

УДК 541.145

Влияние воздействия лазерного излучения на свойства нанопленок V_2O_5 , выращенных методом термического напыления

Аманулла Фатемулла¹, М. Аслам¹, В. А. Фарук¹, Сайед Мансур Али¹,
М. Атиф¹, А. М. Альдхафири¹, Ф. Якуфаноглу²

¹ Department of Physics and Astronomy, College of Science, King Saud University
Riyadh 11451, Saudi Arabia. E-mail: aman@ksu.edu.sa

² Physics Department, Firat University
Elazığ, Turkey

Показано, что наноструктуры пентаоксида ванадия (V_2O_5), полученные лазерной обработкой пленок, выращенных методом термического напыления, существенно отличаются по своим свойствам от аналогов на основе V_2O_5 . РФА- и СЭМ-исследования свидетельствуют об увеличении размера зерен с увеличением интенсивности лазерного излучения, а результаты спектральных исследований указывают на уменьшение ширины запрещенной зоны.

Ключевые слова: термическое испарение, нано V_2O_5 , лазерное облучение, красное смещение, формирование ширины запрещенной зоны.

Оксиды переходных металлов в последнее десятилетие представляют значительный интерес в связи с их потенциальным применением для создания новых материалов, а также технологичностью их использования. Тонкие пленки оксида ванадия находят свое применение в различных устройствах, что обусловлено способностью ванадия образовывать оксиды в разных степенях окисления с различными структурными, оптическими и химическими свойствами [1, 2]. Среди оксидов ванадия пятиокись ванадия (V_2O_5) является оксидом с наивысшей степенью окисления, который кристаллизуется в виде стабильной орторомбической фазы [3—5]. Это полупроводник *n*-типа с широкой запрещенной зоной, имеющий значительную термическую и химическую стабильность [4]. Материалы на основе V_2O_5 применяются в качестве катода в твердотельных батарейках, катализаторов, газовых сенсоров, покрытий для солнечных батарей, оптических переключателей, электронных переключателей и электрохромных устройств [1—10]. Пленки V_2O_5 были получены путем термического испарения [4, 11], напыления [12, 13], золь-гель техники [14—16], методом осаждения из газовой фазы [17—19] и импульсного лазерного осаждения [20, 21]. Состояния, а следовательно, и свойства оксидов ванадия

контролируют, изменяя условия осаждения пленок или подвергая их обработке после осаждения. Структурные, электрохимические, электрохромные и оптические свойства пленок V_2O_5 , полученных с помощью различных методов, хорошо изучены. Однако немного исследований посвящено изучению влияния лазерного облучения на физико-химические свойства таких пленок. В настоящей работе исследовано влияние лазерного воздействия на свойства пленок V_2O_5 , выращенных на подложках из стекла методом теплового испарения при температуре подложки 275 °С. Образцы охарактеризованы с помощью РФА, СЭМ, оптической просвечивающей спектроскопии и фотолюминесценции.

Экспериментальная часть

Тонкие пленки V_2O_5 выращены на BSG-подложках методом термического испарения. Порошок V_2O_5 выпаривали из электрически нагреваемой молибденовой лодочки на горячие подложки с температурой 275 °С в вакууме при остаточном давлении $6 \cdot 10^{-5}$ — 10^{-6} мбар, расстояние между источником и подложкой составляло около 14 см. Скорость испарения 1 нм/с поддерживалась с помощью встроенного кварцевого кристаллического осциллятора, толщина пленки составляла ~300 нм.

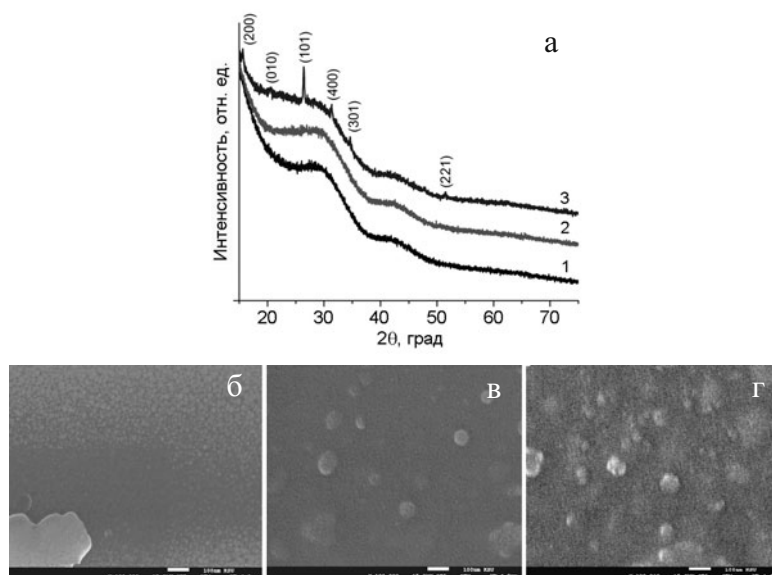


Рис. 1. Спектр РФА (*a*) нанопленок V_2O_5 (1 — исходная; 2, 3 — облученные лазером при использовании энергии 2 и 4 мДж соответственно) и АЭСЭМ-изображения нанопленок V_2O_5 : *б* — исходная; *в*, *г* — облученные лазером при использовании энергии 2 и 4 мДж соответственно.

После осаждения пленки V_2O_5 были извлечены из вакуумной системы, их сопротивление составляло ~ 500 кОм. Образцы подвергались лазерному облучению с интенсивностью 2 и 4 мДж с использованием основного пучка импульсного лазера YAG (Quantel Brilliant) на длине волны 1064 нм с продолжительностью импульса 8 нс и диаметром 6 мм. Микроструктура исходных образцов и образцов, облученных лазером, исследована методом РФА с помощью многоцелевого рентгеновского дифрактометра «D8 Advance» («Bruker») с CuK_α -излучением. Морфология поверхности образцов изучена с помощью автоэлектронного эмиссионного сканирующего электронного микроскопа JSM-7600F («JEOL»). Оптическое пропускание образцов регистрировали с использованием спектрофотометра для УФ-, видимой и ближней ИК-области V-670 («JASCO»). Измерение фотолуминесценции проводили с помощью спектрофлуориметра FP-8200 («JASCO»).

Результаты и обсуждение

Спектры рентгеновской дифракции исходных и подвергшихся лазерному воздействию пленок V_2O_5 изучены с целью определения кристаллографических фаз пленок. Для пленок V_2O_5 , выращенных при более низких температурах подложки, характерны широкие пики на рентгенограммах, указывающие на их аморфную структуру. Полученные в настоящей работе пленки являются поликристаллическими и характеризуются наличием орторомбической фазы при повышенных температурах подложки (>473 К).

На рис. 1, *a* представлены дифрактограммы нанопленок V_2O_5 : исходной и облученных лазером при использовании энергии 2 и 4 мДж. Исходная пленка характеризуется наличием двух широких пиков, что свидетельствует об их аморфности или нанокристалличности. Пленка, облученная лазером с энергией 2 мДж, характеризуется незначительным уменьшением ширины пиков, что свидетельствует о ее поликристаллической структуре. Для пленки, облученной лазером с энергией 4 мДж, четко фиксируется появление шести характерных пиков — (200), (010), (101), (400), (301) и (221), которые соответствуют орторомбической фазе V_2O_5 (JCPDS PDF file 9-387; Ref code 00-001-0359). Такой эффект лазерного воздействия может быть обусловлен индуцированным лазером окислением или восстановлением обрабатываемой поверхности [22]. В работах [23, 24] сообщается о синтезе тонких пленок V_2O_5 с использованием различных интенсивностей неодимового лазера (CW, $\lambda = 1064$ нм), при этом структура тонких пленок V_2O_5 трансформируется в орторомбическую фазу при увеличении интенсивности лазера [25, 26].

Размер зерен рассчитывали по формуле Шеррера [27]. Максимальный размер зерен составлял 38 нм и был обнаружен в пленке, подвергшейся лазерному облучению с энергией 4 мДж. Постоянные решетки *a*, *b* и *c* определены с использованием стандартного соотношения для орторомбической фазы и составляли $a = 11,332$ Å, $b = 4,338$ Å, $c = 3,525$ Å. Эти результаты хорошо согласуются со стандартными

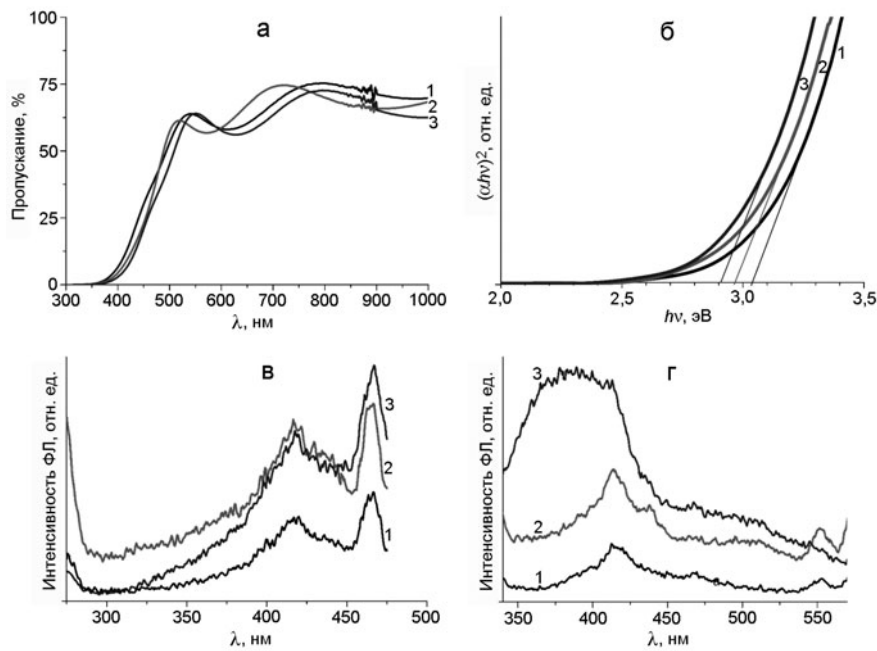


Рис. 2. Спектры пропускания (а), графики зависимости $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ (б) нанопленок V_2O_5 , а также спектры ФЛ нанопленок V_2O_5 , возбужденных при 250 (в) и 300 нм (г): 1 — исходная; 2, 3 — облученные лазером при использовании энергии 2 и 4 мДж соответственно.

значениями, полученными из JCPDS PDF file 9-387; Ref code 00-001-0359 для V_2O_5 [28].

Увеличение энергии лазерного воздействия на исходные пленки приводит к их существенным морфологическим изменениям. На рис. 1, б — г приведены СЭМ-изображения наночастиц V_2O_5 для различных пленок. Исходная пленка является гладкой и может быть охарактеризована как идентично равномерное объединение наночастиц. Пленка, облученная лазером при энергии 2 мДж, уже характеризуется агломерацией кристаллитов. Более значительная агломерация кристаллитов, ведущая к образованию более крупных кристаллитов, наблюдается для пленки, облученной лазером при энергии 4 мДж. Такие же морфологические изменения подтверждаются результатами РФА. Вероятно, такие изменения могут быть вызваны поглощением энергии фотона, вызывающей локализованные эффекты нагрева. Так же не исключается и роль термических эффектов, вызванных локальным поверхностным плазмонным резонансом [29]. Размер кристаллитов для полученных образцов находится в диапазоне 30—70 нм (рис. 1, г). Как правило, размер кристаллитов определенный с помощью формулы Шеррера, несколько меньше реальной величины в сравнении с данными, полученными на основе СЭМ-изображений. Это объясняется уширением пика РФА вследствие внутренних напряжений и дефектов [30].

На рис. 2, а приведены спектры пропускания нанопленок V_2O_5 в диапазоне длин волн 300—1000 нм.

Полученные данные указывают на то, что 60—70 % пропускания пленки находится в видимом диапазоне. С увеличением воздействия лазерной энергии область поглощения смещается в сторону более низких энергий (больших длин волн) с одновременным уширением пика в сторону УФ-области с участком уменьшения поглощения при длинах волн до 409, 418 и 428 нм соответственно. Сдвиг области поглощения может быть связан с изменением структурных свойств пленок в результате лазерного воздействия, которое, в свою очередь, вызывает локальный разогрев. Также стоит отметить, что пропускание достигает предельного уменьшения при увеличении энергии обработки лазером. Аналогичные эффекты наблюдались для пленок V_2O_5 , выращенных на стеклянных подложках при различных температурах [31].

Данные, приведенные на рис. 2, указывают на то, что шероховатость пленки увеличивается с увеличением энергии лазерного излучения их обработки. Низкий коэффициент пропускания связан с шероховатостью поверхности, что приводит к потере светового излучения за счет рассеяния [31, 32]. Коэффициент поглощения α рассчитан по стандартной формуле. Значение ширины запрещенной зоны пленки (E_g) определяли по формуле Тауца [33]. Рис. 2, б иллюстрирует зависимость Тауца для нанопленок V_2O_5 , представленную в координатах $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$. Величины ширины запрещенной зоны получены путем экстраполяции линейной части кривой к нулевому значению поглощения. Значения

ширины запрещенной зоны исходной и облученных лазером с энергией 2 и 4 мДж пленок составили 3,04; 2,97 и 2,90 эВ соответственно. Полученные данные демонстрируют тенденцию к уменьшению величины запрещенной зоны (красный сдвиг) с увеличением энергии лазерного воздействия, что согласуется с данными, приведенными в работе [34]. Такое уменьшение ширины запрещенной зоны с увеличением экспозиции лазерной энергии предполагает также уменьшение энергетического зазора между валентной зоной и зоной проводимости с увеличением размера зерен [35], что согласуется с приведенным выше увеличением кристалличности V_2O_5 .

Фотолюминесценцию (ФЛ) исходной и облученных лазером нанопленок V_2O_5 изучали при возбуждении на длине волны 250 и 300 нм при комнатной температуре (рис. 2, в и г). Спектры ФЛ, измеренные после возбуждения при 250 нм, состоят из двух пиков, расположенных около 418 и 466 нм, относящихся к энергиям фотонов 2,97 и 2,66 эВ соответственно. При увеличении энергии лазерного облучения обработки пленок наблюдается увеличение интенсивности пиков ФЛ, расположенных в области 418 и 466 нм без заметного смещения положения максимума пиков. Спектры ФЛ, измеренные после возбуждения при 300 нм, состоят из трех пиков, расположенных при длине волны 418, 466 и 552 нм и отвечающих энергии фотонов 2,97; 2,66 и 2,25 эВ. В этом случае также с увеличением энергии лазерного облучения обработки пленок интенсивность пиков ФЛ, расположенных при 418, 466 (слабый) и 552 нм, увеличивалась без заметного смещения пиков. В спектрах ФЛ пики, расположенные при 418 и 466 нм, могут быть обусловлены двумя уровнями дефектов, которые, возможно, возникают за счет включения кислородных вакансий во время формирования наноструктур [36—38]. Кроме того, пик ФЛ, наблюдаемый при 552 нм (2,25 эВ), можно отнести к зон-зонному переходу, поскольку ширина запрещенной зоны V_2O_5 составляет около 2,2—2,4 эВ [39, 40, 3].

Таким образом, тонкая пленка V_2O_5 , полученная методом вакуумного испарения, является гладкой и может быть описана как равномерное объединение наночастиц, состоящих из практически сферических кристаллитов, в то время как пленки, подвергшиеся лазерному облучению энергией 2 и 4 мДж, характеризуются большей степенью агломерации с образованием кристаллитов разного размера. Результаты РФА показывают, что пленка V_2O_5 после облучения лазером при 4 мДж кристаллизуется в единую фазу орторомбической структуры. Результаты исследований оптического пропускания исходных пленок V_2O_5 и обработанных лазером (2 и 4 мДж энергии) свидетельствуют о красном смещении

области поглощения, что указывает на уменьшение ширины запрещенной зоны и хорошо согласуется с увеличением размера кристаллитов. Спектры фотолюминесценции полученных образцов хорошо согласуются с данными оптических исследований, а также данными РФА и СЭМ. Полученные результаты представляют интерес для создания материалов для различных фотонных устройств на основе наноструктурированного V_2O_5 .

Проект выполнен при поддержке Университета имени короля Сауда, Декана научных исследований, Центра научных исследований колледжа.

Литература

1. Prameela Ch., Anjaiah M., Murthy K. K., Srinivasarao K. // Indian J. Pure and Appl. Phys. — 2013. — **51**. — P. 563—568.
2. Sieradzka K., Wojcieszak D., Kaczmarek D. et al. // Opt. Appl. — 2011. — **41**, N 2. — P. 463—469.
3. Beke S. // Thin Solid Films. — 2011. — **519**. — P. 1761—1771.
4. Santos R., Loureiro J., Nogueira A. et al. // Appl. Surface Sci. — 2013. — **282**. — P. 590—594.
5. Beke S., Giorgio S., Körösi L. et al. // Thin Solid Films. — 2008. — **516**. — P. 4659—4664.
6. Fang G. J., Liu Z. L., Wang Y. Q. et al. // J. Phys. D. — 2000. — **33**. — P. 3018.
7. Rao M. C., Ravindranadh K., Kasturi A., Shekhawat M. S. // Res. J. Recent Sci. — 2013. — **2**, N 4. — P. 67—73.
8. Raj A. D., Pazhanivel T., Kumar P. S. et al. // Curr. Appl. Phys. — 2010. — **10**. — P. 531—537.
9. Raible I., Burghard M., Schlecht U. et al. // Sensors and Actuators B. — 2005. — **106**. — P. 730—735.
10. Lee S.-H., Cheong H. M., Seong M. J. et al. // J. Appl. Phys. — 2002. — **92**, N 4. — P. 1893—1897.
11. Guimond S., Sturm J. M., Göbke D. et al. // J. Phys. Chem. C. — 2008. — **112**. — P. 11835—11846.
12. Park Y. J., Park N.-G., Ryu K. S. et al. // Bull. Korean Chem. Soc. — 2001. — **22**, N 9. — P. 1015—1018.
13. de Castro M. S. B., Ferreira C. L., de Avillez R. R. // Infrared Phys. and Technol. — 2013. — **60**. — P. 103—107.
14. Ningyi Y., Jinhua L., Chenglu L. // Appl. Surface Sci. — 2002. — **191**, N 1—4. — P. 176—180.
15. Monfort O., Roch T., Satrapinsky L. et al. // Ibid. — 2014. — **322**. — P. 21—27.
16. Alamarguy D., Castle J. E., Ibris N., Salv A. M. // Surface and Interface Anal. — 2006. — **38**. — P. 801—804.
17. Navaneetha K. N., Seebauer E. G. // Thin Solid Films. — 2011. — **519**, N 11. — P. 3663—3668.
18. Lu J., Hu M., Tian Y. et al. // J. Nanosci. and Nanotechnol. — 2013. — **13**. — P. 914—918.
19. Barreca D., Armelao L., Caccavale F. et al. // Chem. Mater. — 2000. — **12**, N 1. — P. 98—103.
20. Iida Y., Kaneko Y., Kanno Y. // J. Mater. Proc. Technol. — 2008. — **197**. — P. 261—267.
21. Ramana C. V., Smith R. J., Hussain O. M. et al. // Surface and Interface Anal. — 2005. — **37**. — P. 406—411.

22. Bäuerle D. Laser processing and chemistry. — Heidelberg : Springer, 1996.
23. Beke S., Korosi L., Papp S. et al. // Appl. Surface Sci. — 2007. — **254**. — P. 1363.
24. Beke S., Korosi L., Papp S. et al. // Ibid. — 2009. — **255**. — P. 9779.
25. Schwendt P. // Collect and Czech. Chem. Commun. — 1983. — **48**. — P. 284.
26. Filonenko V. P., Sundberg M., Werner P.-E., Zibrov I. P. // Acta Crystallogr. B. — 2004. — **60**. — P. 375—381.
27. Soni H., Chawda M., Bodas D. // Mater. Lett. — 2009. — **63**. — P. 767—769.
28. Enjalbert R., Galy J. // Communications. — 1986. — **42**. — P. 1467—1469.
29. Li J. L., Gu M. // IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. — 2010. — **16**. — P. 4.
30. Ashour A., Kaid M. A., El-Sayed N. Z., Ibrahim A. A. // Appl. Surface Sci. — 2006. — **252**. — P. 7844.
31. Kumar A., Singh P., Kulkarni N., Kaur D. // Thin Solid Films. — 2008. — **516**. — P. 912—918.
32. Meng L.-J., Silva R. A., Cui H.-N. et al. // Ibid. — 2006. — **515**. — P. 195—200.
33. Abdullah M., Gary K., Low C., Matthews R. W. // J. Phys. Chem. — 1990. — **94**. — P. 6820.
34. Yu J., Zhao X., Zhao Q. // Thin Solid Films. — 2000. — **379**. — P. 7.
35. van Buuren T., Dinh L. N., Chase L. L. et al. // Phys. Rev. Lett. — 1998. — **80**. — P. 3803.
36. Petkov V., Zavalij P. Y., Lutta S. et al. // Phys. Rev. B. — 2004. — **69**. — 085410.
37. Zhang Z. J., Zhao Y., Zhu M. M. // Appl. Phys. Lett. — 2006. — **88**. — 033101.
38. Zhu M. M., Zhang Z. J., Miao W. // Ibid. — **89**. — 021915.
39. Kenny N. // J. Phys. and Chem. Solids. — 1966. — **27**. — P. 1237.
40. Clauws P., Vennik J. // Phys. status solidi B. — 1974. — **66**. — P. 553.

Поступила в редакцию 5 сентября 2015 г.
В окончательном варианте 9 октября 2015 г.

Вплив дії лазерного випромінювання на властивості наноплівки V_2O_5 , вирощених методом термічного напилення

Аманулла Фатемулла¹, М. Аслам¹, В. А. Фарук¹, Сайєд Мансур Алі¹, М. Атіф¹, А. М. Альдхафірі¹, Ф. Якуфаноглу²

¹ Department of Physics and Astronomy, College of Science, King Saud University Riyadh 11451, Saudi Arabia

² Physics Department, Firat University Elazığ, Turkey

Показано, що наноструктури пентаоксиду ванадію (V_2O_5), одержані лазерною обробкою плівок, вирощених методом термічного напилення, істотно відрізняються за своїми властивостями від аналогів на основі V_2O_5 . РФА- і СЕМ-дослідження свідчать про збільшення розміру зерен зі збільшенням інтенсивності лазерного випромінювання, а результати спектральних досліджень вказують на зменшення ширини забороненої зони.

Ключові слова: термічне випаровування, нано V_2O_5 , лазерне опромінювання, червоний зсув, формування ширини забороненої зони.

Influence of Laser Exposure on the Physical Properties of Nano V_2O_5 Films Grown by Thermal Evaporation

Amanullah Fatehmulla¹, M. Aslam¹, W. A. Farooq¹, Syed Mansoor Ali¹, M. Atif¹, A. M. AlDhafiri¹, F. Yakuphanoglu²

¹ Department of Physics and Astronomy, College of Science, King Saud University Riyadh 11451, Saudi Arabia

² Physics Department, Firat University Elazığ, Turkey

It is shown that the nanostructures of vanadium pentoxide (V_2O_5) obtained by laser treatment of films grown by thermal evaporation differ significantly in their properties from analogues based on V_2O_5 . Results of XRD and SEM studies show the increase in grain size with the increasing intensity of the laser radiation, and spectral research data indicate a decrease in the band gap.

Key words: thermal evaporation, nano V_2O_5 , laser irradiation, redshift, bandgap tailoring.