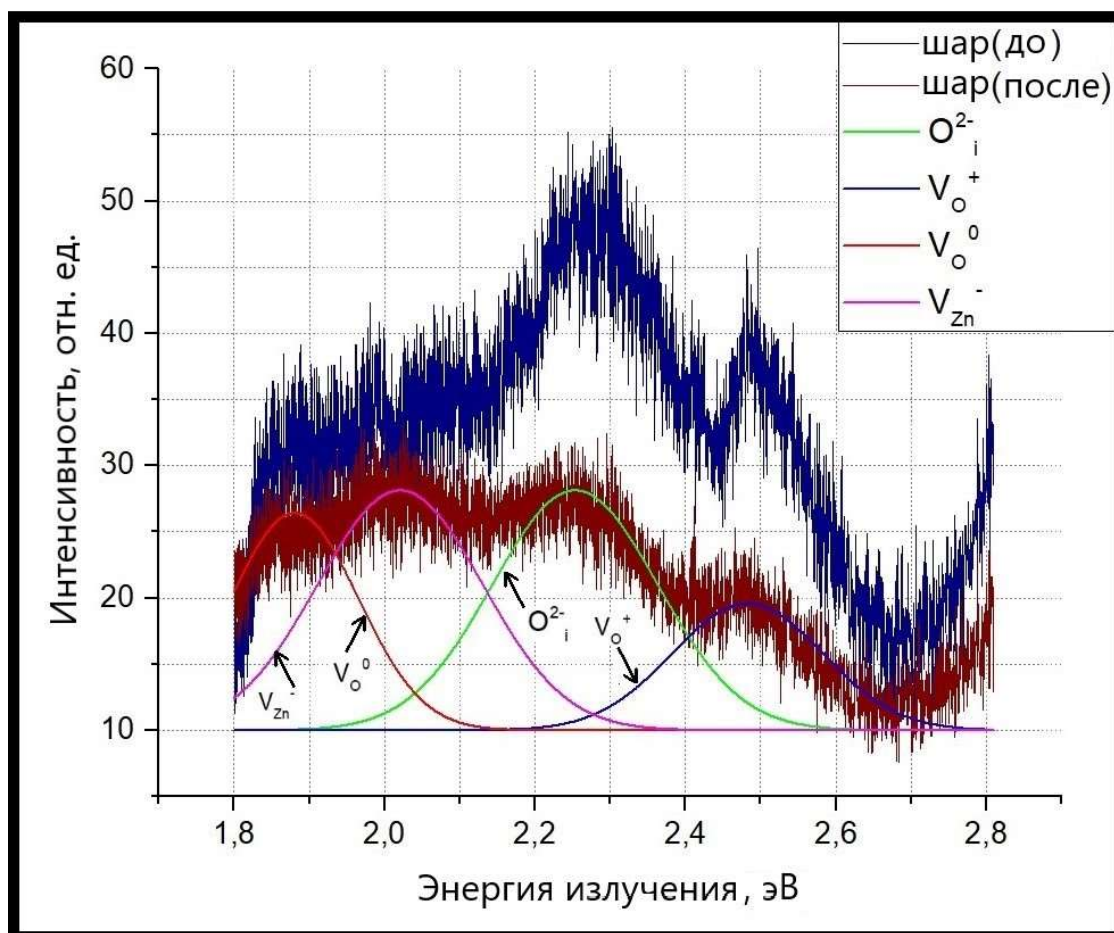


Рисунок 37 – Спектр фотолюминесценции оксида цинка после облучения протонами для конфигурации «шар» в диапазоне энергий 1,8 – 2,8 эВ

На рисунке 38 представлен спектр фотолюминесценции для оксида цинка до и после облучения протонами для частиц с конфигурацией «сфера». Проводя сравнение с другими фотолюминесцентными спектрами можно заметить, что в частицах оксида цинка с конфигурацией «полый» наблюдается незначительное изменение дефекта V_O^+ и дефекта V_{Zn}^- . Сильные изменения касаются дефектов V_O^0 и O_i^{2-} .

Таким образом можно сказать, что частицы с конфигурацией «шар» и «полый» являются наиболее пригодными для использования в качестве основы при проектировании покрытий на космические аппараты, так как будут подвергаться наименьшей деградации поверхности со стороны космического излучения.

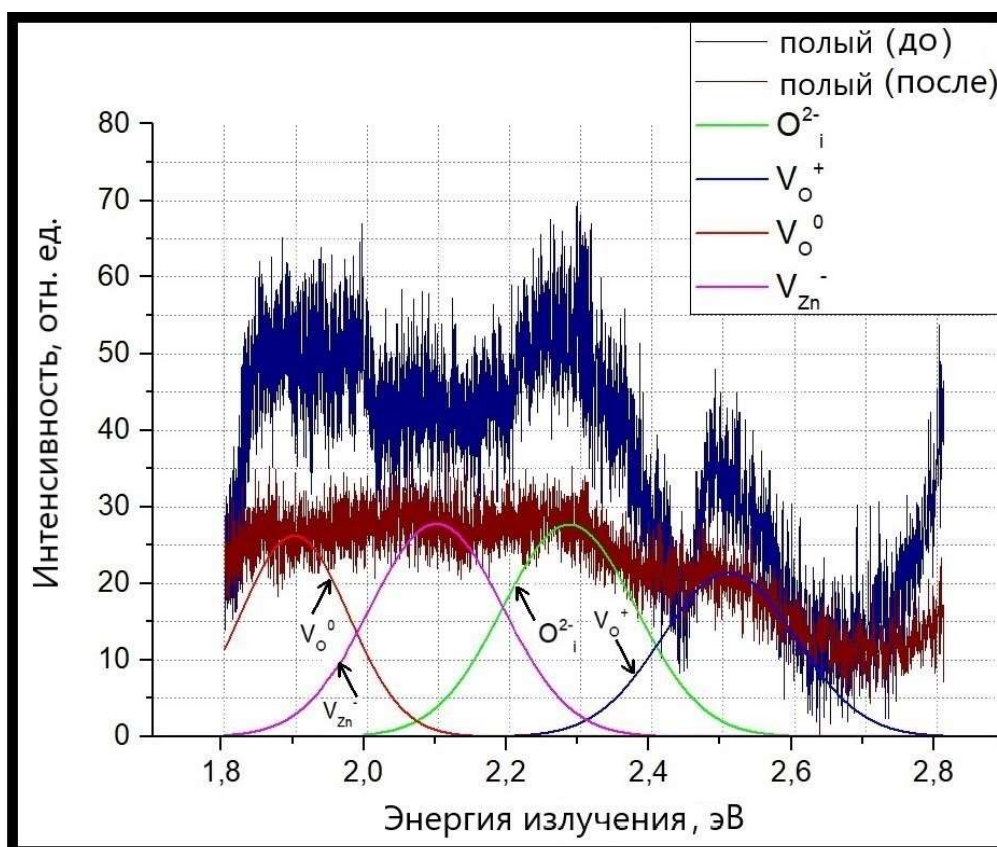


Рисунок 38 – Спектр фотолюминесценции оксида цинка после облучения протонами для конфигурации частиц «полый» в диапазоне энергий

В таблице 3 и на рисунке 39 приведены обобщенные результаты индивидуальных спектров фотолюминесценции для частиц с конфигурациями «микро», «полый» и «шар».

Таблица 3 – Разность между пиками различных дефектов до и после облучения

Дефект	Конфигурация частицы		
	Микро, отн. ед.	Полый, отн. ед.	Шар, отн. ед.
V_O^0	7,92	21,31	4,70
V_{Zn}^-	31,07	13,65	8,87

O_i^{2-}	51,01	14,59	19,92
V_O^+	42,39	9,24	13,72

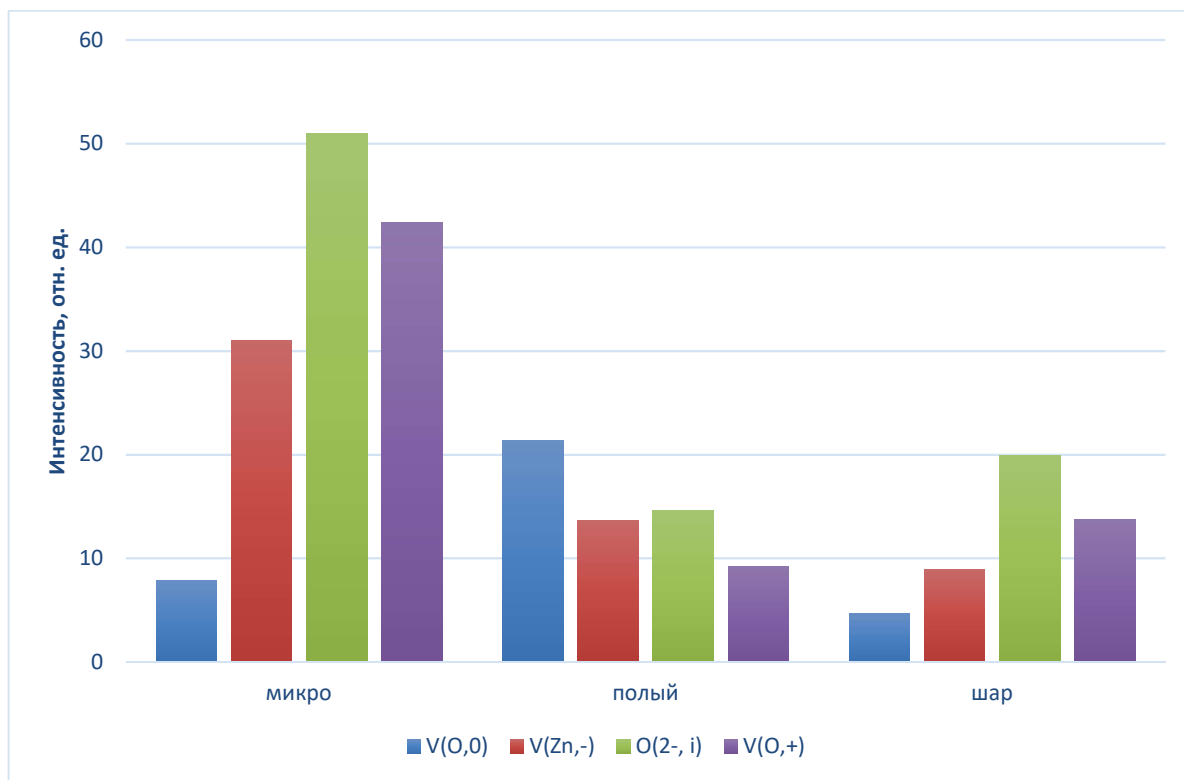


Рисунок 39 – Гистограмма разности пиков дефектов для частиц «микро», «полый» и «шар»

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной дипломной работе были освоены следующие методики: построение разностных спектров диффузного отражения с помощью пакета прикладных программ OriginLab; разложение разностных спектров диффузного отражения на индивидуальные полосы с помощью программы XPS.

При помощи программы SRIM была произведена оценка глубины проникновения излучения протонов для частиц оксида цинка с различной конфигурацией.

Исследования, проводимые с целью анализа радиационной стойкости частиц оксида цинка в зависимости от их морфологии поверхности, показали, что центры поглощения, обусловленные дефектами O_i^{2-} , V_{Zn}^- и V_O^+ , имеют наибольшую концентрацию в частицах с высокой удельной поверхностью. Установлено, что наибольшей радиационной стойкостью к воздействию протонов с энергией 100 кэВ обладают частицы с конфигурацией «полый». Такой эффект обусловлен малыми ионизационными потерями и высокой вероятностью релаксации радиационных дефектов.

Установлено, что испускание квантов света в оксиде цинке происходит в ультрафиолетовой, синей, зеленой, желтой, оранжевой и красной зонах видимого спектра. Это может быть обусловлено несколькими факторами: наличием большого числа свободных носителей зарядов, которые переходят на уровень дефектов в запрещенной зоне; переходом дефектов с других уровней или из зоны проводимости.

По интенсивности излучения фотолюминесценции выявлено, что наибольшей концентрацией дефектов обладают частицы конфигурации «звезда» и «цветок», при этом для частиц типа «звезда» возможен эффект концентрационного гашения, при котором за счет большого количества дефектов, испущенные ими кванты света, могут быть поглощены самими дефектами, что, соответственно, снизит интенсивность излучения фотолюминесценции.

Показано, что частицы «полый», «микро» и «шар» по степени интенсивности, по сравнению с другими конфигурациями, наиболее приемлемы для использования при проектировании покрытий для космических аппаратов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 Peter M. Martin, Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings / Applications and Technology. – 2009. – V. 89. – P. 21.
- 2 A. Jablonski, About the mechanism of the photoluminescence // Zeitschrift fur Physik. – 1935. – V. 94. – P. 38-46.
- 3 Chemistry LibreTexts [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://chem.libretexts.org/LibreTexts/Northeastern/10%3A_Spectroscopic_Methods/10.6%3A_Photoluminescence_Spectroscopy. – 12.12.2018.
- 4 Alivov, Ya.I. A comprehensive review of ZnO materials and devices / Ya.I. Alivov, C. Liu, Teke A., M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, Cho S.-J., H. Morkoç // Journal of Applied Physics. – 2005. – V. 98. – P. 5-10.
- 5 Эльмуротова Д.Б., Ибрагимова Э.М., Расчеты концентрации электрооптическими методами после протонного облучения кристаллов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://inis.iaea.org/collection/NCLC ollectionStore/_Public/42/065/42065227.pdf. – 18.12.2018.
- 6 Воробьева, Н.А. Нанокристаллический ZnO(M) (M = Ga, In) для газовых сенсоров и прозрачных электродов: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01 / Н.А. Воробьева; МГУ. – Москва, 2015. – 180 с.
- 7 Lorenz, K. Damage formation and annealing at low temperatures in ion implanted ZnO / K. Lorenz, E. Alves, E. Wendler, O. Bilani, W. Wesch, M. Hayes // Applied physics letters. – 2005. – V.87. – P. 24-33.
- 8 Studenyak, I., Kranjcec, M., Kurik, M. Urbach rule in solid state physics // Physics department, Uzhhorod National University; Geotechnical Department, University of Zagreb.
- 9 Википедия – свободная энциклопедия = Wikipedia – The Free Encyclopedia [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://fr.wikipedia.org/wiki/Canon_à_électrons. – 08.06.2019

10 Википедия – свободная энциклопедия = Wikipedia – The Free Encyclopedia [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://fr.wikipedia.org/wiki/Microscopie_électronique_à_balayage. – 08.06.2019

11 Корпоративный портал «Томский политехнический университет» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://portal.tpu.ru:7777/departments/kafedra/tief/method_work/method_work2/lab5/LabsAtomicFiles/A-08.pdf. – 18.12.2018.

12 Нешименко, В.В. Структура, свойства и радиационная стойкость оксидных микро- и нанопорошков и отражающих покрытий, изготовленных на их основе: дис. ... д-ра физ.-мат. наук: 01.04.07 / В.В. Нешименко; ТГУ. – Томск, 2017. – 273 с.

13 Kartik N. Shinde, Basic Mechanisms of Photoluminescence / Kartik N. Shinde, S. J. Dhoble, H. C. Swart, Kyeongsoon Park // Applied Physics Letters. – 2015. – V. 560. – P. 273.

14 J. Reichman, Handbook of Optical Filters for Fluorescence Microscopy // Chroma Technology. – 2010. – V. 54. – P. 23.

15 Mackillo Kira, Semiconductor quantum optics / Mackillo Kira, S.W. Koch // Cambridge University Press. – 2012. – V. 128. – P. 12-23.

16 Cole W. Litton, Zinc Oxide Materials for Electronic and Optoelectronic Device Applications / Cole W. Litton, Donald C. Reynolds, Thomas C. // Wiley Series in Materials for Electronic & Optoelectronic Applications. – 2011. – V. 473. – P. 174.

17 Aleksander Jablonski, Does the Intensity Distribution within the Photoluminescence Band Depend on the Frequency of the Exciting Light // Additional Remark. – 1968. – V. 835. – P. 16.

18 A. Teke, Exotic fine structure and recombination dynamics in single-crystalline ZnO / A. Teke, Ü. Özgür, S. Doğan, X. Gu, H. Morkoç, B. Nemeth, J. Nause, H.O. Everitt // Physical Review. – 2004. – P. 70.

19 S. Ghose, The simultaneous emergence of free exciton emission and d_0 ferromagnetism for undoped ZnO nanoparticles / S. Ghose, N. Gogurla, R. Ranganathan, D. Jana // RSC Advanced. – 2016. – V. 87. – P. 6.

20 Н. Kaftelen, EPR and photoluminescence spectroscopy studies on the defect structure of ZnO nanocrystals / Н. Kaftelen, К. Ocaoglu, R. Thomann, S. Tu, S. Weber, E. Erdem // Physical Review. – 2012. – V. 86. – P. 32.

21 В. Lin, Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates / В. Lin, Z. Fu, Y. Jia // Applied Physics Letters. – 2001. – V. 943. – P. 79.

22 Chennupati Jagadish, Stephen J. Pearton - Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures_ Processing, Properties, and Applications (2006, Elsevier Science)

23 Википедия – свободная энциклопедия = Wikipedia – The Free Encyclopedia [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://en.wikipedia.org/wiki/Materials_Studio. – 05.06.2018.

24 Мухин, О.И. Компьютерная графика [Электронный ресурс] // Stratum: офиц. сайт. – 01.05.2014. – Режим доступа: <http://stratum.ac.ru/education/text-books/kgrafic/lection23>. – 02.06.2018.

25 Википедия – свободная энциклопедия = Wikipedia – The Free Encyclopedia [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://en.wikipedia.org/wiki/Diffuse_reflection. – 28.05.2018. 34

26 Шарафутдинова, В.В. Влияние факторов космического пространства на накопление собственных дефектов в оксиде цинка и терморегулирующих покрытиях на его основе: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.10 / В.В. Шарафутдинова; ТПУ – Благовещенск, 1997. – 115 с.