

05.3;09

## Лазерно-индуцированные фазовые превращения в стеклообразных пленках Se, полученных вакуумно-термическим испарением

© *Е.В. Александрович, Е.В. Степанова, К.Г. Михеев, Г.М. Михеев*

Институт механики Удмуртского федерального исследовательского центра УрО РАН, Ижевск, Россия  
E-mail: evalex@udman.ru

Поступило в Редакцию 7 мая 2018 г.

Представлены результаты исследования пленок стеклообразного Se, полученных методом вакуумно-термического напыления, после их лазерной модификации. Впервые показано, что маломощное лазерное облучение пленки на длине волны 632.8 nm приводит к зарождению и росту нанокристаллитов моноклинного и ромбоэдрического Se в аморфной матрице пленки при комнатной температуре. При этом образование устойчивой гексагональной фазы Se не наблюдается. Появление нанокристаллитов со средними размерами  $\sim 20\text{--}30$  nm сопровождается увеличением коэффициента отражения пленки. Установившиеся новые оптические и структурные свойства сформированных пленок стабильны во времени при комнатной температуре.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.17.46575.17373

Известно, что Se является полупроводниковым материалом и стеклообразователем с температурой размягчения  $T_g \sim 40^\circ\text{C}$ . Он может иметь кристаллическую, аморфную или стеклообразную структуру. Кристаллические аллотропные модификации Se имеют гексагональную, моноклинную ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -), тригональную, ромбоэдрическую и другие элементарные решетки. Благодаря уникальной гибкости структуры, состоящей из колец  $\text{Se}_8$ ,  $\text{Se}_6$  или цепочек Se–Se, отдельных молекул или их смеси, они могут быть сравнительно легко трансформированы друг в друга [1].

Кроме того, известно, что под действием света, а также лазерного и электронного облучения Se изменяет свои электрические, фотоэлектрические и оптические свойства [2–6]. Это делает его интересным

модельным объектом для научных исследований. Однако аморфные (стеклообразные) пленки Se являются весьма нестабильными из-за наличия в них большого количества дефектов, ускоряющих полную кристаллизацию пленок при их нагревании или освещении [7–11]. Считается, что моноклинные, ромбоэдрические и другие модификации Se в кристаллическом состоянии также неустойчивы. Наиболее устойчивой высокотемпературной кристаллической модификацией Se является гексагональный (серый) Se [1].

В последнее время предприняты попытки осуществления релаксации аморфной структуры пленок в более устойчивое состояние путем создания поверхностного рельефа [6,7,12,13], дополнительного морфологического разупорядочения при их лазерной модификации с энергией возбуждения лазера, близкой к энергии оптической щели [14], и их изотермического отжига вблизи  $T_g$  [11,15,16]. В основном внимание исследователей уделено структуре и свойствам кристаллического гексагонального Se, а также серого стеклообразного Se [3,4,17]. В то же время работы по получению нанокристаллитов метастабильных фаз Se в стеклообразной матрице пленок с помощью лазерного модифицирования и их исследованию отсутствуют. Подобные исследования могли бы открыть новые возможности применения стеклообразных селенидов в оптоэлектронике, фотовольтаике, голографии.

Целью настоящей работы является исследование фазовых и структурных превращений в стеклообразных пленках Se после лазерного облучения, инициирующего появление в них нанокристаллитов метастабильных фаз, с новыми стабильными оптическими и структурными свойствами.

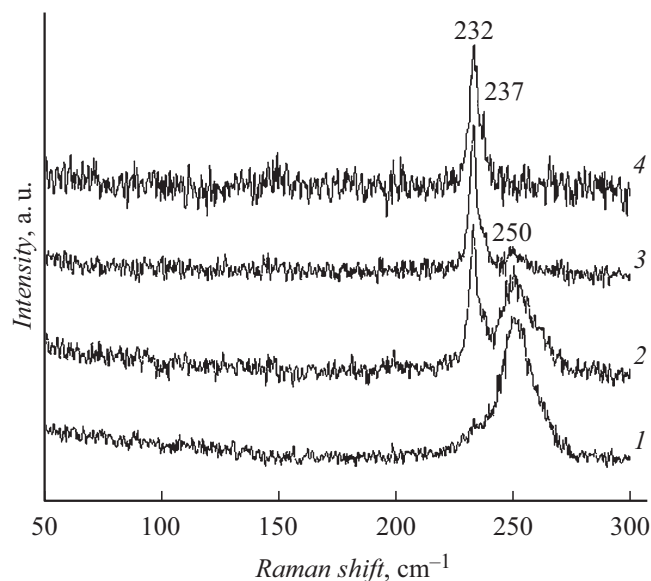
Тонкие пленки Se толщиной  $\sim 1 \mu\text{m}$  были синтезированы на стеклянных прозрачных подложках путем термического испарения гранулированного элементарного Se марки осч 22-4 (вакуум  $10^{-3}$  Pa). Полученные пленки имели характерный темно-красный цвет. Оптические спектры образцов в режиме пропускания и отражения в области длин волн 500–1100 nm были измерены с помощью спектрометра СФ-56 с шагом дискретизации 0.5 nm. Электронограммы были получены с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) ЭМ-125 при ускоряющем напряжении 100 kV. Фазовый состав пленок был определен по данным рентгенофазового анализа (дифрактометр D2 Phaser, Bruker, длина волны возбуждающего излучения  $\lambda = 0.1548$  nm).

Размеры кристаллитов были оценены по формуле Дебая–Шерера

$$D = k\lambda/\eta \cos \theta,$$

где  $\eta$  — ширина пика на дифрактограмме на половине его высоты,  $\theta$  — дифракционный угол,  $k = 0.9$ . Структурные особенности полученных аморфных пленок Se исследованы методом комбинационного рассеяния света (КРС). Спектры КРС регистрировались при комнатной температуре (спектрометр LabRam HR800, Horiba). В качестве источника возбуждения использовался He–Ne-лазер с длиной волны 632.8 nm. Лазерный луч фокусировался на поверхности пленок с помощью объектива 100 $\times$ . При этом размер лазерного пятна в перетяжке пучка составлял 5  $\mu$ m. Во избежание лазерной модификации исследуемых пленок [18] и искажения записываемых спектров [19] плотность мощности ( $P_S$ ) в пятне облучения поддерживалась на уровне 5 W/cm<sup>2</sup>, не приводящем к структурным и фазовым превращениям в пленке. Для лазерной модификации пленки использовалось излучение того же лазера с более высокими значениями  $P_S$ . Изменение мощности лазера осуществлялось с помощью нейтральных фильтров. Измерение мощности лазерного излучения на выходе объектива микроскопа выполнялось с помощью откалиброванного фотоприемника. Сканирование пленки, имеющей форму квадрата размером 30  $\times$  30 mm, лазерным лучом при заданной  $P_S$  осуществлялось по ее линии симметрии в разных точках, расположенных друг от друга на расстоянии 3 mm. Время облучения  $t$  в точке для различных пленок являлось определенным и изменялось от 1 до 60 s.

Эксперименты показали, что в зависимости от  $P_S$  лазерного луча спектр КРС пленок Se претерпевает существенные изменения. На рис. 1 (кривая 1) приведен спектр КРС, типичный для полученных пленок Se до их лазерной модификации. Он представлен широкой линией рассеяния, положение максимума которой при 250 cm<sup>-1</sup> соответствует колебаниям в кольцах Se<sub>8</sub> стеклообразного Se [20]. Было установлено, что после облучения пленок лазерным лучом при  $P_S \sim 50\text{--}510$  W/cm<sup>2</sup> в течение  $t = 5$  s характерной особенностью спектров КРС пленок являются две интенсивные колебательные моды: одна в интервале 230–240 cm<sup>-1</sup>, другая при 250 cm<sup>-1</sup> (рис. 1, кривые 2, 3). Согласно [21], линия рассеяния с частотным сдвигом 230–240 cm<sup>-1</sup> обусловлена колебаниями в цепях Se–Se. Было обнаружено, что при увеличении



**Рис. 1.** Типичные спектры КРС пленок Se, полученные до (1) и после их лазерного облучения на длине волны 632.8 nm в течение  $t = 5$  s в разных точках при плотностях лазерной мощности  $P_S = 50$  (2), 510 (3), 3560 W/cm<sup>2</sup> (4). Все спектры записаны при  $P_S = 5$  W/cm<sup>2</sup> при комнатной температуре и нормированы на максимальный пик.

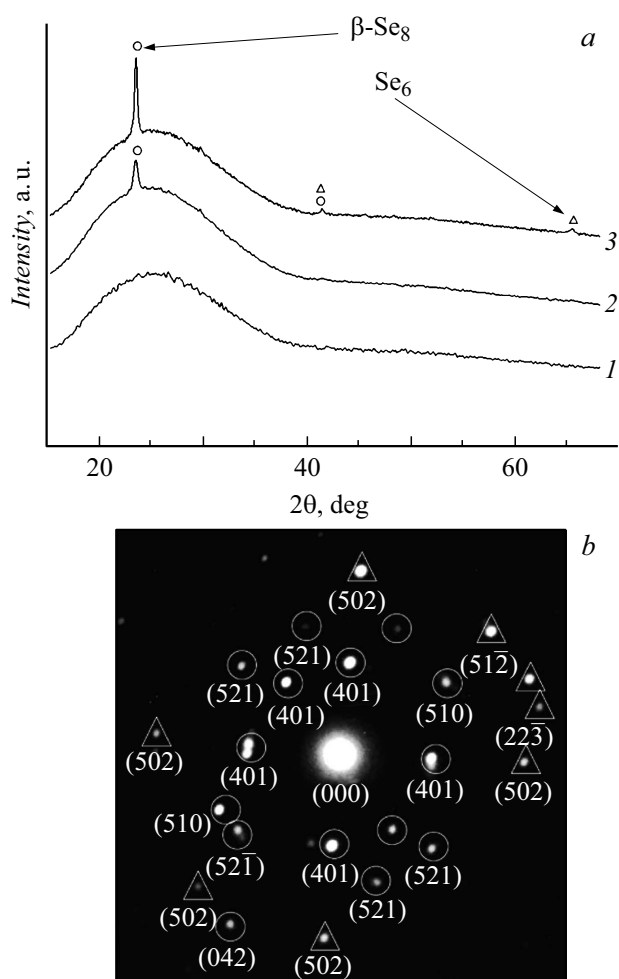
$P_S$  от 50 до 510 W/cm<sup>2</sup> интенсивность колебательной моды 250 cm<sup>-1</sup> уменьшается, а моды 232 cm<sup>-1</sup> увеличивается. После облучения пленок Se при  $P_S > 510$  W/cm<sup>2</sup> в спектрах КРС наблюдается единственная высокоинтенсивная колебательная мода 232 cm<sup>-1</sup>. При этом компонента 237 cm<sup>-1</sup> (линия симметричных колебаний связей Se–Se [3,21]) остается низкоинтенсивной. Было установлено, что при  $t > 5$  s в диапазоне плотностей мощности 50–510 W/cm<sup>2</sup> в спектрах КРС остается единственная высокоинтенсивная колебательная мода 232 cm<sup>-1</sup>, которая, согласно [21], относится к  $E_1$ -моду, связанной с атомным смещением вдоль цепей Se–Se. При уменьшении  $t$  до 1 s отношение интенсивностей колебательных мод  $I(250 \text{ cm}^{-1})/I(232 \text{ cm}^{-1})$  незначительно увеличивается. Таким образом, было показано, что плотность мощности

и продолжительность лазерного облучения могут существенно влиять на структуру исследуемых пленок.

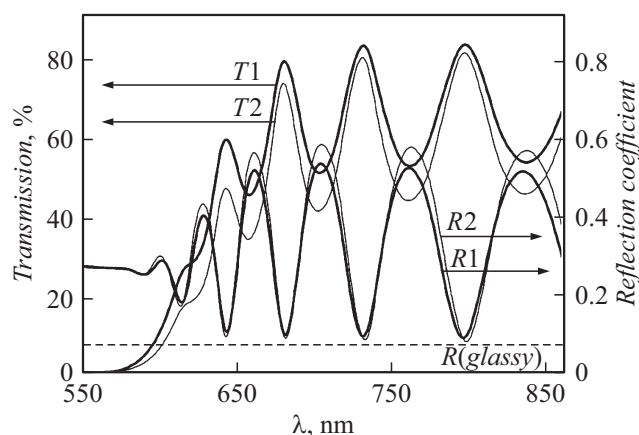
В дальнейших экспериментах тонкопленочные образцы Se облучались в различных точках, в каждой с одной и той же величиной  $P_S$  лазерного луча в течение  $t = 1$  s. Через некоторые временные интервалы снимались дифрактограммы, спектры КРС, микроэлектроннограммы, а также измерялись оптические спектры пропускания и отражения. Все исследования проводились по линии симметрии пленки в областях облучения.

Было обнаружено, что сразу после облучения с  $P_S = 50$  W/cm<sup>2</sup> пленки Se, как и в [8], остаются рентгеноаморфными. Но спустя несколько дней после их лазерного облучения на дифрактограммах пленок при угле  $2\theta = 23.52$  deg появляется единственный дифракционный пик от образовавшейся кристаллической фазы (рис. 2, *a*, кривая 2), интенсивность которого со временем увеличивается (рис. 2, *a*, кривая 3). На дифрактограммах, полученных через 525 дней после облучения, кроме данного дифракционного пика появляются новые низкоинтенсивные широкие пики при углах  $2\theta = 41.37$  и  $65.1$  deg. В соответствии с табличными данными базы PDF (Powder Diffraction File) дифракционный пик при  $23.52$  deg в равной степени можно отнести к гексагональному и моноклинному  $\beta$ -Se, а пики при  $41.37$  и  $65.1$  deg — к моноклинному, ромбоэдрическому и гексагональному Se.

На рис. 2, *b* показана микроэлектроннограмма облученного участка пленки, дифрактограмма которого представлена на рис. 2, *a* (кривая 3). На ней отчетливо видны рефлексы, обусловленные кристаллическими фазами моноклинного  $\beta$ -Se с параметрами элементарной ячейки  $a = 12.85$  Å,  $b = 8.07$  Å,  $c = 9.31$  Å,  $\beta = 93.13$  deg (PDF 01-073-2121) и ромбоэдрического Se с параметрами элементарной ячейки  $a = 11.4$  Å и  $c = 4.47$  Å ( $a/b = 1.0$ ,  $c/b = 0.392$ ) (PDF 01-089-1516). Рефлексы  $\beta$ -Se имеют вид пятен, что свидетельствует о зарождении в стеклообразной матрице монокристаллических сростков данной фазы. При этом кристаллизации гексагонального Se не наблюдается. Таким образом, в стеклообразной матрице после лазерного облучения происходит зарождение и рост нанокристаллитов  $\beta$ -Se и ромбоэдрического Se при комнатной температуре. Вероятно, кристаллизации моноклинного  $\beta$ -Se<sub>8</sub> и ромбоэдрического Se<sub>6</sub> способствует высокая концентрация в свеженапыленной стеклообразной пленке Se фрагментов Se<sub>8</sub> и Se<sub>6</sub>, а стабильность образовавшихся кристаллитов обусловлена их малыми



**Рис. 2.** Дифрактограммы (а) пленки Se на стеклянной подложке до (1) и после (2, 3) их лазерного облучения с плотностью мощности  $50 \text{ W/cm}^2$  спустя 15 (2) и 525 дней (3), а также характерная микроэлектронограмма (b) облученного участка пленки Se спустя 525 дней. Кружки — отражения от кристаллической решетки моноклинного  $\beta\text{-Se}_8$  (PDF 01-073-2121), треугольники — от ромбоэдрического  $\text{Se}_6$  (PDF 01-089-1516).



**Рис. 3.** Спектры пропускания и отражения свеженапыленной пленки Se ( $T1$ ,  $R1$ ) и пленки спустя 525 дней после лазерного облучения с плотностью мощности  $50 \text{ W/cm}^2$  ( $T2$ ,  $R2$ ).  $R(\text{glassy})$  — спектр отражения стеклянной подложки.

размерами ( $\sim 30 \text{ nm}$ ) и существованием между ними аморфной прослойки.

На рис. 3 показаны спектры пропускания и отражения свеженапыленной пленки и модифицированной лазером пленки через 525 дней после облучения, дифрактограмма и микроэлектроннограмма которой представлены на рис. 2, *a* и *b* соответственно. Видно, что модифицированная пленка, содержащая в себе включения нанокристаллитов  $\beta$ -Se и ромбоэдрического Se, обладает меньшим коэффициентом пропускания, но большим коэффициентом отражения, чем аморфная свеженапыленная пленка, причем максимальное увеличение коэффициента отражения достигает 8% (рис. 3, кривые  $R1$ ,  $R2$ ). Хорошо видно, что край оптического поглощения лазерно-модифицированной пленки сдвигается в длинноволновую область. Изменение оптических свойств пленки после ее облучения можно объяснить появлением в ней кристаллических областей с большей плотностью, чем у стеклообразной матрицы. Действительно, согласно [22], кристаллические фазы  $\beta$ -Se<sub>8</sub> и ромбоэдрического Se<sub>6</sub> имеют более высокие плотности

( $\rho(\beta\text{-Se}_8) = 4.5 \text{ g/cm}^3$  и  $\rho(\text{Se}_6) = 4.71 \text{ g/cm}^3$ ) по сравнению со стеклообразным Se ( $\rho = 4.28 \text{ g/cm}^3$ ).

Таким образом, в работе показано, что маломощное облучение He–Ne-лазером поверхности стеклообразных пленок Se с  $P_S \sim 50 \text{ W/cm}^2$  инициирует в них фазовое и структурное разупорядочение. В облучаемых лазером мезоразмерных областях стеклообразной матрицы Se происходит зарождение нанокристаллитов метастабильных моноклинного  $\beta\text{-Se}_8$  и ромбоэдрического  $\text{Se}_6$  и их дальнейший рост при комнатной температуре. Кристаллизации данных фаз способствует высокая концентрация в свеженапыленной стеклообразной пленке Se фрагментов  $\text{Se}_8$  и  $\text{Se}_6$ , а их стабильность обусловлена малыми размерами кристаллитов ( $\sim 30 \text{ nm}$ ) и существованием между ними аморфной прослойки.

Появление наноразмерных кристаллических структур, имеющих более высокую плотность, чем у стеклообразного Se, вызывает увеличение показателя преломления, что приводит к увеличению коэффициента отражения пленки. Время протекания в пленках Se фазовых и структурных превращений после лазерного облучения снижается до нескольких дней, после чего их новые оптические и структурные свойства являются стабильными.

Авторы благодарны Н.В. Костенкову и П.Н. Крылову за проведение ПЭМ-исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках госзадания ИМ УдмФИЦ УрО РАН (номер гос. рег. ААА-А16-116031110138-0).

## Список литературы

- [1] Minaev V.S., Timoshenkov S.P., Kalugin V.V. // J. Optoelectron. Adv. Mater. 2005. V. 7. P. 1717–1741.
- [2] Kasap S., Frey J., Belev G., Tousignant O., Mani H., Laperriere L., Reznik A., Rowlands J. // Phys. Status Solidi. B. 2009. V. 246. P. 1794–1805.
- [3] Qin J., Qiu G., Jian J., Zhou H., Yang L., Charnas A., Zemlyanov D.Y., Xu C.-Y., Xu X., Wu W., Wang H., Ye P.D. // ACS Nano. 2017. V. 11. P. 10222–10229.
- [4] Pal A., Gohil S., Sengupta S., Poswal H.K., Sharma S.M., Ghosh S., Ayyub P. // J. Phys.: Condens. Matter. 2015. V. 27. P. 415404 (1–9).
- [5] Chang C.-Y., Pan F.-M., Lin J.-S., Yu T.-Y., Li Y.-M., Chen C.-Y. // J. Appl. Phys. 2016. V. 120. P. 234501 (1–8).



- [6] *Cserháti C., Csarnovics I., Harasztosi L., Trunov M.L., Kökényesi S.* // J. Mater. Sci: Mater. Electron. 2017. V. 28. P. 7024–7028.
- [7] *Csarnovics I., Kökényesi S., Nemes P., Nazabal V., Veres M., Csik A., Allix M.* // Mater. Chem. Phys. 2014. V. 143. P. 889–893.
- [8] *Clement R., Carballes J.C., Cremoux B.* // J. Non-Cryst. Solids. 1974. V. 15. P. 505–516.
- [9] *Baganich A.A., Mikla V.I., Semak D.G., Sokolov A.P., Shebanin A.P.* // Phys. Status Solidi. B. 1991. V. 166. P. 297–302.
- [10] *Poborchii V.V., Kolobov A.V., Tanaka K.* // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 72. P. 1167–1169.
- [11] *Lindberg G.P., O'Loughlin T., Gross N., Reznik A., Abbaszadeh S., Karim K.S., Belev G., Hunter D.M., Weinstein B.A.* // Can. J. Phys. 2014. V. 92. P. 728–731.
- [12] *Trunov M.L., Lytvyn P.M., Yannopoulos S., Szabo I.A., Kökényesi S.* // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 99. P. 051906 (1–3).
- [13] *Trunov M.L., Lytvyn P.M., Nagy P.M., Csik A., Rubish V.M., Kökényesi S.* // Phys. Status Solidi. B. 2014. V. 251. P. 1354–1362.
- [14] *Sharma R., Kumar D., Srinivasan V., Jain H., Adarsh K.V.* // Opt. Express. 2015. V. 23. P. 14085–14094.
- [15] *Александрович Е.В., Степанова Е.В., Михеев К.Г.* // Хим. физика и мезоскопия. 2015. Т. 17. № 1. С. 86–90.
- [16] *Александрович Е.В., Степанова Е.В., Вахрушев А.В., Александрович А.Н., Булатов Д.И.* // ЖТФ. 2013. Т. 83. В. 9. С. 50–55.
- [17] *Zhang X.Y., Xu L.H., Dai J.Y., Cai Y., Wang N.* // Mater. Res. Bull. 2006. V. 41. P. 1729–1734.
- [18] *Михеев Г.М., Михеев К.Г., Аношкин И.В., Насибулин А.Г.* // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. В. 18. С. 46–52.
- [19] *Mikheev K.G., Saushin A.S., Zonov R.G., Nasibulin A.G., Mikheev G.M.* // J. Nanophoton. 2016. V. 10. P. 012505 (1–9).
- [20] *Yannopoulos S.N., Andrikopoulos K.S.* // J. Chem. Phys. 2004. V. 121. P. 4747–4758.
- [21] *Darbandi A., Rubel O.* // J. Non-Cryst. Solids. 2012. V. 358. P. 2434–2436.
- [22] *Minaev V.S., Timoshenkov S.P., Vassiliev V.P., Aleksandrovich E.V., Kalugin V.V., Korobova N.E.* // J. Optoelectron. Adv. Mater. 2016. V. 18. P. 10–23.