

08

Управляемый синтез текстурированной пленки CuSe(006) вакуумно-термической обработкой пленочной структуры Se/Cu

© В.Я. Когай, Г.М. Михеев

Удмуртский федеральный исследовательский центр, Ижевск, Россия
E-mail: vkogai@udman.ru

Поступило в Редакцию 6 декабря 2022 г.

В окончательной редакции 12 апреля 2023 г.

Принято к публикации 13 апреля 2023 г.

Методом вакуумно-термического напыления получена нанокompозитная пленка, состоящая из кристаллического CuSe и аморфного селена (*a*-Se). Впервые показано, что при термическом нагреве нанокompозитной пленки CuSe/*a*-Se в вакууме возможно ее превращение в текстурированную пленку CuSe(006). Установлено, что при температуре 438 К происходит интенсивный рост кристаллитов CuSe в кристаллографической плоскости (006). С помощью метода рентгеновской дифрактометрии и методики измерения электрического сопротивления композитной пленки CuSe/*a*-Se определены температуры фазового превращения, при которых образуются моноклинный Se₈, тригональный *t*-Se, орторомбический CuSe₂ и гексагональный CuSe.

Ключевые слова: селенид меди, нанокompозитная пленка, термический нагрев, фазовые превращения, текстурированная пленка.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.11.55535.19451

Селениды меди являются полупроводниковыми материалами *p*-типа проводимости. Эти материалы могут иметь различные кристаллические решетки: тетрагональную [1], ромбическую [2], кубическую и гексагональную [3].

Ширина запрещенной зоны E_g в пленках селенида меди может изменяться в широком диапазоне от 2.0 до 2.3 eV и от 1.1 до 1.5 eV при прямых и непрямых оптических переходах соответственно [4–6].

Для получения тонких пленок CuSe используются импульсная лазерная абляция смешанных мишеней Cu и Se [7], термическое испарение [8], выращивание из раствора [9], химическое осаждение в ванне [10], электроосаждение [11], магнетронное распыление [12] и др.

В работах [13,14] нами было установлено, что при облучении фемтосекундным лазером стехиометрических пленок CuSe и нанокompозитных пленок CuSe/Se в них генерируются фототоки, зависящие от направления вращения вектора электрического поля лазерной накачки. Пленочные структуры на основе CuSe могут быть использованы для разработки и создания быстродействующих анализаторов знака циркулярной поляризации света [15]. В связи с этим актуально усовершенствование методики вакуумно-термического испарения для получения пленок с заданным фазовым составом.

Целью настоящей работы является исследование фазовых превращений, протекающих в композитной пленке CuSe/*a*-Se при ее нагреве в вакууме, а также выявление условий для получения текстурированной стехиометрической пленки CuSe(006).

Пленочная структура Se/Cu формировалась в едином вакуумном цикле при последовательном испарении навесок Se и Cu на стеклянные подложки размером 25 × 22 и 12 × 10 mm. При осаждении паров Cu на слой

Se в пленочной системе протекала химическая реакция в режиме взрывной кристаллизации [16] с образованием композитной пленки CuSe/*a*-Se (*a*-Se — аморфный селен). Толщина синтезированной пленки, измеренная с помощью атомно-силового микроскопа, составляла 87 ± 4 nm.

Термический нагрев композитной пленки CuSe/*a*-Se до температуры 473 К со скоростью 4 K/min осуществлялся в вакуумной камере при давлении 10⁻³ Pa. На динамической зависимости электрического сопротивления $R(T)$ (рис. 1) наблюдаются экстремумы при температурах $T_1 < T_2 < \dots < T_n$, соответствующие фазовым превращениям, где n — количество экстремумов. Для доказательства того, что выявленные экстремумы являются температурами фазовых превращений, проводились следующие эксперименты. Сначала композитная пленка CuSe/*a*-Se, сформированная на подложке размером 25 × 22 mm, нагревалась до температуры $T_1 - \Delta T$, где $\Delta T = 5 - 15$ K. При достижении заданной температуры печь отключалась. Затем образец охлаждался до комнатной температуры, вынимался из вакуумной камеры и исследовался на дифрактометре. После этого тот же образец нагревался до температуры $T_1 + \Delta T$ и вновь исследовался на дифрактометре. Далее аналогичный цикл операций проводился при более высоких температурах T_2, \dots, T_n . На полученной динамической зависимости R композитной пленки CuSe/*a*-Se от T (рис. 1) имеются четыре максимума при $T = 308, 323, 413, 433$ K и четыре минимума при $T = 313, 358, 423, 443$ K.

Фазовый анализ синтезированных пленок проводился на дифрактометре D2 PHASER (Bruker), работающем на длине волны 0.154 nm (характеристическое излучение CuK_α медной рентгеновской трубки). На дифрактограмме исходной композитной пленки CuSe/*a*-Se, полученной

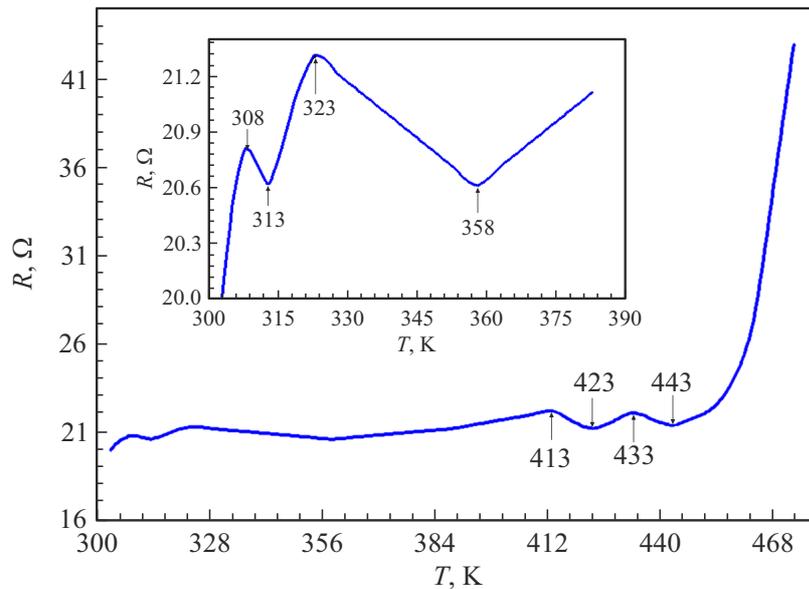


Рис. 1. Динамическая зависимость электрического сопротивления R композитной пленки CuSe/a-Se от температуры T нагрева подложки со скоростью 4 K/min. На вставке показана основная зависимость $R(T)$ в увеличенном масштабе.

при комнатной температуре (298 K), наблюдаются дифракционные пики только от гексагональной фазы CuSe с параметрами кристаллической решетки $a = 0.395$ nm, $c = 1.729$ nm (PDF 03-065-3562) (рис. 2). Отсутствие дифракционных пиков от кристаллического Se свидетельствует о том, что Se находится в композитной пленке CuSe/a-Se в аморфном состоянии.

Дифрактограммы композитной пленки CuSe/a-Se, полученные после нагрева до температур 303 и 318 K, аналогичны дифрактограмме исходной пленки, полученной при комнатной температуре (298 K). Это свидетельствует о том, что нагрев композитной пленки CuSe/a-Se до заданных температур (303 и 318 K) не приводит к появлению новых кристаллических фаз в пленочной системе. Вместе с тем на динамической зависимости электрического сопротивления R композитной пленки CuSe/a-Se от температуры стеклянной подложки T при их нагреве до 323 K появляются два экстремума при температурах 308 и 313 K (вставка на рис. 1). Максимум при $T_1 = 308$ K соответствует температуре, при которой в аморфной пленке Se происходит, вероятно, объединение цепочек Se-Se в кольца Se₆ и Se₈. Известно, что структуры Se, состоящие из колец Se₈, Se₆ или цепочек Se-Se, являются гибкими, поэтому они легко трансформируются друг в друга [17].

Минимум при $T_2 = 313$ K (вставка на рис. 1) соответствует температуре стеклования (T_g) селена. При этой температуре твердый и хрупкий селен переходит в вязкотекучую жидкость [18], что способствует растворению Cu в пленке Se и возрастанию электрического сопротивления R композитной пленки CuSe/a-Se с 20.6 до 21.3 Ω (вставка на рис. 1).

На дифрактограмме композитной пленки CuSe/a-Se, полученной после нагрева до 338 K, появляются дифракционные пики от моноклинной фазы Se₈ с параметрами кристаллической решетки $a = 1.285$ nm, $b = 0.807$ nm и $c = 0.931$ nm (PDF 01-073-6182). Эта фаза проявляется в виде линии с углом рассеяния $2\theta = 23.44^\circ$ (рис. 2). При этом электрическое сопротивление R композитной пленки CuSe/a-Se уменьшается с 21 до 20.6 Ω (вставка на рис. 1). Моноклинная фаза Se₈ была обнаружена методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии в стеклообразных пленках Se, облученных лазером (632.8 nm) с малой плотностью мощности 50 W/cm² [19]. Максимум при $T_3 = 323$ K (вставка на рис. 1) отвечает температуре фазового превращения аморфного Se в моноклинный Se₈. Наряду с моноклинной фазой Se₈ в пленочной системе появляется дифракционный пик от гексагональной фазы CuSe(006) при угле $2\theta = 31.02^\circ$ (рис. 2). Интенсивность этого пика возрастает с увеличением температуры нагрева композитной пленки CuSe/a-Se, а интенсивность пика от CuSe(103) при угле $2\theta = 30.38^\circ$ уменьшается (рис. 2). Отсюда следует, что с повышением температуры нагрева композитной пленки CuSe/a-Se рост кристаллитов CuSe идет в основном в кристаллографической плоскости (006).

При нагреве композитной пленки CuSe/a-Se до 368 K происходит переход неустойчивого моноклинного Se₈ в более устойчивый тригональный Se(*t*-Se) [17].

На дифрактограмме после нагрева пленки до 368 K появляются дифракционные пики от тригональной фазы Se при углах рассеяния $2\theta = 23.55$ и 29.74° . Параметры элементарной ячейки составляли $a = 0.436$ nm и $c = 0.495$ nm (PDF 00-042-1425) (рис. 2). Электрическое

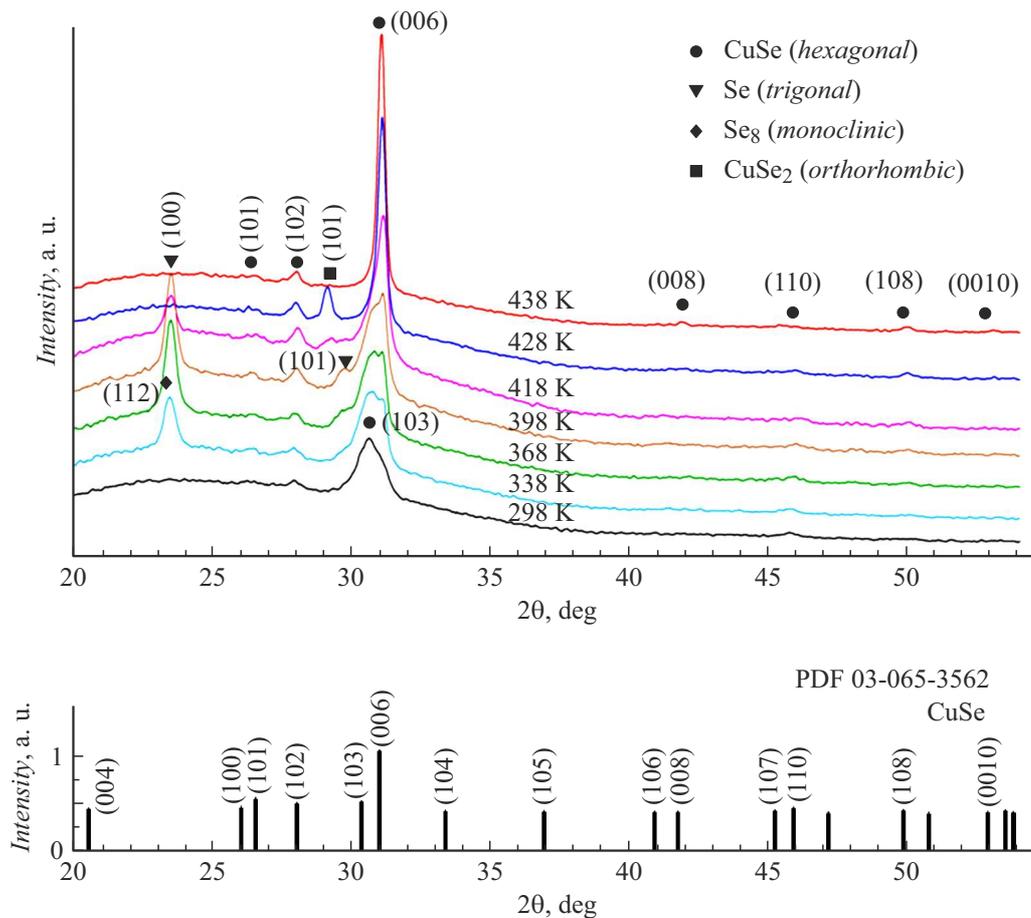


Рис. 2. Дифрактограммы композитной пленки CuSe/a-Se после ее нагрева в вакууме 10^{-3} Па до различных температур в интервале 298–438 К (указаны около кривых), а также гистограмма дифракционных рефлексов от полностью разориентированного поликристаллического CuSe (PDF 03-065-3562).

сопротивление композитной пленки CuSe/a-Se увеличивается с 20.8 до 21.6 Ω (рис. 1). Минимум при $T_4 = 358$ К (вставка на рис. 1) соответствует температуре, при которой начинается зарождение и рост кристаллитов тригональной фазы *t*-Se.

Дальнейшее увеличение температуры нагрева композитной пленки CuSe/a-Se до 398 К приводит к незначительному увеличению концентрации кристаллитов тригонального *t*-Se и гексагонального CuSe. При этом интенсивность дифракционных пиков при углах рассеяния $2\theta = 29.74$ и 31.02° возрастает (рис. 2). Электрическое сопротивление композитной пленки CuSe/a-Se увеличивается с 21.6 до 22.2 Ω (рис. 1).

Нагрев композитной пленки CuSe/a-Se до 418 К приводит к появлению на дифрактограмме фазы, не образующейся при более низких температурах, — орторомбической фазы CuSe₂ с параметрами кристаллической решетки $a = 0.510$ nm, $b = 0.629$ nm и $c = 0.381$ nm (PDF 01-074-0280) (рис. 2). Избыточный Se, имеющийся в композитной пленке CuSe/a-Se, вступает в химическую реакцию с Cu, образуя кристаллиты CuSe₂. Интенсивность пика Se при углах рассеяния $2\theta = 23.55$ и 29.74°

уменьшается, и появляется новый дифракционный пик от CuSe₂ при угле $2\theta = 29.22^\circ$ (рис. 2). Электрическое сопротивление композитной пленки CuSe/a-Se уменьшается с 21.6 до 21.2 Ω (рис. 1). Максимум при $T_5 = 413$ К (рис. 1) соответствует температуре фазового превращения, при которой образуется орторомбическая фаза CuSe₂.

Нагрев композитной пленки CuSe/a-Se до температуры 428 К приводит к исчезновению дифракционного пика тригонального селена при угле рассеяния 23.55° и росту кристаллитов CuSe в плоскости (006), а также к увеличению концентрации кристаллитов CuSe₂ (рис. 2). Однако при увеличении температуры нагрева пленки до 438 К фаза CuSe₂ разлагается с переходом в фазу CuSe, а избыточный селен испаряется. В результате этого образуется текстурированная пленка CuSe(006), что хорошо видно из сравнения дифрактограммы полученной пленки с гистограммой дифракционных рефлексов от полностью разориентированного поликристаллического CuSe (PDF 03-065-3562) (рис. 2). При этом электрическое сопротивление композитной пленки CuSe/a-Se уменьшается с 21.7 до 21.4 Ω (рис. 1).

Таким образом, в работе показана возможность управляемого синтеза текстурированной пленки CuSe(006) вакуумно-термическим нагревом композитной пленки CuSe/*a*-Se. Определена температура нагрева (438 К), при которой формируется текстурированная пленка CuSe(006). Применение методики изучения динамической зависимости электрического сопротивления композитной пленки CuSe/*a*-Se от температуры подложки и метода рентгеновской дифрактометрии позволило определить температуры фазового превращения моноклинного Se₈, тригонального *t*-Se, гексагонального CuSe и орторомбического CuSe₂.

Благодарности

Данное исследование выполнено с использованием оборудования ЦКП „Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий“ УдмФИЦ УрО РАН.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки России (номер гос. рег. 1021032422167-7-1.3.2).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Е.А. Федорова, Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков, В.И. Воронин, В.Г. Бамбуров, Неорган. материалы, **55** (2), 123 (2019). DOI: 10.1134/S0002337X19020040 [E.A. Fedorova, L.N. Maskaeva, V.F. Markov, V.I. Voronin, V.G. Bamburov, Inorg. Mater., **55** (2), 106 (2019). DOI: 10.1134/S0020168519020043].
- [2] Y. Zhang, Z.P. Qiao, X.M. Chen, Mater. Chem., **12** (9), 2747 (2002). DOI: 10.1039/B205558A
- [3] V. Milman, Acta Cryst. B, **58**, Pt 3 (2), 437 (2002). DOI: 10.1107/S0108768102003269
- [4] A. Mamun, A.B.M.O. Islam, A.H. Bhuiyan, Mater. Sci Mater. Electron., **16** (5), 263 (2005). DOI: 10.1007/s10854-005-0543-1
- [5] W.S. Chen, J. Stewart, R. Mickelsen, Appl. Phys. Lett., **46** (11), 1095 (1985). DOI: 10.1063/1.95773
- [6] H. Okimura, T. Matsumae, R. Makabe, Thin Solid Films, **71** (1), 53 (1980). DOI: 10.1016/0040-6090(80)90183-2.
- [7] M.-Z. Xue, Y.-N. Zhou, B. Zhang, L. Yu, H. Zhang, Z.-W. Fu, Electrochem. Soc., **153** (12), A2262 (2006). DOI: 10.1149/1.2358854
- [8] F. Yakuphanoglu, C. Viswanathan, Non-Cryst. Solids, **353** (30-31), 2934 (2007). DOI: 10.1016/j.noncrysol.2007.06.055
- [9] S.R. Gosavi, N.G. Deshpande, Y.G. Gudage, R. Sharma, Alloys Compd., **448** (1-2), 344 (2008). DOI: 10.1016/j.jallcom.2007.03.068
- [10] R.H. Bari, V. Ganesan, S. Potadar, L.A. Patil, Bull. Mater. Sci., **32** (1), 37 (2009). DOI: 10.1007/s12034-009-0006-z
- [11] S. Thanikaikarasan, T. Mahalingam, Alloys Compd., **511** (1), 115 (2012). DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.09.003
- [12] J.I. Montes-Monsalve, R.B. Correa, A.P. Mora, J. Phys.: Conf. Ser., **480**, 012024 (2014). DOI: 10.1088/1742-6596/480/1/012024
- [13] G.M. Mikheev, V.Ya. Kogai, T.N. Mogileva, K.G. Mikheev, A.S. Saushin, Y.P. Svirko, Appl. Phys. Lett., **115** (6), 061101 (2019). DOI: 10.1063/1.5109069
- [14] G.M. Mikheev, A.E. Fateev, V.Ya. Kogai, T.N. Mogileva, V.V. Vanyukov, Y.P. Svirko, Appl. Phys. Lett., **118** (20), 201105 (2021). DOI: 10.1063/5.0051082
- [15] В.М. Стяпшин, Г.М. Михеев, ПТЭ, № 4, 84 (2022). DOI: 10.31857/S0032816222040267 [V.M. Styapshin, G.M. Mikheev, Instrum. Exp. Tech., **65** (4), 615 (2022). DOI: 10.1134/S0020441222040248].
- [16] В.Я. Когай, Письма в ЖТФ, **40** (15), 14 (2014). [V.Ya. Kogai, Tech. Phys. Lett., **40** (8), 636 (2014). DOI: 10.1134/S1063785014080070].
- [17] V.S. Minaev, S.P. Timoshenkov, V.V. Kalugin, Optoelectron. Adv. Mater., **7**, 1717 (2005).
- [18] V.S. Minaev, S.P. Timoshenkov, V.V. Kalugin, Optoelectron. Adv. Mater., **13**, 1393 (2011).
- [19] Е.В. Александрович, Е.В. Степанова, К.Г. Михеев, Г.М. Михеев, Письма в ЖТФ, **44** (17), 86 (2018). DOI: 10.21883/PJTF.2018.17.46575.17373 [E.V. Aleksandrovich, E.V. Stepanova, K.G. Mikheev, G.M. Mikheev, Tech. Phys. Lett., **44** (9), 797 (2018). DOI: 10.1134/S106378501809002X].