

**ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК ОКСИДОВ ИТТРИЯ И ГАДОЛИНИЯ, АКТИВИРОВАННЫХ ЕВРОПИЕМ****О. М. Бордун\*, И. О. Бордун, И. И. Кухарский, И. Н. Кофлюк**

УДК 535.37: 621.315.612;539.216.2

*Львовский национальный университет им. Ивана Франко, 79005, Львов, ул. Драгоманова, 50, Украина; e-mail: bordun@electronics.lnu.edu.ua**(Поступила 22 марта 2019)*

*Исследованы структура поверхности и спектры катодолюминесценции тонких пленок  $Y_2O_3:Eu$  и  $Gd_2O_3:Eu$ , полученных методом высокочастотного ионно-плазменного напыления. На основе анализа формы спектров катодолюминесценции показана возможность создания нерегулярных растворов оксидов иттрия и европия, гадолиния и европия в соответствующих пленках. Установлено, что ионы  $Eu^{3+}$  более равномерно замещают ионы  $Gd^{3+}$  в кубической решетке  $Gd_2O_3:Eu$  относительно замещения ионами  $Eu^{3+}$  ионов  $Y^{3+}$  в кубической решетке  $Y_2O_3$ .*

**Ключевые слова:** оксид иттрия, оксид гадолиния, структура поверхности, катодолюминесценция, тонкая пленка.

*The surface structure and cathodoluminescence (CL) spectra of thin  $Y_2O_3:Eu$  and  $Gd_2O_3:Eu$  films obtained by RF sputtering have been investigated. Based on the shape analysis of the CL spectra, the possibility of creating irregular solutions of oxides of yttrium and europium, gadolinium and europium in the corresponding films is shown. It has been established that  $Eu^{3+}$  ions more uniformly replace  $Gd^{3+}$  ions in the  $Gd_2O_3:Eu$  cubic lattice with respect to the substitution of  $Eu^{3+}$  ions for  $Y^{3+}$  ions in the  $Y_2O_3$  cubic lattice.*

**Keywords:** yttrium oxide, gadolinium oxide, surface texture, cathodoluminescence, thin film.

Среди материалов для оптоэлектроники особое место занимают люминесцентные материалы, которые используются при создании дисплеев, сцинтилляторов, устройств для записи и визуализации информации. Один из наиболее эффективных люминофоров с линейной зависимостью яркости свечения от плотности тока возбуждения —  $Y_2O_3:Eu$  [1, 2]. Недостаток данного люминофора — неудовлетворительная морфология частиц, что не обеспечивает гладкого и равномерного покрытия экранов и соответствующей разрешающей способности. Это обусловило исследование данного люминофора в тонкопленочном и нанокристаллическом состояниях [3—5]. Комбинация кристаллических частиц малых размеров и наличие легирующей примеси (люминесцентного центра) — иона  $Eu^{3+}$  — обеспечивают равномерное покрытие экрана при нанесении тонких пленок  $Y_2O_3:Eu$ , состоящих из нанокристаллических зерен, эффективность и стабильность люминесценции и способствуют расширению потенциальных областей применения.

В данной работе исследуются структура поверхности и спектры катодолюминесценции (КЛ) изоструктурных тонких пленок  $Y_2O_3:Eu$  и  $Gd_2O_3:Eu$ , полученных методом высокочастотного (ВЧ) ионно-плазменного напыления, оптимальным для получения наиболее однородных полупроводниковых и диэлектрических пленок [6]. Метод локальной КЛ характеризуется высокой чувствительностью к изменениям электронной структуры материала (примесным и структурным дефектам) и дает возможность исследовать изменения люминесцентных свойств структур и материалов по глубине от 10—20 нм до нескольких микрон.

**FEATURES OF FORMATION AND CATHODOLUMINESCENCE OF THIN FILMS OF YTTRIUM AND GADOLINIUM OXIDES ACTIVATED BY EUROPIUM****О. М. Bordun\*, I. O. Bordun, I. Yo. Kukharsky, I. N. Kofliuk** (*Ivan Franko L'viv National University, 50 Dragomanov Str., L'viv, 79005, Ukraine, e-mail: bordun@electronics.lnu.edu.ua*)

Тонкие пленки  $Y_2O_3:Eu$  и  $Gd_2O_3:Eu$  толщиной 0.2—1.0 мкм получены ВЧ ионно-плазменным распылением в атмосфере аргона на подложках из плавленного кварца  $\nu-SiO_2$ . В качестве исходного сырья использованы  $Y_2O_3$  марки ИтО-И и  $Gd_2O_3$  и  $Eu_2O_3$  марки ос. ч. Концентрация активатора 1.0 мол. %. После нанесения пленок проводилась их термообработка на воздухе при 950—1050 °С. Рентгенодифракционные исследования показали наличие аналогичной поликристаллической структуры для обоих типов пленок с преимущественной ориентацией в плоскости (222). Вид полученных дифрактограмм практически аналогичен дифрактограммам чистых пленок  $Y_2O_3$  [7], при этом в активированных пленках  $Y_2O_3:Eu$  и  $Gd_2O_3:Eu$  несколько большую интенсивность имеет рефлекс от плоскости (440).

Морфология поверхности пленок исследована с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) Solver P47 PRO (Россия). Обработка экспериментальных данных и вычисления параметров морфологии поверхности выполнены с помощью программного пакета Image Analysis 2.

Исследование КЛ-свойств проведено в режиме импульсного электронного возбуждения. Спектры зарегистрированы на установке, смонтированной на базе спектрофотометра МДР-12 (Россия), с помощью фотоумножителя ФЭУ-79, сигнал с которого подается на резонансный усилитель и регистрируется универсальным вольтметром В7-30 (Украина), а также передается через аналого-цифровой преобразователь интерфейса на компьютер IBM/PC для записи спектра люминесценции. Сканирование длин волн монохроматором проведено с помощью шагового двигателя, который управляется компьютером через блок управления. Спектры люминесценции исследованы в диапазоне 500—800 нм при 295 К.

АСМ-микрофотографии поверхности пленок  $Y_2O_3:Eu$  и  $Gd_2O_3:Eu$  приведены на рис. 1. Как видно, пленки  $Gd_2O_3:Eu$  формируются из более крупных нанокристаллических зерен, чем  $Y_2O_3:Eu$ , и имеют более шероховатую поверхность. Характерные структурные параметры поверхности исследуемых пленок (табл. 1) свидетельствуют о том, что при одинаковых условиях получения структура поверхности пленок  $Gd_2O_3:Eu$  формируется из вдвое больших кристаллитов и имеет вдвое большую шероховатость.

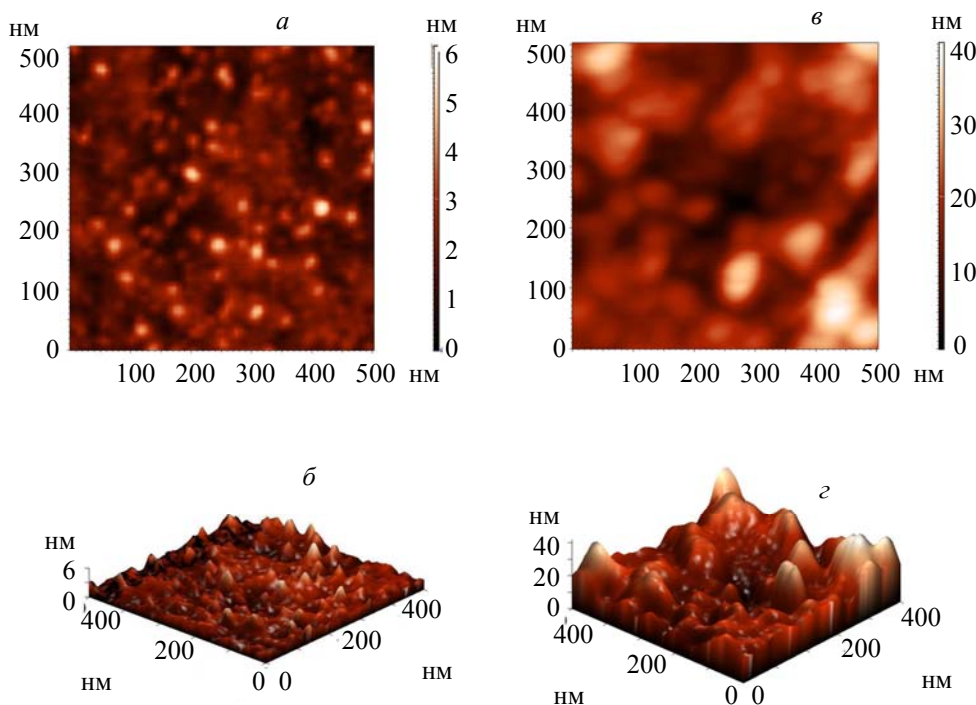


Рис. 1. Двухмерные (а, в) и трехмерные (б, г) изображения морфологии поверхности тонких пленок  $Y_2O_3:Eu$  (а, б) и  $Gd_2O_3:Eu$  (в, г), полученных методом ВЧ ионно-плазменного распыления в атмосфере аргона при концентрации активатора 1 мол.%

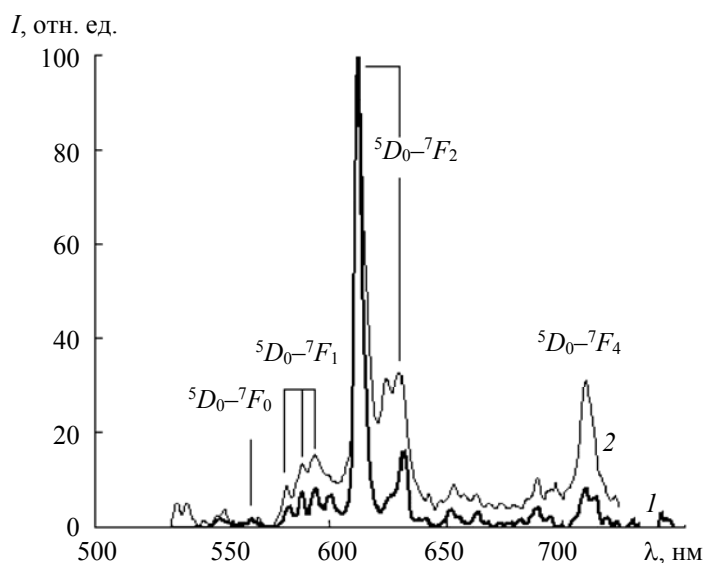


Рис. 2. Спектры КЛ тонких пленок  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  (1) и  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  (2) при концентрации активатора 1 мол. %; плотность тока электронного луча  $j = 5 \cdot 10^{-2} \text{ А/м}^2$ ; длительность импульсов  $5 \cdot 10^{-4} \text{ с}$ ; пауза между импульсами 0.1 с; энергия возбуждающих электронов 3 кэВ

Исследование спектров КЛ тонких пленок  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  и  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  показывает их практически аналогичный вид для пленок обоих типов (рис. 2). Как видно, в спектрах КЛ пленок проявляются узкие полосы, обусловленные внутрицентровыми переходами внутри  $4f$ -оболочки иона активатора  $\text{Eu}^{3+}$  и связанные с разрешенными магнитными дипольными переходами  $^5D_0-^7F_1$  (для ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в узлах  $C_2$  и  $C_3$  кристаллической решетки  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  или  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ ) и разрешенными электрическими дипольными переходами  $^5D_0-^7F_2$  (для ионов  $\text{Eu}^{3+}$  только в узлах  $C_2$ ) [8, 9]. При этом в пленках  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  относительная интенсивность свечения вследствие электронных переходов  $^5D_0-^7F_1$  почти в два раза выше, чем в пленках  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ .

При описании спектра люминесценции  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  часто используется “асимметрическое отношение”  $I_{612}/I_{596}$  интенсивностей люминесценции вблизи 612 и 596 нм, что соответствует соотношению числа катионов  $\text{Eu}^{3+}$  в состояниях локальной симметрии  $N_{C_2}/N_{C_3i}$  [10—12]. Отношение  $I_{612}/I_{596}$  применяется как для оценки  $N_{C_2}/N_{C_3i}$ , так и для анализа структурного совершенства  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ , его характерные значения для исследуемых пленок приведены в табл. 1.

**Т а б л и ц а 1.** Средние размеры зерен ( $d$ ), шероховатость поверхности пленок ( $\alpha$ ) и “асимметрическое отношение”  $I_{612}/I_{596}$  в тонких пленках  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  и  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$

Пленка	$d$ , нм	$\alpha$ , нм	$I_{612}/I_{596}$
$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$	15.9	5.3	11.43
$\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$	31.3	12.7	6.66

Для ионов  $\text{Y}^{3+}$  в матрице  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и ионов  $\text{Gd}^{3+}$  в матрице  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  отношение  $N_{C_2}/N_{C_3i}$  в равновесном состоянии в идеальной решетке равно 3:1. При равномерном замещении ионами  $\text{Eu}^{3+}$  ионов  $\text{Y}^{3+}$  или  $\text{Gd}^{3+}$  должен получиться близкий результат. Однако в пленках  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , и особенно  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , данное соотношение значительно больше (табл. 1). Отметим, что довольно близкие значения  $I_{612}/I_{596} = 8-10$  получены в [10] при исследовании фотолюминесценции порошковых материалов  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  различной дисперсности,  $I_{612}/I_{596} = 9.53-10.45$  получены в [13] при возрастании размеров кристаллитов  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  от 8.5 до 53.5 нм. Похожие результаты ( $I_{612}/I_{596} = 8.56-10.24$ ) получены в [14] при увеличении концентрации активатора  $\text{Eu}^{3+}$  от 1.0 до 5.0 мол. % и размеров кристаллитов, формирующих пленку  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ , от 15.7 до 352.9 нм.

Как следует из полученных результатов, несмотря на то что средние размеры кристаллитов, формирующих пленку  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ , почти в два раза превышают средние размеры кристаллитов в пленке  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ , соотношение  $I_{612}/I_{596}$  для пленок  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  почти в два раза меньше, чем для  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ . Та-

кая ситуация свидетельствует о двух особенностях формирования пленок. Во-первых, амплитудное соотношение  $I_{612}/I_{596}$  в пленках обоих типов существенно превышает 3.0, что указывает на возможность создания нерегулярных растворов оксидов иттрия и европия в тонкой пленке  $Y_2O_3:Eu$  или гадолиния и европия в тонкой пленке  $Gd_2O_3:Eu$  в процессе их нанесения и отжига. Во-вторых, возрастание относительного количества ионов  $Eu^{3+}$  в положении  $C_2$  в тонких пленках  $Gd_2O_3:Eu$ , особенно в пленках  $Y_2O_3:Eu$ , наиболее вероятно обусловлено понижением локальной симметрии окружения ионов европия ионами кислорода. Поскольку пленки отжигаются на воздухе, в процессе отжига в первую очередь увеличивается локальная симметрия ионов  $Eu^{3+}$  возле поверхности. Понятно, что такие приповерхностные эффекты более ощутимы в кристаллитах меньших размеров, так как их относительный вклад больше в наблюдаемых спектрах люминесценции. Это хорошо согласуется с результатами [13, 14] для спектров люминесценции  $Y_2O_3:Eu$ . Вместе с тем в тонких пленках  $Gd_2O_3:Eu$  ситуация несколько иная. При почти вдвое больших размерах кристаллов отношение  $I_{612}/I_{596}$  для них почти вдвое меньше. Это свидетельствует о том, что в тонких пленках  $Gd_2O_3:Eu$  ионы европия более равномерно замещают ионы гадолиния в кубической решетке  $Gd_2O_3$ , а также о том, что в процессе отжига ионы кислорода более эффективно диффундируют в решетку  $Gd_2O_3$  относительно решетки  $Y_2O_3$ . По-видимому, это обусловлено тем, что в октаэдрическом окружении, характерном для  $Y_2O_3$  и  $Gd_2O_3$ , ионные радиусы  $Eu^{3+}$  и  $Gd^{3+}$  1.09 и 1.08 Å значительно более близки между собой, чем с ионным радиусом  $Y^{3+}$  1.04 Å [15]. Вследствие этого ионы  $Eu^{3+}$ , замещая  $Gd^{3+}$ , значительно меньше деформируют кристаллическую решетку  $Gd_2O_3$ , чем при замещении ионов  $Y^{3+}$  в кристаллической решетке  $Y_2O_3$ . Кроме того, параметр ячейки кубической решетки  $Y_2O_3$   $a = 10.61$  Å меньше, чем для кубической решетки  $Gd_2O_3$  ( $a = 10.82$  Å) [15].

Показано, что при высокочастотном ионно-плазменном напылении при концентрации активатора  $Eu^{3+}$  1 мол. % тонкие пленки  $Gd_2O_3:Eu$  формируются из более крупных зерен (средний диаметр 31.3 нм) по сравнению с пленками  $Y_2O_3:Eu$ , средний диаметр зерен которых 15.9 нм. Спектры катодолюминесценции тонких пленок  $Y_2O_3:Eu$  и  $Gd_2O_3:Eu$  имеют аналогичный характер и обусловлены внутрицентровыми переходами между электронными оболочками активатора  $Eu^{3+}$ . На основе анализа спектров катодолюминесценции установлено, что в свечении тонких пленок  $Gd_2O_3:Eu$  возрастает относительный вклад ионов  $Eu^{3+}$  в узлах кристаллической решетки с точечной симметрией  $C_{3i}$  и уменьшается вклад ионов  $Eu^{3+}$  в узлах кристаллической решетки с точечной симметрией  $C_2$  по сравнению с тонкими пленками  $Y_2O_3:Eu$ .

- [1] N. Yamamoto. Cathodoluminescence, Croatia, InTech (2012)
- [2] А. С. Бугаев, В. Б. Киреев, Е. П. Шешин, А. Ю. Колодяжный. УФН, **185**, № 8 (2015) 853—883
- [3] Q. Dai, M. E. Foley, C. J. Breshike, A. Lita, G. F. Strouse. J. Am. Chem. Soc., **133**, N 39 (2011) 15475—15486
- [4] С. Shanga, X. Shang, Y. Qu, M. Li. Chem. Phys. Lett., **501**, N 4-6 (2011) 480—484
- [5] P. Packiyaraj, P. Thangadurai. J. Lumin., **145** (2014) 997—1003
- [6] Е. В. Берлин, Л. А. Сейдман. Ионно-плазменные процессы в тонкопленочной технологии, Москва, Техносфера (2010)
- [7] О. М. Бордун, И. О. Бордун, И. И. Кухарский. Журн. прикл. спектр., **82**, № 3 (2015) 380—385  
[O. M. Bordun, I. O. Bordun, I. Yo. Kukharskyu. J. Appl. Spectr., **82** (2015) 390—395]
- [8] N. C. Chang, J. B. Gruber. J. Chem. Phys. **41**, N 10 (1964) 3227—3234
- [9] G. Blasse, V. C. Grabmaier. Luminescent Materials, Berlin, Springer-Verlag (1994)
- [10] Т. А. Помелова, В. В. Баковец, И. В. Корольков, О. В. Антонова, И. П. Долговесова. ФТТ, **56**, № 12 (2014) 2410—2419
- [11] R. M. Krsmanović, Ž. Antić, M. G. Nikolić, M. Mitrić, M. D. Dramićanin. Ceram. Int., **37**, N 2 (2011) 525—531
- [12] H. Shi, X.-Y. Zhang, W.-L. Dong, X.-Y. Mi, N.-L. Wang, Y. Li, H.-W. Liu. Chin. Phys. B, **25**, N 4 (2016) 047802(1—5)
- [13] W.-N. Wang, W. Widiyastuti, T. Ogi, I. W. Lenggoro, K. Okuyama. Chem. Mater., **19**, N 7 (2007) 1723—1730
- [14] О. М. Бордун, И. О. Бордун, И. И. Кухарский, Ж. Я. Цаповская, М. В. Партыка. Журн. прикл. спектр., **84**, № 6 (2017) 1000—1006 [O. M. Bordun, I. O. Bordun, I. Yo. Kukharskyu, Zh. Ya. Tsapovska, M. V. Partyka. J. Appl. Spectr., **84** (2017) 1072—1077]
- [15] Н. Гринвуд, А. Эрншо. Химия элементов, **2**, Москва, Бинум. Лаборатория знаний (2008)