

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ФІЗИЧНОЇ ОПТИКИ ІМЕНІ О.Г.ВЛОХА

Бордун Іван Олегович

УДК 535.34; 535.373

**ЕЛЕКТРОННІ ЗБУДЖЕННЯ І ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ В ТОНКИХ
ПЛІВКАХ НА ОСНОВІ ОКСИДУ ІТРИЮ.**

01.04.05 – оптика, лазерна фізика

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

ЛЬВІВ – 2018

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Львівському національному університеті імені Івана Франка, Міністерство освіти і науки України

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор
Половинко Ігор Іванович,
Львівський національний університет
імені Івана Франка,
професор кафедри оптоелектроніки
та інформаційних технологій

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор,
Шпотюк Олег Йосипович,
Інститут фізичної оптики імені О.Г.Влоха МОН України,
м. Львів,
завідувач сектору оптичного скла і кераміки

доктор фізико-математичних наук, професор
Мягкота Степан Васильович,
Львівський національний аграрний університет,
завідувач кафедри фізики та інженерної механіки

Захист відбудеться “___”_____ 2018 р. о __ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.071.01 при Інституті фізичної оптики імені О.Г.Влоха за адресою: 79005, м. Львів, вул. Драгоманова 23.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Інституту фізичної оптики імені О.Г.Влоха за адресою: 79005, м. Львів, вул. Драгоманова 23.

Автореферат розісланий “___”_____ 2018 р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради, канд. фіз.-мат. наук,

ст. н. сп.



КОСТИРКО М.Є.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Завдяки своїм фізичним властивостям оксиди металів третьої групи є технічно досить перспективними системами. Серед них важливе місце посідає оксид ітрію Y_2O_3 . В останні роки проявляється інтерес до тонких плівок Y_2O_3 , який зумовлений можливостями їх використання в оптоелектроніці і приладобудуванні. Такі плівки, леговані рідкісноземельними металами (РЗМ), є ключовими елементами сучасних пристроїв генерації, передачі і керування оптичними сигналами.

Одним із найвикористовуваніших РЗМ є європій Eu. Завдяки своїм властивостям цей елемент широко застосовується в ядерній енергетиці – як поглинач нейтронів, у лазерній техніці – іони європію використовуються для генерації лазерного випромінювання у видимій області спектру з довжиною хвилі 612 нм. Також $Y_2O_3:Eu$ активно використовується як люмінофор у плазмових дисплеях. До застосування європію, червоний колір люмінофора у кольоровому телебаченні був досить слабким і тому інші кольори робились послабленими, щоб підтримувати кольоровий баланс. З початком використання сполук, легованих європієм, відпала потреба послаблювати інші кольори і в результаті утворилась яскравіша картина зображення. Враховуючи лінійну залежність яскравості свічення від густини струму та енергії збудження, відомі фірми-виробники безальтернативно використовують лише $Y_2O_3:Eu$ як червону компоненту проєкційних телевізорів, а також при створенні плоских повноколірних вакуумних флуоресцентних дисплеїв (ВФД) і дисплеїв з польовою емісією (ДПЕ).

Дослідженню спектроскопічних властивостей $Y_2O_3:Eu$ 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 люмінесценції чистого Y_2O_3 , їх взаємозв'язку з процесами, що проходять у збудженій ґратці та передачі енергії збудження на активаторні центри свічення у тонких плівках $Y_2O_3:Eu$ різної структури та досконалості.

Недоліком даного матеріалу є незадовільна морфологія частинок, що не забезпечує гладкого і рівномірного покриття екранів і високої роздільної здатності. Така ситуація зумовила активне вивчення різноманітних наноструктурних об'єктів на основі $Y_2O_3:Eu$. Було виявлено, що ряд властивостей даного матеріалу змінюється, коли розмір кристалітів досягає нанометрових розмірів. Дані зміни можуть бути викликані як квантово-розмірними ефектами, так і посиленням ролі різних поверхневих ефектів. Комбінація малих розмірів кристалічних частинок і наявності легуючої домішки – люмінесцентного центра – іона Eu^{3+} забезпечує рівномірне покриття екрана при нанесенні тонких плівок $Y_2O_3:Eu^{3+}$, які складаються з нанокристалічних зерен, покращує ефективність і стабільність люмінесценції та сприяє розширенню потенційних областей застосування.

Таким чином, дослідження оптико-люмінесцентних властивостей тонких плівок Y_2O_3 та $Y_2O_3:Eu^{3+}$, 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 кафедрах оптоелектроніки та інформаційних технологій і фізичної та біомедичної електроніки Львівського національного університету імені Івана Франка відповідно з держбюджетними темами: „Оптоелектронний пристрій та нанобіотехнологія кількісної оцінки бактерицидної дії колоїдних розчинів наночастинок металів” (номер державної реєстрації № 0115U003256) і “Оптоелектронний пристрій для реєстрації клітинних об'єктів” (номер державної реєстрації № 0112U001289).

Мета і завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є вивчення оптичних властивостей тонких плівок Y_2O_3 та $Y_2O_3:Eu^{3+}$, особливостей їхніх люмінесцентних характеристик залежно від умов одержання і структури та при різних видах і умовах збудження, встановлення механізмів випромінювання та дослідження характеристик центрів свічення і, як наслідок, створення на цій основі ефективних люмінесцентних матеріалів для дисплейного застосування.

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

- одержання чистих і активованих Eu^{3+} тонких плівок Y_2O_3 ;
- дослідження структури та морфології поверхні отриманих зразків;
- вивчення оптичних властивостей отриманих тонких плівок в області краю фундаментального поглинання та у видимій області спектру;
- вивчення спектрального складу, особливостей люмінесценції досліджуваних тонких плівок та визначення центрів люмінесценції;
- аналіз структурної досконалості та особливості механізмів передачі енергії на активаторні центри в $Y_2O_3:Eu^{3+}$ залежно від глибини проникнення збуджуючих електронів та концентрації активатора;
- аналіз отриманих експериментальних результатів та інтерпретація механізмів випромінювання і збудження у люмінесцентних тонких плівках Y_2O_3 та $Y_2O_3:Eu^{3+}$.

Об'єкт дослідження – дифрактограми, мікрофотографії поверхні, оптико-спектральні та люмінесцентні характеристики чистих і активованих Eu^{3+} тонких плівок Y_2O_3 .

Предмет дослідження – процеси, що супроводжують поглинання світла різних довжин хвиль, механізми генерації, міграції та релаксації електронних збуджень в люмінесцентних матеріалах на основі тонких плівок Y_2O_3 та $Y_2O_3:Eu$.

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

- метод рентгенівської дифрактометрії;
- метод електронної скануючої мікроскопії;
- спектрофотометричний метод для визначення оптичних параметрів;
- метод люмінесцентної спектроскопії;
- метод кореляційної спектроскопії.

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

- отримано методами ВЧ іонно-плазмового напилення та дискретного випаровування на підкладках з плавленого кварцу чисті та активовані Eu^{3+} тонкі плівки Y_2O_3 ;
- досліджено кристалічну структуру та морфологію поверхні отриманих плівок. Встановлено що при використанні методу ВЧ іонно-плазмового напилення на аморфних підкладках з плавленого кварцу осаджуються полікристалічні плівки на основі Y_2O_3 з переважною орієнтацією в площинах (222) і (440). При дискретному випаровуванні отримуються більш розупорядковані плівки Y_2O_3 з переважною орієнтацією у площинах (222), (400), (440) і (622);
- встановлено, що при ВЧ іонно-плазмовому напиленні тонких плівок Y_2O_3 незалежно від атмосфери розпилення плівки формуються з нанокристалічних зерен розмірами $d \approx 5.5\text{--}7.0$ нм. Використання відпалу приводить до збільшення розмірів кристалітів до $d \approx 32.0$ нм;
- встановлено, що збільшення концентрацій активатора Eu^{3+} в тонких плівках Y_2O_3 від 1.0 до 5.0 мол. % приводить до збільшення розмірів кристалітів, які формують плівку $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ від 16 до 353 нм відповідно;
- встановлено, що смуги ІЧ відбивання в області з максимумами 1218 і 1253 cm^{-1} є достатньо чутливими до величини концентрації активатора Eu^{3+} , розміру кристалітів, які формують плівку $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ та структурної досконалості плівок;
- показано зв'язок дисперсійної кривої у видимій області з кристалохімічними властивостями тонких плівок Y_2O_3 та встановлено, що основний вклад у дисперсійну криву у видимій області дає смуга поглинання, зумовлена електронними переходами з верху валентної зони, утвореної $2p$ -станами O, у дно зони провідності, що формується $4d5s$ -станами Y;
- досліджено область краю фундаментального поглинання та встановлено кореляцію між величиною оптичної ширини забороненої зони E_g та способом і умовами нанесення тонких плівок Y_2O_3 . Показано, що E_g зростає від 5.65 eV для плівок Y_2O_3 отриманих дискретним випаровуванням до 5.77 eV у плівках, одержаних ВЧ розпиленням в аргоні і до 5.90 eV в отриманих ВЧ розпиленням у кисні. Встановлено, що зсув краю фундаментального поглинання у плівках Y_2O_3 залежно від умов одержання зумовлений ефектом Бурштейна-Мосса;
- встановлено складний характер спектрів люмінесценції тонких плівок Y_2O_3 при різних видах та енергіях збудження, проведено розклад спектрів на елементарні складові та визначено центри люмінесценції в досліджуваних плівках. Встановлено природу виділених смуг люмінесценції з максимумами в області 4.20, 3.40, 3.20, 2.90 і 2.60 eV і зв'язок спектрів свічення з умовами нанесення плівок;
- виявлено збільшення кількості іонів Eu^{3+} у стані пониженої симетрії C_2 у глибині плівки $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ відносно поверхні. Показано вплив структурних неоднорідностей плівок і умов збудження на кінетичні характеристики червоного свічення $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ в області 612 нм, зумовленого електричним дипольним переходом ${}^5D_0\text{--}{}^7F_2$;
- встановлено можливість створення нерегулярних розчинів оксидів ітрію та європію і особливості будови дрібних і великих кристалітів, які формують

плівку $Y_2O_3:Eu^{3+}$ при різних концентраціях активатора. Оцінено величину критичної віддалі для взаємодії між іонами Eu^{3+} у вузлах з точковою симетрією C_2 і C_{3i} і зроблено припущення, що передача енергії між цими центрами в тонких плівках $Y_2O_3:Eu$ здійснюється за допомогою дифузної міграції за участі енергетичних станів кристалічної ґратки матриці Y_2O_3 .

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

1. Встановлено оптимальні умови одержання тонких полікристалічних плівок Y_2O_3 та $Y_2O_3:Eu$ на аморфних підкладках із плавленого кварцу та досліджено кореляцію умов одержання зі структурою та оптико-спектральними характеристиками даних плівок.

2. Досліджено залежність інтенсивності катодолюмінесценції тонких плівок $Y_2O_3:Eu^{3+}$ від умов одержання, енергії збуджуючих електронів та густини струму електронного збудження. Встановлено вплив структурних неоднорідностей плівок та умов збудження на кінетичні характеристики червоного свічення $Y_2O_3:Eu^{3+}$ в області 612 нм, зумовленого електричним дипольним переходом ${}^5D_0-{}^7F_2$.

3. Встановлено залежність між концентрацією активатора та розмірами кристалітів у тонких плівках $Y_2O_3:Eu^{3+}$ та показано, що максимальний вихід катодолюмінесценції у досліджуваних плівках, нанесених у атмосфері і аргону і кисню, спостерігається при концентрації активатора 5 мол. %.

Особистий внесок здобувача. Постановка завдання здійснювалась за безпосередньої участі автора. Підготовка експериментів, отримання тонкоплівкових зразків Y_2O_3 та $Y_2O_3:Eu$, всі оптико-люмінесцентні дослідження спектрів проведені безпосередньо за участю автора. В теоретичних розрахунках автор брав участь у постановці завдань, проведенні ряду розрахунків, а також приймав участь в обговоренні результатів досліджень та підготовці матеріалів до друку. Більшість математичної обробки оптичних спектрів виконана дисертантом особисто. Висновки даної дисертаційної роботи належать автору.

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

- XIII Міжнародній конференції “Фізика і технологія тонких плівок та наносистем” (м. Івано-Франківськ, 2011);
- III Міжнародному семінарі з передової спектроскопії та оптичних матеріалів (м. Гданськ (Польща), 2011);
- Всеукраїнській школі семінарі з кристалооптики (м. Львів, 2011);
- XIV Міжнародній конференції “Фізика і технологія тонких плівок та наносистем” (м. Івано-Франківськ, 2013);
- Міжнародній конференції молодих вчених і спеціалістів “Еврика-2014” (м. Львів, 2014);
- XX Міжнародному семінарі з фізики і хімії твердого тіла (м. Львів, 2015);
- XV Міжнародній конференції “Фізика і технологія тонких плівок та наносистем” (м. Івано-Франківськ, 2015);

- IV Міжнародній науково-практичній конференції “Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка” (м. Кременчук, 2015);
- XVI Міжнародній конференції “Фізика і технологія тонких плівок та наносистем” (м. Івано-Франківськ, 2017);
- Міжнародній конференції “Оксидні матеріали для електронної інженерії, ОМЕЕ-2017” (м. Львів, 2017);
- щорічних звітних наукових конференціях Львівського національного університету 2012-2017 рр.

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 19 наукових праць, з них 8 статей у реферованих виданнях та 11 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 162 сторінки включно зі списком використаних джерел, що містить 183 найменування. Результати роботи проілюстровано на 42 рисунках і 13 таблицях.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, сформульовано предмет, об’єкт, мету і завдання дослідження, відзначено наукову новизну та практичну цінність дисертаційної роботи, наведено відомості про апробацію.

У **першому розділі** дисертації проаналізовано літературні дані стосовно особливостей структури, фізико-хімічних та оптико-спектральних властивостей люмінофорів на основі Y_2O_3 .

Наведено літературні дані розрахунків електронної структури та особливостей зонної будови, що проявляється у складі дна зони провідності, яке у Y_2O_3 формується $4d5s$ -станами ітрію. На основі розрахунків методом Крамерса-Кроніга за спектрами фундаментального відбивання розглядається інтерпретація піків у спектрах відбивання Y_2O_3 . Відмічені особливості поглинання, які зумовлені повним (для C_2 -катіонів) і частковим (для C_{3l} -катіонів) орбітальним розщепленням $4d$ -станів Y в зоні провідності.

Розглянуто оптичні і люмінесцентні властивості Y_2O_3 , особливості спектрів відбивання та поглинання у спектральній області 2–25 еВ, наведено типи електронних переходів, які зумовлюють піки у спектрі відбивання в області краю фундаментального поглинання. Для з’ясування природи процесів безвипромінювального переносу енергії електронного збудження в Y_2O_3 на основі спектрів ІЧ-відбивання і комбінаційного розсіювання аналізуються коливні спектри.

Розглянуто особливості фазової діаграми екситонів у фононному полі, розрахованої Сумі. Відзначено, що для Y_2O_3 характерний стан “самоствиснутого” автолокалізованого екситона (АЛЕ), який виникає в результаті спільної деформації кристалічної ґратки електроном і діркою.

Розглянуто і структуровано фактори, які впливають на люмінесцентні властивості оксидних сполук, в тому числі і нанокристалічних порошків, легованих іонами Eu^{3+} .

У **другому розділі** описано особливості отримання тонкоплівкових зразків на основі Y_2O_3 методом ВЧ іонно-плазмового розпилення та дискретного випаровування. Наведено результати досліджень структури отриманих зразків на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 та автоматичному дифрактометрі HZG-4A для дослідження полікристалічних речовин, подано розшифрування отриманих дифрактограм. Зокрема встановлено, що методом ВЧ іонно-плазмового розпилення на підкладках з плавненого кварцу осаджуються плівки Y_2O_3 , які мають полікристалічну структуру з переважною орієнтацією в площинах (222) і (404). При дискретному випаровуванні отримуються плівки Y_2O_3 з переважною орієнтацією в площинах (222), (400), (404) і (622).

Описано установки для дослідження оптичних та люмінесцентних властивостей при фото- та катодному збудженнях. Подано опис спектрофотометричної методики, за допомогою якої були визначені оптичні константи тонких плівок на основі Y_2O_3 . Наведено опис використаного в роботі методу Аленцева-Фока для розкладу спектрів люмінесценції на елементарні складові.

У **третьому розділі** наведено результати досліджень структури поверхні та ІЧ-відбивання тонких плівок $Y_2O_3:Eu$ при різних концентраціях активатора, дисперсійних властивостей та крайового поглинання тонких плівок Y_2O_3 .

Дослідження ІЧ-відбивання у системах тонка плівка $Y_2O_3:Eu$ – підкладка з плавненого кварцу $\nu-SiO_2$ проведено у спектральній області $400-1600\text{ см}^{-1}$ при $T=295\text{ К}$. Проведено інтерпретацію смуг, пов'язаних з коливними процесами у плівках $Y_2O_3:Eu$. Встановлено, що смуги ІЧ-відбивання з максимумами в області 1218 і 1253 см^{-1} є достатньо чутливими до зміни концентрації активатора Eu^{3+} , розміру кристалітів, які формують плівку, та структурної досконалості одержаних плівок.

На основі спектрофотометричної методики Валєєва [1] проведено визначення показника заломлення, коефіцієнта поглинання та товщин досліджуваних тонких плівок. Встановлено, що в спектральній області $350-900\text{ нм}$ одержані тонкі плівки Y_2O_3 характеризуються високим значенням показника заломлення n і нормальною дисперсією.

Використання одноосциляторної апроксимаційної моделі Вемпле-Ді Доменіко [2]

$$n^2 - A = \frac{E_0 E_d}{E_0^2 - E^2} \quad (1)$$

дало можливість визначити E_0 – енергію смуги поглинання, яка визначає спектральний хід показника заломлення, $E_d = \beta N_c Z_a n_e$ – параметр, що називається дисперсійною енергією. У результаті проведених розрахунків для тонких плівок Y_2O_3 , отриманих методом дискретного випаровування (I), методом ВЧ розпилення в атмосфері $50\% \text{ Ar} + 50\% \text{ O}_2$ (II) і методом ВЧ розпилення в атмосфері аргону Ar (III), встановлено координаційне число N_c першої координаційної сфери катіона, параметр іонності β , оцінено ступінь іонності хімічного зв'язку за дисперсійною енергією та проведено його порівняння з розрахунками за формулою Полінга. Характерні параметри апроксимації співвідношення (1) визначені з допомогою регресивного аналізу подані у табл.1.

Кристалохімічні та енергетичні параметри дисперсійної кривої тонких плівок Y_2O_3 у співвідношенні (1)

Плівка	A	E_0 , eV	E_d , eV	f_i	N_c
I	0.15	6.53	18.29	0.63	2.54
II	0.56	6.52	15.91	0.64	2.21
III	1.32	6.36	13.26	0.69	2.13

Отримані результати показують, що плівки I, отримані методом дискретного термічного випаровування, найбільш пористі і розупорядковані, що підтверджується рентгенівськими дифрактограмами. У процесі їх відпалу на повітрі кисневі вакансії заповнюються доволі легко і для даних плівок значення координаційного числа катіона найбільше. В більш однорідних і досконалих плівках II таке заповнення в процесі відпалу стає менш ефективним і координаційне число дещо зменшується. Ще більше воно зменшується для плівок, отриманих при ВЧ розпиленні в атмосфері, у якій відсутній кисень, що спостерігається на плівках III. Також встановлено, що незалежно від умов одержання спектральна залежність показника заломлення плівок Y_2O_3 у видимій області спектру визначається в основному електронними переходами з верху валентної зони, що утворена $2p$ -станами кисню у дно зони провідності, що утворюється $4d5s$ -станами ітрію.

Для визначення характеру переходів, що відповідають за поглинання енергії у плівках Y_2O_3 проведено дослідження краю фундаментального поглинання. В результаті проведених досліджень було встановлено, що незалежно від способу одержання і способу розпилення коефіцієнт поглинання $\alpha(h\nu)$ тонких плівок в області краю фундаментального поглинання описується степеневою залежністю

$$\alpha(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g)^{1/2}}{h\nu} \quad (2)$$

з якої можна визначити величину забороненої зони E_g . Такий хід краю поглинання характерний для дозволених прямих фотопереходів.

Дослідження крайового поглинання проведено для тонких плівок Y_2O_3 , одержаних методом ВЧ розпилення в атмосфері кисню 100% O_2 (I), в атмосфері 50% Ar:50% O_2 (II), в атмосфері аргону 100% Ar (III) і одержаних дискретним випаровуванням (IV) (рис. 1).

Аналіз краю фундаментального поглинання за допомогою співвідношення (2) показує, що оптична ширина забороненої зони тонких плівок Y_2O_3 , одержаних ВЧ розпиленням зменшується від 5.90 eV для плівок (I) до 5.77 eV для плівок (III). Ще менше значення 5.65 eV спостерігається для плівок Y_2O_3 (IV) (табл. 2).

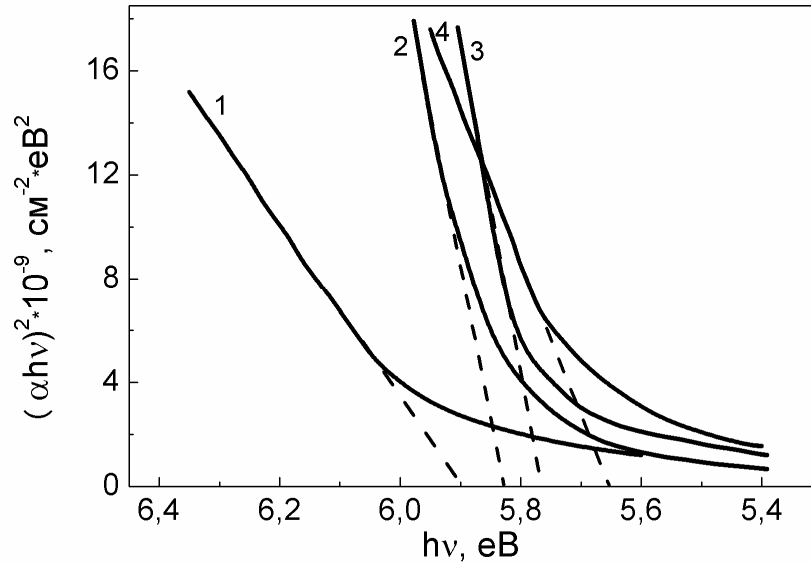


Рис. 1. Крайове поглинання тонких плівок Y_2O_3 , одержаних ВЧ розпиленням в атмосфері 100 % O_2 (1), 50 % O_2 : 50 % Ar (2), 100 % Ar (3) і одержаних дискретним випаровуванням (4) в координатах $(\alpha h\nu)^2$ від $h\nu$ при 295 К.

Таблиця 2.

Енергетичні параметри у співвідношенні (2) і зведена ефективна маса вільних носіїв заряду в тонких плівках Y_2O_3

Плівка	E_g , eV	A , $\text{cm}^{-1}\text{eV}^{-1/2}$	μ
I	5.90	2.96×10^5	$0.335m$
II	5.84	2.83×10^5	$0.322m$
III	5.77	2.65×10^5	$0.308m$
IV	5.65	2.23×10^5	$0.388m$

Зростання енергії ширини забороненої зони при зміні концентрації носіїв пояснюється на основі ефекту Бурштейна-Мосса [3]

$$E_g = E_{g0} + \Delta E_g^{B-M} \quad (3)$$

де E_{g0} – власна ширина забороненої зони, а ΔE_g^{B-M} – зсув Бурштейна-Мосса у зв'язку із заповненням нижніх енергетичних рівнів у зоні провідності. Величина даного зсуву виражається наступним чином:

$$\Delta E_g^{B-M} = \frac{h^2}{8\pi^2\mu} (3\pi^2 N)^{2/3} \quad (4)$$

де N – концентрація вільних носіїв заряду, а μ – їхня зведена ефективна маса. На основі проведених розрахунків отримуємо для плівок Y_2O_3 розпилених у кисні $N \approx 1.38 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ і для плівок, розпилених у атмосфері 50 % O_2 : 50 % Ar $N \approx 1.34 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Одержані нами величини N свідчать, що при ВЧ напиленні тонких плівок Y_2O_3 додавання у розпилювальну атмосферу 50 % і більше кисню приводить до появи такої концентрації вільних носіїв заряду, яка характерна

для вироджених напівпровідників, для яких і є властивим ефект Бурштейна-Мосса.

Четвертий розділ присвячено дослідженню люмінесцентних властивостей чистих та активованих Eu^{3+} тонких плівок Y_2O_3 .

Досліджено спектри фотолюмінесценції і фотозбудження тонких плівок Y_2O_3 , одержаних дискретним випаровуванням і ВЧ іонно-плазмовим розпиленням у різних атмосферах. Методом Алєнцева-Фока [4] проведено розклад спектрів фотолюмінесценції на елементарні складові (рис.2).

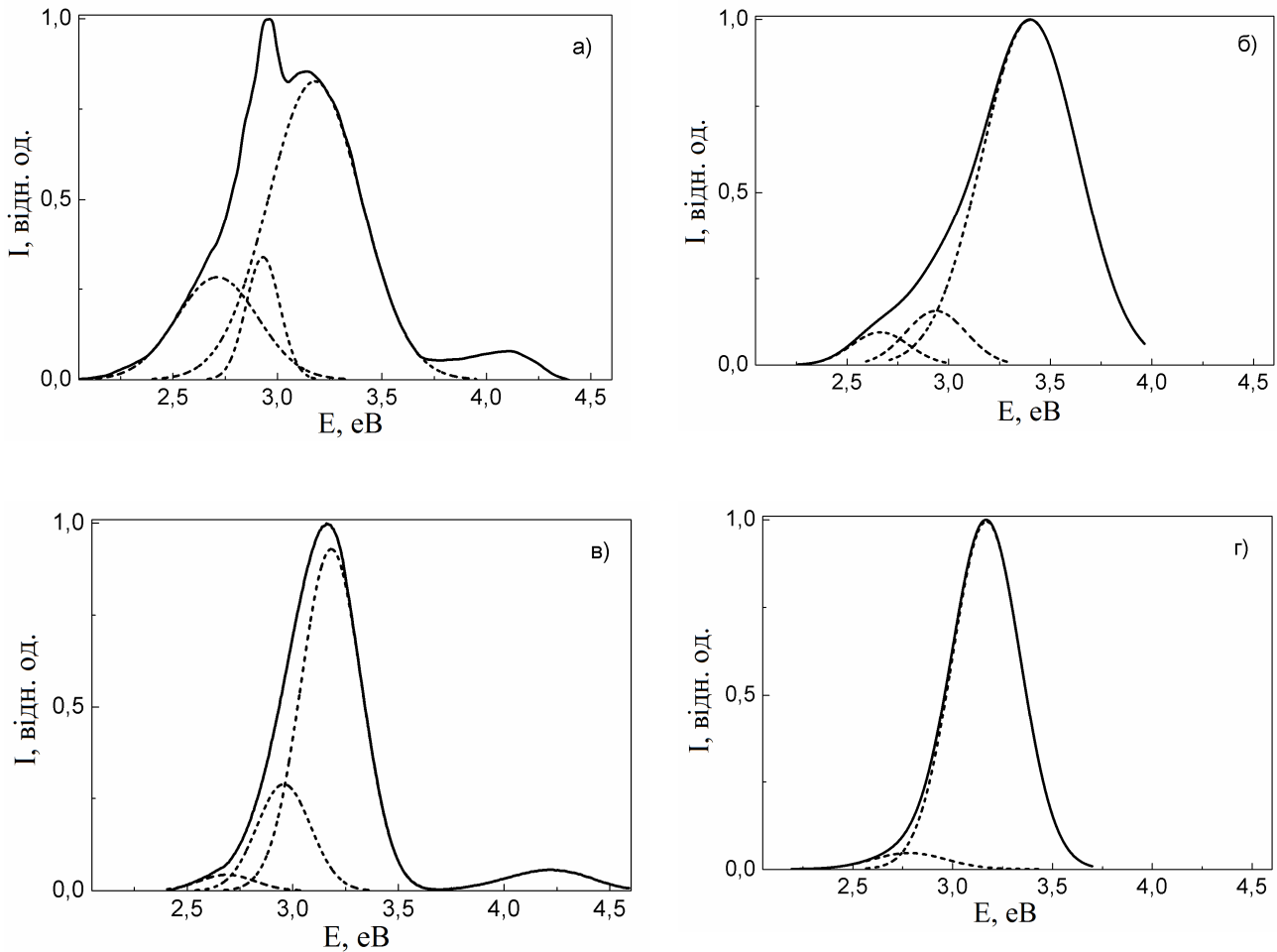
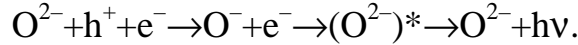


Рис. 2. Спектри фотолюмінесценції тонких плівок Y_2O_3 , отриманих методом дискретного термічного випаровування (а) і методом ВЧ розпилення в атмосфері кисню (б) і аргону (в) при збудженні світлом з енергією 5.63 eV (а) і 5.17 eV (б, в), а також керамік Y_2O_3 при збудженні світлом з енергією 5.17 eV: $T=295$ К. Штрихові лінії – елементарні складові.

Варіювання умов одержання тонких плівок Y_2O_3 і використання методу Алєнцева-Фока показує, що спектри люмінесценції тонких плівок Y_2O_3 складаються з ряду смуг свічення, які перекриваються між собою, а їх вигляд і кількість визначаються як умовами одержання, так і збудження. Одержані результати підтверджують зв'язок смуги свічення з максимумом в області 3.40 eV зі

свіченням автолокалізованих екситонів, смуги з максимумом в області 2.90 еВ – зі свіченням, що виникає при рекомбінації електронів з дірками, захопленими на центри, пов'язані з аніонною підґраткою:



Смуга з максимумом в області 2.60 еВ пов'язується зі свіченням асоціативної донорно-акцепторної пари $\text{Y}^{3+} - \text{O}^{2-}$. Встановлено, що смуга люмінесценції з максимумом в області 4.20 еВ, найімовірніше, не пов'язана з домішками або дефектами, а смуга люмінесценції з максимумом в області 3.20 еВ найімовірніше зумовлена нестехіометрією за киснем. Постійна часу загасання у плівках Y_2O_3 , одержаних дискретним випаровуванням, які володіють найінтенсивнішою фотолюмінесценцією, становить 111 мкс.

Характерні спектри КЛ отриманих плівок $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ при різних енергіях збудження електронів і різних густинах струму електронного опромінення наведено на рис. 3.

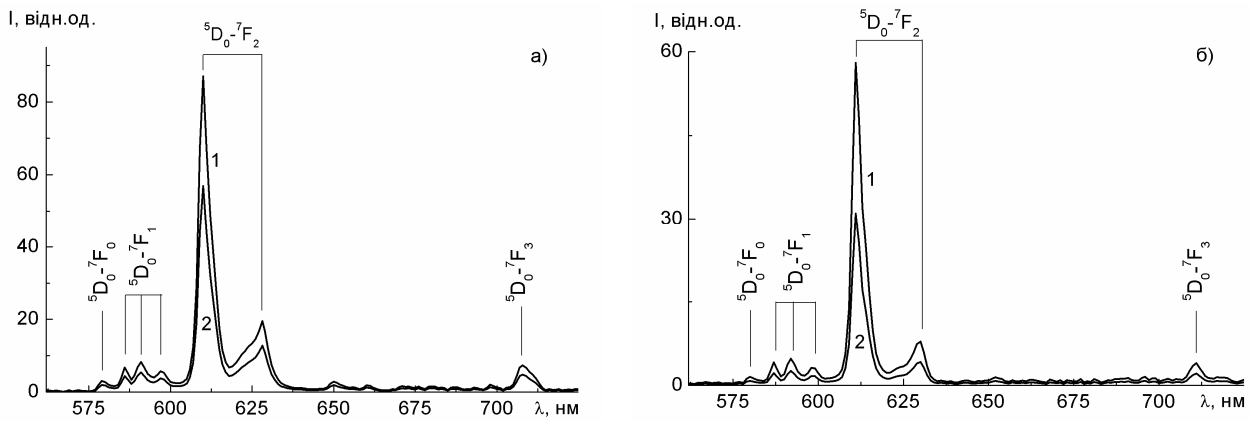


Рис. 3. Спектри КЛ тонких плівок $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ при різних енергіях збуджуючих електронів (а) і густинах струму електронного опромінення (б). Концентрація активатора 5 %, атмосфера наплення Ar (100%) (а) і O_2 (100%) (б). Параметри імпульсів електронного збудження: тривалість імпульсів 5×10^{-4} с, пауза між імпульсами 0.1 с; а) густина струму електронного променя $j = 5 \times 10^{-2}$ A/m^2 , енергія збуджуючих електронів 5.0 кеВ (1) і 4.5 кеВ (2); б) енергія збуджуючих електронів 6 кеВ, густина струму електронного променя 12×10^{-3} A/m^2 (1) і 6.5×10^{-3} A/m^2 (2).

При описі спектру люмінесценції $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ часто використовується так зване “асиметричне співвідношення” I_{612}/I_{596} інтенсивностей піків люмінесценції в області 612 і 596 нм, що відповідає відношенню числа катіонів Eu^{3+} у відповідних станах локальної симетрії $N_{C_2} / N_{C_{3i}}$. Люмінесценція у смузі 612 нм визначається електричним дипольним переходом ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$, дуже чутливим до найближчого оточення випромінюючого іона Eu^{3+} . Смуга з максимумом 596 нм визначається магнітним дипольним переходом ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_1$, нечутливим до найближчого оточення.

Одержані результати показують, що при зростанні кількості бомбардуючих електронів і глибини їх проникнення в тонку плівку $Y_2O_3:Eu$ в люмінесценції зростає відносний вклад свічення іонів Eu^{3+} у вузлах C_2 відносно вузлів C_{3i} . Покращення передачі енергії від поглинених плівкою електронів до активаторних центрів спостерігається при збільшенні дози опромінення, тобто тривалості збуджуючих імпульсів КЛ від 3×10^{-4} до 10^{-3} с. Виходячи з кінетики загасання люмінесценції показано вплив структурних неоднорідностей плівок на механізм передачі енергії поглинених електронів до іонів активаторів і зроблено припущення, що при поверхневі шари є структурно неодноріднішими ніж об'ємні. На основі форми спектрів КЛ при різних енергіях збудження показано можливість утворення нерегулярних розчинів оксиду ітрію і європію та особливості структури поверхневих і об'ємних шарів. Визначено постійну часу загасання КЛ для свічення 612 нм, величина якої перебуває в межах (1.8–4.1) мс. Показано, що дана величина є складною функцією від виду атмосфери наповнення плівок, концентрації активатора і тривалості збуджуючих імпульсів. Досліджено особливості розгорання КЛ і запропоновано на основі затримки розгорання КЛ аналізувати структурну досконалість тонких плівок $Y_2O_3:Eu$.

Проведені дослідження показують, що при ВЧ іонно-плазмовому напыленні тонких плівок $Y_2O_3:Eu$ збільшення концентрації активатора в межах 1.0–5.0 мол. % приводить до суттєвого зростання розмірів кристалітів, які формують плівку від 15.86 до 352.94 нм відповідно (табл. 4).

Таблиця 3

Шорсткість поверхні плівок, середні розміри зерен, площі кристалітів і “асиметричне співвідношення” I_{612}/I_{596} в тонких плівках $Y_2O_3:Eu$

Концентрація активатора Eu^{3+} , мол. %	Метод одержання	Шорсткість поверхні, нм	Середній розмір зерна, нм	Середня площа кристалітів, nm^2	“Асиметричне співвідношення” I_{612}/I_{596}
1.0	Дискретне випаровування	5.65	15.68	242	
1.0	ВЧ-розпилення	5.31	15.86	307	8.56
2.5	ВЧ-розпилення	17.62	43.14	8027	9.25
5.0	ВЧ-розпилення	81.33	352.94	111157	10.24
7.5	ВЧ-розпилення				11.37

Максимальний вихід КЛ у досліджуваних плівках, нанесених в атмосфері і аргону і кисню, спостерігається при концентрації активатора 5 мол. % (рис. 4).

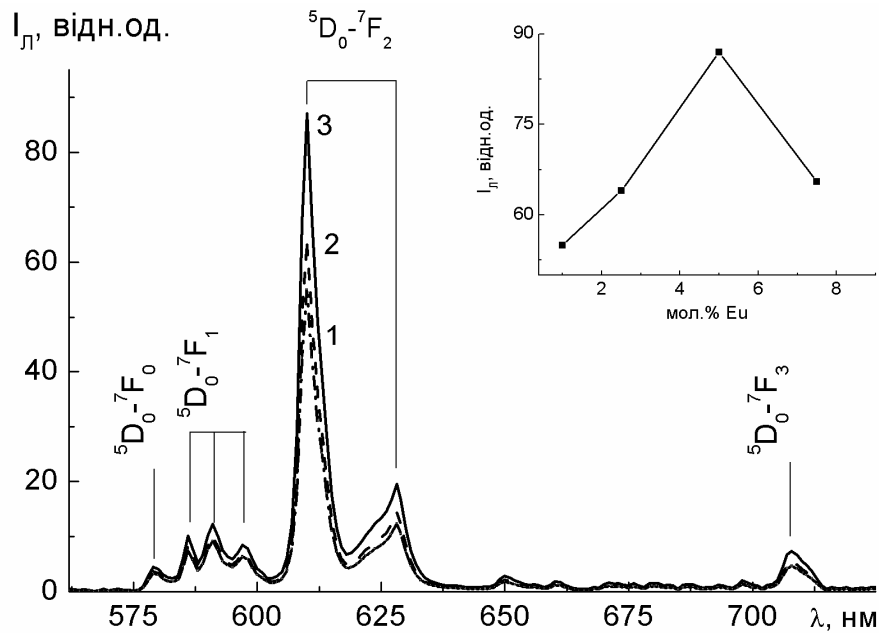


Рис. 4. Спектри КЛ тонких плівок $Y_2O_3:Eu$ при концентрації активатора 1 мол.% (1), 2.5 мол. % (2) і 5 мол. % (3). Параметри імпульсів електронного опромінення: густина струму електронного променя $j=5 \times 10^{-2}$ А/м²; тривалість імпульсів 5×10^{-4} с; перерва між імпульсами 0.1 с; енергія збуджуючих електронів 5 кеВ. На вставці залежність інтенсивності ${}^5D_0 - {}^7F_2$ переходу в спектрах КЛ тонких плівок $Y_2O_3:Eu$ від концентрації активатора.

На основі аналізу форми спектрів КЛ встановлено, що при зростанні концентрації активатора у свіщенні КЛ зростає відносний вклад свічення іонів Eu^{3+} у вузлах кристалічної ґратки Y_2O_3 з точковою симетрією C_2 відносно вузлів з точковою симетрією C_{3i} . На основі оцінки критичної віддалі для взаємодії між іонами Eu^{3+} у вузлах з точковою симетрією C_2 і C_{3i} зроблено припущення, що передача енергії між цими центрами в тонких плівках $Y_2O_3:Eu$ здійснюється за допомогою дифузної міграції за участі енергетичних станів кристалічної ґратки Y_2O_3 .

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

У процесі виконання дисертаційної роботи досліджено оптико-люмінесцентні властивості чистих та активованих Eu^{3+} тонких плівок Y_2O_3 . Досліджено вплив умов одержання на дисперсійні властивості і крайове поглинання тонких плівок на основі Y_2O_3 . Встановлено складний характер люмінесцентного свічення, проведено розклад спектрів люмінесценції на елементарні складові та встановлено природу смуг збудження та свічення.

На основі аналізу та узагальнення отриманих результатів сформульовано наступні висновки.

1. При ВЧ іонно-плазмовому напиленні отримуються полікристалічні плівки на основі Y_2O_3 , кубічна структура яких формується з переважною орієнтацією в площинах (222) і (440). При дискретному випаровуванні отримуються більш

невпорядковані полікристалічні плівки, кубічна структура яких формується поряд з вказаними площинами у площинах (400) і (622). Результати дослідження структури плівок залежно від умов одержання вказують, що при ВЧ напиленні в атмосфері аргону плівки формуються з кристалічних зерен $d=5.5-6.0$ нм, при напиленні в атмосфері кисню $d=6.5-7.0$ нм. Використання відпалу приводить до збільшення розмірів кристалітів за рахунок процесів їх росту і спікання. Зокрема при температурі відпалу 1000°C розміри кристалітів досягають $d=28.0-32.0$ нм.

2. Встановлено, що збільшення концентрації активатора Eu^{3+} в тонких плівках $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ приводить до істотного збільшення як розмірів кристалітів, так і шорсткості поверхні плівок. Зокрема, при ВЧ напиленні тонких плівок $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ збільшення концентрації активатора в межах $1.0-5.0$ мол. % приводить до збільшення розмірів кристалітів, які формують плівку від 16 до 353 нм відповідно.

3. Досліджено спектри ІЧ-відбивання тонких плівок $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$, проведено їх інтерпретацію та встановлено, що смуги ІЧ-відбивання в області з максимумами 1218 і 1253 cm^{-1} є достатньо чутливими до величини концентрації активатора Eu^{3+} , розміру кристалітів, які формують плівку $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ та структурної досконалості плівок. Показано, що зростання концентрації активатора і відповідно збільшення розміру кристалітів, а також зменшення структурної досконалості за рахунок нанесення у різних атмосферах приводить до зростання інтенсивності даних смуг.

4. Встановлено, що в спектральній області $350-900$ нм в тонких плівках Y_2O_3 незалежно від умов одержання спостерігається нормальна дисперсія показника заломлення, яка добре апроксимується одноосциляторною трипараметричною моделлю. Визначено параметри апроксимації, дисперсійну енергію, ступінь йонності хімічного зв'язку і координаційне число та показано, що основний вклад у дисперсійну криву у видимій області дає смуга поглинання, зумовлена електронними переходами з верху валентної зони, утвореної $2p$ -станами кисню, у дно зони провідності, що утворюється $4d5s$ -станами ітрію.

5. Показано, що в тонких плівках Y_2O_3 , отриманих ВЧ іонно-плазмовим розпиленням в різних атмосферах та дискретним випаровуванням край фундаментального поглинання формується прямими дозволенними фотопереходами електронів. При цьому оптична ширина забороненої зони E_g тонких плівок Y_2O_3 одержаних ВЧ розпиленням зменшується від 5.90 еВ для плівок, нанесених у атмосфері 100% O_2 до 5.77 еВ, для плівок, нанесених у атмосфері 100% Ar . Ще менше значення 5.65 еВ спостерігається для плівок Y_2O_3 , одержаних дискретним випаровуванням.

6. Оцінено зведену ефективну масу вільних носіїв заряду в тонких плівках Y_2O_3 , нанесених у різних атмосферах. Встановлено, що концентрація вільних носіїв заряду в тонких плівках Y_2O_3 , нанесених у атмосфері $50\% \text{O}_2 + 50\% \text{Ar}$ $N \approx 1.34 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, а нанесених у атмосфері $100\% \text{O}_2$ $N \approx 1.38 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, що характерно для вироджених напівпровідників. Показано, що зсув краю фундаментального поглинання у плівках Y_2O_3 , отриманих ВЧ розпиленням у різних атмосферах зумовлений ефектом Бурштейна-Мосса.

7. Варіювання умов отримання тонких плівок і використання методу Алєнцева - Фока для розділення спектрів люмінесценції показує, що спектри люмінесценції тонких плівок Y_2O_3 складаються з низки смуг свічення, які перекриваються між собою, а їх вигляд і кількість визначається як умовами одержання, так і збудження. Одержані результати показують зв'язок смуги свічення з максимумом в області 3.40 еВ зі свіченням автолокалізованих екситонів, смуги з максимумом в області 2.90 еВ – з рекомбінацією електронів з дірками, захопленими на центри, зумовлені аніонною підґраткою, а смуги з максимумом в області 2.60 еВ – зі свіченням асоціативної донорно-акцепторної пари $Y^{3+}-O^{2-}$. Встановлено, що смуга люмінесценції з максимумом в області 4.20 еВ найімовірніше пов'язана з домішками або дефектами, а смуга люмінесценції з максимумом в області 3.20 еВ найбільш імовірно зумовлена не стехіометрією за киснем. Постійна часу загасання у плівках Y_2O_3 , одержаних дискретним випаровуванням, які володіють найінтенсивнішою фотолюмінесценцією, становить 111 мкс.

8. Дослідження форми спектрів КЛ свідчить про можливість утворення нерегулярних розчинів оксидів ітрію та європію в тонких плівках $Y_2O_3:Eu$ та збільшення числа іонів Eu^{3+} у стані пониженої симетрії C_2 у глибині плівки відносно поверхні. Покращення передачі енергії від поглинених плівкою електронів до активаторних центрів спостерігається при збільшенні тривалості збуджуючих імпульсів КЛ від 3×10^{-4} с до 10^{-3} с. Виходячи з кінетики загасання люмінесценції показано вплив структурних неоднорідностей плівок на механізм передачі енергії поглинених електронів до іонів активатора і зроблено висновок, що приповерхневі шари є структурно неодноріднішими.

9. Отримані величини постійної часу загасання КЛ підтверджують, що свічення $Y_2O_3:Eu$ в області 612 нм зумовлене електричним дипольним переходом між енергетичними термами $^5D_0 - ^7F_2$. Встановлено, що на основі залежності розгорання КЛ від енергії і дози опромінення можна аналізувати структурну досконалість тонких плівок $Y_2O_3:Eu$.

10. Встановлено, що максимальний вихід КЛ у тонких плівках $Y_2O_3:Eu$, нанесених у атмосфері і аргону, і кисню, спостерігається при концентрації активатора 5 мол. %. На основі аналізу форми спектрів КЛ встановлено, що при зростанні концентрації активатора у свіченні КЛ зростає відносний вклад свічення іонів Eu^{3+} у вузлах кристалічної ґратки Y_2O_3 з точковою симетрією C_2 відносно вузлів з точковою симетрією C_{3i} . На основі оцінки критичної віддалі для взаємодії між іонами Eu^{3+} у вузлах з точковою симетрією C_2 і C_{3i} зроблено припущення, що передача енергії між цими центрами в тонких плівках $Y_2O_3:Eu$ здійснюється за допомогою дифузної міграції за участі енергетичних станів кристалічної ґратки матриці Y_2O_3 .

СПИСОК ПОСИЛАНЬ

1. Валєєв А.С. Определение оптических постоянных тонких слабопоглощающих слоев / А.С. Валєєв // Опт. и спектр. – 1963 – Т.15, Вып.4. – С.500–535.

2. Wemple S.H. Behavior of the electronic dielectric constant in covalent and ionic materials / S.H.Wemple, M.Di Domenico // Phys. Rev. B.– 1971 – V.3 –P.1338 – 1351.
3. Панков Ж. Оптические процессы в полупроводниках / Ж. Панков.-М.: Мир, 1973.- С. 458.
4. Фок М. В. Разделение сложных спектров на индивидуальные полосы при помощи обобщенного метода Аленцева / М. В. Фок // Тр. ФИАН. – 1972. – Т. 59. – С. 3 – 24.

СПИСОК ОСНОВНИХ ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті у вітчизняних наукових фахових виданнях

1. О.М. Бордун, Є.В. Довга, **І.О. Бордун**, “Дисперсія показника заломлення тонких плівок Y_2O_3 , отриманих різними способами”, Фізика і хімія твердого тіла **13** (3), 660–663 (2012). (Здобувачеві належить проведення експериментального вимірювання спектрів пропускання тонких плівок на основі Y_2O_3 та розрахунок на основі інтерференційної картини у спектрах пропускання величин показників заломлення та товщин тонких плівок)
2. **І.О. Бордун**, І.Й. Кухарський, І.І. Половинко, М.В. Партика, “Вплив концентрації активатора на спектральні та кінетичні характеристики катодолюмінісценції тонких плівок $Y_2O_3:Eu$ ”, Вісник Львів. ун-ту. Серія фізична Вип. **52**, 42–54 (2016). (Здобувачеві належить підготовка зразків до експерименту, участь у проведенні експерименту та інтерпретації спектрів фотолюмінісценції та катодолюмінісценції і отриманих експериментальних залежностей, обговоренні встановлених висновків)
3. О.М. Бордун, **І.О. Бордун**, І.Й. Кухарський, І.І. Половинко, “Вплив умов одержання і збудження на спектральні і кінетичні характеристики катодолюмінісценції тонких плівок $Y_2O_3:Eu$ ”, Фізика і хімія твердого тіла **18** (1), 84–88 (2017). (Здобувачеві належить підготовка зразків до експерименту, участь у проведенні експерименту та інтерпретації спектрів фотолюмінісценції та катодолюмінісценції і отриманих експериментальних залежностей, обговоренні встановлених висновків)
4. О. М. Бордун, **І. О. Бордун**, І. Й. Кухарський, В. В. Пташник, Ж. Я. Цапівська, Д. С. Леонов, “Структура і коливні спектри тонких плівок $Y_2O_3:Eu$ ”, Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології **15** (1), 27–36 (2017). (Здобувачеві належить участь у проведенні вимірювань ІЧ відбивання тонких плівок $Y_2O_3:Eu$ та інтерпретації і обговоренні отриманих результатів)

Статті у закордонних наукових фахових виданнях

5. О. М. Bordun, **I. O. Bordun**, I. Yo. Kukharskyu, “Dispersion and edge absorption of Y_2O_3 thin films obtained by different methods”, Journal of Applied Spectroscopy. **79** (6), 982–987 (2013). (Здобувачеві належить проведення вимірювань оптичних спектрів в області краю фундаментального погли-

- нання та проведення математичної обробки спектрів з метою визначення величини ширини забороненої зони)
6. O. M. Bordun, **I. O. Bordun**, I. Yo. Kukharskyu, “Effect of Preparation Conditions on the Fundamental Absorption Edge of Y_2O_3 Thin Films”, *Journal of Applied Spectroscopy* **82** (3), 390–395 (2015). (Здобувачеві належить проведення вимірювань оптичних спектрів в області краю фундаментального поглинання та проведення математичної обробки спектрів з метою визначення величини ширини забороненої зони)
 7. O. M. Bordun, **I. O. Bordun**, I. Yo. Kukharskyu, “Cathodoluminescence of $Y_2O_3:Eu$ Thin Films Obtained by RF Sputtering”, *Journal of Applied Spectroscopy* **84** (2), 249–254 (2017). (Здобувачеві належить підготовка зразків до експерименту, участь у проведенні експерименту та інтерпретації спектрів катодолюмінісценції і отриманих експериментальних залежностей, обговоренні встановлених висновків)
 8. O. M. Bordun, **I. O. Bordun**, I. Yo. Kukharskyu, Zh.Ya. Tsapovska, M.V. Par-tyka, “Structure and Cathodoluminescent properties of $Y_2O_3:Eu$ Thin Films at Different Activator Concentrations”, *Journal of Applied Spectroscopy* **84** (6), 1072–1077 (2018). (Здобувачеві належить підготовка зразків до експерименту, участь у проведенні експерименту та інтерпретації спектрів катодолюмінісценції і отриманих експериментальних залежностей, обговоренні встановлених висновків)

Тези доповідей і матеріали наукових конференцій

9. V.G. Antonyuk, I.V. Dovga, **I.O. Bordun**, “Cathodoluminescence of thin oxide films for full-colored Flat Panel Displays (FPD)”, Матеріали XIII Міжнародної конференції «Фізика і технологія тонких плівок та наносистем», МКФТТПН-XIII, 16–21 травня 2011, Івано-Франківськ. – Івано-Франківськ (Україна), 2011. – С.72. (Здобувачеві належить підготовка зразків до експерименту, участь у проведенні експерименту та інтерпретації спектрів катодолюмінісценції і отриманих експериментальних залежностей, обговоренні встановлених висновків)
10. V.G. Antonyuk, I.V. Dovga, **I.O. Bordun**, “Cathodoluminescent properties of thin oxide films for colored Displays”, Book of Abstract of the Third International Workshop on Advanced Spectroscopy and Optical materials, 17–22 July 2011, Gdansk (Poland). – Gdansk, 2011.– P.153. (Здобувачеві належить підготовка зразків до експерименту, участь у проведенні експерименту та інтерпретації спектрів катодолюмінісценції і отриманих експериментальних залежностей, обговоренні встановлених висновків)
11. В. Антонюк, Є. Довга, **І. Бордун**, “Катодолюмінісцентні властивості тонких оксидних плівок для повноколірного відображення інформації”, Матеріали Всеукраїнської школи семінару з кристалооптики, 29–30 серпня 2011 року Львів. – Львів (Україна), 2011. С. 120–121. (Здобувачеві належить підготовка зразків до експерименту, участь у проведенні експерименту та інтерпретації спектрів катодолюмінісценції і отриманих експериментальних залежностей, обговоренні встановлених висновків)

12. V.G. Antonyuk, **I.O. Bordun**, O.Yu. Opryshko, “Dispersion of refractive index in thin Y_2O_3 films at different Method of Obtained”, Materials of the XIV international conference of Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems, 20–25 May 2013, Івано-Франківськ. – Івано-Франківськ (Україна), 2013. – С.368. (Здобувачеві належить проведення експериментального вимірювання спектрів пропускання тонких плівок на основі Y_2O_3 та розрахунок на основі інтерференційної картини у спектрах пропускання величин показників заломлення та товщин тонких плівок)
13. **I. Бордун**, “Дисперсія показника заломлення тонких плівок Y_2O_3 , отриманих різними способами”, Тези доповідей Міжнародної конференції молодих вчених і спеціалістів «Еврика, 2014», 15—17 травня 2014, Львів.– Львів (Україна), 2014. – С.108. (Здобувачеві належить проведення експериментального вимірювання спектрів пропускання тонких плівок на основі Y_2O_3 та розрахунок на основі інтерференційної картини у спектрах пропускання величин показників заломлення та товщин тонких плівок)
14. **I. Bordun**, O. Bordun, S. Novosad, I. Novosad, L. Kostyk, I. Kernytskiy, “Low-temperature luminescence processes in Y_2O_3 ceramics”, The XX International Seminar on Physics and Chemistry of Solids, 12–15 September 2015, Lviv. – Lviv (Ukraine), 2015. – P.84. (Здобувачеві належить підготовка зразків до експерименту, участь у проведенні експерименту та інтерпретації спектрів фотолюмінесценції і отриманих експериментальних залежностей, обговоренні встановлених висновків)
15. V.G. Antonyuk, **I.O. Bordun**, I.Yo. Kukharskyu, I.I. Polovynko, “The Influence of Obtained Conditions for Fundamental Absorption Edge in Y_2O_3 Thin Films”, Materials of the XV international conference of Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems, 11-16 May 2015, Івано-Франківськ. – Івано-Франківськ (Україна), 2015. – С.253. (Здобувачеві належить проведення вимірювань оптичних спектрів в області краю фундаментального поглинання та проведення математичної обробки спектрів з метою визначення величини ширини забороненої зони)
16. **I.O. Бордун**, І.Й. Кухарський, І.І. Половинко, В.Г. Антонюк, “Спектральні і кінетичні характеристики катодолюмінесценції тонких плівок $Y_2O_3:Eu$ ”, IV Міжнародна науково-практична конференція «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка», 26-28 травня 2016, Кременчук. – Кременчук (Україна), 2016. – С.148. (Здобувачеві належить підготовка зразків до експерименту, участь у проведенні експерименту та інтерпретації спектрів катодолюмінесценції і отриманих експериментальних залежностей, обговоренні встановлених висновків)
17. **I. O. Bordun**, I.Yo. Kukharskyu, Zh. Ya. Tsapovska, “Luminescent properties of Y_2O_3 thin films at different conditions of obtained”, Materials of the XVI International Conference of Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems, 15–20 May 2017, Івано-Франківськ. – Івано-Франківськ (Україна), 2017. – С.291. (Здобувачеві належить підготовка зразків до експерименту, участь у проведенні експерименту та інтерпретації спектрів

фотолюмінесценції і отриманих експериментальних залежностей, обговоренні встановлених висновків)

18. S.S. Novosad, I.S. Novosad, O.M. Bordun, **I.O. Bordun**, O. Ya. Tuzyak, “The influence of europium impurity on the recombination luminescence in Y_2O_3 ”, Book of Abstract International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications, OMEE-2017, 29 May – 2 June 2017, Lviv. – Lviv (Ukraine), 2017. – P. 57. (Здобувачеві належить підготовка зразків до експерименту, участь у проведенні експерименту та інтерпретації спектрів термолюмінесценції отриманих експериментальних залежностей, обговоренні встановлених висновків)

19. **I. O. Bordun**, I.Yo. Kukharskyu, Zh. Ya. Tsapovska, “Structure and cathodoluminescence of thin films $Y_2O_3:Eu$ at different conditions of obtained”, Book of Abstract International Conference on Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications, OMEE-2017, 29 May – 2 June 2017, Lviv. – Lviv (Ukraine), 2017. – P. 152. (Здобувачеві належить підготовка зразків до експерименту, участь у проведенні експерименту та інтерпретації спектрів катодолюмінісценції і отриманих експериментальних залежностей, обговоренні встановлених висновків)

АНОТАЦІЯ

Бордун І. О. Електронні збудження і люмінесценція в тонких плівках на основі оксиду ітрію. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.05 – оптика, лазерна фізика. – Інститут фізичної оптики імені О.Г.Влоха Міністерства освіти і науки України, Львів, 2018.

Дисертація присвячена експериментальному дослідженню та теоретичному обґрунтуванню оптичних і люмінесцентних властивостей чистих та активованих Eu^{3+} тонких плівок Y_2O_3 .

Досліджено структуру, морфологію поверхні та спектри ІЧ відбивання отриманих плівок $Y_2O_3:Eu$ залежно від умов отримання та концентрації активатора. Проаналізовано дисперсію світла в тонких плівках Y_2O_3 та встановлено параметри одноосциляторної трипараметричної моделі. Досліджено край фундаментального поглинання в залежності від умов отримання та показано, що зсув краю фундаментального поглинання у плівках Y_2O_3 зумовлений ефектом Бурштейна-Мосса.

Встановлено, що спектри люмінесценції тонких плівок Y_2O_3 є суперпозицією декількох смуг, і проведено розклад спектрів на елементарні складові. Визначено природу центрів люмінесценції в даних плівках.

Досліджено спектри та кінетику розгоряння і загасання катодолюмінесценції тонких плівок $Y_2O_3:Eu$. Показано, що постійна часу загасання катодолюмінесценції є складною функцією від виду атмосфери нанесення плівок, концентрації активатора і тривалості збуджуючих імпульсів. Досліджено особливості спектрів і розгоряння катодолюмінісценції і запропоновано на основі затримки розгоряння катодолюмінесценції аналізувати структурну досконалість тонких

плівок $Y_2O_3:Eu$. Показана можливість утворення нерегулярних розчинів оксидів ітрію та європію і особливості будови малих і великих кристалітів, які формують плівку $Y_2O_3:Eu$.

Ключові слова: оксид ітрію, тонкі плівки, морфологія поверхні, дисперсія, край фундаментального поглинання, центри люмінесценції, кінетика люмінесценції.

АННОТАЦІЯ

Бордун І.О. Електронні возбуждення і люмінесценція в тонких плівках на основі оксиду ітрію. - Рукопись .

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.05 – оптика, лазерная физика.- Институт физической оптики имени О.Г.Влоха Министерства образования и науки Украины, Львов , 2018 .

Диссертация посвящена экспериментальному исследованию и теоретическому обоснованию оптических и люминесцентных свойств чистых и активированных Eu^{3+} тонких пленок Y_2O_3 .

Исследована структура, морфология поверхности и спектры ИЧ отражения полученных пленок $Y_2O_3:Eu$ в зависимости от условий получения и концентрации активатора. Проанализировано дисперсию света в тонких пленках Y_2O_3 и определены параметры одноосциляторной трехпараметрической модели. Исследован край фундаментального поглощения в зависимости от условий получения и показано, что сдвиг края фундаментального поглощения в пленках Y_2O_3 обусловлен эффектом Бурштейна - Мосса.

Установлено, что спектры люминесценции тонких пленок Y_2O_3 являются суперпозицией нескольких полос, и проведено разложение спектров на элементарные составляющие. Определена природа центров люминесценции в данных пленках.

Исследовано спектры и кинетику разгорания и затухания катодолюминесценции тонких пленок $Y_2O_3:Eu$. Показано, что постоянная времени затухания катодолюминесценции является сложной функцией от вида атмосферы нанесения пленок, концентрации активатора и продолжительности возбуждающих импульсов. Исследовано особенности спектров и разгорания катодолюминесценции и предложено на основе задержки разгорания катодолюминесценции анализировать структурное совершенство тонких пленок $Y_2O_3:Eu$. Показана возможность создания нерегулярных растворов окиси итрія і європія і особливості строения малых и больших кристаллитов, которые формируют пленку $Y_2O_3:Eu$.

Ключевые слова: окись итрія, тонкие пленки, морфология поверхности, дисперсия, край фундаментального поглощения, центры люмінесценції, кінетика люмінесценції.

ABSTRACT

Bordun I. O. Electronic excitation and luminescence of thin films based on yttrium oxide. - Manuscript.

Thesis for the Degree of Candidate of Sciences in Physics and Mathematics by the Speciality 01.04.05 – Optics, Laser Physics. Vlokh Institute of Physical optics, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2018.

The thesis is devoted to experimental investigation and theoretical explanation of optical and luminescence properties of Y_2O_3 thin films, both pure and doped with Eu^{3+} .

The structure, surface morphology and spectra of IR reflection of the thin films $Y_2O_3:Eu$ – fused quartz ($v\text{-SiO}_2$) substrate system at 295 K in region $400 - 1600\text{ cm}^{-1}$ are measured. Light dispersion in Y_2O_3 thin films is studied and parameters of the three-parameter single oscillation model are determined. The shift of the edge of fundamental absorption in Y_2O_3 thin films is explained by the Burstein-Moss effect.

Varying of condition of receipt of thin-films of Y_2O_3 and use of Alentsev-Fock method show that the spectra of luminescence of Y_2O_3 thin-films consist of row luminescence bands, which overlap each other, and their kind and quantity are determined by both the condition of receipt and excitation. The results show connection of band of luminescence with a maximum in area of 3.40 eV with luminescence of self-trapped excitons, bands with a maximum in area of 2.90 eV - with recombination of electrons with the holes, trapped on the centers predefined by an anionic sublattice, and bands with a maximum in area of 2.60 eV - with luminescence of associative donor-acceptor pair of $Y^{3+}\text{-O}^{2-}$. It is set that band of luminescence with a maximum in area of 4.20 eV more credible than all is related to the admixtures or defects, and band of luminescence with a maximum in area of 3.20 eV not stoichiometric is most probably predefined after oxygen. The time constant of luminescence decay in samples of Y_2O_3 , obtained by discrete evaporation, which have the most intensive photoluminescence, presents 111 mcs.

The spectra and kinetics of the rise and decay of the cathodoluminescence of $Y_2O_3:Eu$ thin films were investigated. Based on the shape of the cathodoluminescence spectra at different excitation energies, the possibility of creating irregular solution of yttrium and europium oxide and the structural features of the surface and bulk layers are shown. The time constant for the decay cathodoluminescence for 612 nm emission was determined and its value is within the range (1.8 – 4.1) ms. This value is a complex function of the type of films deposition atmosphere, the activator concentration and duration of the exciting pulses. The features of the risen cathodoluminescence and the proposal base on the delay rise cathodoluminescence allow to analyze the structural perfection of $Y_2O_3:Eu$ thin films. Based on the shape of the cathodoluminescence spectra at different concentration of the activator, it is shown the structural features of the small and large crystallites forming the $Y_2O_3:Eu$ film.

Keywords: yttrium oxide, thin film, surface morphology, dispersion, the edge of fundamental absorption, luminescence centers, kinetics luminescence.