МАТЕРІАЛИ ЕЛЕКТРОННОЇ ТЕХНІКИ

УДК 621.315.592

Бобицький Я.В.*, Котлярчук Б.К., Попович Д.І., Савчук В.К.
***ДУ "Львівська політехніка"**
ІППММ НАН України, Львів

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ КОНДЕНСАЦІЇ ТОНКИХ ШАРІВ ОКСИДНИХ ЛЮМІНОФОРНИХ МАТЕРІАЛІВ З ЛАЗЕРНОЇ ПЛАЗМИ

© Бобицький Я.В., Котлярчук Б.К., Попович Д.І., Савчук В.К., 2000

Описано лазерну технологічну схему синтезу окисних люмінофорних тонких шарів Y_2O_3:Eu, ZnO:Zn, $ZnGa_2O_4$, $ZnGa_2O_4$:Mn, $ZnSiO_4$:Ti, $ZnSiO_4$:Mn, $Zn_{0,4}Gd_{1,6}O_3$:Eu та вивчено їх основні структурні характеристики. Аналіз режимів лазерного напилення окисних фосфорів і спектральних характеристик парoплазмового факелу дав змогу встановити складний взаємозв'язок між газодинамічними параметрами переносу випаруваного матеріалу на підкладку і властивостями сформованих плівок. Досліджено процеси конденсації тонких плівок з лазерної плазми та встановлено, що механізм формування окисних фосфорних плівок в кисневому середовищі має комплексний характер, де визначальними факторами є іонізація і збудження осаджуваних атомів, стимульовані їх світловим опроміненням.

Laser technology of synthesis of oxide phosphor thin films Y_2O_3:Eu, ZnO:Zn, $ZnGa_2O_4$, $ZnGa_2O_4$:Mn, $ZnSiO_4$:Ti, $ZnSiO_4$:Mn, $Zn_{0,4}Gd_{1,6}O_3$:Eu was developed. Basic structural, electrophysical properties were investigated. Conducted analysis of used modes of laser deposition of phosphor oxides and spectral characteristics of vapor-plasma torch enables to obtain complex relationship between the character of scattering of evaporated material and formed films properties. Investigations of thin film condensation processes from laser plasma were conducted. It was ascertained that formation of oxide phosphor films in oxygen ambience has complex character with determining factors such as ionization and excitation of sputtered atoms by light illumination.

Вступ

Стрімкий розвиток комп'ютерної та телевізійної техніки вимагає постійного прогресу у створенні нових дисплейних плоскопанельних систем. Найперспективнішими матеріалами для таких систем є нові ефективні люмінофори на основі окисних матеріалів [1-2]. Оскільки згадані люмінофори є багатокомпонентними сполуками, то якісні шари заданого складу одержати технологічно складно.

Одним з найбільш перспективних способів розв'язання цієї проблеми є імпульсна лазерна технологія одержання тонких шарів, яка поряд із перевагами та унікальністю не позбавлена недоліків і проблем [3-6]. А тому актуальним і важливим є пошук нових ефек-

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

тивних лазерних методів і технологічних засобів одержання складних люмінофорних шарів, а також вивчення і аналіз всієї багатогранності фізичних процесів, які відбуваються під час формування плівок.

Матеріали і методика експерименту

Для дослідження динаміки зародження і розвитку лазерної ерозійної плазми та контролю її технологічних параметрів сконструйована і змонтована установка, що дозволяє одночасно реєструвати в процесі напилення шарів люмінофорів як структуру вихідного випромінювання лазера ЛТИ-205, так і просторово-часові характеристики сформованої плазми та її спектральні параметри в діапазоні λ=250-800 нм.

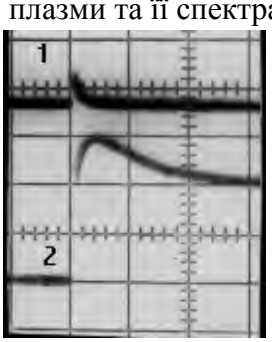

Рис. 1. Осцилограма лазерного імпульсу (1) та власного випромінювання плазми (2). Швидкість розгортки 1 мкс/діл

Для вивчення кінетики свічення лазерної плазми в заданому спектральному діапазоні випромінювання від вибраної ділянки плазми виводиться через бокове вікно камери на подвійний монохроматор ДМР-4, а потім на фотоелектронний помножувач ФЭУ-27 або 18ЭЛУ-ФК, сигнал з якого реєструється двопроменевим осцилографом С8-14. На другий канал осцилографа подається сигнал з детектора ФН-М, що дає змогу здійснити часову прив'язку обох сигналів і спостерігати часовий хід випромінювання плазми в заданому спектральному діапазоні шириною Δλ=(1-3) нм.

За положенням максимуму випромінювання плазми, з урахуванням часу затримки свічення плазми, оцінювались найбільш ймовірні значення швидкості збуджених атомів та іонів (рис.1). З метою забезпечення стехіометричного складу конденсованих люмінофорних шарів процес випаровування мішені і конденсацію парів на підкладці проводили у квазізамкнутому хімічно активному просторі, в якому встановлювали необхідний тиск кисню. Використання квазізамкнутого об'єму дає змогу підтримувати необхідний склад газової фази в зоні конденсату, що в умовах інтенсивного обміну конденсату і газової фази дозволяє максимально наблизитися до стехіометричного складу осаджуваних плівок, а також створювати різні ступені перенасичення парів і тим самим регулювати властивості конденсованих плівок. З іншого боку, використання квазізамкнутого об'єму дає змогу також значно знизити забруднення конденсованих плівок частинками газу залишкової атмосфери вакуумної камери, що проявляється в умовах відносно високих тисків кисню всередині квазізамкнутої камери ($P_{O2} > 10^{-3}$ Тор) порівняно з основною вакуумною камерою ($P < 10^{-6}$ Тор) і перешкоджає проникненню газів залишкової атмосфери із вакуумної камери всередину квазізамкнутого об'єму.

Накладання електромагнітних полів в процесі конденсації в зоні мішень-підкладка дозволяє, з одного боку, підтримувати і навіть збільшувати ступінь іонізації парів, що необхідне для високої хімічної активності процесу при випаровуванні, а, з іншого боку, значно зменшувати кінетичну енергію осаджуваних атомів на підкладці, що виключає ініціювання вторинних процесів з утворенням точкових дефектів ґратки конденсованого шару.

Напилення плівок окисних фосфорів Y_2O_3:Eu, ZnO:Zn, $ZnGa_2O_4$, $ZnGa_2O_4$:Mn, *$ZnSiO_4$:Ti, $ZnSiO_4$:Mn, $Zn_{0,4}Gd_{1,6}O_3$:Eu* проводилося на підкладки з плавленого кварцу або солі KCl із окремих циліндричних мішеней (напр., для Y_2O_3:Eu мішені Y та Eu) з використанням двопроменевого лазерного випаровування або з таблеток, синтезованих спікан-

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

ням у відповідних пропорціях вихідних компонентів. Час напилення тривав від 10 до 90 хв., товщина одержаних плівок становила 0,2-2 мкм.

Структуру конденсованих шарів досліджували методами електронографії і електронної мікроскопії "на просвіт" на електронному мікроскопі ЭММА-3. Мікроаналіз синтезованих мішеней і тонких шарів проводили на лазерному мікроаналізаторі LMA та Оже-аналізаторі “Jeol”.

Результати та їх аналіз

Аналіз синхронізованих осцилограм лазерного імпульсу і власного випромінювання лазерної плазми поблизу досліджуваних мішеней показав, що інтенсивність свічення пароплазмового факела монотонно спадає до нуля після закінчення дії випаровуючого лазерного імпульсу за час більше ніж I5 мкс, що значно перевищує тривалість лазерного імпульсу (τ=100нс). Тривалість свічення факела зростає зі збільшенням тиску кисню в камері, досягаючи максимуму при P_{O2}~10 Тор. Оцінена за положенням максимуму свічення пароплазмового факела найбільш імовірна швидкість іонів і збуджених атомів становить 10^3- 10^4 м/с при густині потужності лазерного імпульсу q~ 10^8 Вт/см^2 і робочій відстані мішень-підкладка в інтервалі (3-1) см.

Проведені дослідження умов напилення оксидів фосфорів із лазерної плазми у квазізамкнутому хімічно активному кисневому середовищі виявили підвищену її реакційність. Випаровування металічних мішеней (Zn, Y, Gd) в атмосфері кисню уже при $P_{O2} > 10^{-2}$ Тор призводить до формування на підкладці плівок відповідно ZnO, Y_2O_3, Gd_2O_3.

Інтенсивність спектральних ліній та їх кількість зростають зі скороченням тривалості лазерного імпульсу і збільшенням його енергії. При низьких тисках кисню ($P_{O2} < 10^{-4}$ Тор) спостерігаються в основному збуджені та однократно заряджені іони. Збільшення тиску кисню до $P_{O2} > 10^{-2}$ Тор веде до значних змін спектра емісії як для окремих атомів, так і для молекулярних смуг, які спостерігаються на відносно великих відстанях від мішені (d=2-3см) і, очевидно, свідчать про зниження температури плазми в процесі розльоту та створення сприятливих умов для формування молекулярних оксидів (ZnO, YO, GdO). Зі збільшенням відстані від мішені, а також зі зменшенням величини магнітного поля в зоні мішені відносна інтенсивність іонних спектрів емісії порівняно з атомними завжди падає. Швидкість зменшення інтенсивності іонної емісії пропорційна до тиску кисню в камері. Максимальна інтенсивність свічення для більшості спектральних ліній для робочого тиску $P_{O2}=5\times10^{-2}$ Тор припадає на d=2,5 см і визначається зіткнювально-рекомбінаційними процесами у плазмі. Зростання тиску кисню в квазізамкнутій камері веде як до зменшення довжини вільного пробігу компонент плазми, так і до змін у кольорі та формі самого факела. Зі зміною тиску кисню в інтервалі P_{O2} = 10^{-3} - 10^{-1} Тор колір пароплазмового факела при випаровуванні мішені ZnO змінюється від голубого (ZnI 481; ZnI 472) до рожево-голубого (OII 407,6; OII 672,1) з одночасною зміною яскравості і розмірів факела та різкості його границь. Пароплазмовий факел при $P_{O2} > 5\times10^{-4}$ Тор не має чітких границь, які надійно з'являються при $P_{O2} > 5\times10^{-3}$ Тор і сходяться до області випаровування матеріалу. При $P_{O2} > 10^{-1}$ Тор розміри факелу різко зменшуються і він не доходить до підкладки. В останньому випадку конденсовані плівки ZnO, $ZnGa_2O_4$ характеризуються більшою нестехіометричністю, що, очевидно, пов'язано зі складністю формування оксидів за межами пароплазмового факела.

На підставі проведених спектроскопічних досліджень встановлено, що залежно від енергії лазерного імпульсу, тиску кисню в камері і відстані мішень-підкладка може

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

домінувати режим напилення як зі збуджених атомів й іонів, так і з окислів. Вивчення процесів конденсації лазерної плазми показало, що механізм формування окисних, зокрема складних фосфорних плівок в кисневому середовищі має комплексний характер, де визначальними факторами є іонізація і збудження осаджуваних атомів.

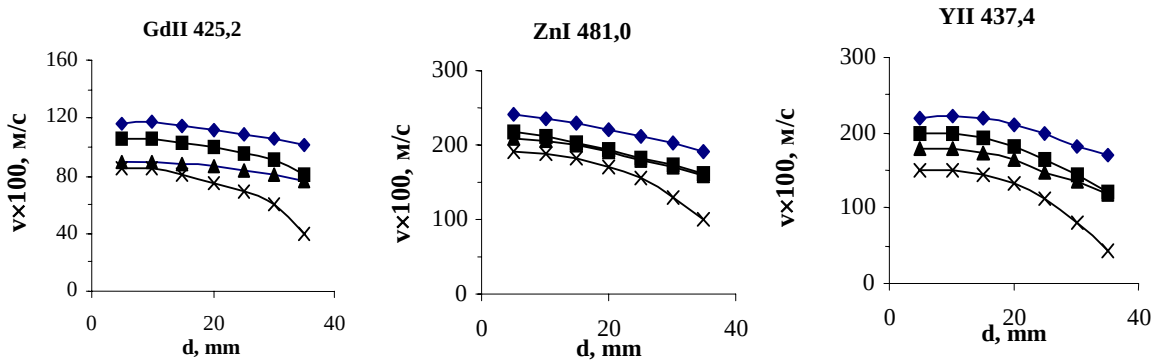

Рис.2. Залежність швидкості розльоту збуджених атомів та іонів від відстані мішень-підкладка: ◆ – $P_{O2}=10^{-6}$ Тор; ■ – $P_{O2}=5\times10^{-2}$ Тор, ▲ – $P_{O2}=5\times10^{-2}$ Тор, B=0,1 Тл; ✖ – $P_{O2}=5\times10^{-1}$ Тор

Досліджено швидкості розльоту збуджених атомів та іонів окисних фосфорних мішеней (рис. 2). Наведені значення швидкостей відповідають максимумам кривих інтенсивностей випромінювання і відповідають найбільш імовірним швидкостям досліджуваних компонентів лазерної плазми. Як видно з рисунку, зростання тиску кисню в об'ємі призводить до зменшення кінетичних енергій внаслідок скорочення їхньої довжини вільного пробігу. Остання додатково зменшується при накладанні магнітного поля. Найчіткіше гальмування спостерігається для іонів і атомів легших хімічних елементів мішені.

Вивчена залежність швидкості росту плівок від тиску кисню в камері (рис.3). Встановлено, що при тисках кисню $P_{O2} > 0,1$ існує явна залежність стехіометричного складу плівок та швидкості їх росту від тиску кисню в камері, що визначається зміною енергії і складу компонентів пароплазмового факела в зоні підкладки внаслідок інтенсивного прояву ефективного поперечного перерізу розсіювання частинок випаруваної мішені на атомах кисневого середовища. Тобто межі нестехіометрії можна встановлювати зміною вихідного складу мішені, оптимальний склад якої необхідно підбирати залежно від тиску кисню в камері. При цьому швидкість конденсації, зумовлена зміною енергії лазерного імпульсу, і товщина плівок не мають помітного впливу на хімічний склад конденсату. Згаданий ефект найбільш яскраво проявляється в процесі напилення складних окисних шарів $ZnSiO_4$, $Zn_{1,4}Gd_{1,6}O_4$, $ZnGa_2O_4$ що може бути пов'язано з формуванням кластерів Gd_2O_3, ZnO, Ga_2O_3 (відповідні молекулярні смуги яких спостерігаються) та їх інтенсивного розсіювання на атомах кисню. При тисках кисню $P_{O2} < 5\times10^{-4}$ Тор, коли довжина вільного пробігу співмірна із відстанню мішень-підкладка, швидкість конденсації практично не залежить від тиску кисню. Тобто область стехіометричного складу знаходиться в межах

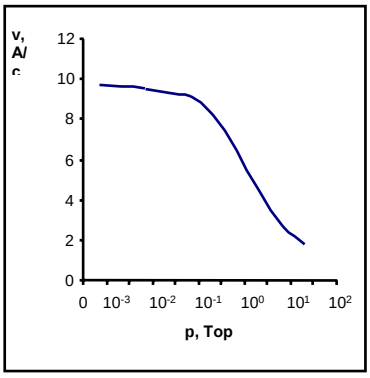

Рис.3. Залежність середньої швидкості росту плівок ZnO від тиску кисню в камері

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

малих кутів конденсації. Збільшення енергії лазерного імпульсу, а також зменшення тиску кисню в камері і відстані мішень-підкладка ведуть до збільшення цієї області. Аналіз елементного складу фосфорних окисних плівок за допомогою лазерного мікроаналізатора LMA показав, що при тисках кисню в камері $5\times10^{-3} < P_{O2} <10^{-1}$ Тор і використанні центральної частини лазерного факела в діапазоні не більше 70° зберігається стехіометрія мішені у конденсованій плівці.

Аналіз використовуваних режимів лазерного напилення окисних фосфорів і спектральних характеристик пароплазмового факела свідчить про складний взаємозв'язок між характером розльоту випаруваного матеріалу і властивостями сформованих плівок. Спектральні і просторово-часові характеристики плазми залежать від динаміки її поширення і комплексу технологічних параметрів (густини енергії лазерною імпульсу і його тривалості, тиску кисню в камері, відстані мішень-підкладка та величини і геометрії прикладного магнітного поля).

Вивчення особливостей формування структури досліджуваних плівкових оксидних фосфорних матеріалів показало, що основними факторами, які визначають ступінь їх кристалічності та рівень субструктурного впорядкування, є температура підкладки, величина тиску кисню в реакційній камері і відстань мішень-підкладка. При конденсації плівок на холодну підкладку з плавленого кварцу чи солі KCl і відстані мішень-підкладка d>1см завжди формуються аморфні плівки. Підвищення температури підкладки до T=100-120 ^{0}C при конденсації ZnO призводить до росту полікристалічних плівок з вираженою вюрцитною структурою. При T=200-250°C спостерігається ріст текстури з мікроструктурою у вигляді окремих мозаїчних блоків з віссю [0001], що перпендикулярна до площини підкладки KC1. Подальший ріст температури підкладки до T=420-450°C веде до формування квазімонокристалічної структури. Підвищення тиску кисню в реакційній камері до P_{O2} ~10^{-1} Тор або зменшення відстані мішень-підкладка до 1-2см спричиняє появу текстур (1120) і (1010). Додаткова активація плівок алюмінієм (ZnO:Al, ZnO:Ga) веде до стимуляції формування останніх двох текстур. Кристалографічна орієнтація конденсованих шарів окисних фосфорів залежить від величини тиску кисню в камері і відстані мішень-підкладка та переважно визначається швидкістю конденсації на підкладці.

Висновки

Досліджено спектральні та кінетичні характеристики пароплазмового факела в проміжку мішень-підкладка при лазерному випаровуванні оксидних фосфорних мішеней в кисневому середовищі. Встановлено залежність швидкості переносу і ступеня іонізації плазми від тиску кисню в камері та відстані від мішені. Розроблено лабораторну лазерну технологію синтезу кристалічних плівок окисних фосфорних матеріалів та встановлений механізм їх формування в кисневому середовищі, який має комплексний характер, де визначальними факторами є іонізація і збудження осаджуваних атомів. Встановлено закономірності взаємозв'язку між термодинамічними параметрами кисневого середовища (тиск кисню, температура підкладки) та енергетично-часовими режимами і геометрією лазерного напилення оксидних шарів

[1] G.A. Hirata, J. McKittrick, O.A. Lopez, Proc. 1st Int. Conf. On the Science and Technology of Display Phosphors, San Diego, California, 1995, #10.

[2] G A. Hirata, J. McKittrick, L.E. Shea, O.A. Lopez Proc. 1st Int. Conf. On the Science and Technology of Display Phosphors, San Diego, California, 1995, #11.

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

[3] B.K.Kotlyarchuk, D.I.Popovych, V.K. Savchuk, Laser pulse Crystallization and Anneling of Thin Films Phosphor Materials, E-MRS'98, Book of Abstracts, P. E-22, E-II/P14.

[4] B.K. Kotlyarchuk, DJ. Popovych, V K. Savchuk.V.G, Savitsky , Applied Surface Science 96-98 (1996) 192-194.

[5] Stuart M. Jacobsen, Proc. 1st Int. Conf On the Science and Technology of Display Phosphors, San Diego, California, 1995, #13.

[6] Kotlyarchuk B., Popovych D., Savchuk V. Vasyltziv V. Proc. Intern. Conf. on Solid State Cryst., Zakopane, Poland, 1998, A-39.

УДК 536.376

Гриців М.Я., Козак О.Я., Чихрій С.І., 2000
Львівський національний університет імені Івана Франка,
кафедра загальної фізики, кафедра аналітичної хімії

СТРУКТУРНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В ТОНКИХ ПЛІВКАХ ОКСИДУ ІТРІЮ У ПРОЦЕСІ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВІДПАЛУ

© Гриців М.Я., Козак О.Я., Чихрій С.І., 2000

Досліджено вплив високотемпературного відпалу на структуру тонких плівок Y_2O_3:Eu, отриманих високочастотним іонно-плазмовим розпиленням. Проведений рентгеноструктурний аналіз показав, що підвищення температури термообробки вище від 1330К призводить до часткового поліморфного перетворення кубічної С-форми у моноклінну В-форму оксиду ітрію. Отримані результати корелюють з люмінесцентними дослідженнями плівок Y_2O_3:Eu.

The temperature annealing influence on thin-film structure was investigated. Consequences of X-ray structural analysis are that increasing thermal treatment temperature higher than 1330K results to partial polymorphic transformation of cubic C-form to monoclinic B-form of yttrium oxide. The obtained results has a good correspondence with luminescent investigations of Y_2O_3 films.

Вступ

Використання як катодолюмінесцентного екрану червоного кольору свічення тонких плівок Y_2O_3:Eu дає змогу значно підвищити роздільну здатність і рівномірність випромінювання по площі екрану електронно-променевих пристроїв. При цьому зміна методу отримання і режимів нанесення істотно впливає на властивості тонких шарів оксиду ітрію [1], що дає можливість керувати фізико-хімічними параметрами плівок. Проте, навіть після оптимізації процесу нанесення, плівки Y_2O_3 мають переважно аморфну структуру і випромінювання слабкої інтенсивності при активації рідкісноземельними елементами. Для підвищення ефективності люмінесценції використовується високотемпературний відпал, необхідний для отримання досконалої кристалічної структури і підвищення інтенсивності свічення.

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua