

[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, D.J. Popovych, V K. Savchuk.V.G, Savitsky , Applied Surface Science 96-98 (1996) 192-194.

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

[6] Kotlyarchuk B., Popovych D., Savchuk V. Vasylyziv 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 ІТРИЮ 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-променевиx 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.

### Результати експерименту

Вивчено вплив умов високотемпературного відпалу на формування кристалічної структури тонких плівок оксиду ітрію, активованого європієм, рентгеноструктурним та люмінесцентним методами. Плівки  $Y_2O_3$  отримували методом високочастотного іонно-плазмового розпилення, який є одним з найефективніших методів нанесення діелектричних матеріалів. Нанесення проводилося в діодній системі в середовищі аргону при тисках  $\approx(2-8) \cdot 10^{-3}$  Торр. Для компресії і стабілізації плазмового стовпа використовували магнітне поле, створене зовнішніми коаксіальними соленоїдами. Індукція магнітного поля в області мішені становила  $\approx 2$  МТл. Високотемпературний відпал проводили в кварцевих ампулах в середовищі протічного аргону, кисню і в повітрі при температурах 890-1390К.

Структуру плівок досліджували за дифрактограмами порошку, отриманими на рентгеновському дифрактометрі ДРОН-3М з використанням  $CuK_{\alpha}$ -випромінювання (кроковий режим реєстрації дифракційної картини в межах кутів  $2\Theta=15-80^{\circ}$  з кроком сканування  $\Delta 2\Theta=0.05^{\circ}$  і експозицією в кожній точці 15 с). Масив інтенсивностей відбить обробляли за програмою PROFAN, всі розрахунки – за комплексом програм структурного аналізу CSD [8]. Спектри люмінесценції реєстрували при катодному збудженні з енергією електронного пучка 3-10кеВ і фотозбудженні лазером ЛГИ-21 з довжиною хвилі випромінювання  $\approx 337$  нм на автоматизованих установках для люмінесцентних досліджень на базі МДР-4 і IBM PC/AT. Ефективність свічення плівок  $Y_2O_3:Eu$  оцінювали, порівнюючи з порошковим еталоном стандартного люмінофора K77 такого самого складу за допомогою вимірювача потужності випромінювання “Кварц-01”.

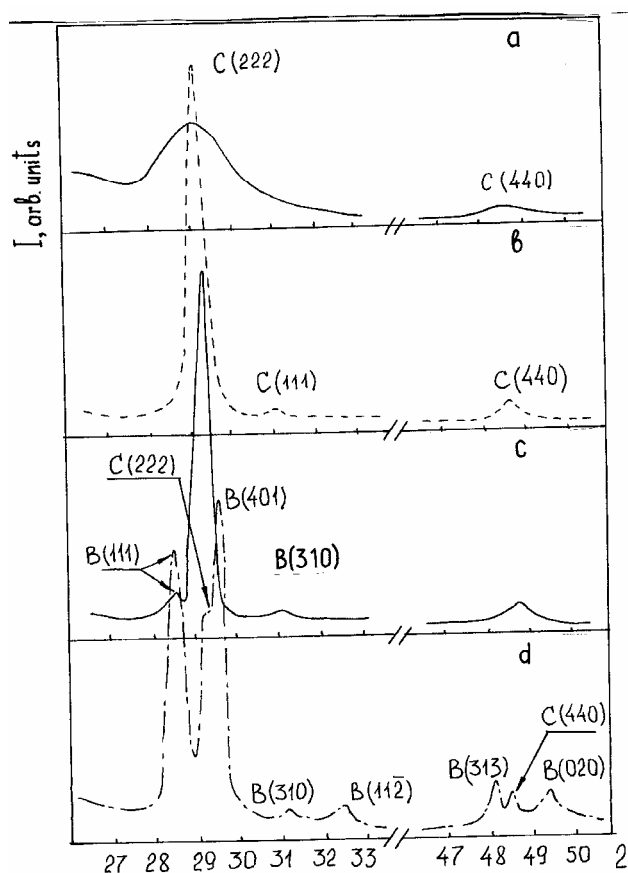
Тонкі плівки  $Y_2O_3$  ( $Y_2O_3:Eu^{3+}$ ) наносили на підкладки, виготовлені з плавленого кварцу ( $v-SiO_2$ ), сапфіру, ітрій-алюмінієвого (ІАГ) та галій-гадолінієвого гранату (ГГГ). Критеріями оцінки досконалості плівок були результати рентгеноструктурного аналізу, оптичного пропускання та яскравості катодолюмінесценції плівок  $Y_2O_3:Eu^{3+}$ , отриманих в однакових технологічних умовах.

Дослідження показали, що відразу ж після нанесення структура плівок оксиду ітрію є розпорядкованою і свічення аморфної плівки у процесі бомбардування електронним пучком не спостерігалось незалежно від типу підкладки. У результаті високотемпературного відпалу структура плівок впорядковувалась і реєструвалось свічення, індуковане внутрішньоцентровими переходами в іоні  $Eu^{3+}$ . Найвища яскравість катодолюмінесценції плівок  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  спостерігалась на монокристалічних підкладках ІАГ (до 210мкВт/ср), у той час як на кварці та сапфірі потужність світлового потоку була приблизно однаковою і становила  $\sim 135$  мкВт/ср.

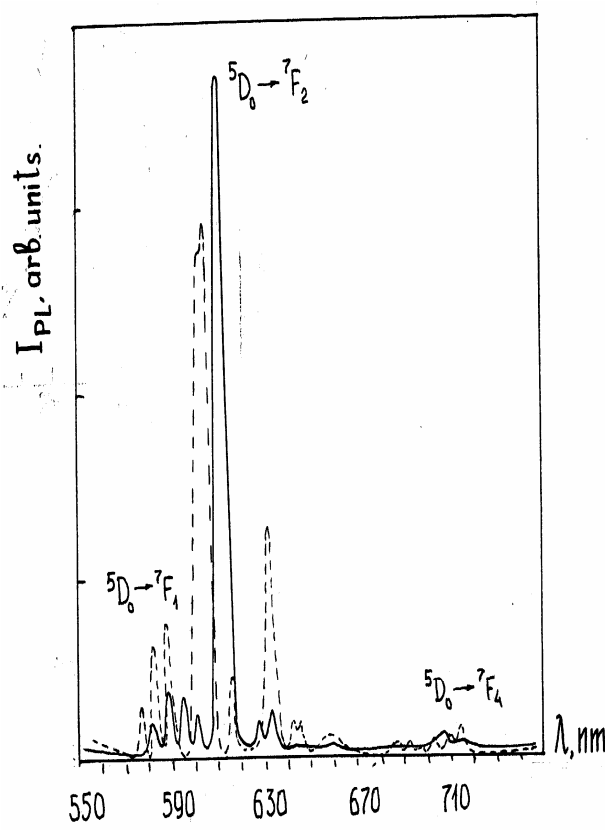
Вивчення впливу складу середовища розпилення на формування структури тонких плівок  $Y_2O_3$  рективним високочастотним іонно-плазмовим розпиленням, яке проводилось раніше [7], показано, що кристалізація тонкплівкового оксиду ітрію або в В- або в С-формі (моноклінній та кубічній відповідно) визначається ближнім порядком ще в аморфній фазі і залежить від складу атмосфери розпилення. При збільшенні парціального тиску кисню у робочому газі відбувається формування моноклінної модифікації оксиду ітрію поряд з кубічною, яка починає проявлятися уже під час відпалу у повітрі при температурі 1230К. Найбільш досконалі плівки  $Y_2O_3$  кубічної модифікації отримані при розпиленні в атмосфері 75%  $Ar+25\%O_2$ , парціальний тиск кисню в якій близький до парціального тиску у повітрі.

Дослідження залежності структури плівок  $Y_2O_3:Eu$  від середовища їх термообробки показали, що утворення найбільш досконалої кубічної структури, судячи з максимальної

інтенсивності дифракційних рефлексів 222 і 440 та їх мінімальної півширини, відбувається під час термообробки в повітрі протягом двох годин при температурі 1300К, порівняно з термообробленими в середовищі аргону чи кисню. Можна припустити, що внаслідок відпалу плівок на повітрі досконалість структури забезпечується каталітичною дією азоту [2] на утворення комплексів  $Y_2O_3:Eu$ , або/і оптимальним парціальним тиском кисню в повітрі для забезпечення стехіометрії оксиду ітрію, що забезпечувало мінімальну кількість дефектів типу кисневих вакансій, присутніх у свіжонапилених кисневмісних матеріалах. Найбільшу яскравість інтегрального свічення також мали плівки, відпалені в повітрі. Отже, спостерігається кореляція між досконалістю кубічної кристалічної структури і яскравістю люмінесценції плівок  $Y_2O_3:Eu$ .



**Рис.1.** Дифрактограми тонких плівок оксиду ітрію: а – до відпалу; б – після двогодинного відпалу на повітрі при температурі 1290К; с – після чотиригодинного відпалу на повітрі при температурі 1290К; д – після додаткового двогодинного відпалу на повітрі при температурі 1390К



**Рис. 2.** Спектри фотолюмінесценції  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  з різною структурою оксиду ітрію при лазерному збудженні  $\lambda=337nm$   
Суцільна лінія – кубічна С - форма,  
штрихова лінія – суміш кубічної С - форми та  
моноклінної В - форми з переважанням  
останньої

Для дослідження закономірності впливу температури відпалу на структуру і люмінесценцію плівок  $Y_2O_3:Eu$  проводився їх відпал в повітрі при температурах з діапазону 890-1390К. На рис.1а-д подано типові дифрактограми однієї і тієї самої плівки при різних режимах термообробки. На рис.1а показана дифрактограма плівки після нанесення височастотним іонно-плазмовим розпиленням мішені стандартного люмінофора К77 без

додаткового високотемпературного відпалу. Як видно з рисунку, плівки мають переважно аморфну структуру з широким дифракційним рефлексом в області кутів  $2\Theta=27.5-32^\circ$  з максимумом при  $2\Theta=29.2^\circ$  і слабким рефлексом в області  $2\Theta=48-49^\circ$  і максимумом при  $2\Theta=48.5^\circ$ . Після термообробки при температурі  $T=1230\text{K}$  протягом двох годин спостерігається значне впорядкування кристалічної структури (рис.1b). При цьому проявляються три дифракційних відбивання – інтенсивне від площини 222 ( $2\Theta=29.2^\circ$ ) і слабке 440 ( $2\Theta=48.6^\circ$ ) кубічної С-форми, а також дуже слабке 310 моноклінної В-форми оксиду ітрію. Подальша додаткова термообробка протягом двох годин при однакових умовах призводить до зсуву рефлексів відбивання в область більших кутів  $2\Theta$  (рис.1c). Максимуми дифракційних відбивань у цьому випадку для С(222) -  $2\Theta\approx 29.4^\circ$ , для С(440) -  $2\Theta=48.8^\circ$ . Поряд з піком В(310) проявляється пік слабкої інтенсивності В(111)  $2\Theta=28.5^\circ$  моноклінної модифікації оксиду ітрію. Водночас подальший відпал при температурі  $T=1390\text{K}$ , котра знаходиться вище температури поліморфного перетворення кубічної С-форми у моноклінну В-форму (1330К), призводить до істотних змін кристалічної структури. На дифрактограмі (рис.1d) спостерігаються інтенсивні рефлекси від площин 111 і 401, а також порівняно слабкі 310, 112, 313 і 020 моноклінної В-форми і відбивання від площин 222 і 440 кубічної С-форми оксиду ітрію. З цього випливає, що відпал у повітрі при температурі  $T=1390\text{K}$  призводить до переважаючого утворення стабільної моноклінної В-форми плівок оксиду ітрію, яка зберігається при охолодженні до кімнатної температури.

### Аналіз результатів експерименту

Розгляд процесу поліморфних перетворень у [3] показав, що в ході кубічно-моноклінного перетворення оксидів рідкісноземельних елементів зберігається загальна схема розміщення атомів. На це вказує подібність шарів, упакованих в еквівалентних напрямках. Водночас при такому перетворенні в моноклінну фазу зростає густина заповнення кисневих вакансій, характерних для кубічної фази, що призводить до збільшення питомої ваги оксиду (зменшення молярного об'єму), хоча атомні шари стають більш порушеними і віддаленішими один від одного. Отже, у процесі високотемпературного відпалу відбувається заповнення аніонних вакансій, які присутні в кубічному оксиді ітрію, атомами кисню, які надходять з повітря. Підвищення температури ( $T>1300\text{ K}$ ) призводить до руйнування кубічної структури і утворення термодинамічно вигіднішої моноклінної структури з координаційним числом атома ітрію більшим на одиницю ( шість і сім відповідно).

Вивчення залежності інтенсивності катодолюмінесценції від температури відпалу плівок  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  показало, що ефективність інтегрального свічення з підвищенням температури термообробки зростає, досягаючи максимальної величини в інтервалі температур  $\sim 1190-1290\text{K}$ . При вищих температурах відпалу інтенсивність КЛ різко зменшується, що корелює з результатами рентгеноструктурного аналізу про поліморфне перетворення С $\rightarrow$ В оксиду ітрію.

Поряд із зміною інтенсивності люмінесценції умови високотемпературного відпалу істотно впливають і на форму спектра випромінювання плівок оксиду ітрію, активованого європієм. На рис.2 показано спектри люмінесценції тонких плівок  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ , відпалених при температурах  $T=1290\text{K}$  (крива 1) і  $T=1390\text{K}$  (крива 2). Їм відповідають зразки з кубічною і переважно моноклінною кристалічною структурою, дифрактограми яких наведено на рис.1b і 1d. Як видно з рисунка, найбільш інтенсивна смуга випромінювання європію з  $\lambda_{\text{max}}\sim 611,5$

нм, характерна для кубічної структури оксиду ітрію ( перехід  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ) не спостерігається в цій області в оксиді ітрію моноклінної В-форми, де максимум випромінювання припадає на смугу з  $\lambda_{\max} \sim 604$  нм. Отже, поліморфне перетворення кубічної структури в переважно моноклінну структуру оксиду ітрію призводить до зменшення інтенсивності і короткохвильового зсуву основного випромінювання. Зміна інтенсивності і спектрального складу випромінювання при переході від С- до В-форми в плівках оксиду ітрію, можливо, пов'язана із змінами в електронній структурі центрів люмінесценції європію в різних фазах. Така різниця може бути зумовлена зміною кристалічного оточення іонів європію [4,5], що приводить до зміни імовірності випромінювальних переходів в іоні європію, а також можливістю утворення нееквівалентних типів центрів  $Eu^{3+}$ . Дійсно, вплив симетрії оточення активатора на випромінювальні переходи в центрі свічення проявляється у відмінностях спектрів люмінесценції ряду кисневмісних фосфорів, активованих європієм. У спектрі люмінесценції європію в кристалах переважають лінії, пов'язані з переходом  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  (оранжеве свічення), якщо іон європію займає положення в центрі інверсії, або лінії, зумовлені переходом  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  (червоне свічення), якщо європій знаходиться не в центрі інверсії [6]. В результаті аналізу спектрів випромінювання отриманих плівок  $Y_2O_3:Eu$  нами ідентифіковані лінії випромінювання іона європію в кубічній і моноклінній структурі оксиду ітрію. Встановлено, що лінії з максимумом випромінювання при  $\lambda \sim 587.5, 593$  і  $600$  нм в С-формі  $Y_2O_3$  і лінії з максимумами при  $\lambda \sim 582.5, 587.5$  і  $604.5$  нм у В-формі відповідають переходу  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ . Лінії випромінювання з максимумами при  $\lambda \sim 611.5$  і  $631$  нм в кубічному і з максимумами  $\lambda \sim 616.5$  і  $631.5$  нм в моноклінному оксиді ітрію проявляються внаслідок переходів  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  в іоні європію.

Отже, люмінесцентний аналіз у поєднанні з методом рентгеноструктурного аналізу дав можливість встановити прояв поліморфного С $\rightarrow$ В перетворення в тонких плівках оксиду ітрію внаслідок зміни препаративних умов високотемпературного відпалу.

### Висновок

Результати вивчення впливу високотемпературного відпалу на структуру і люмінесцентні властивості тонких плівок  $Y_2O_3:Eu$  показали, що найбільша ефективність люмінесценції характерна для зразків, відпалених в атмосфері повітря, у порівнянні з іншими газами (аргон, кисень). Така залежність яскравості інтегрального свічення плівок від середовища термообробки пов'язана з каталітичною дією азоту на утворення комплексів  $Y_2O_3:Eu$  і оптимальним парціальним тиском кисню в повітрі, який забезпечує стехіометрію оксиду ітрію. Найбільш оптимальною температурою відпалу є діапазон  $1190-1290$ К. При цьому відбувається кристалізація кубічного оксиду ітрію з виникненням випромінювання європію з  $\lambda \sim 611.5$ нм і півшириною  $d\lambda \sim 3$ нм. Підвищення температури термообробки призводить до гасіння інтенсивності інтегрального свічення і зміни вигляду спектра люмінесценції. Така перебудова пов'язується з перетворенням кубічної С-форми в моноклінну В-форму оксиду ітрію при температурах відпалу вище від  $1330$ К.

[1] Бондар В.Д., Васи́лів М.Я., Велигура Л.И., Грыцив М.Я., Кононец Я.Ф., Лыскович А.Б. Сравнительная характеристика методов получения диэлектрических и люминесцентных слоев оксида иттрия // Межвед. сб. науч. тр. Оптоэлектроника и полупроводниковая техника, 25 (1993) 14-18.

[2] Steinberg M., Eyal A. Formation of O<sub>2</sub> by adsorption of NO on Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Appl. Surf. Sci. (Netherlands). V.10. N3.(1982) 415-419.

[3] Глушкова В.В. Полиморфизм окислов редкоземельных элементов. (Наука, Ленинград, 1967).

[4] Гайдук М.И., Золин В.Ф., Гайгерова Л.С. Спектры люминесценции европия. (Наука, Москва, 1974).

[5] Корольков В.С., Маханек А.Г., Кузнецова В.В. О влиянии симметрии окружения на спектр люминесценции иона Eu. Оптика и спектроскопия. Т.23. Вып.6. (1967) 914-918.

[6] Гурвич А.М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. (Высш. школа, Москва, 1982).

[7] М.Я. Грыщив, В.Д. Бондар, С.И. Чыхрий. Структура тонких пленок оксида иттрия, полученных высокочастотным ионно-плазменным распылением. Неорганические материалы. Т.32. №11. (1996) 1372-1374.

УДК 546.682.86:548+621.382.61

**Круковський С.І.**

**Науково-виробниче підприємство "Карат"**

## **РАДІАЦІЙНО-СТИМУЛЬОВАНЕ ВПОРЯДКУВАННЯ ГЕТЕРОСИСТЕМ GaAs–ALGaAs, ЛЕГОВАНИХ ІТЕРБІЄМ**

© Круковський С.І., 2000

Методом низькотемпературної ФЛ (4,2 К) досліджені гетероструктури **s.i.GaAs-s.i.Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As–nGaAs:Te** з епітаксійними шарами **nGaAs:Te**, легованими та нелегованими ітербієм. Зразки опромінювались  $\gamma$ -квантами <sup>60</sup>Co дозами 10<sup>6</sup> рад. Встановлено, що значне зменшення напівширини екситонної смуги у крайових спектрах ФЛ епітаксійних шарів **nGaAs:Te:Yb** зумовлено гетеруванням фонових домішок як на гетерограницях **s.i.Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As–nGaAs**, так і на деформованих ділянках в об'ємі епітаксійних шарів. Утворення цих ділянок зумовлено різними ковалентними радіусами атомів Yb та атомів матриці GaAs. Максимальний ефект радіаційно-стимульованого гетерування домішок в епітаксійних шарах **nGaAs** досягається при концентрації Yb в розчині-розплаві галію рівній 10<sup>-3</sup> ат.%.

The heterostructures of **s.i.GaAs-s.i.Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As–nGaAs:Te** with epitaxial layers of **nGaAs:Te** both pure and doped with Yb has been investigated by method of the low temperature photoluminescence. The samples were exposed to  $\gamma$ -quanta <sup>60</sup>Co by the doses of 10<sup>6</sup> Rad. Investigations of irradiated samples by mean of low-temperature photoluminescence (4,2K) have shown that a considerable decrease of exciton halfwidth in the boundary spectra, of **nGaAs:Te:Yb** epitaxial layers in comparison with the **nGaAs:Te** layer spectra, is caused by the background impurity gettering which