

ПЛЕНКИ ОКСИСУЛЬФИДОВ ЛАНТАНА И ИТРИЯ, ВЫРАЩЕННЫЕ ИЗ ПАРОВОЙ ФАЗЫ

С.Н. Максимовский, П.П. Сидоров

Впервые из паровой фазы получены пленки оксисульфидов лантана и иттрия путем совместного испарения. Исследованы структура, фотолюминесценция, оптическое ИК пропускание этих пленок.

Оксисульфиды редкоземельных элементов (РЗЭ) известны как высокоэффективные люминофоры и являются основными материалами для производства экранов различного назначения. Монокристаллы $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$, активированные неодимом, обладают меньшими потерями по сравнению с традиционными лазерными кристаллами ИАГ:Nd /1/. Оксисульфиды РЗЭ кристаллизуются в тригональной сингонии, пространственная группа $R\bar{3}m1 (D_3^3d)$, локальная симметрия окружения редкоземельного иона C_{3v} . Кристаллы прозрачны в диапазоне длин волн 0,35 – 8 мкм.

Поскольку активированные оксисульфиды являются эффективными люминофорами, большой интерес представляют пленочные экраны на их основе, обладающие высокой разрешающей способностью. Такие пленочные структуры на основе оксисульфидов РЗЭ получены методом радиочастотного распыления в атмосфере $\text{Ar} + \text{H}_2\text{S}$ /2/.

До настоящего времени данный способ был единственным при получении пленок этих соединений, т.к. при нагреве оксисульфиды РЗЭ разлагаются с сильной потерей серы /3/. Поэтому невозможно использовать термические методы выращивания из паровой фазы для получения пленок этих соединений.

Настоящая работа посвящена получению пленок оксисульфидов лантана и иттрия из паровой фазы с помощью светового испарения и описанию их свойств.

Пленки оксисульфидов лантана и иттрия выращивались в атмосфере аргона при давлении 1 атм под воздействием светового излучения ксеноновой лампы высокого давления. Для испарения использовались порошки стехиометрических оксисульфидов лантана и иттрия, активированные различными редкоземельными ионами. Новым методом получены люминесцентные пленки $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S:Eu}$; $\text{La}_2\text{O}_2\text{S:Tb}$; $\text{La}_2\text{O}_2\text{S:Yb}$, Er на подложках из сапфира, плавленого кварца, фторида бария.

Пленки имеют типичную для оксисульфидов состава $\text{RE}_2\text{O}_2\text{S}$ рентгеновскую дифракционную картину и ориентированы осью C в плоскости подложки. Толщина пленок составляет 0,5 – 4 мкм.

В пленках на кварце образуются трещины из-за большого различия в коэффициентах термического расширения кварца и оксисульфидов РЗЭ (примерно в десять раз). В пленках, выращенных на сапфире и фториде бария, нет трещин, и на поверхности наблюдается текстура.

Излучательные свойства пленок исследовались методом фотолюминесценции (ФЛ) при 300 и 77 К с возбуждением УФ излучением ксеноновой лампы высокого давления в диапазоне 0,2 – 0,4 мкм.

Наиболее интенсивной ФЛ обладают пленки $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S:Eu}$. Обзорный спектр ФЛ при 77 К этих пленок представлен на рис. 1. Излучение ионов Eu^{3+} состоит из узких линий, принадлежащих двум типам активаторных центров. Основной тип центров имеет симметрию C_{3v} . Энергетическое положение штарковских подуровней термов серий 5D и 7F , обусловленное окружением ионов Eu^{3+} в этом центре, для пленок и исходного порошка практически идентично. Однако различия наблюдаются в распределении интенсивности переходов между штарковскими компонентами. Так, для перехода $^5D_0 - ^7F_1$ в пленке, из двух линий интенсивнее та, которая соответствует переходу на нижнюю штарковскую компоненту, а в порошке наоборот. Это свидетельствует об изменении условий излучения ионов Eu^{3+} в пленках. О природе центра второго типа что-либо сказать трудно. Заметно только, что линии этого центра имеют сильное неоднородное уширение по сравнению с линиями центра первого типа.

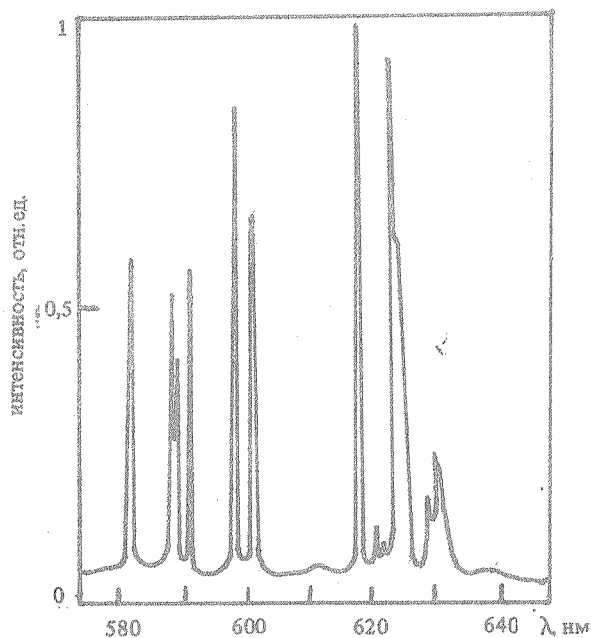


Рис. 1. Спектр ФЛ при 77 К пленки $Y_2O_2S:Eu$ на кварце.

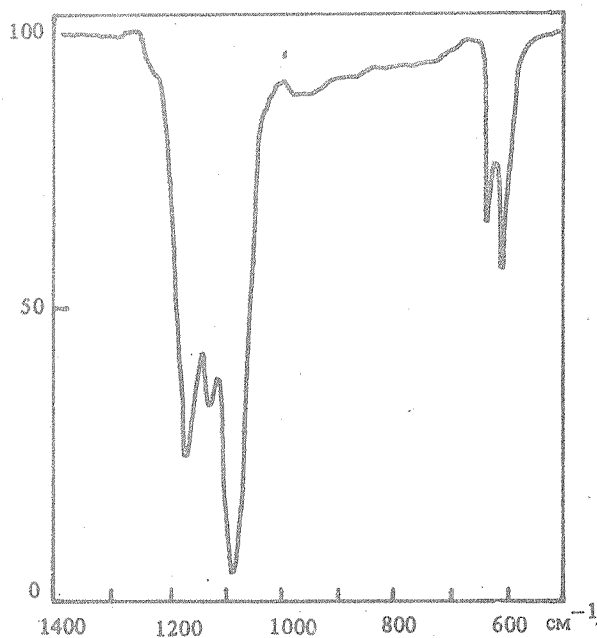


Рис. 2. Спектр пропускания при 300 К пленки $La_2O_2S:Tb$. Положения максимумов поглощения в порядке убывания волнового числа: 1170, 1134, 1090, 632, 608 cm^{-1} .

На пленках $La_2O_2S:Yb$, Er получено преобразование ИК излучения с длиной волны 1,06 мкм от лазера на ИАГ:Nd в зеленое свечение ионов Er^{3+} . Поскольку толщина пленок составляет единицы микрон, заметный эффект наблюдается при плотности накачки 10^4 Вт/см².

Оптическое пропускание в инфракрасном диапазоне 6–20 мкм исследовалось на пленках $La_2O_2S:Tb$, выращенных на подложках из BaF_2 . Измерения проводились на двухлучевом инфракрасном спектрофотометре SPECORD – 75IR при 300 К с разрешением 4 см⁻¹. Спектр пропускания пленки $La_2O_2S:Tb$ толщиной 2 мкм представлен на рис. 2.

Образцы из объемных монокристаллов La_2O_2S обладают сильным сплошным поглощением в ИК области, начиная с 1250 см⁻¹. Использование тонких пленок позволило обнаружить отдельные полосы поглощения, ранее не наблюдавшиеся в объемных образцах.

Полосы поглощения в области 1000 – 1250 см⁻¹ обусловлены, вероятнее всего, колебаниями комплексов, образованных соединениями серы и кислорода [4]. Природа полос в области 600 – 700 см⁻¹ пока неясна. Возможно, они соответствуют поглощению на удвоенных частотах оптических фононов. Для объяснения этих полос необходимо исследование поглощения и комбинационного рассеяния света.

Таким образом, показано, что пленки оксисульфидов лантана и иттрия стехиометрического состава возможно получать из паровой фазы, используя световое испарение этих соединений. Пленки обладают интенсивной фотолюминесценцией, а линии излучения активаторных редкоземельных ионов принадлежат, по крайней мере, двум типам центров. При исследовании ИК пропускания тонких пленок $La_2O_2S:Tb$ обнаружены полосы поглощения в области 8–18 мкм, которые невозможно было наблюдать на объемных монокристаллах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Alvis R.V. et al. J. Appl. Phys., 42, 3043 (1971).
2. Maple T.G., Buchanan R.A. J. Vac. Sci. and Technol., 10, 616 (1973).
3. Vaughan R.J. Mat. Res. Bull., 8, 1421 (1973).
4. Петров К.И., Вронская Г.Н. В кн. Колебательные спектры в неорганической химии. М., Наука, 1971, с. 286–299.

Поступила в редакцию 18 мая 1988 г.