

ФІЗИКА, ТЕХНОЛОГІЯ ТА ВИРОБНИЦТВО ЕЛЕМЕНТІВ, ПРИЛАДІВ ТА СИСТЕМ ЕЛЕКТРОННОЇ ТЕХНІКИ

УДК 621.315.592

Я.В. Бобицький¹, Б.К. Котлярчук,
Д.І. Попович, В.К. Савчук

¹Національний університет “Львівська політехніка”,
ІПММ НАН України, Львів

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ РЕАКТИВНОЇ ЛАЗЕРНОЇ КРИСТАЛІЗАЦІЇ ТА МОДИФІКАЦІЇ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТОНКИХ ШАРІВ ОКИСНИХ ЛЮМІНОФОРНИХ МАТЕРІАЛІВ

© Бобицький Я.В.¹, Котлярчук Б.К., Попович Д.І., Савчук В.К., 2001

Ya. Bobitski, B. Kotlyarchuk, D. Popovych, V. Savchuk

INVESTIGATION OF REACTIVE LASER CRYSTALLIZATION PROCESSES AND THIN OXIDE PHOSPHOR FILMS PROPERTIES MODIFICATION

© Bobitski Ya., Kotlyarchuk B., Popovych D., Savchuk V., 2001

У роботі представлені теоретичні і експериментальні дослідження імпульсної лазерної ($\lambda=1,06$ мкм) реактивної кристалізації і відпалу на прозорій підкладці SiO_2 попередньо осаджених аморфних фосфорних шарів ZnO:Zn , $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$, ZnGa_2O_4 , $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}$. На основі вибраної теплофізичної моделі розраховані криві розподілу температурних полів в системі ZnO-SiO_2 після дії лазерного випромінювання ($\lambda=1,06$ мкм) з різною густиною енергії як при прямій дії, так і з боку кварцової підкладки прозорої для лазерного випромінювання. Встановлено, що у останньому випадку енергія лазерного випромінювання поглинається в основному аморфною плівкою і температурні градієнти в ній практично відсутні, що дає змогу проводити однофазну структурно однорідну кристалізацію. Всі кристалізовані лазером плівки володіли катодолюмінесценцією, яскравість та спектральний розподіл якої можна змінювати зміною густини енергії лазерного випромінювання і тиску кисню в реакційній камері.

The results of the theoretical and experimental investigations of pulse laser reactive crystallization processes and annealing beforehand deposited amorphous films of phosphor materials are presented in the paper. The ZnO:Zn , $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$, ZnGa_2O_4 , $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ ceramic tablets were used as targets for laser vapor deposition of amorphous films. At laser treatment from layer side surface overheating took place with definite temperature depth gradient. At laser treatment from substrate side, film mainly absorbs the laser radiation energy and temperature gradients in the layer are practically absent. All films crystallized by laser have cathodoluminescent properties. Laser annealing of thin layers leads to cathodoluminescence intensity increase but also to changes in radiation spectra with pulse duration.

Вступ. Одним із найбільш ефективних методів одержання тонких шарів окисних люмінофорних матеріалів є імпульсна лазерна реактивна технологія напилення, яка вже засвід-

чила свою унікальність та існуючі проблеми [1, 2]. Однією із важливих проблем синтезу монокристалічних шарів є послаблення хімічної взаємодії на межі розділення шар-підкладка. А тому нами були проведені теоретичні і експериментальні дослідження особливостей імпульсної лазерної реактивної кристалізації попередньо нанесених аморфних люмінофорних шарів на підкладку, що дає можливість отримувати кристалічні шари на термічно нестійких та хімічно активних підкладках з мінімальним перехідним шаром. Лазерний відпал кристалічних тонких шарів дозволяє не тільки підвищувати досконалість кристалічної структури, але й електрично активізувати домішкові стани та ліквідувати преципітати [3].

Методика і техніка експерименту описані в роботі [2]. Розрахунок температурних полів у системі плівка-підкладка проводили числовими методами з використанням комп'ютерної програми, описаної в [4], був розглянутий процес лазерного імпульсного нагрівання, потужність якого недостатня для плавлення плівки на підкладці.

Результати та їх аналіз. Проведені теоретичні розрахунки і експериментальні дослідження лазерного імпульсного нагрівання, кристалізації і відпалу як аморфних, так і кристалічних фосфорних шарів ZnO як при прямому опроміненні, так і з боку підкладки SiO₂, прозорої для лазерного випромінювання ($\lambda=1,06$ мкм). Одержані просторово-часові конфігурації температурних полів, що формуються при цьому залежно від густини енергії лазерного випромінювання при заданому тиску кисню в реакційній камері (рис. 1). Видно, що при лазерній обробці з боку підкладки енергія лазерного випромінювання поглинається в основному плівкою і температурні градієнти в шарі практично відсутні. При лазерній обробці з боку шару спостерігається перенагрівання його поверхні з явно вираженим градієнтом температури по глибині.

Встановлена залежність порогової енергії лазерного відпалу від товщини плівки ZnO (рис. 2). Зменшення товщини плівки зумовлює зниження порогової енергії лазерного випромінювання, значення яких добре узгоджуються з теоретично розрахованими для $h \geq 0,3$ мкм. Для малих товщин ($h < 0,3$ мкм) експериментальні значення порога лазерної модифікації дещо нижчі від теоретичних у межах теплової моделі.

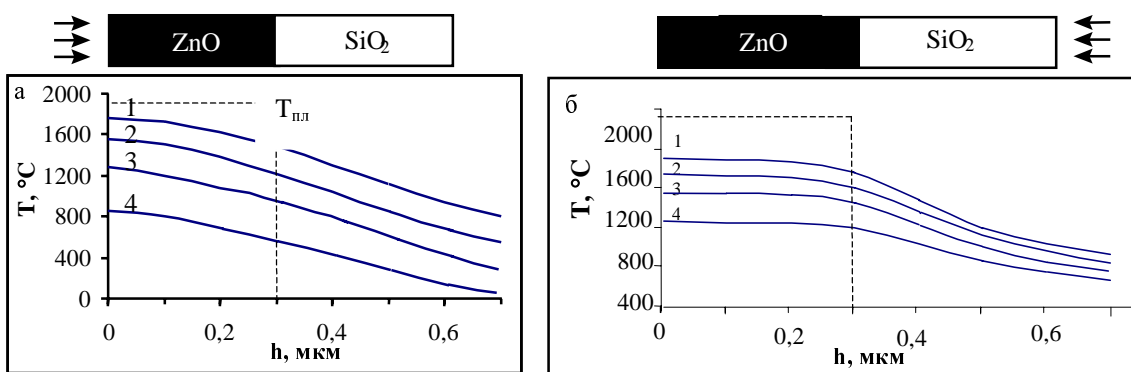


Рис. 1. Розрахований розподіл температурних полів в системі ZnO-SiO₂ при прямій дії лазерного випромінювання (а) і з боку кварцової підкладки (б) з різною густиною енергії: ($P_{O_2}=5 \times 10^3$ Тор, $h_{ZnO}=0,3$ мкм, $\tau_l=50$ нс).
1 – 0,6 Дж/см²; 2 – 0,5 Дж/см²; 3 – 0,35 Дж/см²; 4 – 0,3 Дж/см²

Лазерний імпульсний відпал у режимі модульованої добротності ($\tau_l=10-100$ нс) у кисневому середовищі ($P_{O_2}=5 \times 10^3$ Тор) аморфних плівок, попередньо синтезованих на монокристалічних підкладках KCl, SiO₂ при густинах енергії світлового потоку, достатніх

для проплавлення аморфної плівки (що становить $0,4 - 1,2$ Дж/см² для плівок ZnO товщиною $0,07 - 1$ мкм) призводить до їх монокристалізації. Відпал лазерними імпульсами меншої густини енергії призводить до субструктурних змін у полікристалічній фазі без орієнтованої кристалізації. Всі кристалізовані лазером плівки володіли катодолюмінесценцією. Залежно від густини енергії лазерного імпульсу і тиску кисню в камері можна в певних межах змінювати значення яскравості катодолюмінесценції конденсованих шарів, яка для ZnO досягає максимуму при $E=0,9$ Дж/см² (рис. 3). Подальший ріст енергії лазерного імпульсу призводить до незворотніх процесів руйнування плівки зі зміною її стехіометричного складу. Встановлено, що лазерний відпал тонких шарів Y₂O₃:Eu призводить не тільки до росту яскравості катодолюмінесценції, але й до змін у спектрах випромінювання від рожево-червоного до червоного кольору при зміні тривалості лазерного імпульсу від 10 до 100 нс ($h=0,4$ мкм). Як показали електроннографічні дослідження під час кристалізації має місце зміна типу кристалічної ґратки від моноклінної до кубічної. Аналогічні поліморфні перетворення спостерігали автори роботи [5] під час двостадійного термовідпалу люмінофорних шарів Y₂O₃:Eu.

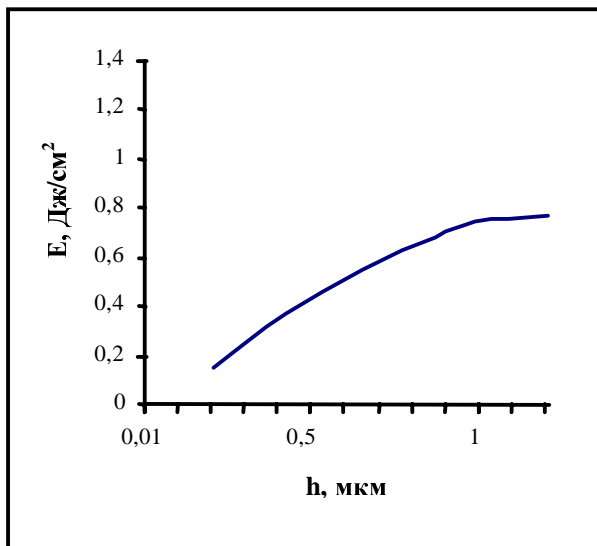


Рис. 2. Залежність порогової енергії лазерного відпалу від товщини плівки ZnO на кварцовій підкладці

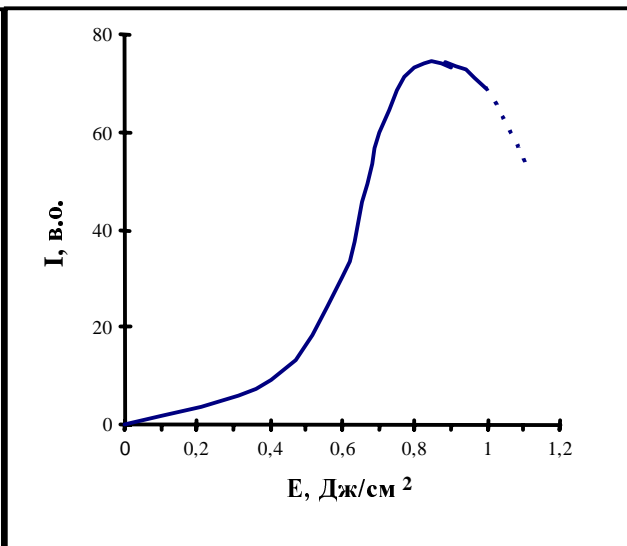


Рис. 3. Залежність відносної яскравості катодолюмінесценції тонких шарів Zn:Zn від густини енергії лазерного відпалу ($h=0,8$ мкм, $P_{O_2}=5 \times 10^3$ Тор)

З метою модифікації властивостей люмінофорних окисних матеріалів та наближення їх світлотехнічних властивостей до оптимальних нами проведені роботи з вивчення впливу лазерного відпалу кристалічних люмінофорних окисних шарів довгохвильовим випромінюванням ($\lambda=1,06; 10,6$ (мкм)) з енергією кванту, меншою від ширини забороненої зони люмінофору. У цьому випадку можливе регулювання коефіцієнта поглинання матеріалу, пов'язаного в основному із поглинанням на вільних носіях активуючої домішки, що контролюється та визначається електропровідністю матеріалу. Механізм поглинання лазерного випромінювання у вказаних вище матеріалах визначається в основному двома складовими. Перша – зумовлена дефектною структурою матеріалу фосфору та пов'язана зі зміщенням краю смуги власного поглинання в довгохвильову область, а друга – є наслідком поглинання на вільних носіях заряду, що виникли в зоні провідності внаслідок електричної активації домішки (активатора). Для зразків, які використані, значення активуючої домішки не перевищувало 7

% мол. і значення сумарного коефіцієнта поглинання є недостатнім для реалізації рівноважного ефективного відпалу всього зразка, але достатнє для збудження дифузійних процесів і впливу на домішку аж до її електричної активації. Для реалізації відпалу (рекristалізації) всього зразка коефіцієнт оптичного поглинання фосфору можна збільшити термічним відпалом при $T=400 - 600$ °C або багатократним лазерного опромінення ($n \geq 20$) у допороговому режимі ($q < 5 \times 10^5$ Вт/см²), що зумовлює збільшення частки електрично активної домішки і, відповідно, росту коефіцієнта поглинання лазерного випромінювання, достатнього для нагрівання зразка аж до температури плавлення. Встановлено, що енергетичний режим лазерного відпалу і кристалізації (плавлення) для досліджуваних фосфорних матеріалів знаходиться у досить вузькому інтервалі, значення якого залежить в основному від складу матеріалу (наприклад, для $ZnGa_2O_4$ $E_{\text{крист}} = 10^6 - 2 \times 10^6$ Вт/см² при $\tau_f=100$ нс і $h=0,5$ мкм). При режимах опромінення, що призводять до часткового випаровування продуктів розкладу фосфору, хімічний склад плівки, як правило, порушується, що своєю чергою спричиняє різке погіршення світлотехнічних характеристик (відносної інтенсивності катодолюмінесценції, спектрального складу та напівширини піка випромінювання).

Нами також встановлена можливість одержання більш гладкої поверхні плівок їх лазерною обробкою без руйнування. Ефект “полірування” поверхні реалізується із-за поглинання більшої частки лазерного випромінювання у товстих виступах і краплях на поверхні плівки. При цьому однорідна поверхня плівки не оплавляється, оскільки для неї режим опромінення є допороговим.

Висновки. Проведені дослідження лазерного імпульсного нагрівання, кристалізації і відпалу як аморфних, так і кристалічних фосфорних шарів. Встановлена залежність порогової енергії лазерного відпалу від товщини шару ZnO. Показано, що залежно від густини енергії лазерного імпульсу та його тривалості можна в певних межах змінювати не тільки значення яскравості катодолюмінесценції, але й змінювати спектральний розподіл випромінювання відпалених шарів. Встановлена можливість одержання більш гладкої поверхні шару за допомогою його лазерного відпалу без руйнування.

1. Kotlyarchuk B.K., Popovych D.I., Savchuk V.K. // *E-MRS'98, Book of Abstract, P.E – 22, E-II/P14*. 2. Бобицький Я.В., Котлярчук Б.К., Попович Д.І., Савчук В.К. // *Вісник НУ “ЛП”, Електроніка, 2000. 401. С. 3 – 8*. 3. Kotlyarchuk B., Popovych D. // *Proceedings of SPIE. 1999. 4148. P. 247 – 251*. 4. Baeri P. In “*Laser and electron beam interaction with solids.*” Eds. B.R. Appleton, G.R. Celler, Elsevier North-Holland, P.52. 5. Грицив М.Я., Козак О.Я., Чухрій С.І., // *Вісник НУ “Львівська політехніка”, Електроніка. 2000. 401. С. 8 – 13*.