

О.М. Бордун, І.Й. Кухарський, В.Г. Бігдай

Катодолюмінесценція тонких плівок на основі $ZnGa_2O_4$

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

Досліджено катодолюмінесцентні властивості тонких плівок $ZnGa_2O_4$, $ZnGa_2O_4:Mn$ і $ZnGa_2O_4:Cr$, отриманих методом ВЧ-магнетронного розпилення. На основі вимірювання спектрів люмінесценції показано, що одержані плівки можуть використовуватися як люмінофори синього ($ZnGa_2O_4$), зеленого ($ZnGa_2O_4:Mn$) і червоного ($ZnGa_2O_4:Cr$) кольорів свічення. На основі термообробки плівок у кисневій та безкисневій атмосферах показано, що до складу центрів свічення у плівках $ZnGa_2O_4$ входять кисневі вакансії. Для аналізу центрів люмінесценції використано оксианіони $(GaO_6)^{9-}$, у яких іон Ga^{3+} у комплексі із сусідньою кисневою вакансією, що захопила два електрони розглядається як ртутеподібний Ga^+ -центр. Досліджена залежність інтенсивності люмінесценції від густини струму електронного променя.

Ключові слова: галат цинку, тонкі плівки, катодолюмінесценція, спектри.

Стаття постуила до редакції 16.08.2011; прийнята до друку 15.09.2012.

Вступ

Серед великої кількості матеріалів для оптоелектроніки особливе місце посідають люмінесцентні матеріали, які використовуються при створенні дисплеїв, сцинтиляторів, засобів для запису і візуалізації інформації. Ефективність люмінесценції у значній мірі визначається особливостями рекомбінаційного процесу, зумовленого як правило, центрами свічення дефектного походження. У багатокомпонентних люмінофорах люмінесцентний процес, у більшості випадків, пов'язаний з рекомбінацією за участю складних дефектів і домішок, що у ряді випадків сприяє покращенню ефективності люмінесценції і зміні її спектрального складу.

Для довільного повноколірного дисплею потрібні лише три компоненти кольору: червоний, зелений і синій, які в комбінації створюють всі кольори видимого спектру. У більшості катодолюмінесцентних екранів на даний час використовуються люмінофори: $Y_2O_3:S:Eu$, який випромінює червоне світло; $(Zn, Cd)S:Cu, Al$, який випромінює зелене світло і $ZnS:Ag$, який випромінює синє світло. Однак ці люмінофори, що базуються на сульфідах, не підходять для багатьох плоско панельних дисплеїв, які на даний час інтенсивно розробляються. У зв'язку з цим, останнім часом появилася ціла низка робіт, у яких в якості люмінофорів досліджуються плівкові оксидні матеріали [1 - 5]. Аналіз цих робіт показує, що автори використовують порівняно вузьке коло

люмінесцентних матеріалів, поєднання яких у одному повноколірному дисплеї часто досить важко реалізувати технологічно, через різницю технологічних умов при одержанні відповідних тонких плівок. Це і зумовило дослідження в даній роботі катодолюмінесцентних властивостей як чистих тонких плівок $ZnGa_2O_4$, так і активованих Mn^{2+} та Cr^{3+} . Ці плівки на основі однієї матриці володіють відповідно синім, зеленим і червоним кольором свічення [6 - 8], а технологія їх одержання є практично аналогічною.

І. Методика експерименту

Тонкі плівки на основі $ZnGa_2O_4$ товщиною 0,2 – 0,8 мкм одержані височастотним (ВЧ) іонно-плазмовим розпиленням на підкладках із плавленого кварцу $v-SiO_2$. ВЧ розпилення проводилось в атмосфері аргону. Як вихідну сировину було використано суміш оксидів ZnO і Ga_2O_3 стехіометричного складу марки ОСЧ. Концентрація активатора становила 0,5 - 5 мол.%. Після нанесення плівок проводилась їх термообробка на повітрі, в аргоні та водні при 1000 – 1100 °С. Рентгенодифракційні дослідження показали наявність полікристалічної структури з переважною орієнтацією в площинах (022), (113), (333) і (044). 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 $Fd3m$, що свідчить

про кубічну структуру отриманих плівок.

Дослідження катодолумінесцентних (КЛ) властивостей проводилось в режимі імпульсного або неперервного електронного збудження. Дослідження спектрів свічення КЛ 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 аналогово-цифровий перетворювач інтерфейса на комп'ютер ІВМ/РС для запису спектра люмінесцентного свічення. Сканування повинні хвиль монохроматором здійснювалось за допомогою крокового двигуна, який управлявся комп'ютером через блок керування. Дослідження спектрів КЛ проводилось в діапазоні довжин хвиль 200 – 800 нм. Керування установкою здійснювалось з допомогою комп'ютера ІВМ/РС.

II. Результати і обговорення

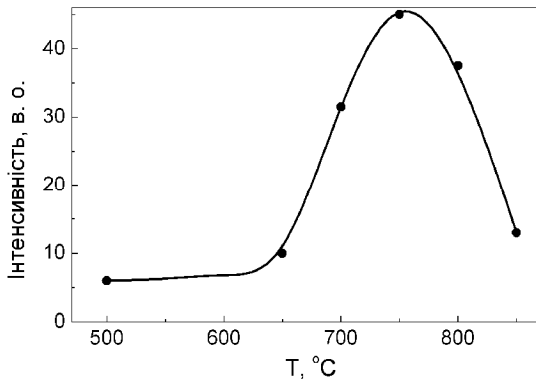


Рис. 2. Залежність інтенсивності КЛ плівок $ZnGa_2O_4:Mn$ від температури термообробки в атмосфері водню.

Характерні спектри КЛ отриманих плівок наведені на рис. 1.

У спектрі люмінесценції неактивованих плівок $ZnGa_2O_4$ проявляється широка смуга свічення у синій області спектру з максимумом в області 435 нм. Ця смуга випромінювання більшістю авторів [9 - 13] пов'язується із центрами самоактивації в октаедричних комплексах $(GaO_6)^{9-}$. Зокрема, її відносять до смуги переносу заряду від оточуючих іонів O^{2-} , які октаедрично координують іон Ga^{3+} , до цього іону [9]. Свічення плівок $ZnGa_2O_4:Mn$ характеризується зеленим кольором свічення з максимумом в області 505 нм. Цей спектр зумовлений внутрішньоцентровими переходами ${}^4T_1 - {}^6A_1$ в іонах Mn^{2+} , які заміщають іони Zn^{2+} у вузлах кристалічної ґратки $ZnGa_2O_4$ [14, 15]. Проведені нами дослідження впливу атмосфери і температури термообробки на інтенсивність КЛ показали, що термічний відпал на повітрі при температурі 1000 – 1100 °C приводить до зростання інтенсивності КЛ тонких плівок $ZnGa_2O_4$ та $ZnGa_2O_4:Mn$ приблизно у

2 - 3 рази відносно інтенсивності КЛ у невідпалених плівках. У той же час відпал в атмосфері аргону в цій же температурній області збільшує інтенсивність КЛ майже у 20 разів. Дослідження впливу температури відпалу у відновлюваній атмосфері водню на інтенсивність зеленої люмінесценції в плівках $ZnGa_2O_4:Mn$ показали, що при підвищенні температури відпалу від 500 до 750 °C інтенсивність свічення іонів Mn^{2+} збільшується. Подальше підвищення температури відпалу приводить до зменшення інтенсивності КЛ (рис. 2) і погіршення оптичної якості тонких плівок. Це може бути пов'язане зі змінами у морфології плівок за рахунок їх гідратації, а також з можливою втратою цинку при високих температурах термообробки.

Максимум червоної КЛ $ZnGa_2O_4:Cr$

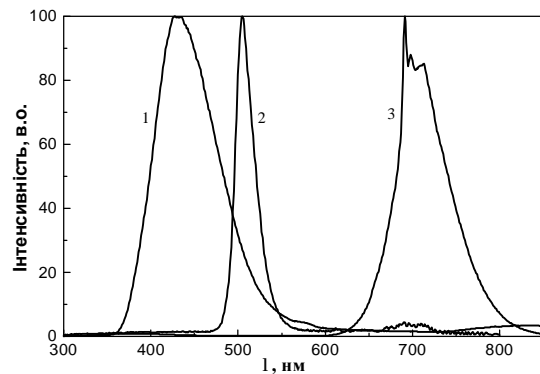


Рис. 1. Спектри катодолумінесценції тонкоплівок люмінофорів $ZnGa_2O_4$ (1), $ZnGa_2O_4:Mn$ (2) і $ZnGa_2O_4:Cr$ (3) при енергії збудження 3 кеВ, $T = 295$ К.

спостерігається в області 700 - 720 нм і зумовлений внутрішньоцентровими переходами $R - T_2 \rightarrow {}^4A_2$ в іонах Cr^{3+} [16 - 17]. Після напилення плівки володіють слабкою КЛ, однак після термічного відпалу на повітрі в температурному інтервалі 1000 - 1100°C інтенсивність КЛ зростає у 3 рази і в той же час після відпалу при цій же температурі в атмосфері аргону інтенсивність КЛ зростає більш ніж 50 разів.

Зростання ефективності КЛ плівок $ZnGa_2O_4$ після відпалу у безкисневій атмосфері свідчить, що люмінесценція у даних плівках є наслідком рекомбінаційних переходів, пов'язаних із власними дефектами ґратки. Збільшення ефективності свічення після відпалу у відновлювальній атмосфері свідчить, що до складу центрів свічення входять кисневі вакансії. Виходячи із вищесказаного і враховуючи, що переважна більшість авторів пов'язує люмінесценцію $ZnGa_2O_4$ з комплексами $(GaO_6)^{9-}$ досить доброю для пояснення самоактивованої люмінесценції є модель ртутеподібного центру Ga^+ , запропонована у [18]. При цьому вважається, що при втраті галійвісніми кристалами кисню, кисневі вакансії захоплюють надлишкові електрони. Комплекс, утворений іоном Ga^{3+} і сусідньою кисневою вакансією, що захопила два електрони, веде себе подібно до ртутеподібного Ga^+ -центру. А

ртугеподібні центри випромінюють досить широкі смуги люмінесценції, що і спостерігається у плівках ZnGa_2O_4 .

Розподіл рекомбінаційних потоків через центри свічення в люмінофорах залежить від концентрації генерованих при збудженні вільних носіїв, тому дослідження залежності інтенсивності люмінесценції від густини струму електронного збудження дає важливу інформацію про рекомбінаційний процес. Це також важливо для практичного використання, оскільки люмінофори в різних типах дисплейних приладів повинні працювати у широкому діапазоні інтенсивностей збудження.

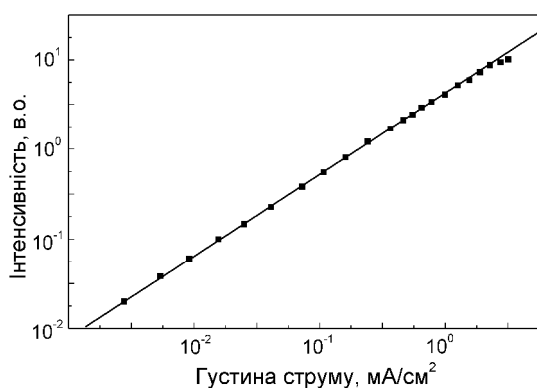


Рис. 3. Залежність інтенсивності КЛ плівок $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}$ від густини електронного струму при 2 кеВ у неперервному режимі збудження.

Залежність яскравості КЛ (L) тонких плівок від густини струму електронного променя (j) (люкс-амперна характеристика, ЛАХ) може бути описана степеневу функцією $L = k \cdot j^a$. Проведені дослідження для тонких плівок $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}$ при енергії збуджуючих електронів 2 кеВ показали, що при діаметрі електронної плями 2 мм в інтервалі густин струмів $0,001 \div 8 \text{ mA/cm}^2$ ця залежність є

сублінійною з показником $\alpha = 0,90$, а при густинах $8 \div 10 \text{ mA/cm}^2$ спостерігається ефект виходу на насичення (рис. 3).

Отримані результати можна пояснити тим, що поступове зменшення інтенсивності КЛ при високих густинах збуджуючих струмів може бути пов'язане як з наявністю додаткових каналів безвипромінювальної рекомбінації, так і з температурним гасінням люмінесценції внаслідок нагрівання зразків електронним променем.

Висновки

Проведені дослідження показують, що тонкі плівки на основі галату цинку можуть використовуватися як люмінофори з трьома різними кольорами свічення: синій тонкоплівковий люмінофор на основі ZnGa_2O_4 , зелений – на основі $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ і червоний – на основі $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Cr}$. На основі термообробки плівок у безкисневих атмосферах показано, що до складу центрів свічення у плівках ZnGa_2O_4 входять кисневі вакансії. Для пояснення центрів люмінесценції використано комплекси $(\text{GaO}_6)^{9-}$ у яких іон Ga^{3+} і сусідня киснева вакансія, що захопила два електрони розглядається як ртугеподібний Ga^+ -центр.

Бордун О.М. – доктор фіз.-мат. наук, професор кафедри фізичної та біомедичної електроніки факультету електроніки Львівського національного університету імені Івана Франка.

Кухарський І.Й. – канд. фіз.-мат. наук, інженер I кат. кафедри фізичної та біомедичної електроніки факультету електроніки Львівського національного університету імені Івана Франка

Бігдай В.Г. – аспірант кафедри фізичної та біомедичної електроніки факультету електроніки Львівського національного університету імені Івана Франка.

- [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, 1007 (2002).
- [4] G. Volodina, S. Muntean, V. Zhitar, E. Arama, A. Machuga, T. Shemyakova. Mold. J. Phys. Sci. 1(1), 73 (2002).
- [5] S.-H.A Yang. J. Electr. Mater. 33(1), L1 (2004).
- [6] S.S. Yi, I.W. Kim, J.S. Bae, B.K. Moon, S.B. Kim, J.H. Jeong. Materials Letters 57, 904 (2002).
- [7] K.-H. Hsu, M.-R. Yang, K.-S.Chen. J. Mater.Sci. 9, 283 (1998).
- [8] T. Ohtake, N. Sonoyama, T. Sakata. Electrochemistry Commun. 7, 1389 (2005).
- [9] P.M. Aneesh, K.M. Krishna, M.K. Jayaraj. J. Electrochem. Soc. 156(3), K33 (2009).
- [10] S. Itoh, H. Toki, Y. Sato, K. Morimoto, T. Kishino. J. Electrochem. Soc. 138(5), 1509 (1991).
- [11] M. Cao, I. Djerdj, M. Antonietti, M. Chem. Mater. 19(24), 5830 (2007).
- [12] H.-J. Byun, J.-U. Kim, H. Yang. Nanotechnology 20, 495602 (2009).
- [13] S.-C. Choi, K.-W. Park, Y.-H. Yun. J. Electroceram. 17, 263 (2006).
- [14] V.R. Kumar, K.V. Narasimhulu, N.O. Gopal, H.-K. Jung, R.P.S. Chakradhar, J.L. Rao. J. Phys. Chem. Solids 65, 1367 (2004).
- [15] S.M. Chung, S.H. Han, Y.J. Kim. Materials Letters 59, 786 (2005).
- [16] J.S. Kim, J.S. Kim, H.L. Park. Solid State Commun. 131, 735 (2004).
- [17] W. Zhang, J. Zhang, Y. Li, Z. Chen, T. Wang. Applied Surface Science 256, 4702 (2010).

[18] W.L. Wanmaker, J.W. ter Vrugt. J. Electrochem. Soc. 116(6), 871 (1969).

О.М. Bordun, I.Yo. Kukharskyy, V.G. Bihday

Cathodoluminescence of Thin Films Based on ZnGa_2O_4

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

Thin films of ZnGa_2O_4 , $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$, $\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$ were received by RF-sputtering. Cathodoluminescent properties of this films were investigated. Findings of luminescence spectrum measuring show that received films can be used as phosphor of blue (ZnGa_2O_4), green ($\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Mn}$) and red ($\text{ZnGa}_2\text{O}_4\text{:Cr}$) glow colors. It was shown, based on heat treatment of films in oxygen and anoxic atmospheres, that luminescent centers in ZnGa_2O_4 films include oxygen vacancies. For luminescent centers analyzing oxianions $(\text{GaO}_6)^{9-}$ were used in which Ga^{3+} ions in complex with neighbour oxygen vacancy, that took two electrons, considers as mercury-like Ga^+ -center. Dependence of luminescence intensity from electron beam current density was investigated.

Keywords: zinc gallate, thin films, cathodoluminescence, spectra.