PACS numbers: 42.30.-d, 63.22.dc, 68.37.Ps, 78.20.Ci, 78.30.-j, 78.60.Hk, 81.15.-z

Структура і коливні спектри тонких плівок Y₂O₃:Eu

О. М. Бордун¹, І. О. Бордун¹, І. Й. Кухарський¹, В. В. Пташник¹, Ж. Я. Цаповська¹, Д. С. Леонов²

¹Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Драгоманова, 50, 79005 Львів, Україна ²Технічний центр НАН України, вул. Покровська, 13, 04070 Київ, Україна

Досліджено структуру поверхні тонких плівок Y_2O_3 :Еu, одержаних методою ВЧ-йонно-плазмового напорошення, при зміні концентрації активатора в межах 1,0–7,5 мол.%. Виміряно спектри ІЧ-відбивання одержаних систем тонка плівка Y_2O_3 :Еu-підкладинка з топленого кварцу υ -SiO₂ у спектральній області 400–1600 см⁻¹ при T = 295 К. Проведено інтерпретацію смуг, пов'язаних з коливними процесами у плівках Y_2O_3 :Еu. Встановлено, що смуги ІЧ-відбивання з максимумами в області 1218 і 1253 см⁻¹ є достатньо чутливими до зміни концентрації активатора Eu³⁺, розміру кристалітів, які формують плівку, та структурної досконалости одержаних плівок.

The structure of the surface of thin films of Y_2O_3 :Eu obtained by RF sputtering when the activator concentration varies within the range 1.0–7.5 mol.% is investigated. The spectra of IR reflection of the thin film Y_2O_3 :Eu-fused quartz (υ -SiO₂) substrate system at 295 K in region 400–1600 cm⁻¹ are measured. The peaks in the vibrational spectrum of films Y_2O_3 :Eu are interpreted. AS revealed, the peaks of IR reflection with maxima at 1218 and 1253 cm⁻¹ are quite sensitive to changes of Eu³⁺ activator concentration, size of crystallites forming the film, and structural perfection of obtained films.

Исследована структура поверхности тонких плёнок Y_2O_3 :Еu, полученных методом ВЧ-ионно-плазменного напыления, при изменении концентрации активатора в пределах 1,0–7,5 мол.%. Измерены спектры ИК-отражения полученных систем тонкая плёнка Y_2O_3 :Еu-подложка из плавленого кварца υ -SiO₂ в спектральной области 400–1600 см⁻¹ при T = 295 К. Проведена интерпретация полос, связанных с колебатель-

27

ными процессами в плёнках Y_2O_3 :Еu. Установлено, что полосы ИКотражения с максимумами в области 1218 и 1253 см⁻¹ являются довольно чувствительными к изменению концентрации активатора Eu^{3+} , размеру кристаллитов, которые формируют плёнку, и структурному совершенству полученных плёнок.

Ключові слова: оксид ітрію, тонкі плівки, кристаліти, коливні спектри.

Key words: yttrium oxide, thin films, crystallites, vibrational spectra.

Ключевые слова: оксид иттрия, тонкие плёнки, кристаллиты, колебательные спектры.

(Отримано 17 січня 2017 р.)

1. ВСТУП

В останні роки інтерес до тонких плівок металооксидних матеріялів зумовлений широкими можливостями їх використання в оптоелектроніці і приладобудуванні. Такі плівки та інші матеріяли, леґовані рідкісноземельними металами (P3M), є ключовими елементами сучасних пристроїв ґенерації, передачі і керування оптичними сиґналами. Серед таких матеріялів особливе місце займає Y_2O_3 :Еu, який вже пройшов етап досліджень і серійно випускається, однак, поки що у вигляді порошкових катодолюмінофорів. Враховуючи лінійну залежність яскравости свічення від густини струму збудження, відомі фірми-виробники безальтернативно використовують лише Y_2O_3 :Еu як червону компоненту проекційних телевізорів, а також при створенні пласких повноколірних вакуумних флуоресцентних дисплеїв (ВФД) і дисплеїв з польовою емісією (ФПЕ) [1–3].

Недоліком даного матеріялу є незадовільна морфологія частинок, що не забезпечує гладкого і рівномірного покриття екранів і високої роздільчої здатности. Така ситуація зумовила активне вивчення різноманітних наноструктурних об'єктів на основі Y_2O_3 :Eu [4–7]. Було помічено, що ряд властивостей даного матеріялу змінюється, коли розмір кристалів досягає нанометрових розмірів. Дані зміни можуть бути викликані як квантоворозмірними ефектами, так і посиленням ролі різних поверхневих ефектів. Комбінація малих розмірів кристалічних частинок і наявність леґувальної домішки, — люмінесцентного центра, — йона Eu^{3+} забезпечує рівномірне покриття екрана при нанесенні тонких плівок Y_2O_3 :Eu³⁺, які складаються з нанокристалічних зерен, ефективність і стабільність люмінесценції і сприяє розширенню потенційних областей застосування.

Для розуміння процесів безвипромінювального перенесення

28

енергії електронного збудження в таких плівках необхідно дослідити спектри відбивання в ІЧ-області, що надають інформацію про будову і властивості плівок, про характер фононних і домішкових переходів. Це і зумовило дослідження впливу концентрації активатора на структурні характеристики та фононний спектр тонких плівок Y₂O₃:Eu, яких наведено у даній роботі.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Тонкі плівки Y_2O_3 :Еu товщиною 0,2–0,5 мкм одержані ВЧ-йонноплазмовим розпорошенням в атмосфері 100% кисню або 100% аргону в системі з використанням магнетного поля зовнішніх соленоїдів для компресії і додаткової йонізації плазмового стовпа на підкладинках із топленого кварцу υ -SiO₂. В якості вихідної сировини використовувався Y_2O_3 марки ИтО-И і Eu₂O₃ марки «ос.ч.». Концентрація активатора змінювалася в межах від 1,0 до 7,5 мол.%. Після нанесення плівок проводилося їх термооброблення на повітрі при температурі 950–1050°С. Рентґенодифракційні дослідження показали наявність полікристалічної структури з переважаючою орієнтацією в площині (222). Вигляд одержаних дифрактограм практично аналогічний до дифрактограм чистих плівок Y_2O_3 , які наведені нами в [8]. При цьому у плівках Y_2O_3 :Еu, одержаних в атмосфері арґону, дещо більшу інтенсивність має рефлекс від площини (440).

Морфологія поверхні плівок досліджувалася за допомогою атомно-силового мікроскопа (ACM) 'Solver P47 PRO'. Обробка експериментальних даних і виконання обчислень параметрів морфології поверхні проводилося за допомогою програмного пакету 'Image Analysis 2'.

Вимірювання спектрів ІЧ-відбивання проводилося на двопроменевому спектрофотометрі 'Specord 75 IR' з розріжненням у досліджуваній області не гірше 2 см⁻¹.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Характерні мікрофотографії поверхні плівок Y_2O_3 :Еи з різною концентрацією активатора, одержані за допомогою ACM, наведено на рис. 1, 2. Як видно з одержаних результатів, на розміри кристалічних зерен і шерсткість поверхні плівок істотний вплив має концентрація активатора Eu³⁺. При цьому навіть метода одержання менш чутлива до даних параметрів структури плівок (рис. 1). Типові структурні параметри поверхні плівок Y₂O₃:Eu наведено в табл. 1.

Характерним є те, що плівки Y₂O₃:Еи одержані ВЧ-йонно-



Рис. 1. Зображення морфології поверхні тонких плівок Y_2O_3 :Еu, одержаних методою дискретного випаровування (a, δ) і ВЧ-йонноплазмового розпорошення в атмосфері арґону (s, z) з концентрацією активатора у 1 мол.%. Зображення a і s — двовимірні, δ і z — тривимірні.¹

плазмовим напорошенням мають дещо більші розміри кристалічних зерен, ніж при дискретному напорошенні, хоча характеризуються меншою шерсткістю поверхні. При цьому збільшення концентрації активатора Eu^{3+} приводить до істотного збільшення як розмірів кристалітів, так і шерсткости рельєфу поверхні плівок Y_2O_3 :Eu (рис. 2).

Характерні спектри ІЧ-відбивання тонких плівок Y_2O_3 :Еu з різними концентраціями активатора на кварцових підкладинках та спектри відбивання чистих підкладинок наведено на рис. 3. При цьому спектр відбивання тонких плівок потрібно розглядати як суперпозицію спектрів відбивання тонкої плівки і пропускання нею відбитого від кварцової підкладинки ІЧ-випромінення. Для аналізи спектрів відбивання системи плівка Y_2O_3 :Еu-SiO₂ потрібно врахувати явище інтерференції у плівці, яке визначається товщиною плівки *d* і показниками заломлення *n* та екстинкції *k*. У відповідності до [9] коефіцієнт відбивання такої системи $R = |r|^2$, а

$$r = \frac{r_{12} \exp(-2i\Psi) + r_{23}}{\exp(-2i\Psi) + r_{12}r_{23}}$$

.



Рис. 2. Зображення морфології поверхні тонких плівок Y_2O_3 : Еu, одержаних методом ВЧ-йонно-плазмового розпорошення в атмосфері арґону при концентраціях активатора у 2,5 мол.% (*a*, *б*) і 5 мол.% (*b*, *c*). Зображення *a* і *b* — двовимірні, *б* і *c* — тривимірні.²

— амплітуда відбивання від шару, індекси 1, 2, 3 відносяться до повітря, плівки та підкладинки відповідно, $\Psi = (2\pi h v) \sqrt{\varepsilon_2 - \sin^2 \phi}$, $\phi = 0$.

Проведені розрахунки свідчать про наявність провалу у спектрі відбивання, мінімум якого знаходиться поблизу 1400 см⁻¹, що узгоджується з експериментальними спектрами відбивання систем плівка-підкладинка. Це, найімовірніше, і є причиною досить слабкої інтенсивности смуг відбивання у спектральній області 1300-1600 см⁻¹, хоча у спектрах монокристалічних і порошкових зразків ці лінії досить помітні [10, 11]. Положення інтерференційного мінімуму залежить від d, n, k, методику визначення яких описано нами в [12].

На одержаних спектрах IЧ-відбивання систем плівкапідкладинка спостерігається ряд вузьких смуг, спектральне положення яких не змінюється при зміні d, n, k. Віднімаючи спектр кварцової підкладинки від спектра системи плівки на підкладинці, можна одержати смуги, що відповідають фононному

відбиванню безпосередньо у плівках Y₂O₃:Eu. Порівнюючи спектри IЧ-відбивання тонких плівок Y₂O₃:Eu з

ТАБЛИЦЯ 1. Шерсткість поверхні плівок, середні розміри зерен і площі кристалітів в тонких плівках Y₂O₃:Eu.³

Концентрація активатора Eu ³⁺ , мол.%	Метод одержання	Шерсткість поверхні, нм	Середній розмір зерна, нм	Середня площа кристалітів, нм ²
1,0	Дискретне випаровування	5,65	15,68	242
1,0	ВЧ-розпорошення	5,31	15,86	307
2,5	ВЧ-розпорошення	17,62	43, 14	8027
5,0	ВЧ-розпорошення	81,33	352,94	111157
7,5	ВЧ-розпорошення		—	—



Рис. 3. Спектри IЧ-відбивання тонких плівок Y_2O_3 : Еu (5,0 мол.%), напорошених в атмосфері кисню (*a*) та арґону (*б*), тонких плівок Y_2O_3 : Еu (2,5 мол.%), напорошених в атмосфері арґону (в), плівок Y₂O₃:Eu (1,0 мол.%), напорошених в атмосфері арґону (г), і чистої підкладинки (д).4

різною концентрацією активатора, бачимо, що вони мають подібну структуру, однак збільшення концентрації активатора приводить до зростання відбивання в області 1230-1250 см⁻¹ (рис. 3). Коливні моди в У₂О₃ при нульовому хвильовому векторі (фундаментальні коливання) повністю визначаються коливаннями атомів елементарної комірки. Плівки оксиду ітрію Y₂O₃ мають кубічну структуру [8] і відносяться до просторової групи ІаЗ. Атоми Ітрію займають дві позиції з точковою симетрією C₂ і C_{3i} [13]. У спектрах комбінаційного розсіяння можуть проявлятися 22 коливні моди $4A_g + 4E_g + 14F_g$ [14]. В ІЧ-спектрах проявляються переходи і за участю A_u-, E_u- та T_u-коливних мод [14-16]. Згідно з [17] у спектральній області 100-1184 см⁻¹ розташовані смуги фундаментальних коливань Y₂O₃. При цьому смуги, частоти яких перевищують 300 см⁻¹, відносяться до внутрішніх коливань поліедрів YO₆. У спектральній області понад 1184 см⁻¹ спостерігаються двофононні процеси й обертони фундаментальних коливань.

Спостережувані смуги у спектрах ІЧ-відбивання плівок Y_2O_3 :Еи наведено у табл. 2. Інтерпретацію коливних мод проведено з використанням результатів теоретико-групової аналізи і з можливими комбінаціями частот у центрі Бріллюенової зони [14, 15, 18]. Як видно з таблиці 2, положення смуг двофононного поглинання добре узгоджується з можливим набором комбінацій однофононних частот, зумовлених коливанням ітрієвого октаедра YO_6 .

Зазначимо, що між деякими частотами фононних коливань у тонкоплівкових і монокристалічних зразках спостерігаються відхили, які перевищують роздільчу здатність вимірювань чи дисперсію фононних гілок. Таку ситуацію, найімовірніше, зумовле-

Частоти, см ⁻¹	Інтерпретація	Тип переходу
406	405	T_{u}
425	431	T_{g}
1218	830 + 383	$E_g + E_g$
1253	830 + 431	$E_{g} + T_{g}$
1381	1184 + 194	$A_{g}^{"}+E_{g}^{"}$
1410	948 + 471	$E_{g} + T_{g}$
1419	830 + 592	$E_{g}^{\circ}+F_{g}^{\circ}$
1499	948 + 480	$E_{\sigma} + F_{\sigma}$
1432	830 + 596	$E_{g}^{"}+T_{g}^{"}$
1503	1184 + 318	$A_{a} + F_{a}$
1594	1184 + 402	$A_{g}^{"}+F_{g}^{"}$
1650	1184 + 468	$A_{\sigma}^{"}+F_{\sigma}^{"}$

ТАБЛИЦЯ 2. Частоти й інтерпретація фононних переходів у тонких плівках Y_2O_3 :Eu.⁵

но тим, що плівки мають полікристалічну структуру, яка складається з нанорозмірних кристалітів, середні розміри яких змінюються від 16 до 353 нм при зміні концентрації активатора від 1 до 5 мол.%. Згідно з [19] смуги комбінаційного розсіювання для монокристалів і нанокристалічних керамік Y_2O_3 є практично ідентичними. Тому, ймовірно, важливішим є вплив активатора. Зокрема, якщо врахувати, що згідно з [14] коливання фраґментів Eu–O мають менші частоти фононних переходів, ніж фраґментів Y–O, то в активованих плівках Y_2O_3 :Eu має спостерігатися деяке зменшення частоти фононних переходів у фраґментах Y(Eu)–O при зростанні концентрації активатора. Це зафіксовано нами для коливних мод з частотами 406 і 425 см⁻¹, де величина частоти коливання при зростанні концентрації активатора зменшувалася до 6 см⁻¹.

Характерною особливістю спектрів ІЧ-відбивання тонких плівок Y_2O_3 , одержаних методою дискретного випаровування [20] та спектрів комбінаційного розсіяння й ІЧ-відбивання порошкових зразків Y_2O_3 , [15, 21] є наявність групи з чотирьох достатньо інтенсивних смуг в області 1100–1200 см⁻¹, які зумовлені деформаційними коливаннями фраґментів Y–O–H [22]. Відносно менша інтенсивність цих смуг у спектрах ІЧ-відбивання тонких плівок порівняно з порошкоподібними зразками вказує на меншу кількість водню у складі тонких плівок. Проведені експериментальні дослідження дегідратації в [22] виявили виділення водню в Y_2O_3 до температури понад 1000°С. Враховуючи, що у спектрах ІЧ-відбивання одержаних нами тонких плівок Y_2O_3 :Еи дані смуги відсутні, можна зробити висновок, що використання методи ВЧ-напорошення уможливлює одержати однорідніші плівки, ніж при дискретному напорошенні, і вміст водню в них є істотно меншим.

Одержані нами результати (рис. 3) показують, що смуги ІЧвідбивання в області з максимумами 1218 і 1253 см⁻¹ є достатньо чутливими до величини концентрації активатора Eu^{3+} , розміру кристалітів, які формують плівку Y_2O_3 :Еu, та структурної досконалости плівок. Зокрема, зростання концентрації активатора і відповідно збільшення розміру кристалітів, а також зменшення структурної досконалости за рахунок напорошення у різних атмосферах [8] приводять до зростання інтенсивности даних смуг.

4. ВИСНОВКИ

Проведені дослідження показують, що при ВЧ-йонно-плазмовому напорошенні тонких плівок Y_2O_3 :Еи збільшення концентрації активатора в межах 1,0–5,0 мол.% приводить до істотного збільшення розмірів кристалітів, які формують плівку від 16 до 353

нм відповідно. Одержані в роботі результати при дослідженні коливних спектрів можна використати при вивченні структури та досконалости тонких плівок Y_2O_3 :Еu, перебудови їхньої структури під час фазових переходів. Спектри IЧ-відбивання корисні для інтерпретації плівок Y_2O_3 :Еu, активованих різною концентрацією активатора, і дають можливість кількісно оцінювати величину цієї концентрації.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

- 1. N. Yamamoto, *Cathodoluminescence* (Croatia: InTech: 2012).
- А. С. Бугаев, В. Б. Киреев, Е. П. Шешин, А. Ю. Колодяжный, УФН, 185, № 8: 853 (2015); А. S. Bugaev, V. B. Kireev, E. P. Sheshin, and
- A. Yu. Kolodyazhnyi, Uspekhi Fiz. Nauk, 185, No. 8: 853 (2015) (in Russian).
 S. H. Cho, S. H. Know, J. S. Yoo, C. W. Oh, J. D. Lee, K. J. Hong, and
- S. J. Kwone, J. Electrochem. Soc., 147, No. 8: 3143 (2000).
 Q. Dai, M. E. Foley, C. J. Breshike, A. Lita, and G. F. Strouse, J. Am. Chem. Soc., 133, No. 39: 15475 (2011).
- 5. C. Shanga, X. Shang, Y. Qu, and M. Li, Chem. Phys. Lett., 501, Nos. 4-6: 480 (2011).
- R. Srinivasan, N. R. Yogamalar, J. Elanchezhiyan, R. J. Joseyphus, and A. C. Bose, J. Alloys Comp., 496, Nos. 1–2: 472 (2010).
- 7. P. Packiyaraj and P. Thangadurai, J. Lumin., 145: 997 (2014).
- O. M. Bordun, I. O. Bordun, and I. Yo. Kukharskyy, J. Appl. Spectrosc., 82, No. 3: 390 (2015).
- 9. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Электродинамика сплошных сред (Москва: Hayka: 1982); L. D. Landau and E. M. Lifshitz, Ehlektrodinamika Sploshnykh Sred (Moscow: Nauka: 1982) (in Russian).
- X. Li, Q. Li, Z. Xia, L. Wang, W. Yan, J. Wang, and R. I. Boughton, Cryst. Growth Des., 6, No. 10: 2193 (2006).
- 11. S. X. Lu and Y. G. Liu, J. Non-Cryst. Sol., 353: 1037 (2007).
- 12. O. M. Bordun, I. O. Bordun, and I. Yo. Kukharskyy, J. Appl. Spectrosc., 79, No. 6: 982 (2013).
- 13. M. Buijs, A. Meyerink, and G. Blasse, J. Lumin., 37, No. 1: 9 (1987).
- M. V. Abrashev, N. D. Todorov, and J. Geshev, J. Appl. Phys., 116, No. 10: 103508 (2014).
- 15. G. Schaack and J. A. Koningstein, J. Opt. Soc. Am., 60, No. 8: 1110 (1970).
- 16. N. D. Todorov, M. V. Abrashev, V. Marinova, M. Kadiyski, L. Dimova, and E. Faulques, *Phys. Rev. B*, 87, No. 10: 104301 (2013).
- 17. А. Андерсон, Применение спектров комбинационного рассеяния (Москва: Мир: 1977); А. Anderson, Primenenie Spektrov Kombinatsionnogo Rasseyaniya (Moscow: Mir: 1977) (Russian translation).
- 18. J. Gouteron, J. Zarembowitch, and A. Lejus, *CR Acad. Sci. Paris*, **289**: C243 (1979).
- A. A. Kaminskii, K. Ueda, H. J. Eichler, S. N. Bagaev, K. Takaichi, J. Lu, A. Shirakawa, H. Yagi, and T. Yanagitani, *Laser Phys. Lett.*, 1, No. 1: 6 (2004).
- 20. О. М. Бордун, І. М. Бордун, Укр. фіз. журн., 41, № 4: 445 (1996);

O. M. Bordun and I. M. Bordun, Ukr. Fiz. Zhurn., 41, No. 4: 445 (1996) (in Ukrainian).

- 21. В. Н. Стрекаловский, Ю. Н. Макурин, Г. Г. Касимов, Э. Г. Вовкотруб, Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 22, № 12: 2067 (1986); V. N. Strekalovskiv, Yu. N. Makurin, G. G. Kasimov, and Eh. G. Vovkotrub, Izv. AN SSSR. Neorgan. Materialy, 22, No. 12: 2067 (1986) (in Russian).
- 22. К. Накомото, ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений (Москва: Мир: 1991); К. Nakomoto, IK-Spektry i Spektry KR Neorganicheskikh i Koordinatsionnykh Soedineniy (Moscow: Mir: 1991) (Russian translation).

¹Ivan Franko National University of Lviv,

UA-79005 Lviv, Ukraine

²Technical Centre, N.A.S. of Ukraine,

¹ Fig. 1. SEM micrographs of surface of thin films of Y_2O_3 : Eu obtained by discrete evaporation (a, δ) and RF ion-plasma sputtering in an argon atmosphere (s, z) with activator concentration of 1 mol.%. Images a and s are two-dimensional, σ and z are three-dimensional.

² Fig. 2. SEM micrographs of surface of thin films of Y_2O_3 :Eu obtained by RF ion-plasma sputtering in an argon atmosphere with activator concentration of 2.5 mol.% (a, δ) and 5 mol.% (σ , r). Images a and σ are two-dimensional, σ and r are three-dimensional.

³ TABLE 1. The roughness of film surface, the average grain size and area of the crystallites in thin films Y_2O_3 :Eu. ⁴ Fig. 3. IR-reflection spectra of thin films Y_2O_3 :Eu (5.0 mol.%) obtained in an atmosphere of

oxygen (a) and argon (6), thin films Y_2O_3 :Eu (2.5 mol.%) obtained in an argon atmosphere (s), films Y₂O₃:Eu (1.0 mol.%) obtained in an argon atmosphere (s), and pure quartz substrate (∂). ⁵ **TABLE 2.** Frequencies and interpretation of phonon transitions in thin films Y₂O₃:Eu.

^{50,} Drahomanov Str.,

^{13,} Pokrovska Str., UA-04070 Kyyiv, Ukraine