

МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ, ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ВАНАДАТА ИТТРИЯ YVO_4

Н. А. Босак ^{1*}, А. Н. Чумаков ¹, Л. В. Баран ², В. В. Малютина-Бронская ³,
Т. Ф. Райченко ¹, А. А. Иванов ¹, В. В. Кирис ¹, Е. М. Дятлова ⁴,
А. А. Шевченко ⁵, А. В. Бука ⁴, А. С. Кузьмицкая ³

УДК 621.373.826:(533.9+537.9)

¹ Институт физики НАН Беларуси, Минск, Беларусь; e-mail: n.bosak@ifanbel.bas-net.by

² Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь; e-mail: baran@bsu.by

³ ГНПО "Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника", Минск, Беларусь;
e-mail: malyutina@oelt.basnet.by

⁴ Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

⁵ Белорусский государственный аграрный технический университет, Минск, Беларусь

(Поступила 26 сентября 2024, принята к печати 20 января 2025)

Методом высокочастотного импульсно-периодического ($f \sim 13$ кГц) воздействия лазерного излучения с длиной волны 1.064 мкм и плотностью мощности $q = 64$ МВт/см² на керамику ванадата иттрия YVO_4 при давлении в вакуумной камере $p = 3$ Па получены наноструктурированные тонкие пленки на кремниевой подложке. Методом атомно-силовой микроскопии изучена морфология тонких пленок YVO_4 . Получены спектры пропускания пленок в видимой, ближней и средней ИК-областях. Проведен анализ электрофизических свойств структуры YVO_4/Si .

Ключевые слова: высокочастотное лазерное воздействие, структура тонких пленок, спектры пропускания и отражения, электрофизические характеристики.

Nanostructured thin films on silicon substrate were obtained by high-frequency pulse-periodic ($f \sim 13$ kHz) action of laser radiation with a wavelength of 1.064 μm and a power density of $q = 64$ MW/cm² on yttrium vanadate YVO_4 ceramics at a pressure in vacuum chamber of $p = 3$ Pa. The morphology of thin YVO_4 films was studied using atomic force microscopy. Transmission spectra of YVO_4 films were obtained in the visible, near and mid-IR regions. The electrophysical characteristics of YVO_4/Si structures were analyzed.

Keywords: high-frequency laser irradiation, structure of thin films, transmission and reflection spectra, electrophysical characteristics.

Введение. Ванадат иттрия широко используется при изготовлении двулучепреломляющих кристаллов в лазерной технике. Ортованадат иттрия (YVO_4) является одним из важнейших материалов для лазеров [1]. Наноструктурированные пленки ванадата иттрия могут быть полезны при разработке новых фотоактивных веществ, таких как люминофоры. При легировании ионами редкоземельных элементов (Nd^{3+} и др.) YVO_4 демонстрирует высокий коэффициент оптического поглощения, большое сечение излучения и длительное время жизни флуоресценции. Из-за сильного поглощения УФ-света YVO_4 и эффективного возбуждения ионов Eu^{3+} легированный ванадат иттрия $YVO_4:Eu^{3+}$ стал одним из превосходных люминофоров, излучающих красный свет [2—4]. Интерес к тонким пленкам люминофоров обусловлен их потенциальным применением в устройствах с высоким разрешением,

SURFACE MORPHOLOGY, OPTICAL AND ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF YVO_4 FILMS

N. A. Bosak ^{1*}, A. N. Chumakov ¹, L. V. Baran ², V. V. Malyutina-Bronskaya ³, T. F. Raichenok ¹,
A. A. Ivanov ¹, V. V. Kiris ¹, E. M. Dyatlova ⁴, A. A. Shevchenok ⁵, A. V. Buka ⁴, A. S. Kuzmitskaya ³

(¹ B. I. Stepanov Institute of Physics of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus; e-mail: n.bosak@ifanbel.bas-net.by; ² Belarusian State University, Minsk, Belarus; e-mail: baran@bsu.by; ³ SSPA

"Optics, Optoelectronics and Laser Technology", Minsk, Belarus; e-mail: malyutina@oelt.basnet.by;

⁴ Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus; ⁵ Belarusian State Agrarian Technical University, Minsk, Belarus)

таких как плоские дисплейные устройства. Тонкопленочные люминофоры обладают преимуществами — высокой контрастностью и разрешением, превосходной теплопроводностью и лучшей адгезией. Они могут быть получены различными методами осаждения: химическим осаждением, пиролизом при распылении, высокочастотным магнетронным распылением, импульсным лазерным осаждением и др. [2—13]. Оптическая ширина легированных тонких пленок $\text{YVO}_4 \sim 4$ эВ [11]. В последнее время импульсное лазерное осаждение (PLD) использовалось для выращивания оксидных тонкопленочных люминофоров [9, 12]. В тонкопленочных люминофорах яркость может быть связана с кристаллическостью, морфологией, шероховатостью поверхности, типом подложки [4, 7, 12]. Особый интерес представляет исследование свойств пленок YVO_4 на подложке из кремния из-за их потенциального применения в кремниевой оптоэлектронике [12]. Высокочастотное лазерное воздействие на керамическую распыляемую мишень способно обеспечить эффективное получение пленок [14].

Цель данной работы — получение и комплексное исследование лазерно-осажденных пленок ванадата иттрия на стеклянной и кремниевой подложках.

Экспериментальная установка и методы. Экспериментальная установка на основе неодимового лазера ($\lambda = 1.06$ мкм) включает в себя оптическую систему транспортировки лазерного излучения к распыляемой мишени, вакуумную камеру и измерительно-диагностический комплекс. Для получения многоимпульсного режима генерации лазера с высокой частотой повторения импульсов внутри резонатора установлен пассивный оптический затвор из радиационно-облученного кристаллического фторида лития LiF с F_2^- -центрами окраски. Частота повторения лазерных импульсов изменялась варьированием уровня накачки лазера и оптической плотности затвора, длительность лазерных импульсов на полувысоте ~ 85 нс. Эффективное осаждение тонких пленок достигалось при плотности мощности лазерного излучения $q = 64$ МВт/см² и частоте повторения импульсов $f \sim 13$ кГц. Пленки осаждались при давлении 3 Па. Керамические мишени получены методом формования и последующего спекания при температуре $T = 1500$ °С на воздухе.

Морфология поверхности образцов исследована с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver P47 -Pro (НТ-МДТ, Россия). Использованы бесконтактные кремниевые кантилеверы с радиусом кривизны кончика иглы < 10 нм. Исследование морфологии поверхности проведено в режиме амплитудно-частотной модуляции методом постоянной силы. Измерение вольт-амперных характеристик (ВАХ) (темновых и при воздействии лазерного излучения с различными длинами волн) проведено при комнатной температуре на автоматизированном базовом лазерном испытательном комплексе с мультиспектральным источником лазерного излучения (набор лазерных диодов с длинами волн 405, 450, 520, 660, 780, 808, 905, 980 и 1064 нм с общим оптоволоконным выводом и калиброванной мощностью излучения). Пропускание оптического излучения тонкими пленками в ближнем ИК-диапазоне измерено на спектрофотометре Carry 500 Scan. Спектры пропускания в дальней ИК-области зарегистрированы с помощью ИК-Фурье-спектрометра NEXUS (Thermo Nicolet) в диапазоне $400\text{—}4000$ см⁻¹ с разрешением 2 см⁻¹ после 128 сканов.

Результаты и их обсуждение. Методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) установлено, что при осаждении пленок на кремниевую подложку формируется развитая поверхность с капельной фазой различных размеров. АСМ-изображения поверхности пленок ванадата иттрия на кремниевой подложке КДБ-12 (100) представлены на рис. 1 и 2. Латеральный размер крупных капель на поверхности пленок $0.5\text{—}2.5$ мкм (рис. 1, а, б), высота капель ≤ 350 нм. Доля крупной капельной фазы составляет 2 % от общей площади поверхности пленок. Установлено, что пленка YVO_4 состоит из мелкодисперсных частиц с латеральным размером $20\text{—}250$ нм (рис. 2), средний перепад высот ≤ 50 нм, средняя арифметическая шероховатость 17 нм.

Коэффициент пропускания кремниевой подложки (рис. 3, а) резко возрастает на $\lambda = 992$ нм до $T = 54$ % на $\lambda = 1185$ нм, оставаясь неизменным до $\lambda = 2992$ нм. Коэффициент пропускания лазерно-осажденной пленки ванадата иттрия на кремниевой подложке в ближней ИК-области плавно увеличивается от $T = 0$ % на $\lambda = 998$ нм до $T = 2.7$ % на $\lambda = 1116$ нм, медленно спадая до $T = 1.4$ % на $\lambda = 2984$ нм. В спектре пропускания кремниевой подложки в средней ИК-области (рис. 3, б) наблюдаются две полосы поглощения на $\nu = 613$ и 1112 см⁻¹ с выходом коэффициента пропускания на постоянное значение $T = 53.8$ % в интервале $1518\text{—}3900$ см⁻¹. Коэффициент пропускания пленки ванадата иттрия на кремниевой подложке уменьшается от $T = 33.9$ % при $\nu = 404$ см⁻¹ до $T = 2.9$ % при $\nu = 2168$ см⁻¹, изменяясь незначительно до $T = 2.2$ % при $\nu = 3877$ см⁻¹. Анализ спектров пропускания (рис. 3, а и б) показывает хорошее поглощение ИК-излучения пленкой YVO_4 на кремниевой

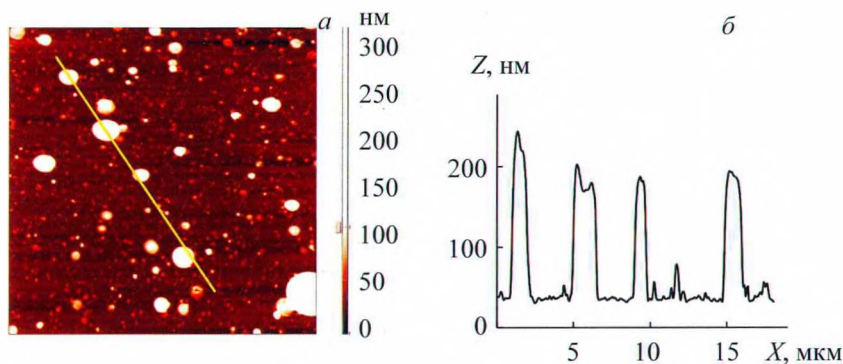


Рис. 1. Морфология поверхности (а) (область сканирования 20×20 мкм) и профиль сечения вдоль выделенной линии (б) лазерно-осажденной тонкой пленки ванадата иттрия на кремнии

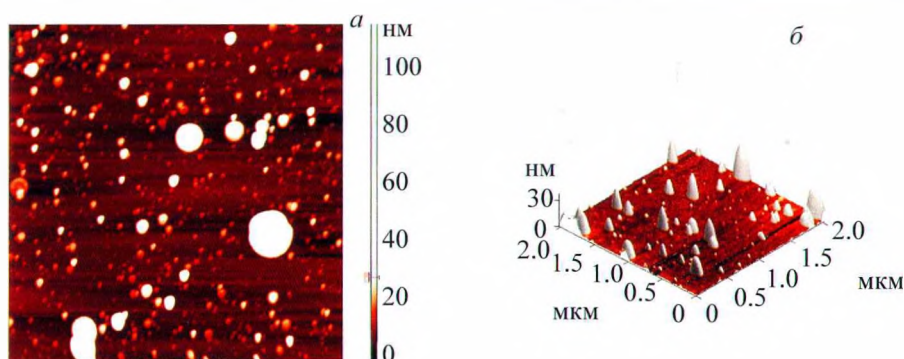


Рис. 2. АСМ-изображения поверхности тонкой пленки ванадата иттрия на кремнии: а — двухмерное (область сканирования 5×5 мкм), б — трехмерное

подложке. В спектре отражения кремниевой подложки (рис. 3, в) наблюдаются два максимума при $\lambda = 275$ нм и $\lambda = 370$ нм и широкая полоса от $\lambda = 472$ нм ($R = 25\%$) до $\lambda = 1017$ нм ($R = 28.6\%$), что характерно для монокристаллического кремния [15]. Коэффициент отражения R пленки ванадата иттрия на кремниевой подложке имеет два минимума ($R_{\text{мин}} = 11.4\%$ на $\lambda = 249$ нм и $R_{\text{мин}} = 1.1\%$ на $\lambda = 600$ нм) и один максимум $R_{\text{макс}} = 41\%$ на $\lambda = 355$ нм.

Коэффициент пропускания стеклянной подложки в видимой и ближней ИК-областях (рис. 3, з) резко возрастает от $T = 0.4\%$ на $\lambda = 293$ нм до $T = 87.7\%$ на $\lambda = 361.5$ нм, а затем остается постоянным до $\lambda = 2661$ нм. В спектре пропускания лазерно-осажденной пленки ванадата иттрия на стеклянной подложке имеются два участка роста: резкий на переднем участке спектра пропускания и пологий от $T = 60.1\%$ на $\lambda = 859$ нм до $T = 81.6\%$ на $\lambda = 2643$ нм.

Зависимость коэффициента пропускания стеклянной подложки в средней ИК-области двухступенчатая (рис. 3, д). Пропускание пленки ванадата иттрия на стеклянной подложке резко увеличивается от $T = 1.9\%$ при $\nu = 2116$ см⁻¹ до $T = 48\%$ при $\nu = 2497$ см⁻¹, а также от $T = 43.7\%$ при $\nu = 3536$ см⁻¹ до $T = 77.4\%$ при $\nu = 3695$ см⁻¹. Форма спектра пропускания пленки ванадата иттрия на стеклянной подложке в средней ИК-области повторяет форму спектра пропускания стеклянной подложки, однако из-за поглощения в пленке коэффициент пропускания пленки ванадата иттрия на стеклянной подложке в средней и правой частях спектра не совпадает с пропусканием самой стеклянной подложки.

В спектре отражения стеклянной подложки (рис. 3, е) имеются два максимума: $R = 6.3\%$ на $\lambda = 203$ нм и $R = 7.7\%$ на $\lambda = 351$ нм. В спектре отражения тонкой пленки ванадата иттрия на стеклянной подложке наблюдаются две полосы поглощения: $\lambda = 220.6$ нм с $R = 15.4\%$ и $\lambda = 379$ нм с $R = 7.6\%$, а также выраженный максимум с $R = 20\%$ на $\lambda = 728$ нм.

Анализ спектров пропускания (рис. 3, з и д) показывает, что пленка YVO_4 на стеклянной подложке поглощает часть излучения только в видимой и ближней ИК-областях (рис. 3, з), при этом увеличивается коэффициент отражения при $\lambda > 450$ нм по сравнению с пленкой YVO_4 на кремниевой подложке (рис. 3, в).

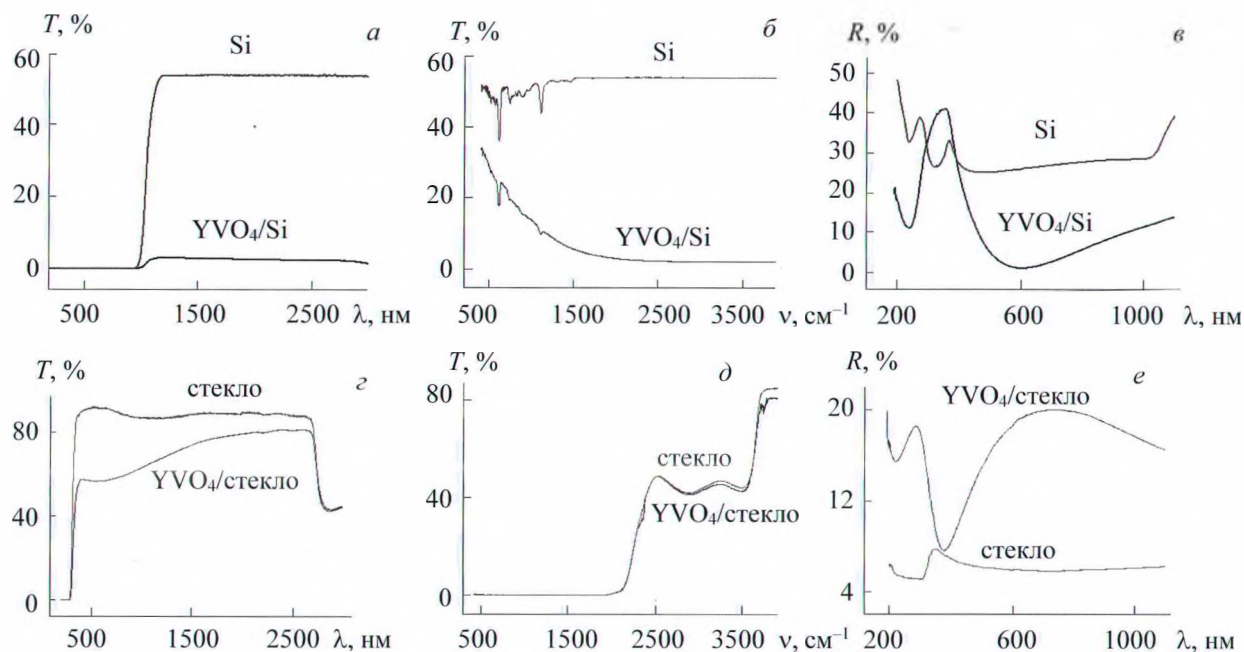


Рис. 3. Спектры пропускания в видимой и ближней ИК-областях (а, г) и средней ИК-области (б, д) и спектры отражения (в, е) лазерно-осажденной пленки ванадата иттрия на кремниевой (а—в) и стеклянной (г—е) подложках

Вольт-фарадные характеристики (ВФХ) структуры YVO_4/Si , измеренные на частотах 100 кГц и 1 МГц, а также под действием лазерного излучения с $\lambda = 405, 660$ и 905 нм (рис. 4, а и б) имеют вид, характерный для структур металл–оксид–полупроводник (МОП). На ВФХ, измеренной на 100 кГц, имеются три области: обогащения (при напряжениях от -25 до -7 В), модуляции емкости (от 7 до 0 В) и инверсии (при напряжениях >0 В). При отрицательных напряжениях наблюдается гистерезис ВФХ на обеих частотах. С ростом частоты от 100 кГц до 1 МГц емкость обогащения падает с 280 до 220 пФ, а гистерезис ΔU увеличивается от 8.61 до 11.47 В. Из рис. 4, б видно, что гистерезис изменяется при воздействии лазерным излучением с разной длиной волны: $\Delta U = 8.61$ В (темновая), 4.94 В (405 нм), 6.78 В (660 нм) и 11.83 В (980 нм). С учетом того что изменение гистерезиса ВФХ структуры YVO_4/Si происходит под воздействием лазерного излучения широкого спектрального диапазона, можно предположить, что поверхностные состояния, участвующие в зарядовых процессах, образуют в запрещенной зоне оксида YVO_4 квазинепрерывный спектр локализованных состояний.

Основная причина возникновения поверхностных состояний в запрещенной зоне кремния заключается в том, что граница раздела является нарушением пространственной периодичности кристаллической решетки. При изменениях приложенного к МОП-структуре напряжения положение энергетических уровней поверхностных ловушек изменяется, следуя за смещением краев разрешенных зон полупроводника на границе раздела. В результате изменяются зарядовое состояние этих ловушек и вид ВФХ [16].

ВАХ, измеренные при воздействии лазерного излучения с различными длинами волн, и спектральная чувствительность S структур YVO_4/Si , полученные при напряжении -20 В, представлены на рис. 4, в. Длина волны возбуждения люминесценции 350 нм, длина волны регистрации люминесценции при записи спектра возбуждения 460 нм. Из зависимости спектральной чувствительности от длины волны видно, что для структур YVO_4/Si наблюдается фотоэффект при отрицательной полярности напряжения -20 В, подаваемого на пленку YVO_4 , и воздействии лазерного излучения с $\lambda = 450$ и 905 нм. Наличие фотопроводимости при облучении излучением с $\lambda = 450$ нм может быть обусловлено оптической шириной запрещенной зоны, а при облучении излучением с $\lambda = 905$ нм — наличием поверхностных состояний на границе раздела структур YVO_4/Si . Наибольший фотоэффект наблюдается при смещении более -15 В. При других длинах волн лазерного излучения фотоэффект незначительный.

Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции пленки YVO_4 на кремнии представлены на рис. 4, *г*. Максимум в спектре возбуждения люминесценции расположен при 360 нм, а максимумы в спектре люминесценции — при 413 и 438 нм.

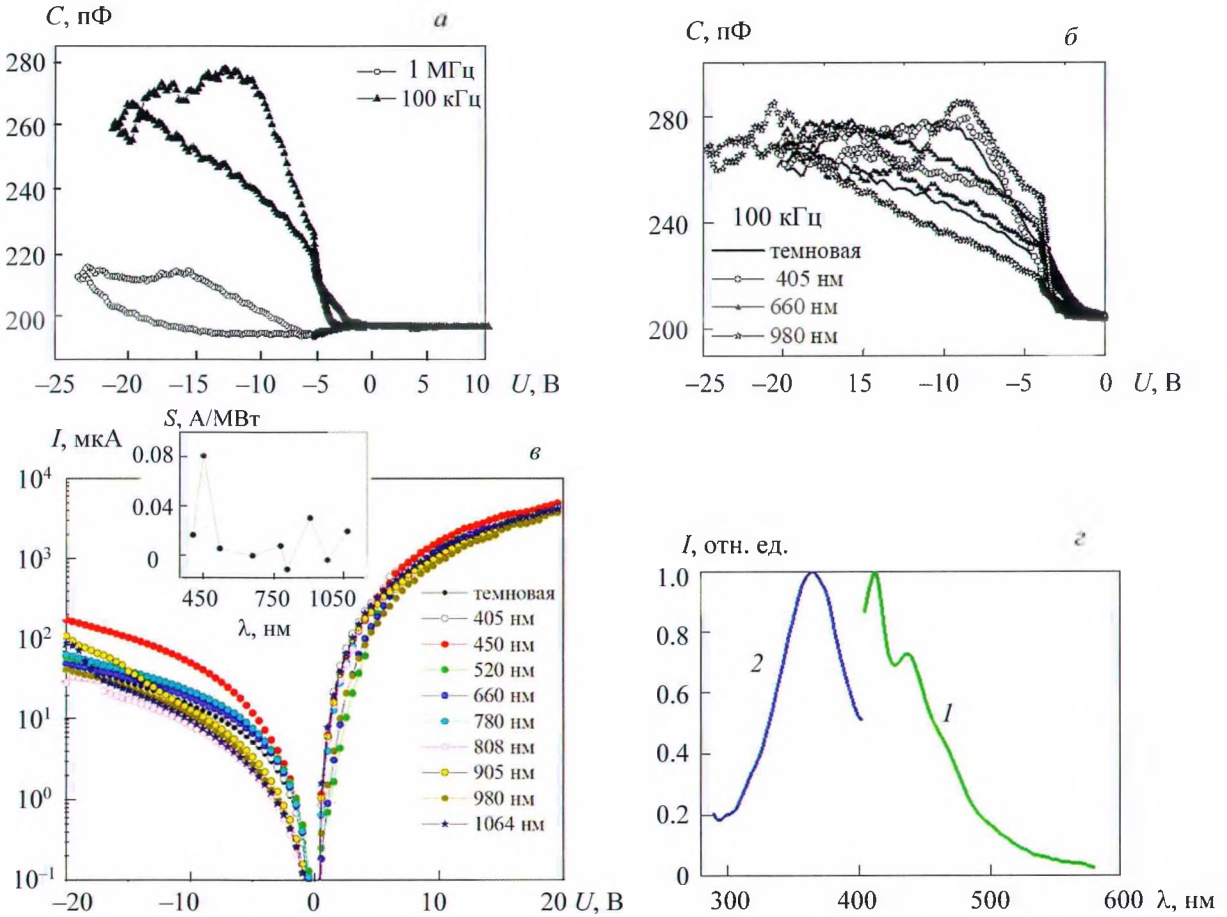


Рис. 4. Вольт-фарадные характеристики на частотах 100 кГц и 1 МГц (*а*, *б*) и вольт-амперные характеристики (*в*), измеренные при воздействии лазерного излучения различных длин волн, спектральная чувствительность (*в*, вставка), а также спектры люминесценции с $\lambda_{\text{возб}} = 350$ нм (*1*) и возбуждения люминесценции с $\lambda_{\text{рег}} = 460$ нм (*2*) пленки YVO_4 на кремниевой подложке (*г*)

Известно, что поликристаллические образцы YVO_4 обладают собственной люминесценцией, связанной с электронными переходами в ионе ванадия, а также наличием в пленке иттрия или его комплексов с кислородом [17, 18]. Положение максимумов в спектре люминесценции 450 нм, в спектре возбуждения 320 нм соответствует сдвигу Стокса ~ 130 нм. Положение максимума в спектре люминесценции также может определяться размерами нановключений, в нашем случае капельной фазы [19]. Для люминесценции YVO_4 в наноструктурированных пленках стоксов сдвиг сокращается до 50 нм, что более чем в два раза меньше. Это может свидетельствовать о более слабом взаимодействии люминесцентных центров в пленке по сравнению с кристаллами и, соответственно, меньших потерях энергии возбуждения в образце. Этот факт, а также сдвиг люминесценции YVO_4 на пленке в голубую область важны для более эффективной сенсibilизации люминесценции внедренных редкоземельных элементов.

Заключение. Полученные лазерным осаждением пленки YVO_4 на кремнии характеризуются мелкодисперсной структурой со средней шероховатостью 50 нм и наличием незначительного количества крупных частиц на поверхности с латеральным размером 0.5—2.5 мкм. Анализ спектров пропускания показывает, что в области 450—3000 нм пленка YVO_4 на стеклянной подложке поглощает часть излучения только в видимой и ближней ИК-областях, а пропускание стекла после нанесения

оксида с 90 % падает более чем на 10 %. В то же время в области 1130—2885 нм пленка YVO_4 на кремниевой подложке показывает хорошее поглощение ИК-излучения, пропускание кремния после нанесения оксида падает с 55 до 3 %. Коэффициент отражения в диапазоне $\lambda > 450$ нм для пленки YVO_4 на стеклянной подложке увеличивается по сравнению с пленкой на кремниевой подложке.

Фотоэлектрические свойства структуры YVO_4/Si , такие как изменение гистерезиса вольт-фарадной характеристики и фототока, при различных длинах волн лазерного излучения, определяются квазинепрерывным спектром локализованных состояний в YVO_4 и на границе раздела YVO_4/Si . Для такой структуры на длине волны возбуждения люминесценции 350 нм наблюдаемые максимумы расположены при 413 и 438 нм. Собственная люминесценция пленки YVO_4 на кремнии обусловлена электронными переходами в ионе ванадия, а также наличием в пленке иттрия или его комплексов с кислородом.

- [1] C. H. Huang, G. Zhang, Y. Wei, L. X. Huang, H. Y. Zhu, X. J. Huang. *Optik – Int. J. Light and Electron Optics*, **121**, N 7 (2010) 595—598, doi: 10.1016/j.ijleo.2008.09.0
- [2] M. N. Getz, O. Nilsen, P. A. Hansen. *Sci. Rep.*, **9** (2019) 10247(1—9), doi: 10.1038/s41598-019-46694-8
- [3] T. Chen, H. Zhang, Z. Luo, J. Liang, X. Facile Wu. *Coatings*, **12**, N 4 (2022) 461, doi: 10.3390/coatings12040461
- [4] S. Georgescu, A. M. Voiculescu, E. Cotoi, O. Toma, L. Gheorghe, A. Achim, M. Osiac. *ROMOPTO 2009: Ninth Conference on Optics: Micro- to Nanophotonics, II*, 74690C (2009), doi: 10.1117/12.866769
- [5] D. R. Milev, P. A. Atanasov, A. O. Dikovska, I. G. Dimitrov, K. P. Petrov, G. V. Avdeev. *Appl. Surface Sci.*, **253**, N 19 (2007) 8250—8253, doi: 10.1016/j.apsusc.2007.02.110
- [6] S. Yi, J. S. Bae, B. C. Choi, K. S. Shim, H. K. Yang, B. K. Moon, J. H. Kim. *Opt. Mater.*, **28**, N 6-7 (2006) 703—708, doi: 10.1016/j.optmat.2005.09.04
- [7] P. Kumari, P. K. Baitha, J. Manam. *Indian J. Phys.*, **89**, N 12 (2015) 1297—1306, doi: 10.1007/s12648-015-0712-x
- [8] A. Klausch, H. Althues, T. Freudenberg, S. Kaskel. *Thin Solid Films*, **520**, N 13 (2012) 4297—4301, doi: 10.1016/j.tsf.2012.02.062
- [9] S. N. Ogugua, O. M. Ntwacaborwa, H. C. Swart. *Coatings*, **10**, N 11 (2020) 1078, doi: 10.3390/coatings10111078
- [10] G. Bai, H. Zhang, C. Foster. *Thin Solid Films*, **325**, N 1-2 (1998) 115—122, doi: 10.1016/s0040-6090(98)00508-2
- [11] Cho Shinho. *Appl. Phys. A*, **127** (2021) 161, doi: 10.1007/s00339-021-04308-z
- [12] F. Wang, S. N. Zhu, K. W. Cheah. *J. Appl. Phys.*, **99** (2006) 096103, doi: 10.1063/1.2192147
- [13] И. А. Наговицын, Г. К. Чудинова, А. И. Зубов, Е. В. Звездеев, Ю. М. Таиров, В. А. Мошников, И. Е. Кононова, В. В. Курилкин. *Хим. физика*, **35**, № 7 (2016) 55—59
- [14] Л. Я. Минько, А. Н. Чумаков, Н. А. Босак. *Квант. электрон.*, **17**, № 11 (1990) 1480—1484
- [15] А. Н. Магунов, О. В. Лукин. *Микроэлектроника*, **25**, № 2 (1996) 97—111
- [16] В. А. Гуртов. *Электронные процессы в структурах металл-диэлектрик-полупроводник*, Петрозаводск, ПГУ (1984)
- [17] М. Я. Ходос, Б. В. Шульгин, Ф. Ф. Гаврилов, А. А. Фотиев, В. М. Лиознянский. *Журн. прикл. спектр.*, **16**, № 6 (1972) 1023—1028
- [18] H. J. Rajendra, C. Pandurangappa. *Nanosci. Nanotech. Res.*, **4**, N 2 (2017) 43—48, doi: 10.12691/nnr-4-2-2
- [19] W. Xu, Y. Wang, X. Bai, B. Dong, Q. Liu, J. Chen, H. Song. *J. Phys. Chem. C*, **114**, N 33 (2010) 14