

Львівський національний університет імені Івана Франка  
Міністерство освіти і науки України

Львівський національний університет імені Івана Франка  
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова праця  
на правах рукопису

**КОФЛЮК ІРИНА МИКОЛАЇВНА**

УДК 535.34; 535.373

**ДИСЕРТАЦІЯ**

**ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ ТА ОПТИКО-ЛЮМІНЕСЦЕНТНІ  
ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ ПЛІВОК НА ОСНОВІ ОКСИДУ ІТРИЮ,  
АКТИВОВАНОГО ІОНАМИ ЄВРОПІЮ**

105 – Прикладна фізика та наноматеріали  
10 – Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії. Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

\_\_\_\_\_ І.М. Кофлюк

Науковий керівник: Бордун Олег Михайлович,  
доктор фізико-математичних наук, професор

Львів – 2023

## АНОТАЦІЯ

**Кофлюк І. М. Формування структури та оптико-люмінесцентні властивості тонких плівок на основі оксиду ітрію, активованого іонами європію.**  
– Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали» (10 – Природничі науки). – Львівський національний університет імені Івана Франка, Міністерство освіти і науки України. Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, 2023.

Дисертаційна робота присвячена експериментальному дослідженню та теоретичному обґрунтуванню структурних, оптичних і люмінесцентних властивостей чистих та активованих тривалентними іонами рідкісноземельного металу  $\text{Eu}^{3+}$  тонких плівок  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

На сьогоднішній день триває активний пошук та дослідження нових люмінофорів та розширення сфери застосування раніше синтезованих люмінофорів. Значно розширили можливості у даній області сучасні методи синтезу наноматеріалів. Наноструктурні матеріали мають властивості, які часто суттєво відрізняються від властивостей з їх макроскопічними аналогами. Ці особливості у першу чергу визначаються зміною електронного розподілу, яка зумовлена малими розмірами об'єктів дослідження. Важливим ефектом при зменшенні розмірності є зростання відношення поверхні до об'єму і, таким чином, посилення ролі поверхневої енергії.

Оксид ітрію є перспективним матеріалом, який вже використовується на практиці і передбачається розширення областей його застосування в різних галузях оптоелектроніки, зокрема як компоненти білих світлодіодних люмінофорів, матеріалів для перетворення з підвищенням частоти при виготовленні лазерів, особливо в інфрачервоному діапазоні, та в прозорій електроніці. Цей матеріал може бути використаний для перетворення інфрачервоного світла на світло з коротшою довжиною хвилі, таке як зелене світло, що має більш високу частоту. Перспектива використання його як матеріалу для оптичних пристроїв визначається великою шириною забороненої зони ( $\sim 5,5$  eV), низькою енергією фононів ( $\sim 600$   $\text{cm}^{-1}$ ) і

високим коефіцієнтом пропускання в широкій спектральній області (230-8000 нм). Крім того, висока корозійна стійкість, висока термічна, механічна, хімічна стабільність та малотоксичні властивості роблять його досить перспективним матеріалом для застосування у біологічних процесах. Також, оксид ітрію широко використовується як вихідний матеріал матриці для введення різних легуючих домішок рідкісноземельних елементів при створенні біологічних зображень та фотодинамічної терапії.

Кристалічні тонкі плівки  $Y_2O_3$ , леговані рідкісноземельними елементами, є привабливою системою для широкого спектру пристроїв фотоніки, включаючи квантові технології. Ці квантові технології спрямовані на використання оптичних або спінових переходів з тривалим часом когерентності для досягнення нових функцій, таких як квантове зберігання або обробка інформації. Оксид ітрію, легований  $Eu^{3+}$ , є практично ідеальним люмінофором з червоним випромінюванням та одним із найбільш широко використовуваних в оптоелектронних пристроях.

Метою дисертаційної роботи є встановлення впливу методів та умов одержання на формування структури тонких плівок  $Y_2O_3$  та  $Y_2O_3:Eu$ , на оптичні характеристики, особливості екситон-фононної взаємодії в цих плівках і використання спектральних та кінетичних характеристик катодолюмінесценції тонких плівок  $Y_2O_3:Eu$  для аналізу їх структурної досконалості.

Об'єкт дослідження – дифрактограми, мікрофотографії поверхні тонких плівок, оптико – спектральні, люмінесцентні та кінетичні характеристики свічення тонких плівок  $Y_2O_3$ ,  $Sc_2O_3$ ,  $Y_2O_3:Eu$  та  $Gd_2O_3:Eu$ .

Предмет дослідження – процеси та закономірності, що визначають формування структури тонких плівок, поглинання світла різних довжин хвиль, вплив структурних дефектів на спектральні та кінетичні характеристики катодолюмінесценції тонких плівок оксидів ітрію та гадолінію, активованих європієм.

Описано особливості отримання тонкоплівкових зразків  $Y_2O_3:Eu$  методом високочастотного (ВЧ) іонно-плазмового розпилення в різних атмосферах. На основі рентгенофазового аналізу досліджено фазовий склад отриманих плівок та розглянуто різні причини розширення дифракційних смуг. Показано, що збільшення в розпилюваній атмосфері  $Ar$  вмісту  $O_2$  приводить до зменшення розмірів

нанокристалітів, які формують плівку  $Y_2O_3:Eu$ , від 5.9 до 5.0 нм та зменшення структурної досконалості плівок і збільшення в них механічних напружень. Показано, що при ВЧ іонно-плазмовому напиленні в атмосфері суміші аргону й кисню різного процентного складу одержуються тонкі плівки  $Y_2O_3:Eu$  з розмірами кристалітів 5.5 – 7.0 нм. Відпал на повітрі приводить до впорядкування кубічної структури плівок і збільшення розмірів кристалітів до 28.0 – 32.0 нм.

Показано, що швидкість нанесення тонких плівок  $Y_2O_3:Eu$  при ВЧ-розпиленні визначається тиском робочого газу і дана залежність характеризується оптимальним значенням тиску. Встановлено, що збільшення парціального тиску кисню в розпилювальній атмосфері ( $Ar+O_2$ ) приводить до зменшення швидкості напилення. Показано, що швидкість нанесення плівок  $Y_2O_3:Eu$  практично не залежить від концентрації активатора в межах від 0 до 10 мол. %, а плівки з концентрацією активатора 7.5 мол. % володіють найвищою яскравістю катодолюмінесценції.

Досліджено структуру поверхні та спектри катодолюмінесценції отриманих тонких плівок  $Y_2O_3:Eu$  та  $Gd_2O_3:Eu$ , отриманих методом ВЧ іонно-плазмового напилення. На основі форми спектрів КЛ показано можливість утворення нерегулярних розчинів оксиду ітрію та європію, гадолінію та європію у відповідних плівках. Встановлено, що іони  $Eu^{3+}$  більш рівномірно замінюють іони  $Gd^{3+}$  у кубічній гратці  $Gd_2O_3:Eu$  порівняно із заміщенням іонами  $Eu^{3+}$  іонів  $Y^{3+}$  у кубічній гратці  $Y_2O_3$ .

За допомогою методу атомно-силової мікроскопії (АСМ) досліджено морфологію поверхні тонких плівок. Показано, що при переході від ВЧ розпилення до дискретного випаровування зростає середня квадратична шорсткість поверхні при близьких величинах діаметрів нанокристалічних зерен на поверхні плівок. Встановлено, що розподіл зерен за діаметром при ВЧ-розпиленні відповідає нормальному логарифмічному розподілу з одним центром розподілу, а при дискретному випаровуванні з двома центрами розподілу. Співвідношення центрів розподілу вказує на зрощування зерен між собою.

Описано особливості отримання тонкоплівкових зразків  $Y_2O_3:Eu$  методом високочастотного (ВЧ) іонно-плазмового розпилення з різною концентрацією активатора 1, 2.5 і 5 мол.%. Досліджено морфологію поверхні цих тонких плівок та показано, що при зростанні концентрації активатора зростає середній розмір

кристалічних зерен які формують плівки. На основі аналізу результатів розподілу розмірів зерен встановлено, що при концентраціях активатора 1 і 5 мол. % спостерігаються мономодальні розподіли, а при концентрації активатора 2.5 мол. % спостерігається бімодальний розподіл за рахунок зростання вторинних зерен. Проведено аналіз логнормальної залежності, яку використано для опису розподілу розмірів кристалічних зерен.

Досліджено довгохвильовий край смуги фундаментального поглинання тонких плівок  $Y_2O_3$  і  $Sc_2O_3$ , одержаних методом дискретного випаровування у вакуумі. На основі його температурної залежності досліджено екситон-фононну взаємодію, що дало можливість інтерпретувати край поглинання як поглинання автолокалізованих екситонів. Для аналізу експериментальних результатів використано модель сильно легovanого або дефектного напівпровідника в квазикласичному наближенні. Використання даної моделі дозволило оцінити радіус основного електронного стану  $a$ , радіус екранування  $r_S$  і концентрацію вільних носіїв заряду  $N$  у досліджуваних плівках.

Досліджено довгохвильовий край смуги фундаментального поглинання тонких плівок  $Y_2O_3$ , отриманих методом високочастотного (ВЧ) іонно-плазмового розпилення в різних атмосферах. Показано, що при нанесенні плівок в атмосфері аргону, кисню або суміші даних газів край міжзонного поглинання добре апроксимується емпіричним правилом Урбаха. Для аналізу експериментальних результатів проаналізовано дифрактограми отриманих плівок, а для опису крайового поглинання використано модель сильно легovanого або дефектного напівпровідника у квазикласичному наближенні. Використання цієї моделі дозволило визначити, залежно від атмосфери розпилення, радіус основного електронного стану  $a$ , радіус екранування  $r_S$  та середньоквадратичний потенціал  $\Delta$ .

Здійснено дослідження спектрів та кінетик розгоряння і згасання КЛ тонких плівок  $Y_2O_3:Eu$  одержаних методом високочастотного іонно-плазмового розпилення. Після аналізу форми спектрів КЛ, при різних енергіях збудження, показано можливість створення нерегулярних розчинів оксиду ітрію та європію у зразках  $Y_2O_3:Eu$  та зростання числа іонів активатора у стані пониженої симетрії  $C_2$  у глибині плівки щодо поверхні. Встановлено, що постійна часу загасання

катодолюмінесценції для свічення 612 нм знаходиться в області 1.8–4.1 мс. Величина постійної часу загасання - складна функція, яка залежить від атмосфери нанесення плівок, концентрації активатора та тривалості збуджуючих імпульсів. Здійснено дослідження особливостей розгоряння КЛ та на основі її затримки запропоновано здійснювати аналіз структурної досконалості тонких плівок  $Y_2O_3:Eu$ . Поліпшення передачі енергії від поглинених плівкою електронів до активаторних центрів спостерігається при збільшенні дози опромінення, тобто тривалості збуджуючих імпульсів КЛ від  $3 \times 10^{-4}$  с до  $10^{-3}$  с. Виходячи з кінетики згасання люмінесценції проаналізовано вплив структурних неоднорідностей плівок на механізм передачі енергії поглинених електронів до іонів активатора і зроблено висновок, що приповерхневі шари є структурно більш неоднорідними ніж об'ємні.

**Ключові слова:** оксид ітрію, тонкі плівки, морфологія поверхні, кристалічна структура, край фундаментального поглинання, густина станів, спектри люмінесценції, кінетика люмінесценції.

## ABSTRACT

**Kofliuk I. M. Structure formation and optical-luminescence properties of thin films based on yttrium oxide activated by europium ions.** - Manuscript.

Thesis for the degree of Doctor of Philosophy in the specialty of 105 "Applied Physics and Nanomaterials" (10 - Natural Sciences) - Ivan Franko National University of Lviv, Ministry of Education and Science of Ukraine. Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, 2023.

The thesis is devoted to experimental investigation and theoretical explanation of the structural, optical and luminescent properties of pure and rare-earth metal activated  $Y_2O_3$  thin films doped with trivalent  $Eu^{3+}$  ions.

Nowadays, there is an active search for and research of new phosphors and an expansion of the scope of previously synthesized phosphors. Modern methods of synthesizing nanomaterials have significantly expanded the possibilities in this area. Nanostructured materials have properties that often differ significantly from those of their macroscopic counterparts. These features are primarily determined by changes in the electronic distribution caused by the small size of the objects of study. An important consequence of size reduction is an increase in the surface to volume ratio and, thus, an increase in the role of surface energy.

Yttrium oxide is a promising material that is already being used in practice, and its application areas are expected to expand in various optoelectronics fields, including as a component in white LED phosphors, materials for frequency upconversion in laser manufacturing, especially in the infrared range, and in transparent electronics. This material can be used to convert infrared light into light with a shorter wavelength, such as green light, which has a higher frequency. The prospect of using it as a material for optical devices is determined by its wide bandgap ( $\sim 5.5$  eV), low phonon energy ( $\sim 600$   $cm^{-1}$ ), and high transmittance coefficient in a wide spectral range (230-8000 nm). In addition, its high corrosion resistance, high thermal and mechanical stability, chemical stability, and low toxicity make it a very promising material for use in biological processes. Furthermore, yttrium oxide is widely used as a starting material for introducing various rare earth element dopants into the matrix when creating biological imaging and photodynamic therapy.

Crystalline thin films of  $Y_2O_3$  doped with rare-earth elements are an attractive system for a wide range of photonic devices, including quantum technologies. These quantum technologies aim to utilize optical or spin transitions with long coherence times to achieve new functionalities such as quantum storage or information processing. Yttrium oxide doped with  $Eu^{3+}$  is an ideal luminescent material with red emission and one of the most widely used in optoelectronic devices.

The purpose of this dissertation work is to establish the influence of the method and conditions of obtaining on the formation of the structure of thin films of  $Y_2O_3$  and  $Y_2O_3:Eu$ , on the peculiarities of exciton-phonon interaction in these films, and to use the spectral and kinetic characteristics of cathodoluminescence of thin films of  $Y_2O_3:Eu$  to analyze their structural perfection.

A research object is diffractograms, microphotographs of the surface of thin films, optic-spectral, luminescent, and kinetic characteristics of the luminescence of thin films of  $Y_2O_3$ ,  $Sc_2O_3$ ,  $Y_2O_3:Eu$  and  $Gd_2O_3:Eu$ .

The paper describes the peculiarities of obtaining  $Y_2O_3:Eu$  thin-film samples by radio-frequency (RF) ion-plasma sputtering in different atmospheres. On the basis of X-ray phase analysis, the phase composition of the obtained films is investigated and various reasons for the broadening of diffraction bands are considered. It is shown that an upscaling of the  $O_2$  content in the sputtered Ar atmosphere leads to a decrease in the size of the nanocrystallites forming the  $Y_2O_3:Eu$  film from 5.9 to 5.0 nm and a decrease in the structural perfection of the films and an increase in mechanical stresses in them. It has been shown that thin films of  $Y_2O_3:Eu$  with crystallite sizes of 5.5-7.0 nm are obtained by RF ion-plasma sputtering in an atmosphere of a mixture of argon and oxygen of different percentages. Annealing in air leads to an ordering of the cubic structure of the films and an increase in the size of crystallites to 28.0 - 32.0 nm.

It has been shown that the deposition rate of  $Y_2O_3:Eu$  thin films at RF sputtering is determined by the pressure of the working gas and this dependence is characterized by an optimal value. It is established that an increase in the partial pressure of oxygen in the sputtering atmosphere ( $Ar+O_2$ ) leads to a decrease in the sputtering rate. It is shown that the deposition rate of  $Y_2O_3:Eu$  films is practically independent of the activator concentration in the range from 0 to 10 mol. %, and films with an activator concentration of 7.5 mol. % have the highest cathodoluminescence brightness.



The surface structure and cathodoluminescence spectra of  $Y_2O_3:Eu$  and  $Gd_2O_3:Eu$  thin films obtained by the RF ion-plasma sputtering method have been investigated. Based on the shape of the Raman spectra, the possibility of the formation of irregular solutions of yttrium and europium oxide, gadolinium, and europium in the corresponding films is shown. It was found that  $Eu^{3+}$  ions replace  $Gd^{3+}$  ions in the  $Gd_2O_3:Eu$  cubic lattice more evenly than the replacement of  $Y^{3+}$  ions by  $Eu^{3+}$  ions in the  $Y_2O_3$  cubic lattice.

The surface morphology of thin films has been studied by atomic force microscopy (AFM). It is shown that during the transition from RF sputtering to discrete evaporation, the mean square surface roughness increases at close values of the diameters of nanocrystalline grains on the surface of the films. It was found that the distribution of grains by diameter at RF sputtering corresponds to a normal logarithmic distribution with one distribution center and at discrete evaporation with two distribution centers. The ratio of the distribution centers indicates that the grains are spliced together.

The peculiarities of obtaining  $Y_2O_3:Eu$  thin-film samples by radio-frequency (RF) ion-plasma sputtering with different activator concentrations of 1, 2.5, and 5 mol% are described. The surface morphology of these thin films was studied and it was shown that the average size of the crystalline grains forming the films increases with increasing activator concentration. Based on the analysis of the results of the grain size distribution, it was found that at activator concentrations of 1 and 5 mol. % monomodal distributions are observed at an activator concentration of 2.5 mol. %, a bimodal distribution is observed due to the growth of secondary grains. The lognormal dependence was analyzed and used to describe the distribution of crystal grain sizes.

The long-wavelength edge of the fundamental absorption band of  $Y_2O_3$  and  $Sc_2O_3$  thin films prepared by the method of discrete evaporation in a vacuum has been studied. On the basis of its temperature dependence, the exciton-phonon interaction was investigated, which allowed us to interpret the absorption edge as the absorption of self-localized excitons. To analyze the experimental results, we used a model of a heavily doped or defective semiconductor in the quasi-classical approximation. The use of this model allowed us to estimate the radius of the ground electronic state  $a$ , the shielding radius  $r_s$ , and the concentration of free charge carriers  $N$  in the studied films.

The long-wavelength edge of the fundamental absorption band of  $Y_2O_3$  thin films obtained by radio-frequency (RF) ion-plasma sputtering in different atmospheres has been studied. It is shown that when the films are deposited in an atmosphere of argon, oxygen,

or a mixture of these gases, the edge of the interband absorption is well approximated by the empirical Urbach's rule. To analyze the experimental results, we analyzed the diffractograms of the obtained films, and to describe the edge absorption, we used the model of a heavily doped or defective semiconductor in the quasi-classical approximation. The use of this model allowed us to determine, depending on the sputtering atmosphere, the radius of the ground electronic state  $a$ , the shielding radius  $r_s$ , and the root-mean-square potential  $\Delta$ .

The spectra and kinetics of the cathodoluminescence (CL) ignition and quenching of  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  thin films obtained by RF ion-plasma sputtering have been investigated. On the basis of the shape of the CL spectra at different excitation energies, the possibility of the formation of irregular yttrium and europium oxide solutions in  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  thin films and the increase in the number of  $\text{Eu}^{3+}$  ions in the state of reduced  $C_2$  symmetry in the depth of the film relative to the surface is shown. The CL decay time constant for the 612 nm luminescence was determined, its value being in the range (1.8 - 4.1) ms. It is shown that this value is a complex function that depends on the type of sputtering atmosphere, activator concentration, and duration of the excitation pulses. The peculiarities of the CL ignition are investigated and it is proposed to analyze the structural perfection of  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  thin films on the basis of the CL ignition delay. An improvement in the energy transfer from the electrons absorbed by the film to the activator centers is observed with an increase in the irradiation dose, i.e., the duration of the CL excitation pulses from  $3 \times 10^{-4}$  s to  $10^{-3}$  s. Based on the kinetics of luminescence decay, the influence of structural inhomogeneities of the films on the mechanism of energy transfer from absorbed electrons to activator ions is analyzed and it is concluded that the near-surface layers are structurally more heterogeneous than the bulk layers.

**Keywords:** yttrium oxide, thin films, surface morphology, crystal structure, fundamental absorption edge, density of states, luminescence spectra, luminescence kinetics.

## СПИСОК НАУКОВИХ ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

**Наукові праці, в яких опубліковано основні наукові результати дисертації:**

*Статті у наукових фахових виданнях України:*

1. O. M. Bordun, I. O. Bordun, **I. M. Kofliuk**, I. Yo. Kukharskyu, I. I. Medvid, O. Ya. Mylyo, D. S. Leonov Synthesis and Structure of  $Y_2O_3:Eu$  Thin Films // Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii. – 2019. – V. **17**, № 4. – P. 711–716. (Scopus, Q4) <https://doi.org/10.15407/nnn.17.04.711>
2. O. M. Bordun, I. O. Bordun, **I. M. Kofliuk**, I. Yo. Kukharskyu, I. I. Medvid, Zh. Ya. Tsapovska. Morphology of Thin Films  $Y_2O_3:Eu$  Obtained by Different Methods // Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii. – 2020. – V. **18**, №1. – 53-58. (Scopus, Q4) <https://doi.org/10.15407/nnn.18.01.053>
3. O. M. Bordun, I. O. Bordun, **I. M. Kofliuk**, I. Yo. Kukharskyu, I. I. Medvid, Zh. Ya. Tsapovska, D. S. Leonov Effect of Activator Concentration on the Morphology of Thin Films of  $Y_2O_3:Eu$  Obtained by Radio-Frequency Sputtering // Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii. – 2020. – V. **18**, № 3. – P. 715-722. (Scopus, Q4) <https://doi.org/10.15407/nnn.18.03.717>
4. **I.M. Kofliuk** Thin oxide films for transparent electronics and full color displays / O.M. Bordun, B.O. Bordun, I.M. Kofliuk, I.Yo. Kukharskyu, I.I. Medvid, M.V. Protsak // 2021 IEEE XIIth International Conference on Electronics and Information Technologies (ELIT) Proceedings, Ukraine, Lviv, May 19-21, 2021, P.33-36. <https://doi.org/10.1109/ELIT53502.2021.9501095>
5. O. M. Bordun, I. O. Bordun, **I. M. Kofliuk**, I. Yo. Kukharskyu, I. I. Medvid, Zh. Ya. Tsapovska and D. S. Leonov Surface Morphology of  $Y_2O_3:Eu$  Thin Films at Different Activator Concentrations // Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii. – 2022. – V.**20**, № 1. – P. 91-96. (Scopus, Q4) <https://doi.org/10.15407/nnn.20.01.091>
6. O.M. Bordun, I.O. Bordun, **I.M. Kofliuk**, I.Yo. Kukharskyu, I.I. Medvid, I. M. Kravchuk, M. S. Karkulovska, D.S. Leonov Deposition of  $Y_2O_3:Eu$  Thin Films by Radio-Frequency Sputtering // Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii – 2022, – V. **20**, № 3 – P. 639–645. (Scopus, Q4) <https://doi.org/10.15407/nnn.20.03.639>

7. O. M. Bordun, I. O. Bordun, **I. M. Kofliuk**, I. Yo. Kukharskyy, I. I. Medvid Density of states and interband light absorption in  $Y_2O_3$  and  $Sc_2O_3$  thin films // *Physics And Chemistry Of Solid State*. - 2022. -V. **23**, № 1. - pp.40-44. (Scopus, Q4)  
<https://doi.org/10.15330/pcss.23.1.40-44>
8. O. Bordun, B. Bordun, **I. Kofliuk** I. Kukharskyy, I. Medvid Analysis Of Spectral And Kinetic Characteristics Of Cathodoluminescence Of  $Y_2O_3:Eu$  Thin Films As A Red Component Of Full-Color High-Resolution Fluorescent Displays // *Electronics and information technologies* – 2022. Issue **18**.– P. 34–43.  
<https://doi.org/10.30970/eli.18.4>

*Статті у закордонних наукових фахових виданнях:*

1. O.M. Bordun, I.O. Bordun, I. Yo. Kukharskyy, **I.N. Kofliuk**. Features of Formation and Cathodoluminescence of Thin Films of Yttrium and Gadolinium Oxides Activated by Europium // *J. Appl. Spectrosc.* – 2019. – V.**86**, №4. – 711-714. (Scopus, Q4) <https://doi.org/10.1007/s10812-019-00884-4>
2. O. M. Bordun, I. O. Bordun, **I. M. Kofliuk**, I. Yo. Kukharskyy, I. I. Medvid Influence of the Composition of the Radio-Frequency Sputtering Atmosphere on the Density of States and Interband Light Absorption in thin  $Y_2O_3$  Films // *J. Appl. Spectrosc.* – 2022. – V.**88**, №6. – p. 1152–1156. (Scopus, Q4)  
<https://doi.org/10.1007/s10812-022-01292-x>

**Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:**

1. **Кофлюк І.М.** Вплив концентрації активатора на структуру та катодолумінесцентні властивості тонких плівок  $Y_2O_3:Eu$  / І. Кофлюк, С. Марцеховський // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика-2018» (Тези доповідей). - Львів 2018. – с. В19.
2. **Кофлюк І.М.** Зміна морфології поверхні та особливості катодолумінесценції тонких плівок  $Y_2O_3:Eu$  при зростанні концентрації активатора / І.М. Кофлюк // Матеріали науково-практичної конференції «Реформування та розвиток гуманітарних та природничих наук». – Харків 2019. – С.119-121.

3. **Kofliuk I.M.** Morphology of thin films  $Y_2O_3:Eu$  obtained by different methods / Bordun O.M., Bordun I.O., Kofliuk I.M., Kukharskiy I.Yo. // XXII International Seminar on Physics and Chemistry of Solids, Ukraine, Lviv, June 17-19, 2020. P.87-88.
4. **Кофлюк І. М.** Вплив концентрації активатора на морфологію тонких плівок  $Y_2O_3:Eu$ , одержаних високочастотним розпиленням / Кофлюк І. М. , Медвідь І. І. // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА–2020, Україна, Львів, 6-7 жовтня 2020 р. – с. С11.
5. **Kofliuk I.M.** Thin oxide films for transparent electronics and full color displays / Bordun O.M., Bordun B.O., Kofliuk I.M., Kukharskyu I.Yo., Medvid I.I., Protsak M.V. //2021 IEEE XIIth International Conference on Electronics and Information Technologies (ELIT), Ukraine, Lviv, May 19-21, 2021.
6. **Kofliuk I.M.** Microstructure and cathodoluminescence of  $Y_2O_3:Eu$  і  $Gd_2O_3:Eu$  thin films / Bordun O.M., Kofliuk I.M., Kukharskyu I.Yo., // 9th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" (NANO-2021), Ukraine, Lviv, August 25-27, 2021.
7. **Kofliuk I.M.** Spectral and kinetic characteristics of cathodoluminescence of  $Y_2O_3:Eu$  thin films / Bordun O.M., Bordun B.O., Kofliuk I.M., Kukharskyu I.Yo., Medvid I.I. //OMEE-2021 6<sup>th</sup> International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and application (OMEE), Ukraine, Lviv, September 28 - October 2, 2021, P.127.
8. **Кофлюк І. М.** Вплив концентрації активатора на морфологію тонких плівок  $Y_2O_3:Eu$ , одержаних високочастотним розпиленням / Іванна Медвідь, Богдан Бордун, Ірина Кофлюк, Данило Максимчук// Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА–2022, Україна, Львів, 18-20 жовтня 2022 р. – В. В1.

## ЗМІСТ

<b>ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ</b> .....	<b>17</b>
<b>ВСТУП</b> .....	<b>18</b>
<b>РОЗДІЛ 1. Кристалічна структура, фізико-хімічні властивості та оптико-спектральні характеристики сполук на основі оксиду ітрію</b> .....	<b>25</b>
1.1. Кристалічна та електронна структура сполук на основі оксиду ітрію .....	25
1.2. Одержання і формування структури тонких плівок і наноструктур на основі $Y_2O_3$ .....	28
1.3. Оптико-люмінесцентні властивості сполук на основі $Y_2O_3$ .....	35
1.3.1. Оптичні характеристики сполук на основі $Y_2O_3$ .....	35
1.3.2. Люмінесцентні характеристики оксиду ітрію.....	39
1.4. Люмінесцентні властивості сполук на основі $Y_2O_3$ , активованих рідкісноземельними іонами .....	40
1.4.1. Енергетичні рівні в рідкісноземельних елементах .....	47
1.4.1.1. Безвипромінювальні переходи.....	49
1.4.1.2. Надчутливі переходи .....	50
1.4.2 Передача енергії.....	50
1.4.3. Іон $Eu^{3+}$ як активатор.....	51
1.4.4. Іон $Tb^{3+}$ як люмінесцентний зонд .....	53
1.5. Висновки до розділу I.....	55
<b>РОЗДІЛ 2. Методика отримання об'єктів досліджень та вимірювань</b> .....	<b>57</b>
2.1. Методика одержання тонких плівок на основі $Y_2O_3$ .....	57
2.1.1. Особливості нанесення тонких плівок методом дискретного термічного випаровування .....	57
2.1.2. Особливості нанесення тонких плівок методом ВЧ іонно-плазмового напилення .....	59

	15
2.2. Установка для термообробки плівок.....	60
2.3. Дослідження структури і хімічного складу отриманих тонких плівок.....	61
2.4. Дослідження морфології поверхні отриманих тонких плівок .....	61
2.5. Дослідження оптичних властивостей отриманих тонких плівок (крайове поглинання).....	63
2.6. Вимірювання люмінесцентних властивостей отриманих тонких плівок при різних видах збудження.....	65
2.6.1. Установка для вимірювання фотолюмінесцентних властивостей.....	65
2.6.2. Методика дослідження катодолюмінесцентних властивостей плівок.....	68
2.7. Висновки до розділу II.....	71
<b>РОЗДІЛ 3. Синтез і дослідження структури тонких плівок <math>Y_2O_3:Eu</math> .....</b>	<b>73</b>
<b>3.1. Вплив складу і тиску робочого газу на швидкість нанесення тонких плівок <math>Y_2O_3:Eu</math> .....</b>	<b>73</b>
3.2. Вплив концентрації активатора $Eu^{3+}$ на швидкість нанесення тонких плівок і яскравість катодолюмінесценції тонких плівок $Y_2O_3:Eu$ .....	79
3.3. Порівняльна характеристика поверхні тонких плівок $Y_2O_3:Eu$ одержаних дискретним та ВЧ розпиленням .....	81
3.4. Структура та морфологія поверхні тонких плівок $Y_2O_3:Eu$ при високочастотному іонно-плазмовому розпиленні.....	85
3.5. Вплив концентрації активатора $Eu^{3+}$ на розміри кристалітів, які формують плівки $Y_2O_3:Eu$ .....	88
<b>РОЗДІЛ 4. Оптико-люмінесцентні властивості тонких плівок на основі <math>Y_2O_3</math> .....</b>	<b>93</b>
4.1. Густина станів та міжзонне поглинання світла в тонких плівках $Y_2O_3$ і $Sc_2O_3$ отриманих методом дискретного випаровування .....	93

4.2. Вплив складу атмосфери ВЧ іонно-плазмового розпилення на густину станів та міжзонне поглинання світла в тонких плівках $Y_2O_3$ .....	99
4.3. Спектральні та кінетичні характеристики катодолюмінесценції тонких плівок $Y_2O_3:Eu$ .....	103
4.4. Особливості формування і катодолюмінесценція тонких плівок $Y_2O_3:Eu$ та $Gd_2O_3:Eu$ .....	111
4.5. Висновки до розділу IV .....	115
<b>ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ.....</b>	<b>117</b>
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....</b>	<b>120</b>
<b>ДОДАТКИ.....</b>	<b>141</b>
Додаток А.....	



## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

ІЧ – інфрачервоний

КЛ – катодолюмінесценція

РЛ – рентгенолюмінесценція

СЗЛ – спектри збудження люмінесценції

ТСЛ – термостимульована люмінесценція

УФ – ультрафіолетовий

ФЛ - фотолюмінесценція

ЕЕС – електронна енергетична структура

ВЧ – високочастотний

РЗІ – рідкісноземельний іон

ВАХ – вольт-амперна характеристика

СПЗ – смуга перенесення заряду

ІЧСФ – ІЧ спектр Фур'є

СЕМ – скануюча електронна мікроскопія

## ВСТУП

**Актуальність теми.** На сьогоднішній день триває активний пошук та дослідження нових люмінофорів, а також розширення сфери застосування раніше синтезованих люмінофорів. Значно розширили можливості у даній області сучасні методи синтезу наноматеріалів. Наноструктурні матеріали мають властивості, які часто суттєво відрізняються від властивостей з їх макроскопічними аналогами. Ці особливості у першу чергу визначаються зміною електронного розподілу, яка зумовлена малими розмірами об'єктів дослідження. Важливим ефектом при зменшенні розмірності є зростання відношення поверхні до об'єму і, таким чином, посилення ролі поверхневої енергії.

Оксид ітрію є перспективним матеріалом, який вже використовується на практиці і передбачається розширення областей його застосування в різних галузях оптоелектроніки, зокрема як компоненти білих світлодіодних люмінофорів, матеріалів для перетворення з підвищенням частоти при виготовленні лазерів, особливо в інфрачервоному діапазоні, та в прозорій електроніці. Цей матеріал може бути використаний для перетворення інфрачервоного світла на світло з коротшою довжиною хвилі, таке як зелене світло, що має більш високу частоту. Перспектива використання його як матеріалу для оптичних пристроїв визначається великою шириною забороненої зони ( $\sim 5,5$  eV), низькою енергією фононів ( $\sim 600$  см<sup>-1</sup>) і високим коефіцієнтом пропускання в широкій спектральній області (230-8000 нм). Крім того, висока корозійна стійкість, висока термічна, механічна, хімічна стабільність та малотоксичні властивості роблять його досить перспективним матеріалом для застосування у біологічних процесах. Крім того, оксид ітрію широко використовується як вихідний матеріал матриці для введення різних легуючих домішок рідкісноземельних елементів при створенні біологічних зображень та фотодинамічної терапії.

Кристалічні тонкі плівки Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, леговані рідкісноземельними елементами, є привабливою системою для широкого спектру пристроїв фотоніки, включаючи

квантові технології. Ці квантові технології спрямовані на використання оптичних або спінових переходів з тривалим часом когерентності для досягнення нових функцій, таких як квантове зберігання або обробка інформації. Оксид ітрію, легований  $\text{Eu}^{3+}$ , є ідеальним люмінофором з червоним випромінюванням та одним із найбільш широко використовуваних в оптоелектронних пристроях.

Дослідженню спектроскопічних властивостей  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  присвячено низку робіт, однак багато питань, що становлять певний науковий і практичний інтерес, до кінця не з'ясовані. В першу чергу це відноситься до встановлення природи центрів власної люмінесценції, їх взаємозв'язку з процесами, що проходять у збудженій гратці та передачі енергії збудження на активаторні центри свічення у тонких плівках на основі  $\text{Y}_2\text{O}_3$  різної структурної досконалості. Комбінація малих розмірів кристалічних частинок і наявність легуючої домішки – люмінесцентного центра – забезпечує рівномірне покриття екрана при нанесенні тонких плівок на основі  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , які складаються з нанокристалічних зерен, покращує ефективність і стабільність люмінесценції та сприяє розширенню потенційних областей застосування.

Таким чином, дослідження структури та морфології і їх зв'язок з умовами одержання та оптико-люмінесцентними властивостями тонких плівок  $\text{Y}_2\text{O}_3$  та  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ , які формуються з нанокристалічних зерен, має важливе значення для їх подальшого застосування у різних областях науки і техніки. Все вищесказане обґрунтовує актуальність вибраної теми дослідження.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами та темами.** Дисертаційна робота виконана на кафедрі фізичної та біомедичної електроніки Львівського національного університету імені Івана Франка відповідно з держбюджетними темами: «Оптоелектронний пристрій для реєстрації клітинних об'єктів» (номер державної реєстрації N0112U001289) і «Розробка оптоелектронного методу аналізу нанорозмірних об'єктів у біологічних рідинах та лікарських препаратах» (номер державної реєстрації N0119U002209).

**Мета і завдання дослідження:** метою дисертаційної роботи є встановлення впливу методів та умов одержання на формування структури тонких плівок  $\text{Y}_2\text{O}_3$

та  $Y_2O_3:Eu$ , на особливості екситон-фононної взаємодії в цих плівках і використання спектральних та кінетичних характеристик катодолюмінесценції тонких плівок  $Y_2O_3:Eu$  для аналізу їх структурної досконалості.

Для досягнення поставленої мети розв'язувались наступні **завдання**:

- одержання різними методами тонких плівок  $Y_2O_3$ ,  $Sc_2O_3$ ,  $Y_2O_3:Eu$ ,  $Gd_2O_3:Eu$ ;
- дослідження кристалічної структури та морфології поверхні отриманих тонких плівок;
- дослідження оптичних властивостей даних тонких плівок в області краю фундаментального поглинання в широкому температурному діапазоні;
- використання теоретичної моделі сильно легованого або дефектного напівпровідника у квазикласичному наближенні для аналізу екситон-фононної взаємодії та енергетичних параметрів отриманих тонких плівок;
- дослідження взаємозв'язку енергії та густини електронного струму збудження із спектральними та кінетичними характеристиками катодолюмінесценції тонких плівок  $Y_2O_3:Eu$ .

**Об'єкт дослідження** – дифрактограми, мікрофотографії поверхні тонких плівок, оптико – спектральні, люмінесцентні та кінетичні характеристики свічення тонких плівок  $Y_2O_3$ ,  $Sc_2O_3$ ,  $Y_2O_3:Eu$  та  $Gd_2O_3:Eu$ .

**Предмет дослідження** – процеси та закономірності, що визначають формування структури тонких плівок, поглинання світла різних довжин хвиль, вплив структурних дефектів на спектральні та кінетичні характеристики катодолюмінесценції тонких плівок оксидів ітрію та гадолінію, активованих європієм.

**Методи дослідження.** Для досягнення поставленої в роботі мети використано такі методи дослідження:

- метод X-променевої дифрактометрії;

- метод атомно-силової мікроскопії;
- спектральний метод аналізу оптичного поглинання;
- спектральний та кінетичний методи аналізу люмінесцентного свічення.

**Наукова новизна отриманих результатів.** Під час виконання дисертаційної роботи вперше:

- встановлено, що при ВЧ іонно-плазмовому розпиленні тонких плівок  $Y_2O_3:Eu$  розподіл зерен, які формують тонку плівку відповідає моноmodalьному нормальному логарифмічному розподілу, а при дискретному термічному випаровуванні – біmodalьному розподілу за рахунок зрощування зерен між собою;
- досліджено швидкість нанесення тонких плівок  $Y_2O_3:Eu$  залежно від складу розпилювальної атмосфери та параметрів ВЧ установки, встановлено наявність оптимального значення робочого тиску і проведено аналіз отриманих результатів з використанням ефектів зворотного розсіювання, зворотньої дифузії та механізму резонансної перезарядки;
- встановлено, що при ВЧ іонно-плазмовому напиленні в атмосфері суміші аргону і кисню різного процентного складу осаджуються полікристалічні плівки  $Y_2O_3:Eu$  кубічної модифікації з розміром кристалічної комірки 5,0 – 7,0 нм. Наступна термообробка на повітрі приводить до впорядкування кубічної структури плівок і збільшення розмірів кристалітів до 28,0 – 32,0 нм;
- показано, що при ВЧ іонно-плазмовому напиленні тонких плівок  $Y_2O_3:Eu$  зростання концентрації активатора від 1 до 5 мол.% приводить після термообробки до зростання середніх діаметрів кристалічних зерен від 15,7 до 196,0 нм. Проведено аналіз розподілу розмірів зерен та показано, що дані залежності добре описуються логнормальною залежністю з близькими значеннями параметру форми  $\sigma$  і зростаючим по мірі росту концентрації активатора параметра масштабу  $\mu$ ;

- встановлено наявність сильної екситон-фононої взаємодії в тонких  $Y_2O_3$ , отриманих методом дискретного випаровування та ВЧ іонно-плазмового розпилення в атмосфері аргону, кисню або суміші даних газів. Використання моделі сильно легovanого або дефектного напівпровідника в квазикласичному наближенні дозволило оцінити вплив методу та умов одержання на радіус основного стану  $a$ , радіус екранування  $r_s$ , середньоквадратичний потенціал  $\Delta$  та концентрацію вільних носіїв заряду  $N$ ;
- досліджено спектри свічення та особливості розгорання і загасання катодолюмінесценції тонких плівок  $Y_2O_3:Eu$  залежно від енергії та густини електронного збудження і запропоновано на основі затримки розгорання і загасання катодолюмінесценції аналізувати структурну досконалість даних плівок;
- показано, що при концентрації активатора 1 мол.% тонкі плівки  $Gd_2O_3:Eu$  формуються з більших нанокристалічних зерен ніж плівки  $Y_2O_3:Eu$  (відповідно 31,3 нм та 15,7 нм); у свіченні катодолюмінесценції тонких плівок  $Gd_2O_3:Eu$  спостерігається збільшення відносного вкладу свічення іонів  $Eu^{3+}$  у вузлах кристалічної ґратки з точковою симетрією  $C_{3i}$  і зменшення вкладу свічення іонів  $Eu^{3+}$  у вузлах кристалічної ґратки з точковою симетрією  $C_2$  відносно свічення тонких плівок  $Y_2O_3:Eu$ .

**Практичне значення одержаних результатів.** Отримані в роботі експериментальні і практичні результати мають важливе значення для нанотехнології, тонкоплівкового матеріалознавства та оптоелектроніки, серед найсуттєвіших з яких слід зазначити наступні:

1. Встановлено взаємозв'язок методів та умов одержання тонких полікристалічних плівок червоного люмінофора  $Y_2O_3:Eu$  на аморфних підкладках із плавленого кварцу із структурними параметрами даних плівок.

2. Встановлено взаємозв'язок методів та умов одержання тонких полікристалічних плівок  $Y_2O_3$  з оптико-спектральними характеристиками, екситон-фононою взаємодією та енергетичними параметрами даних плівок.
3. Встановлено залежність спектральних та кінетичних характеристик катодолюмінесценції тонких плівок  $Y_2O_3:Eu$  із умовами одержання тонких плівок, концентрацією активатора і тривалістю збуджуючих імпульсів та запропоновано на основі затримки розгорання і загасання катодолюмінесценції аналізувати структурну досконалість тонких плівок  $Y_2O_3:Eu$ .

**Особистий внесок здобувача.** Постановка завдань у роботі проходила за безпосередньої участі автора. Планування та підготовка експериментів, готування мішеней, нанесення тонкоплівкових зразків  $Y_2O_3$ ,  $Sc_2O_3$ ,  $Y_2O_3:Eu$ ,  $Gd_2O_3:Eu$ , структурні та оптико-люмінесцентні дослідження проведені безпосередньо за участі автора. В теоретичному аналізі експериментальних результатів автор брав участь у постановці завдань, обговоренні теоретичної моделі, проведенні частини розрахунків та аналізі отриманих результатів. Автор брав участь у представленні результатів досліджень та підготовці матеріалів до друку. Висновки даної дисертаційної роботи належать автору.

**Апробація результатів роботи.** Основні положення та результати дисертаційної роботи доповідались і обговорювались на всеукраїнських і міжнародних наукових конференціях:

- Міжнародній конференції молодих вчених і спеціалістів “Еврика-2018” (м. Львів, 2018);
- Науково-практичній конференції «Реформування та розвиток гуманітарних та природничих наук» (м. Харків, 2019);
- XXII Міжнародному семінарі з фізики і хімії твердого тіла (м. Львів, 2020);
- Міжнародній конференції молодих вчених і спеціалістів “Еврика-2020” (м. Львів, 2020);

- 2021 IEEE XII Міжнародній конференції з електроніки та інформаційних технологій(ELIT) (м. Львів, 2021);
- 9-тій Міжнародній конференції "Нанотехнології та наноматеріали" (NANO-2021) (м. Львів, 2021);
- Міжнародній конференції “Оксидні матеріали для електронної інженерії, OMEE-2021” (м. Львів, 2021);
- XV Міжнародній конференції “Фізика і технологія тонких плівок та наносистем” (м. Івано-Франківськ, 2015);
- Міжнародній конференції молодих вчених і спеціалістів “Еврика-2022” (м. Львів, 2022);
- щорічних звітних наукових конференціях Львівського національного університету 2019-2022 рр.

**Публікації.** За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 18 наукових праць, з них 10 статей у реферованих виданнях та 8 тез доповідей на наукових конференціях.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків та списку використаних джерел. Загальний обсяг дисертації становить 144 сторінок включно зі списком використаних джерел, що містить 181 найменування. Результати роботи проілюстровано на 52 рисунках і 10 таблицях.



## РОЗДІЛ 1. Кристалічна структура, фізико-хімічні властивості та оптико-спектральні характеристики сполук на основі оксиду ітрію

### 1.1. Кристалічна та електронна структура сполук на основі оксиду ітрію

Оксид ітрію є матеріалом, який має велике значення для цілої низки практичних застосувань. Зокрема,  $Y_2O_3$  може бути використаний як високотемпературне захисне покриття в агресивному середовищі завдяки своїй термічній стабільності до  $2325\text{ }^\circ\text{C}$  і відмінній хімічній стійкості в поєднанні з високою механічною міцністю [1, 2, 3]. Також,  $Y_2O_3$  має високу діелектричну проникність, стабільність кристалографічної фази та оптично ізотропну природу [4, 5].

Оксид ітрію має кубічну кристалічну структуру біксбііту з просторовою групою  $Ia\bar{3}(T_h^7)$  [1, 7]. Параметри ґратки  $Y_2O_3$  становлять  $a = b = c = 10.602\text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  [6, 10–12]. Структура біксбііту  $Y_2O_3$  є модифікованою кубічною структурою типу флюориту ( $CaF_2$ ), з якої видалена чверть всіх іонів кисню, щоб зберегти нейтральність заряду. Як показано на рис. 1.1 елементарна комірка містить шістнадцять формульних одиниць  $Y_2O_3$  [1, 7] і в кожній є 48 аніонних позицій (O) і 32 катіонні позиції (Y) [6].

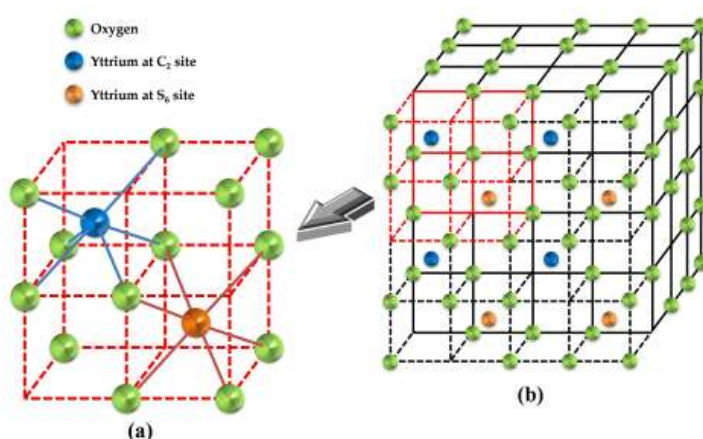


Рис. 1.1. Схематичні діаграми (а) формульної одиниці  $Y_2O_3$  та (б) елементарної комірки кубічної структури біксбііту  $Y_2O_3$ . Іони кисню позначені зеленими сферами. Сині та помаранчеві сфери є іонами  $Y^{3+}$  у позиціях  $C_2$  та  $S_6$  ( $C_{3i}$ ) відповідно [1].

Катіонні позиції можуть бути замінені іонами РЗЕ, де вісім катіонних позицій є симетричними (симетрія  $S_6$ ), та ще 24 катіонні позиції є нецентральнo-симетричні (симетрія  $C_2$ ). Кристалічна структура кубічного  $Y_2O_3$  складається з правильного асиметричного октаедра з Y та O, і атоми Y заповнюють міжвузля октаедра. Відстань між катіоном  $Y^{3+}$  у положенні  $C_2$  та лігандами  $O^{2-}$  становлять 2,22, 2,29 та 2,32 Å відповідно, а відстань між катіоном  $Y^{3+}$  у положенні  $S_6$  та лігандом  $O^{2-}$  становить 2,30 Å [6, 8, 9]. Помаранчевими та синіми сферами на рис.1.1 позначено іони ітрію в позиціях  $S_6$  та  $C_2$  відповідно. Наявність дефектів структури приводить до самодифузії іонів кисню та катіонів [13–15].

Оксид ітрію володіє доброю випромінювальною здатністю, блокує безвипромінювальні рівні релаксації і вважається одним з кращих варіантів матеріалу-основи. Крім того,  $Y_2O_3$  має низьку енергію фононних коливань і великий показник заломлення [16, 18]. Він має високу температуру плавлення ( $\sim 2450^\circ C$ ) та прозорий в широкому оптичному діапазоні [17]. Висока температура плавлення оксиду ітрію та його термодинамічні характеристики зумовлюють стійкість в агресивних середовищах та стабільність властивостей в умовах високого вакууму.

В.Н. Абрамов та інші [19] на основі кластерної моделі з використанням напівемпіричного квантово-механічного методу Манкена-Рюденаберга провели розрахунок електронної енергетичної структури (ЕЕС) досконалих кристалів  $Y_2O_3$ . Кристали були змодельовані на основі кластеру  $(A_4O_5)^{2+}$ , котрий містив навколо центрального аніона  $O^{2-}$  дві сфери іонів  $A^{3+}$ . Атомні функції використовували з розрахунку вільних атомів методом Хартрі-Фока-Рутаана. Пізніше за експериментальними спектроскопічними даними будували залежність потенціалу іонізації від заряду на атомі.

Енергії, наведені на рис. 1.2, були отримані в [19] для одноелектронної моделі оксиду ітрію. Як видно з рисунку, найглибшими є групи рівнів, що створені переважно 4p-електронними орбіталями атомів Y. Високоенергетичнішими рівнями є ті, що пов'язані в основному з 2s-станами кисню; ширина такої зони в  $Y_2O_3$  становить 0.973 eV. Валентна зона утворена 2p-станами кисню, її ширина в

$Y_2O_3$  – 2.60 eV. Ширина забороненої зони в  $Y_2O_3$  згідно з розрахунками [19] становить 8.40 eV.

У будові зони провідності перший вільний рівень в  $Y_2O_3$  складається на 86% з 5s-електронної орбіталі атомів Y та його енергія становить – 0.514 eV. Вище в інтервалі енергій від +0.90 до +2.50 eV знаходиться 4d-електронна орбіталь атомів Y. У вільному іоні  $Y^{3+}$  5s-стан розташований вище 4d-стану на 0.90 eV. Суттєве зниження енергії s-стану в кристалічному полі спричинює зміну черговості s- і d-станів в  $Y_2O_3$ .

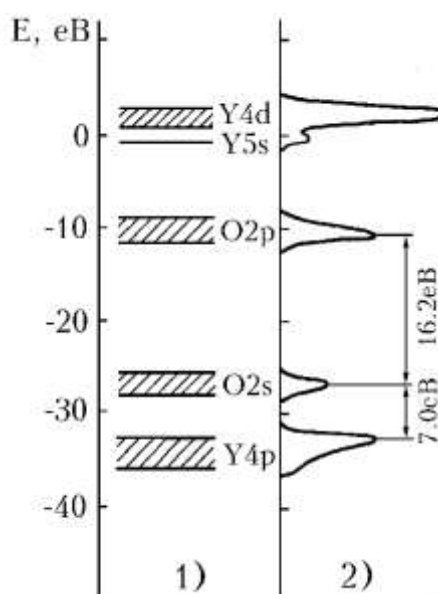


Рис. 1.2. Електронна енергетична структура  $Y_2O_3$  [19].

- 1) одноелектронні енергії, які отримані за допомогою кластерного розрахунку;
- 2) густини станів, що отримані розмиттям одноелектронних рівнів у смугу Лоренца.

Розраховані ширини заповнення зон в  $Y_2O_3$  дещо менші за експериментальні і, відповідно, розрахована ширина забороненої зони 8.40 eV є більшою ніж експериментальна ( $\approx 6.15$  eV). Також, в роботі [19] показано, що у сполуці оксиду ітрію існує переважно іонний тип хімічного зв'язку.

## 1.2. Одержання і формування структури тонких плівок і наноструктур на основі $Y_2O_3$

Залежно від методу синтезу, що використовується, можуть бути отримані кристалічні структури оксиду ітрію різної досконалості. Найбільш поширеними методами синтезу є полум'яний піроліз [33, 36], спалювання, [34, 37, 38] та осадження/золь-гель з наступним нагріванням/спіканням [39–43].

Тонкоплівкові люмінофори  $Y_2O_3:Eu$  можуть бути вирощені різними методами, такими як мокра хімія [20], лазерне випаровування [21], гідротермальний [21], мікрохвильовий гідротермальний [23, 24], хімічне осадження з прожарюванням [24], співосадження [26], Печіні [27], золь-гель [28, 29], імпульсне лазерне осадження [30] та ультразвуковий мікрохвильовий метод [31]. Ці способи дають можливість отримати кубічний оксид ітрію, структура якого є близькою до структури об'ємного матеріалу. У порівнянні з монокристалами, спостерігається менше координаційне число для тонких плівок. Це може бути пов'язане з більшою кількістю кисневих вакансій та пористістю плівки.

Застосовуючи різні шляхи синтезу солей рідкісноземельних елементів, які змішані з органічними розчинниками разом з подальшим процесом нагрівання можна спостерігати утворення оксиду ітрію з безліччю різних форм, таких як нанодиски [35], нанопластилини [44] і дротяні структури [32, 45].

У роботі [46] золь-гель методом отримували наноструктурований  $Y_2O_3$ . Було створено 6 зразків для дослідження з різними концентраціями прекурсора, температурами відпалу, осаджувачами та хелатуючими агентами. Після чого аналізували розмір та морфологію частинок  $Y_2O_3$  за допомогою СЕМ-аналізу.

СЕМ-мікрофотографії синтезованих частинок  $Y_2O_3$  [46] представлені на рис. 1.3. Синтезовані частинки  $Y_2O_3$  з використанням NaOH як осаджувача реагента і відпалом при 700 °C і 900 °C показані на рис. 1.3а та 1.3б відповідно. Як видно із рис. 1.3а, частинки, відпалені при 700 °C, не змогли завершити формування сферичної морфології, тоді як частинки, відпалені при 900°C, мають форму, близьку до сферичної. Видно, що розмір частинок збільшується з підвищенням

температури відпалу, оскільки вища температура відпалу посилює агломерацію частинок. Більше того, як видно на рис. 1.3c та 1.3d, зі збільшенням концентрації прекурсора розмір частинок  $Y_2O_3$ , синтезованих з  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , також збільшується за рахунок підвищення густини центрів зародкоутворення та агломерації частинок. Видно, що розмір частинок значною мірою залежить від концентрації розчину. Як видно на рис. 1.3f, частинки  $Y_2O_3$  переважно мають губчасту морфологію при використанні  $NH_4OH$  як осаджуючого реагента.

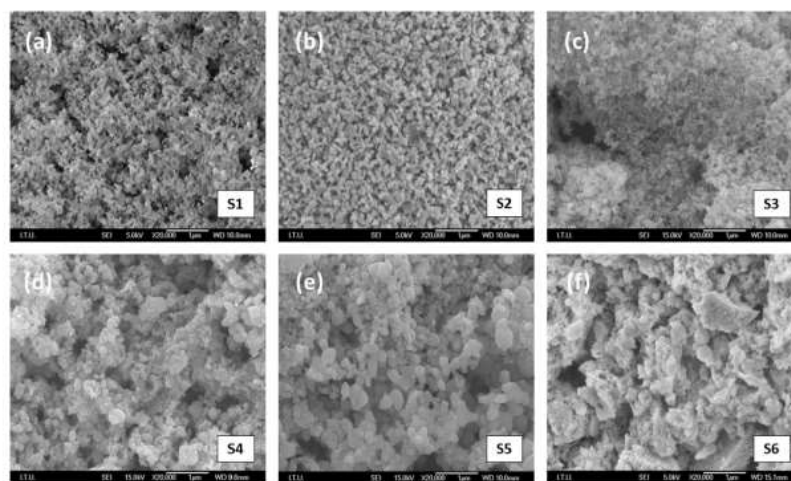


Рис. 1.3. СЕМ мікрофотографії наноструктурованих частинок  $Y_2O_3$  (a) S1, (b) S2, (c) S3, (d) S4, (e) S5, (f) S6 [46].

У роботі [51] досліджено структуру нанокристалітів  $Y_2O_3$  отриманих золь-гель методом (як і в [46]). Для підтвердження фазової чистоти та кристалографічної структури синтезованих наночастинок  $Y_2O_3$  у цій роботі було проведено рентгенофазовий аналіз.

Рис. 1.4 ілюструє рентгенограми свіжоприготовленого та відпаленого зразка нанокристалітів  $Y_2O_3$ . Рентгенограма свіжоприготовленого зразка (a) показує аморфну природу прекурсорів. Спостерігається широкий дифракційний максимум близько  $2\theta \sim 22,8^\circ$  з гострим піком при  $2\theta \sim 29,64^\circ$ , що вказує на аморфну природу матриці  $SiO_2$ , хоча  $Y_2O_3$  був рівномірно перемішаний гелем. Для вивчення впливу ступінчастого відпалу зразок нагрівали до  $900^\circ C$  протягом 6 годин з різною швидкістю температури різних ступенів. Рентгенограма (b) вказує на чисту

кубічну фазу кристалічної структури  $Y_2O_3$ , що має характерний пік при  $2\theta \sim 29,25^\circ$  разом з деякими слабшими піками в діапазоні  $2\theta \sim 20^\circ-60^\circ$ .

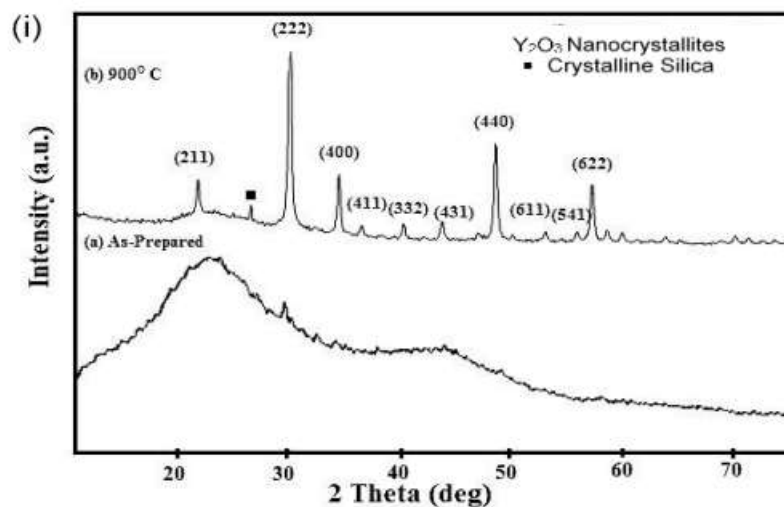


Рис. 1.4. Рентгенограма нанокристалітів  $Y_2O_3$  [51].

Піки, що мають параметр ґратки  $a = 10,56 \text{ \AA}$  і просторову групу  $Ia\bar{3}$ , позначені індексами Міллера, та ідентифіковані як кубічна фаза відповідно до Об'єднаного комітету стандартів порошкової дифракції (JCPDS) № 43-1036. Така ситуація є аналогічною і для робіт [47–50].

У роботі [52] тонкі плівки  $Y_2O_3:Eu$  були виготовлені на сапфірових підкладках методом високочастотного магнетронного розпилення. При такому методі одержання  $Y_2O_3$  має кубічну кристалічну структуру біксбіту. Характерні рентгенограми плівок  $Y_2O_3:Eu$  представлені на рис. 1.5.

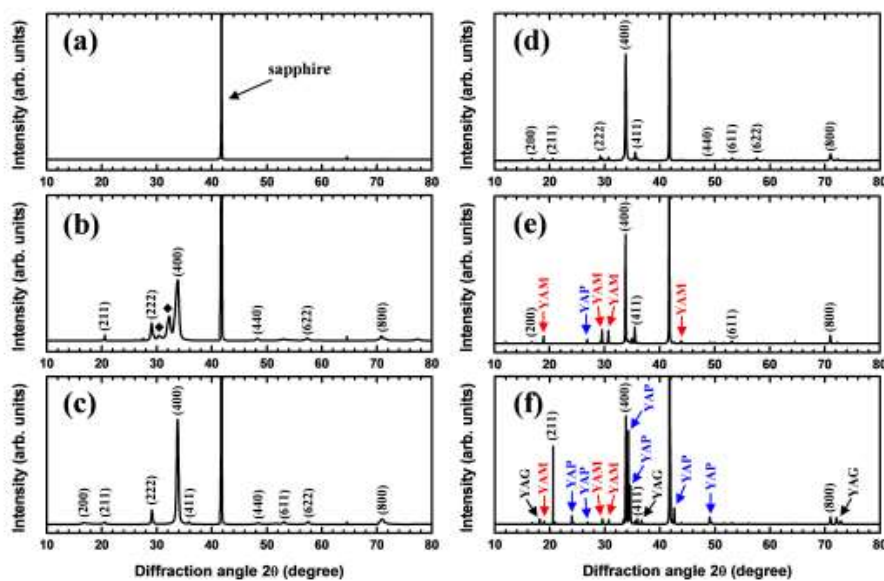


Рис. 1.5. Рентгенограми сапфірової підкладки без покриття (а), свіжоприготовлених плівок  $Y_2O_3:Eu$  (b) та плівок, відпалених при 800 °C (c), 1000 °C (d), 1200 °C (e), 1300 °C (f) [52].

Невідпалені плівки показали низький ступінь кристалічності, про що свідчать широкі та слабкі дифракційні піки на рис. 1.5 (b). У невідпалених плівках було виявлено дифракційні піки, пов'язані як з кубічною так і моноклінною кристалічною структурою  $Y_2O_3$ . Піки, позначені індексами Міллера, ідентифіковані як кубічна фаза, а піки моноклінної фази  $Y_2O_3$  позначені символом (◆) відповідно до JCPDS № 47-1274. Ця рентгенограма вказує на присутність у невідпалених плівках кубічної фази  $Y_2O_3$ , змішаної з моноклінною фазою. Після відпалу при 800 °C спостерігається тільки кубічна фаза  $Y_2O_3$ . З підвищенням температури відпалу інтенсивність піків збільшувалася, а ширина піків зменшувалася. Це свідчить про збільшення розмірів кристалітів у плівках при підвищенні температури відпалу.

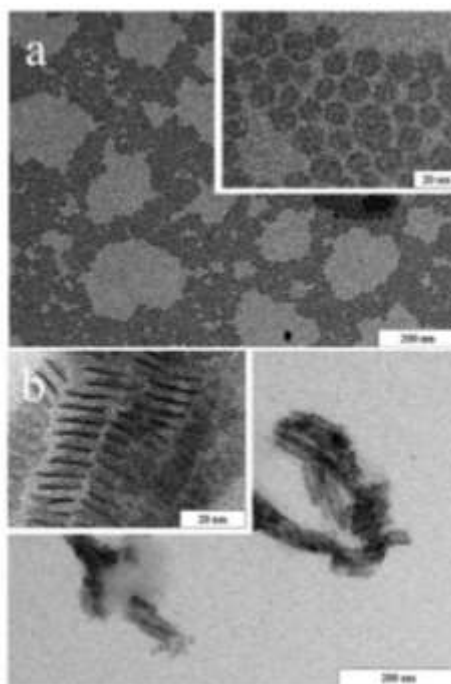


Рис. 1.6. ПЕМ-зображення щойно синтезованих нанодисків у двох різних орієнтаціях залежно від диспергатора: (а) циклогексан приводить до орієнтації пліч-о-пліч і (b) етанол/циклогексан (1:1) приводить до орієнтації в стовпці. Сферичні нанодиски мають діаметр 13,8-3,7 нм та товщину приблизно 2-3 нм [32].

Автори роботи [32] синтезували нанодиски люмінесцентного оксиду ітрію, легованого європієм  $Y_2O_3:Eu$  для тепло-білих світлодіодів методом простого однореакторного синтезу. На рис. 1.6 показані ПЕМ-зображення свіжоприготовленого наноматеріалу. На рисунку видно отримані сферичні нанопластинки із середнім діаметром 13,8 нм. Ці диски добре розділені завдяки присутності лігандів олеїламіну/олеїнової кислоти. Варіюючи диспергатор, можна контролювати орієнтацію та взаємодію дисків. [44] В органічному розчиннику гідрофобні ліганди добре занурюються і забезпечують хорошу дисперсію (рис. 1.6а). Коли полярність розчинника збільшується, орієнтація пластинок змінюється, і вони вишиковуються в стовпці на сітці ПЕМ, оскільки гідрофобні ліганди мінімізують поверхневу енергію границі (рис. 1.6б).

Наночастинки  $Y_2O_3:Eu$  з невеликим однорідним розміром частинок і чітко визначеним складом були синтезовані в роботі [53] з використанням процесу



низькотемпературної мікрохвильової плазми. Після синтезу як леговані Eu, так і нелеговані наночастинки  $Y_2O_3$  демонструють широкі дифракційні рентгенівські лінії. У додаткових дослідженнях ПЕМ спостерігали невеликий розмір частинок та пухкі агломерати частинок із майже відсутніми кристалічними властивостями (рис. 1.7). Така ситуація вказує на аморфний стан із середнім розміром частинок близько 4,5 нм.

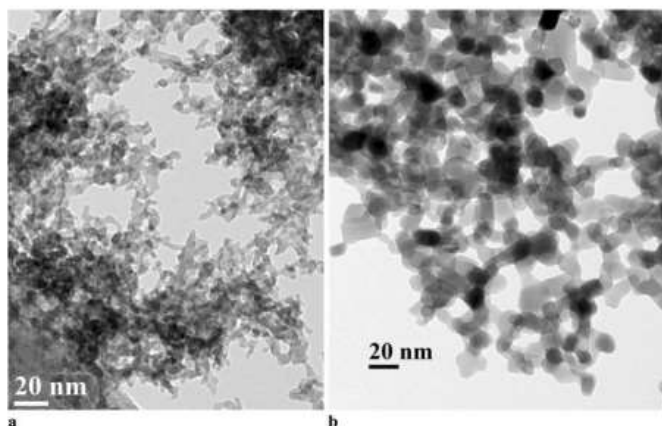


Рис. 1.7. ПЕМ-мікрофотографії  $Y_2O_3:Eu$  (а) свіжоприготовлені та (б) після стадії відпалу при 800 °С (4 год, повітря) [53].

У роботі [47] нанолюмінофори оксиду ітрію, леговані  $Eu^{3+}$ , були приготовлені гідротермальним методом з використанням поліакрилової кислоти (ПАК), попередника фенолформальдегідної смоли (ФФ) та гуміарабіку (ГА) відповідно, і були проаналізовані їх структурні та оптичні властивості. Рентгенівські дифракційні картини отриманих зразків співпадають з індексацією кубічної структури. Крім того, зображення, отримані за допомогою скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) у різних станах (рис. 1.8) показали, що зразки мали різну морфологію завдяки поєднанню різних шаблонів. На чотирьох зображеннях однорідно дисперговані частинки мають різні розміри та форми. Порівняно з чистим  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  розмір  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  з ПАК дещо збільшився розмір, а з додаванням шаблонів ФФ та ГА форма  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  змінилася з нанодроту на наностержні та наночастинки. Такі результати свідчать про те, що морфологія  $Y_2O_3$  може регулюватися цими матрицями. Різна морфологія пояснюється тим, що полімерні шаблони мають різну структуру.

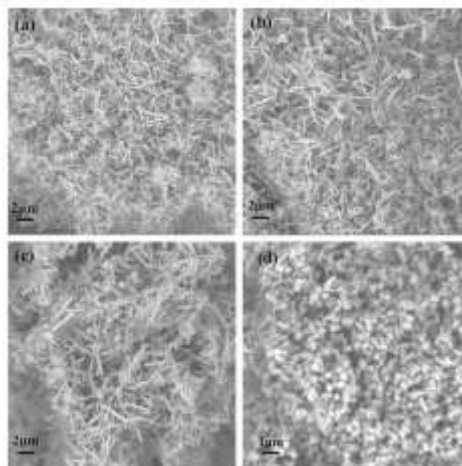


Рис. 1.8. СЕМ-зображення  $Y_2O_3:Eu^{3+}$ , отримані (а) без матриці та з використанням: (б) матриці ПАК, (в) матриці ФФ та (г) матриці ГА [47].

У [54] наночастинки  $Y_2O_3$  поставлялися компанією Alfa Aesar. Після проведених досліджень виявлено, що використовувані зразки є наночастинками, які мають розмір, як правило, в діапазоні 50-80 нм. Згідно зі статистичним розподілом більшість наночастинок (~76%) мають розмір від 40 до 160 нм.

Практично у всіх роботах розмір кристалітів ( $D$ ) наночастинок оцінювали за допомогою дифрактограм за допомогою відомого рівняння Дебая-Шеррера (1.1):

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}, \quad (1.1)$$

В роботі [46] для оцінки середнього розміру кристалітів використовували модифікований метод Дебая-Шеррера. Розмір кристалітів, розрахований за кожним піком дифракції, повинен мати однакове значення, але однакові значення розміру кристалітів не можуть бути виміряні через систематичну похибку. Щоб звести до мінімуму джерело похибок, відоме рівняння Дебая-Шеррера (1.1) можна переформулювати з використанням методу найменших квадратів і таким чином можна отримати рівняння (1.2), а його математичне співвідношення виглядає так:

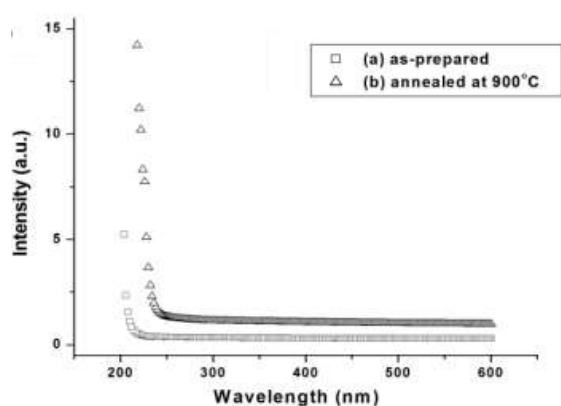
$$\ln(\beta) = \ln\left(\frac{k\lambda}{D}\right) + \ln\left(\frac{1}{\cos\theta}\right), \quad (1.2)$$

де  $\beta$  – повна ширина напівмаксимуму,  $\theta$  - кут дифракції,  $k$  - коефіцієнт форми, довжина хвилі падаючого рентгенівського випромінювання  $\lambda$  дорівнює 0,154184 нм,  $D$  - середній розмір кристалітів синтезованих частинок  $Y_2O_3$ .

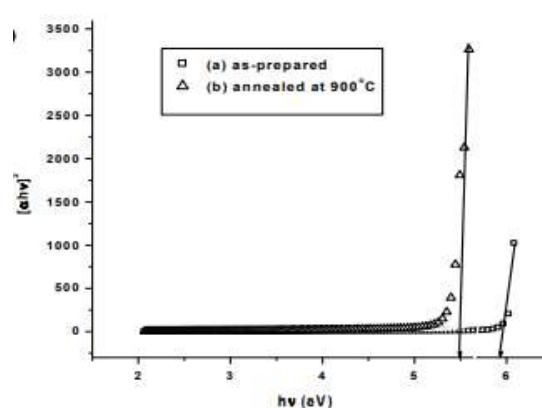
### 1.3. Оптико-люмінесцентні властивості сполук на основі $Y_2O_3$

#### 1.3.1. Оптичні характеристики сполук на основі $Y_2O_3$

До основних оптичних властивостей речовин відносяться поглинання, заломлення, відбивання і розсіювання світла. Спектри оптичного поглинання свіжоприготовлених нанокристалітів  $Y_2O_3$  показано на рис. 1.9.(1a) [51]. Максимум поглинання проявляється в діапазоні 200–220 нм. Також спостерігається зсув максимуму поглинання у бік більших довжин хвиль для відпаленого зразка (1b). Зміщення положення піку поглинання свіжоприготовленого та відпаленого зразка вказує на розмірну залежність порошку нанокристалітів. Оптичні властивості нанокристалітів  $Y_2O_3$ , диспергованих у матриці кремнезему, ідентичні до порошку  $Y_2O_3$  [55, 56].



(1)



(2)

Рис. 1.9. Спектри поглинання (1) та енергія забороненої зони нанокристалітів  $Y_2O_3$  (2) [51].

У роботі [51] положення піків також відображають ширину забороненої зони приготовленого наноконкомпозиту. Зв'язок між енергією падаючого фотона ( $h\nu$ ) та коефіцієнтом поглинання ( $\alpha$ ) визначається наступним співвідношенням (1.3):

$$(A h\nu)^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - E_g), \quad (1.3)$$

де  $A$  – константа,  $E_g$  – ширина забороненої зони матеріалу, а показник ступеня  $n$  залежить від типу міжзонного переходу. Для прямого дозволеного переходу  $n = 1/2$ , для непрямого переходу  $n = 2$ , для прямого забороненого переходу  $n = 3/2$

та для непрямого забороненого переходу  $n = 3$ . Енергія забороненої зони зразків була розрахована шляхом побудови залежності  $(ahv)^2$  від  $h\nu$  і потім екстраполюючи пряму частину кривої на вісь  $h\nu$  при  $\alpha = 0$ , як показано на рис.1.9 (2). Було визначено величини ширини забороненої зони 5,5 та 5,9 еВ для зразка (а) та (b) відповідно.

Автори роботи [60] отримували золь-гель методом активовані  $\text{Vi}^{3+}$  та  $\text{Eu}^{3+}$  люмінофори  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . ІЧ спектри Фур'є (ІЧСФ) були записані для свіжосинтезованих порошків та гелевих порошків, відпалених при  $900^\circ\text{C}$ , як показано на рис. 1.10. Для свіжосинтезованих порошків ІЧСФ-спектр показує дві основні області поглинання. Перша область з максимумом при  $3504\text{ cm}^{-1}$  зумовлена поглинанням ОН-груп, а друга область в діапазоні  $1250\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$  зумовлена поглинанням  $\text{H}_2\text{O}$  ( $1508\text{ cm}^{-1}$ ). Значні зміни спостерігаються при термообробці при  $900^\circ\text{C}$ . А саме, піки поглинання від  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  стають слабшими через зменшення вмісту домішок, таких як  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{NO}^-$ , з підвищенням температури відпалу.

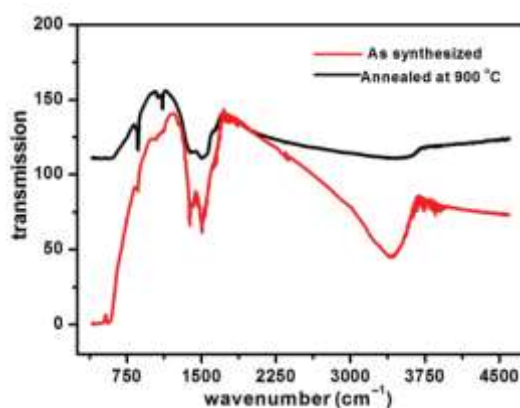


Рис. 1.10. Спектри ІЧСФ для свіжосинтезованих порошків та гелевих порошків  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , відпалених при  $900^\circ\text{C}$  [60].

Отримані у [47] ІЧ-спектри  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  без темплати, ПАК, ФФ та ГА представлені на рис. 1.11. Можна помітити, що широкий пік при  $3440\text{ cm}^{-1}$  відноситься до валентних коливань О-Н молекул води. Піки в діапазоні  $1400\text{--}1530\text{ cm}^{-1}$  та  $1090\text{ cm}^{-1}$  відносяться до асиметричного та симетричного валентного коливання зв'язку С-О відповідно. Ці піки зумовлені карбонатом, який

утворюється в результаті реакції  $Y_2O_3$  з вуглекислим газом в атмосфері і для повного видалення його необхідно нагріти до температури більше  $1000^\circ C$ .

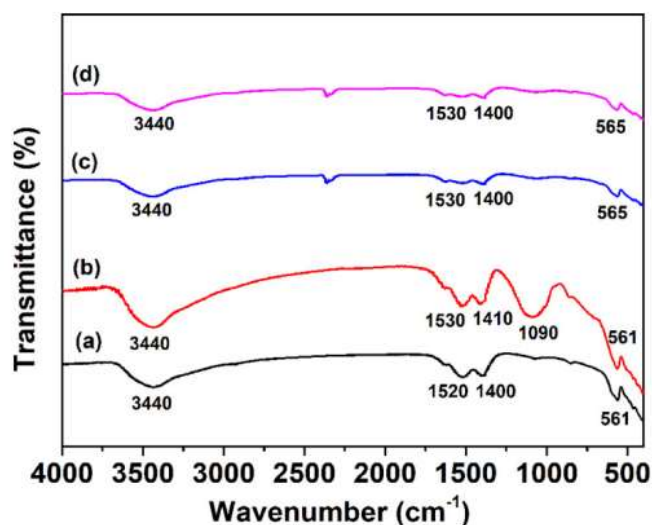


Рис. 1.11. ІЧ спектри Фур'є  $Y_2O_3:Eu^{3+}$ , приготовленого без темплата (а), з ПАК (b), з ФФ (c) та з ГА (d) [47].

У [61, 62] методом горіння були синтезовані нанолюмінофори кубічного оксиду ітрію ( $Y_2O_3$ ), леговані тривалентним тербієм (Tb), для різних концентрацій легуючого матеріалу з використанням сечовини як палива. ІЧ спектри  $Y_2O_3:Tb$ , який був синтезований за температури нагрівання до  $600^\circ C$ , показані на рис.1.12. Широкий пік (A) близько  $3000\text{ cm}^{-1}$  зумовлений розтягуванням зв'язку O-H у гідроксильних групах. Обертон або комбінована смуга [B] знаходиться в діапазоні  $2000\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ .

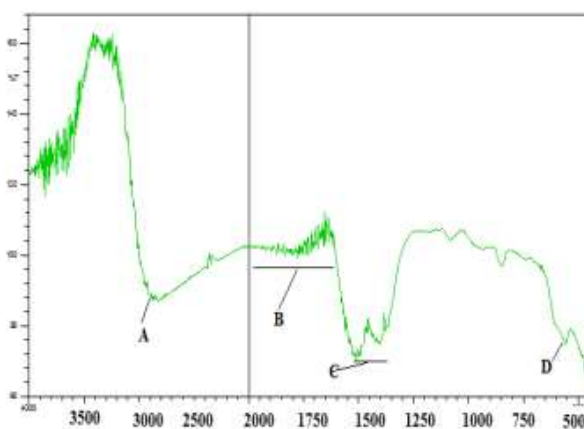


Рис. 1.12. ІЧ спектри Фур'є для  $Y_2O_3:Tb$  [62].

Поглинання в області близько  $[C]$   $1500-1350\text{ cm}^{-1}$  може бути пов'язане з вигином С-Н та розтягуванням зв'язків С-С. Розтягування зв'язків Y-O  $[D]$  спостерігається в області близько  $562\text{ cm}^{-1}$ . Смуги поглинання, зумовлені зв'язуванням іонів металів, зазвичай виявляються при коротких хвильових числах.

У роботі [63] наночастинки  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ , леговані  $\text{Eu}^{3+}$ , були отримані методом спалювання та охарактеризовані за їх структурними та люмінесцентними властивостями залежно від температури відпалу та відносної концентрації іонів  $\text{Eu}^{3+}$  та  $\text{Tb}^{3+}$ . На рис. 1.13 представлені ІЧ-спектри наночастинок  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  (2%),  $\text{Tb}$  (8%), нагрітих при  $600^\circ\text{C}$  та відпалених при  $1200^\circ\text{C}$ . Кубічний  $\text{Y}_2\text{O}_3$  характеризується піком ІЧ-поглинання близько  $562\text{ cm}^{-1}$  [64, 65, 66], характерним для коливань зв'язку Y-O поліедрів  $\text{YO}_6$ . Для зразка, нагрітого до  $600^\circ\text{C}$ , цей пік дещо ширший порівняно зі зразком, нагрітим до  $1200^\circ\text{C}$ . Така сама тенденція спостерігається і для інших композицій. Широкий пік для зразка, нагрітого до  $600^\circ\text{C}$ , показує, що поліедри  $\text{YO}_6$  більш спотворені у зразку, нагрітому до  $600^\circ\text{C}$ , порівняно із зразком, нагрітим до  $1200^\circ\text{C}$ . Імовірність безвипромінювального переходу вища у спотворених середовищах порівняно з упорядкованими. Отже, більш спотворене оточення у зразку, нагрітому до  $600^\circ\text{C}$ , приводить до нижчих інтенсивностей збудження порівняно із зразками, нагрітими до  $1200^\circ\text{C}$ .

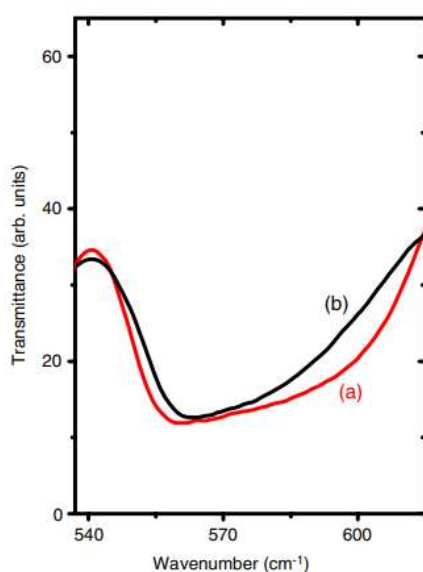


Рис. 1.13. ІЧ-спектри наночастинок  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  (2%),  $\text{Tb}$  (8%), нагрітих при  $600^\circ\text{C}$  (а) та відпалених при  $1200^\circ\text{C}$  (б) [63].

### 1.3.2. Люмінесцентні характеристики оксиду ітрію

Власна, не зв'язана із структурними чи домішковими дефектами, люмінесценція відображає основні особливості власних електронних збуджень у твердих тілах. Оскільки іон  $Y^{3+}$  сам по собі нелюмінесцентний, люмінесценція зразків  $Y_2O_3$ , що спостерігається, може бути пов'язана з розривом хімічного зв'язку та/або нестехіометрією, викликаною вакансією кисню в системі [69, 70, 71].

У [67] синтезували порошкові люмінофори  $Y_2O_3$  без металевих активаторів золь-гель методом, і вони демонструють інтенсивне блакитно-біле випромінювання (в діапазоні від 350 до 600 нм, з максимумом біля 416 нм) в широкому діапазоні збудження УФ-світлом до  $\sim 400$  нм. Тут механізми люмінесценції приписуються домішкам вуглецю у матриці  $Y_2O_3$ . Цей люмінофор потенційно може бути використаний як новий ефективний синій випромінювальний матеріал для білих світлодіодів [68].  $Y_2O_3$  використовується у техніці багатобарвної візуалізації для розуміння біологічної активності клітин за допомогою катодної люмінесценції (КЛ).

У роботі [54] мілкі центри захоплення в наночастинках  $Y_2O_3$  досліджувалися за допомогою методу термолюмінесценції в області температур нижче за кімнатну. Криві ТЛ (рис. 1.14), отримані при постійній швидкості нагрівання 0,4 К/с, володіють сімома піками, що перекриваються, з максимумами близько 19, 62, 91, 115, 162, 196 і 215 К.

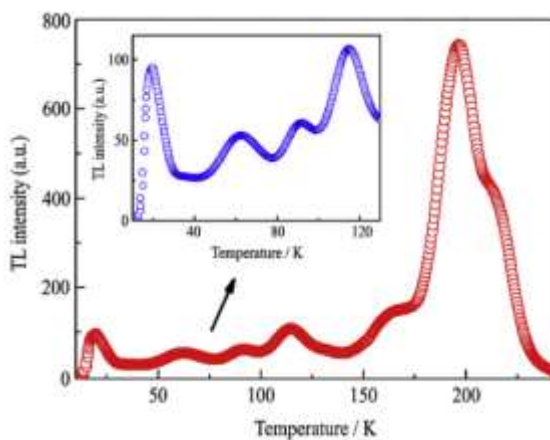


Рис. 1.14. Крива свічення термолюмінесценції наночастинок  $Y_2O_3$  [54].

Аналіз кривих ТСЛ методом початкового розгоряння та інші експериментальні дані вказують на те, що один із семи центрів захоплення енергетично квазінеперервно розподілений усередині забороненої зони, тоді як інші шість піків пов'язані з шістьма дискретними локальними центрами захоплення.

#### 1.4. Люмінесцентні властивості сполук на основі $Y_2O_3$ , активованих рідкісноземельними іонами

У роботах [1, 76] випромінювання ФЛ невідпалених плівок  $Y_2O_3:Eu$  не спостерігалося. На рис.1.15 (а) представлені спектри випромінювання ФЛ плівок  $Y_2O_3:Eu$  залежно від температури відпалу. Спектри ФЛ складаються з кількох піків, пов'язаних із внутрішньоцентровими переходами в іоні  $Eu^{3+}$  [73, 74, 75, 77].

На рис. 1.15 (б) представлені спектри збудження ФЛ тонких плівок  $Y_2O_3:Eu$ . Інтенсивна смуга збудження з максимумом близько 208 нм пов'язана з власним поглинанням  $Y_2O_3$ . Додаткові смуги в діапазоні довжин хвиль від 225 до 280 нм зумовлені перенесенням заряду від  $O_2$  до іону  $Eu^{3+}$  та подальшою передачею енергії іонам легуючої домішки [72].

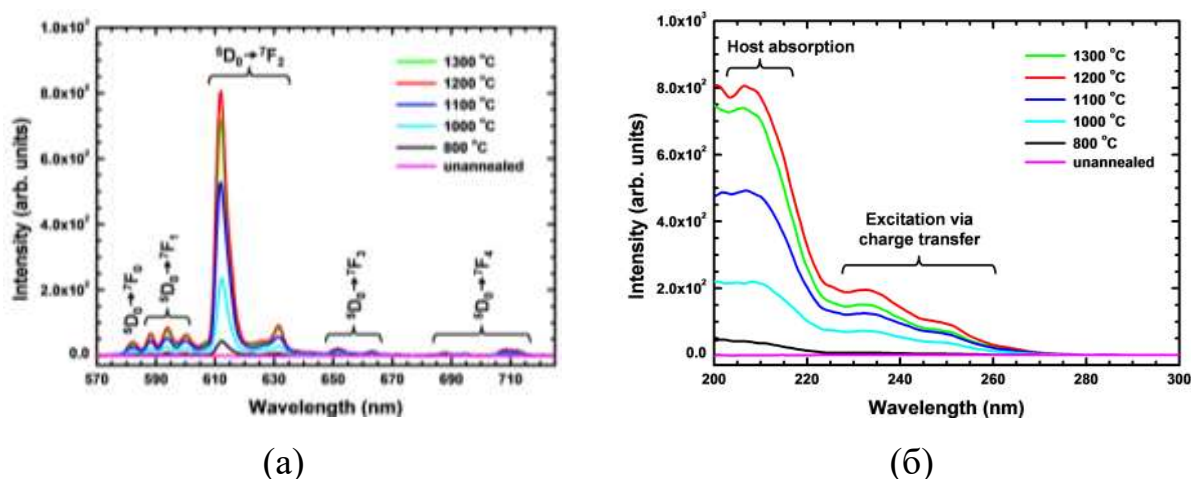


Рис. 1.15. Спектри випромінювання фотолюмінесценції (а) та збудження ФЛ (б) плівок  $Y_2O_3:Eu$  [1].

У роботі [47] спостерігали спектр збудження з максимумом в області 241 нм та спектр випромінювання тонкоплівкового  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  з максимумом в області 615 нм. Широка смуга при 241 нм у спектрі збудження пов'язана зі смугою



перенесення заряду (СПЗ) між іонами  $O^{2-}$  та  $Eu^{3+}$ . Інші слабкі характеристичні піки, розташовані при  ${}^7F_0-{}^5L_6$  ( $\sim 393\text{nm}$ ) та  ${}^7F_0-{}^5D_2$  ( $\sim 464\text{nm}$ ), приписуються f-f переходу в межах іонів  $Eu^{3+}$  [95]. У спектрі випромінювання найбільш помітний максимум при 611 нм для  ${}^5D_0-{}^7F_2$  переходу в іоні  $Eu^{3+}$ . У діапазоні 500-750 нм також спостерігаються інші слабкі смуги, які можна віднести до переходів  ${}^5D_1-{}^7F_1$ ,  ${}^5D_0-{}^7F_0$ ,  ${}^5D_0-{}^7F_1$ ,  ${}^5D_0-{}^7F_1$ ,  ${}^5D_0-{}^7F_1$ ,  ${}^5D_0-{}^7F_3$  [96–99].

У [67, 85, 86] синтезовані нанокристалічні матеріали  $Y_2O_3$ , леговані  $Eu^{3+}$  з середнім розміром 40-50 нм. Збільшення концентрації легуючої домішки  $Eu^{3+}$  приводить до зміщення ліній КЛ у бік червоного діапазону. Результати досліджень пояснюються тим, що іони  $Eu^{3+}$  можуть займати не тільки дві добре відомі позиції симетрії в кубічній  $Y_2O_3$ -матриці –  $C_2$  (нецентросиметричний) та  $C_{3i}$  (центросиметричний), але й дефектні позиції [83].

У [60] на спектрах ФЛ  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  спостерігається сильне червоне випромінювання при збудженні довжиною хвилі 385 нм. Було також встановлено, що оптимальна концентрація для  $Eu^{3+}$  в  $Y_2O_3$  становить 5 мол. %.

У [78] люмінофори  $Y_2O_3$ , леговані оксидом європію були синтезовані з використанням методу спалювання з подальшим відпалом при різних температурах для отримання набагато кращої кристалічності. На рис. 1.16 показано залежність фотолюмінесценції від концентрації  $Eu^{3+}$  на нанокристалах  $Y_2O_3$ . При зміні концентрації легуючої домішки інтенсивність ФЛ змінюється, але зміщення піку не спостерігається. Спочатку зі збільшенням концентрації  $Eu^{3+}$  інтенсивність люмінесценції також збільшується, але надалі спостерігається зниження інтенсивності, коли концентрація  $Eu^{3+}$  перевищує 6 мол.%. Концентрація легуючої домішки — не єдиний фактор, від якого залежить люмінесценція. Вона залежить від різних факторів, таких як вихідний матеріал, температура, процес синтезу тощо. А також люмінесценція пов'язана з розміщенням енергетичного рівня, фононої енергії елемента-матриці і діелектричних сталих. У деяких випадках інтенсивність люмінесценції вища через появу великої кількості люмінесцентних центрів на випромінювальному рівні.

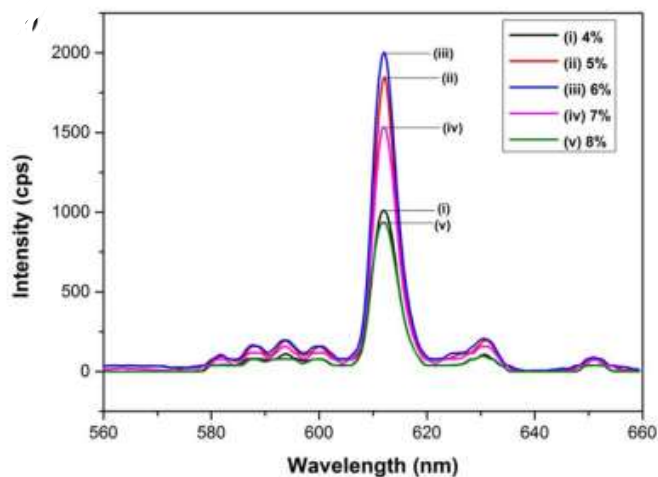


Рис. 1.16. Спектри випромінювання ФЛ  $Y_2O_3$  отримані при різних значеннях концентрації легуючої домішки. Максимум спостерігається при концентрації  $Eu^{3+}$  6 мол.% [78].

При збільшенні концентрації  $Eu^{3+}$  більше збуджених іонів переходить на відповідні випромінюючі рівні [80]. Однак при підвищенні концентрації  $Eu^{3+}$  понад певну межу може спостерігатися зворотна тенденція та зниження люмінесценції – концентраційне гасіння [79]. Оскільки між іонами активатора відбувається такий процес, надмірне включення іону європію в ґратку матриці може викликати зниження інтенсивності люмінесценції [82]. Вважається, що причиною зниження інтенсивності ФЛ може бути вилуговування  $Eu^{3+}$  при вищій концентрації.

У [87] автори демонструють високошвидкісний епітаксійний ріст товстоплівкового люмінофора  $Y_2O_3:Eu^{3+}$ , вирощеного на підкладці з діоксиду цирконію, стабілізованого оксидом ітрію (100), за допомогою металоорганічного осадження з газової фази. На рис. 1.17 представлені спектри збудження та випромінювання ФЛ, а також графік загасання ФЛ товстої плівки  $Y_2O_3:Eu^{3+}$ .

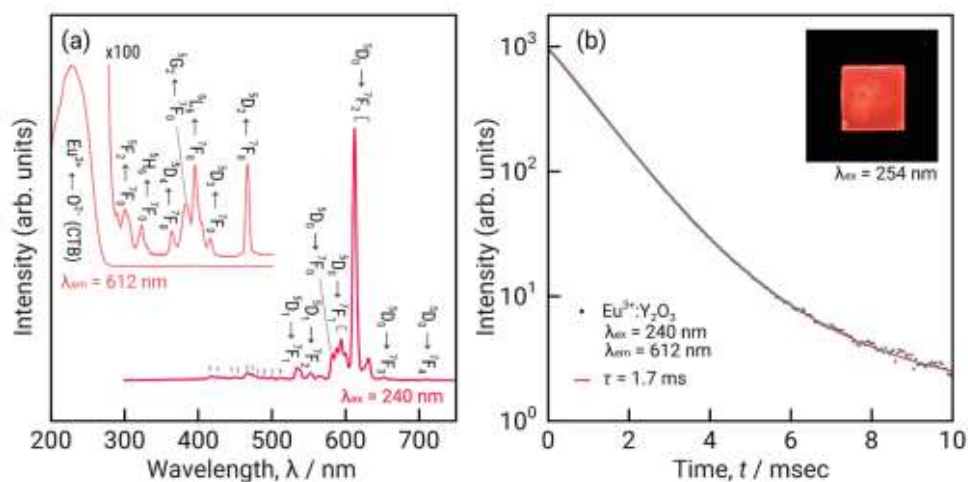


Рис. 1.17. (а) Спектр збудження ФЛ, отриманий для свічення 612 нм, та спектр ФЛ, що збуджується при 240 нм; (б) крива загасання ФЛ, отримана для свічення 612 нм і збуджений при 240 нм. На вставці (б) представлена фотографія товстої плівки  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  на підкладці з діоксиду цирконію при опроміненні УФ-світлом ( $\lambda = 254$  нм) ртутної лампи низького тиску [87].

Проаналізувавши спектри збудження та випромінювання товстої плівки  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  зі спектрами, наведеними вище для тонких плівок, можна зробити висновок, що ймовірність електродипольного переходу  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  при 612 нм чутлива до точкової симетрії  $Eu^{3+}$ , тоді як магнітодипольний перехід  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  при 593 нм не залежить від симетрії оточення. Отже, великий коефіцієнт асиметрії, тобто велике відношення інтенсивностей емісій  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  до  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ , зумовлений симетрією навколишніх іонів  $Eu^{3+}$  [88]. Структура біксбіту  $Y_2O_3$  має втричі більше позицій  $C_2$ , ніж позицій  $S_6$ , що приводить до інтенсивного випромінювання, пов'язаного з переходом  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , як це спостерігається у спектрі ФЛ. Коефіцієнт асиметрії товстої плівки  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  був оцінений у 6,2, що можна порівняти з опублікованими значеннями для нанокристалів  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  (5,1–6,7) [61, 89]. Розрахована постійна часу згасання становить 1,7 мс (рис.1.17 (b)), що можна порівняти із зазначеними в літературі (1,0–2,0 мс) [90, 91, 92].

У [100] описано результати дослідження фотолюмінесценції кубічного нанорозмірного  $Y_2O_3:Tb^{3+}$ . Ці результати збігаються з попередніми дослідженнями, що ґрунтуються на катодолюмінесцентних вимірюваннях,

переносу енергії від збудженого  $Tb^{3+}$  у вузлі ґратки  $S_6$  до  $Tb^{3+}$  у вузлі  $C_2$ . На рис. 1.18 (а) представлені два спектри ФЛ  $Y_2O_3:Tb^{3+}$  з домішкою активатора 1 мол.% в спектральній області між 460 і 700 нм: один збудження при 282 нм, інший – при 305 нм. На даному рисунку також вказані типи переходів  ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J=1, 2 \dots 6$ ).

Люмінесценція при збудженні світлом 282 нм і 305 нм дещо відрізняється, хоча і не так помітно. Збудження кубічного  $Y_2O_3:Tb^{3+}$  випромінюванням з довжиною хвилі від 260 нм до 285 нм приводить переважно до емісійних ліній типу  $C_2$ , тоді як збудження при  $\lambda_{36} = 305$  нм посилює емісійні лінії типу  $S_6$ .

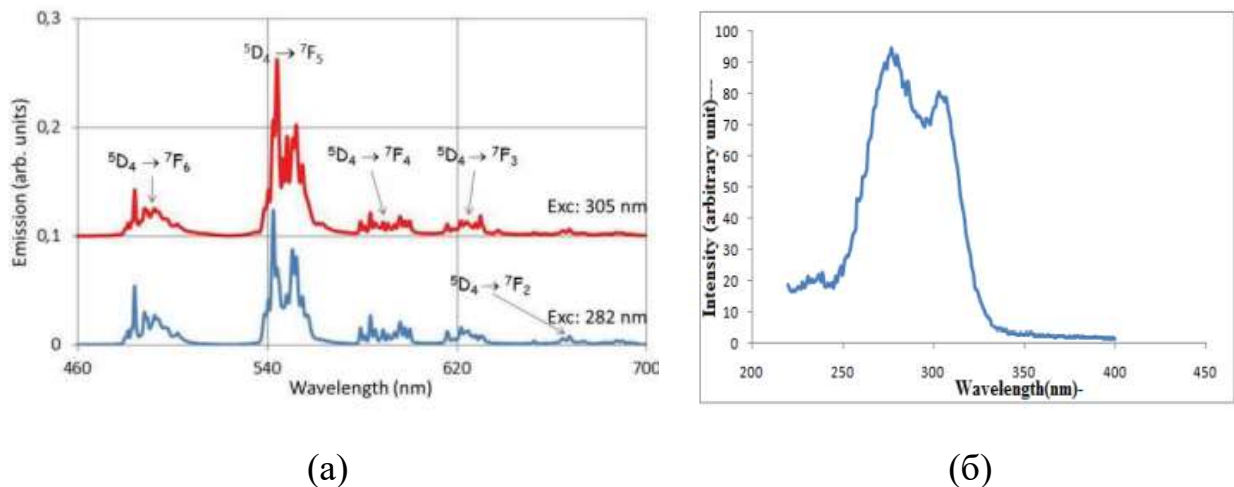


Рис. 1.18. Спектри ФЛ  $Y_2O_3:Tb^{3+}$  1 мол%, при збудженні 282 і 305 нм (а) [100] та спектр збудження  $Y_2O_3:Tb^{3+}$  (3 мол.%) (б) [61].

У роботі [61] показано, що спектр збудження (рис. 1.18 (б)) складається з двох смуг, які перекриваються. Максимуми розташовані при 275 і 302 нм, для переходу  $Tb^{3+} 4f^8-4f^75d^1$ , що узгоджується з іншими роботами [53, 63]. Емісія при збудженні 275 і 302 нм, що відповідає спектрам  $4f-5d$ , є складною та містить декілька груп гострих ліній, які пов'язані з електронними переходами в межах електронних оболонок іона  $Tb^{3+}$  [63].

Також відбувається активне дослідження електролюмінесценції оксиду ітрію з  $Tb^{3+}$  зразків. У [76] наведено характеристики яскравості електролюмінесцентного пристрою  $Y_2O_3:Eu$  на підкладці  $ZnS$ , залежно від прикладеної напруги, при синусоїдальному збудженні частотою 1 кГц, які наведено на рис. 1.19а. Пристрій показує максимальну яскравість  $40 \text{ кд/м}^2$  при напрузі збудження

280 В (середньоквадратичне значення). Порогова напруга пристрою чітко не визначена, однак її можна розглядати як напругу, необхідну для генерації  $1 \text{ кд/м}^2$ . Тут яскравість  $1 \text{ кд/м}^2$  досягається при напрузі збудження 180 В (середньоквадратичне значення). На рис. 1.19 б показані вольт-амперні характеристики електро-люмінесцентного пристрою  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ , виміряні при напрузі на 40 В вище порогової та синусоїдальній хвилі 1 кГц. Густина вхідної потужності розрахована шляхом множення площі графіка на прикладену частоту становить  $153 \text{ Вт/м}^2$ . З цих значень у [76] було розраховано ефективність  $0,28 \text{ лм/Вт}$ .

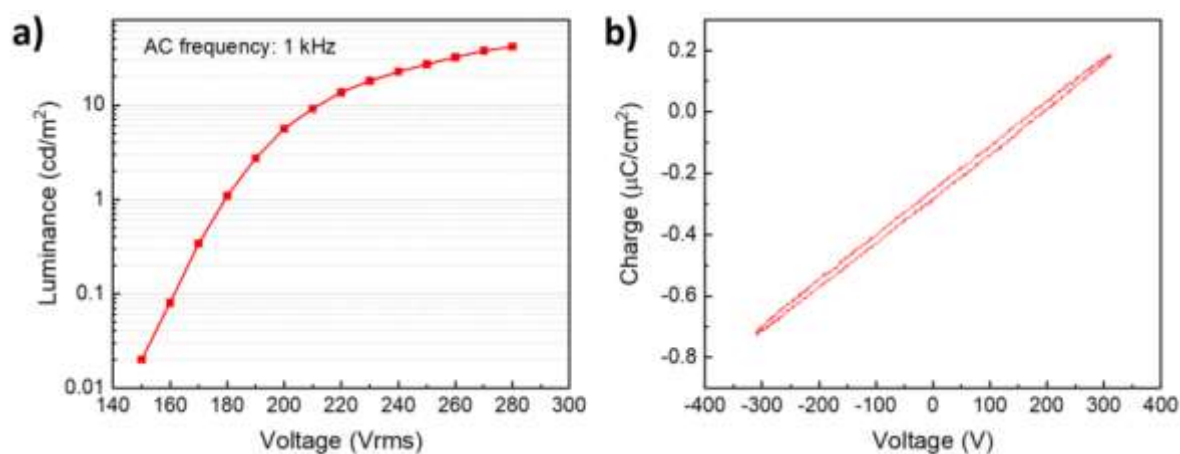


Рис. 1.19. Яскравість (а) залежно від прикладеної напруги та (б) вольт-амперні характеристики для електролюмінесцентного пристрою  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  на підкладці ZnS при дії синусоїдальної хвилі з частотою 1 кГц [76].

На рис. 1.20а показано характеристики залежності напруги від яскравості нанокристалів  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}$  (3 мол.%) для різних частот прикладеного електричного поля [61]. З рисунка видно, що випромінювання розпочинається при граничній напрузі, а потім його інтенсивність росте при збільшенні значення прикладеної напруги. Електролюмінесцентна ефективність залежить від часу життя інжектованих носіїв заряду.

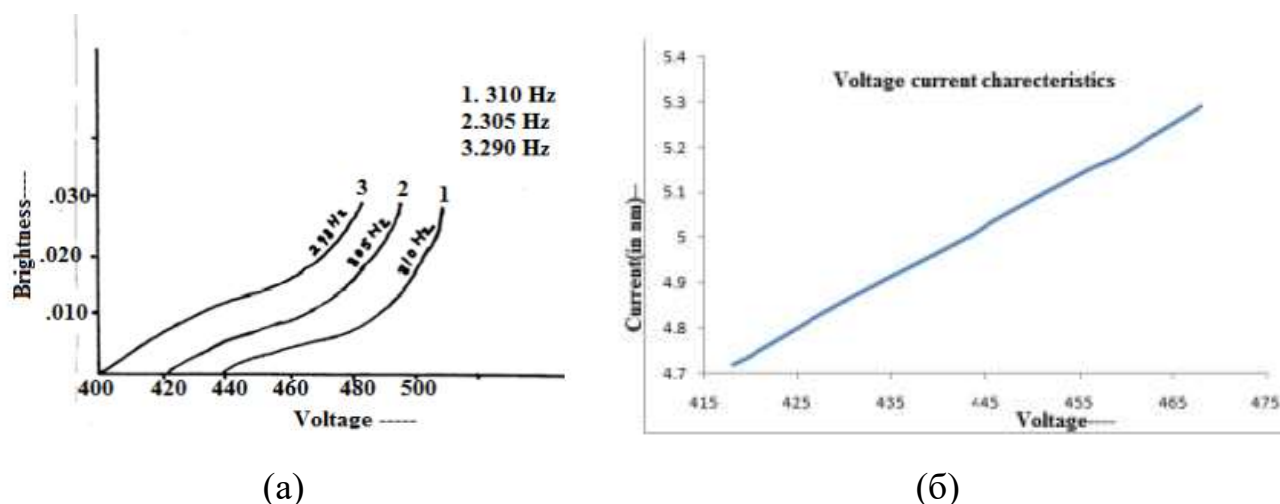


Рис. 1.20. (а) Яскравісна крива ЕЛ  $Y_2O_3$ , легованого Tb, для різних вольт-частотних характеристик та (б) вольт-амперна характеристика  $Y_2O_3$ , легованого Tb [61].

Характеристики напруги та струму  $Y_2O_3$ : Tb (3 мол.%) за частоти 330 Гц показані на рис. 1.20б. Лінійна залежність між напругою та струмом свідчить про омичний характер, тобто про наявність омичного контакту між зразком та електродами. ВАХ таких електролюмінесцентних приладів залежить від напруженості електричного поля.

Ще однією важливою характеристикою люмінесценції є квантова ефективність. У роботі [32] квантова ефективність фотолюмінесценції свіжосинтезованих нанодисків була виміряна для довжин хвиль збудження від 250 до 500 нм з кроком 2 нм. Для кожної довжини хвилі розглядали випромінювання при 607 нм, визначали та розраховували для нього квантовий вихід. Результати досліджень показано на рис. 1.21а. Як повідомлялося авторами [101, 102], найкращий квантовий вихід для  $Y_2O_3:Eu$  досягається при збудженні довжиною хвилі 250 нм. Квантова ефективність ФЛ синтезованих нанодисків становить близько 15% при збудженні на довжині хвилі 250 нм, і це значення є більшим ніж для наноматеріалу. Інший максимум квантового виходу спостерігається при 393 нм (для збудження  $Eu^{3+}$ ) і при 470 нм.

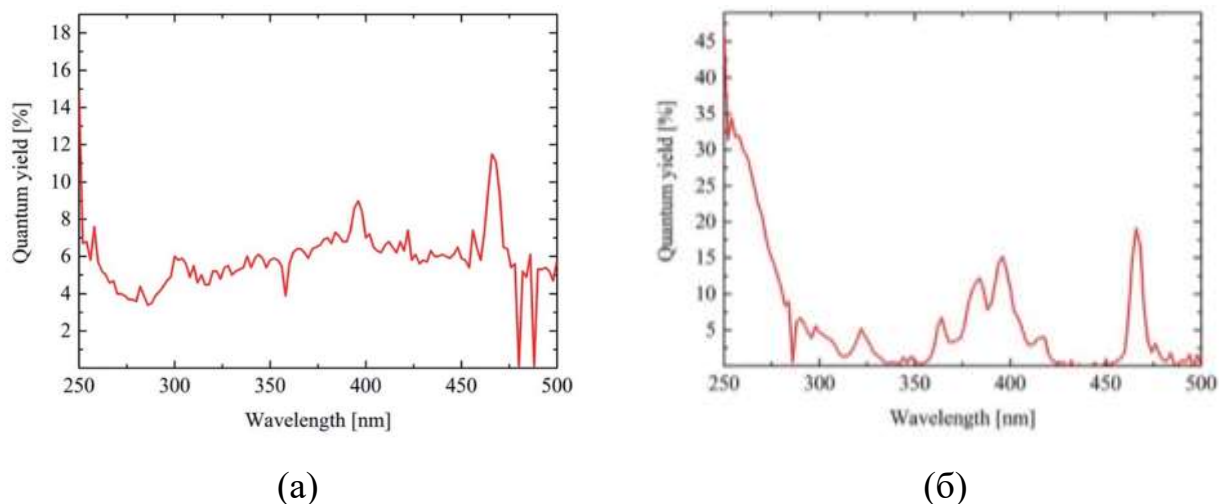


Рис. 1.21. а) Квантова ефективність фотолюмінесценції а) щойно синтезованих нанодисків  $Y_2O_3:Eu$ ; б) відпалених при температурі  $600\text{ }^\circ\text{C}$  для свічення  $607\text{ nm}$  залежно від довжини хвилі збудження [32].

Як впливає з рис. 1.21а максимум квантового виходу ( $\sim 15\%$ ) виявлено в області  $\lambda_{36} = 250\text{ nm}$ . Інші максимуми ( $9\%$ ) виявлені при  $393\text{ nm}$  (пряме збудження  $Eu^{3+}$ ) та  $470\text{ nm}$ . В [32] також було проведено дослідження квантового виходу фотолюмінесценції для зразків, відпалених при  $600^\circ\text{C}$  (рис. 1.21б). Квантова ефективність ФЛ на довжині хвилі збудження  $250\text{ nm}$  була набагато вищою ( $>30\%$ ) для відпалених зразків порівняно з вихідним матеріалом. При нагріванні матеріалу до  $600\text{ }^\circ\text{C}$  з'являється агломерація нанодисків у міру видалення лігандів та перехід кристалічної структури у висококристалічну кубічну фазу  $Y_2O_3:Eu$ . Отже, спектр випромінювання має характерну форму  $Y_2O_3:Eu$ .

#### 1.4.1. Енергетичні рівні в рідкісноземельних елементах

Рідкісноземельні елементи, або лантаніди, становлять серію елементів у шостому ряду періодичної таблиці від лантану до ітербію. Для них характерна частково заповнена  $4f$ -оболонка, екранована від зовнішніх полів  $5s^2$ - та  $5p^6$ -елекtrонами. Таким чином, енергетичні рівні елементів цього ряду значною мірою нечутливі до навколишнього середовища, в якому вони знаходяться. При включенні в кристалічні або аморфні основи, рідкісноземельні елементи мають різну валентність, найчастіше у вигляді іонів  $3+$ , а іноді  $2+$ . Всі іони  $3+$  виявляють інтенсивну вузькосмугову внутрішньоцентрову  $4f$ -люмінесценцію в різних

матрицях, а екранування, що забезпечується електронами  $5s^2$  і  $5p^6$ , означає, що випромінювальні переходи рідкісноземельних елементів у твердих середовищах нагадують переходи вільних іонів і електронів із слабким фононним зв'язком.

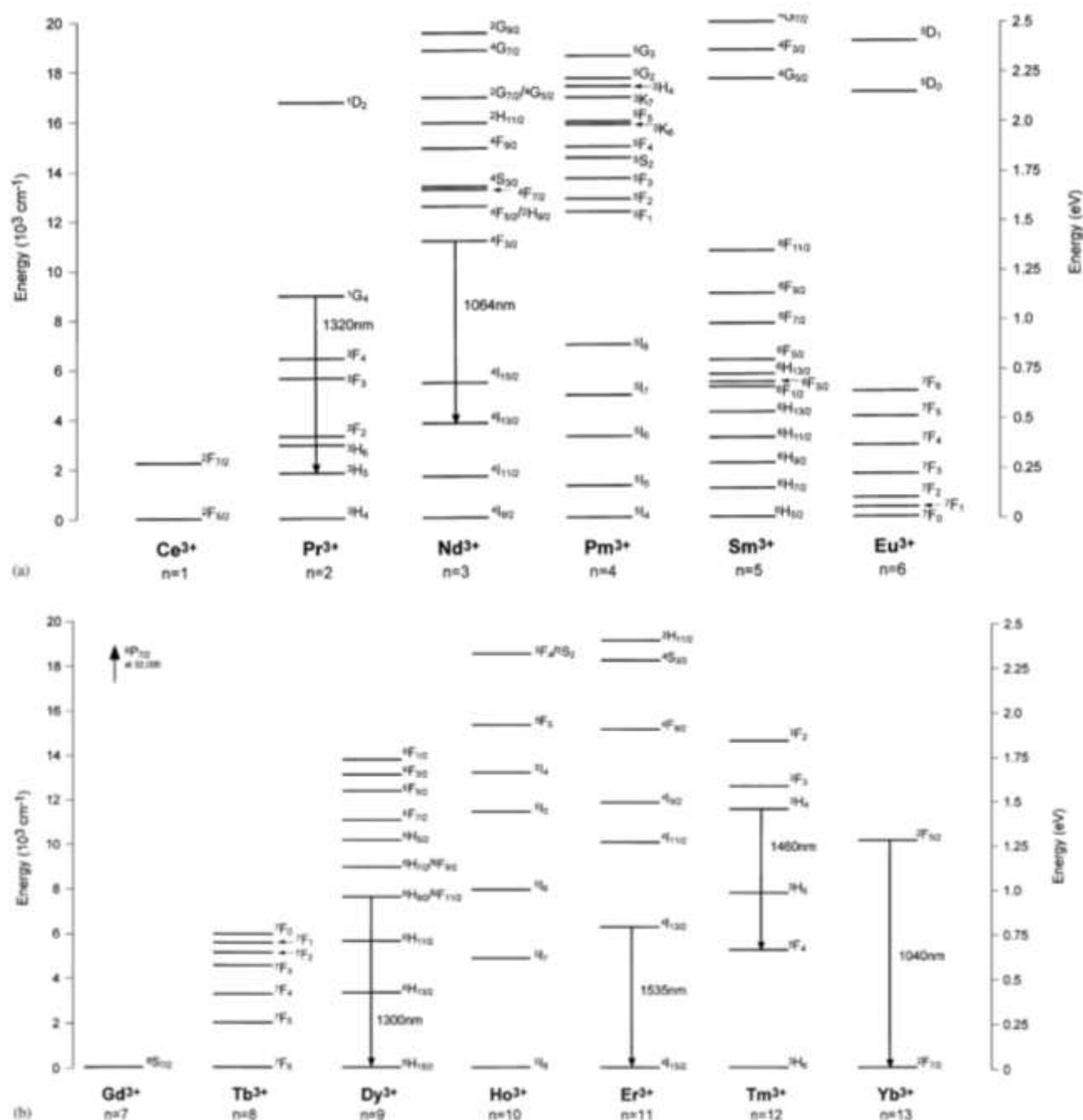


Рис. 1.22. Діаграми енергетичних рівнів для ізольованих іонів  $3+$  кожного з 13 лантаноїдів з частково заповненими  $4f$ -орбіталями від церію  $n = 1$  до ітербію  $n = 13$ ; Відзначені найбільш технологічно важливі випромінювальні переходи [103].



В результаті екранування 4f-електронів на положення електронних рівнів рідкісноземельних елементів набагато більше впливають спін-орбітальні взаємодії, ніж прикладене кристалічне поле. Переходи всередині 4f-оболонки заборонені парністю і частково дозволені взаємодіями кристалічного поля, що зміщують хвильові функції протилежної парності. Шляхом ретельного вибору відповідного іона можна отримати інтенсивне вузькосмугове випромінювання у більшій частині видимого діапазону та ближньому інфрачервоному діапазоні.

#### *1.4.1.1. Безвипромінювальні переходи*

Якщо енергетична щілина між збудженим станом і наступним нижчерозташованим рівнем відносно невелика, то крім випромінювального процесу, що приводить до появи фотона, існує досить велика імовірність безвипромінювального гасіння. Безвипромінювальна релаксація можлива за участі коливань кристалічної ґратки (фононів ґратки). Цей тип безвипромінювального розпаду називають багатофононою релаксацією [65]. Мала енергетична щілина між збудженим і нижчим станом і/або високі енергії фононів кристалічної ґратки збільшують імовірність багатофононої релаксації. Сильне гасіння люмінесценції РЗІ виникає також за рахунок високоенергетичних коливань ОН-груп. Іншим типом безвипромінювального розпаду є передача енергії. Вона можлива між молекулами, при наявності якої-небудь взаємодії. Така фізична взаємодія може бути або мультиполь-мультипольною (Форстерівський механізм), або обмінною взаємодією (Декстерівський механізм). Передача енергії у Декстерівському механізмі передбачає перенесення електронів від сенсibilізатора S до акцептора A. Для цього необхідною умовою є значне перекривання орбіталей, що практично неможливо для f-орбіталей, оскільки вони захищені від оточуючого середовища заповненими 5s- і 5p-орбіталями. Передачу енергії у Ферстерівському механізмі пов'язують з перекриттям спектрів поглинання акцептора A та випромінювання сенсibilізатора S.

### 1.4.1.2. Надчутливі переходи

Як уже було згадано, положення енергетичних рівнів електронів на  $f$  оболонці слабо залежить від зміни кристалічного поля оточення через ефективне екранування зовнішніми  $5s$ - і  $5p$ -орбіталями. В результаті цього рідкісноземельний іон майже не впливає на інтенсивність переходів. Однак, існують переходи, які є дуже чутливими до найменших змін в координаційній сфері лантанідів. Такі переходи називають «надчутливими» і вони підпорядковуються наступним правилам відбору  $|\Delta S| = 0$ ,  $|\Delta L| \leq 2$  і  $|\Delta J| \leq 2$  [17].

### 1.4.2 Передача енергії

Для люмінесценції РЗІ є можливим ряд шляхів збудження активаторів у твердих матрицях. Загалом їх можна поділити на прямі та непрямі механізми збудження. До перших відносяться резонансне оптичне збудження за рахунок взаємодії фотонів відповідних довжин хвиль зі специфічними смугами поглинання  $4f$  рідкісноземельних елементів, катодолюмінесценція та електролюмінесценція у напівпровідникових матрицях за участю гарячих електронів при зіткненні з рідкісноземельними центрами. Непрямі механізми включають передачу збудження через носії заряду і диполь-дипольний зв'язок Форстера-Декстера в діелектриках. Збудження, опосередковане переносниками, має особливе значення для оптоелектронних пристроїв, і було проведено багато робіт, спрямованих на дослідження таких процесів у ряді напівпровідникових матриць. Зазвичай вважається, що рідкісноземельні елементи в напівпровідниках (особливо в сполуках  $A_{III}B_V$ ) займають місця ізоелектронного заміщення. Такі вузли – це центри-пастки, в яких відбувається сильна взаємодія між вільними носіями та частково заповненою  $4f$ -оболонкою рідкісноземельного іона. Хоча особливості їх структури залишаються погано вивченими, рідкісноземельні пастки мають відносно великі перерізи захоплення носіїв і легко утворюють зв'язані екситони за рахунок кулонівської взаємодії між захопленими та вільними носіями. У цьому випадку передача енергії від зв'язаних носіїв до  $4f$ -оболонки

рідкісноземельного елемента може відбуватися або за рахунок непружного розсіювання, або за рахунок екситонної рекомбінації. Оскільки збудження, опосередковане носіями, приводить до утворення іонів у високолежачих енергетичних станах, фононний зв'язок дає можливість забезпечити швидке перенесення заряду до нижчих рівнів випромінювання.

Іон у метастабільному стані може взаємодіяти з сусіднім іоном основного стану. Хоча радіаційне випромінювання може все ще відбуватися від другого іона, ймовірність нерадіаційного розпаду збільшується з кожним наступним переносом, і, отже, це приводить до механізму втрат. Відповідають за цей процес диполь-дипольні взаємодії Форстера-Декстера, і тому міграція енергії знову сильно залежить від концентрації рідкісноземельних іонів.

Перехресна релаксація – це процес, за допомогою якого енергія збудження від іона, що розпадається з високозбудженого стану, переводить сусідній іон з основного стану на метастабільний рівень.

#### *1.4.3. Іон $\text{Eu}^{3+}$ як активатор*

Зі всіх рідкісноземельних елементів іони європію найбільш широко використовуються у спектроскопічних дослідженнях. Іон  $\text{Eu}^{3+}$  володіє інтенсивною люмінесценцією в області червоного випромінювання і дає можливість відносно легко інтерпретувати спектр випромінювання. Відносні інтенсивності і розщеплення піків у спектрах дозволяють визначити симетрію локального оточення.

У діамагнітному базовому кристалі  $\text{Y}_2\text{O}_3$  є два кристалографічно різні вузли ґратки, які мають точкову симетрію  $C_2$  і  $S_6$ . З досліджень парамагнітного резонансу добре відомо, що тривалентні рідкісноземельні іони займають обидві симетрії ґратки з майже однаковою ймовірністю. Таким чином  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , легований  $\text{Eu}$ , створює дві іонні системи, які будуть називатися  $\text{Eu}^{3+}(C_2)$  і  $\text{Eu}^{3+}(S_6)$ . Оскільки у вузлах ґратки симетрії  $C_2$  немає центру симетрії, парність хвильових функцій електронів  $4f^6$  не визначена. Інтенсивності оптичних переходів у конфігурації  $4f^6$  в основному зумовлені електричними дипольними переходами, які викликані

непарними частинами кристалічного електричного поля. Ці електричні дипольні переходи загалом набагато сильніші, ніж магнітні дипольні переходи, незважаючи на те, що останні є дозволеними у випадку вільного іона. Крім того, немає строгих правил відбору кутового моменту для електронних дипольних переходів в системах з низькою симетрією, тому для системи  $\text{Eu}^{3+} (C_2)$  повинні спостерігатися усі переходи. У вузлах ґратки симетрії  $S_6$  парність хвильових функцій електрона є точним квантовим числом (для  $4f^6$  воно парне). У цьому випадку повинні спостерігатися лише магнітні дипольні переходи, електричні квадрупольні переходи або вище парне мультипольне випромінювання.

$$\Delta J=0, \pm 1 \quad (J=0 \sim J=0 \text{ заборонено})$$

Але оскільки правило відбору завжди виконується, спостерігаються чисті магнітні дипольні переходи. Це правило відбору для магнітних дипольних переходів вільного іона також виконується в кристалічному середовищі, якщо розщеплення кристалічного поля є малим порівняно зі спін-орбітальним розщепленням. Ця умова завжди виконується у випадку рідкісноземельних іонів у кристалічних електричних полях. На рис. 1.23 зображено схему енергетичних рівнів відповідних станів  $\text{Eu}^{3+}(C_2)$  та  $\text{Eu}^{3+}(S_6)$  в  $\text{Y}_2\text{O}_3$  [104, 106, 107].

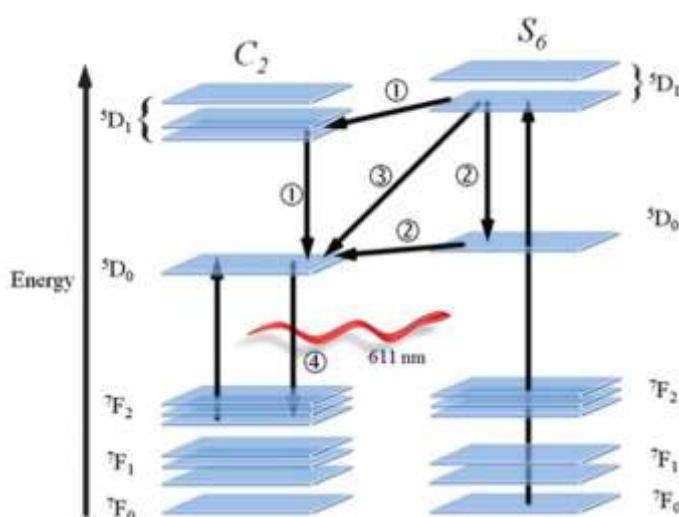


Рис. 1.23. Енергетичні рівні електронних станів  $\text{Eu}^{3+}(C_2)$  та  $\text{Eu}^{3+}(S_6)$  в  $\text{Y}_2\text{O}_3$  [104].

У випадку тривалентного  $\text{Eu}^{3+}$  люмінесценція зазвичай виникає через внутрішньоконфігураційні переходи  $f-f$ , які майже не залежать від напруженості поля ліганду, і навіть ефект локальної симетрії є доволі обмеженим. Іон  $\text{Eu}^{3+}$  є

активатором, який забезпечує типове оранжево-червоне свічення. Здебільшого випромінювання  $\text{Eu}^{3+}$  відбувається при переході із стану  $^5\text{D}_0$  і максимум знаходиться приблизно біля 595 нм ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ) і 610–620 нм ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ) [108]. Зі спектру випромінювання (наведеного вище) іона  $\text{Eu}^{3+}$  видно, що іони  $\text{Eu}^{3+}$  розташовані в нижчій симетрії, оскільки випромінювання, що відповідає переходу  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ , є домінуючим. З емісійного діапазону видно, що іони  $\text{Eu}^{3+}$  переважно розташовуються у кристалографічній позиції без центру інверсії ( $\text{C}_2$ ) [109]. Точкова група симетрії комплексу Європію може бути визначена зі спектру люмінесценції, із використанням схеми, поданої на рис. 1.24.

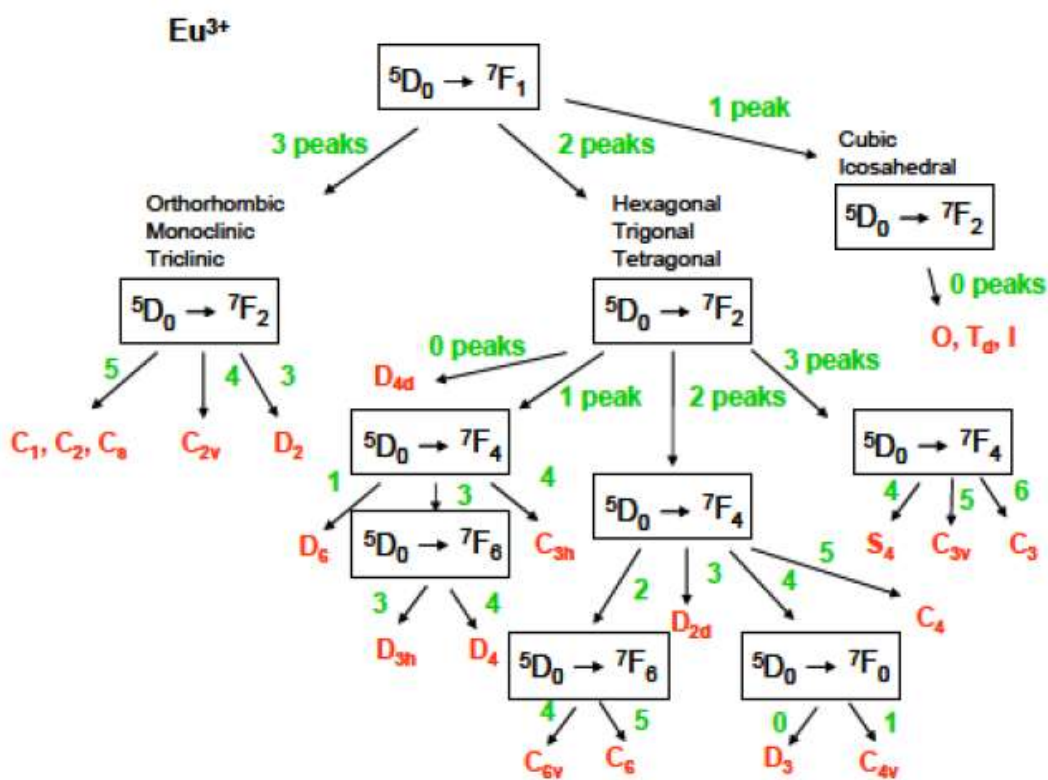


Рис. 1.24. Модель для знаходження точкової групи симетрії випромінюючого іона  $\text{Eu}^{3+}$  [105].

#### 1.4.4. Іон $\text{Tb}^{3+}$ як люмінесцентний зонд

РЗІ вважаються найбільш перспективними елементами як активатори нанолюмінофорів, оскільки вони мають особливі оптичні властивості завдяки своїй електронній конфігурації. Якщо розглядати  $\text{Tb}^{3+}$ , то на 4f-оболонці розміщено вісім електронів; оболонка 4f легко вивільняє електрон, і

внутрішньоіонний перехід  $4f^8-4f^75d$  поглинання відбувається при відносно низькій енергії. Крім того,  $5d$ -оболонка, яка є зовнішньою орбітальною іона, знаходиться під сильним впливом електричного поля оточуючих іонів (кристалічного поля), створюючи ефективні смуги поглинання. Густина фононних станів основного матеріалу може бути суттєво модифікована відповідно до розміру та форми наночастинок і, отже, сприяти безвипромінювальній релаксації люмінесценції, що впливає на час життя люмінесценції, а також на квантову ефективність люмінофора [113].

Спектри збудження зразків, легованих  $Tb^{3+}$ , вже були наведені раніше (рис. 1.18). У них спостерігається перехід  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ , який складається з двох смуг, що перекриваються, та відповідає максимумам довжин хвиль збудження приблизно 271 нм і 304 нм, і це узгоджується з результатами робіт [114, 115]. Походження цих смуг пов'язане з перенесенням заряду від орбіталей  $2p O^{2-}$  до  $4f Tb^{3+}$  [114, 116] чи з внутрішньоцентровими переходами  $4f-5d$  в іонах  $Tb^{3+}$  [115]. Перехідний стан  $4f-5d Tb^{3+}$  іонів сильно залежить від їхнього оточення та розміру кристалітів [111, 117]. Для переходу  $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$  характерним є зелене випромінювання  $Tb^{3+}$  і його максимум знаходиться приблизно при 543 нм.

Добре розділені лінії випромінювання, що відповідають переходам між різними рівнями Штарка кожного мультиплету, вказують на впорядковане структурне оточення для  $Tb^{3+}$  іонів. Схематична діаграма енергетичних рівнів і процесу крос-релаксації між  $Tb^{3+}$  іонами показана на рис. 1.25.

Не виявлено випромінювання в результаті переходів  $^5D_3 \rightarrow ^7F_j$ , які спостерігалися внаслідок процесу крос-релаксації [117–119]. Цей процес приводить до швидкого заселення  $^5D_4$  за рахунок рівня  $^5D_3$ , і це можна показати наступним виразом:  $Tb^{3+}(^5D_3) + Tb^{3+}(^7F_6) \rightarrow Tb^{3+}(^5D_4) + Tb^{3+}(^7F_0)$  [110].

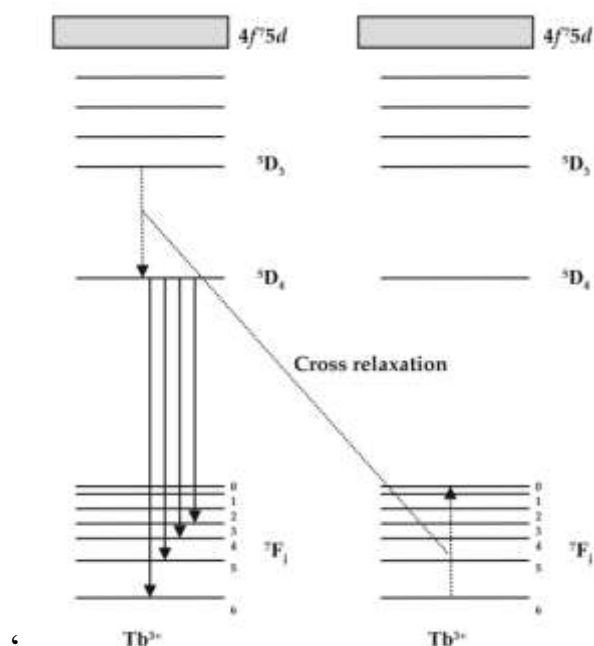


Рис. 1.25. Схематична діаграма енергетичних рівнів двох сусідніх іонів Tb<sup>3+</sup> та механізм крос-релаксації з рівня <sup>5</sup>D<sub>3</sub> на <sup>5</sup>D<sub>4</sub> [110].

### 1.5. Висновки до розділу I

1. Результати досліджень кристалічної структури оксиду ітрію показують, що цей матеріал володіє кубічною кристалічною структурою біксбіїту з просторовою групою Ia3-( $T_h^7$ ). Оксид ітрію підтримує випромінювання активаторних іонів, блокує безвипромінювальні рівні релаксації і вважається одним з кращих варіантів матеріалу-матриці.

2. При представленні результатів досліджень у більшості досліджень відсутня інформація про якість зразків і наявність в них неконтрольованих домішок. Це ускладнює інтерпретацію результатів через залежність спектральних характеристик оксиду ітрію від сировини і способу отримання зразків: одні і ті ж кристали, тонкі плівки чи наноб'єкти у різних дослідників мають відмінні характеристики.

3. Результати досліджень оптико-люмінесцентних властивостей оксиду ітрію показують, що спектральні властивості цих характеристик є складними для

аналізу. Спектри оптичного поглинання, ІЧ спектрів Фур'є, фотолюмінесценції та збудження ФЛ даної сполуки утворені перекриттям декількох широких смуг.

4. Червоний люмінофор вивчений достатньо добре завдяки інтенсивним дослідженням, а також на даний момент існує багато методів виготовлення різних структур цього люмінофора. При цьому, основна увага приділяється свіченню з довжиною хвилі збудження 385 нм, а оптимальна концентрація  $\text{Eu}^{3+}$  становить 5 мол.%.

5. Враховуючи суттєвий вплив методів та умов одержання на оптико-люмінесцентні властивості люмінофора  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  можна сподіватись, що властивості нанометрових матриць можуть суттєво відрізнитись від їх об'ємних аналогів через вплив розмірних ефектів, збільшення кількості поверхневих дефектів та розупорядкування структури. При зменшенні розмірів відбувається деформування структури, яке впливає на локальне оточення активатора, і тим самим змінює його енергетичні характеристики.

6. Комплексне дослідження монокристалічних і полікристалічних тонкоплівкових зразків з нанокристалічних зерен різної величини є важливим кроком для досягнення прогресу у вивченні морфологічних та оптичних властивостей чистого та активованого РЗІ оксиду ітрію. Спектрально-люмінесцентні характеристики таких зразків є досить інформативними, а зміни умов синтезу дозволяють широко вивчати вплив ролі дефектів структури і стехіометрії на ці характеристики.



## РОЗДІЛ 2. Методика отримання об'єктів досліджень та вимірювань

### 2.1. Методика одержання тонких плівок на основі $Y_2O_3$

Для отримання тонких плівок на основі оксиду ітрію у даній роботі використовувались методи вакуумного дискретного випаровування та ВЧ іонно-плазмового розпилення. При напиленні використовували вихідну сировину  $Y_2O_3$  марки ИтО-И. Концентрація активатора  $Eu_2O_3$  марки «ос.ч» у вихідній сировині становила 0,5–7,5 мол.%. Напилення тонких плівок проводилось на підкладки з плавленого кварцу ( $\nu$ - $SiO_2$ ). Осадження плівок на підкладки здійснювалось за кімнатної температури. Після напилення зразків була здійснена їх термообробка на повітрі або в атмосфері аргону.

#### *2.1.1. Особливості нанесення тонких плівок методом дискретного термічного випаровування*

Метод дискретного випаровування у вакуумі є одним з найбільш універсальних методів одержання тонких плівок напівпровідникових та діелектричних складних сполук. Крім того він досить широко використовується на практиці [120–123]. Експериментальна установка для напилення зразків була змонтована на основі стандартного вакуумного поста ВУП-5М з використанням електромеханічного вібратора у робочій камері для подачі вихідної сировини.

Використання вібраційного механізму дозволяє утворити дискретний потік дрібних частинок сировини, що дає можливість приблизитися до умови миттєвого випаровування. Нанесення плівок здійснювалось у вакуумі при тиску  $10^{-6}$  Торр.

Отримана суміш оксидів  $Y_2O_3$  і  $Eu_2O_3$  стехіометричного складу перемішувалась і подрібнювалась при розтиранні в агатовій ступці. Випаровувачі були виготовлені з листового танталу у вигляді човників та нагріті при проходженні через них струму. В процесі випаровування передбачався можливий нагрів підкладки до 800 К від спеціально вмонтованого у тримач підкладок підігрівача, який живився від стабілізованого джерела струму. Температуру підкладки контролювали хромель-алюмелевою термопарою, термо-е.р.с. термопари вимірювалася вольтметром В7-21.

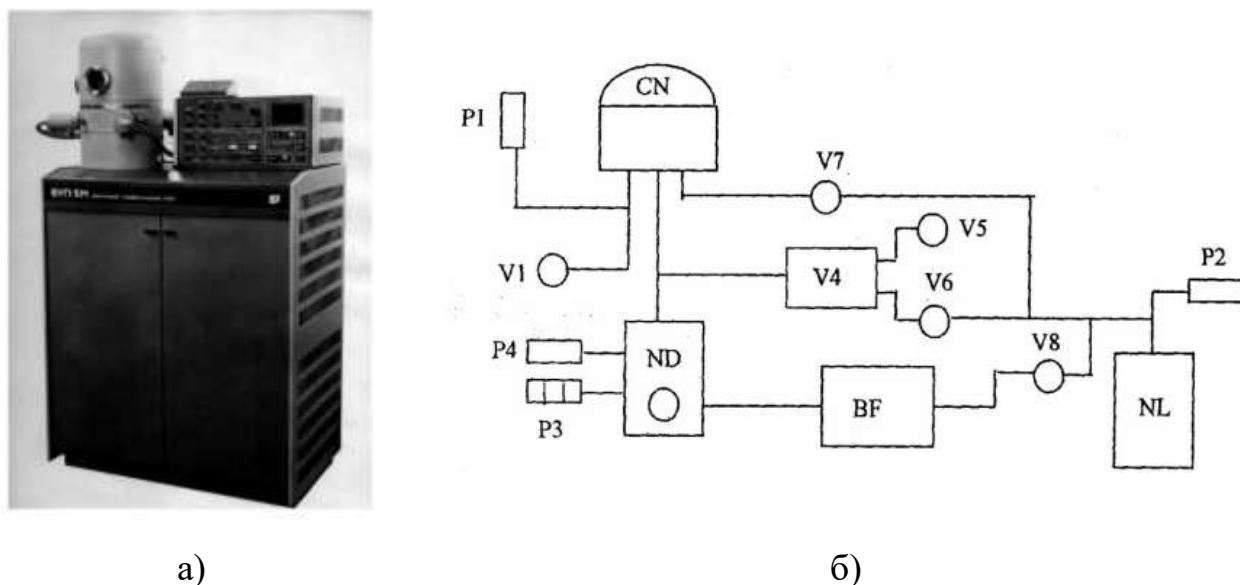


Рис. 2.1. Загальний вигляд установки (а) та принципова схема вакуумної комутації (б) ВУП-5М [129].

На рис. 2.1б зображена схема вакуумної комутації де: CN – робочий об’єм; ND – дифузійний насос; NL – форвакуумний насос; BF – форвакуумний балон; V1...V8 – клапани комутації вакуумної системи; P1, P2, P4 – термопарні датчики ПМТ-2; P3 – іонізаційний датчик ПМИ-2.

Напилення тонких плівок проводилось на підкладки з плавленого кварцу ( $\nu$ -SiO<sub>2</sub>). Технологічна підготовка підкладок до напилення включала хімічну обробку, зразки були промиті в 60% водному розчині азотної кислоти за температури 295 К упродовж 12–15 годин. Опісля цього була здійснена багаторазова промивка в бідистильованій воді та етиловому спирті. Безпосередньо перед нанесенням для того щоб очистити та зняти термічні напруження був здійснений прогрів підкладок за температури 900 К в атмосфері повітря упродовж 1,5–2 год.

До переваг методу дискретного термічного випаровування відносять відносну простоту контролю процесу та обладнання, а до недоліків – низьку адгезію покриття через малу енергію осаджених на підкладку атомів або молекул і висока чутливість до наявності на поверхні підкладки сторонніх плівок та забруднень. Знизити вплив вказаних недоліків можна завдяки використанню

спеціальних методів підготовки поверхні (ультразвукове очищення поверхні, хімічне або електрохімічне очищення, іонне травлення) [124].

Для забезпечення відповідності стехіометричного складу напилюваної плівки складу вихідної речовини швидкість подачі сировини з вібробункера через жолоб у випаровувач підбиралась таким чином, щоб швидкість подачі частинок була рівною швидкості їх випаровування. Усунення неоднорідностей за складом у плівках забезпечувалося нагріванням підкладок [120].

### 2.1.2. Особливості нанесення тонких плівок методом ВЧ іонно-плазмового напилення

Технологічні можливості процесів іонноплазмового розпилювання визначаються конструктивними особливостями технологічного устаткування. Конструкція установки, вигляд і параметри газового розряду задають швидкість та роздільну здатність розпилювання, а також ступінь керованості процесу.

ВЧ розпилення здійснювалось на підкладки із плавленого кварцу  $v\text{-SiO}_2$  в системі з використанням магнітного поля зовнішніх соленоїдів для компресії та додаткової іонізації плазмового стовпа. Розпилювальна атмосфера складалась з кисню, аргону або суміші даних газів.

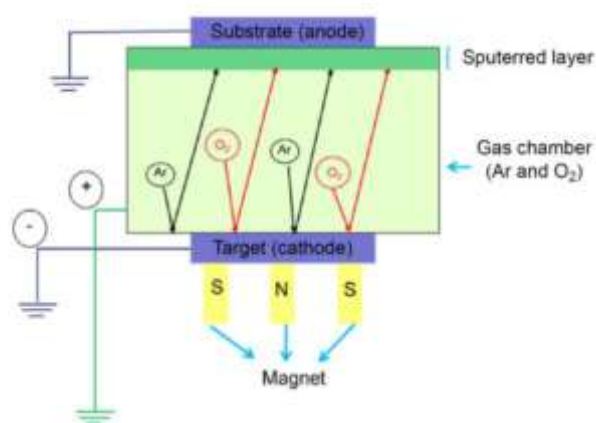


Рис. 2.2. Принципова схема ВЧ магнетронного розпилення [125].

Осадження плівок здійснювалось на підкладки при кімнатній температурі. При подачі ВЧ-напруги на пластини через різницю в швидкостях іонів та електронів в розряді у ході позитивного півперіоду на плівки переходить більше

електронів, ніж іонів під час негативного півперіоду. Тому мішень має ефективний негативний заряд, що дозволяє проводити розпилювання діелектриків. В цій системі мішень є не лише електродом, який підтримує розряд, а також джерелом напилення. Це поєднання обмежує керованість процесу плазмового травлення, бо зміна швидкості травлення повинна враховувати можливість підтримки розряду. Швидкість розпилювання в цих системах зазвичай відносять до густини потужності іонного струму на мішень. Для нанесення тонких плівок з матеріалу мішені, в камері розміщують підкладкотримач, на який не подається потенціал. Розпилені атоми мішені осідають на підкладки, які закріплені на тримачі, і створюють тонку плівку. Швидкість нанесення приблизно дорівнює швидкості розпилювання мішені [126]. Крім того, для методу ВЧ-розпилення характерне підплавлювання плівки високоенергетичним пучком частинок в процесі росту та ступінь нерівноважності конденсатів у цьому методі є набагато менше, ніж у випадку інших методів [120]. Для упорядкування структури після напилення, плівки піддавались термообробці в атмосфері повітря або кисню протягом 1–2 год при температурі 950–1100°C.

## **2.2. Установа для термообробки плівок.**

Установа для термообробки – це герметична металева шафа, під'єднана до витяжної системи.

Всередині шафи міститься :

1 – піч типу СШОЛ або СУОЛ для проведення термообробки зразків з кварцовим реактором, де розміщені експериментальні зразки;

2 – регулятор температури на базі приладу РИФ-101;

3 – термопара ;

4 – гумові шланги подачі газів в реактор.

Експериментальна установа дає можливість здійснювати термообробку плівок в газових атмосферах різного складу в температурному діапазоні 390 – 1400 К. Точність автоматичного регулювання температури регулятором становить

– 0.5 К. Максимальне відхилення температури в робочій зоні (враховуючи нерівномірність температури по довжині зони і точність регулювання) становить ~ 7 К.

Для термообробки у вакуумі плівки були поміщені у кварцовий контейнер, який, далі поміщали у кварцову ампулу. Підкладка з напиленою плівкою була розміщена так, щоб максимально зменшити її контакт із контейнером.

Температура печі піднімалася до заданої температури зі швидкістю 350°C/год. Після цього зразки витримувалися при заданій температурі протягом двох-трьох годин, після чого температура печі опускалася до кімнатної температури зі швидкістю 200°C/год.

### **2.3. Дослідження структури і хімічного складу отриманих тонких плівок**

Структура отриманих тонких плівок досліджувалась методом дифракції рентгенівських променів на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3.

Дана методика ґрунтується на використанні монохроматичного випромінювання  $\text{CuK}_\alpha$ -лінії з довжиною хвилі  $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$  і дає змогу на основі спостережуваних дифракційних кутів  $\theta$  розраховувати міжплощинні віддалі  $d$ .

Хімічний склад отриманих плівок і керамік було досліджено методом спектроскопії рентгенівських променів. При дослідженні плівок даний метод є одним з найефективніших для аналізу складу. Вимірювання здійснювались на рентгенофлюоресцентному апараті АРСП-1. На даному апараті проводиться визначення елементів, важчих від Ті ( $Z > 22$ ). Враховуючи точність вимірювання цього апарату, можна говорити про те, що наявність можливої сторонньої неконтрольованої домішки в отриманих плівках не більша ніж  $1 \cdot 10^{-3}$  мас.%. Базуючись на дослідження емісії рентгенівських променів вимірювалася кількість Y та Eu (або Tb) у тонких плівках. Завдяки цьому можна було підрахувати їх процентний вміст у сполуках.

За допомогою енергодисперсійного спектрометра OXFORD INCA Energy 350 здійснено елементний аналіз зразків у декількох точках на поверхні зразка.

### **2.4. Дослідження морфології поверхні отриманих тонких плівок**

Морфологія поверхні полікристалічних плівок  $Y_2O_3$  та  $Y_2O_3:Eu$  була досліджена за допомогою атомно-силового мікроскопа Solver P47 PRO (НТ-МДТ) у лабораторії атомно-силової мікроскопії ННЦ “Фрактал” Львівського національного університету імені Івана Франка. Дослідження здійснювались в контактному режимі та режимі періодичного контакту з частотою розгортки 1 Гц. Всі дослідження виконувались у повітряній атмосфері.

Використовуючи АСМ можна отримати дані про стан поверхні, її морфологію, обчислити деякі параметри поверхні, такі як середньоквадратична шорсткість, максимальна і середня висота неоднорідностей тощо.

Атомно-силовий мікроскоп – це різновид скануючого тунельного мікроскопа, у якому можна отримати топографічне зображення поверхні зразка на основі взаємодії між наконечником і поверхнею зразка. АСМ дозволяє використовувати для дослідження непровідні зразки. Типовий АСМ складається з кантилевера з маленьким наконечником (зондом) на вільному кінці, лазера, 4-квadrантного фотодіода та сканера. Характеристики поверхні можна досліджувати з дуже високою роздільною здатністю в діапазоні від 100 мкм до менше 1 мкм.

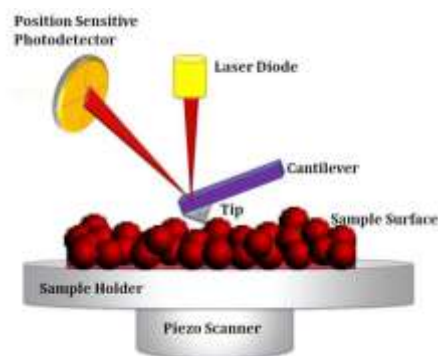


Рис. 2.3. Принципова схема атомно-силового мікроскопа [127].

Зазвичай АСМ зонд не рухається, замість його руху зразок переміщується в напрямку  $x$ ,  $y$ ,  $z$  за допомогою п'єзоелектричного матеріалу. П'єзоелектричні матеріали (п'єзокристали) – це керамічні матеріали, які можуть збільшуватися або зменшуватися під час прикладання напруги. Таким чином можуть бути можливими дуже точні рухи в напрямках  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Лазерний промінь фокусується на задній частині кантилевера, після чого відбивається до 4-квadrантного фото-

діодного детектора. За допомогою цього чутливого до положення фотодіода способу можна точно виміряти вигин кантилевера. Кантилевер відхиляється відповідно до варіацій величини атомної сили між наконечником і зразком, і таким чином детектор вимірює відхилення. Створене зображення і є топографічною ілюстрацією поверхні зразка [127].

Середньоквадратична шорсткість плівки  $R_q$ , була визначена за формулою:

$$R_q = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Z_i - Z_{ave})^2}{N}}, \quad (2.1)$$

де  $Z_i$  – висота точки,  $Z_{ave}$  – середня висота по поверхні,  $N$  – кількість точок.

Середня шорсткість плівки  $R_a$ , визначалась за формулою:

$$R_a = \frac{1}{L_x L_y} \int_0^{L_x} \int_0^{L_y} |f(x, y)| dx dy, \quad (2.2)$$

де  $f(x, y)$  – функція поверхні по відношенню до середньої площини,  $L_x, L_y$  – розміри поверхні.

Опрацювання отриманих даних та здійснення обчислень параметрів морфології поверхні були виконані за допомогою програмного пакету Image Analysis 2 (НТ-МДТ).

## **2.5. Дослідження оптичних властивостей отриманих тонких плівок (крайове поглинання)**

При дослідженні оптичного поглинання тонких плівок використовували установку на базі монохроматора СФ-4. Дана установка давала змогу досліджувати спектри поглинання в залежності від температури. Блок-схема установки представлена на рис. 2.4.

Зразок (1) розташовували у вакуумному кріостаті (2) з мідним кристалотримачем. Кріостат, який дозволяв охолоджувати зразок до температури рідкого азоту, складався із розділених вакуумною прокладкою порожнього циліндра і кришки. До кришки кріпився шток з резервуаром для заливки рідкого азоту. При цьому нижня частина штоку мала плоский виріз, розрахований на кріплення зразків.

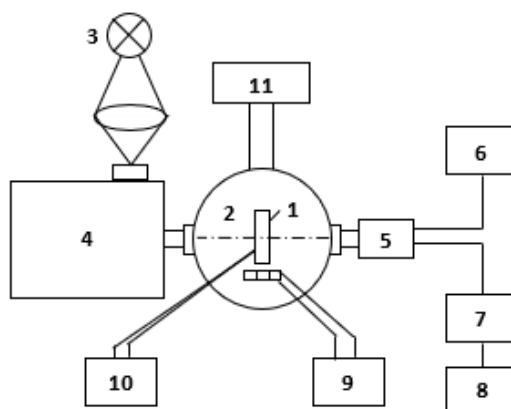


Рис. 2.4. Блок-схема для дослідження спектрів поглинання:

- 1 – досліджуваний зразок; 2 – вакуумний кріостат; 3 – стабілізоване джерело світла; 4 – монохроматор на базі спектрофотометра СФ-4А;  
 5 – фотоелектронний помножувач; 6 – джерело високої напруги ВС-22;  
 7 – прилад для вимірювання струмів ФЕП; 8 – самозаписувач типу ПДА-1;  
 9 – блок автоматичного регулювання температури зразка; 10 – пристрій для функціонального вимірювання температури зразка; 11 – вакуумна система.

Зразок за допомогою пружного затискача розміщувався так, щоб він повністю перекривав отвір для проходження світла. Дослідження проводилось у спектральній області 200–300 нм, у якій спостерігався край оптичного поглинання досліджуваних плівок у вказаному температурному діапазоні. Джерелом випромінювання в даній області була воднева лампа (3), світлення якої через монохроматор СФ-4А (4) попадало на зразок. Вимірювання температури проводилось з точністю 0.2–0.4 К за допомогою пристрою, що складався з мідь-константової термопари і вольтметра В7-21А (10). Для забезпечення режимів лінійного нагрівання або температурної стабілізації в діапазоні температур 80–450 К використовувався пристрій програмного регулювання температури РИФ-101 (9). Один спай термопари знаходився в безпосередньому контакті з досліджуваним зразком, а другий – при температурі рідкого азоту. Для забезпечення вакууму в системі використовувалась вакуумна система (11), що складалася із форвакуумного 2НВР-5ДМ та дифузійного НВД-0.25 насосів.



Живлення фотопомножувача здійснювалося від випростувача ВС-22 (6). Реєстрація інтенсивності світла, що пройшло через зразок, здійснювалося з допомогою фотоелектронного помножувача ФЭУ-18А (5) з підсилювачем (7), та самозаписувача ПДА-1 (8). Керування установкою здійснювалося з допомогою комп'ютера ІВМ/РС. Програми вимірювань написані на поширеній мові програмування – С. Експериментальні дані в процесі вимірювань передаються в комп'ютер, що дозволяє слідкувати за записом і загальним виглядом спектра поглинання на екрані монітора комп'ютера. Після отримання спектру він записується в спеціальному форматі для зчитування та редагування. Детальніший аналіз спектрів проводився за допомогою програмних пакетів "Spectra", "Origin", "Excel".

Крім того, дослідження оптичних властивостей тонких плівок в спектральній області 200–900 нм при 295 К було здійснене за допомогою двопробного спектрофотометра "Specord M40". Цей прилад дозволяє вимірювати спектри пропускання, поглинання та спектри відбивання.

## **2.6. Вимірювання люмінесцентних властивостей отриманих тонких плівок при різних видах збудження**

### *2.6.1. Установка для вимірювання фотолюмінесцентних властивостей*

Фотолюмінесценція (ФЛ) використовується для дослідження поділу фотогенерованих носіїв заряду, оскільки сигнал ФЛ зазвичай є результатом рекомбінації фотогенерованих електронно-діркових пар. Таким чином, висока інтенсивність ФЛ вказує на більшу рекомбінацію носіїв заряду, тоді як нижча інтенсивність ФЛ свідчить про максимальне розділення носіїв заряду, що дуже корисно для ефективної фотокаталітичної роботи. У випадку оптимального гетеропереходу інтенсивність ФЛ гаситься за рахунок максимального розділення носіїв заряду. Час життя також використовується для оцінки швидкості рекомбінації носіїв заряду. Довший термін служби відіграє життєво важливу роль з точки зору ефективної фотокаталітичної активності [128].

Вимірювання спектрів збудження ФЛ, спектрального складу ФЛ, залежності яскравості випромінювання від інтенсивності збудження, температурної залежності інтенсивності ФЛ, кривих ТСЛ та спектрів свічення ТСЛ були виконані на установці, блок-схема якої наведена на рис. 2.5.

Збудження люмінесценції здійснювалося за допомогою ксенонової лампи ДКсЭл-500 (3), яка випромінює неперервний спектр в ультрафіолетовій та видимій області спектру. Ксенонова лампа ДКсЭл-500 живилась від стабілізованого випростувача постійного струму типу 26-ВС-60. Вакуум в установці забезпечувався вакуумною системою, що складалась з форвакуумного ЗНВР-1Д та дифузійного НВД-0.25 насосів.

За допомогою конденсора було сфокусоване випромінювання лампи на вхідну щілину монохроматора ЗМР-3 (6), що дозволило направити монохроматичне світло заданої довжини хвилі на зразок (1), розташований на кристалотримачі вакуумного кріостата (2). Зразок був орієнтований під кутом  $45^{\circ}$  до напрямку падіння збуджуючого світла. Сигнал свічення зразків був зареєстрований через монохроматор ДМР-4 (11) та фотоелектронний помножувач ФЭУ-79 (12). Вхідна щілина монохроматора (11) була розташована перпендикулярно до напрямку збуджуючого світла, щоб запобігти небажаному його попаданню на реєструючу систему. При вимірюванні спектрів збудження ФЛ та кривих ТСЛ, замість монохроматора ДМР-4, використовувався набір скляних світлофільтрів. Сигнал з фотопомножувача (12) підсилювався постійним струмом (14) і реєструвався самозаписувачем ПДА-1 та паралельно відбувається подача сигналу на вхід ЕОМ. Температура досліджуваних зразків підтримувалась стабільною за допомогою пристрою програмованого регулювання температури РИФ-101 (17), температура якого реєструвалась мідь-константовою термопарою з вольтметром В7-21А (6), для забезпечення лінійності нагріву.

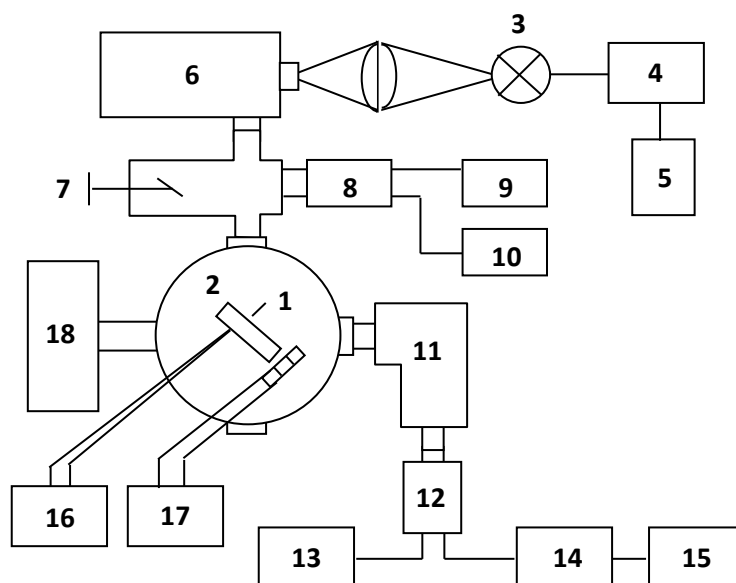


Рис. 2.5. Блок-схема для дослідження фотолюмінесцентних властивостей:

1 – досліджуваний зразок; 2 – вакуумний кріостат; 3 – ксенонова лампа ДКСШ-500; 4 – блок запалювання лампи; 5 – селеновий випростувач 26-ВС-60; 6 – монохроматор ЗМР-3; 7 – нормуючий пристрій; 8 – фотопомножувач; 9 – випростувач стабілізований; 10 – катодний повторювач; 11 – монохроматор ДМР-4; 12 – фотопомножувач; 13 – випростувач стабілізований; 14 – підсилювач постійного струму; 15 – самозаписувач типу ПДА-1; 16 – пристрій для вимірювання температури; 17 – блок автоматичного регулювання температури; 18 – вакуумна система.

Спектри збудження люмінесценції нормувались на постійну кількість падаючих на зразок квантів світла. Для цього було застосовано нормуючий пристрій (7), який розміщували під кутом  $45^\circ$  до напрямку поширення збуджуючого світла, яке потрапляло на пластинку з жовтим люмогеном. Квантовий вихід свічення даного люмогену не залежить від довжини хвилі збуджуючого світла в області 240-500 нм. Свічення люмогену, проходячи через фільтр, реєструвалось ФЭУ-35 (8), сигнал з якого потрапляв на катодний повторювач, де і порівнювався з опорним сигналом від джерела постійного струму. Якщо сигнал фотопомножувача дорівнює опорному, то на виході катодного повторювача результуючий сигнал дорівнює нулю, оскільки полярність

сигналів протилежна. При зміні довжини хвилі збуджуючого світла, внаслідок неоднакового спектрального розподілу інтенсивності свічення лампи, величина сигналу фотопомножувача змінюється. В результаті на виході катодного повторювача виникає сигнал, що дорівнює різниці опорного сигналу та сигналу з фотоелектронного помножувача. Після підсилення електронним підсилювачем УМ-109, сигнал подається на реверсивний двигун РД-09, який збільшує або зменшує ширину щілини монохроматора. Змінюючи величину опорного сигналу, можна змінювати рівень інтенсивності збуджуючого світла.

Поряд з описаною вище установкою спектри збудження люмінесценції та свічення за кімнатної температури вивчали у спектральному діапазоні 220-800 нм з використанням спектрофлуориметра Solar CM 2203. Як джерело збудження використовувалась ксенонова лампа потужністю 150 Вт. Реєстрація свічення здійснювалася за допомогою фотоелектронного помножувача Horiba Hamamatsu R928. Для спектрального розділення світлових пучків прилад використовує дві дифракційні ґратки, що забезпечують розділення до 0,1 нм. Крім того, прилад здійснює автоматичну корекцію спектрів збудження люмінесценції на інтенсивність свічення ксенонової лампи, а спектрів фотолюмінесценції на чутливість ФЕП.

#### *2.6.2. Методика дослідження катодолюмінесцентних властивостей плівок*

Коли електронний промінь взаємодіє з матеріалом, відбувається низка процесів, які використовуються для різних видів мікроскопії. Крім електронних сигналів, широкий спектр електромагнітного випромінювання в діапазоні від рентгенівських променів до середнього ІЧ-випромінювання генерується через різноманітні некогерентні та когерентні процеси. Випромінювання, яке генерується в ультрафіолетовому/видимому/ближньому інфрачервоному режимі електромагнітного спектра, називається катодолюмінесценцією (КЛ), походить від катодних променів (швидких електронів) і люмінесценції (випромінювання світла). Електронний промінь змушує матеріал флуоресціювати, коли він після збудження повертається до основного стану.

Для проведення дослідження катодолюмінесценції кристалів і плівок в різних умовах (в інтервалі енергій електронного пучка від 50 до 10000 еВ і в області температур від 80 до 350 К), було використано спеціальну установку, яка описана на рисунку 2.6. Зразок, кристал або плівка (27), розміщувався на тримачі (2) у вакуумному кріостаті (1). Якщо дослідження проводилося при кімнатній температурі, то на кристалотримач можна було помістити до 9 зразків разом з еталоном. Для контролю температури на тримач був приєднаний пристрій для вимірювання температури (21), дані з якого підсилювалися у пристрої (22) і передавалися через інтерфейс (12) до комп'ютера (13). Комп'ютер керував джерелом живлення нагрівника (22), яке вмикало або вимикало нагрівання зразків нагрівником (20). У кріостаті були встановлені високовольтна (3) і низьковольтна (5) електронні гармати. Високовольтна електронна гармата живилася від джерела високої напруги ВС-23 (16) через блок керування (15). Нитка розжарення катода живилася від джерела (17), підключеного до мережі електричного струму через роздільний трансформатор. Низьковольтна електронна гармата отримувала живлення від джерела (19) через блок керування (18). Для досягнення вакууму на рівні приблизно  $1 \cdot 10^{-5}$  Торр використовувалася вакуумна система (23, 24, 25), величина вакууму регулярно вимірювалася вакууметром (26). Зразок, кристал або плівка, опромінювався електронним пучком з густиною струму від 0.1 до 200 мкА/см<sup>2</sup> і енергією електронів від 2 до 8 кеВ за допомогою високовольтної електронної гармати або при густині струму від 0.1 до 3000 мкА/см<sup>2</sup> і енергії збуджуючих електронів від 0.1 до 3 кеВ за допомогою низьковольтної електронної гармати. Інтенсивність свічення катодолюмінесценції вимірювалася за допомогою фотодіода (9), сигнал з якого був підсилений підсилювачем (10) і записувався комп'ютером з використанням цифрового вольтметра В7-21. Фотодіод був прокалібрований відносно РТН-30с, що дозволяло виражати інтенсивність свічення в енергетичних одиницях. Спектри люмінесценції досліджувалися через кварцове вікно кріостата за допомогою монохроматора (7). Вихідний сигнал монохроматора підсилювався фотоелектронним помножувачем (8), сигнал з якого подавався на підсилювач (10) і реєструвався амперметром (28). Потім сигнал

передавався через аналогово-цифровий перетворювач інтерфейса (12) в комп'ютер (13) для запису спектру люмінесцентного свічення. Для сканування довжин хвиль монохроматором використовувався кроковий двигун (11), який керувався комп'ютером (29). Дослідження спектрів катодолюмінесценції здійснювалось в діапазоні довжин хвиль 200–800 нм.

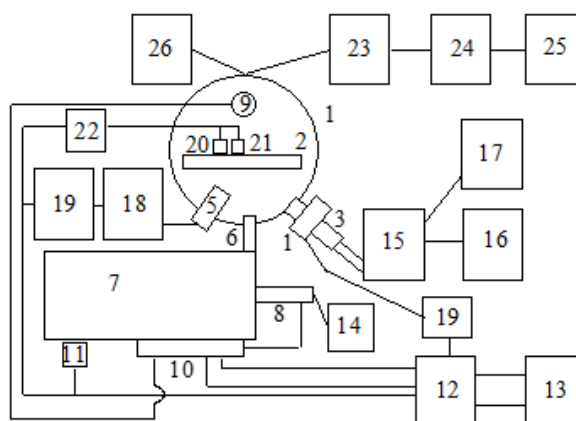


Рис. 2.6. Схема установки для дослідження КЛ властивостей кристалів та плівок.

1 – криостат; 2 – кристало-(плівко-)тримач; 3 – високовольтна електронна гармата; 4 – магнітна відхиляюча система; 5 – низьковольтна електронна гармата; 6 – конденсор; 7 – монохроматор СФ-4А; 8 – фотоелектронний помножувач ФЕП-100; 9 – фотодіод ФД-288; 10 – підсилювач сигналів фотоелектронного помножувача і фотодіода; 11 – кроковий двигун; 12 – інтерфейс для зв'язку з комп'ютером, який містить аналогово-цифровий і цифро-аналоговий перетворювачі; 13 – комп'ютер ІВМ/РС; 14 - блок живлення фотоелектронного помножувача; 15 – блок управління високовольтною електронною гарматою; 16 – джерело високої напруги ВС-23; 17 – джерело живлення нитки розжарення катода; 18 – блок керування низьковольтною електронною гарматою; 19 – джерело живлення низьковольтної електронної гармати; 20 – нагрівник; 21 – пристрій для вимірювання температури; 22 – джерело живлення нагрівника і підсилювач сигналів температури; 23 – азотна пастка; 24 – дифузійний насос Н100/350; 25 – форвакуумний насос 2НВР-5ДМ; 26 – вакууметр ВІТ-1А.

Керування установкою здійснюється з допомогою комп'ютера IBM/PC. Програми для вимірювань написані на мові програмування C. Під час проведення експериментів отримані дані передаються в комп'ютер, що дозволяє спостерігати за записом і загальним виглядом спектра КЛ на моніторі комп'ютера. Після отримання спектра він зберігається в спеціальному форматі для спектрів люмінесцентного свічення (\*.spd). Для перегляду і аналізу цих спектрів використовувалась спеціальна програма, написана на мові C і називається "spdviewer". Вона надає можливість детального перегляду спектрів як в енергетичних одиницях, так і в одиницях довжин хвиль. Крім того, ця програма розраховує довжини хвиль і енергетичні одиниці (eV) в точках максимальної інтенсивності свічення, а також визначає координати колірності отриманого люмінесцентного свічення. "spdviewer" також має можливість зберігати спектри у більш громіздкому, але дуже поширеному форматі ASCII. Цей формат можна відкрити за допомогою практично будь-якого графічного редактора, що дає можливість подальшої обробки результатів катодолюмінесцентних вимірювань. Детальніший аналіз спектрів проводився за допомогою стандартних програмних пакетів "Spectra", "Origin", "Excel".

## 2.7. Висновки до розділу II.

1. Використано методи дискретного термічного випаровування та ВЧ іонно-плазмового напилення для одержання тонких полікристалічних плівок чистого та активованого  $\text{Eu}^{3+}$  оксиду ітрію з різними розмірами нанозерен, що формують плівку на підкладках з плавленого кварцу.

2. Встановлено, що здійснена, після осадження плівок, термообробка на повітрі, в атмосфері кисню або аргону при 950–1100°C приводить до упорядкування структури плівок після напилення.

3. Встановлено, що попередній нагрів підкладок перед напиленням забезпечує усунення неоднорідностей за складом у чистих та активованих тонких плівках.

4. Структура отриманих тонких плівок досліджувалась методом дифракції рентгенівських променів на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3.

5. Дослідження морфології поверхні отриманих тонких плівок було здійснено з використанням АСМ. З його допомогою отримано інформацію про стан поверхні, її морфологію, обчислено такі параметри поверхні як середні діаметри зерен, середньоквадратична шорсткість, максимальна і середня висота неоднорідностей тощо.

6. Дослідження оптико-люмінесцентних властивостей отриманих плівок проведено на стандартному, багатократно апробованому обладнанні, що свідчить про достовірність отриманих результатів. Крім того, достовірність було підтверджено статистичним аналізом отриманих результатів.



## РОЗДІЛ 3. Синтез і дослідження структури тонких плівок $Y_2O_3:Eu$

### 3.1. Вплив складу і тиску робочого газу на швидкість нанесення тонких плівок $Y_2O_3:Eu$

При ВЧ-розпиленні структури отримуваних плівок  $Y_2O_3:Eu$  залежать від таких факторів як температура підкладки, енергія і склад бомбардуючих іонів та склад мішені розпилення. Одним з найнадійніших способів визначення складу і структури досліджуваної речовини є рентгенофазовий аналіз. На рис. 3.1 наведено рентгенівські дифрактограми тонких плівок  $Y_2O_3:Eu$ , одержаних ВЧ іонно-плазмовим розпиленням у різних атмосферах. Детальне дослідження дифрактограм плівок  $Y_2O_3:Eu$ , нанесених на підкладку без підігріву (без додаткового відпалу на повітрі), показує, що вони містять відносно широку смугу в області  $2\Theta \approx 28 \div 31^\circ$ , яка зумовлена рефлексом відбивання від площини (222) в  $Y_2O_3$  кубічної модифікації. Для впорядкованої структури  $Y_2O_3$  значення  $2\Theta \approx 29.18^\circ$ . При цьому було встановлено, що при зростанні вмісту кисню у складі атмосфери розпилення (рис. 3.1, криві 1 – 5) спостерігається зміщення максимуму відбивання у сторону більших значень кута  $2\Theta$  та збільшується його асиметрія. Причиною такого зміщення може бути часткове зменшення міжплощинних віддалей в  $Y_2O_3$ . За наявності в розпилювальній атмосфері кисню, визначальним на формування плівок є утворення дефектів, що містять надлишковий кисень, внаслідок взаємодії кисню, що міститься у плазмі з утвореною плівкою  $Y_2O_3:Eu$ . Зокрема, проведені дослідження показали, що при однакових умовах розпилення мішені температура плівок  $Y_2O_3:Eu$  при нанесенні в атмосфері кисню приблизно в 1.5 рази вища, ніж при нанесенні в атмосфері аргону. Найбільш імовірно, що виявлене зростання температури викликане зростанням інтенсивності бомбардування створюваної плівки іонами  $O^-$  [131].

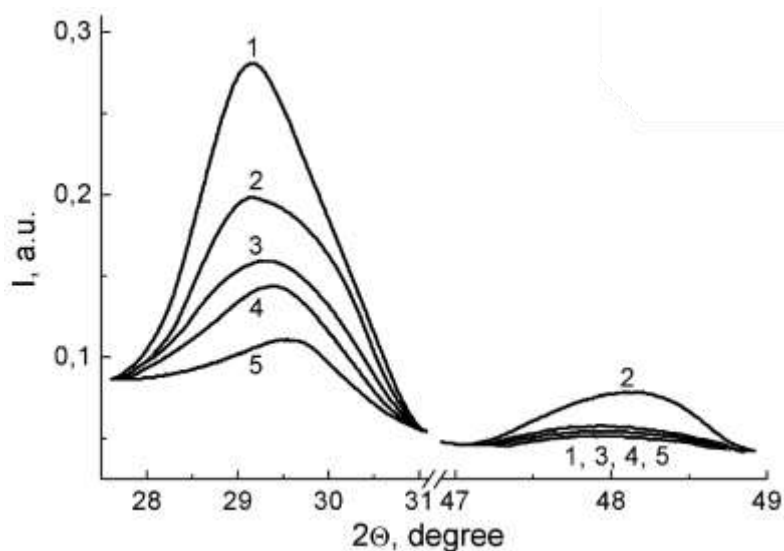


Рис. 3.1. Рентгенівські дифрактограми тонких плівок  $Y_2O_3:Eu$ , одержаних ВЧ розпиленням (без термообробки), напилених в атмосфері 100% Ar (1), 75% Ar + 25%  $O_2$  (2), 50% Ar + 50%  $O_2$  (3), 25% Ar + 75%  $O_2$  (4), 100%  $O_2$  (5) [130].

Ще однією причиною високої чутливості структури плівок  $Y_2O_3:Eu$  до вмісту кисню в розпилювальній атмосфері може бути зміна властивостей самої мішені при реактивному осадженні. В роботі [132] зазначається, що матеріал мішені розпилюється внаслідок прямої передачі імпульсу від бомбардуючого іона і одержання поверхневим атомом енергії, а також завдяки процесу виділення енергії в поверхневій зоні мішені, коли пружні зіткнення внутрішніх атомів є достатніми для вибивання поверхневих частинок [133]. Більшість експериментальних досліджень, особливо при розпиленні діелектриків і тугоплавких матеріалів, свідчать на користь механізму першого типу. Однак у реактивному середовищі суттєвий вплив на процес розпилення може відігравати і другий механізм [134]. При зростанні парціального тиску кисню в розпилювальній атмосфері спостерігалось потемніння поверхні мішені оксиду ітрію. Це свідчить про зміну складу і структури поверхні мішені внаслідок виділення енергії в поверхневій зоні мішені як результат протікання фізико-хімічних процесів за участі кисню.

Відомо, що ширина дифракційних смуг залежить від наявності у зразку дефектів, механічних напружень та від розміру областей когерентного

розсіювання (розміру нанокристалітів). Таким чином, дані про ширини дифракційних смуг на рентгенограмах можна використовувати як для визначення розміру частинок, які формують зразок, так і для механічних напружень в них [135].

Згідно з Дебаєм і Шеррером, зв'язок між шириною смуги і розміром кристалітів  $d$  (нм) задається рівнянням

$$d = \frac{0.94 \lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (3.1)$$

де  $\lambda$  – довжина хвилі, рівна 0.15418 нм (CuK $_{\alpha}$  – випромінювання),  $\beta$  – ширина смуги на половині висоти,  $\theta$  – кут дифракції.

Другою причиною розширення смуг на дифрактограмах можуть бути дефекти та недосконалість структури кристалітів, які зумовлюють напруження в кристалах. Розширення смуги, пов'язане з напруженнями, описується співвідношенням

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \operatorname{tg} \theta}, \quad (3.2)$$

де  $\varepsilon$  – середня величина напружень кристалічної ґратки.

У другому випадку для характеристичних смуг на дифрактограмі відношення  $\beta/(4 \operatorname{tg} \theta)$  будуть мати близькі за величиною значення.

Таблиця 3.1

Аналіз розширень дифракційної смуги від площини (222) у тонких плівках Y $_2$ O $_3$ :Eu, залежно від складу атмосфери ВЧ-розпилення

Атмосфера розпилення	Кут $2\theta$	$\beta$	$d$ , нм	$\varepsilon$
100% Ar	29.2	0.0279	5.9	0.0125
75% Ar + 25% O $_2$	29.2	0.0314	5.3	0.0140
50% Ar + 50% O $_2$	29.3	0.0332	5.0	0.0148
25% Ar + 75% O $_2$	29.4	0.0332	5.0	0.0147
100% O $_2$	29.6	0.0332	5.0	0.0146

Якщо ж розширення смуг зумовлене наявністю у зразку дуже малих за розміром частинок, то для характеристичних смуг будуть близькими значення  $\beta \cos \theta$ .

У таблиці 3.1 наведено результати розрахунків розмірів кристалітів  $d$  та середніх величин напружень кристалічної ґратки  $\epsilon$  у плівкових  $Y_2O_3:Eu$  залежно від складу атмосфери ВЧ-розпилення, виконані для основної характеристичної смуги –  $29.2^\circ$  від площини (222).

Графічне зображення отриманих результатів наведено на рис.3.2.

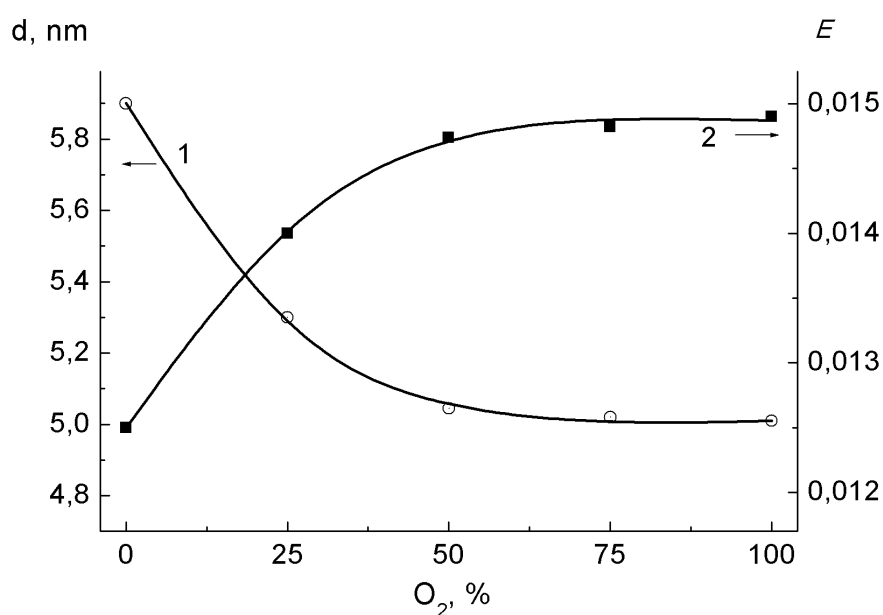


Рис. 3.2. Залежність розмірів нанокристалітів (1) та середніх напружень кристалічної ґратки (2) в тонких плівках  $Y_2O_3:Eu$  від вмісту  $O_2$  в розпилювальній атмосфері Ar [130].

Аналіз наведених у таблиці 3.1 та на рис.3.2 результатів вказує на те, що для плівок, нанесених у розпилювальній атмосфері, що містить 50% і більше  $O_2$  основною причиною розширення дифракційних смуг є дефекти у нанокристалітах, які зумовлюють механічні напруження. Це свідчить про те, що додавання в розпилювальну атмосферу  $O_2$  зменшує структурну досконалість тонких плівок  $Y_2O_3:Eu$  і приводить до зменшення розмірів нанокристалітів, які формують плівку від 5,9 до 5,0 нм відповідно.

Залежність швидкості нанесення тонких плівок  $Y_2O_3:Eu$  від тиску робочого газу Ar наведено на рис. 3.3. Як видно з рис. 3.3, дана залежність має максимальне

значення швидкості нанесення при деякому значенні тиску робочого газу. Зменшення коефіцієнта розпилення, який оцінюється за швидкістю нанесення речовини на кварцову підкладку, при збільшенні тиску, може бути пояснене за рахунок зворотної дифузії та зворотного розсіювання. При зворотній дифузії має місце дифузне повернення розпиленних атомів, що мають середню кінетичну енергію  $E_a$  приблизно рівну середній кінетичній енергії іонів інертного газу  $E_g$  ( $E_a \approx E_g$ ), що попадають на мішень. При зворотному відбиванні спостерігається повернення розпиленних атомів на мішень внаслідок їх розсіювання на атомах робочого газу.

Сильне зменшення коефіцієнта розпилення мішені в області 10 Па можна пов'язати з ростом густини потоку бомбардуючих іонів, які підвищують локальну температуру мішені.

Згідно з отриманою експериментальною залежністю (рис. 3.3) оптимальний тиск робочого газу аргону виявився рівним 0.89 Па при напиленні тонких плівок  $Y_2O_3:Eu$ . Зазначимо, що дана величина буде змінюватись при зміні геометричних параметрів системи розпилення та при зміні складу робочого газу.

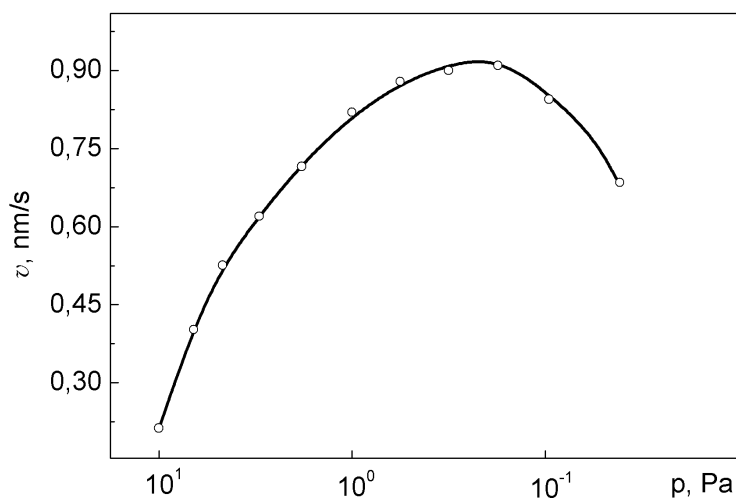


Рис. 3.3. Залежність швидкості нанесення тонких плівок  $Y_2O_3:Eu$  при ВЧ напиленні від тиску робочого газу (Ar, 100 %) [136].

Залежність швидкості нанесення тонких плівок  $Y_2O_3:Eu$  при наявності робочого газу-суміші  $Ar+O_2$  від густини бомбардуючих іонів подано на рис. 3.4.

Як видно з отриманих результатів, збільшення парціального тиску кисню в суміші робочого газу веде до зменшення швидкості нанесення.

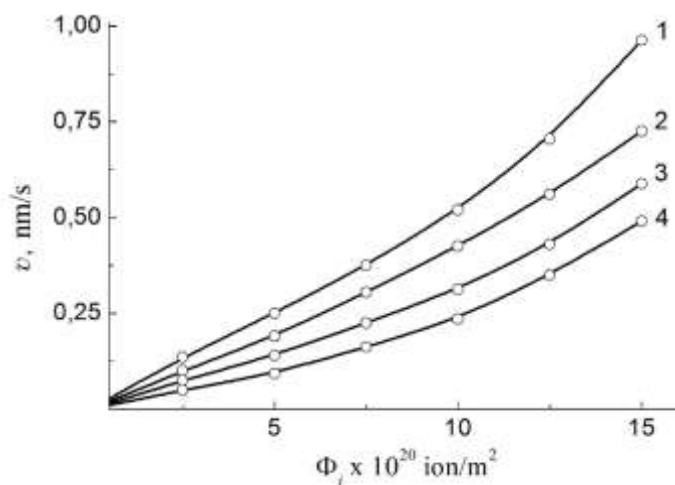


Рис. 3.4. Залежність швидкості нанесення тонких плівок  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  при ВЧ-напиленні від густини бомбардуючих іонів при парціальному тиску кисню 0% (1), 20% (2), 40% (3), 60% (4) [136].

Залежність швидкості нанесення тонких плівок  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  на кварцові підкладки при ВЧ-напиленні в атмосфері суміші газів  $\text{Ar}+\text{O}_2$  різного процентного складу наведено на рис. 3.5.

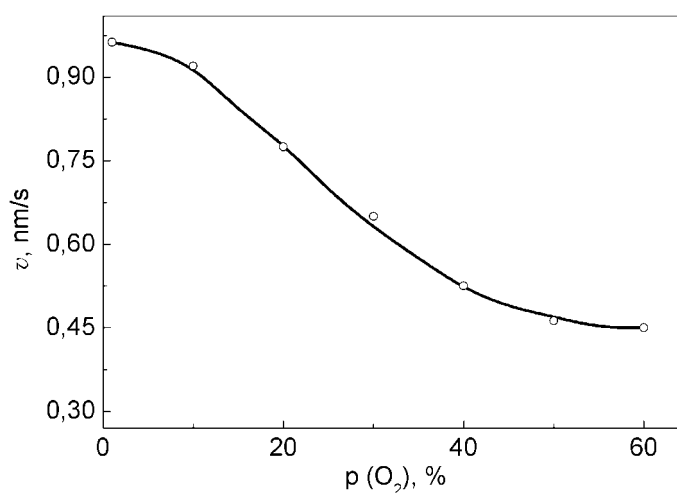


Рис. 3.5. Залежність швидкості нанесення тонких плівок  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  при ВЧ-напиленні від величини парціального вмісту кисню в робочій атмосфері  $\text{Ar} + \text{O}_2$  [136].

Згідно з одержаними результатами, збільшення парціального складу кисню в суміші атмосфери розпилення  $Ag+O_2$  приводить до зменшення швидкості напилення. Таку залежність можна пояснити зменшенням загальної кінетичної енергії іонів, що бомбардують мішень, оскільки  $m_{Ag} > m_{O_2}$ . В області 0 – 10 %  $O_2$  в суміші  $Ag+O_2$  швидкість напилення слабо змінюється при зміні парціального складу кисню, і така атмосфера може бути використана для найшвидшого нанесення тонких плівок  $Y_2O_3:Eu$ .

### **3.2. Вплив концентрації активатора $Eu^{3+}$ на швидкість нанесення тонких плівок і яскравість катодолюмінесценції тонких плівок $Y_2O_3:Eu$**

Проведені дослідження показують помітний вплив на швидкість нанесення тонких плівок  $Y_2O_3:Eu$  тиску і складу газу, у якому проводиться напилення тонких плівок. Залежність швидкості нанесення тонких плівок  $Y_2O_3:Eu$  від тиску робочого газу наведено у попередньому розділі.

Крім описаних вище досліджень нами вивчався вплив концентрації активатора на структуру плівок  $Y_2O_3:Eu$ . Було встановлено, що при зміні концентрації активатора в межах від 0 до 10 мол. % структура плівок визначалась переважаючою орієнтацією у площині [222]. При цьому слід зазначити, що при концентрації активатора 7.5 мол. % менш інтенсивний дифракційний рефлекс від площини [440] мав найбільшу інтенсивність серед досліджуваних плівок. Характерно, що тонкі плівки  $Y_2O_3:Eu$  з такою концентрацією активатора володіють найінтенсивнішим свіченням катодолюмінесценції (КЛ). Характерні отримані результати наведено у табл. 3.2.

Таблиця 3.2

Вплив концентрації активатора на яскравість катодолюмінісценції в тонких плівках  $Y_2O_3:Eu$

№ п/п	Газове середовище в камері		Концентрація $Eu_2O_3$ , мол. %	Яскравість КЛ відносно порошкового еталону, %
	склад	тиск, Па		
1	Ar 100 %	0.9	2.5	91
2	Ar 100 %	0.9	5	103
3	Ar 100 %	0.9	7.5	135
4	Ar 100 %	0.9	10	102

При цьому було встановлено, що швидкість нанесення плівок  $Y_2O_3:Eu$  при зміні концентрації активатора від 0 до 10 мол. % при сталих параметрах ВЧ-установки залишалась практично постійною.

Для аналізу отриманих у роботі результатів потрібно виходити з того, що нанесення досліджуваних тонких плівок  $Y_2O_3:Eu$  проводилось у плазмі тліючого ВЧ-розряду. Для такої плазми характерні процеси іон-атомної та іон-іонної перезарядки, внаслідок чого спостерігається низка ефектів, таких як зворотне розсіювання і зворотна дифузія. Крім цих процесів, отримані у роботі результати можна пояснити на основі ще одного фактору – резонансної перезарядки. Вона впливає на залежності коефіцієнта розпилення мішені від тиску робочого газу та енергії бомбардуючих іонів.

Під час наплення резонансна перезарядка проходить за типовою схемою:



де  $A^*$  і  $A$  – іон та атом робочого газу відповідно.

При заданій віддалі  $R$  між ядрами частота переходу електрона  $\nu(R)$  від атома до іона використовуваного робочого газу визначається перекриттям хвильових функцій електрона [137].

$$\nu(R) \sim \exp(-jR), \quad (3.4)$$



де  $j = \sqrt{J}$ ,  $J$  – потенціал іонізації атома.

З іншого боку, розпилення матеріалу мішені можливе при досягненні іонами робочого газу кінетичної енергії, яка буде більшою за деяку порогову величину  $E_0$ .

При зменшенні віддалі між взаємодіючим атомом та іоном зростає імовірність резонансної перезарядки. Це приводить до зменшення енергії бомбардуючих іонів, а отже і до зменшення коефіцієнта розпилення мішені.

Збільшення швидкості бомбардуючих іонів при зростанні їх енергії приводить до зменшення часу зіткнення. Це приводить у свою чергу до зменшення резонансної перезарядки і до зростання коефіцієнта розпилення мішені.

Виходячи з цих двох механізмів можна пояснити зменшення коефіцієнта розпилення мішені при зростанні тиску робочого газу. При цьому зменшення віддалі між взаємодіючим атомом та іоном підвищує імовірність резонансної перезарядки, що приводить до зменшення енергії бомбардуючих іонів у зв'язку із зменшенням часу зіткнення.

Отже, для зменшення впливу резонансної перезарядки на процес осадження плівок потрібно працювати в області низького тиску робочого газу при високих енергіях іонів.

### **3.3. Порівняльна характеристика поверхні тонких плівок $Y_2O_3:Eu$ одержаних дискретним та ВЧ розпиленням**

Тонкі плівки  $Y_2O_3:Eu$  були отримані методами дискретного випаровування та ВЧ-розпилення. Мікрофотографії поверхні плівок зображені на рис 3.6. Топографія зразків кількісно характеризувалась стандартними параметрами: середньоквадратичною шорсткістю, максимальною висотою зерен, середнім діаметром зерен, які розраховувались за даними АСМ для ділянок однакового розміру ( $2000 \times 2000$  нм). Характерні параметри тонких плівок  $Y_2O_3:Eu$  отримані для дискретного випаровування та ВЧ-розпилення наведено у табл. 3.3.

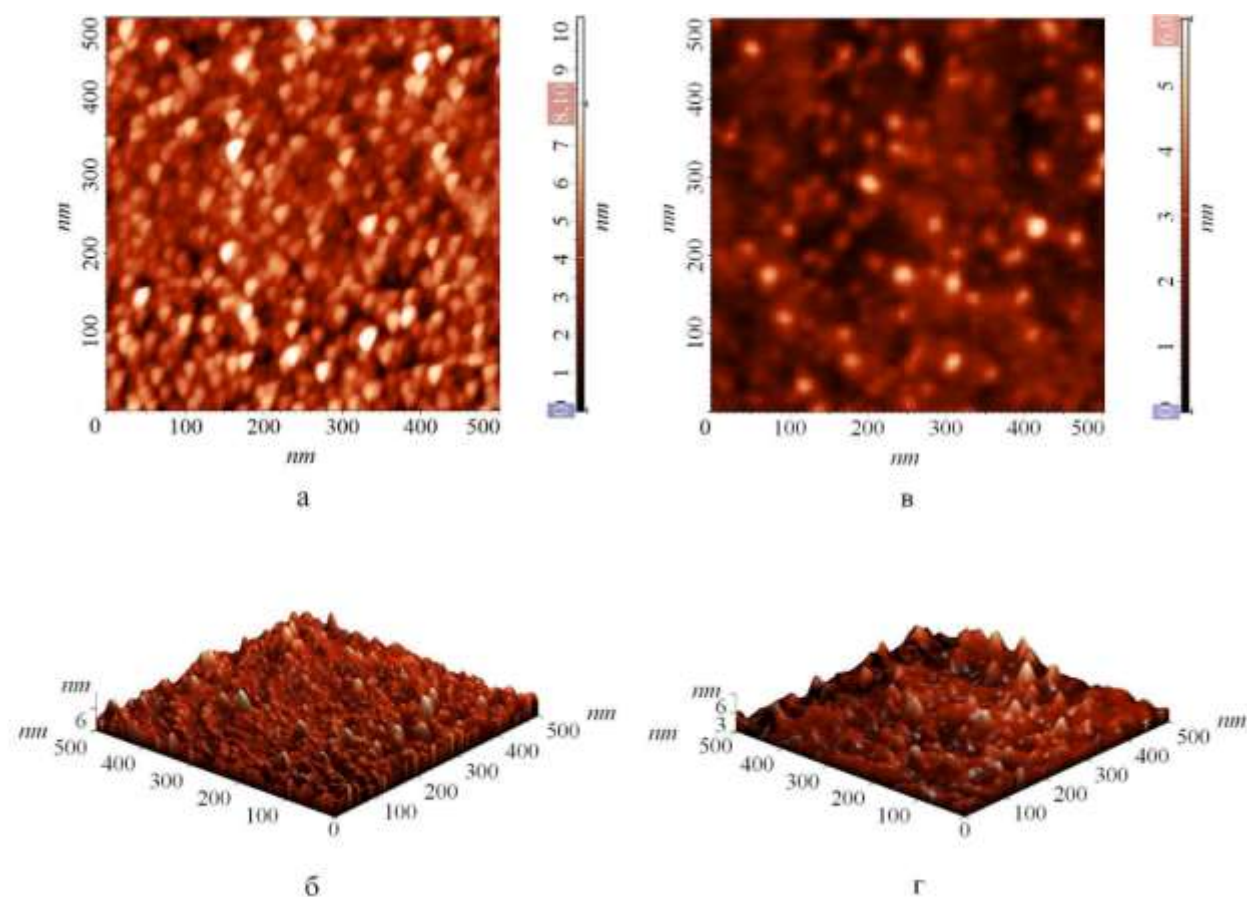


Рис. 3.6. Зображення морфології поверхні тонкої плівки  $Y_2O_3:Eu$  одержаної методом дискретного випаровування (а, б) та ВЧ-розпилення (в, г). Зображення а і в – двовимірні, б і г – тривимірні [138].

Аналіз АСМ зображень (рис. 3.6) та параметрів кристалічних зерен (табл. 3.3) поверхні плівок  $Y_2O_3:Eu$  показує, що при переході від ВЧ-розпилення до дискретного випаровування зростає середньоквадратична шорсткість поверхні та максимальна висота зерен. Зростання параметру середньоквадратичної шорсткості свідчить про ускладнення структури поверхні.

Співставлення гістограм розподілу висот (рис.3.7) показує, що перехід від ВЧ-розпилення до дискретного випаровування також приводить до утворення більш гострих піків на поверхні плівки.

Таблиця 3.3

Параметри кристалічних зерен тонких плівки  $Y_2O_3:Eu$ 

Параметр	ВЧ-розпилення	Дискретне розпилення
Діаметр зерен, нм	15,7	15,7
Середня квадратична шорсткість, нм	0,7	1,2
Максимальна висота зерен, нм	6,0	10,3
Об'єм зерен, нм <sup>3</sup>	1123,5	1469,5

Деяке зменшення концентрації зерен і одночасний ріст розмірів зерен в тонких плівках  $Y_2O_3:Eu$  при переході від ВЧ-розпилення до дискретного випаровування (табл. 3.3) свідчить про можливість переходу поверхні плівки  $Y_2O_3:Eu$  при дискретному випаровуванні у більш наноструктурований стан за рахунок кристалізації поверхневого шару.

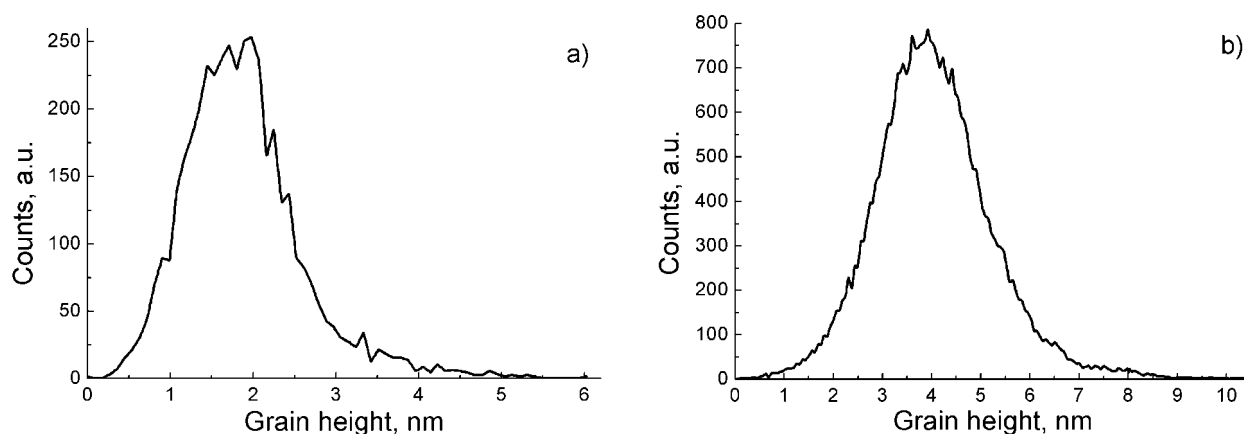


Рис. 3.7. Розподіл висоти зерен на АСМ – зображенні тонких плівок  $Y_2O_3:Eu$ , отриманих ВЧ-розпиленням (а) та дискретним випаровуванням (b) [138].

В загальному, було встановлено, що розподіл зерен за розміром досить добре описується нормальним логарифмічним законом, що характерне для полікристалічних матеріалів [139].

$$f(d) = \frac{1}{\sigma d \sqrt{2\pi}} e^{-(\ln d - \mu)^2 / 2\sigma^2}, \quad (3.5)$$

де  $d$  – діаметр зерна,  $\sigma$  – середнє квадратичне відхилення (дисперсія)  $\ln d$ ,  $\mu$  – середня величина  $\ln d$ .

На рис 3.8 зображено розподіл розмірів зерен та розрахований апроксимований розподіл за діаметром на АСМ-зображеннях тонких плівок  $Y_2O_3:Eu$ , отриманих дискретним випаровуванням та ВЧ-розпиленням. Розростання зерен плівки  $Y_2O_3:Eu$  при дискретному напиленні приводить до появи додаткових максимумів на розрахованому розподілі зерен за діаметром на АСМ-зображеннях (рис. 3.8б).

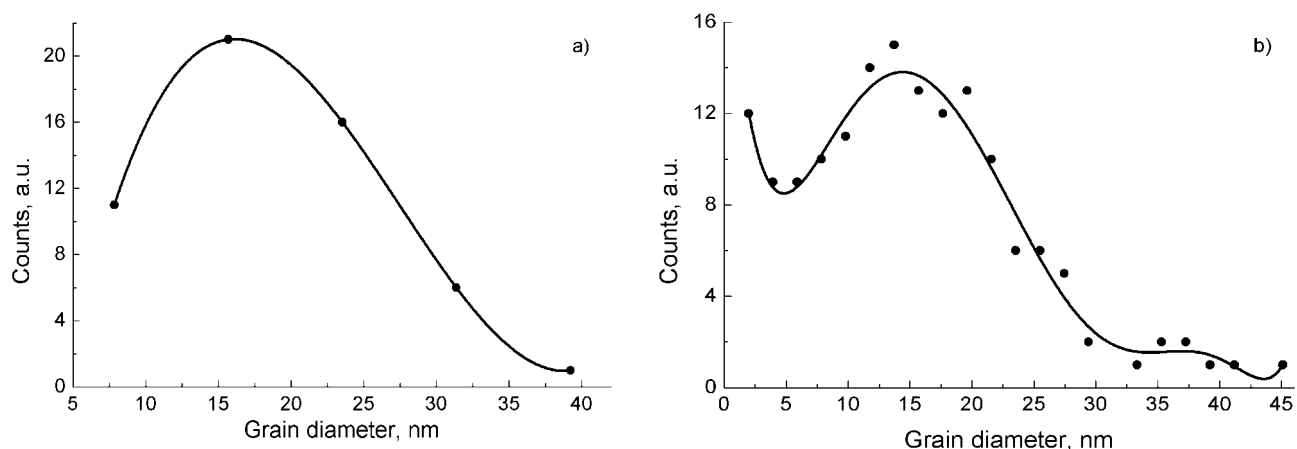


Рис. 3.8. Розподіл розмірів діаметрів зерен та розрахований апроксимований розподіл за діаметром на АСМ-зображеннях тонких плівок  $Y_2O_3:Eu$ , отриманих ВЧ-розпиленням (а) та дискретним випаровуванням (б) [138].

Проведений аналіз показує, що для поверхні плівок при ВЧ-розпиленні спостерігається один розподіл за діаметром з максимумом біля 16 нм і дисперсією 3 нм, а при дискретному випаровуванні – принаймні два розподіли з максимумами біля 16 та 36 нм і дисперсією 3,3 і 3,0 нм відповідно та деяке зростання кількості зерен в області малих діаметрів. Так як центри отриманих розподілів досить близько співвідносяться як цілі числа 1:2, то це свідчить про можливе зростання малих зерен з утворенням великих.

### 3.4. Структура та морфологія поверхні тонких плівок $Y_2O_3:Eu$ при високочастотному іонно-плазмовому розпиленні

Мікрофотографії поверхні плівок  $Y_2O_3:Eu$  одержаних методом ВЧ-розпилення з різною концентрацією активатора наведено на рис. 3.9.

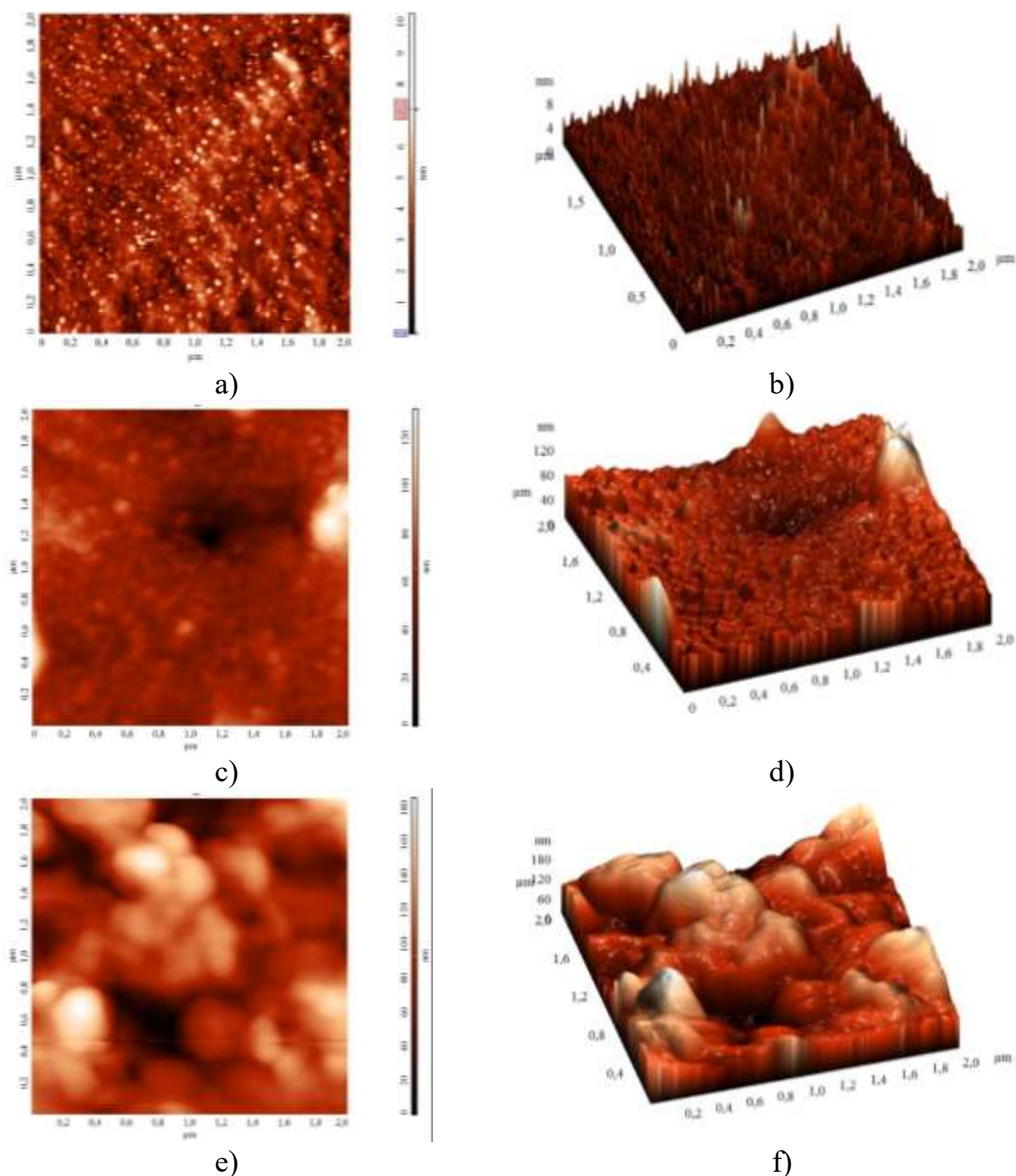


Рис.3.9. Зображення морфології поверхні тонких плівок  $Y_2O_3:Eu$ , одержаних методом ВЧ-розпилення в атмосфері аргону при концентраціях активатора 1.0 мол.% (а, b), 2.5 мол.% (с, d) і 5 мол.% (е, f). Зображення а, с, е – двовимірні, b, d, f – тривимірні [140].

Топографія зразків також кількісно характеризувалась стандартними параметрами: середньоквадратичною шорсткістю, максимальною висотою зерен, середнім діаметром зерен, які розраховувались за даними АСМ для ділянок однакового розміру (2000×2000 нм). Характерні параметри тонких плівок  $Y_2O_3$  з різною концентрацією активатора наведено у табл. 3.4. Як видно з одержаних результатів, концентрація активатора має досить суттєвий вплив на розміри кристалічних зерен і шорсткість поверхні плівок.

Таблиця 3.4

Параметри кристалічних зерен тонких плівок  $Y_2O_3:Eu$ 

Параметр	Концентрація активатора $Eu^{3+}$		
	1.0 мол.%	2.5 мол.%	5.0 мол.%
Середній діаметр зерен, нм	15.7	63.1	196.0
Середня квадратична шорсткість, нм	0.7	5.7	34.1
Максимальна висота зерен, нм	6.1	48.4	213.6

Аналіз АСМ зображень (рис. 3.9) та параметрів кристалічних зерен (табл. 3.4) на поверхні плівок  $Y_2O_3:Eu$  показує, що при зростанні концентрації активатора в тонких плівках  $Y_2O_3:Eu$  зростають розміри кристалічних зерен, які формують дані плівки. Таке зростання розмірів кристалічних зерен і, зокрема, зростання параметру середньоквадратичної шорсткості свідчить про ускладнення структури поверхні.

Співставлення гістограм розподілу висот зерен (рис. 3.10) показує, що зростання концентрації активатора в тонких плівках  $Y_2O_3:Eu$  приводить до утворення більш гострих піків на поверхні плівок.

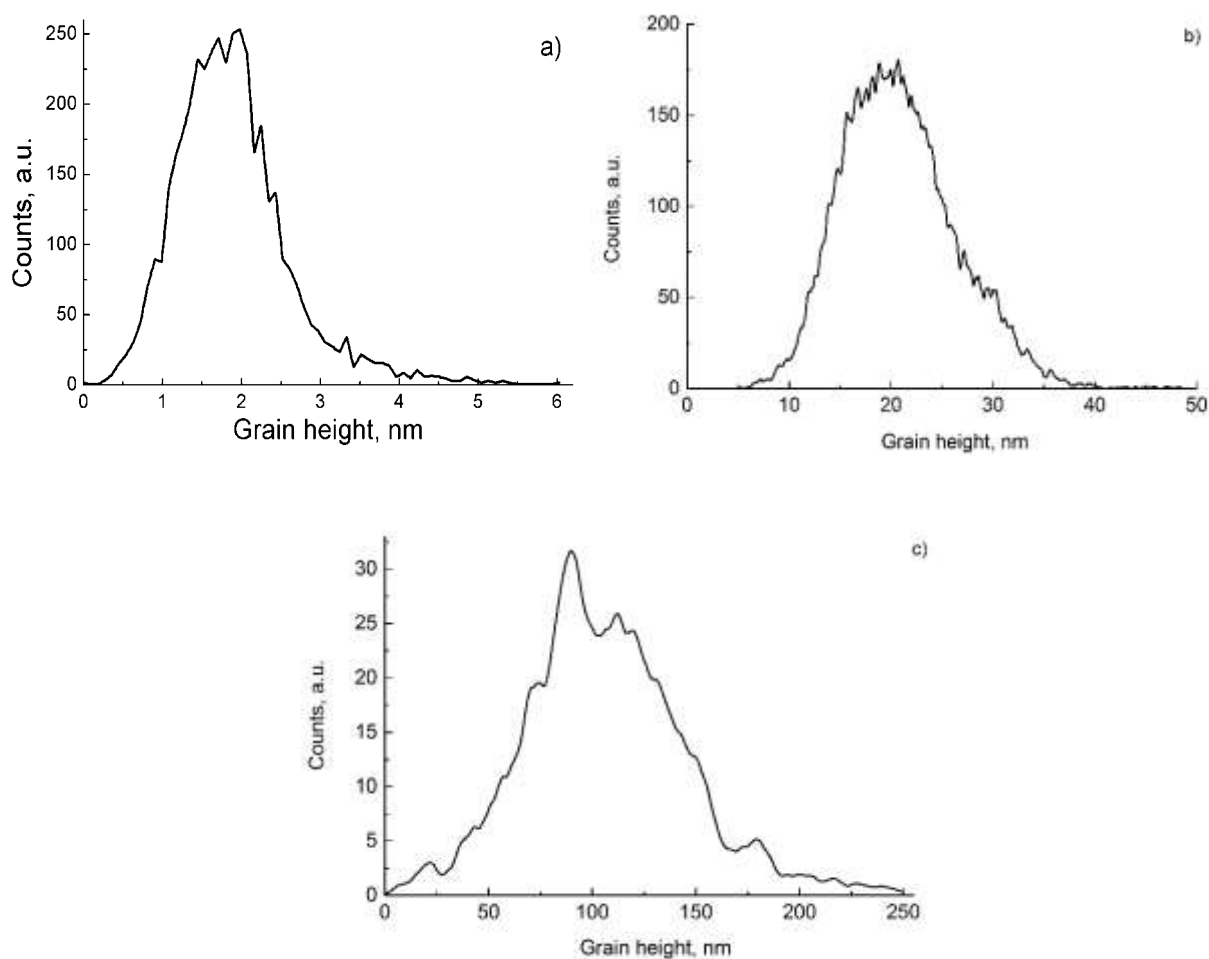


Рис. 3.10. Розподіл висоти зерен на АСМ-зображенні тонких плівок  $Y_2O_3:Eu$ , отриманих ВЧ-розпиленням з концентрацією активатора 1.0 мол.% (а), 2.5 мол.% (б) і 5.0 мол.% (с) [140].

Зростання розмірів кристалічних зерен і одночасне зменшення концентрації зерен в тонких плівках  $Y_2O_3:Eu$  при зростанні концентрації активатора (рис. 3.9) свідчить про можливість переходу поверхні плівки  $Y_2O_3:Eu$  при зростанні концентрації активатора в більш наноструктурований стан за рахунок кристалізації поверхневого шару. Характерні розподіли розмірів діаметрів зерен у тонких плівках  $Y_2O_3:Eu$  з різною концентрацією активатора наведені на рис. 3.11.

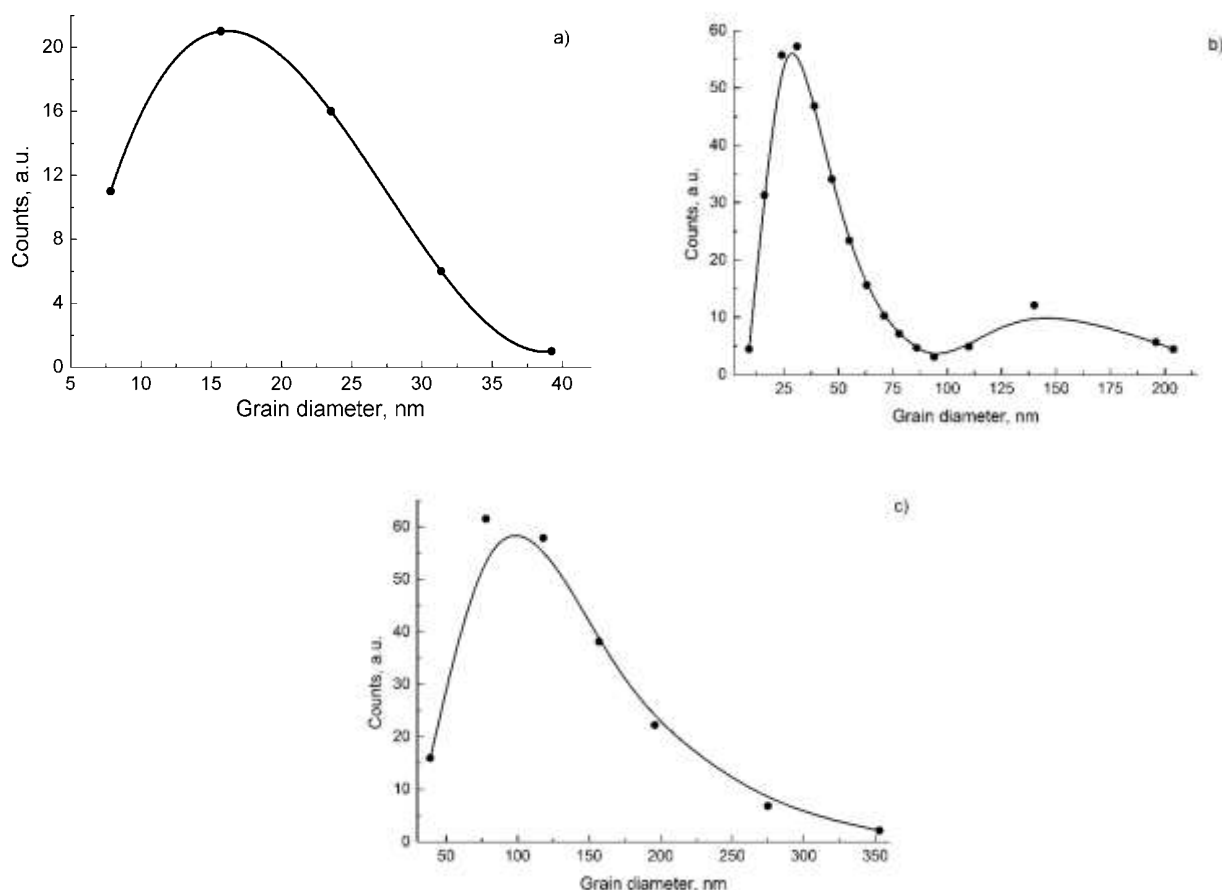


Рис. 3.11. Розподіл розмірів діаметрів зерен та розрахований апроксимований розподіл за діаметром на АСМ-зображеннях тонких плівок  $Y_2O_3:Eu$ , отриманих ВЧ-розпиленням з концентрацією активатора 1.0 мол.% (а), 2.5 мол.% (b) і 5.0 мол.% (c) [140].

### 3.5. Вплив концентрації активатора $Eu^{3+}$ на розміри кристалітів, які формують плівки $Y_2O_3:Eu$

У попередньому розділі було розглянуто залежність морфології поверхні, параметрів тонких плівок, розподілів розмірів діаметрів зерен та розподілів висоти зерен залежно від концентрації активатора.

У ґрунтовному огляді [141], де проаналізовано ріст кристалічних зерен та еволюцію кристалічних структур, показано, що полікристалічні тонкі плівки з товщиною близько 1 мкм або меншою, часто мають 2D подібні структури, для яких більшість границь зерен перпендикулярні до товщини плівки. Більшість проаналізованих у [141] матеріалів мають нерівноважні зерна з розмірами, які



менші від товщини плівки і утворюють двовимірні структури тільки після відпалу. На основі багаточисельних результатів у [141] також зроблено висновок, що формування зерен у тонких плівках важко точно описати на основі модельних уявлень чи аналізами експериментів, які застосовуються для досліджень піни чи моношарів. В загальному величини зерен у полікристалічних плівках логнормально розподілені за розмірами.

У деяких випадках відбувається подальше зростання зерен за рахунок “аномального” або переважного зростання кількох зерен, які, зазвичай, мають специфічні кристалографічні орієнтаційні співвідношення щодо площини поверхні підкладки. Коли число зростаючих зерен приводить до “матриці” зерен зі статичними межами, розвивається бімодальний розподіл зерен за розмірами, який називають зростанням вторинних зерен [142]. Зерна, які ростуть аномально, часто мають обмежену або однорідну текстуру. Зростання вторинних зерен у тонких плівках, зазвичай, включає в себе еволюцію в розподілі текстур зерен, а також еволюцію в розподілі зерен за розмірами. За допомогою критерію  $\chi^2$  Пірсона (shi-squared) було встановлено, що розмірний розподіл діаметрів зерен у тонких плівках  $Y_2O_3:Eu$  при різних концентраціях активатора описується логнормальним розподілом. Нагадаємо, що випадкова величина має логнормальний розподіл, якщо її логарифм має нормальний розподіл. Логнормальний розподіл повністю описується двома параметрами:  $\mu$  – математичним очікуванням і  $\sigma$  – середньоквадратичним відхиленням, пов’язаного з ним нормального розподілу.

Для аналізу отриманих результатів розподілів розмірів діаметрів зерен у тонких плівках  $Y_2O_3:Eu$  при зміні концентрації активатора використаємо методику логнормального розподілу [143].

Функція густини логнормального розподілу з параметрами  $\mu$  і  $\sigma$  визначається формулою (3.5).

Параметри  $\mu$  і  $\sigma$  обчислюються за співвідношеннями:

$$\mu = \ln(\bar{d}) - 0.5 \ln(V^2 + 1), \quad (3.6)$$

$$\sigma = \sqrt{\ln(V^2 + 1)}, \quad (3.7)$$

де  $\bar{d} = M(d) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n n_i d_i$  – математичне очікування,  $n$  – обсяг вибірки,  $D = M(d^2) - M^2(d)$  – дисперсія, тут  $M(d^2) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n n_i d_i^2$ ,  $S = \sqrt{D}$  – середнє квадратичне відхилення,  $V = \frac{S}{M}$  – коефіцієнт варіації.

На основі проведених розрахунків було встановлено, що при концентрації активатора в тонких плівках  $Y_2O_3:Eu$  1.0 мол. % і 5.0 мол. % спостерігаються моноmodalні розподіли з максимумами діаметрів зерен біля 19 та 137 нм відповідно. При концентрації активатора 2.5 мол. % спостерігається біmodalний розподіл з максимумами біля 41 і 160 нм. Характерні параметри логнормального розподілу розмірів діаметрів зерен в тонких плівках  $Y_2O_3:Eu$  при зміні концентрації активатора наведено в табл. 3.5.

Таблиця 3.5

Параметри логнормального розподілу розмірів зерен у тонких плівках  $Y_2O_3:Eu$

Концентрація активатора, мол. %	$M(d)$ , нм	$\mu$	$\sigma$	$S$ , нм	$V$
1.0	19.3	2.85	0.48	9.7	0.50
2.5	40.7	3.58	0.50	21.7	0.53
	159.7	5.05	0.22	35.4	0.22
5.0	137.4	4.79	0.51	75.7	0.55

Аналізуючи отримані величини коефіцієнта варіації для розподілу розмірів діаметрів низькорозмірних зерен, зауважуємо дещо значний розкид значень розмірів зерен, що пояснюється асиметричністю логнормального розподілу і наявністю у нього “довгого” правого хвоста. Враховуючи зв’язок між логнормальним і нормальним розподілами, перейшовши до нормального розподілу легко побачити, що досліджувана сукупність даних є однорідною,

оскільки для тонких плівок  $Y_2O_3:Eu$  з концентрацією 1 мол.%, 2.5 мол.% і 5 мол.% коефіцієнт варіації рівний  $V_n = 0,176$ ,  $V_n = 0,176$  і  $V_n = 0,125$  відповідно [143].

Для розподілу великорозмірних зерен у тонких плівках  $Y_2O_3:Eu$  з концентрацією активатора 2.5 мол.% спостерігається ще більш однорідна сукупність розподілу і відповідно менші середні квадратичні відхилення  $S$  (коефіцієнт варіації для відповідного нормального розподілу рівний  $V_n = 0,044$ ). Крім того, з отриманих результатів (табл. 3.5) видно, що незалежно від концентрації активатора в тонких плівках  $Y_2O_3:Eu$  логнормальний розподіл для опису низькорозмірних зерен характеризується близькими значеннями параметру форми  $\sigma = 0.48 - 0.51$ . При цьому для даних розподілів із збільшенням концентрації активатора спостерігається зростання параметру масштабу  $\mu$  від 2.85 до 4.79.

### 3.6. Висновки до розділу III

1. На основі даних рентгенофазового аналізу встановлено, що плівки  $Y_2O_3:Eu$ , одержані методом ВЧ-розпилення, формуються в кубічній модифікації  $Y_2O_3$ , а склад і тип утвореної модифікації не залежить від вмісту газів  $Ar$  та  $O_2$  в розпилювальній атмосфері. Аналіз розширення дифракційних смуг на основі оцінки величини напружень кристалічної ґратки і розміру областей когерентного розсіювання показав, що збільшення в розпилювальній атмосфері  $Ar$  вмісту  $O_2$  приводить до зменшення розмірів нанокристалітів, які формують плівку  $Y_2O_3:Eu$  від 5.9 до 5.0 нм та зменшення структурної досконалості плівок і збільшення в них механічних напружень.

2. Проведені дослідження показують, що при ВЧ іонно-плазмовому розпиленні в атмосфері суміші аргону й кисню різного процентного складу одержуються тонкі плівки  $Y_2O_3:Eu$  з розмірами кристалітів 5.5 – 7.0 нм. Відпал на повітрі приводить до впорядкування кубічної структури плівок і збільшення розмірів кристалітів до 28.0 – 32.0 нм.

3. Показано, що швидкість нанесення тонких плівок  $Y_2O_3:Eu$  при ВЧ-розпиленні визначається тиском робочого газу і дана залежність характеризується

оптимальним значенням. Встановлено, що збільшення парціального тиску кисню в розпилювальній атмосфері ( $\text{Ar}+\text{O}_2$ ) приводить до зменшення швидкості напилення. Показано, що швидкість нанесення плівок  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  практично не залежить від концентрації активатора в межах від 0 до 10 мол. %, а плівки з концентрацією активатора 7.5 мол. % володіють найвищою яскравістю катодолюмінесценції. Пояснення отриманих результатів базується на розгляді ефектів зворотного розсіювання, зворотної дифузії та механізму резонансної перезарядки.

4. Встановлено, що при ВЧ іонно-плазмовому розпиленні і дискретному випаровуванні формуються полікристалічні плівки  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ . Згідно з даними АСМ показано, що при переході від ВЧ-розпилення до дискретного випаровування зростає середня квадратична шорсткість поверхні, хоча середній діаметр зерен на поверхні плівок в обох випадках становить 15,7 нм. При цьому розподіл зерен за діаметром при ВЧ-розпиленні відповідає нормальному логарифмічному розподілу з одним центром розподілу, а при дискретному випаровуванні з двома центрами розподілу, які наближено співвідносяться між собою як 1:2, що свідчить про зростання зерен між собою.

5. Проведені дослідження показують, що при ВЧ іонно-плазмовому розпиленні утворюються тонкі плівки  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ , які складаються з нанометрових зерен. Згідно з даними АСМ показано, що при зростанні концентрації активатора від 1 до 5 мол.% відбувається зростання середніх діаметрів кристалічних зерен від 15.7 нм до 196.0 нм. На основі аналізу результатів розподілу розмірів зерен встановлено, що при концентрації активатора 1.0 і 5.0 мол.% спостерігаються моноmodalні розподіли, а при концентрації активатора 2.5 мол.% спостерігається біmodalний розподіл за рахунок зростання вторинних зерен. Отримані залежності розподілів розмірів зерен добре описуються логнормальною залежністю з близькими значеннями параметру форми  $\sigma$  і зростаючим по мірі росту концентрації активатора параметром масштабу  $\mu$ .

## РОЗДІЛ 4. Оптико-люмінесцентні властивості тонких плівок на основі $Y_2O_3$

### 4.1. Густина станів та міжзонне поглинання світла в тонких плівках $Y_2O_3$ і $Sc_2O_3$ отриманих методом дискретного випаровування

Завдяки своїм оптичним та експлуатаційним властивостям тонкі плівки  $Y_2O_3$  та  $Sc_2O_3$  є досить перспективними покриттями при просвітленні оптичних деталей, виготовленні оптичних світлофільтрів та інших багатошарових систем [145–147]. Оксиди Y і Sc мають ряд важливих спільних властивостей, в основі яких лежить їх кристалографічна ідентичність [148], а також подібність зовнішніх незаповнених електронних оболонок ( $3d^14s^1$  у Sc і  $4d^15s^1$  у Y). Хоча оптичні властивості цих плівок вивчались і раніше [149–151], їх властивості в області краю фундаментального поглинання та особливості взаємодії екситонів з коливаннями кристалічної ґратки в даних плівках не досліджувались. У зв'язку з цим було проведено дослідження довгохвильового краю смуги фундаментального поглинання тонких плівок  $Y_2O_3$  і  $Sc_2O_3$ , а також проведено його аналіз з використанням моделі сильно легованого або дефектного напівпровідника у квазикласичному наближенні.

Проведені спектральні дослідження показують, що в областях  $h\nu < 5.60$  eV для тонких плівок  $Y_2O_3$  і  $h\nu < 5.80$  eV для тонких плівок  $Sc_2O_3$  спектральний хід коефіцієнта поглинання  $\alpha$  описується емпіричним правилом Урбаха [153]. Аналітично правило Урбаха записується виразом [154]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp \left[ -\frac{\sigma}{kT} (h\nu_0 - h\nu) \right], \quad (4.1)$$

$$\sigma = \sigma_0 \frac{2kT}{h\nu_\phi} \operatorname{th} \frac{h\nu_\phi}{2kT}, \quad (4.2)$$

де  $\alpha_0$ ,  $h\nu_0$  і  $\sigma_0$  – параметри апроксимації,  $\sigma$  – величина, що характеризує нахил залежності  $\ln \alpha = f(h\nu)$  для відповідної температури,  $h\nu_\phi$  – у ряді випадків відповідає середній енергії фононів, які взаємодіють з екситонами і дають основний вклад у край фундаментального поглинання. Сила екситон-фононної взаємодії  $g$  пов'язана з параметром апроксимації  $\sigma_0$  співвідношенням  $\sigma_0 = (2/3)g^{-1}$  [154].

Характерні спектри поглинання тонких плівок  $Y_2O_3$  та  $Sc_2O_3$  у температурному інтервалі 85–300 К наведено на рис. 4.1 та рис. 4.2.

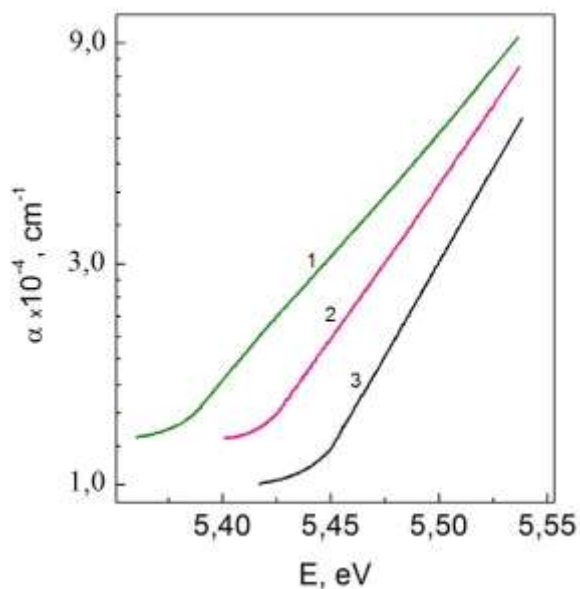


Рис. 4.1. Спектр крайового поглинання тонких плівок  $Y_2O_3$ :  $T = 264$  (1),  $207$  (2) і  $110$  К (3) [144].

Відомо, що така форма краю поглинання виникає при помітній екситон-фононній взаємодії [154]. Характер і сила екситон-фононної взаємодії визначають природу існуючих екситонних станів, а отже, і характер фізичних процесів, що протікають при утворенні екситонів.

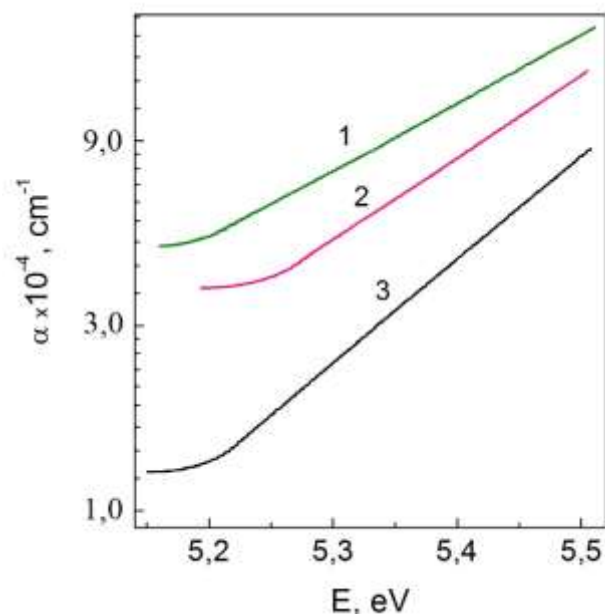


Рис. 4.2. Спектр крайового поглинання тонких плівок  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ :  $T = 295$  (1), 112 (2) і 85 К (3) [144].

Експоненціальна форма краю фундаментального поглинання проявляється також при сильному легуванні або сильній дефектності зразків. У загальному випадку розглядається екранована кулонівська взаємодія [155], яка виникає внаслідок дефектності кристалічної структури, включаючи в розряд дефектів і фонони. Враховуючи, що досліджувані плівки мають полікристалічну структуру, при їх аналізі потрібно враховувати і наявність структурних дефектів. У такому випадку край поглинання апроксимується залежністю

$$\alpha = \alpha_0 \exp \left[ -\frac{1}{\gamma} (h\nu_0 - h\nu) \right], \quad (4.3)$$

де  $\gamma$  – параметр, що характеризує розупорядкування кристалічної ґратки [156]:

$$\frac{1}{\gamma} = \begin{cases} \sigma/kT, & \alpha \geq \alpha' \\ \frac{1}{\gamma}, & \alpha < \alpha' \end{cases} \quad (4.4)$$

У виразі (4.4) верхній вираз описує “фононне” розупорядкування, нижній – “дефектне” за рахунок структурних дефектів (вакансій, дислокацій, домішок).

Отримані нами результати в температурному інтервалі 85–300 К показали, що спектральний хід залежності  $\alpha(h\nu)$  залишається аналогічним. Як видно з

рис. 4.1 та рис. 4.2 спектральні залежності коефіцієнта поглинання в координатах  $\ln \alpha = f(h\nu)$  для відповідних плівок добре описуються лінійною залежністю. Точка перетину продовжень одержаних прямих дає можливість визначити параметри апроксимації  $\alpha_0$  і  $h\nu_0$ .

На основі визначених з графіка  $\ln \alpha = f(h\nu)$  значень  $\sigma$  для досліджуваних температур з (4.2) визначались  $h\nu_\phi$  і  $\sigma_0$ , які разом з  $\alpha_0$  і  $h\nu_0$  для відповідних плівок наведені в таблиці 4.1. Одержані значення ефективної енергії фононів  $h\nu_\phi$  у відповідності з [157] попадають на високоенергетичну межу фундаментальних фононних коливань, які зумовлені трансляційним рухом поліедрів  $YO_6$  (або  $ScO_6$ ) та іонів металу і розташовані між поліедрами і слабше зв'язаних з атомами кисню.

Таблиця 4.1.

Параметри енергетичного спектру тонких плівок  $Y_2O_3$  і  $Sc_2O_3$ 

Плівка	$\alpha_0, 10^4 \text{ см}^{-1}$	$h\nu, \text{ eV}$	$h\nu_\phi, \text{ eV}$	$\sigma_0$	$G$	$g_{\text{деф}}$
$Y_2O_3$	1.35	5.58	0.028	0.12	5.56	1.01
$Sc_2O_3$	2.65	5.70	0.034	0.11	6.06	1.09

Враховуючи, що при теоретичному обґрунтуванні правила Урбаха (4.3) як критерій автолокалізації приймається умова  $\sigma_0 < 1$  [154], на основі одержаних значень  $\sigma_0$  для даних плівок можна говорити про можливість автолокалізації екситонів у тонких плівках  $Y_2O_3$  і  $Sc_2O_3$ . На основі одержаних значень  $\sigma_0$  визначено сумарну константу екситон-фононної  $g$  та екситон-дефектної взаємодії  $g_{\text{деф}}$ , значення яких також наведені у табл. 4.1. Визначення величини екситон-фононної взаємодії  $g$  проведено з урахуванням, що структурне розупорядкування кристалічної ґратки  $Y_2O_3$  та  $Sc_2O_3$  в області досліджуваних температур є постійним. Відомо [158], що для напівпровідників  $g < 1$ , для лужно-галоїдних сполук  $g \geq 1$ . Це вказує на те, що домінуючим у визначенні  $g$  є ступінь іонності порівняно із ступінню ковалентності в  $Y_2O_3$  і  $Sc_2O_3$ .



Виходячи з теоретичної моделі сильно легovanого або дефектного напівпровідника у квазикласичному наближенні [159] густина станів, пов'язана з флуктуаціями концентрації заряджених аніонних вакансій, зменшується вглиб забороненої зони за експоненціальним законом

$$\rho(E) = \frac{(m^*)^{3/2} \Delta^{3/2}}{4\pi^2 \hbar^3} \left(\frac{\Delta}{E}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E^2}{\Delta^2}\right), \quad (4.5)$$

де  $\Delta$  – середньоквадратичний потенціал, що визначає розмиття зон внаслідок неупорядкованого розташування вакансій:

$$\Delta = \left(\frac{4\pi N r_s e^4}{\varepsilon^2}\right)^{1/2}, \quad (4.6)$$

де  $N$  – концентрація вакансій, а радіус екранування

$$r_s = \frac{a}{2} \left(\frac{\pi}{3}\right)^{1/6} \frac{1}{(N a^3)^{1/6}}, \quad (4.7)$$

і радіус основного стану

$$a = \frac{\hbar^2 \varepsilon}{m^* e^2}, \quad (4.8)$$

$m^*$  – ефективна маса носіїв заряду,  $\varepsilon$  – діелектрична проникливість зразка.

Фізичний зміст середньоквадратичного потенціалу  $\Delta$  визначається тим, що середньоквадратична флуктуація числа домішок або дефектів в об'ємі  $r_s^3$  порядку  $(N r_s^3)^{1/2}$ , а потенціальна енергія електрона в полі такої флуктуації  $\Delta \approx (e^2/\varepsilon r_s)(N r_s^3)^{1/2}$ . Згідно з матеріалами [159], основний вклад у середньоквадратичний потенціал дають флуктуації масштабу  $r_s$ . Енергія основного стану в ямі вища від дна ями на величину порядку  $E_S = \hbar^2/mr_s^2$ .

Для знаходження величин, що входять у вирази (4.5)–(4.8) скористаємось результатами попередніх досліджень [160]. Зокрема, необхідні для визначення діелектричної проникливості  $\varepsilon = n^2$  величини показника заломлення  $n$  визначались екстраполяцією залежності  $n(h\nu)$ , визначеної для області прозорості і слабого поглинання [160] в досліджувану область енергій. Значення ефективної маси вільних носіїв заряду  $m^*=0.388$  в тонких плівках  $Y_2O_3$  та  $m^*=0.438$  в тонких

плівках  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  взяті нами з [161]. Приймаючи згідно з [162], що параметр розупорядкування кристалічної ґратки  $\gamma \approx \Delta$ , оцінюємо параметри квазикласичної моделі зміни густини станів.

Таблиця 4.2.

Параметри моделі сильно легovanого або дефектного напівпровідника у квазикласичному наближенні для тонких плівок  $\text{Y}_2\text{O}_3$  і  $\text{Sc}_2\text{O}_3$

Плівка	T, K	$\Delta$ , eV	$N$ , $\text{cm}^{-3}$	$r_S$ , нм	$a$ , нм
$\text{Y}_2\text{O}_3$	264	$3.28 \times 10^{-2}$	$1.51 \times 10^{18}$	1.4	0.9
	207	$2.97 \times 10^{-2}$	$7.59 \times 10^{17}$	1.6	
	110	$2.65 \times 10^{-2}$	$5.77 \times 10^{17}$	1.7	
$\text{Sc}_2\text{O}_3$	295	$7.98 \times 10^{-2}$	$7.44 \times 10^{18}$	1.0	0.7
	112	$6.21 \times 10^{-2}$	$4.85 \times 10^{18}$	1.0	
	85	$5.74 \times 10^{-2}$	$4.03 \times 10^{18}$	1.1	

Аналізуючи отримані результати, потрібно відзначити, що борівський радіус  $a$  в напівпровідниках може бути достатньо великим. Так, згідно з результатами [159] в n-InSb радіус  $a \approx 60$  нм, хоча згідно з [162] у фіаніті  $0.9\text{ZrO}_2-0.1\text{Y}_2\text{O}_3$  радіус  $a=0.4$  нм, а згідно з [163] в тонких плівках  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , залежно від атмосфери термообробки  $a$  змінюється від 0.6 до 0.8 нм. Одержані нами значення досить близькі до результатів [162, 163] і величини такого порядку найімовірніше характерні для оксидних сполук. Характерно, що для тонких плівок  $\text{Y}_2\text{O}_3$  та  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  радіус екранування  $r_S$  в досліджуваному інтервалі температур  $r_S > a$ , і для плівок  $\text{Y}_2\text{O}_3$  дана різниця є дещо більшою.

Отримані нами результати величин середньоквадратичного потенціалу  $\Delta$  досить добре узгоджується з результатами дослідження інших оксидних сполук. Зокрема, згідно з [162] у фіаніті  $\Delta=7.22 \times 10^{-2}$  eV, а згідно з [163] у тонких плівках  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  величина  $\Delta$  залежно від умов одержання змінюється від  $4.78 \times 10^{-2}$  eV до  $23.30 \times 10^{-2}$  eV. При цьому дана величина для тонких плівок  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  більш ніж у два рази перевищує значення  $\Delta$  для тонких плівок  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

Оцінені нами величини концентрації вільних носіїв заряду  $N$  свідчать, що при зростанні температури дана величина зростає як у плівках  $Y_2O_3$ , так і плівках  $Sc_2O_3$ . При цьому у плівках  $Y_2O_3$  ця тенденція проявляється сильніше. Відомо [164], що в сильно легованих чи дефектних, вироджених напівпровідниках концентрація носіїв заряду становить від  $10^{16}$  до  $10^{18}$   $cm^{-3}$ . Інколи спостерігаються концентрації до  $10^{20}$   $cm^{-3}$ . Отримані нами значення  $N$  свідчать, що для тонких плівок  $Y_2O_3$  та  $Sc_2O_3$  наявна така концентрація вільних носіїв заряду, яка характерна для сильно легованих або дефектних вироджених напівпровідників, для яких характерне використане у роботі квазикласичне наближення.

#### **4.2. Вплив складу атмосфери ВЧ іонно-плазмового розпилення на густину станів та міжзонне поглинання світла в тонких плівках $Y_2O_3$**

Як було сказано раніше, оптичні та люмінесцентні властивості тонких плівок на основі  $Y_2O_3$  залежать від методів отримання, режимів нанесення та технологічних прийомів, які формують в різній ступені досконалість отриманих зразків. Саме тому було проведено дослідження довгохвильового краю смуги фундаментального поглинання тонких плівок  $Y_2O_3$ , а також був проведений його аналіз з використанням моделі сильно легованого або дефектного напівпровідника у квазикласичному наближенні. Досліджувані плівки отримані методом високочастотного (ВЧ) іонно-плазмового напилення, використання якого приводить до осадження більш однорідних напівпровідникових та діелектричних плівок [166].

На основі отриманих спектрів поглинання тонких плівок  $Y_2O_3$ , напилених у різних атмосферах було встановлено, що міжзонне поглинання світла в даних плівках описується степеневою залежністю  $\alpha = A (h\nu - E_g)^{1/2}$ , з якої визначені значення оптичної ширини забороненої зони  $E_g$ . Зокрема було встановлено, що величина  $E_g$  у тонких плівках  $Y_2O_3$ , напилених в атмосфері аргону становить 5.77 еВ, напилених у суміші рівних частин аргону та кисню – 5.80 еВ та в атмосфері кисню – 5.90 еВ. Також було оцінено концентрацію вільних носіїв

заряду в отриманих плівках  $Y_2O_3$  і запропоновано зв'язок зсуву ширини забороненої зони при зміні атмосфери розпилення з ефектом Бурштейна-Мосса [167].

Дослідження спектральної залежності  $\alpha(h\nu)$  в області значень  $E_g$  та менше цього значення показують, що спектральний хід залежності  $\alpha(h\nu)$  в цій області описується емпіричним правилом Урбаха (4.1) та (4.2) (рис.4.3).

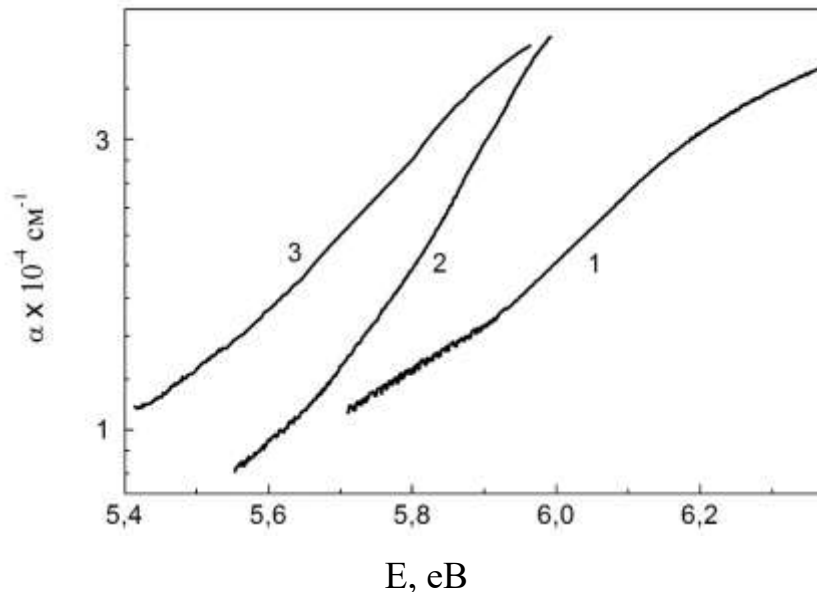


Рис. 4.3. Крайове поглинання тонких плівок  $Y_2O_3$ , отриманих ВЧ розпиленням в атмосфері 100 %  $O_2$  (1), 50 %  $O_2$ :50 % Ar (2) та 100 % Ar (3) при 295 К [165].

Оскільки вимірювання для всіх типів плівок проводилися при однаковій температурі  $T=295$  К (рис. 4.3), то відмінність у коефіцієнтах поглинання для плівок  $Y_2O_3$  при зміні атмосфери розпилення в основному визначається нижнім виразом (4.4), який зумовлений особливостями структурних дефектів. Визначивши із рис. 4.3 параметр розупорядкування кристалічних ґраток  $\gamma$ , можна зробити висновок, що найменша розупорядкованість спостерігається в тонких плівках  $Y_2O_3$ , напилених в атмосфері 50% $O_2$ :50%Ar. Так, визначений за нахилом залежності  $\ln \alpha = f(h\nu)$  при 295 К в плівках, напилених в атмосфері кисню параметр  $\gamma=0.38$  еВ, в плівках, напилених в аргоні  $\gamma=0.32$  еВ, а плівках, отриманих в атмосфері 50% $O_2$ :50%Ar  $\gamma = 0,25$  еВ. Характерні значення параметра  $\gamma$  в тонких плівках  $Y_2O_3$  наведені в табл. 4.3.

Таблиця 4.3

Параметри квазикласичного наближення для опису крайового поглинання в тонких плівках  $Y_2O_3$

Атмосфера наплення	$\gamma$ , eV	$m^*/m$ [8]	$N$ , $cm^{-3}$ [8]	$a$ , нм	$r_S$ , нм	$\Delta$ , eV
100 % $O_2$	0.38	0.335	$1.38 \times 10^{18}$	0.91	2.3	$4.98 \times 10^{-2}$
50 % $O_2$ :50 % Ar	0.25	0.322	$1.34 \times 10^{17}$	0.95	2.1	$1.51 \times 10^{-2}$
100 % Ar	0.32	0.308		0.99		

Для аналізу отриманих величин було розглянуто дифрактограми тонких плівок  $Y_2O_3$ , нанесених ВЧ розпиленням у різних атмосферах (без додаткового відпалу на повітрі) (рис. 4.4).

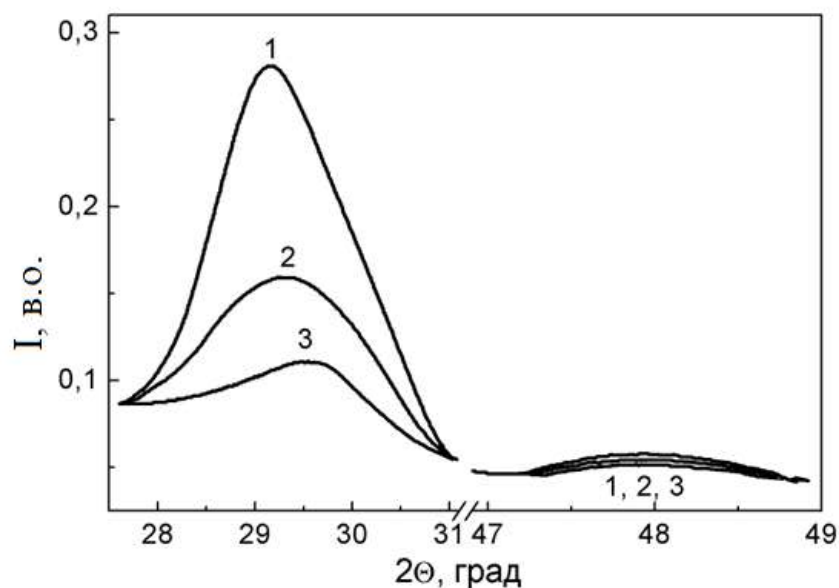


Рис. 4.4. Дифракційний спектр тонких плівок  $Y_2O_3$ , отриманих в різних атмосферах ВЧ напленням (без термообробки): 100 % Ar (1), 50 %  $O_2$ :50 % Ar (2) и 100 %  $O_2$  (3) [165].

Як видно із рис. 4.4 дифракційний спектр містить відносно широку смугу в області  $2\Theta=28-31^\circ$ , яка зумовлена відбиванням рентгенівських променів від площини (222). Для впорядкованої структури  $Y_2O_3$  величина  $2\Theta=29.18^\circ$  [168]. При

цьому встановлено, що при підвищенні вмісту кисню у складі атмосфери розпилення спостерігається зсув максимуму відбиття у бік великих значень кута  $2\Theta$ . У разі розпилювальної атмосфери складу  $50\%O_2:50\%Ar$ , величина максимуму дифракційної смуги найбільш близька до значення  $29.18^\circ$ , що, мабуть, і визначає найменше значення параметра  $\gamma$ , що характеризує розупорядкування кристалічної ґратки.

При ВЧ розпиленні структура отриманих плівок залежить від ряду факторів, серед яких і склад бомбардуючих іонів. При напиленні в атмосфері аргону плівки характеризуються наявністю кисневих вакансій. За наявності в розпилювальній атмосфері кисню, залежно від його кількості, визначальним фактором у формуванні плівок є спочатку заповнення кисневих вакансій, а при збільшенні кількості кисню – створення дефектів, що включають зайвий кисень, внаслідок взаємодії кисню в плазмі зі створюваною плівкою оксиду.

Виходячи з теоретичної моделі сильно легованого або дефектного напівпровідника у квазикласичному наближенні для аналізу були використані рівняння (4.5) – (4.8).

В результаті було встановлено, що радіус основного стану в тонких плівках  $Y_2O_3$ , залежно від атмосфери розпилення, змінюється від 0.91 нм для плівок, напилених у кисні до 0.99 нм для плівок, напилених в аргоні. Характерні значення  $a$  наведені у табл. 4.3. Радіус екранування у тонких плівках  $Y_2O_3$  при напиленні в кисні становить 2.3 нм, а при напиленні в атмосфері, що складається з рівних частин кисню та аргону – 2.1 нм. В обох випадках  $r_s > a$ , але в плівках  $Y_2O_3$ , напилених у кисні, ця різниця дещо більша.

Для знаходження середньоквадратичного потенціалу  $\Delta$  було використано значеннями  $N$ , отримані у [167] для плівок  $Y_2O_3$ . Враховуючи, що для плівок оксиду ітрію, напилених в атмосфері кисню  $N=1.38 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , а для плівок, отриманих у атмосфері  $50\%O_2:50\%Ar$  –  $N=1.34 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , було встановлено, що для плівок, напилених у кисні  $\Delta=4.98 \times 10^{-2} \text{ eV}$  та для плівок, напилених в атмосфері  $50\%O_2:50\%Ar$   $\Delta=1.51 \times 10^{-2} \text{ eV}$ . Відповідно до [159] у напівпровіднику

n-GaAs залежно від концентрації вакансій  $\Delta=(1.5-4.7)\times 10^{-2}$  eВ. Отримані результати добре узгоджуються з результатами досліджень інших сполук.

### 4.3. Спектральні та кінетичні характеристики катодолюмінесценції тонких плівок $Y_2O_3:Eu$

Для отримання плівок на основі  $Y_2O_3$  дослідниками використовується цілий ряд методів, що приводить до різних оптичних та люмінесцентних властивостей плівок, залежно від їх досконалості. Тому нами було досліджено кінетичні та спектральні властивості катодолюмінесценції тонких плівок  $Y_2O_3:Eu$ , які були отримані методом високочастотного (ВЧ) іонно-плазмового напилення, який є одним з найефективніших.

На рисунку 4.5 представлені спектри катодолюмінесценції одержаних плівок  $Y_2O_3:Eu$  за різних енергій збуджуючих електронів. У цих спектрах можна помітити вузькі смуги свічення, які виникають в результаті внутрішньоцентрових переходів між електронними оболонками іонів  $Eu^{3+}$  (активатор). Максимальна довжина хвилі КЛ становить  $\lambda_{max}=612$  нм, що відповідає червоному кольору свічення. На рисунку 4.5 також наведені усі електронні переходи  ${}^5D_0-{}^7F_J$ , які можна спостерігати для іонів  $Eu^{3+}$ . Вони містять дозволені магнітні дипольні переходи  ${}^5D_0-{}^7F_1$  (для іонів  $Eu^{3+}$  в  $C_2$  і  $C_{3i}$  вузлах ґратки  $Y_2O_3$ ) та дозволені електричні дипольні переходи  ${}^5D_0-{}^7F_2$  (лише для іонів  $Eu^{3+}$  у вузлах  $C_2$ ). Як було сказано в першому розділі роботи, в кубічній кристалічній ґратці  $Y_2O_3$ , яка містить 32 іони ітрію, які можуть заміщуватись іншими РЗІ. З цих 32 іонів, 8 мають центральносиметричне положення (симетрія  $C_{3i}$ ), а 24 мають нижчу симетрію  $C_2$ . Отже, можливість розташування іонів  $Eu^{3+}$  в одному з двох різних положень призводить до варіацій у спектрах люмінесценції. Враховуючи близькі радіуси іонів  $Y^{3+}$  і  $Eu^{3+}$  (відповідно 0.90 і 0.94 Å) і, відповідно, збережену кубічну структуру кристалічної ґратки  $Y_2O_3$ , спостерігаються лише незначні зміни параметрів [139,170].

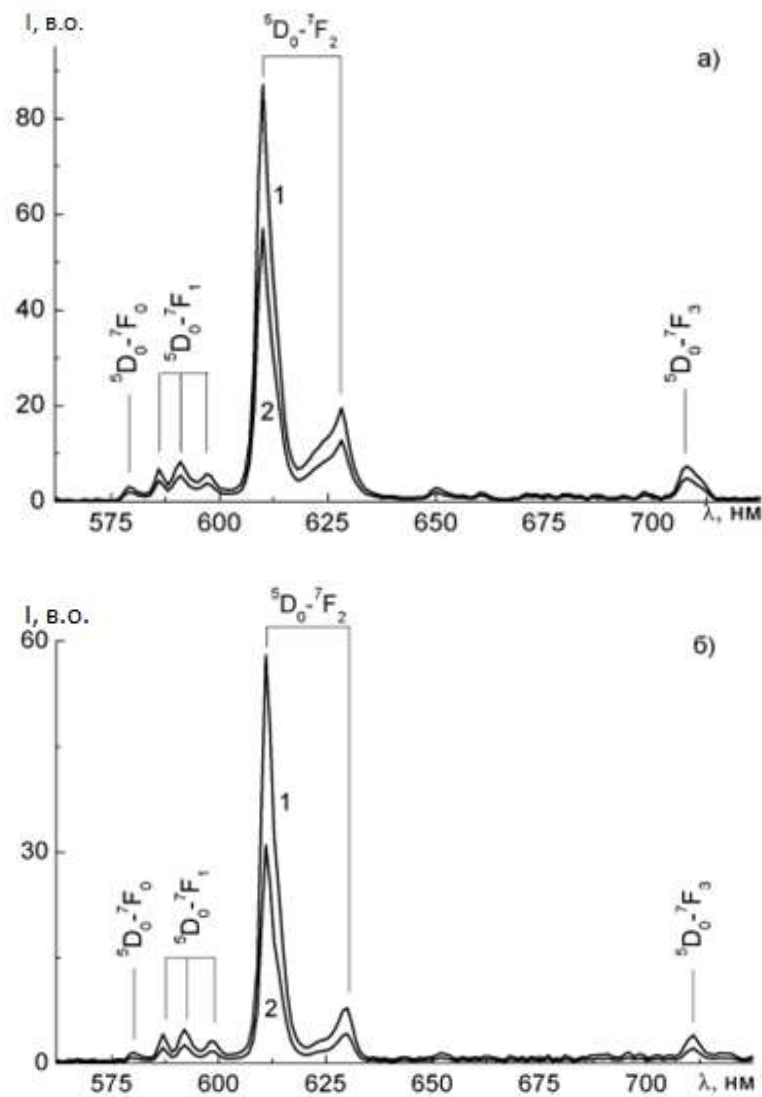


Рис. 4.5. Спектри катодолюмінесценції тонких плівок  $Y_2O_3:Eu$  за різних енергій збуджуючих електронів (а) та густин струму електронного опромінення (б). Концентрація активатора 5 %, атмосфера наплення Ar (100%) (а) та  $O_2$  (100%) (б). Параметри імпульсів електронного збудження: тривалість імпульсів  $5 \times 10^{-4}$  с, пауза між імпульсами 0.1 с; а) густина струму електронного пучка  $j=5 \times 10^{-2}$  А/м<sup>2</sup>, енергія збуджуючих електронів 5.0 кеВ (1) та 4.5 кеВ (2); б) енергія збуджуючих електронів 6 кеВ, густина струму електронного пучка  $12 \times 10^{-3}$  А/м<sup>2</sup> (1) та  $6.5 \times 10^{-3}$  А/м<sup>2</sup> (2) [169].

При аналізі спектру катодолюмінесценції  $Y_2O_3:Eu$  досить часто використовують поняття "асиметричне співвідношення"  $I_{612}/I_{596}$ , яке визначається



через відношення інтенсивностей смуг люмінесценції у областях 612 і 596 нм. Це відношення відповідає відношенню кількості катіонів  $\text{Eu}^{3+}$  у відповідних станах локальної симетрії  $N_{C_2}/N_{C_{3i}}$  [139, 170, 171]. Люмінесценція у смузі 612 нм обумовлена електричним дипольним переходом  ${}^5\text{D}_0\text{--}{}^7\text{F}_2$ , який є досить чутливим до найближчого оточення іона активатора  $\text{Eu}^{3+}$ . Смуга з максимумом випромінювання при 596 нм визначається магнітним дипольним переходом  ${}^5\text{D}_0\text{--}{}^7\text{F}_1$ , який, навпаки, є нечутливим до найближчого оточення [170, 172]. Відношення амплітудних інтенсивностей  $I_{612}/I_{596}$  використовується для оцінки відношення  $N_{C_2}/N_{C_{3i}}$  та проведення аналізу структурної досконалості  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ .

У матриці  $\text{Y}_2\text{O}_3$  для іонів  $\text{Y}^{3+}$  у рівноважному стані в ідеальній ґратці співвідношення  $N_{C_2} : N_{C_{3i}}$  становить 3:1. Якщо рівномірно замінити іони  $\text{Y}^{3+}$  іонами  $\text{Eu}^{3+}$  у матриці, ми очікували отримати схожий результат. Проте в тонких плівках  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  це співвідношення має значно вищі значення, яке також залежить від енергії електронів, які збуджують систему. Наприклад, при густині електронного струму збудження на рівні  $5 \times 10^{-2}$  А/м<sup>2</sup> зростання енергії електронного збудження від 4.5 до 5.0 кеВ зумовлює зростання цього співвідношення від 10.4 до 14.0 (рисунок 4.5). Важливо відзначити, що в роботі [171] наведено досить близькі результати для амплітудного відношення  $I_{612}/I_{596}$ , яке коливалося в межах (8–10), під час дослідження фотолюмінесценції порошкових матеріалів  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  різної дисперсності, одержаних за допомогою золь-гель методу.

Наші результати свідчать, що зі збільшенням енергії бомбардуючих електронів, тобто зі зростанням глибини проникнення цих електронів у тонку плівку  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ , відносний вклад свічення іонів  $\text{Eu}^{3+}$  у вузлах  $C_2$  в порівнянні з вузлами  $C_{3i}$  збільшується. Це відхилення, ймовірно, свідчить про формування нерегулярних розчинів оксиду ітрію і європію у процесі нанесення тонкої плівки  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ . З ростом енергії збуджуючих електронів і, відповідно, їх глибини проникнення видно, що на поверхні, порівняно з глибиною, є більше відносної кількості іонів  $\text{Eu}^{3+}$  в положенні  $C_{3i}$ . Зростання відносної кількості іонів  $\text{Eu}^{3+}$  в положенні  $C_2$  у глибині плівки, напиленої в атмосфері аргону (рисунок 4.5),

найімовірніше пов'язане зі зниженням локальної симетрії середовища довкола іонів європію іонами кисню. Так як плівки відпалювалися на повітрі, то під час відпалу в першу чергу підвищувалась локальна симетрія іонів  $\text{Eu}^{3+}$  біля поверхні.

Згідно рис. 4.6а, у разі зростання енергії збудження інтенсивність КЛ зростає. Такий хід цієї залежності для плівок  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  спостерігається до певного значення, яке визначається товщиною плівки. Зокрема, для плівки  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  товщиною 0.20 мкм, як видно з рис. 4.6а, ця енергія знаходиться в області 5.0 кеВ. Після цього інтенсивність КЛ дещо зменшується і при досягненні енергії збудження 5.5 кеВ знову починає зростати. Такий хід цієї залежності мабуть зумовлений тим, що при досягненні бомбардуючими електронами енергії 5.0 кеВ, пучок збудження починає проходити крізь плівку, досягаючи підкладки. Внаслідок цього відбувається перерозподіл електронів між плівкою та підкладкою, що приводить до зменшення інтенсивності КЛ в ділянці 5.0–5.5 кеВ. Зрозуміло, що величина 5.5 кеВ не є визначальною для матеріалу  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ , а визначається товщиною осадженої плівки [173].

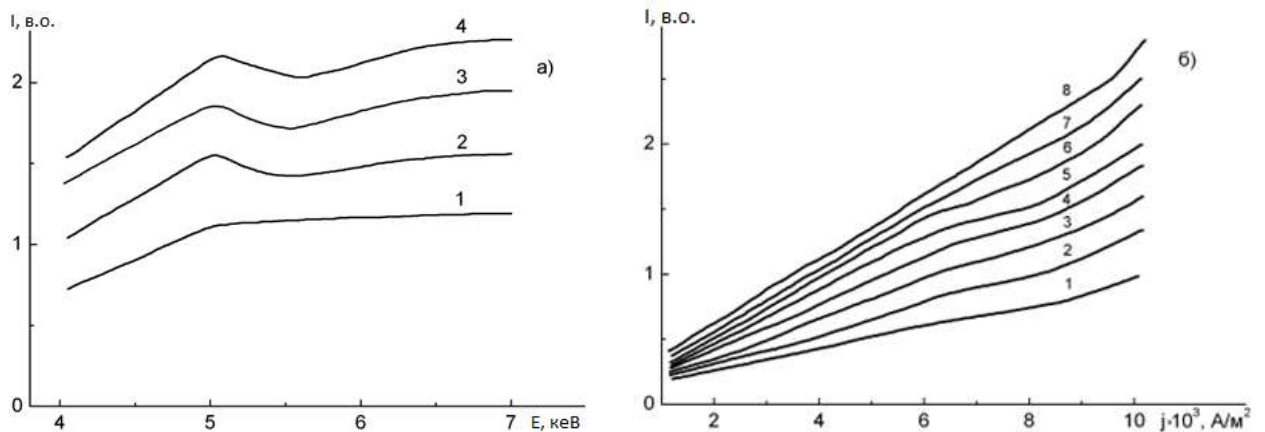


Рис.4.6. Залежність інтенсивності КЛ тонких плівок  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  від енергії збуджуючих електронів (а) та густини струму електронного збудження (б). Концентрація активатора 2.5 % (а) та 5 % (б), атмосфера наплення  $\text{Ar}$  (100%). Параметри імпульсів електронного збудження: а) густина струму електронного пучка  $10^{-2} \text{ A/m}^2$ , тривалість імпульсів збудження  $4 \times 10^{-4} \text{ с}$  (1),  $6 \times 10^{-4} \text{ с}$  (2),  $8 \times 10^{-4} \text{ с}$  (3),  $10^{-3} \text{ с}$  (4); б) енергія збуджуючих електронів 2.5 кеВ, тривалість імпульсів  $3 \times 10^{-4} \text{ с}$  (1),  $4 \times 10^{-4} \text{ с}$  (2),  $5 \times 10^{-4} \text{ с}$  (3),  $6 \times 10^{-4} \text{ с}$  (4),  $7 \times 10^{-4} \text{ с}$  (5),  $8 \times 10^{-4} \text{ с}$  (6),  $9 \times 10^{-4} \text{ с}$  (7),  $10^{-3} \text{ с}$  (8). Пауза між імпульсами 0.1 с [169].

При зменшенні (збільшенні) товщини плівки енергія електронів, при якій досягається максимум інтенсивності випромінювання буде зменшуватися (збільшуватися).

Слід зазначити, що інтенсивність КЛ є складною функцією від енергії збудження та дози опромінення. Оскільки вимірювання (рис. 4.6а) проводилися при фіксованій кількості бомбардуючих електронів, то зрозуміло, що подальше зростання інтенсивності КЛ при енергії збудження вище 5.5 кеВ можна пояснити тільки зростанням енергії бомбардуючих електронів. Коли тривалість імпульсу збудження становила  $4 \times 10^{-4}$  с, тобто при мінімальній дозі опромінення в даному дослідженні, вищеописаний мінімум інтенсивності КЛ не спостерігався.

За допомогою такого підходу можна пояснити і досить різке зростання інтенсивності КЛ при збільшенні струму збуджуючого променя (рис. 4.6б). Аналізуючи механізм збудження КЛ люмінофора  $Y_2O_3:Eu$  потрібно виходити з того, що при збільшенні концентрації частинок, що бомбардують плівку, прямопропорційно повинна зростати інтенсивність КЛ. При досягненні струмом збудження певного критичного значення зростання інтенсивності має сповільнитися і вийти на насичення, оскільки всі можливі центри свічення починають брати участь у процесі КЛ. Однак експериментальна залежність (рис.4.6) дещо відрізняється від прямопропорційної залежності. Зростання інтенсивності КЛ проходить дещо повільніше. Це дозволяє дійти висновку, що у даному катодолюмінофорі енергія збудження не повністю передається від збуджуючого електрона на центр випромінювання, тобто частина енергії йде на нерадіаційні процеси, які можуть бути зумовлені мірою структурної неоднорідності плівок. При цьому, при збільшенні часу збудження, тобто при збільшенні дози опромінення, вид цієї залежності дедалі більше наближається до прямопропорційної.

Для вивчення механізму передачі енергії від рідкісноземельних активаторів у плівках матриці  $Y_2O_3$  було проведено аналіз різних кінетик КЛ у плівках  $Y_2O_3:Eu$ , для довжини хвилі  $\lambda_{max} = 612$  нм. Типовий характер кінетик для різних плівок в залежності від енергії збудження наведено на рисунках 4.7 і 4.8.

Було встановлено, що кінетики згасання свічення у плівках  $Y_2O_3:Eu$ , які досліджувалися при різних енергіях і дозах опромінення, можна добре апроксимувати за допомогою моноекспоненціальних функцій. Отримані результати вказують на те, що постійна часу згасання у досліджуваних плівках змінюється в залежності від атмосфери, в якій проводилось напилення плівок, концентрації активатора та тривалості збуджуючих імпульсів. Наприклад, плівки  $Y_2O_3:Eu$ , які були нанесені в атмосфері аргону і кисню з концентрацією активатора 5 мол.%, світилися яскравіше і мали більшу постійну часу згасання, ніж плівки з концентрацією активатора 2.5 мол.%. Крім того, для всіх типів плівок час згасання при коротших збуджуючих імпульсах (4 мс) був більший, ніж при триваліших збуджуючих імпульсах (6–9 мс). Це можна пояснити тим, що поверхневі шари плівки структурно неоднорідніші, ніж її об'ємні.

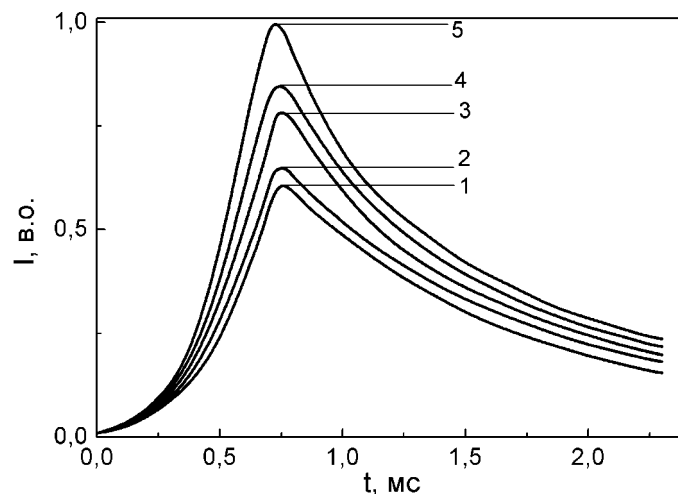


Рис. 4.7. Кінетика розгоряння і згасання катодолюмінесценції залежно від енергії збудження та технологічних умов отримання тонких плівок  $Y_2O_3:Eu$ .

Параметри імпульсів електронного збудження: пауза між імпульсами 0.1 с; тривалість імпульсів  $5 \times 10^{-4}$  с; густина струму електронного пучка  $j=1 \times 10^{-2}$  А/м<sup>2</sup>.

Для концентрації активатора 2.5 %, атмосфера нанесення – чистий Ar (100 %), енергія бомбардуючих електронів 5.5 кеВ (1), 6.0 кеВ (2).

Для концентрації активатора 5 %, атмосфера нанесення  $O_2$  (100 %), енергія бомбардуючих електронів 4.0 кеВ (3), 5.5 кеВ (4), 7.0 кеВ (5) [169].

Тому, найімовірніше, після припинення впливу збуджуючого електронного імпульсу, ці структурні неоднорідності впливають на кінетику свічення, збільшуючи час згасання за рахунок більшого відносного вкладу, особливо при низьких дозах опромінення

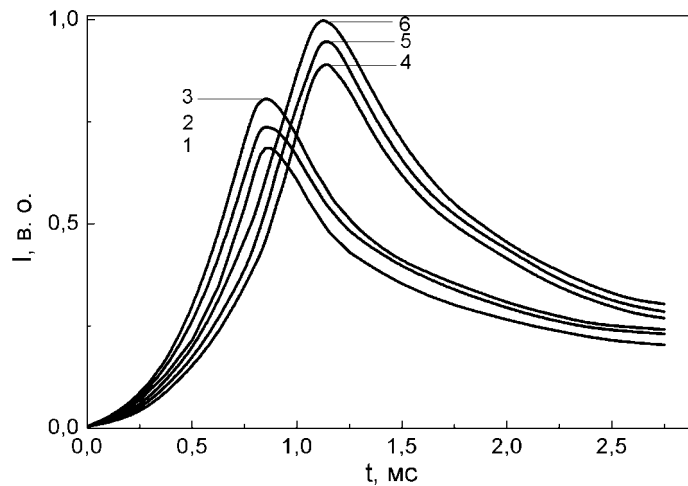


Рис. 4.8. Кінетика розгоряння і згасання катодолюмінесценції залежно від технологічних умов одержання та енергії збудження тонких плівок  $Y_2O_3:Eu$ .

Параметри імпульсів електронного збудження: пауза між імпульсами 0.1 с; тривалість імпульсів  $9 \times 10^{-4}$  с; густина струму електронного пучка  $j = 1 \times 10^{-2}$  А/м<sup>2</sup>.

Для концентрації активатора 2.5 %, атмосфера наплення - чистий Ar (100 %), енергія бомбардуючих електронів 5.0 кеВ (1) 6.0 кеВ (2), 6.5 кеВ (3).

Для концентрації активатора 5 %, атмосфера наплення  $O_2$  (100 %), енергія бомбардуючих електронів 5.0 кеВ (4), 6.0 кеВ (5), 6.5 кеВ (6) [169].

З таблиці 4.4 можна виокремити, що постійна часу згасання катодолюмінесценції у тонких плівках  $Y_2O_3:Eu$ , для свічення з довжиною хвилі 612 нм, перебуває в діапазоні від 1.8 до 4.1 мс залежно від структурної досконалості плівок та концентрації активатора.

Теоретичні розрахунки показують, що часи електричних дипольних, магнітних дипольних і електричних квадрупольних переходів в лантанідах мають такі значення:  $\tau_{ел} \sim 10^{-4}$  с;  $\tau_{маг} \sim 0.5 \times 10^{-2}$  с;  $\tau_{кв} \sim 2$  с. При порівнянні отриманих значень з результатами, отриманими на основі спектрального складу випромінювання (рис. 4.5, можна зазначити, що свічення, зумовлене

електричними дипольними переходами та іонами  $\text{Eu}^{3+}$  (люмінесціюють в області 612 нм), які знаходяться у вузлах кристалічної ґратки  $\text{Y}_2\text{O}_3$  з переважаючою симетрією  $\text{C}_2$ .

Таблиця 4.4.

Величина постійної часу загасання катодолюмінесценції в тонких плівках  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  для свічення 612 нм залежно від часу збудження\*

Атмосфера наплення плівки	Концентрація активатора, мол %	Час збудження $t_{36} \times 10^4$ , с	$\tau \times 10^3$ , с
Аргон 100 %,	2.5	4	3.7
	2.5	6	2.2
	2.5	9	2.2
Аргон 100 %,	5.0	4	4.1
	5.0	6	3.4
	5.0	9	3.3
Кисень 100 %,	5.0	4	2.0
	5.0	6	1.9
	5.0	9	1.8

\* $10^{-2}$  А/м<sup>2</sup> - густина струму збудження, напруга 4.5 кеВ.

Також важливо відзначити, що отримані значення постійної часу загасання ( $\tau$ ) відповідають даним, які були опубліковані в інших дослідженнях про згасання люмінесценції в різних зразках  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  [173–177]. Наприклад, у дослідженні [173] де визначали час загасання для  $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$  переходу в керамічних зразках  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  з розмірами кристалітів приблизно 10 нм, було отримано значення часу 1.3 мс. У іншому дослідженні [174], де вивчали постійну загасання в нанокристалах  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  було виявлено, що постійна часу загасання є в діапазоні від 2.0 до 3.7 мс. В дослідженні [175] показано, що для нанофосфорів  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  розмірами 5–7 нм із концентрацією активатора 2.4 мол % час життя становить 3.08 мс, а для концентрації активатора 5.2 мол % - 2.40 мс. Для мікрочисталів постійна часу загасання при довжині хвилі 612 нм є менша і становить 1.07 мс для концентрації активатора 3.5 мол.%, а для 5.2 мол.% - 1.02 мс. Згідно з дослідженням [176], у монокристалах  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  час загасання становить  $\approx 4$  мс, у той час як в [177] для

монокристалів  $Y_2O_3:Eu$  час загасання визначено для концентрації активатора 3 і 8% і становить 1.90 і 1.72 мс відповідно.

Дослідження свідчать, що відмінності в постійній часу загасання свічення люмінофора  $Y_2O_3:Eu$  при 612 нм, яке зумовлене електричним дипольним переходом  $^5D_0-^7F_2$ , спричинені складним набором факторів. Величина  $\tau$  визначається методами і умовами отримання, способом та дозою збудження, розмірами кристалітів, структурною досконалістю та концентрацією активатора.

Під час аналізу кінетики розгоряння і загасання КЛ встановлено, що в деяких випадках спостерігається затримка розгоряння катодолюмінесценції відносно спаду імпульсу електронного збудження (рис. 4.8). Цей ефект особливо помітний у плівках  $Y_2O_3:Eu$ , які були виготовлені в атмосфері кисню, і також залежить від енергії та дози опромінення. Наприклад, зі збільшенням тривалості імпульсів відбувається збільшення дози електронного опромінення, і в такому випадку спостерігається зміщення моменту максимуму розгоряння катодолюмінесценції відносно спаду імпульсу електронного збудження. Цей ефект можна пояснити наявністю структурних неоднорідностей, які краще проявляються в плівках, нанесених в атмосфері кисню. Ці неоднорідності приводять до можливого розташування іонів активатора  $Eu^{3+}$  в дефектних міжвузлових положеннях кристалічної ґратки  $Y_2O_3:Eu$  або до здійснення переходів шляхом дифузії між вузлами матриці  $Y_2O_3$ , такими як  $C_2$  і  $C_{3i}$ . Таким чином, на основі залежності розгоряння катодолюмінесценції від енергії та дози опромінення можна проводити аналіз структурної досконалості тонких плівок  $Y_2O_3:Eu$ .

#### **4.4. Особливості формування і катодолюмінесценція тонких плівок $Y_2O_3:Eu$ та $Gd_2O_3:Eu$**

Характерні мікрофотографії поверхні плівок  $Y_2O_3:Eu$  та  $Gd_2O_3:Eu$ , отримані за допомогою АСМ, наведені на рис. 4.9. Як видно з отриманих результатів, плівки  $Gd_2O_3:Eu$  формуються з більших нанокристалічних зерен, ніж плівки  $Y_2O_3:Eu$  і мають більш шорстку поверхню. Характерні структурні параметри поверхні досліджуваних плівок наведено у табл. 4.5. Вони свідчать, що за однакових умов

отримання структура поверхні плівок  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  формується з удвічі більших кристалітів і має вдвічі більшу шорсткість.

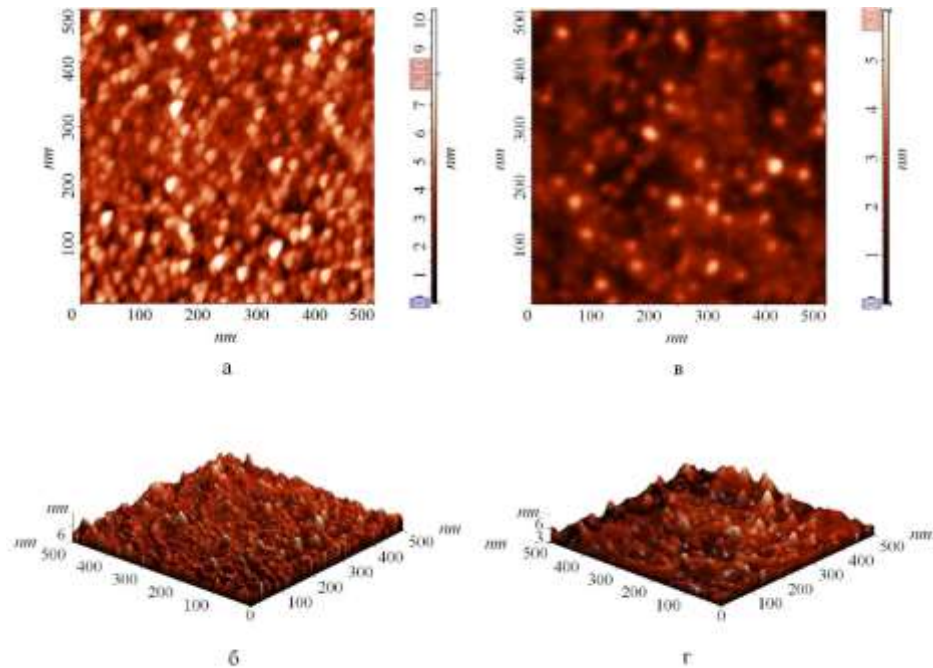


Рис.4.9. Зображення морфології поверхні тонких плівок  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  (а, б) та  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  (в, г), отриманих методом ВЧ іонно-плазмового розпилення в атмосфері аргону при концентрації активатора 1 мол. %. Зображення а і в – двовимірні, б і г – тривимірні [136].

Дослідження спектрів КЛ тонких плівок  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  та  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  показує, що вид спектрів свічення в обох типах плівок практично аналогічний. Характерні спектри КЛ у досліджуваних плівках наведено на рис. 4.10. Як видно з рисунку, у спектрах КЛ обох плівок з'являються вузькі смуги свічення, які виникають внаслідок внутрішньоцентрових переходів між електронними оболонками активатора  $\text{Eu}^{3+}$ . Дані смуги пов'язані з дозволеними магнітними дипольними переходами  $^5\text{D}_0-^7\text{F}_1$  (для іонів  $\text{Eu}^{3+}$  в і  $\text{C}_2$  і  $\text{C}_{3i}$  вузлах кристалічної ґратки  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  або  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ ) і дозволеними електричними дипольними переходами  $^5\text{D}_0-^7\text{F}_2$  (для іонів  $\text{Eu}^{3+}$  тільки у вузлах ґратки  $\text{C}_2$ ) [111, 178]. При цьому характерно, що у плівках  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  відносна інтенсивність свічення внаслідок електронних переходів  $^5\text{D}_0-^7\text{F}_1$  майже вдвічі перевищує відносну інтенсивність свічення у плівках  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ .



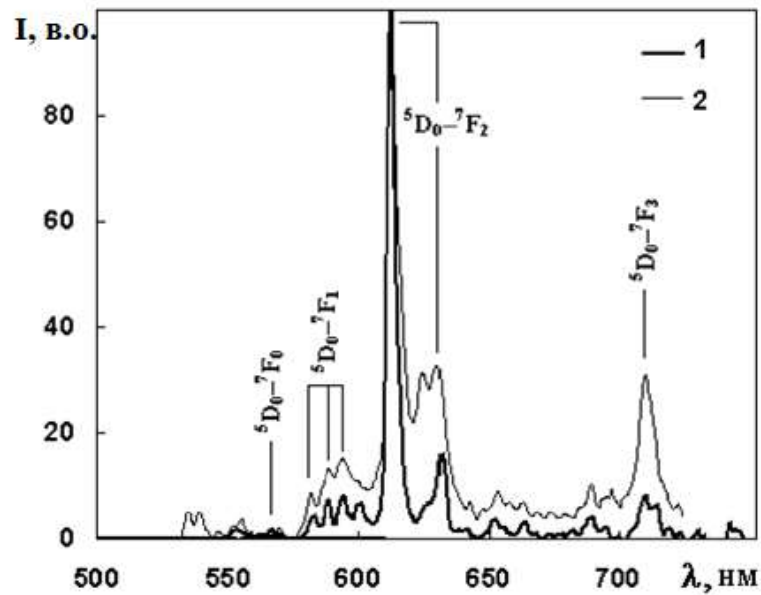


Рис.4.10. Спектри катодолюмінесценції тонких плівок  $Y_2O_3:Eu$  (1) та  $Gd_2O_3:Eu$  (2) при концентрації активатора 1 мол. %. Параметри імпульсів електронного опромінення: густина струму електронного пучка  $j=5 \times 10^{-2} \text{ A/m}^2$ ; пауза між імпульсами 0.1с; тривалість імпульсів  $5 \times 10^{-4}$ с; енергія збуджуючих електронів 3 кеВ [136].

Для опису спектру люмінесценції  $Y_2O_3:Eu$  часто використовують "асиметричне співвідношення"  $I_{612}/I_{596}$ . Характерні значення величин даного співвідношення у досліджуваних плівках наведено у табл. 4.5.

Таблица 4.5

Середні розміри зерен, шорсткість поверхні плівок та "асиметричне співвідношення"  $I_{612}/I_{596}$  у тонких плівках  $Y_2O_3:Eu$  та  $Gd_2O_3:Eu$

Плівка	Середній розмір зерна, нм	Середня шорсткість поверхні, нм	"Асиметричне співвідношення" $I_{612}/I_{596}$
$Y_2O_3:Eu$	15.9	5.3	11.43
$Gd_2O_3:Eu$	31.3	12.7	6.66

Для іонів  $Y^{3+}$  у матриці  $Y_2O_3$  та іонів  $Gd^{3+}$  у матриці  $Gd_2O_3$  відношення  $N_{C2}/N_{C3i}$  у рівноважному стані в ідеальній ґратці дорівнює 3:1. При рівномірному заміщенні іонами  $Eu^{3+}$  іонів  $Y^{3+}$  чи  $Gd^{3+}$  мав би бути близький результат. Однак у плівках  $Gd_2O_3$  і особливо  $Y_2O_3$  це співвідношення має значно більше значення (табл. 4.5). Видно, що досить близькі значення амплітудного співвідношення  $I_{612}/I_{596} = (8 \div 10)$  отримані [171] при дослідженні ФЛ у порошкових матеріалах  $Y_2O_3:Eu$  різної дисперсності, або  $I_{612}/I_{596} = (9.53 \div 10.45)$  отримані в [171] розмірів кристалітів  $Y_2O_3:Eu$  від 8,5 нм до 53,5 нм. Подібні результати  $I_{612}/I_{596} = (8.56 \div 10.24)$  отримані в [179] зі збільшенням концентрації активатора  $Eu^{3+}$  від 1.0 до 5.0 мол. % та зростання розмірів кристалітів, що формують плівку  $Y_2O_3:Eu$ , від 15.7 до 352.9 нм.

Отримані результати свідчать, що незважаючи на те, що середні розміри кристалітів, що формують плівку  $Gd_2O_3:Eu$ , майже вдвічі більші від середніх розмірів кристалітів плівки  $Y_2O_3:Eu$ , співвідношення  $I_{612}/I_{596}$  у плівках  $Gd_2O_3:Eu$  майже вдвічі менше  $Y_2O_3:Eu$ . Така ситуація свідчить про дві особливості формування отриманих плівок. По-перше, оскільки амплітудне співвідношення  $I_{612}/I_{596}$  в обох типах плівок істотно перевищує 3.0, це вказує на можливість створення нерегулярних розчинів оксиду ітрію та європію в тонкій плівці  $Y_2O_3:Eu$  або гадолінію та європію в тонкій плівці  $Gd_2O_3:Eu$  в процесі їх нанесення та відпалу. По-друге, зростання відносної кількості іонів  $Eu^{3+}$  у положенні  $C_2$  у тонких плівках  $Gd_2O_3:Eu$  і особливо у плівках  $Y_2O_3:Eu$  найбільш ймовірно зумовлено локальною симетрією оточення іонів європію іонами кисню. Оскільки плівки відпалюються на повітрі, то в процесі відпалу насамперед збільшувалася локальна симетрія іонів  $Eu^{3+}$  біля поверхні. При цьому зрозуміло, що такі приповерхневі ефекти є більш відчутними в кристалах менших розмірів, оскільки їх відносний внесок буде більш істотним в спектрах люмінесценції, що спостерігаються. Водночас у тонких плівках  $Gd_2O_3:Eu$  ситуація дещо інша. При майже вдвічі більших розмірах кристалів дане співвідношення  $I_{612}/I_{596}$  у них майже вдвічі менше. Це свідчить про те, що в тонких плівках  $Gd_2O_3:Eu$  іони європію більш рівномірно заміщують іони гадолінію в кубічній ґратці  $Gd_2O_3$ , а також, що

в процесі відпалу іони кисню більш ефективно дифундують в ґратку  $Gd_2O_3$  відносно ґратки  $Y_2O_3$ . Така ситуація мабуть зумовлена тим, що в октаедричному оточенні, характерному для  $Y_2O_3$  і  $Gd_2O_3$ , іонні радіуси іонів  $Eu^{3+}$  і  $Gd^{3+}$ , які рівні відповідно 1.09 і 1.08 Å, значно ближчі між собою, ніж іонний радіус  $Y^{3+}$  рівний 1.04 Å [180]. Внаслідок цього іони  $Eu^{3+}$  замінюючи іони  $Gd^{3+}$  значно менше деформують кристалічну ґратку  $Gd_2O_3$ , ніж при заміщенні іонами  $Eu^{3+}$  іонів  $Y^{3+}$  у кристалічній ґратці  $Y_2O_3$ . Крім того, параметр комірки кубічної ґратки  $Y_2O_3$  становить  $a=10.61$  Å, і є меншим ніж для кубічної ґратки  $Gd_2O_3$ , де відповідно  $a=10.82$  Å [181]. Очевидно, розміри відповідних іонних радіусів і параметрів комірки кристалічної ґратки і зумовлюють наявну ситуацію.

#### 4.5. Висновки до розділу IV

1. Дослідження температурної залежності краю фундаментального поглинання тонких плівок  $Y_2O_3$  і  $Sc_2O_3$  показали наявність сильної екситон-фононної взаємодії, що зумовлює появу на краю фундаментального поглинання локалізованих екситонних станів, утворення яких проходить шляхом захоплення екситонів локальними деформаціями кристалічної ґратки. Для пояснення експериментальних даних використано теоретичні уявлення, які базуються на моделі сильно легованого або дефектного напівпровідника у квазикласичному наближенні. Використання даної моделі дозволило оцінити радіус основного стану  $a$ , радіус екранування  $r_s$  і концентрацію вільних носіїв заряду у досліджуваних плівках. Показано, що при переході від плівок  $Y_2O_3$  до  $Sc_2O_3$  відбувається зменшення радіуса основного стану  $a$  і радіуса екранування  $r_s$  і зростання концентрації вільних носіїв заряду  $N$ .

2. Проведені дослідження показують, що край довгохвильової смуги міжзонного поглинання в тонких плівках  $Y_2O_3$ , отриманих ВЧ розпиленням в атмосфері аргону, кисню та 50% $O_2$ :50% $Ar$  добре описується емпіричним правилом Урбаха. Для аналізу експериментальних результатів проаналізовано дифрактограми отриманих плівок та теоретичні уявлення, що базуються на моделі сильно легованого або дефектного напівпровідника у квазикласичному

наближенні. Використання цієї моделі дозволило, залежно від складу розпилювальної атмосфери, визначити радіус основного стану  $a$ , радіус екранування  $r_s$  та середньоквадратичний потенціал  $\Delta$ . Встановлено, що збільшення кількості кисню в атмосфері розпилювання зменшує значення  $a$  і одночасно приводить до зростання  $r_s$ . Збільшення кількості кисню у розпилювальній атмосфері також приводить до зростання середньоквадратичного потенціалу  $\Delta$ .

3. Дослідження форми спектрів КЛ свідчить про можливість утворення нерегулярних розчинів оксиду ітрію та європію у тонких плівках  $Y_2O_3:Eu$  та збільшення числа іонів  $Eu^{3+}$  у стані зниженої симетрії  $C_2$  у глибині плівки щодо поверхні. Поліпшення передачі енергії від поглинених плівкою електронів до активаторних центрів спостерігається при збільшенні дози опромінення, тобто тривалості збуджуючих імпульсів КЛ від  $3 \times 10^{-4}$  с до  $10^{-3}$  с. Виходячи з кінетики згасання люмінесценції проаналізовано вплив структурних неоднорідностей плівок на механізм передачі енергії поглинених електронів до іонів активатора і зроблено висновок, що приповерхневі шари є структурно більш неоднорідними ніж об'ємні.

4. Проведені дослідження показують, що при ВЧ іонно-плазмовому напиленні при концентрації активатора  $Eu^{3+}$  1 мол.% тонкі плівки  $Gd_2O_3:Eu$  формуються з більших зерен, середнім діаметром 31.3 нм порівняно з плівками  $Y_2O_3:Eu$ , середній діаметр зерен яких становить 15.9 нм. КЛ свічення тонких плівок  $Y_2O_3:Eu$  та  $Gd_2O_3:Eu$  має аналогічний характер і зумовлене внутрішньоцентровими переходами між електронними оболонками активатора  $Eu^{3+}$ . На основі аналізу спектрів КЛ встановлено, що у свіченні тонких плівок  $Gd_2O_3:Eu$  зростає відносний внесок свічення іонів  $Eu^{3+}$  у вузлах кристалічної ґратки з точковою симетрією  $C_{3i}$  та зменшення вкладу свічення іонів  $Eu^{3+}$  у вузлах кристалічної ґратки з точковою симетрією  $C_2$  відносно свічення тонких плівок  $Y_2O_3:Eu$ .

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

У процесі виконання дисертаційної роботи досліджено зв'язок методу та умов одержання із структурними та оптико-люмінесцентними властивостями тонких плівок  $Y_2O_3$  та  $Y_2O_3:Eu$ . Встановлено взаємозв'язок структурної досконалості тонких плівок  $Y_2O_3:Eu$  із спектрально-кінетичними характеристиками катодолюмінесценції тонких плівок  $Y_2O_3:Eu$ .

На основі проведеного аналізу та узагальнення отриманих результатів сформульовано наступні висновки.

1. Встановлено, що при дискретному термічному випаровуванні і ВЧ іонно-плазмовому розпиленні осаджуються полікристалічні тонкі плівки  $Y_2O_3:Eu$ , які формуються з нанометрових зерен. При переході від ВЧ-розпилення до дискретного випаровування спостерігається зростання середньої квадратичної шорсткості поверхні при близьких значеннях середніх діаметрів зерен на поверхні плівок. Розподіл зерен за діаметром при ВЧ-розпиленні відповідає мономодальному нормальному логарифмічному розподілу, а при дискретному випаровуванні – бімодальному розподілу з двома центрами розподілу. Співвідношення центрів розподілу вказує на зрощування зерен між собою.
2. Встановлено, що збільшення парціального тиску кисню в розпилювальній атмосфері ( $Ar + O_2$ ) приводить до зменшення швидкості напилення плівок  $Y_2O_3:Eu$ . При цьому швидкість нанесення плівок практично не залежить від концентрації активатора  $Eu^{3+}$  в межах від 0 до 10 мол.%. Пояснення отриманих результатів базується на розгляді ефектів зворотного розсіювання, зворотної дифузії та механізму резонансної перезарядки.
3. Показано, що при ВЧ іонно-плазмовому напиленні в атмосфері суміші аргону і кисню різного процентного складу одержуються полікристалічні тонкі плівки  $Y_2O_3:Eu$  з розмірами кристалітів 5,0 – 7,0 нм. Наступна термообробка на повітрі приводить до впорядкування кубічної структури плівок і збільшенню розмірів кристалітів до 28,0 – 32,0 нм. На основі даних

рентгеноструктурного аналізу встановлено, що незалежно від процентного вмісту газів Ar та O<sub>2</sub> в розпилювальній атмосфері, при ВЧ-розпиленні тонкі плівки Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu формуються в кубічній модифікації. При цьому збільшення в розпилювальній атмосфері Ar вмісту O<sub>2</sub> приводить до зменшення розмірів нанокристалітів, які формують плівку Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu від 5,9 до 5,0 нм та зменшення структурної досконалості плівок і збільшення в них механічних напружень.

4. Показано, що при ВЧ іонно-плазмовому напиленні тонких плівок Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu зростання концентрації активатора від 1 до 5 мол.% приводить після термообробки до зростання середніх діаметрів кристалічних зерен від 15,7 нм до 196,0 нм. Результати розподілу розмірів зерен показують, що при концентрації активатора 1,0 та 5,0 мол.% спостерігаються мономодальні розподіли, а при концентрації активатора 2,5 мол.% спостерігається бімодальний розподіл за рахунок зростання вторинних зерен. Отримані залежності розподілів розмірів зерен добре описуються логнормальною залежністю з близькими значеннями параметру форми  $\sigma$  і зростаючим по мірі росту концентрації активатора параметра масштабу  $\mu$ .
5. На основі дослідження температурної залежності краю фундаментального поглинання тонких плівок Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> встановлено, що в них спектральний хід коефіцієнта поглинання в даній області добре описується емпіричним правилом Урбаха. Для аналізу сильної екситон-фононної взаємодії використано модель сильно легovanого або дефектного напівпровідника у квазикласичному наближенні. Показано, що при переході від плівок Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> відбувається зменшення радіуса основного стану  $a$ , радіуса екранування  $r_s$  і зростання концентрацій вільних носіїв заряду  $N$ ;
6. Показано, що при ВЧ-розпиленні в атмосфері аргону, кисню або суміші даних газів край фундаментального поглинання в тонких плівках Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> також описується емпіричним правилом Урбаха. Використання моделі сильно легovanого або дефектного напівпровідника в квазикласичному наближенні дозволило встановити, що зростання вмісту кисню в розпилювальній

атмосфері зменшує радіус основного стану  $a$  і одночасно приводить до зростання радіуса екранування  $r_s$  і середньоквадратичного потенціалу  $\Delta$ .

7. На основі форми спектрів КЛ тонких плівок  $Y_2O_3:Eu$  при різних енергіях та густинах струму збудження встановлено більшу структурну неоднорідність приповерхневих шарів, у яких переважає число іонів  $Eu^{3+}$  у положенні  $C_{3i}$ , відносно більш глибоких шарів. Показано, що постійна часу загасання КЛ тонких плівок  $Y_2O_3:Eu$  перебуває в межах (1,8 – 4,1) мс і має складну залежність від виду атмосфери нанесення плівок, концентрації активатора та тривалості збуджуючих імпульсів. Запропоновано на основі особливостей розгоряння КЛ і величини часу затримки розгоряння і загасання КЛ проводити аналіз структурної досконалості тонких плівок  $Y_2O_3:Eu$ .
8. Встановлено, що при ВЧ іонно-плазмовому напиленні при концентрації активатора  $Eu^{3+}$  1 мол.% тонкі плівки  $Gd_2O_3:Eu$  формуються з більших зерен, середнім діаметром 31,3 нм порівняно з плівками  $Y_2O_3:Eu$ , середній діаметр яких становить 15,7 нм. При цьому свічення КЛ тонких плівок  $Y_2O_3:Eu$  та  $Gd_2O_3:Eu$  має аналогічний характер і зумовлене внутрішньоцентровими переходами в 4f-оболонках іона активатора  $Eu^{3+}$ . Встановлено, що у свіченні тонких плівок  $Gd_2O_3:Eu$  спостерігається збільшення відносного вкладу свічення іонів  $Eu^{3+}$  у вузлах кристалічної ґратки з точковою симетрією  $C_{3i}$  і зменшення вкладу свічення іонів  $Eu^{3+}$  у вузлах кристалічної ґратки з точковою симетрією  $C_2$  відносно свічення тонких плівок  $Y_2O_3:Eu$ .

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. J. Y. Jeong and J. H. Kim “Structure and Photoluminescence of Optically Transparent  $Y_2O_3:Eu$  Thin Films Prepared on Sapphire Substrates by RF Magnetron Sputtering”, *Appl. Sci. Converg. Technol.* **30** (1); 34-37 (2021). <https://doi.org/10.5757/ASCT.2021.30.1.34>
2. P. Varghese, P. K. Shukla, E. Vetrivendan, S. K. Das, D. Ponraju, and S. Ningshen “Long-term exposure of  $MgAl_2O_4$  and  $Y_2O_3$  thermal barrier coatings in molten sodium”, *Surf. Coat. Tech.* **381**, 125111 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125111>
3. G. Goyal, H. Singh, S. Singh, and S. Prakash, *Metall. Mater. Trans. A* “Effect of Superficially Applied  $Y_2O_3$  Coating on High-Temperature Corrosion Behavior of Ni-Base Superalloys” **42**, 3269 - 3272 (2011). <https://doi.org/10.1007/s11661-010-0486-x>
4. K. Vini, Ch. adukkathayar Aparna, and K. M. Nissamudeen “A brief review on the techniques used for the enhancement of luminescence of red emitting thin film”, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **89**, 30301 (2020) <https://doi.org/10.1051/epjap/2020190280>
5. K.N. Venkatachalaiah, H. Nagabhushana, R.B. Basavaraj, M. Venkataravanappa, C. Suresh “Ultrasound assisted sonochemical synthesis of samarium doped  $Y_2O_3$  nanostructures for display applications”, *AIP Conf. Proc.* 1942, 050100 (2018). <https://doi.org/10.1063/1.5028731>
6. Q. Li, B. Zhang, Zh. Wei, M. He, H. Wang, Z. Wei and Z. Shi ”Effect of  $Bi^{3+}$  ion concentration on crystal structure and luminescent properties of blue–green-emitting  $Y_2O_3:Bi^{3+}$  phosphors”, *Functional Materials Letters*, Vol. **13**, No. 07, 2050036 (2020). <https://doi.org/10.1142/S1793604720500368>
7. M.W. Barsoum “Fundamentals of Ceramics, 2nd ed.” (CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 2019), pp 648. <https://doi.org/10.1201/9781498708166>
8. W.Y. Ching and Y.-N. Xu, “Electronic and optical properties of yttria”, *Phys. Rev. Lett.* **65** (7), 895–898 (1990). DOI:[10.1103/PhysRevLett.65.895](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.65.895)



9. Н.В. Поротников, О.И. Кондратов, Л.Л. Кочергина и К.И. Петров, “Расчет теоретического колебательного спектра  $Y_2O_3$ ”, Журн. неорг. химии **29** (7), 1664–1669 (1984).
10. A. Dimoulas, G. Vellianitis, A. Travlos, V. Ioannou-Sougleridis and A. G. Nassiopoulou, “Structural and electrical quality of the high-k dielectric  $Y_2O_3$  on Si(001): Dependence on growth parameters”, J. Apl. Phys. **92** (1), 426–431 (2002). <https://doi.org/10.1063/1.1483379>
11. W. Hayes, M.J. Kane, O. Salminen and A.J. Kuznetsov, “An ODMR study of exciton trapping in  $Y_2O_3$  and  $Sc_2O_3$ ”, J. Phys. C.: Solid State **17** (14), L383–L387 (1984). DOI [10.1088/0022-3719/17/14/003](https://doi.org/10.1088/0022-3719/17/14/003)
12. F. Hanic, M. Hartmanova, S. Bagdasarov, G.G. Knab and A.A. Urusovskaya, “Real structure of undoped  $Y_2O_3$  single crystals”, Acta Crystallogr. Sect. B **40** (2), 76–82 (1984). <https://doi.org/10.1107/S0108768184001774>
13. Q. Zhang, X. Wu and Sh. Qin, “Pressure-induced phase transition of B-type  $Y_2O_3$ ”, Chinese Phys. B **26** (9), 090703 (2017). DOI [10.1088/1674-1056/26/9/090703](https://doi.org/10.1088/1674-1056/26/9/090703)
14. K. Ando, Y. Oishi, H. Hase and K. Kitazawa, “Oxygen self-diffusion in single crystal  $Y_2O_3$ ”, J. Am. Ceram. Soc. **66** (12), C222–C223 (1983).
15. M. Hartmanova, A.E. Morhacova, I. Travenec, A.A. Urusovskaya, G.G. Knab and I.I. Korobkov, “Defect structure and physical properties of  $Y_2O_3$ ”, Solid State Ionics, **36** (3–4), 137–142 (1989).
16. R. Srinivasan, R. Yogamalar, A. Vinu, K. Ariga, A.C. Bose “Structural and optical characterization of samarium doped yttrium oxide nanoparticles”, J. Nanosci. Nanotechnol. **9**, 6747-6752 (2009). DOI: [10.1166/jnn.2009.1467](https://doi.org/10.1166/jnn.2009.1467)
17. J.R. Jayaramaiah, K.R. Nagabhushana, B.N. Lakshminarasappa “ Effect of lithium incorporation on luminescence properties of nanostructured  $Y_2O_3:Sm^{3+}$  thin films”, J. Anal. Appl. Pyrolysis **123**, 229 - 236 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.11.023>
18. A. Yousif, V. Kumar, R.M. Jafer, H.C. Swart “The effect of different annealing temperatures on the structure and luminescence properties of  $Y_2O_3:Bi^{3+}$  thin film fabricated by RF magnetron sputtering”, Appl. Surf. Sci. **424**, 407 - 411 (2017).

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.001>

19. V.N. Abramov, A.N. Ermoshkin, A.I. Kuznetsov “ Optical-Properties And Electron Band-Structure Of  $Y_2O_3$  And  $Sc_2O_3$ ”, *Fizika tverdogo tela* **25** (6), 1703–1710 (1983). WOS:[A1983QW68500021](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.001)
20. J. Adam, W. Metzger, M. Koch, P. Rogin, T. Coenen, J.S. Atchison, P. König “Light emission intensities of luminescent  $Y_2O_3:Eu$  and  $Gd_2O_3:Eu$  particles of various sizes”, *Nanomaterials* **7**, 26, 2017. <https://doi.org/10.3390/nano7020026>
21. A.I. Kostyukov, V.N. Snytnikov, A.V. Ishchenko, M.I. Rakhmanova, M.S. Molokeev, A.S. Krylov, A.S. Aleksandrovsky “Luminescence of monoclinic  $Y_2O_3:Eu$  nanophosphor produced via laser vaporization”, *Opt. Mater.*, **104**, 109843, 2020. [10.1016/j.optmat.2020.109843](https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109843)
22. P. Zhu, W. Wang, H. Zhu, P. Vargas, A. Bont “Optical Properties of  $Eu^{3+}$  Doped  $Y_2O_3$  Nanotubes and Nanosheets Synthesized by Hydrothermal Method”, *IEEE Photonics J.*, **10**, 1–10, 2018. DOI:[10.1109/JPHOT.2018.2797950](https://doi.org/10.1109/JPHOT.2018.2797950)
23. J. Kaszewski, M.M. Godlewski, B.S. Witkowski, A. Słońska, E. Wolska-Kornio, Ł. Wachnicki, H. Przybylińska, B. Kozankiewicz, A. Szal, M.A. Domino et al. “ $Y_2O_3:Eu$  nanocrystals as biomarkers prepared by a microwave hydrothermal method”, *Opt. Mater.* **59**, 157–164, 2016. DOI:[10.1016/j.optmat.2015.12.007](https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.12.007)
24. J. Kaszewski, J. Rosowska, B.S. Witkowski, Ł. Wachnicki, K. Wenelska, E. Mijowska, L.I. Bulyk, D. Włodarczyk, A. Suchocki, B. Kozankiewicz et al. “Shape control over microwave hydrothermally grown  $Y_2O_3:Eu$  by europium concentration adjustment”, *J. Rare Earths*, **37**, 1206–1212, 2019. DOI: [10.1016/j.jre.2019.04.011](https://doi.org/10.1016/j.jre.2019.04.011)
25. H. Li, J. Kang, J. Yang, B. Wu “Fabrication of  $Au_{nanoparticle}@mSiO_2@Y_2O_3:Eu$  nanocomposites with enhanced fluorescence”, *J. Alloys Compd.* **673**, 283–288, 2016. DOI:[10.1016/j.jallcom.2016.02.263](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.02.263)
26. Y. Kumar, M. Pal, M. Herrera, X. Mathew “Effect of Eu ion incorporation on the emission behavior of  $Y_2O_3$  nanophosphors: A detailed study of structural and optical properties”, *Opt. Mater.*, **60**, 159–168, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.07.026>

27. M. De Oliveira Krauser, H.H. de Souza Oliveira, M.A. Cebim, M.R. Davolos “Relationship between scintillation properties and crystallite sizes in  $Y_2O_3:Eu^{3+}$ ”, *J. Lumin.*, **203**, 100–104, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.06.038>
28. A. García-Murillo, F. de J. Carrillo-Romo, J. Oliva-Uc, T.A. Esquivel-Castro, S.D. de la Torre “Effects of Eu content on the luminescent properties of  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  aerogels and  $Y(OH)_3/Y_2O_3:Eu^{3+}@SiO_2$  glassy aerogels”, *Ceram. Int.*, **43**, 12196–12204, 2017. DOI:[10.1016/j.ceramint.2017.06.079](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.06.079)
29. F. Unal, F. Kaya, K. Kazmanli “Effects of dopant rate and calcination parameters on photoluminescence emission of  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  phosphors: A statistical approach”, *Ceram. Int.*, **45**, 17818–17825, 2019. DOI:[10.1016/j.ceramint.2019.05.353](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.353)
30. A.G. Ali, B.F. Dejene, H.C. Swart “The influence of different species of gases on the luminescent and structural properties of pulsed laser-ablated  $Y_2O_2S:Eu^{3+}$  thin films”, *Appl. Phys.*, **122**, 1–9, 2016. DOI:[10.1007/s00339-016-0062-3](https://doi.org/10.1007/s00339-016-0062-3)
31. J. Bi, L. Suna, Q. Wei, K. Zhang, L. Zhua, Sh. Wei, D. Liao, J. Suna “Rapid ultrasonic-microwave assisted synthesis of  $Eu^{3+}$  doped  $Y_2O_3$  nanophosphors with enhanced luminescence properties”, *Journal of Materials Research and Technology*, **V.9(5)**, P. 9523-9530, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.06.056>
32. J. Petry, R. Komban, C. Gimmler and H. Weller “Simple one pot synthesis of luminescent europium doped yttrium oxide  $Y_2O_3:Eu$  nanodiscs for phosphor converted warm white LEDs”, *Nanoscale Adv.*, **4**, 858-864, 2022. <https://doi.org/10.1039/D1NA00831E>
33. G. A. Sotiriou, M. Schneider, S. E Pratsinis “Color-tunable nanophosphors by codoping flame-made  $Y_2O_3$  with Tb and Eu”, *J. Phys. Chem.*, **115**, 1084–1089, 2011. “*J. Phys. Chem.*, 2011, 115, 1084. <https://doi.org/10.1021/jp106137u>
34. X. Ye, W. Zhuang, Y. Hu, T. He, X. Huang, C. Liao, S. Zhong, Z. Xu, H. Nie and G. Deng “Preparation, characterization, and optical properties of nano- and submicron-sized  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  phosphors”, *J. Appl. Phys.*, **105**, 064302, 2009. <https://doi.org/10.1063/1.3086624>

35. H. Wang, M. Uehara, H. Nakamura, M. Miyazaki and H. Maeda “Synthesis of Well-Dispersed  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  Nanocrystals and Self-Assembled Nanodisks Using a Simple Non-hydrolytic Route”, *Adv. Mater.*, **17**, 2506 - 2509, 2005.  
<https://doi.org/10.1002/adma.200500503>
36. A. Camenzind, R. Strobel and S. E. Pratsinis “Cubic or monoclinic  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  nanoparticles by one step flame spray pyrolysis”, *Chem. Phys. Lett.*, **415**, 193 – 197, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.09.002>
37. Z. Wie-Wie, X. Mei, Z. Wie-Ping, Y. Min, Q. Ze-Ming, X. Shang-Da and C. Garapon “Site-selective spectra and time-resolved spectra of nanocrystalline  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ ”, *Chem. Phys. Lett.*, **376**, 318 – 323, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(03\)00989-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(03)00989-8)
38. Z. Qi, C. Shi, W. Zhang, W. Zhang and T. Hu “Local structure and luminescence of nanocrystalline  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ ”, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 2857–2859, 2002.  
<https://doi.org/10.1063/1.1513659>
39. M.-H. Lee, S.-G. Oh and S.-C. Yi “Preparation of Eu-Doped  $\text{Y}_2\text{O}_3$  Luminescent Nanoparticles in Nonionic Reverse Microemulsions”, *J. Colloid Interface Sci.*, **226**, 65 – 70, 2000. <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.6811>
40. J. Dhanaraj, R. Jagannathan, T. R. N. Kutty and C.-H. Lu “Photoluminescence Characteristics of  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  Nanophosphors Prepared Using Sol–Gel Thermolysis”, *J. Phys. Chem.*, **105**, 11098 – 11105, 2001.  
<https://doi.org/10.1021/jp0119330>
41. J. A. Nelson, E. L. Brant and M. J. Wagner “Nanocrystalline  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  Phosphors Prepared by Alkalide Reduction”, *Chem. Mater.*, **15** (3), 688–693, 2003.  
<https://doi.org/10.1021/cm0207853>
42. J.-G. Li, X. Li, X. Sun and T. Ishigaki “Monodispersed Colloidal Spheres for Uniform  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  Red-Phosphor Particles and Greatly Enhanced Luminescence by Simultaneous  $\text{Gd}^{3+}$  Doping”, *J. Phys. Chem.*, **112**, 11707 – 11716, 2008.  
<https://doi.org/10.1021/jp802383a>
43. R. Srinivasan, N. Rajeswari Yogamalar, J. Elanchezhiyan, R. Justin Joseyphus and A. C. Bose “Structural and optical properties of europium doped yttrium oxide

- nanoparticles for phosphor applications”, *J. Alloys Compd.*, **496**, 472 – 477, 2010.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.02.083>
44. R. Si, Y.-W. Zhang, H.-P. Zhou, L.-D. Sun and C.-H. Yan “Controlled-Synthesis, Self-Assembly Behavior, and Surface-Dependent Optical Properties of High-Quality Rare-Earth Oxide Nanocrystals”, *Chem. Mater.*, **19**, 18 – 27, 2007.  
<https://doi.org/10.1021/cm0618392>
45. S. Yin, M. Shinozaki and T. Sato “Synthesis and characterization of wire-like and near-spherical  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ -doped  $\text{Y}_2\text{O}_3$  phosphors by solvothermal reaction”, *J. Lumin.*, **126** (2), 427 – 433, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2006.08.096>
46. E. E. Kaya, S. Gürmen “A straightforward approach for the synthesis of nanostructured  $\text{Y}_2\text{O}_3$  particles: Synthesis, morphology, microstructure and crystal imperfection”, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, V.**115**, 113668, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2019.113668>
47. X. Jiang, W. Wu, Yu. Li, X. Guo, N. Wang, Q. Song, X. Wang, Y. Han and L. Wang “Hydrothermal method for  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  uniform nanophosphors with different templates”, *Modern Physics Letters B*, Vol. **33**, No. 20, 1950227 (2019).  
<https://doi.org/10.1142/S0217984919502270>
48. S. Mukherjee , V. Sudarsan , R. K. Vatsa, S. V. Godbole, R. M. Kadam , U. M. Bhatta and A. K. Tyagi “Effect of structure, particle size and relative concentration of  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  ions on the luminescence properties of  $\text{Eu}^{3+}$  co-doped  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}$  nanoparticles”, *Nanotechnology*, **19**, 325704 (2008).  
DOI: [10.1088/0957-4484/19/32/325704](https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/32/325704)
49. D. R. Lide and H. P. R. Frederikse “CRC Handbook of Chemistry and Physics”, (Boca Raton, FL: CRC Press), 1996.
50. X. Ma , Z. Huang and L. Feng “Effects of the Deposition Mode and Heat Treatment on the Microstructure and Wettability of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  Coatings Prepared by Reactive Magnetron Sputtering”, *Coatings*, **12**(6), 790, 2022.  
<https://doi.org/10.3390/coatings12060790>

51. R. Ahlawat “Structural and optical behavior of  $Y_2O_3$  nanocrystallites synthesized by sol-gel technique”, *Advanced Materials Proceedings*, **2**(11), 687-690, 2017.  
<https://doi.org/10.5185/amp.2017/631>
52. J. Y. Jeong and J. H. Kim “Structure and Photoluminescence of Optically Transparent  $Y_2O_3:Eu$  Thin Films Prepared on Sapphire Substrates by RF Magnetron Sputtering”, *Appl. Sci. Converg. Technol.* **30** (1), 34-37 (2021).  
<https://doi.org/10.5757/ASCT.2021.30.1.34>
53. B. Klause, G. Bremene, V. Hernn, A. Bosch “Structural and optical properties of nanoparticulate  $Y_2O_3:Eu_2O_3$ ”, *Experimental and Theoretical NANOTECHNOLOGY*, **3**(2), 213–220, 2019. <https://doi.org/10.56053/3.2.213>
54. S. Delice, M. Isik , N.M. Gasanly “Low temperature thermoluminescence behaviour of  $Y_2O_3$  nanoparticles”, *Journal of Rare Earths* **37**(1), 19-23 (2019).  
<https://doi.org/10.1016/j.jre.2018.06.005>
55. R. Srinivasan, Y. Arumugam, C. Bose “Structural and optical studies of yttrium oxide nanoparticles synthesized by co-precipitation method”, *Materials Research Bulletin*, **45**(9), 1165 – 1170, 2010.  
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2010.05.020>
56. S. Xiaoyi, Z. Yuchun “Preparation and optical properties of  $Y_2O_3/SiO_2$  powder”, *Rare Met*, **30**, p. 33–38 (2011). <https://doi.org/10.1007/s12598-011-0192-x>
57. J. Li, M. Li, Z. Zhang, Zh. Zheng, G. Chen, H. Wan, Y. Zhang, X. Liu and R. Ma “Luminescent Yttrium Oxide Nanosheets for Temperature Sensing”, *ACS Appl. Nano Mater.*, **4**(11), 12316–12324 (2021).  
<https://doi.org/10.1021/acsanm.1c02794>
58. R.S. Yadav, R.V. Yadav, A. Bahadur, T.P. Yadav, S. B. Rai “Role of  $Li^+$  on white light emission from  $Sm^{3+}$  and  $Tb^{3+}$  co-doped  $Y_2O_3$  nano-phosphor”, *Materials Research Express*, **3**(3), 036201 (2016). DOI:[10.1088/2053-1591/3/3/036201](https://doi.org/10.1088/2053-1591/3/3/036201)
59. R. S. Yadav, S. B. Rai “Effect of annealing and excitation wavelength on the downconversion photoluminescence of  $Sm^{3+}$  doped  $Y_2O_3$  nano-crystalline phosphor”, *Optics & Laser Technology*, **111**, 169 – 175, 2019.  
<https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2018.09.049>

60. H. Xiumei, F. Xu, Q. Xiwei, W. Xiaoqiang, and L. Mingya “The Photoluminescent Properties of  $Y_2O_3:Bi^{3+}, Eu^{3+}, Dy^{3+}$  Phosphors for White-Light-Emitting Diodes”, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. **14**, 3387–3390, 2014 DOI: [10.1166/jnn.2014.8030](https://doi.org/10.1166/jnn.2014.8030)
61. A. Gupta, N. Bramhe, D.P.Bisen “Photoluminescence and Electroluminescence of Eu Doped  $Y_2O_3$ ”, *Physics Procedia*, V. **76**, 16 – 24 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2015.10.004>
62. N. Brahme, A. Gupta, D.P.Bisen and U.Kurrey “Thermoluminescence study of  $Y_2O_3:Tb$ ”, *Recent Research in Science and Technology*, **4**(8), 130-132 (2012). <https://www.researchgate.net/>
63. S. Mukherjee, V. Sudarsan, R.K. Vatsa, S.V. Godbole, R.M. Kadam, U.M. Bhatta and A.K. Tyagi “Effect of structure, particle size and relative concentration of  $Eu^{3+}$  and  $Tb^{3+}$  ions on the luminescence properties of  $Eu^{3+}$  co-doped  $Y_2O_3:Tb$  nanoparticles”, *Nanotechnology*, **19**, 325704 (2008). DOI:[10.1088/0957-4484/19/32/325704](https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/32/325704)
64. H. Guo, W. Zhang, L. Lou, A. Brioude and J. Mugnier “Structure and optical properties of rare earth doped  $Y_2O_3$  waveguide films derived by sol–gel process”, *Thin Solid Films*, **458**, 274 – 280 (2004). <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2003.12.059>
65. Y. Repelin, C. Proust, E. Husson and J.M. Beny “Vibrational Spectroscopy of the C-Form of Yttrium Sesquioxide”, *J. Solid State Chem.*, **118**, 163 – 169 (1995). <https://doi.org/10.1006/jssc.1995.1326>
66. E. Zych “Concentration dependence of energy transfer between  $Eu^{3+}$  ions occupying two symmetry sites in  $Lu_2O_3$ ”, *J. Phys.: Condens. Matter*, **14**, 5637 (2002). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/22/315>
67. G. Rajakumar, L. Mao, T. Bao, W. Wen, S. Wang, T. Gomathi, N. Gnanasundaram, M. Rebezov, M. Ali Shariati, I.-M. Chung, M. Thiruvengadam and X. Zhang “Yttrium Oxide Nanoparticle Synthesis: An Overview of Methods of Preparation and Biomedical Applications”, *Appl. Sci.*, **11**, 2172 (2021). <https://doi.org/10.3390/app11052172>

68. C. Lin, C. Zhang, J. Lin “Sol–gel derived  $Y_2O_3$  as an efficient bluish-white phosphor without metal activator ions”, *J. Lumin.*, **129**, 1469–1474 (2009).  
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.02.029>]
69. A. Emeline, G.V. Kataeva, A.S. Litke, A.V. Rudakova, V.K. Ryabchuk, N. Serpone, “Spectroscopic and photoluminescence studies of a wide band gap insulating material: Powdered and colloidal  $ZrO_2$  Sols”, *Langmuir*, **14**, 5011 – 5022 (1998). <https://doi.org/10.1021/la980083l>
70. W.H. Green, K.P. Le, J. Grey, T.T. Au, M. Sailor “High-temperature photoluminescence in sol-gel silica-containing SiC/C nanostructures”, *J. Sci.*, **276**, 1826 (1997).
71. T. Hayakawa, A. Hiramitsu, M. Nogami “White light emission from radical carbonyl-terminations in  $Al_2O_3$ – $SiO_2$  porous glasses with high luminescence quantum efficiencies”, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 2975 - 2977 (2003).  
<https://doi.org/10.1063/1.1569038>
72. A. Lakshmanan “Luminescence and Display Phosphors: Phenomena and Applications”, (Nova Publishers, Hauppauge, NY, USA), 2008.
73. M. Inokuti and F. Hirayama “Influence of Energy Transfer by the Exchange Mechanism on Donor Luminescence”, *J. Chem. Phys.* **43**, 1978 – 1989 (1965).  
<https://doi.org/10.1063/1.1697063>
74. M. Buijs, A. Meyerink and G. Blasse “Energy transfer between  $Eu^{3+}$  ions in a lattice with two different crystallographic sites:  $Y_2O_3:Eu^{3+}$ ,  $Gd_2O_3:Eu^{3+}$  and  $Eu_2O_3$ ”, *J. Lumin.* **37**(1), p. 9 - 20 (1987). [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(87\)90177-3](https://doi.org/10.1016/0022-2313(87)90177-3)
75. A. Ferrier, C.W. Thiel, B. Tumino, M.O. Ramirez, L.E. Baus, R.L. Cone, A. Ikesue, and P. Goldner “Rare-earth doped transparent ceramics for spectral filtering and quantum information processing”, *APL Mater.*, **3**, 096103 (2015).  
<https://doi.org/10.1063/1.4930221>
76. J. Rosa, M. J. Heikkila, M. Sirkia and S. Merdes “Red  $Y_2O_3:Eu$ -Based Electroluminescent Device Prepared by Atomic Layer Deposition for Transparent Display Applications”, *Materials*, **14** (6), 1505 (2021).  
<https://doi.org/10.3390/ma14061505>



77. N. Harada, A. Ferrier, D. Serrano, M. Persechino, E. Briand, et al. “Chemically vapor deposited  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  thin films as a material platform for quantum technologies”, *Journal of Applied Physics*, **128**(5), pp.055304 (2020).  
<https://doi.org/10.1063/5.0010833>
78. K. Vini, H. Padma Kumar, K. M. Nissamudeen “Red light emission of  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  nanophosphors and luminescent enhancement by the addition of gadolinium oxide as co-dopant”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **31**, p. 5653–5666 (2020). <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03132-0>
79. G.S. Gowd et al., “Effect of doping concentration and annealing temperature on luminescence properties of  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  nanophosphor prepared by colloidal precipitation method”, *J. Lumin.* **132**(8), 2023–2029 (2012).  
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.03.004>
80. H. Huang, H. Zhang, W. Zhang, S. Lian, Z. Kang, Y. Liu “Ultra-small sized  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  nanocrystals: One-step polyoxometalate-assisted synthesis and their photoluminescence properties”, *J. Lumin.* **132**(8), 2155–2160 (2012).  
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.03.060>
81. M. Buijs, A. Meyerink, G. Blasse “Energy transfer between  $\text{Eu}^{3+}$  ions in a lattice with two different crystallographic sites:  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ”, *J. Luminescence*, **37**(1), p. 9–20 (1987).  
[https://doi.org/10.1016/0022-2313\(87\)90177-3](https://doi.org/10.1016/0022-2313(87)90177-3)
82. G.Y. Hong, B.S. Jeon, Y.K. Yoo, J.S. Yoo “Photoluminescence characteristics of spherical  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  phosphors by aerosol pyrolysis” *J. Electrochem. Soc.* **148**(11), H161 (2001). DOI:[10.1149/1.1406496](https://doi.org/10.1149/1.1406496)
83. I.E. Kolesnikov, A.V. Povolotskiy, D.V. Mamonova, Z. Lahderanta, A.A. Manshinaa, M.D. Mikhailov “Photoluminescence properties of  $\text{Eu}^{3+}$  ions in yttrium oxide nanoparticles: defect vs. normal sites”, *RSC Adv.*, **80** (6), 76533 (2016).  
<https://doi.org/10.1039/C6RA16814K>
84. G. Rajakumar, L. Mao, T. Bao, W. Wen, Sh. Wang, T. Gomathi, N. Gnanasundaram, M. Rebezov, M. Ali Shariati, I.-M. Chung, M. Thiruvengadam

- and X. Zhang “Yttrium Oxide Nanoparticle Synthesis: An Overview of Methods of Preparation and Biomedical Applications”, *Appl. Sci.*, **11**, 2172 (2021).  
<https://doi.org/10.3390/app11052172>
85. N. Rakov, S. A. Vieira and A.S. Gomes “Highly sensitive optical thermometry operation using  $\text{Eu}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  powders excited under low-intensity LED light source at 395 nm”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, V.**32**, p. 23285–23292 (2021). <https://doi.org/10.1007/s10854-021-06813-6>
86. A. Askerbay, A. Molkenova, T. Sh. Atabaev “Latent fingerprint detection with luminescent  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  nanoparticles”, *Materials Today: Proceedings*, **20**, 245–248 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.10.042>
87. S. Matsumoto, T. Watanabe, and A. Ito “Photo- and Radioluminescence Properties of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{Y}_2\text{O}_3$  Thick Film Phosphor Prepared via Chemical Vapor Deposition”, *Sensors and Materials*, Vol. **34**, No. 2, 669–675 (2022).  
<https://doi.org/10.18494/SAM3698>
88. F. Hanic, M. Hartmanová, G. G. Knab, A. A. Urusovskaya, and K. S. Bagdasarov “Real structure of undoped  $\text{Y}_2\text{O}_3$  single crystals”, *Acta Crystallogr., B* **40**, 76 – 82 (1984). <https://doi.org/10.1107/S0108768184001774>
89. Z. Wei-Wei, Y. Min, H. Xing-Dao, and G. Yi-Qing “Size dependent luminescence of nanocrystalline  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  and connection to temperature stimulus”, *J. Alloys Compd.*, **509** (8), 3613–3616 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.12.110>
90. R. H. Krishna, B. M. Nagabhushana, H. Nagabhushana, N. S. Murthy, S. C. Sharma, C. Shivakumara, and R. P. S. Chakradhar “Effect of Calcination Temperature on Structural, Photoluminescence, and Thermoluminescence Properties of  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  Nanophosphor”, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 1915 - 1924 (2013). <https://doi.org/10.1021/jp309684b>
91. J. Kaszewski, J. Rosowska, B. S. Witkowski, Ł. Wachnicki, K. Wenelska, E. Mijowska, L.-I. Bulyk, D. Włodarczyk, A. Suchocki, B. Kozankiewicz, and M. Godlewski “Shape control over microwave hydrothermally grown  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  by europium concentration adjustment”, *J. Rare Earths*, **37**, 1206 – 1212 (2019).  
<https://doi.org/10.1016/j.jre.2019.04.011>

92. W.-W. Zhang, W.-P. Zhang, P.-B. Xie, M. Yin, H.-T. Chen, L. Jing, Y.-S. Zhang, L.-R. Lou, and S.-D. Xia “Optical properties of nanocrystalline  $Y_2O_3:Eu$  depending on its odd structure”, *J. Colloid Interface Sci.*, **262**, 588 – 593 (2003).  
[https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00169-3](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00169-3)
93. R. G. Pappalardo and R. B. Hunt “Dye-Laser Spectroscopy of Commercial  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  Phosphors”, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 721 (1985).  
<https://doi.org/10.1149/1.2113940>
94. G. A. Hirata, J. McKittrick, M. Avalos-Borja, J. M. Siqueiros, and D. Devlin “Physical properties of  $Y_2O_3:Eu$  luminescent films grown by MOCVD and laser ablation”, *Appl. Surf. Sci.*, **113–114**, 509 – 514 (1997).  
[https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(96\)00829-X](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(96)00829-X)
95. Y. Kumar, M. Pal, M. Herrera and X. Mathew “Effect of Eu ion incorporation on the emission behavior of  $Y_2O_3$  nanophosphors: A detailed study of structural and optical properties”, *Opt. Mater.*, **60**, 159 – 168 (2016).  
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.07.026>
96. S. Som, S. Das, S. Dutta, H. G. Visser, M. K. Pandey, P. Kumar, R. K. Dubey and S. K. Sharma “Synthesis of strong red emitting  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  phosphor by potential chemical routes: comparative investigations on the structural evolutions, photometric properties and Judd–Ofelt analysis”, *RSC Adv.*, **5**, 70887 – 70898 (2015). <https://doi.org/10.1039/C5RA13247A>
97. M. M. Yu, X. D. Chen and G. J. Mei “Hydrothermal synthesis and luminescent properties of  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  from waste phosphors”, *Results Phys.*, **10**, 675 – 679 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.07.014>
98. S. Som and S. K. Sharma “ $Eu^{3+}/Tb^{3+}$ -codoped  $Y_2O_3$  nanophosphors: Rietveld refinement, bandgap and photoluminescence optimization”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **45**, 415102 (2012). DOI:[10.1088/0022-3727/45/41/415102](https://doi.org/10.1088/0022-3727/45/41/415102)
99. G. W. Chen, Y. B. Li, W. C. Qi, C. S. Yang and X. P. Zhao “Morphology-tailored synthesis and luminescent properties of  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  phosphors”, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, **29**, 2841 – 2847 (2018). <https://doi.org/10.1007/s10854-017-8213-7>

100. D. den Engelsen, J. Silver, T. G. Ireland, G. R. Fern, and P. G. Harris “Photoluminescence study of symmetry-related transitions in the spectrum of  $Y_2O_3:Tb^{3+}$ ”, International Display Workshops, ITE and SID, 528 – 531 (2015).  
<https://www.researchgate.net/>
101. B. K. Gupta, D. Haranath, S. Saini, V. N. Singh and V. Shanker “Synthesis and characterization of ultra-fine  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  nanophosphors for luminescent security ink applications”, Nanotechnology, **21**(5), 055607 (2010). DOI: [10.1088/0957-4484/21/5/055607](https://doi.org/10.1088/0957-4484/21/5/055607)
102. T. Igarashi, M. Ihara, T. Kusunoki, K. Ohno, T. Isobe and M. Senna “ Relationship between optical properties and crystallinity of nanometer  $Y_2O_3:Eu$  Phosphor”, Appl. Phys. Lett., **76**, 1549–1551 (2000). <https://doi.org/10.1063/1.126092>
103. A.J. Kenyon “Recent developments in rare-earthdoped materials for optoelectronics”, Progress in Quantum Electronics, **26**, 225–284 (2002).  
[https://doi.org/10.1016/S0079-6727\(02\)00014-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6727(02)00014-9)
104. A. P. Jadhav, A. U. Pawar, U. Palc and Y. S. Kang “Red emitting  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  nanophosphors with >80% down conversion efficiency”, J. Mater. Chem. C, **2**, 496 – 500 (2014). <https://doi.org/10.1039/C3TC31939C>
105. C. Gorller-Walrand and K. Binnemans, in: *Handbook on the physics and Chemistry of Rare Earths*, edited by K.A. Gschneidner and Leroy Eyring (Elsevier Science & Technology, North-Holland, Amsterdam, 1998), pp. 101–264.
106. J. Heber, K. H. Hellwege, U. Köbler and H. Murmann “Energy Levels and Interaction between  $Eu^{3+}$ -ions at Lattice Sites of Symmetry  $C_2$  and Symmetry  $C_{3i}$ , in  $Y_2O_3$ ”, Zeitschrift für Physik A Hadrons and nuclei, **237**, 189 – 204 (1970).  
<https://doi.org/10.1007/BF01398633>
107. H. Forest, G. Ban “Evidence for  $Eu^{+3}$  Emission from Two Symmetry Sites in  $Y_2O_3:Eu^{+3}$ ”, J. Electrochem. Soc., **116**, 474 (1969). DOI: [10.1149/1.2411909](https://doi.org/10.1149/1.2411909)
108. A. Baran, S. Mahlik, M. Grinberg and E. Zych “High pressure and time-resolved luminescence spectra of  $Ca_3Y_2(SiO_4)_3$  doped with  $Eu^{2+}$  and  $Eu^{3+}$ ”, J. Phys.: Condens. Matter., **25**, 025603 (2013). DOI: [10.1088/0953-8984/25/2/025603](https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/2/025603)

109. J.-Y. Hyun, K.-H. Kim, J.-P. Kim, W.-B. Im, K. Linganna and J.-H. Choi “Enhancement of Luminescence Efficiency of  $Y_2O_3$  Nanophosphor via Core/Shell Structure”, *Nanomaterials*, **11**, 1563 (2021). <https://doi.org/10.3390/nano11061563>
110. M. Back, A. Massari, M. Boffelli, F. Gonella, P. Riello, D. Cristofori, R. Ricco, F. Enrichi “Optical investigation of  $Tb^{3+}$ -doped  $Y_2O_3$  nanocrystals prepared by Pechini-type sol–gel process”, *J Nanopart. Res.*, **14**, 792 (2012). <https://doi.org/10.1007/s11051-012-0792-x>
111. G. Blasse, B.C. Grabmaier “A General Introduction to Luminescent Materials”, *Luminescent materials*, Springer, Berlin, pp. 233, 1994. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-79017-1\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-642-79017-1_1)
112. A. Mehta, T. Thundat, M.D. Barnes, V. Chhabra, R. Bhargava, A.P. Bartko, R.M. Dickson “Size-correlated spectroscopy and imaging of rare-earth-doped nanocrystals”, *Applied Optics*, V. **42**, 2132–2139 (2003). <https://doi.org/10.1364/AO.42.002132>
113. X.Y. Chen, H.Z. Zhuang, G.K. Liu, S. Li, R. Niedbala “Confinement on energy transfer between luminescent centers in nanocrystals”, *J. Appl. Phys.*, **94**, 5559–5565 (2003). <https://doi.org/10.1063/1.1614865>
114. Q. Meng, B. Chen, W. Xu, Y. Yang, X. Zhao, W. Di, S. Lu, X. Wang, J. Sun, L. Cheng, T. Yu, Y. Peng “Size-dependent excitation spectra and energy transfer in  $Tb^{3+}$ -doped  $Y_2O_3$  nanocrystalline”, *J. Appl. Phys.*, **102**, 093505 (2007). <https://doi.org/10.1063/1.2803502>
115. R.E. Muenchausen, L.G. Jacobsohn, B.L. Bennett, E.A. McKigney, J.F. Smith, J.A. Valdez, D.W. Cooke “Effects of Tb doping on the photoluminescence of  $Y_2O_3:Tb$  nanophosphors”, *J. Lumin.*, **126**, 838–842 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2006.12.004>
116. M.A. Flores-Gonzalez, G. Ledoux, S. Roux, K. Lebbou, P. Perriat, O. Tillement “Preparing nanometer scaled Tb-doped  $Y_2O_3$  luminescent powders by the polyol method”, *J. Solid. State. Chem.*, **178**, 989–997 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.10.029>

117. Y.C. Wu, C. Garapon, R. Bazzi, A. Pillonnet, O. Tillement, J. Mugnier “Optical and fluorescent properties of  $Y_2O_3$  sol-gel planar waveguides containing  $Tb^{3+}$  doped nanocrystals”, *Appl. Phys. A*, **87**, 697–704 (2007).  
<https://doi.org/10.1007/s00339-007-3894-z>
118. H. Zheng, D. Gao, Z. Fu, E. Wang, Y. Lei, Y. Tuan, M. Cui “Fluorescence enhancement of  $Ln^{3+}$  doped nanoparticles”, *J. Lumin.*, **131**, 423–428 (2011).  
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2010.09.026>
119. J.C. Zhang, Y.H. Wang, Z.Y. Zhang, D.Y. Wang, Z.P. Cl, Y.K. Sun “The concentration quenching characteristics of  $^5D_3-^7F_j$  and  $^5D_4-^7F_j$  ( $j = 0-6$ ) transitions of  $Tb^{3+}$  in  $Y_2O_3:Tb^{3+}$  phosphor”, *Chin. Sci. Bulletin*, **52**(16), 2297–2300 (2007).  
<https://doi.org/10.1007/s11434-007-0329-3>
120. Л. Майселла и Р. Гленга “Технология тонких пленок: Справочник”, (Советское радио, Москва, 1977), Т.1, 664 с.
121. Л. Майселла и Р. Гленга “Технология тонких пленок: Справочник”, (Советское радио, Москва, 1977), Т.2, 768 с.
122. Ч.Е. Джоветт “Технология тонких и толстых пленок для микротехнологии”, (Металлургия, Москва, 1980), 112 с.
123. Л.А. Селиверстов “Получение пленок веществ сложного состава дискретно-импульсным испарением”, *ПТЭ* 22 (1), 237–238 (1979).
124. М. О. Азаренков, І. М. Неклюдов, В. М. Береснев, В. М. Воєводін, О. Д. Погребняк, Г. П. Ковтун, О. В. Соболев, В. Г. Удовицький, С. В. Литовченко, П. В. Турбін, В. О. Чишкала “Наноматеріали і нанотехнології: Навчальний посібник”, — 323 с. 2014.
125. Nur Amalina Syahirah Mohd Idris, Shamsu Abubakar, Ahmed Lateef Khalaf, Mohd. Hanif Yaacob, Suresh Sagadevan, Suriati Paiman “7 - Optical and optoelectronic metal oxide-based sensors; (optical sensors, principle, computational modeling, and application-based development)”, *Metal Oxides*, P.151-164 (2022). (<https://doi.org/10.1016/B978-0-323-85824-3.00008-7>)
126. С. М. Павлов, О. В. Войцеховська “П12 Технологія мікроелектронних засобів: навчальний посібник”, Вінниця : ВНТУ, – 169 с., 2017.

127. A. Vilalta-Clementa, K. Gloystein, N. Frangis “Principles of Atomic Force Microscopy (AFM)”, Physics of Advanced Materials Winter School, 2008.
128. A. N. Kadam, J. Lee, S. V. Nipane, S.-W. Lee “11 - Nanocomposites for visible light photocatalysis”, Nanostructured Materials for Visible Light Photocatalysis, P. 295-317 (2022). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823018-3.00017-8>
129. В.Ю. Петухов, Г.Г. Гумаров “Ионно-лучевые методы получения тонких пленок. Учебно-методическое пособие для студентов физического факультета. Издание 2-е, исправленное и дополненное”, Казань - 87с., 2010.
130. O. M. Bordun, I. O. Bordun, I. M. Kofliuk, I. Yo. Kukharskyu, I. I. Medvid, O. Ya. Mylyo, D. S. Leonov “Synthesis and Structure of  $Y_2O_3;Eu$  Thin Films”, Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii, V.17 (4), P. 711–716 (2019).
131. H. Kajikawa, Y. Fukumoto, S. Hayashi, K. Shibutani, R. Ogawa and Y. Kawate “InSitu Crystallization of YBaCuO Films by the RF-Diode Sputtering Method”, IEEE transaction on Magnetics, 27, №2., 1422 - 1425 (1991).  
DOI: [10.1109/20.133451](https://doi.org/10.1109/20.133451)
132. Г. Бетц, Г. Венер “Распыление твердых тел ионной бомбардировкой. Под ред. Р. Бериша”, Т. 2, (Москва: Мир), 1986.
133. K. Meyer, I.K. Schuller and C.M. Faiko “Thermalization of sputtered atoms”, J. Appl. Phys., 52, №9. 5803 – 5905 (1981). <https://doi.org/10.1063/1.329473>
134. H. Mase, T. Tanabe and G. Miyamoto “Direct measurement of diffusion coefficients of sputtered atoms in Ar”, J. Appl. Phys., 50, №5., 3684 – 3686 (1979).  
<https://doi.org/10.1063/1.326297>
135. В.Д. Андреева, В.Е. Новиков, И.К. Боричева и А.Б. Спешилова “Специальные методы рентгенографии и электронно-микроскопического исследования материалов”, (СПб: Изд-во политех. ун-та), 2008.
136. O.M. Bordun, I.O. Bordun, I. Yo. Kukharskyu, I.N. Kofliuk “Features of Formation and Cathodoluminescence of Thin Films of Yttrium and Gadolinium Oxides Activated by Europium”, J. Appl. Spectrosc., V.86, №4., 711-714 (2019).

137. G. Speranza, W. Liu, L. Minati “Applications of Plasma Technologies to Material Processing”, CRC Press: Taylor & Francis Group, pp. 127, 2019.  
<https://doi.org/10.1201/9780429264658>
138. O. M. Bordun, I. O. Bordun, I. M. Kofliuk, I. Yo. Kukharsky, I. I. Medvid, Zh. Ya. Tsapovska “Morphology of Thin Films  $Y_2O_3:Eu$  Obtained by Different Methods”, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, V. **18**, №1, 53-58. (2020).
139. J.E. Palmer, C.V. Thompson and H.I. Smith “Grain growth and grain size distributions in thin germanium films”, *J. Appl. Phys.*, **62**, №6, 2492 - 2497 (1987).  
<https://doi.org/10.1063/1.339460>
140. O. M. Bordun, I. O. Bordun, I. M. Kofliuk, I. Yo. Kukharsky, I. I. Medvid, Zh. Ya. Tsapovska, D. S. Leonov “Effect of Activator Concentration on the Morphology of Thin Films of  $Y_2O_3:Eu$  Obtained by Radio-Frequency Sputtering”, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii*, V. **18**, № 3, P. 715–722 (2020).
141. C.V. Thompson “Grain growth and evolution of other cellular structures”, *Sol. State Phys.*, **55**, 269-314 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0081-1947\(01\)80006-0](https://doi.org/10.1016/S0081-1947(01)80006-0)
142. C.V. Thompson “Secondary grain growth in thin films of semiconductors: Theoretical aspects”, *J. Appl. Phys.*, **58**, 763–772 (1985).  
<https://doi.org/10.1063/1.336194>
143. P. Holgate “The Lognormal Characteristic Function”, *Communications in Statistics: Theory and Methods*, **18**, №12: 4539 - 4548 (1989).  
<https://doi.org/10.1080/03610928908830173>
144. O. M. Bordun, I. O. Bordun, I. M. Kofliuk, I. Yo. Kukharsky, I. I. Medvid “Density of states and interband light absorption in  $Y_2O_3$  and  $Sc_2O_3$  thin films”, *Physics And Chemistry Of Solid State*, V. **23**, № 1, 40-44 (2022).
145. T. Wiktorczyk, P. Bieganski and J. Serafinczuk “Optical properties of nanocrystalline  $Y_2O_3$  thin films grown on quartz substrates by electron beam deposition”, *Optical Materials*, **59**, 150–156 (2016).  
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.12.012>
146. M.S. Lebedev, V.N. Kruchinin, M.Yu. Afonin, I.V. Korolkov, A.A. Saraev, A.A. Gismatulin and V.A. Gritsenko “Optical properties and charge transport of textured



- Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films obtained by atomic layer deposition”, Applied Surface Science **478**, 690 – 698 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.288>
147. Ch. Hua, Ch. Li, J. Guo, X. Yan, J. Liu, L. Chen, J. Wei and L. Hei “Optical properties of cubic and monoclinic Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films prepared through radio frequency magnetron sputtering”, Surface & Coatings Technol., **320**, 279 – 283 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.01.004>
148. H.N. Hersh “Proposed Excitonic Mechanism of Color-Center Formation in Alkali Halides”, Phys. Rev., **148** (2), 928 (1966). <https://doi.org/10.1103/PhysRev.148.928>
149. D. F. Bezuidenhout and R. Pretorius “The optical properties of evaporated Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films”, Thin Solid Films, **139** (2), 121 - 132 (1986). [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(86\)90330-5](https://doi.org/10.1016/0040-6090(86)90330-5)
150. V.H. Mudavakkat, V.V. Atuchin, V.N. Kruchinin, A. Kayani and C.V. Ramana “Structure, morphology and optical properties of nanocrystalline yttrium oxide (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) thin films”, Optical Materials, **34** (5), 893 – 900 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2011.11.027>
151. O. M. Bordun & I. O. Bordun “Dispersion of light and EDGE absorption of thin Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films”, J. Appl. Spectrosc., **64** (5), 663 - 667 (1997). <https://doi.org/10.1007/BF02675330>
152. O. M. Bordun, I. O. Bordun & I. Yo. Kukharsky “Dispersion and edge absorption of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films obtained by different methods”, J. Appl. Spectrosc., **79** (6), 982 – 987 (2013). <https://doi.org/10.1007/s10812-013-9711-x>
153. F. Urbach “The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids”, Phys. Rev., **92** (5), 1324 (1953). <https://doi.org/10.1103/PhysRev.92.1324>
154. M.V. Kurik “Urbach rule”, Phys. Stat. Sol. A, **8** (1), 9 (1971). <https://doi.org/10.1002/pssa.2210080102>
155. Е. Джонсон “Оптические свойства полупроводников. Полупроводниковые соединения типа A<sub>III</sub>B<sub>V</sub>”, Мир, Москва, 1970.

156. М.М. Батенчук, Л.Г. Волженская, Ю.В. Зоренко, М.В. Пашковский “Модуляция края валентной зоны вследствие образования дефектов при высокотемпературной кристаллизации галиевых гранатов и вольфраматов”, Физ. электрон. **29**, 32 - 36 (1984).
157. А. Андерсон “Применение спектров комбинационного рассеяния”, Мир, Москва, 1977.
158. М.В. Курик “Экспериментальная оценка константы экситонфононного взаимодействия”, Физика твердого тела, **33** (2), 615 – 618 (1991).
159. А.Л. Эфрос “Плотность состояний и межзонное поглощение света в сильно легированных полупроводниках”, Успехи физических наук, **111**, 451 – 482 (1973). <https://doi.org/10.3367/UFNr.0111.197311c.0451>
160. О.М. Бордун “Дисперсійні властивості тонких плівок  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  та  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ”, Фіз. і хім. твердого тіла, **1** (2), 235 – 240 (2000).
161. O. M. Bordun, I. O. Bordun & I. Yo. Kukharskyu “Effect of Preparation Conditions on the Fundamental Absorption Edge of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  Thin Films”, J. Appl. Spectrosc., **82** (3), 390 – 395 (2015). <https://doi.org/10.1007/s10812-015-0118-8>
162. Н.Д. Довга «О природе уширения низкотемпературного спектра фианита», Физ. электрон. Вып. **33**, С.86 - 88 (1986).
163. O.M. Bordun, B.O. Bordun, I.Yo. Kukharskyu & I.I. Medvid “Density of States and Interband Light Absorption in  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  Thin Films”, J. Appl. Spectrosc., **88** (2), 257 – 260 (2021). <https://doi.org/10.1007/s10812-021-01166-8>
164. Б.Ф. Ормонт “Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников”, Высшая школа, Москва, 1973.
165. O. M. Bordun, I. O. Bordun, I. M. Kofliuk, I. Yo. Kukharskyu, I. I. Medvid “Influence of the Composition of the Radio-Frequency Sputtering Atmosphere on the Density of States and Interband Light Absorption in thin  $\text{Y}_2\text{O}_3$  Films”, J. Appl. Spectrosc., V. **88**, № 6., p. 1152–1156 (2022). <https://doi.org/10.1007/s10812-022-01292-x>
166. Е. В. Берлин, Л. А. Сейдман “Ионно-плазменные процессы в тонкопленочной технологии”, Москва, Техносфера, 2010.

167. O.M. Bordun, I.O. Bordun, I.Yo. Kukharskyy “Effect of Preparation Conditions on the Fundamental Absorption Edge of  $Y_2O_3$  Thin Films”, *J. Appl. Spectrosc.*, **82**, №3, 390–395 (2015). <https://doi.org/10.1007/s10812-015-0118-8>
168. C. de Mayrinck, R. L. Siqueira, J. Esbenshade, M. A. Schiavon, R. C. de Lima, H. P. Barbosa, S. J. L. Ribeiro, J. L. Ferrari “Downconversion and upconversion observed from  $Er^{3+}/Yb^{3+}/Eu^{3+}$  tri-doped- $Y_2O_3$  for application in energy conversion”, *J. of Alloys and Compounds*, **816**, 152591 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152591>
169. O. Bordun, B. Bordun, I. Kofliuk I. Kukharskyy, I. Medvid “Analysis Of Spectral And Kinetic Characteristics Of Cathodoluminescence Of  $Y_2O_3:Eu$  Thin Films As A Red Component Of Full-Color High-Resolution Fluorescent Displays”, *Electronics and information technologies*, Issue 18, P. 34–43 (2022). <https://doi.org/10.30970/eli.18.4>
170. S. Som, S.K. Sharma, S.P. Lochab “Swift heavy ion induced structural and optical properties of  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  nanophosphor”, *Mater. Res. Bull.*, **48** (2), 844 – 851 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.11.079>
171. Т. А. Помелова, В. В. Баковец, И. В. Корольков, О. В. Антонова, И. П. Долговесова “Об аномальной эффективности люминесценции субмикронного фосфора  $Y_2O_3:Eu^{3+}$ ”, *Физ. тверд. тела*, **56** (12), 2410 – 2419 (2014).
172. G. S. Gowd, M. K. Patra, S. Songara, A. Shukla, M. Mathew, S. R. Vadera, N. Kumar “Effect of doping concentration and annealing temperature on luminescence properties of  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  nanophosphor prepared by colloidal precipitation method”, *J. Luminescence*, **132** (8), 2023 – 2029 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.03.004>
173. U. Herr, H. Kaps, A. Konrad “Physics of Nanocrystalline Luminescent Ceramics”, *Solid State Phenom.*, Vol. 94, pp. 85–94 (2003). <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.94.85>
174. О.М. Бордун, І.О. Бордун, І.Й. Кухарський, І.І. Половинко “Вплив умов одержання і збудження на спектральні і кінетичні характеристики

- катодолюмінесценції тонких плівок  $Y_2O_3:Eu$ ”, Фізика і хімія твердого тіла, **18** (1), 84 – 88 (2017). <https://doi.org/10.15330/pcss.18.1.84-88>
175. H. Kaps, M. L. Arefin, U. Herr, H. Paul “Concentration Dependent Fluorescence Lifetime in Nanocrystalline  $Y_2O_3:Eu$  Phosphors”, Sol. State Phenom., **128**, 165 – 172 (2007). <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.128.165>
176. P. K. Sharma, R. K. Dutta, A. C. Pandey “Advances in multifunctional magnetic nanoparticles”, Adv. Mat. Lett., **2** (4), 285 – 289 (2011). <https://doi.org/10.5185/amlett.2011.indias214>
177. C. Hang, Z. Pei-Fen, Z. Hong-Yang, L. Hong-Dong, C. Qi-Liang “Photoluminescence properties and energy transfer in  $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  nanophosphors”, Chin. Phys. B, **23** (5), 057801 (2014). DOI: [10.1088/1674-1056/23/5/057801](https://doi.org/10.1088/1674-1056/23/5/057801)
178. N. C. Chang, J. B. Gruber “Spectra and Energy Levels of  $Eu^{3+}$  in  $Y_2O_3$ ”, J. Chem. Phys., **41**, №10, 3227 – 3234 (1964). <https://doi.org/10.1063/1.1725701>
179. O. M. Bordun, I. O. Bordun, I. Yo. Kukharskyy, Zh. Ya. Tsapovska & M. V. Partyka “Structure and Cathodoluminescent Properties of  $Y_2O_3:Eu$  Thin Films at Different Activator Concentrations”, J. Appl. Spectrosc., **84**, 1072–1077 (2018). <https://doi.org/10.1007/s10812-018-0589-5>
180. N. Yamamoto “Cathodoluminescence”, Croatia, InTech, 324 p., 2012. DOI: [10.5772/1989](https://doi.org/10.5772/1989)
181. Н. Гринвуд, А. Эрншо “Химия элементов”, Москва, Бином. Лаборатория знаний Т2, 670 с., 2008.

## ДОДАТОК А

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

**Наукові праці, в яких опубліковано основні наукові результати дисертації:**

*Статті у наукових фахових виданнях України:*

1. O. M. Bordun, I. O. Bordun, **I. M. Kofliuk**, I. Yo. Kukharskyu, I. I. Medvid, O. Ya. Mylyo, D. S. Leonov Synthesis and Structure of  $Y_2O_3:Eu$  Thin Films // Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii. – 2019. – V. **17**, № 4. – P. 711–716. (Scopus, Q4) <https://doi.org/10.15407/nnn.17.04.711>
2. O. M. Bordun, I. O. Bordun, **I. M. Kofliuk**, I. Yo. Kukharskyu, I. I. Medvid, Zh. Ya. Tsapovska. Morphology of Thin Films  $Y_2O_3:Eu$  Obtained by Different Methods // Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii. – 2020. – V. **18**, №1. – 53-58. (Scopus, Q4) <https://doi.org/10.15407/nnn.18.01.053>
3. O. M. Bordun, I. O. Bordun, **I. M. Kofliuk**, I. Yo. Kukharskyu, I. I. Medvid, Zh. Ya. Tsapovska, D. S. Leonov Effect of Activator Concentration on the Morphology of Thin Films of  $Y_2O_3:Eu$  Obtained by Radio-Frequency Sputtering // Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii. – 2020. – V. **18**, № 3. – P. 715-722. (Scopus, Q4) <https://doi.org/10.15407/nnn.18.03.717>
4. **I.M. Kofliuk** Thin oxide films for transparent electronics and full color displays / O.M. Bordun, B.O. Bordun, I.M. Kofliuk, I.Yo. Kukharskyu, I.I. Medvid, M.V. Protsak // 2021 IEEE XIIth International Conference on Electronics and Information Technologies (ELIT) Proceedings, Ukraine, Lviv, May 19-21, 2021, P.33-36. <https://doi.org/10.1109/ELIT53502.2021.9501095>
5. O. M. Bordun, I. O. Bordun, **I. M. Kofliuk**, I. Yo. Kukharskyu, I. I. Medvid, Zh. Ya. Tsapovska and D. S. Leonov Surface Morphology of  $Y_2O_3:Eu$  Thin Films at Different Activator Concentrations // Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii. – 2022. – V. **20**, № 1. – P. 91-96. (Scopus, Q4) <https://doi.org/10.15407/nnn.20.01.091>
6. O.M. Bordun, I.O. Bordun, **I.M. Kofliuk**, I.Yo. Kukharskyu, I.I. Medvid, I. M. Kravchuk, M. S. Karkulovska, D.S. Leonov Deposition of  $Y_2O_3:Eu$  Thin Films by

- Radio-Frequency Sputtering // Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotehnologii – 2022, – V. **20**, № 3 – P. 639–645. (Scopus, Q4) <https://doi.org/10.15407/nnn.20.03.639>
7. O. M. Bordun, I. O. Bordun, **I. M. Kofliuk**, I. Yo. Kukharskyy, I. I. Medvid Density of states and interband light absorption in  $Y_2O_3$  and  $Sc_2O_3$  thin films // Physics And Chemistry Of Solid State. - 2022. -V. **23**, № 1. - pp.40-44. (Scopus, Q4) <https://doi.org/10.15330/pcss.23.1.40-44>
8. O. Bordun, B. Bordun, **I. Kofliuk** I. Kukharskyy, I. Medvid Analysis Of Spectral And Kinetic Characteristics Of Cathodoluminescence Of  $Y_2O_3:Eu$  Thin Films As A Red Component Of Full-Color High-Resolution Fluorescent Displays // Electronics and information technologies – 2022. Issue **18**.– P. 34–43. <https://doi.org/10.30970/eli.18.4>

*Статті у закордонних наукових фахових виданнях:*

9. O.M. Bordun, I.O. Bordun, I. Yo. Kukharskyy, **I.N. Kofliuk**. Features of Formation and Cathodoluminescence of Thin Films of Yttrium and Gadolinium Oxides Activated by Europium // J. Appl. Spectrosc. – 2019. – V.**86**, №4. – 711-714. (Scopus, Q4) <https://doi.org/10.1007/s10812-019-00884-4>
10. O. M. Bordun, I. O. Bordun, **I. M. Kofliuk**, I. Yo. Kukharskyy, I. I. Medvid Influence of the Composition of the Radio-Frequency Sputtering Atmosphere on the Density of States and Interband Light Absorption in thin  $Y_2O_3$  Films // J. Appl. Spectrosc. – 2022. – V.**88**, №6. – p. 1152–1156. (Scopus, Q4) <https://doi.org/10.1007/s10812-022-01292-x>

**Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:**

1. **Кофлюк І.М.** Вплив концентрації активатора на структуру та катодолумінесцентні властивості тонких плівок  $Y_2O_3:Eu$  / І. Кофлюк, С. Марцеховський // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика-2018» (Тези доповідей). - Львів 2018. – с. В19.

2. **Кофлюк І.М.** Зміна морфології поверхні та особливості катодолумінесценції тонких плівок  $Y_2O_3:Eu$  при зростанні концентрації активатора / І.М. Кофлюк // Матеріали науково-практичної конференції «Реформування та розвиток гуманітарних та природничих наук». – Харків 2019. – С.119-121.
3. **Kofliuk I.M.** Morphology of thin films  $Y_2O_3:Eu$  obtained by different methods / Bordun O.M., Bordun I.O, Kofliuk I.M., Kukharskiy I.Yo. // XXII International Seminar on Physics and Chemistry of Solids, Ukraine, Lviv, June 17-19, 2020. P.87-88.
4. **Кофлюк І. М.** Вплив концентрації активатора на морфологію тонких плівок  $Y_2O_3:Eu$ , одержаних високочастотним розпиленням / Кофлюк І. М. , Медвідь І. І. // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА–2020, Україна, Львів, 6-7 жовтня 2020 р. – с. С11.
5. **Kofliuk I.M.** Thin oxide films for transparent electronics and full color displays / Bordun O.M., Bordun B.O., Kofliuk I.M., Kukharskyu I.Yo., Medvid I.I., Protsak M.V. //2021 IEEE XIIth International Conference on Electronics and Information Technologies (ELIT), Ukraine, Lviv, May 19-21, 2021.
6. **Kofliuk I.M.** Microstructure and cathodoluminescence of  $Y_2O_3:Eu$  і  $Gd_2O_3:Eu$  thin films / Bordun O.M., Kofliuk I.M., Kukharskyu I.Yo., // 9th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" (NANO-2021), Ukraine, Lviv, August 25-27, 2021.
7. **Kofliuk I.M.** Spectral and kinetic characteristics of cathodoluminescence of  $Y_2O_3:Eu$  thin films / Bordun O.M., Bordun B.O., Kofliuk I.M., Kukharskyu I.Yo., Medvid I.I. //OMEE-2021 6<sup>th</sup> International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and application (OMEE), Ukraine, Lviv, September 28 - October 2, 2021, P.127.
8. **Кофлюк І. М.** Вплив концентрації активатора на морфологію тонких плівок  $Y_2O_3:Eu$ , одержаних високочастотним розпиленням / Іванна Медвідь, Богдан Бордун, Ірина Кофлюк, Данило Максимчук// Міжнародна конференція

студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА–2022, Україна, Львів, 18-20 жовтня 2022 р. – В. В1.

### **Відомості про апробацію результатів дисертації:**

1. Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики “ЕВРИКА”, Львів, травень 2018 (очна форма участі, усна доповідь).
2. Науково-практична конференція «Реформування та розвиток гуманітарних та природничих наук», Харків, 2019, (очна форма участі, усна доповідь).
3. Міжнародний семінар з Фізики та хімії твердих тіл “eISPCS’20”, Львів, червень 2020 р. (форма участі - дистанційна, усна доповідь).
4. Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики “ЕВРИКА”, Львів, жовтень 2020, 2022 р. (форма участі - дистанційна, усна доповідь).
5. Міжнародна конференція з Електроніки та інформаційних технологій (ELIT-2021), Львів, травень 2021 р. (форма участі - дистанційна, усна доповідь).
6. Міжнародна конференція «Нанотехнології та наноматеріали» (NANO-2021), Львів, серпень 2021 р. (форма участі - дистанційна, стендова доповідь).
7. Міжнародна конференція з Оксидних матеріалів для електронної інженерії (OMEE), вересень-жовтень 2021р. (форма участі - дистанційна, стендова доповідь).
8. Звітні наукові конференції Львівського національного університету імені Івана Франка за 2019-2022 роки, форми участі – очна/дистанційна, усні доповіді.