

УДК 535.5; 535.56; 535.568:681.785.3
PACS 78.20.Ek, 78.20.Fm, 42.25.Ja, 33.55+b

ВПЛИВ КОНЦЕНТРАЦІЇ АКТИВАТОРА НА СПЕКТРАЛЬНІ ТА КІНЕТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАТОДОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ ТОНКИХ ПЛІВОК $Y_2O_3:Eu$

І.О. Бордун¹, І.Й. Кухарський¹, І.І. Половинко¹,
М.В.Партика¹

¹ Львівський національний університет імені Івана Франка
вул. Драгоманова, 50, 79005 Львів, Україна
e-mail: bordun@electronics.lnu.edu.ua

Досліджено структуру поверхні, спектри та кінетику розгоряння і загасання катодолюмінесценції (КЛ) тонких плівок $Y_2O_3:Eu$, отриманих методом ВЧ-іонно-плазмового напилення, при зміні концентрації активатора в межах 1.0 – 7.5 мол.%. На основі форми спектрів КЛ при різних концентраціях активатора показано можливість утворення нерегулярних розчинів оксиду ітрію і європію та особливості структури малих та великих кристалітів, які формують плівку $Y_2O_3:Eu$. Визначено постійну часу загасання КЛ для свічення 612 нм, величина якої перебуває в межах (2.2 – 4.1) мс. Показано, що дана величина є складною функцією від концентрації активатора, виду атмосфери напилення і тривалості збуджуючих імпульсів.

Ключові слова: оксид ітрію, структура поверхні, катодолюмінесценція, тонкі плівки

1 Вступ

Серед великої кількості матеріалів для оптоелектроніки особливе значення мають люмінесцентні матеріали, які використовуються для створення дисплеїв, сцинтиляторів, засобів запису та візуалізації інформації. Однією з поширених кристалічних матриць люмінофорів є кубічний оксид ітрію Y_2O_3 , активований іонами рідкісноземельних металів [1–4]. Серед них найбільш вивченим люмінофором мікронної дисперсності є фосфор $Y_2O_3:Eu$ з червоною областю випромінювання. Результати дослідження цього матеріалу можна використати як базову інформацію для аналізу характеристик і механізму люмінесценції при дослідженні впливу розмірних

ефективності і структурної досконалості на ефективність випромінювання субмікронних люмінофорів [5]. З цією метою нами використано метод локальної катодлюмінесценції (КЛ), який має ряд особливостей порівняно з традиційними оптичними методами дослідження [6]. Цей метод характеризується високою чутливістю до зміни електронної структури матеріалу (домішкових і структурних дефектів), дає можливість досліджувати зміну люмінесцентних властивостей структур і матеріалів за глибиною від 10 – 20 нм до декількох мікрометрів. Крім цього, висока енергія збудження люмінесценції дозволяє досліджувати оптичні переходи, для збудження яких потрібна енергія понад 6 еВ (з області вакуумного ультрафіолету). Цей метод також дозволяє досліджувати процеси передачі енергії між високоенергетичними станами, електронну структуру дефектів, які є каналами для безвипромінювальної рекомбінації. Всі ці фактори визначають кінетику розгоряння і загасання люмінесценції, що і послужило причиною її дослідження в тонких плівках $Y_2O_3:Eu$.

Зазначимо, що для одержання плівок на основі Y_2O_3 використовується цілий ряд методів, тому плівки відрізняються за оптичними і люмінесцентними властивостями внаслідок різної їх досконалості. У зв'язку з цим у даній роботі досліджуються спектральні і кінетичні властивості КЛ тонких плівок $Y_2O_3:Eu$ з різним вмістом активатора, які отримані методом високочастотного (ВЧ) іонно-плазмового напилення, який є оптимальним для одержання найбільш однорідних напівпровідникових та діелектричних плівок.

2 Методика експерименту

Тонкі плівки $Y_2O_3:Eu$ товщиною 0.2 – 1.0 мкм одержані ВЧ іонно-плазмовим напиленням в атмосфері 100 % кисню чи 100 % аргону у системі з використанням магнітного поля зовнішніх соленоїдів для компресії і додаткової іонізації плазмового стовпа на підкладках із плавленого кварцу $v-SiO_2$. Вихідними компонентами були Y_2O_3 марки ИТО-И і Eu_2O_3 марки “ос.ч”. Концентрація активатора змінювалась в межах від 1.0 до 7.5 мол. %. Після нанесення плівок проводилась їх термообробка на повітрі при 950–1050 °С. Рентгенодифракційні дослідження показали наявність полікристалічної структури плівок з переважною орієнтацією у площині (222). Вигляд отриманих дифрактограм практично аналогічний до дифрактограм чистих плівок Y_2O_3 , які наведені нами у [7]. При цьому у плівках $Y_2O_3:Eu$ напилених в атмосфері аргону дещо більшу інтенсивність має рефлекс від площини (440).

Морфологія поверхні плівок досліджувалась за допомогою атомно-силового мікроскопа (АСМ) “Solver P47 PRO”. Опрацювання експериментальних даних і виконання обчислень параметрів морфології поверхні здійснювались за допомогою програмного пакету “Image Analysis 2”.

Дослідження КЛ властивостей проводилось в режимі імпульсного електронного збудження. Спектри свічення реєструвались на установці, змонтованій на базі спектрофотометра СФ-4А за допомогою фотопомножувача ФЭУ-79, сигнал з якого подавався на резонансний підсилювач і реєструвався амперметром, а також передавався через аналого-цифровий перетворювач інтерфейсу на комп'ютер ІВМ/РС для запису спектру люмінесценції. Сканування довжин хвиль монохроматором здійснювалось за допомогою крокового двигуна, який керувався комп'ютером через блок

управління. Спектри люмінесценції досліджені в діапазоні 200 – 800 нм при 295 К. Реєстрація кінетики розгоряння і загасання проводилась за допомогою ФЭУ-79. Наступна оцифровка сигналу з фотопомножувача, яка виконувалась електронним осцилографом С1-117, дозволила отримати масив даних, який містив інформацію про кінетику розгоряння і загасання у зручному для наступної обробки вигляді.

3 Результати і обговорення

Характерні мікрофотографії поверхні плівок $Y_2O_3:Eu$ з різною концентрацією активатора, отримані за допомогою АСМ, наведені на рис. 1 і 2. Як видно з отриманих результатів, на розміри кристалічних зерен і шорсткість поверхні плівок суттєве значення має концентрація активатора Eu^{3+} . При цьому, навіть метод одержання є менш чутливим на дані параметри структури плівок (рис. 1). Характерні структурні параметри поверхні плівок $Y_2O_3:Eu$ наведені у табл. 1.

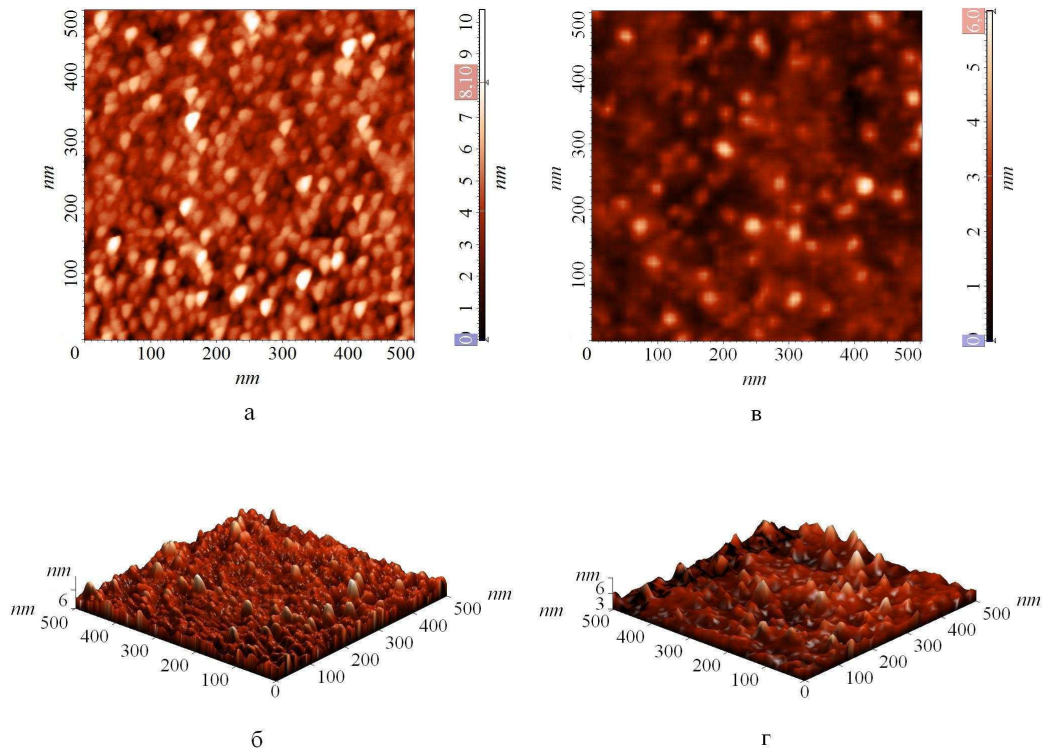


Рис. 1: Зображення морфології поверхні тонких плівок $Y_2O_3:Eu$, отриманих методом дискретного випаровування (а, б) та ВЧ іонно-плазмового розпилення в атмосфері аргону (в, г) з концентрацією активатора 1 мол.%. Зображення а і в – двовимірні, б і г – тривимірні.

Характерно, що плівки $Y_2O_3:Eu$ отримані ВЧ іонно-плазмовим напиленням мають дещо більші розміри кристалічних зерен ніж при дискретному напиленні, хоча

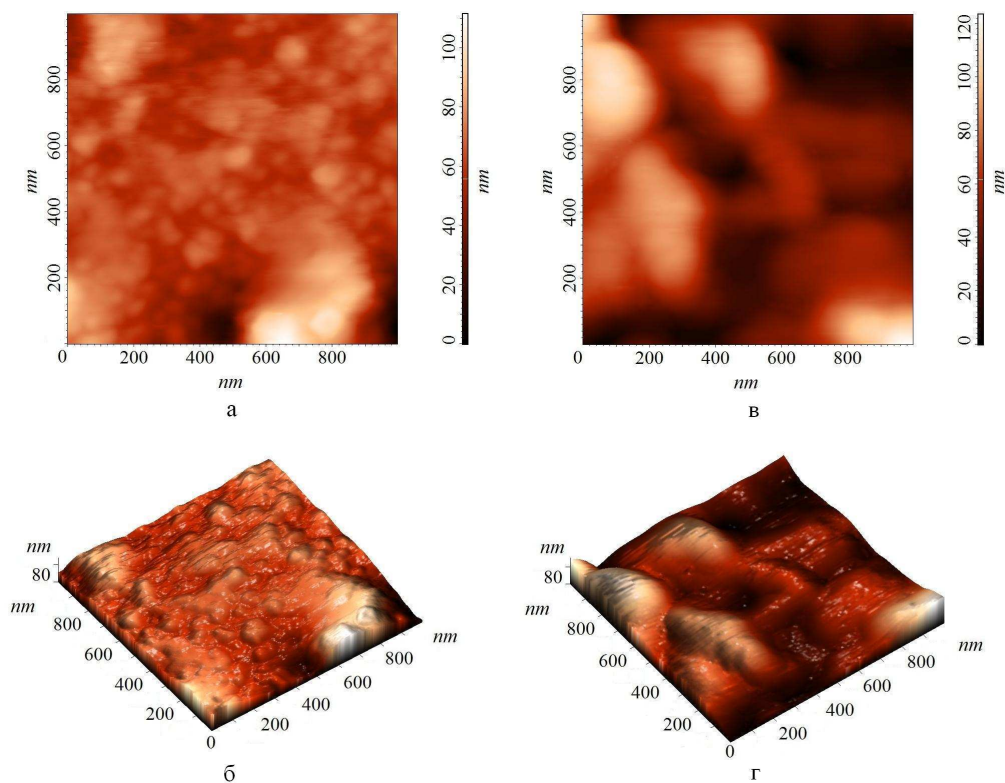


Рис. 2: Зображення морфології поверхні тонких плівок $Y_2O_3:Eu$, отриманих методом ВЧ іонно-плазмового розпилення в атмосфері аргону при концентрації активатора 2.5 мол. % (а і б) і 5 мол. % (в, г). Зображення а і в – двовимірні, б і г – тривимірні.

характеризуються меншою шорсткістю поверхні. При цьому збільшення концентрації активатора Eu^{3+} приводить до суттєвого збільшення як розмірів кристалітів, так і шорсткішого рельєфу поверхні плівок $Y_2O_3:Eu$.

Дослідження спектрів КЛ тонких плівок $Y_2O_3:Eu$ із різною концентрацією активатора показує, що вид спектрів не змінюється, принаймні при зміні концентрації в досліджуваних межах 1.0 – 7.5 мол.%. Характерні спектри КЛ отриманих плівок $Y_2O_3:Eu$ при різних енергіях збуджуючих електронів наведені на рис. 3. У спектрах люмінесценції плівок проявляються вузькі смуги свічення, зумовлені внутрішньо-центровими переходами у межах активатора Eu^{3+} . Довжина хвилі максимуму випромінювання становить $\lambda_{max}=612$ нм, що відповідає червоному кольору свічення. Всі спостережувані електронні переходи ${}^5D_0-{}^7F_J$ для іонів Eu^{3+} відмічені на рис. 3. Вони включають у себе дозволені магнітні дипольні переходи ${}^5D_0-{}^7F_1$ (для іонів Eu^{3+} в C_2 і C_{3i} вузлах ґратки Y_2O_3) і електричні дипольні переходи ${}^5D_0-{}^7F_2$ (для іонів Eu^{3+} лише у вузлах C_2). В елементарній комірці кубічного Y_2O_3 є 32 іони ітрію, які можуть бути заміщені іншими рідкісноземельними іонами. З них 8 займають центральносиметричне положення (симетрія C_{3i}), а решта 24 володіють

Табл. 1: Шорсткість поверхні плівок, середні розміри зерен, площі кристалітів та “асиметричне співвідношення” I_{612}/I_{596} у 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

нижчою симетрією C_2 [8, 9]. Таким чином, іони Eu^{3+} можуть опинитись в одному з двох нееквівалентних положень, що приводить до відмінності у спектрах люмінесценції. Враховуючи, що радіуси іонів Y^{3+} і Eu^{3+} досить близькі між собою і рівні відповідно 0.90 і 0.94 Å, то при активації іонами європію Y_2O_3 зберігається кубічна структура кристалічної ґратки з незначними змінами параметрів [10].

При описі спектру люмінесценції $Y_2O_3:Eu$ часто використовується так зване “асиметричне співвідношення” I_{612}/I_{596} інтенсивностей смуг люмінесценції в області 612 і 596 нм, що відповідає відношенню числа катіонів Eu^{3+} у відповідних станах локальної симетрії [5, 10–13]. Люмінесценція у смузі 612 нм визначається електричним дипольним переходом ${}^5D_0-{}^7F_2$, дуже чутливим до найближчого оточення випромінюючого іона Eu^{3+} . Смуга з максимумом 596 нм визначається магнітним дипольним переходом ${}^5D_0-{}^7F_1$, нечутливим до найближчого оточення [10, 13–15]. Відношення амплітудних інтенсивностей I_{612}/I_{596} використовують для оцінки відношення N_{C2}/N_{C3i} [5, 12, 14, 16] і аналізу структурної досконалості $Y_2O_3:Eu^{3+}$.

Для іонів Y^{3+} у матриці Y_2O_3 відношення N_{C2}/N_{C3i} у рівноважному стані в ідеальній ґратці рівне 3:1. При рівномірному заміщенні іонами Eu^{3+} іонів Y^{3+} ми мали б отримати близький результат. Однак у тонких плівках $Y_2O_3:Eu$ дане співвідношення має суттєво більше значення, величина якого залежить від концентрації активуючої домішки. Зокрема, зростання концентрації Eu^{3+} від 1.0 до 7.5 мол. % приводить до зростання даного співвідношення від 8.56 до 11.37 (табл. 1). Значимо, що досить близькі результати амплітудного відношення $I_{612}/I_{596} = (8 \div 10)$ отримані в [5] при дослідженні фотолюмінесценції порошкових матеріалів $Y_2O_3:Eu$ різної дисперсності, отриманих золь-гель методом. Дослідження даного “асиметричного співвідношення” при фотолюмінесценції наночастинок $Y_2O_3:Eu$, до яких можна віднести і свічення наших кристалітів відповідних розмірів, показує, що його величина залежить від розміру наночастинок і збільшується від 9.53 до 10.45 при зростанні розмірів нанокристалів $Y_2O_3:Eu$ від 8.5 нм до 53.5 нм [17]. Згідно із дослідженнями [18], при гідролітному осадженні наночастинок $Y_2O_3:Eu$ збільшення

концентрації активатора від 1.0 до 5.0 мол. % приводить до збільшення розміру наночастинок від 10 до 16 нм при відпалі при температурі 600 °С і від 20 до 25 нм при відпалі при температурі 900 °С. При цьому величина I_{612}/I_{596} залежить від довжини хвилі збудження і при збудженні лазерним випромінюванням з довжиною хвилі 410 нм зростає від 10.44 до 10.91 при зміні концентрації активатора від 1.0 до 5.0 мол. %, а при збудженні лазерним випромінюванням з довжиною хвилі 532 нм зростає від 10.34 до 11.54 відповідно.

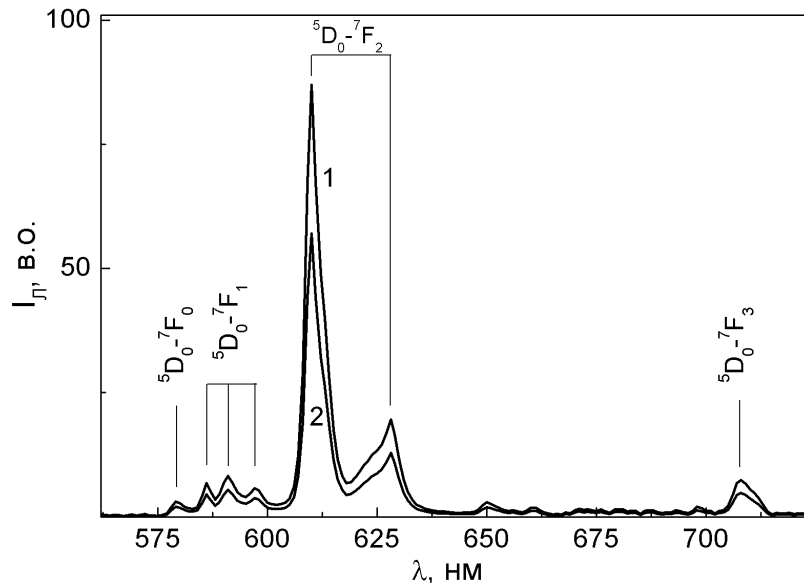


Рис. 3: Спектри КЛ тонких плівок $Y_2O_3:Eu$ при різних енергіях збуджуючих електронів. Концентрація активатора 5 %, атмосфера напылення Ar (100 %). Параметри імпульсів електронного опромінення: густина струму електронного променя $j=5 \times 10^{-2}$ А/м²; тривалість імпульсів 5×10^{-4} с; пауза між імпульсами 0.1 с, енергія збуджуючих електронів 5.0 кеВ (1) і 4.5 кеВ (2).

Отримані нами результати узгоджуються з результатами досліджень наночастинок $Y_2O_3:Eu$, приведених іншими авторами, і показують, що при зростанні концентрації активатора відбувається збільшення розмірів кристалічних зерен плівки $Y_2O_3:Eu$ і у свіченні КЛ зростає відносний вклад свічення іонів Eu^{3+} у вузлах з точковою симетрією C_2 відносно вузлів з точковою симетрією C_{3i} . Таке відхилення, найімовірніше, вказує на утворення нерегулярних розчинів оксиду ітрію і європію в тонкій плівці $Y_2O_3:Eu$ у процесі її нанесення і відпалу. Збільшення відносної кількості іонів Eu^{3+} у положенні C_2 в кристалітах більших розмірів найімовірніше зумовлене пониженням локальної симетрії оточення іонів європію іонами кисню. Оскільки плівки відпалювались на повітрі, то в процесі відпалу у першу чергу підвищувалась локальна симетрія іонів Eu^{3+} біля поверхні. При цьому зрозуміло, що такі приповерхневі ефекти є відчутнішими у кристалітах менших розмірів, оскільки їхній відносний внесок буде відчутнішим у спостережуваних спектрах люмінесценції.

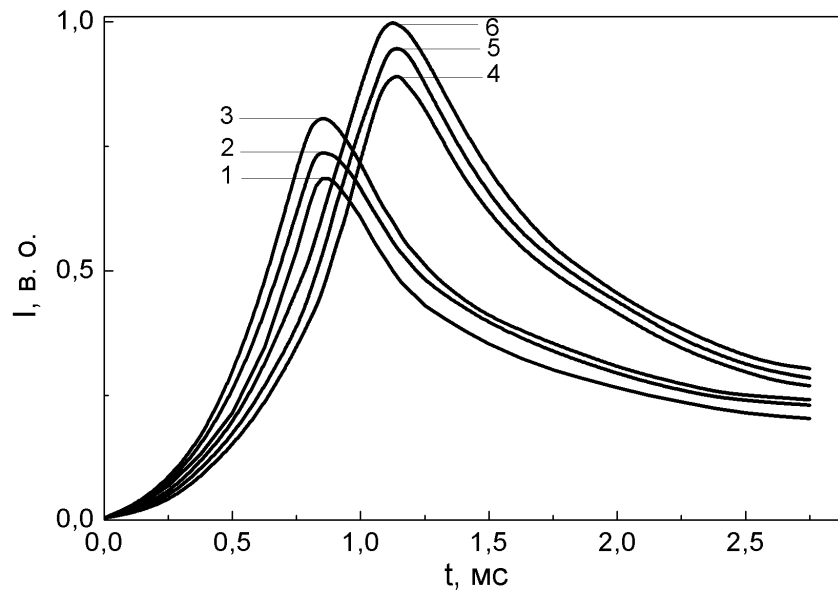


Рис. 4: Залежність кінетики розгоряння і загасання КЛ від енергії збудження та технологічних умов одержання тонких плівок $Y_2O_3:Eu$. Параметри імпульсів електронного збудження: тривалість імпульсів 9×10^{-4} с; пауза між імпульсами 0.1 с; густина струму електронного пучка $j=1 \times 10^{-2}$ А/м². Концентрація активатора 2.5 %, атмосфера напылення Ar (100 %), енергія бомбардуючих електронів 5.0 кеВ (1) 6.0 кеВ (2), 6.5 кеВ (3). Концентрація активатора 5 %, атмосфера напылення O₂ (100 %), енергія бомбардуючих електронів 5.0 кеВ (4), 6.0 кеВ (5), 6.5 кеВ (6).

Для дослідження механізму передачі енергії рідкісноземельним активатором у плівках матриці Y_2O_3 нами було проаналізовано ряд кінетик розгоряння і загасання КЛ у плівках $Y_2O_3:Eu$ для свічення $\lambda_{max}=612$ нм. Характерний вид кінетик для різних плівок залежно від енергії збудження наведено на рис. 4. Було встановлено, що кінетики загасання люмінесценції у досліджуваних плівках $Y_2O_3:Eu$ при різних концентраціях активатора, енергіях і дозах опромінення добре апроксимуються моноекспоненціальними функціями. Зокрема плівки $Y_2O_3:Eu$, напылені в атмосфері і аргону і кисню мають максимальний вихід КЛ при концентрації активатора 5.0 мол. % (рис. 5). При менших концентраціях зменшуються розміри кристалічних зерен, що приводить до збільшення відносного вкладу зернограничного розсіювання. При більших концентраціях активатора, найімовірніше, спостерігається концентраційне гасіння за рахунок створення дефектної структури і збільшення числа каналів безвипромінювальної релаксації. Збільшення концентрації активатора може приводити і до зростання дифузії іонів Eu^{3+} у вузли кристалічної ґратки Y_2O_3 з точковою симетрією C_{3i} , для яких електричне дипольне випромінювання згідно правил відбору є забороненим.

На основі дослідження кінетичних характеристик КЛ тонких плівок $Y_2O_3:Eu$ було встановлено, що постійна часу загасання для плівок з концентрацією активатора

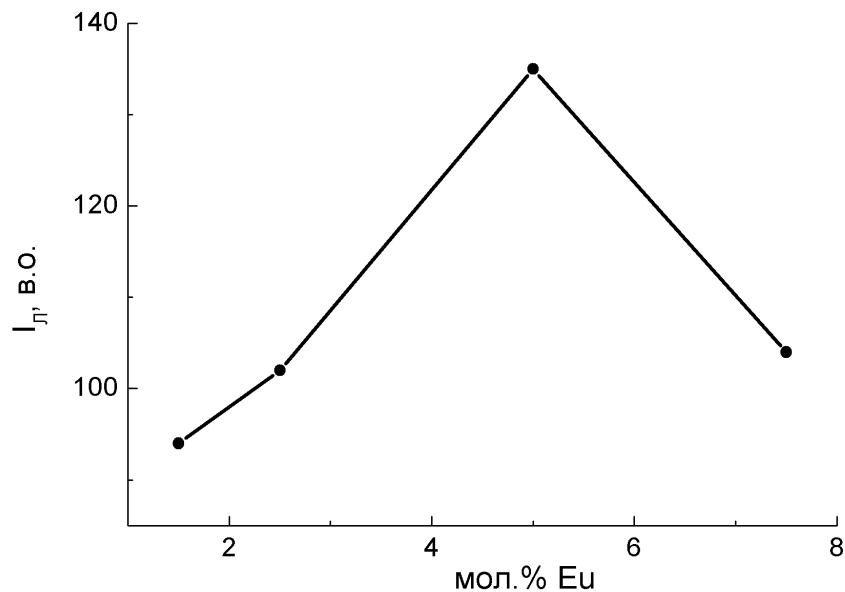


Рис. 5: Залежність інтенсивності ${}^5\text{D}_0\text{--}{}^7\text{F}_2$ переходу у спектрах КЛ тонких плівок $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$, отриманих ВЧ іонно-плазмовим розпиленням в атмосфері аргону, від концентрації активатора.

5.0 мол. % є більшою, ніж для плівок з концентрацією активатора 1.0 або 2.5 мол. % (табл. 2). Крім того, для всіх типів плівок час загасання при малих тривалостях збудження (4 мс) є більшим від часу загасання при більших тривалостях збудження (6 – 9 мс). Це можна пояснити тим, що приповерхневі шари плівки є структурно неодноріднішими ніж об'ємні. Тому, найімовірніше, після припинення збуджуючого електронного імпульсу, ці неоднорідності вносять свій вклад у кінетику свічення, збільшуючи час загасання за рахунок більшого відносного вкладу при малих дозах опромінення.

Як видно з табл. 2, постійна часу загасання КЛ у тонких плівках $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ для свічення 612 нм перебуває в межах (2.2 – 4.1) мс залежно від концентрації активатора, структурної досконалості плівок і часу збудження.

Теоретичні розрахунки часів загасання для електричних дипольних, магнітних дипольних і електричних квадрупольних переходів у лантаноїдах показують, що дані величини мають наступні значення: $\tau_{\text{ел}} \sim 10^{-4}$ с; $\tau_{\text{маг}} \sim 0.5 \times 10^{-2}$ с; $\tau_{\text{кв}} \sim 2$ с [19]. Порівнюючи отримані нами значення з даними результатами на основі спектрального складу випромінювання (рис. 3) видно, що ми маємо свічення, зумовлене електричними дипольними переходами, і випромінюючі в області 612 нм іони Eu^{3+} перебувають у вузлах кристалічної ґратки Y_2O_3 з точковою симетрією C_2 .

Зазначимо також, що отримані нами величини постійної часу загасання τ добре узгоджуються з відомими дослідженнями загасання люмінесценції у різних зразках $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ [18, 20–24]. Так у роботі [20] при визначенні часу загасання ${}^5\text{D}_0\text{--}{}^7\text{F}_2$ переходу в кераміках $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ з розмірами кристалітів 10 нм була одержана величина

Табл. 2: Залежність постійної часу загасання КЛ в тонких плівках $Y_2O_3:Eu$ напилених у атмосфері аргону для свічення 612 нм від часу збудження і концентрації активатора*

Концентрація активатора Eu^{3+} , мол. %	Час збудження $t_{зб} \times 10^4$, с	$\tau \times 10^3$, с
2.5	4	3.7
2.5	6	2.2
2.5	9	2.2
5.0	4	4.1
5.0	6	3.4
5.0	9	3.3

*Густина струму збудження 10^{-2} А/м², напруга 4.5 кеВ.

1.3 мс. При дослідженні постійної загасання в нанокристалах $Y_2O_3:Eu$ в [21] було встановлено, що постійна часу загасання знаходиться в межах від 2.0 до 3.7 мс. Дослідження [22] показують, що час життя нанофосфорів $Y_2O_3:Eu$ розмірами 5 – 7 нм для концентрації активатора 2.4 мол % становить 3.08 мс, а для концентрації активатора 5.2 мол. %, відповідно 2.40 мс. При гідролізному осадженні наночастинок $Y_2O_3:Eu$, відпалених при 900°C, величина постійної часу загасання, згідно з [18], змінюється від 2.35 мс до 1.81 мс при зміні концентрації активатора в області 1.0 – 5.0 мол. %. Для мікрочисталів постійна часу загасання для свічення 612 нм є меншою і для концентрації активатора 3.5 мол % $\tau=1.07$ мс, а для 5.2 мол % $\tau=1.02$ мс. Згідно з [23] в монокристалах $Y_2O_3:Eu$ постійна часу загасання $\tau \approx 4$ мс, у той час як у [24] для монокристалів $Y_2O_3:Eu$ постійна часу загасання визначена як 1.90 і 1.72 мс для концентрації активатора 3 і 8 %.

Проведені нами дослідження показують, що такі відмінності у величині постійної часу загасання при свіщенні люмінофора $Y_2O_3:Eu$ в області 612 нм, зумовлені тим, що дана величина τ є складною функцією, яка визначається методом і умовами одержання, способом і дозою збудження, розмірами кристалітів, досконалістю структури і концентрацією активатора.

При аналізі кінетик розгоряння і загасання КЛ було встановлено, що в ряді випадків спостерігається затримка розгоряння КЛ відносно спаду імпульсу електронного збудження (рис. 4). Така ситуація яскравіше виражена у плівках $Y_2O_3:Eu$, напилених у атмосфері кисню і дане зміщення крім того залежить від енергії і дози опромінення. Зокрема, при збільшенні дози електронного опромінення (за рахунок збільшення тривалості імпульсів) спостерігається зміщення з часом максимуму розгоряння КЛ відносно спаду імпульсу електронного збудження. Даний ефект можна пояснити структурними неоднорідностями, які чіткіше проявляються у плівках, напилених в атмосфері кисню. Внаслідок таких неоднорідностей іони активатора Eu^{3+} можуть розташовуватись у міжвузлових дефектних положеннях кристалічної ґратки $Y_2O_3:Eu$, або здійснювати переходи за рахунок дифузії між C_2 і C_3 вузлами матриці Y_2O_3 . Таким чином на основі залежності розгоряння КЛ від енергії і дози опромінення можна аналізувати структурну досконалість тонких плівок $Y_2O_3:Eu$.

Висновки

Показано, що при ВЧ іонно-плазмовому напиленні тонких плівок $Y_2O_3:Eu$ збільшення концентрації активатора в межах 1.0 - 5.0 мол. % приводить до суттєвого збільшення розмірів кристалітів, які формують плівку, від 15.86 до 352.94 нм, відповідно. На основі аналізу форми спектрів КЛ встановлено, що при збільшенні 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} . Отримані величини постійної часу загасання КЛ свідчать, що свічення $Y_2O_3:Eu$ в області 612 нм зумовлене електричним дипольним переходом $^5D_0-^7F_2$. З аналізу залежності постійної часу загасання КЛ від концентрації активатора, умов отримання та часу опромінення показано, що приповерхневі шари та кристаліти менших розмірів є структурно неодноріднішими, ніж великі кристаліти.

-
1. Lee H. J. The effect of flux materials on the physical and optical properties of Eu^{3+} -activated yttrium oxide phosphors / H. J. Lee, K. P. Kim, G. Y. Hong, J. S. Yoo // J. Luminescence – 2010. – Vol. 130, № 6. – P. 941–946.
 2. Dai Q. Ligand-Passivated $Eu:Y_2O_3$ Nanocrystals as a Phosphor for White Light Emitting Diodes / Q. Dai, M. E. Foley, C. J. Breshike, A. Lita, G. F. Strouse // J. Am. Chem. Soc. – 2011. – Vol. 133, № 39 – P. 15475–15486.
 3. Ju G. Luminescence properties of $Y_2O_3:Bi^{3+}$, Ln^{3+} ($Ln=Sm, Eu, Dy, Er, Ho$) and the sensitization of Ln^{3+} by Bi^{3+} / G. Ju, Y. Hu, L. Chen, X. Wang, Z. Mu, H. Wu, F. Kang // J. Luminescence. – 2012. – Vol. 132, № 8. – P. 1853–1859.
 4. Shang C. Investigation on the red shift of charge transfer excitation spectra for nano-sized $Y_2O_3:Eu^{3+}$ / C. Shang, X. Shang, Y. Qu, M. Li // Chem. Phys. Lett. – 2011. – Vol. 501, № 4–6. – P. 480–484.
 5. Помелова Т. А. Об аномальной эффективности люминесценции субмикронного фосфора $Y_2O_3:Eu^{3+}$ / Т. А. Помелова, В. В. Баковец, И. В. Корольков, О. В. Антонова, И. П. Долговесова // Физ. тверд. тела. – 2014. – Т. 56, № 12 – С. 2410–2419.
 6. Yamamoto N. Cathodoluminescence / N. Yamamoto // Croatia, InTech. – 2012. – 324 p.
 7. Бордун О. М. Влияние условий получения на край фундаментального поглощения тонких пленок Y_2O_3 / О. М. Бордун, И. О. Бордун, И. И. Кухарский // Журн. прикл. спектр. – 2015. – Т. 82, № 3 – С. 380–385.
 8. Chang N. C. Spectra and Energy Levels of Eu^{3+} in Y_2O_3 / N. C. Chang, J. B. Gruber // J. Chem. Phys. – 1964. – Vol. 41, № 10. – P. 3227–3234.
 9. Blasse G. Luminescent Materials / G. Blasse, B. C. Grabmaier // Berlin, Springer-Verlag – 1994. – 233 p.
 10. Som S. Swift heavy ion induced structural and optical properties of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ nanophosphor / S. Som, S.K. Sharma, S.P. Lochab // Mater. Res. Bull. – 2013. – Vol. 48, № 2. – P. 844–851.

11. *Yoo H. S* Continuous nano-coating of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ phosphor shell on SiO_2 core particles and its photoluminescence properties / H. S. Yoo, W. B. Im, S. W. Kim, B. H. Kwon, D. Y. Jeon// *J. Luminescence*. – 2010. – Vol. 130, № 1. – P. 153–156.
12. *Krsmanovic R. M.* Preparation of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ nanopowders via polymer complex solution method and luminescence properties of the sintered ceramics / R. M. Krsmanovic, Z. Antic, M. G. Nikolic, M. Mitric, M. D. Dramicanin// *Ceram. Int.* – 2011. – Vol. 37, № 2. – P. 525–531.
13. *Romo F. C.* Structural and luminescence characterization of silica coated $Y_2O_3:Eu^{3+}$ nanopowders / F. C. Romo, A. G. Murillo, D. L. Torres, N. C. Castro, V. H. Romero, E. Rosa, V. G. Febles, M. G. Hernandez// *Opt. Materials*. – 2010. – Vol. 32, № 11. – P. 1471–1479.
14. *Shi H.* Effect of co-doped metal cations on the properties of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ phosphors synthesized by gel-combustion method / H. Shi, X.-Y. Zhang, W.-L. Dong, X.-Y. Mi, N.-L. Wang, Y. Li, H.-W. Liu// *Chin. Phys. B*. – 2016. – Vol. 25, № 4. – P. 047802 (1–5).
15. *Gowd G. S.* Effect of doping concentration and annealing temperature on luminescence properties of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ nanophosphor prepared by colloidal precipitation method / G. S. Gowd, M. K. Patra, S. Songara, A. Shukla, M. Mathew, S. R. Vadera, N. Kumar// *J. Luminescence*. – 2012. – Vol. 132, № 8. – P. 2023–2029.
16. *Srinivasan R.* Structural and optical properties of europium doped yttrium oxide nanoparticles for phosphor applications / R. Srinivasan, N. R. Yogamalar, J. Elanchezhian, R. J. Joseyphus, A. C. Bose// *J. Alloys Comp.* – 2010. – Vol. 496, № 1-2. – P. 472–477.
17. *Wang W.-N.* Correlations between Crystallite/Particle Size and Photoluminescence Properties of Submicrometer Phosphors / W.-N. Wang, W. Widiyastuti, T. Ogi, I. W. Lenggoro, K. Okuyama// *Chem. Mater.* – 2007. – Vol. 19, № 7. – P. 1723–1730.
18. *Packiyaraj P.* Structural and photoluminescence studies of Eu^{3+} doped cubic Y_2O_3 nanophosphors) / P. Packiyaraj, P. Thangadurai// *J. Lumines.* – 2014. – Vol. 145. – P. 997–1003.
19. *Свиридов Д. Т.* Теория оптических спектров ионов переходных металлов / Д. Т. Свиридов, Ю. Ф. Смирнов// Москва, Наука. – 1977. – 328 с.
20. *Herr U.* Physics of Nanocrystalline Luminescent Ceramics / U. Herr, H. Kaps, A. Konrad// *Solid State Phenom.* – 2003. – Vol. 94. – P. 85–94.
21. *Schmechel R.* Luminescence properties of nanocrystalline $Y_2O_3:Eu^{3+}$ in different host materials / R. Schmechel, M. Kennedy, H. von Seggern, H. Winkler, M. Kolbe, R. A. Fischer, L. Xiaomao, A. Benker, M. Winterer, H. Hahn// *J. Appl. Phys.* – 2001. – Vol. 89, № 3 – P. 1679–1686.
22. *Kaps H.* Concentration Dependent Fluorescence Lifetime in Nanocrystalline $Y_2O_3:Eu$ Phosphors / H. Kaps, M. L. Arefin, U. Herr, H. Paul// *Sol. State Phenom.* – 2007. – Vol. 128. – P. 165–171.
23. *Sharma P. K.* VUV Excited Photoluminescence Of Eu^{3+} Doped Y_2O_3 Nanoparticles / P. K. Sharma, R. K. Dutta, A. C. Pandey// *Adv. Mat. Lett.* – 2011. – Vol. 2, № 4 – P. 285–289.
24. *Hang C.* Photoluminescence properties and energy transfer in $Y_2O_3:Eu^{3+}$ nanophosphors / C. Hang, Z. Pei-Fen, Z. Hong-Yang, L. Hong-Dong, C. Qi-Liang// *Chin. Phys. B*. – 2014. – Vol. 23, № 5 – P. 057801 (1–5).

**INFLUENCE OF ACTIVATOR CONCENTRATION INTO
SPECTRAL AND KINETIC CHARACTERISTICS OF
CATHODOLUMINESCENCE IN THIN FILMS $Y_2O_3:Eu$**

**I.O. Bordun¹, I.Yo. Kukharsky¹, I.I. Polovynko¹,
M.V.Partyka¹**

¹ *Ivan Franko National University of Lviv
Dragomanov Str., 50, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: bordun@electronics.lnu.edu.ua*

The structure of the surface, spectra and kinetics of the rise and decay of the cathodoluminescence (CL) of thin films of $Y_2O_3:Eu$ when changing the activator concentration in the range 1.0 - 7.5 % by mole obtained by RF-magnetron sputtering was investigated. Based on the shape of the CL spectra at different concentrations of the activator, showed the possibility of creating irregular solutions of yttrium and europium oxides and the structural features of the small and large crystallites forming the film $Y_2O_3:Eu$. The time constant for the decay CL for 612 nm emission was determined and the value is within the range (2.2 – 4.1) ms. This value is a complex function of the activator concentration, the type of film deposition atmosphere, and duration of the exciting pulses.

Key words: yttrium oxide, structure of the surface, cathodoluminescence, thin films

**ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АКТИВАТОРА НА
СПЕКТРАЛЬНЫЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ТОНКИХ ПЛЕНОК $Y_2O_3:Eu$** **И.О. Бордун¹, И.И. Кухарский¹, И.И. Половинко¹,
M.B.Партика¹**

¹ Львовский национальный университет имени Ивана Франко
ул. Драгоманова, 50, 79005 Львов, Украина
e-mail: bordun@electronics.lnu.edu.ua

Исследована структура поверхности, спектры и кинетика разгорания и затухания катодолюминесценции (КЛ) тонких пленок $Y_2O_3:Eu$, полученных методом ВЧ-ионно-плазменного напыления, при изменении концентрации активатора в пределах 1.0 – 7.5 мол.%. На основе формы спектров КЛ при различных концентрациях активатора показана возможность создания нерегулярных растворов окиси иттрия и европия и особенности структуры мелких и больших кристаллитов, формирующих пленку $Y_2O_3:Eu$. Определена постоянная времени затухания КЛ для свечения 612 нм, величина которой находится в пределах (2.2 – 4.1) мс. Показано, что данная величина является сложной функцией, зависящей от концентрации активатора, вида атмосферы напыления и длительности возбуждающих импульсов.

Ключевые слова: окись иттрия, структура поверхности, катодолюминесценция, тонкие пленки

Статтю отримано: 12.09.2016
Прийнято до друку: 27.06.2017