

05.3;06.5

Твердофазные превращения в наноразмерных пленочных структурах Se/Cu, полученных методом вакуумно-термического испарения

© В.Я. Когай, Г.М. Михеев

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

Поступило в Редакцию 18 ноября 2019 г.

В окончательной редакции 30 декабря 2019 г.

Принято к публикации 12 февраля 2020 г.

Представлены экспериментальные результаты исследования твердофазных превращений, протекающих в наноразмерных пленочных структурах Se/Cu, полученных методом вакуумно-термического испарения. Впервые показано, что путем изменения соотношения атомов меди и селена (N) в образце можно управлять фазовым составом синтезированных пленок. Установлена связь между N и фазовым составом синтезированных пленок.

Ключевые слова: селенид меди, наноразмерные пленочные структуры, твердофазные превращения, кристаллические фазы.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.09.49370.18118

Стехиометрический селенид меди имеет множество структурных фаз: Cu_2Se , Cu_3Se_2 , CuSe и CuSe_2 . Существуют также и нестехиометрические фазы Cu_{2-x}Se , где $0 < x < 2$ [1,2]. В тонких пленках селенида меди нестехиометрического состава Cu_{2-x}Se ширина запрещенной зоны не прямых и прямых оптических переходов варьируется в диапазонах 1.1–1.5 и 2.0–2.3 eV соответственно [3], что позволяет использовать их для различных приложений в фотонике и оптоэлектронике [4,5]. В последние годы огромный интерес представляют двумерные (2D) слоистые наноструктуры CuSe [6], в которых обнаруживаются уникальные оптоэлектронные свойства [7].

Селенид меди можно получить с помощью различных методов: механохимического синтеза [8], селенизации [9], золь-гель-метода [10], электроосаждения [11], сонохимического метода [3]. Тонкие пленки CuSe также могут быть получены в режиме взрывной кристаллизации при формировании в вакууме двухслойной пленочной структуры Se/Cu [12]. Совсем недавно нами было показано, что двухслойные наноконпозитные пленки $\text{CuSe}/a\text{-Se}$ (где $a\text{-Se}$ — аморфный селен), а также стехиометрические тонкие пленки CuSe , полученные вакуумно-термическим напылением, обладают уникальными фотовольтаическими свойствами [13–15]. При импульсном лазерном облучении в этих пленках возникает циркулярный фототок, т.е. фототок, зависящий от степени циркулярной поляризации падающего излучения, механизмы возникновения которого могут быть различными [16–18]. Для детализации механизмов генерации циркулярного фототока и управления эффективностью этого процесса важно определение оптимальных условий, обеспечивающих формирование как стехиометрических пленок CuSe , Cu_2Se , Cu_3Se_2 , CuSe_2 ,

так и нестехиометрических пленок Cu_{2-x}Se . В связи с этим целью настоящей работы является исследование твердофазных превращений, протекающих в наноразмерных пленочных структурах Se/Cu, полученных методом вакуумно-термического испарения, при изменении соотношения толщин пленок селена (d_{Se}) и меди (d_{Cu}).

Формирование наноразмерной пленочной структуры Se/Cu осуществлялось методом вакуумно-термического испарения. Испарение навесок Se и Cu производилось из танталового и молибденового испарителей соответственно. Навески взвешивались на электронных весах с точностью ± 0.01 mg. Вакуум в рабочей камере и температура стеклянной подложки составляли 10^{-3} Pa и 23°C соответственно. Осаждение пленок Se и Cu производилось в едином вакуумном цикле попеременным нанесением сначала слоя Se, а затем Cu на стеклянные подложки размером $20 \times 15 \times 1.5$ mm. Поскольку температура испарения Cu (1260°C) значительно выше, чем температура плавления Se (217°C), при осаждении Cu на слой Se на границе между слоями возможно появление жидкой прослойки. Образование жидкой прослойки резко увеличивает скорость химической реакции между Cu и Se. Изменяя массу навесок Se и Cu, можно получить пленки различной толщины и с различным фазовым составом. В наших экспериментах для определения толщины пленок Se и Cu использовался эллипсометрический метод. Кристаллическая структура и фазовый состав пленок исследовались при комнатной температуре на дифрактометре D2 PHASER фирмы Bruker с шаговым перемещением 0.04° и временем экспозиции в каждой точке 2 s. Было использовано $\text{CuK}\alpha$ -излучение ($\lambda = 0.154$ nm). Обработка данных рентгеновской дифракции осуществлялась с помощью универсальной программы DIFFRAC. EVA. При этом из

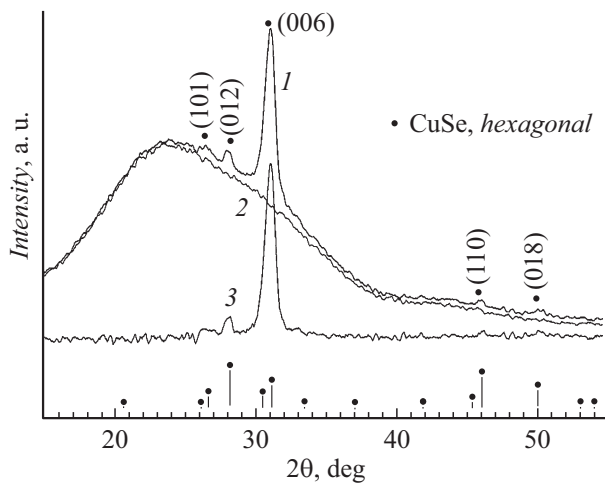


Рис. 1. Дифрактограммы пленочной структуры Se (36 nm)/Cu (18 nm) ($N \approx 0.4$) на стеклянной подложке (1), стеклянной подложки без пленки (2) и пленки после вычитания вклада от стеклянной подложки (3), а также штрих-рентгенограмма CuSe при возбуждении излучением $\text{CuK}\alpha$.

дифрактограммы синтезированной пленки со стеклянной подложкой вычитался вклад от подложки.

Для однокомпонентной пленки Cu (или Se) с известной толщиной d_{Cu} (или d_{Se}) и атомным радиусом r_{Cu} (или r_{Se}) можно рассчитать число атомов N_{Cu} (или N_{Se}) в ней. Исходя из предположения, что атомы имеют шарообразную форму, для пленки меди $N_{\text{Cu}} = d_{\text{Cu}}/2r_{\text{Cu}}$, а для пленки селена $N_{\text{Se}} = d_{\text{Se}}/2r_{\text{Se}}$. Отношение $N_{\text{Cu}}/N_{\text{Se}} = N = kd_{\text{Cu}}/d_{\text{Se}}$, где $k = r_{\text{Se}}/r_{\text{Cu}}$. Табличные значения $r_{\text{Se}} = 0.103$ nm, $r_{\text{Cu}} = 0.145$ nm. Следовательно, для параметра N имеем следующую формулу:

$$N = 0.7d_{\text{Cu}}/d_{\text{Se}}. \quad (1)$$

Поскольку параметр N определяет соотношение атомов меди и селена в образце, сразу же устанавливается связь между параметром N и фазовым составом синтезированной пленки.

В наших экспериментах при формировании наноразмерных пленочных структур Se/Cu наблюдается хорошая корреляция между параметром N и фазовым составом синтезированной пленки.

Толщина пленки селена во всех образцах была одинаковой и составляла 36 nm, а толщина меди изменялась от 18 до 90 nm.

На рис. 1 представлены дифрактограммы пленочной структуры Se (36 nm)/Cu (18 nm) на стеклянной подложке (кривая 1), стеклянной подложки без пленки (кривая 2) и пленки после вычитания вклада от стеклянной подложки (кривая 3).

На дифракционной картине пленочной структуры Se (36 nm)/Cu (18 nm) имеются дифракционные пики, соответствующие линиям отражения только от гексагональной фазы CuSe с параметрами кристаллической решетки $a = 0.3939$ nm, $c = 1.725$ nm (COD9000063).

Видно, что полученная пленка CuSe текстурирована в плоскости (006) (рис. 1, кривая 1). Отсутствие на дифрактограмме синтезированной пленки отражений от кристаллитов Cu свидетельствует о том, что медь полностью растворяется в пленке селена с образованием кристаллитов CuSe. Также при обработке дифрактограммы данной синтезированной пленки с помощью программы EVA была рассчитана ее степень кристалличности. Для данного образца степень кристалличности составляет 42%. В пленочной структуре Se (36 nm)/Cu (18 nm) в соответствии с формулой (1) параметр $N = 0.4 < 1$. Это означает, что меди недостаточно для образования химического соединения с селеном, т.е. в пленочной системе имеется избыточный селен в аморфной фазе (a-Se).

На дифракционной картине пленочной структуры Se (36 nm)/Cu (57 nm), где параметр $N \approx 1$ (один атом Cu приходится на один атом Se), имеются пики, соответствующие линиям отражения только от гексагональной фазы CuSe с параметрами кристаллической решетки $a = 0.3939$ nm, $c = 1.725$ nm (COD9000063) (рис. 2, кривая 1). При этом степень кристалличности в синтезированной пленке составляет 83%.

На дифрактограмме пленочной структуры Se (36 nm)/Cu (72 nm), где параметр $N \approx 1.5$ (три атома Cu приходится на два атома Se), имеются пики, соответствующие линиям отражения от фаз тетрагонального Cu_3Se_2 (рис. 2, кривая 2). Параметры кристаллической решетки Cu_3Se_2 составляют $a = 0.6402$ nm и

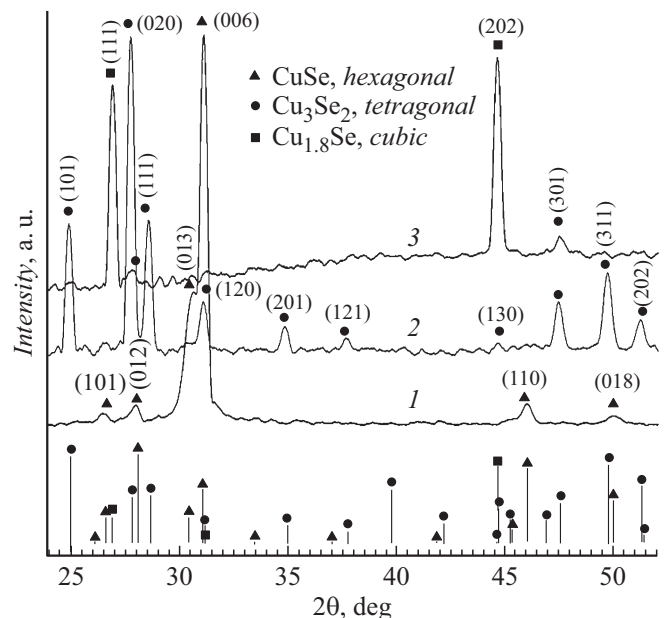


Рис. 2. Дифрактограммы наноразмерных пленочных структур Se/Cu после вычитания вклада от стеклянной подложки, а также штрих-рентгенограммы обнаруженных фаз при возбуждении $\text{CuK}\alpha$ -излучением. 1 — Se (36 nm)/Cu (57 nm) ($N \approx 1$), 2 — Se (36 nm)/Cu (72 nm) ($N \approx 1.5$), 3 — Se (36 nm)/Cu (90 nm) ($N \approx 1.8$).

$c = 0.4278$ nm (COD9009856). В полученной пленке степень кристалличности составляет 77%.

Для пленочной структуры Se (36 nm)/Cu (90 nm), где $N \approx 1.8$, преобладающей фазой является кубический $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ с параметрами кристаллической решетки $a = 0.5729$ nm (COD9008067) (рис. 2, кривая 3). В синтезированной пленке наряду с фазой $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ присутствуют в небольшом количестве фазы Cu_3Se_2 (рис. 2, кривая 3). Степень кристалличности для данного образца составляет 62%.

Рассчитанные с помощью универсальной программы EVA средние размеры кристаллитов для CuSe , Cu_3Se_2 , $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ составляют 25, 30, 45 nm соответственно.

Таким образом, проведенные эксперименты показывают, что в наноразмерных пленочных структурах Se/Cu при изменении соотношения толщин пленок меди и селена в результате взрывной кристаллизации можно получить различные по фазовому составу пленки селенида меди. Возможность управления фазовым составом синтезируемых пленок может быть использована для управления эффективностью генерации циркулярного фототока, возникающего в пленочных структурах селенида меди, синтезируемых методом вакуумно-термического испарения.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ (номер госрегистрации АААА-А19-119021890083-0) и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-02-00112).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Gosavi S.R., Deshpande N.G., Gudage Y.G., Sharma R. // J. Alloys Compd. 2008. V. 448. P. 344–348. DOI: 10.1016/j.jallcom.2007.03.068
- [2] Kumar P., Singh K., Srivastava O.N. // J. Cryst. Growth. 2010. V. 312. P. 2804–2813. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2010.06.014
- [3] Zhang A., Ma Q., Wang Z., Lu M., Yang P., Zhou G. // Mater. Chem. Phys. B. 2010. V. 124. P. 916–921. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2010.08.044
- [4] Vinod T.P., Jin X., Kim J. // Mater. Res. Bull. 2011. V. 46. P. 340–344. DOI: 10.1016/j.materresbull.2010.12.017
- [5] Zibouche N., Philipsen P., Kuc A., Heine T. // Phys. Rev. B. 2014. V. 90. P. 125440. DOI: 10.1103/PhysRevB.90.125440
- [6] Liu Y.Q., Wu H.D., Zhao Y., Pan G.B. // Langmuir. 2015. V. 31. P. 4958–4963. DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b00373
- [7] Cotin A., Manna L. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. P. 3957–3975. DOI: 10.1039/c3cs60265f
- [8] Иванов А.А., Сорокин А.И., Панченко В.П., Тарасова И.В., Табачкова Н.Ю., Бублик В.Т., Акчурун Р.Х. // ФТП. 2017. Т. 51. В. 7. С. 904–907. DOI: 10.21883/ФТП.2017.07.44638.24

- [9] Dhanam M., Manoj P.K., Prabhu R.R. // J. Cryst. Growth. 2005. V. 280. P. 425–435. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2005.01.111
- [10] Gurin V.S., Alexeeenko A.A., Zolotovskaya S.A., Yumashev K.V. // Mater. Sci. Eng. C. 2006. V. 26. P. 952–955. DOI: 10.1016/j.msec.2005.09.021
- [11] Zhou R., Huang Y., Zhou J., Niu H., Wan L., Li Y., Xu J. // Dalton. Trans. 2018. V. 47. P. 16587–16595. DOI: 10.1039/c8dt03791d
- [12] Когай В.Я., Вахрушев А.В., Федотов А.Ю. // Письма в ЖЭТФ. 2012. Т. 95. В. 9. С. 514–517.
- [13] Михеев Г.М., Когай В.Я., Зонов Р.Г., Михеев К.Г., Могилева Т.Н., Сvirko Ю.П. // Письма в ЖЭТФ. 2019. Т. 109. В. 11. С. 739–745. DOI: 10.1134/S0370274X19110043
- [14] Mikheev G.M., Kogai V.Ya., Mogileva T.N., Mikheev K.G., Saushin A.S., Svirko Y.P. // Appl. Phys. Lett. 2019. V. 115. P. 061101. DOI: 10.1063/1.5109069
- [15] Mikheev G.M., Kogai V.Ya., Mikheev K.G., Mogileva T.N., Saushin A.S., Svirko Y.P. // Mater. Today Commun. 2019. V. 21. P. 100656. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2019.100656
- [16] Ивченко Е.Л. // УФН. 2002. Т. 172. № 12. С. 1461–1465.
- [17] Михеев Г.М., Саушин А.С., Зонов Р.Г., Стяшин В.М. // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. В. 10. С. 37–45.
- [18] Mikheev G.M., Saushin A.S., Vanyukov V.V., Mikheev K.G., Svirko Y.P. // Nanoscale Res. Lett. 2017. V. 12. P. 39. DOI: 10.1186/s11671-016-1771-4