

О.М. Бордун, І.Й. Кухарський, Б.О. Бордун

Центри люмінесценції в тонких плівках $ZnGa_2O_4$

Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Університетська 1, м. Львів, 79000, Україна,
e-mail: bordun@electronics.lnu.edu.ua

Досліджено спектри фотозбудження і люмінесценції тонких плівок $ZnGa_2O_4$ при фото-, катодному і рентгенівському збудженні. Методом Аленцева-Фока проведено розклад спектрів люмінесценції на елементарні складові. Смуги випромінювання в області 3,35, 2,85, 2,50 і 2,38 еВ проінтерпретовано як свічення зумовлене електронними переходами між термами 4T_2 , 4T_1 , 2E і 4A_2 в октаедричних комплексах $(GaO_6)^{9-}$. Запропоновано діаграму енергетичних рівнів із відповідними електронними переходами в такій структурі. Смуга люмінесценції з максимумом біля 1,75 еВ пов'язується із свіченням кисневих вакансій.

Ключові слова: галат цинку, тонкі плівки, люмінесценція, спектр, енергетичні рівні.

Стаття постуила до редакції 11.11.2014; прийнята до друку 15.12.2014.

Вступ

Серед великої кількості матеріалів для оптоелектроніки особливе місце займають люмінесцентні матеріали, які використовуються при створенні дисплеїв, сцинтиляторів, засобів для запису та візуалізації інформації. Ефективність люмінесценції суттєво залежить від особливостей рекомбінаційного процесу, який зумовлений, як правило, центрами свічення дефектного походження. В багатокомпонентних люмінофорах люмінесцентний процес у більшості випадків пов'язаний з рекомбінацією за участю складних дефектів і домішок, що часто сприяє покращенню ефективності люмінесценції і зміні її спектрального складу.

Протягом останнього часу серед люмінофорів із регульованим кольором свічення достатньо широко досліджуються тонкі плівки $ZnGa_2O_4$ [1-5]. Такі люмінофори володіють високою хімічною стійкістю, що особливо важливо для автоелектронноemisійних дисплеїв, електро-люмінесцентних приладів та вакуумних люмінесцентних дисплеїв [6-8]. Хоча дослідження оптичних властивостей плівок $ZnGa_2O_4$ проводилось і раніше, однак вони сильно залежать як від методу, так і від умов одержання. Для одержання плівок $ZnGa_2O_4$ використовують цілий набір методів одержання – від термічного випаровування до низькотемпературних хімічних, таких як гідротермальні, глікотермальні або золь-гель метод [9-11]. В результаті такі плівки відрізняються за оптичними і люмінесцентними властивостями внаслідок різної досконалості одержаних зразків. У

зв'язку з цим в роботі досліджуються спектри люмінесценції тонких плівок $ZnGa_2O_4$, одержаних методом високочастотного (ВЧ) іонно-плазмового розпилення, який є оптимальним для одержання багатокомпонентних діелектричних плівок.

I. Методика експерименту

Тонкі плівки $ZnGa_2O_4$ товщиною 0,3 - 0,8 мкм отримані ВЧ іонно-плазмовим розпиленням на підкладках із плавленого кварцу $v-SiO_2$. ВЧ розпилення проводилось в системі з використанням магнітного поля зовнішніх соленоїдів для компресії та додаткової іонізації плазмового стовпа. Розпилювальна атмосфера складалась із аргону. В якості вихідної сировини використовувалась суміш оксидів стехіометричного складу марки ОСЧ. Осадження плівок проводилось на підкладки при кімнатній температурі. Після нанесення плівок здійснювалась їх термообробка у кисні або в аргоні при 1000 – 1100 °С. Ряд плівок після термообробки піддавався відновленню у атмосфері водню при 600 – 650 °С. Рентгенодифракційні дослідження показали наявність полікристалічної структури з переважною орієнтацією в площинах (022), (113), (333) і (044). Характерні дифрактограми одержаних плівок наведені на рис. 1. На дифрактограмах не виявлені рефлекси, які не відповідали б $ZnGa_2O_4$, тобто не виявлено наявності інших фаз. Всі дифракційні максимуми ідентифікуються згідно з правилами відбору і відносяться до просторової групи $Fd\bar{3}m$, що свідчить про кубічну структуру отриманих плівок.

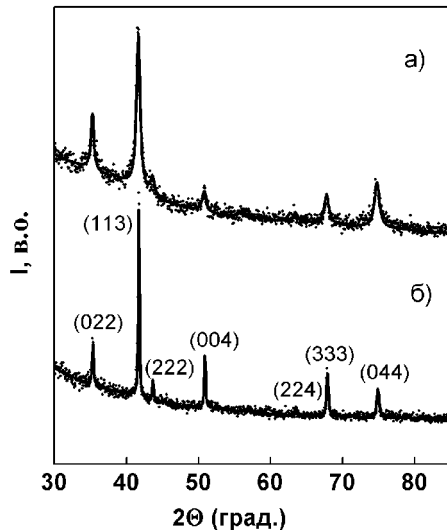


Рис. 1. Дифрактограма (при $Co\ K_{\alpha}$ -випромінюванні) тонких плівок $ZnGa_2O_4$ отриманих ВЧ іонно-плазмовим розпиленням без відпалу (а) і після термообробки в атмосфері аргону(б).

Хімічний склад одержаних плівок визначався методом спектроскопії рентгенівських променів. Для плівок даний метод є одним із найефективніших методів аналізу складу. Вимірювання проводились на рентгенофлуоресцентному апараті АРСП-1. Враховуючи точність вимірювання даного апарату, можна стверджувати, що наявність можливої сторонньої неконтрольованої домішки в отриманих плівках не перевищує 10^{-3} мас.%. На основі дослідження емісії рентгенівських променів визначалась кількість Zn і Ga в тонких плівках, що дозволяло обчислити їх процентний вміст в одержаній сполуці. Додатково за допомогою енергодисперсного спектрометра OXFORD INCA Energy 350, проводився елементний аналіз зразків в різних точках. Проведені розрахунки підтвердили відповідність процентного вмісту компонент в одержаних тонких плівках їх процентному вмісту у сполуці $ZnGa_2O_4$.

Джерелом рентгенівського збудження була установка УРС-55 з мідним антикатодом (40 кВт, 2 - 12 мкА). Джерелом фотозбудження служила лампа ДКсЭл-1000 з монохроматором ЗМР-3. Дослідження катодолюмінесцентних властивостей проводилось в режимі імпульсного електронного збудження. Вимірювання спектрів свічення проводилось на установці, змонтованій на базі спектрофотометра СФ-4А. Спектри вимірювались за допомогою фотопомножувача ФЭУ-79, сигнал з якого подавався на резонансний підсилювач і реєструвався амперметром, а також передавався через аналого-цифровий перетворювач інтерфейса в комп'ютер ІВМ/РС для запису спектра люмінесценції свічення. Сканування довжин хвиль монохроматором здійснювалось за допомогою крокового двигуна, який керувався комп'ютером через блок управління. Дослідження спектрів люмінесценції проводилось в

діапазоні довжин хвиль 200 - 800 нм.

II. Результати і обговорення

Проведені дослідження люмінесценції тонких плівок $ZnGa_2O_4$ показали, що свічення даних зразків являє собою широкую неелементарну смугу, або сукупність ряду смуг і форма широкої смуги залежить як від умов збудження, так і умов одержання даних плівок. Такі спектри свічення є малоінформативними, оскільки важливі дані можна одержати, визначивши параметри окремих індивідуальних смуг, які входять до складу цього спектру. У зв'язку з цим виникає необхідність розкладу складного спектру на елементарні складові, тобто визначення кількості елементарних смуг, їхньої форми і положення на шкалі енергій. Одним із найпоширеніших методів розкладу таких спектрів є метод Алєнцева-Фока [12], який застосовано в даній роботі. Для цього використано спектри люмінесценції, зняті в області енергій збудження 4,5 - 5,5 еВ, а також при катодному і рентгенівському збудженні. Розрахунки проведено за допомогою стандартних програм для обробки оптичних спектрів [13]. Для додаткової перевірки проведених розрахунків використовувався метод похідної спектроскопії. Дослідження переважно проведено для спектрів люмінесценції, одержаних при 295 К, оскільки плівки $ZnGa_2O_4$ є перспективними для створення люмінесцентних екранів, які експлуатуватимуться при цих температурах.

Проведені обчислення показують, що у спектрах катодолюмінесценції (КЛ) тонких плівок $ZnGa_2O_4$, відпалених у кисні, спостерігається смуга свічення з максимумом в області 2,85 еВ (435 нм) (рис. 2, а). Для плівок $ZnGa_2O_4$, відпалених в аргоні, до даної смуги додається невелика смуга свічення з максимумом біля 1,75 еВ (705 нм) (рис. 2, б). Після відновлення таких плівок в атмосфері водню спектр суттєво розширюється і в ньому крім смуги з максимумом 2,85 еВ проявляються дві інші смуги, з максимумами біля 3,35 еВ (370 нм) і 2,38 еВ (520 нм). При цьому інтенсивність смуги свічення з максимумом 1,75 еВ суттєво зростає (рис. 2, в). У спектрах КЛ напиленних плівок, які не піддавались термообробці, спостерігаються смуги свічення з максимумами біля 2,70 еВ (459 нм), 2,30 еВ (539 нм) і 1,90 еВ (650 нм) (рис. 2, г).

При інших видах збудження у спектрах люмінесценції плівок $ZnGa_2O_4$ спостерігаються ті ж смуги випромінювання але в іншій конфігурації, залежно від виду збудження. Наприклад, при рентгенівському збудженні спостерігаються дві смуги люмінесценції з максимумами біля 2,38 еВ (520 нм) і 2,50 еВ (495 нм) (рис. 3, а). При фотозбудженні у максимумі збудження біля 5,05 еВ у спектрі люмінесценції проявляються дві смуги свічення з максимумами біля 2,50 еВ (495 нм) і 2,85 еВ (435 нм) (рис. 3, б).

Характерні спектри збудження люмінесценції тонких плівок $ZnGa_2O_4$, відпалених в атмосфері

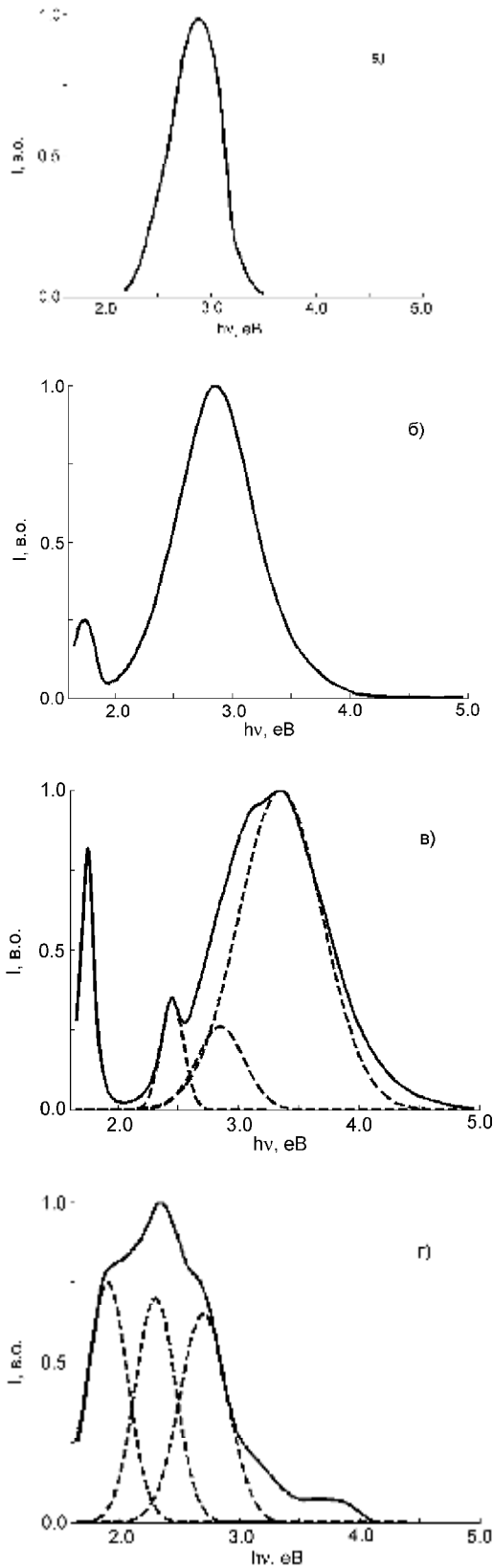


Рис. 2. Спектри катодолумінесценції тонких плівок $ZnGa_2O_4$ після термообробки в атмосфері кисню (а), аргону (б), після відновлення в атмосфері водню (в) і невідпалених плівок (г); $T = 295$ К; штрихові лінії – елементарні складові.

кисню наведено на рис. 4. Положення максимумів

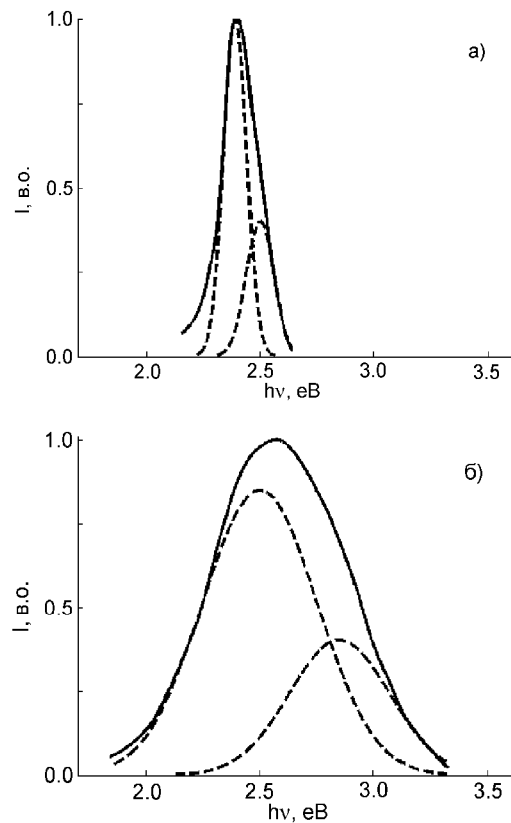


Рис. 3. Спектри рентгенолюмінесценції (а) і фотолумінесценції ($h\nu_{36} = 5,05$ еВ) (б) тонких плівок $ZnGa_2O_4$ після термообробки в атмосфері кисню; $T = 295$ К; штрихові лінії – елементарні складові.

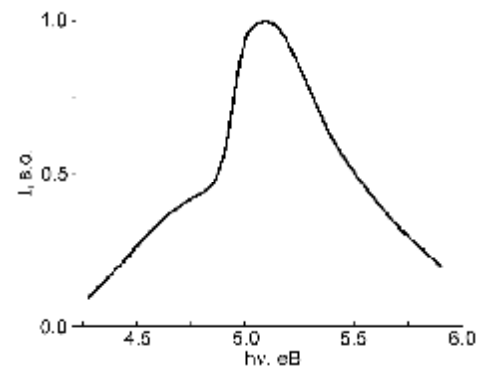


Рис. 4. Спектр збудження люмінесценції тонких плівок $ZnGa_2O_4$, відпалених у вакуумі.

смуг люмінесценції для плівок $ZnGa_2O_4$ різних типів наведено в таблиці 1.

Люмінесценція $ZnGa_2O_4$ в синій області спектру більшістю авторів [14-17] пов'язується з центрами самоактивації в октаедричних комплексах $(GaO_6)^{9-}$. Зокрема, її приписують до смуги переносу заряду від оточуючих іонів O^{2-} , які октаедрично координують іон Ga^{3+} , до цього іону [14]. Результуючі енергетичні рівні октаедричної структури позначаються їх спектроскопічними термами 4A_2 , 4T_1 , 4T_2 і 2E [18]. Якщо врахувати, що аніонні вакансії є невід'ємним елементом структури кисневовмісних сполук і внаслідок взаємодії електронних орбіталей лігандів

Таблиця 1

Положення максимумів смуг випромінювання у спектрах люмінесценції тонких плівок ZnGa₂O₄

Збудження і зразок	hν, eV				
Катодолюмінесценція невідпалених плівок	1,90	2,30		2,70	
Катодолюмінесценція плівок відпалених в кисневій атмосфері				2,85	
Катодолюмінесценція плівок відпалених в аргонівій атмосфері	1,75			2,85	
Катодолюмінесценція плівок відпалених в аргонівій атмосфері і відновлених у водні	1,75	2,38		2,85	3,35
Фотолюмінесценція плівок відпалених в кисневій атмосфері			2,50	2,85	
Рентгенолюмінесценція плівок відпалених в кисневій атмосфері		2,38	2,50		

кисню для центрів люмінесценції Ga в деформованій октаедричній структурі проявляються п'ять механізмів випромінювання, в тому числі $^4T_{2B} \rightarrow ^4A_2$, $^4T_1 \rightarrow ^4A_2$, $^4T_{2A} \rightarrow ^4A_2$, $^2E_B \rightarrow ^4A_2$ і $^2E_A \rightarrow ^4A_2$ [19].

Ці механізми постійно конкурують між собою внаслідок того, що передача енергії залежить від якості кристалічної структури, яка визначається умовами одержання. У зв'язку з цим, наприклад, для плівок ZnGa₂O₄, відпалених у різних атмосферах випромінювання деформованого октаедра (GaO₆)⁹⁻, з яким пов'язується свічення в області 300 - 600 нм [18], проявляється смугами свічення з максимумами біля 2,38 eV, 2,50 eV, 2,85 eV і 3,35 eV.

Виходячи з енергетичних рівнів термів октаедричної структури (GaO₆)⁹⁻ на рис. 5 запропонована діаграма енергетичних рівнів такої структури і відповідні люмінесцентні переходи, виділені нами в тонких плівках ZnGa₂O₄.

Зазначимо, що напилені плівки без термообробки мають найдефектнішу структуру, що проявляється в розмитих дифракційних максимумах на дифрактограмах (рис. 1). В результаті в таких плівках октаедричні комплекси (GaO₆)⁹⁻ є найдефектнішими і електронні орбіталі набувають специфічної конфігурації у просторі. Це приводить до зсуву енергетичних рівнів індивідуальних орбіталей і смуги випромінювання в таких плівках мають дещо

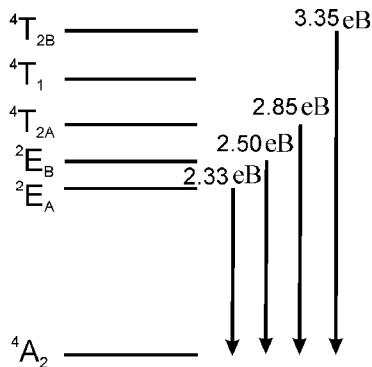


Рис. 5. Діаграма енергетичних рівнів октаедричної структури (GaO₆)⁹⁻ і смуги випромінювання, які спостерігаються у спектрах люмінесценції ZnGa₂O₄.

зміщені максимуми випромінювання, що і проявляється в невідпалених плівках (рис. 2, г).

Дослідження по коректуванню кольору випромінювання люмінесценції ZnGa₂O₄ шляхом відновлення та окислення [20] свідчать, що при відновленні зразків максимум випромінювання зміщується із синьої області 2,85 eV в УФ область 3,4 eV. Крім цього, у відновлених зразках також спостерігається випромінювання в області 1,8 eV, яке пов'язано із однозарядними кисневими вакансіями V_O[']. Зв'язок червоного свічення із кисневими вакансіями підтверджується сигналом ЕПР [20].

Зазначимо, що така ситуація добре узгоджується з одержаними нами результатами. Зокрема, з рис. 2 видно, що в тонких плівках ZnGa₂O₄ відпалених в кисні у спектрах КЛ червоне свічення не проявляється. При відпалі в аргоні у плівках спостерігається зростання кількості кисневих вакансій і з'являється смуга випромінювання з максимумом в області 1,75 eV. Але утворення ще більшої кількості кисневих вакансій після подальшого відпалу таких плівок у відновлювальній атмосфері водню приводить до суттєвого зростання даного свічення в червоній області спектру.

Великий стоксів зсув (> 1,7 eV) і півширини (> 0,5 eV) виділених смуг у спектрах люмінесценції при 295 К вказують на існування достатньо сильної електрон-фононної взаємодії, яка сама по собі відображає локальний характер електронних збуджень, що зазнають випромінювальну дезактивацію. Це дає можливість стверджувати, що виділені смуги у спектрах фотолюмінесценції тонких плівок ZnGa₂O₄ з максимумами біля 2,50 eV і 2,85 eV пов'язані з радіаційним розпадом збудження, яке локалізується на комплексі (GaO₆)⁹⁻ і релаксується в нижчі коливні стани.

Висновки

Варіювання умов одержання тонких плівок і використання методу Алєнцева-Фока для розділення спектрів люмінесценції, показує, що спектри люмінесценції тонких плівок ZnGa₂O₄ складаються із смуг свічення, які перекриваються, вид і кількість

яких визначається як умовами одержання, так і видом збудження. При цьому смуги люмінесценції з максимумами біля 3,35, 2,85, 2,50 і 2,38 еВ зумовлені електронними переходами між термами 4A_2 , 4T_2 і 2E в октаедричній структурі $(GaO_6)^{9-}$. Смуга червоної люмінесценції з максимумом біля 1,75 еВ пов'язується із свіченням кисневих вакансій.

Бордун О.М. – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізичної та біомедичної електроніки факультету електроніки;
Кухарський І.Й. – кандидат фізико-математичних наук, асистент кафедри фізичної та біомедичної електроніки факультету електроніки;
Бордун Б.О. – студент факультету електроніки.

- [1] I. Ahmad Md., M. Kottaisamy, N. Rama, M.S. Ramachandra Rao, S.S. Bhattacharya, Scripta Mater. 54(2), 237 (2006).
- [2] J. S. Kim, H. L. Park, C. M. Chon, H. S. Moon, T. W. Kim. Solid State Commun. 129(3), 163 (2004).
- [3] M.Yu, J.Lin, Y.H.Zhou, S.B.Wang, Materials Letters 56(6), 1007 (2002).
- [4] S. M. Chung, S. H. Han, Y. J. Kim, Materials Letters 59(7), 786 (2005).
- [5] S.-H. Yang, J. Electr. Mater. 33(1), L1 (2004).
- [6] L.Zou, X.Xiang, M.Wei, F.Li, David G.Evans, Inorg. Chem. 47(4) 1361 (2008).
- [7] W. Zhang, J. Zhang, Y. Li, AZ. Chen, T. Wang, Appl Surf. Sci. 256(14) 4702 (2010).
- [8] P. Dhak, U. K. Gayen, S. Mishra, P. Pramanik, A. Roy, J. Appl. Phys. 106(6) 063721 (2009).
- [9] M. Takesada, M. Osada, T. Isobe, J. Phys. Chem. Solids 70(2) 281 (2009).
- [10] O. M. Bordun, V. G. Bigdaj, I. I. Kuharskij, Zhurn. prikl. spektr. 80(5) 733 (2013).
- [11] X.L. Duan, D.R. Yuan, L.H. Wang, F.P. Yu, X.F. Cheng, Z.Q. Liu, S.S. Yan, J. Cryst. Growth 296(2), 234 (2006).
- [12] M.V. Fok, Tr. FIAN 59, 3 (1972).
- [13] A.M. Rzhetskij, N.I. Makarevich, P.P. Mardilovich, Kompleks programm dlja matematicheskoy obrabotki opticheskikh spektrov na mikro JeVM "Jelektronika D3-28", preprint In-ta fiziki AN BSSR; № 513 1 (1988).
- [14] P. M. Aneesh, K. Mini Krishna, M. K. Jayaraj, J. Electrochem. Soc. 156(3), K33 (2009).
- [15] Sh. Itoh, H. Toki, Yo. Sato, K. Morimoto, T. Kishino, J. Electrochem. Soc. 138(5), 1509 (1991).
- [16] M. Cao, I. Djerdj, M. Antonietti, M. Niederberger, Chem. Mater. 19(24), 5830 (2007).
- [17] K.-W. Park, Y.-H. Yun, S.-Ch Choi, J. Electroceram. 17(2-4), 263 (2006).
- [18] S.S. Yi, I.W. Kim, J.S. Bae, B.K. Moon, S.B. Kim, J.H. Jeong, Materials Letters 57(4), 904 (2002).
- [19] S.-H. Yang, T.-J. Hsueh, Sh.-J. Chang, J. Electrochem. Soc. 152(11), H191 (2005).
- [20] J. S. Kim, H. I. Kang, W. N. Kim, J. I. Kim, J. C. Choi, H. L. Park, G.C. Kim, T.W. Kim, Y.H. Hwang, S.I. Mho, M.-C. Jung, M. Han, Appl. Phys. Lett. 82(13), 2029 (2003).

О.М. Бордун, І.Йо. Кухарський, Б.О. Бордун

Luminescence Centers in Thin Films of $ZnGa_2O_4$

Ivan Franko Lviv National University, 50, Dragomanov Str., Lviv, 79005, Ukraine, e-mail: bordun@electronics.wups.lviv.ua

Photoexcitation spectra and luminescence of thin films of $ZnGa_2O_4$ under photo-, cathode and X-ray excitation were investigated. Luminescence spectra were factorized on ultimate constituents using Alentsev-Fock method. Emission bands with maximums at 3.35, 2.85, 2.50 and 2.38 eV were referred to the luminescence at the expense of electronic transitions between 4T_2 , 4T_1 , 2E and 4A_2 terms in octahedral complexes $(GaO_6)^{9-}$. It was proposed an energy level diagram with corresponding electronic transitions in such structure. Luminescence band with maximum at 1.75 eV is attributed to oxygen vacancies.

Keywords: zinc gallate, thin films, luminescence, spectrum, energy levels.