

06

## Получение стехиометрической пленки $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ вакуумно-термической обработкой гетероструктуры Se/Bi

© В.Я. Когай, К.Г. Михеев, Г.М. Михеев

Институт механики УрО РАН, Ижевск  
E-mail: vkogai@udman.ru

Поступило в Редакцию 2 февраля 2017 г.

Впервые показана возможность получения стехиометрической пленки  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  вакуумно-термической обработкой гетероструктуры Se/Bi. Установлено, что получение стехиометрической пленки  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  возможно только при определенном соотношении толщин пленок Se и Bi ( $d_{\text{Se}}/d_{\text{Bi}} = 3.13$ ). Методами рентгеновской дифрактометрии и спектроскопии комбинационного рассеяния света изучены фазовые превращения, протекающие в гетероструктуре Se(141 nm)/Bi(45 nm) после вакуумно-термической обработки. Определены температуры фазового перехода, при которых образуются различные кристаллические фазы. Показано, что в гетероструктуре Se(141 nm)/Bi(45 nm), нагретой до 493 K, процесс кристаллизации  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  протекает по экспоненциальному закону с характерным временем установления равновесного состояния 20 min.

DOI: 10.21883/PJTF.2017.15.44868.16728

Селенид висмута  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  известен как прямозонный полупроводник с малой шириной запрещенной зоны  $E_g = 0.35$  eV [1]. Этот материал представляет интерес для разработки и создания различных фоточувствительных приборов, солнечных батарей, термоэлектрических устройств, магнитометров на эффекте Холла и датчиков влажности на эффектах Зеебека и Пельтье [2]. В последнее время было установлено, что кристаллы  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  обладают уникальным свойством объемного топологического изолятора (ТИ) [3,4]. Объемный ТИ представляет собой диэлектрик, поверхностные слои которого обладают металлической проводимостью [5]. Это открывает новые области применения  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (спинтроника, оптоэлектроника, магнитоэлектроника, квантовые вычисления) [6,7] и стимулирует исследователей к разработке новых методов его получения.

Пленки  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  можно получить химическим осаждением [8], химической реакцией последовательно осажденных ионных слоев [9], электрохимическим осаждением [10], молекулярно-лучевой эпитаксией [11], реактивным испарением [12], а также металлоорганическим химическим осаждением [13]. Метод реактивного испарения, при котором пары Bi и Se, испаряемые из отдельных тиглей в вакууме, одновременно осаждаются на нагретую подложку (до температуры 433–448 К), позволяет получать поликристаллические пленки стехиометрического состава [12]. Вместе с тем совсем недавно нами показано, что наноразмерные двухслойные пленки, такие как Se/Cu, Se/In, Se/Ag и Cu(Ag)/Se, сформированные на стеклянной подложке при комнатной температуре, могут спонтанно взрывным образом превращаться в нанокристаллические пленки CuSe, InSe и  $\text{Ag}_2\text{Se}$  [14–17]. По аналогии с этим ожидалось, что спонтанная взрывная кристаллизация будет наблюдаться и в гетероструктуре Se/Bi. Однако этого не происходит, поэтому процесс кристаллизации в гетероструктуре Se/Bi стимулировался нами вакуумно-термическим нагревом.

Целью данной работы является исследование фазовых превращений при вакуумно-термической обработке гетероструктуры Se/Bi и получение стехиометрической пленки  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .

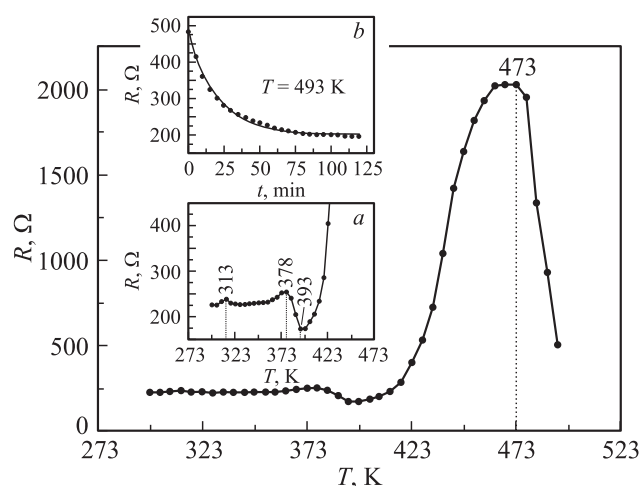
Формирование гетероструктуры Se/Bi осуществлялось методом вакуумного термического испарения. Испарение навесок исходных компонентов Se и Bi производилось из танталового и молибденового испарителей соответственно. Навески взвешивались на электронных весах с точностью  $\pm 0.01$  mg. Вакуум в рабочей камере и температура стеклянной подложки составляли  $10^{-3}$  Pa и 298 K соответственно. Для определения толщины пленок Se и Bi использовался эллипсометрический метод. Идентификация образующихся фаз проводилась с помощью дифрактометра D2 PHASER фирмы Bruker ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение). При записи дифрактограмм исследуемые образцы находились при комнатной температуре. Обработка данных рентгеновской дифракции осуществлялась с помощью универсальной программы DIFFRAC. EVA. Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) пленок записывались при комнатной температуре с использованием спектрометра Horiba LabRam HR800 при возбуждении излучением He–Ne-лазера на длине волны  $\lambda = 632.8$  nm. При этом во избежание лазерной модификации исследуемых пленок [18] и искажения записываемых спектров [19] плотность мощности излучения на выходе из объектива  $100\times$  не превышала  $0.1$  kW/cm<sup>2</sup>.

Гетероструктура Se/Bi формировалась одновременно на чистой стеклянной подложке размером  $30 \times 15$  mm и на межэлектродном зазоре контактных площадок, также полученных на стеклянной подложке. Контактные площадки с межэлектродным зазором  $0.5 \times 1.0$  mm были изготовлены по масочной технологии и представляли собой двухслойные металлические пленки Cr/Au.

Исследование динамической зависимости электрического сопротивления  $R$  гетероструктуры Se/Bi, сформированной в межэлектродном зазоре контактных площадок от температуры подложки  $T$ , проводилось в рабочей камере при вакууме  $10^{-3}$  Pa. Контактная площадка нагревалась в интервале температур 298–493 K с постоянной скоростью 2 K/min. На зависимости  $R(T)$  проявляются экстремумы при температурах  $T_1 < T_2 < \dots, T_n$ , соответствующих фазовым превращениям, где  $n$  — количество экстремумов. Для доказательства того, что выявленные экстремумы являются температурами фазовых превращений, проводились следующие эксперименты. Сначала гетероструктура Se/Bi, сформированная на чистой стеклянной подложке размером  $30 \times 15$  mm, нагревалась до температуры  $T_1 - \Delta T$ , где  $\Delta T = (10-15)$  K. При достижении заданной температуры печь отключалась. Затем образец охлаждался до комнатной температуры, вынимался из вакуумной камеры и исследовался на дифрактометре. Эти же процедуры с тем же образцом проводились повторно, но при этом образец нагревался до температуры  $T_1 + \Delta T$ . Далее аналогичный цикл операций проводился при более высоких температурах  $T_2, \dots, T_n$ . Анализ фазового состояния гетероструктуры Se/Bi после ее нагрева до заданных температур показал, что точки экстремума являются температурами фазового перехода, при которых образуются различные кристаллические фазы.

Проанализировав многочисленные экспериментальные данные, полученные по вышеизложенной методике, было установлено, что получение стехиометрической пленки  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  возможно только при определенном соотношении толщин пленок  $d_{\text{Se}}/d_{\text{Bi}} = 3.13$  (например, при Se(94 nm)/Bi(30 nm), Se(141 nm)/Bi(45 nm), Se(188 nm)/Bi(60 nm) и др.). Любое другое соотношение толщин пленок Se и Bi приводит к синтезу пленки  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  или с избытком Se, или с избытком Bi. В данной работе представлены экспериментальные результаты для гетероструктуры Se(141 nm)/Bi(45 nm).

На рис. 1 представлена динамическая зависимость  $R$  гетероструктуры Se(141 nm)/Bi(45 nm), сформированной в межэлектродном зазоре

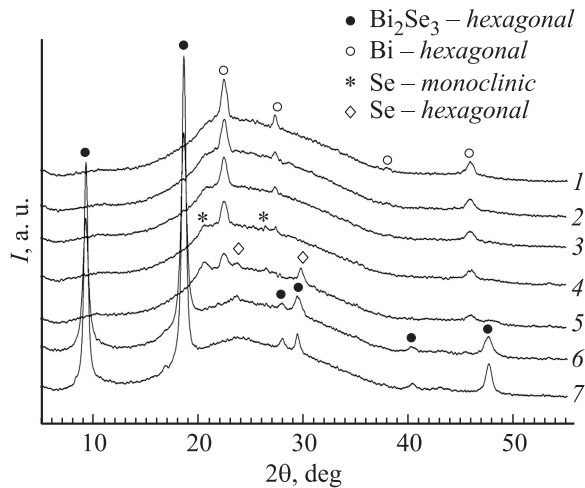


**Рис. 1.** Динамическая зависимость электрического сопротивления  $R$  гетероструктуры  $\text{Se}(141 \text{ nm})/\text{Bi}(45 \text{ nm})$ , сформированной в межэлектродном зазоре контактных площадок, от температуры  $T$  нагрева подложки с постоянной скоростью  $2 \text{ K/min}$ . Вставка  $a$  — основная зависимость  $R(T)$ , представленная в увеличенном масштабе, вставка  $b$  — кинетическая зависимость  $R$  той же структуры при  $T = 493 \text{ K}$  (точки — эксперимент, сплошная линия — аппроксимация).

контактных площадок от  $T$ . На полученной зависимости имеются три максимума при  $T = 313, 378, 473 \text{ K}$  и один минимум при  $T = 393 \text{ K}$ .

Дифрактограмма исходной гетероструктуры  $\text{Se}(141 \text{ nm})/\text{Bi}(45 \text{ nm})$ , полученной при комнатной температуре  $298 \text{ K}$ , содержит только отражения от гексагональной фазы  $\text{Bi}$  с параметрами кристаллической решетки  $a = 4.546 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.862 \text{ \AA}$  (рис. 2, кривая 1). Следовательно, исходная пленка  $\text{Se}$ , осажденная на стеклянную подложку, была аморфной.

Первый максимум при  $T_1 = 313 \text{ K}$  (рис. 1, вставка  $a$ ) соответствует температуре стеклования ( $T_g$ ) селена. При этой температуре происходит превращение твердого хрупкого селена в вязкотекучую жидкость [20], что способствует растворению  $\text{Bi}$  в пленке  $\text{Se}$ . Электрическое сопротивление  $R$  гетероструктуры  $\text{Se}(141 \text{ nm})/\text{Bi}(45 \text{ nm})$  возрастает с  $226$  до  $237 \Omega$  (рис. 1, вставка  $a$ ).

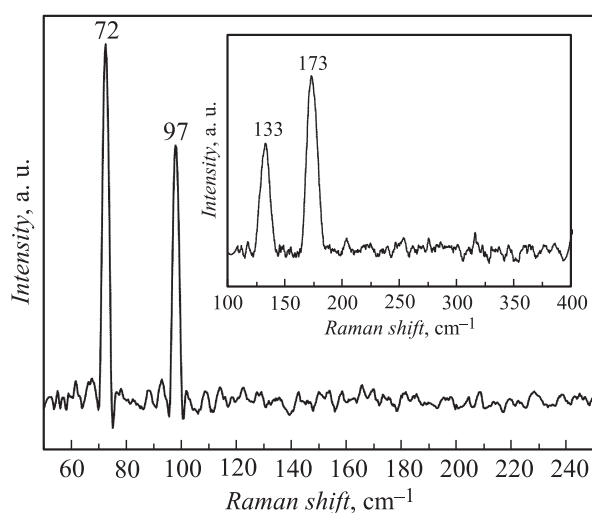


**Рис. 2.** Дифрактограммы гетероструктуры Se(141 nm)/Bi(45 nm) на стеклянной подложке, записанные при комнатной температуре до ее нагрева (1), после ее нагрева до температур 323(2), 368(3), 388(4), 408(5), 483(6) К, а также после ее отжига при 493 К в течение 2 h (7).

Нагрев гетероструктуры Se(141 nm)/Bi(45 nm) до 368 К не приводит к появлению новых кристаллических фаз (рис. 2, кривые 2, 3). В интервале температур 298–368 К происходит дальнейшее растворение Bi в пленке Se, о чем свидетельствует возрастание  $R$  с 226 до 245  $\Omega$  (рис. 1, вставка *a*).

Второй максимум при  $T_2 = 378$  К является температурой фазового перехода аморфного Se в моноклинный Se. Дифрактограмма гетероструктуры Se(141 nm)/Bi(45 nm), полученная после нагрева до 388 К, содержит отражения от моноклинной фазы Se с параметрами кристаллической решетки  $a = 9.054$  Å,  $b = 9.083$  Å,  $c = 11.601$  Å (рис. 2, кривая 4).

Точка  $T_3 = 393$  К, соответствующая минимуму зависимости  $R(T)$ , является температурой, при которой образуются сразу несколько кристаллических фаз: моноклинный Se ( $a = 9.054$  Å,  $b = 9.083$  Å,  $c = 11.601$  Å), гексагональный Se ( $a = 4.368$  Å,  $c = 4.958$  Å) и гексагональный  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  ( $a = 4.143$  Å,  $c = 28.636$  Å) (рис. 2, кривая 5). Одно-



**Рис. 3.** Спектры КРС гетероструктуры  $\text{Se}(141 \text{ nm})/\text{Bi}(45 \text{ nm})$ , полученной при 298 К и после ее отжига при температуре 493 К в течение 2 h (вставка). Спектры КРС записаны при комнатной температуре и возбуждении излучением He–Ne-лазера с  $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ .

временное появление в пленочной системе различных кристаллических фаз и объемных дефектов (микропор и микротрещин) приводит к возрастанию электрического сопротивления  $R$  с 175 до 2020  $\Omega$  (рис. 1). В работе [21] экспериментально показано, что зарождение и рост микропор на границе раздела новой и старой фаз в тонких пленках цирконата-титаната свинца происходит за счет различия в плотностях этих фаз.

Четвертый экстремум (третий максимум) при  $T_4 = 473 \text{ K}$  является температурой плавления Se. При плавлении Se резко возрастает скорость химической реакции между Se и Bi. Металлический Bi полностью растворяется в Se с образованием гексагонального  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (рис. 2, кривая б). Интенсивный рост кристаллических фаз  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  сопровождается уменьшением  $R$  с 2020 до 600  $\Omega$  (рис. 1).

Отжиг гетероструктуры  $\text{Se}(141 \text{ nm})/\text{Bi}(45 \text{ nm})$  при  $T = 493 \text{ K}$  в течение 2 h приводит к ее полной кристаллизации с образованием стехиометрической пленки  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (рис. 2, кривая г). При этом

процесс кристаллизации протекает по экспоненциальному закону, о чем свидетельствует следующий закон изменения  $R$  от времени  $t$ :  $R = R_{in} \exp(-t/\tau) + R_{fin}$ , где  $R_{in} = 281.5 \Omega$ ,  $R_{fin} = 200 \Omega$ ,  $\tau = 20.5 \text{ min}$  (рис. 1, вставка  $b$  — сплошная линия).

Для стехиометрической пленки  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  были рассчитаны средние размеры кристаллитов, которые составили 30 nm.

Результаты исследований спектров КРС исходной гетероструктуры  $\text{Se}(141 \text{ nm})/\text{Bi}(45 \text{ nm})$ , полученной при  $T = 298 \text{ K}$  и отожженной при  $T = 493 \text{ K}$  в течение 2 h, приведены на рис. 3. В неотожженной гетероструктуре  $\text{Se}(141 \text{ nm})/\text{Bi}(45 \text{ nm})$  верхним слоем является Bi, поэтому в спектре КРС наблюдались только две типичные линии гексагонального Bi:  $E_g(72 \text{ cm}^{-1})$  и  $A_{1g}(97 \text{ cm}^{-1})$ , обусловленные колебательными модами атомов Bi [22] (рис. 3). После отжига, в результате которого образуется стехиометрическая пленка  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , в спектре КРС наблюдаются две линии с частотными сдвигами  $133$  и  $173 \text{ cm}^{-1}$ , которые соответствуют модам селенида висмута  $E_g^2$  и  $A_{1g}^2$  соответственно [23] (рис. 3, вставка).

Таким образом, в работе исследованы процессы фазового превращения, протекающие в гетероструктуре  $\text{Se}(141 \text{ nm})/\text{Bi}(45 \text{ nm})$  при вакуумно-термической обработке. Впервые показана возможность получения стехиометрической пленки  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . Установлено, что получение стехиометрической пленки  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  возможно только при определенном соотношении толщин пленок ( $d_{\text{Se}}/d_{\text{Bi}} = 3.13$ ). Любое другое соотношение толщин пленок Se и Bi приводит к синтезу пленки  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  или с избытком Se, или с избытком Bi. Определены температуры фазового перехода, при которых образуются различные кристаллические фазы. Рассчитанные средние размеры кристаллитов для стехиометрической пленки  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  составляли 30 nm. Установлено, что в гетероструктуре  $\text{Se}(141 \text{ nm})/\text{Bi}(45 \text{ nm})$  процесс кристаллизации с образованием стехиометрической пленки  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  полностью завершается при температуре отжига 493 K в течение 2 h.

## Список литературы

- [1] Новоселова А.В., Лазарев В.Б., Медведева З.С. и др. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. М.: Наука, 1979. 340 с.
- [2] Pejova B., Grozdanov I., Tanusevski A. // Mater. Chem. Phys. 2004. V. 83. P. 245–249.

- [3] Xia Y, Qian D, Hsieh D. et al. // Nature Phys. 2009. V. 5. P. 398–402.
- [4] Jamali M, Lü J.S., Jeong J.S. et al. // Nano Lett. 2015. V. 15. P. 7126–7132.
- [5] Лукьянова Л.Н., Бойков Ю.А., Данилов В.А. и др. // ФТТ. 2014. Т. 56. В. 5. С. 907–914.
- [6] Zhang H, Liu C, Qi X. et al. // Nature Phys. 2009. V. 5. P. 438–442.
- [7] Филянина М.В., Климовских И.И., Еремеев С.В. и др. // ФТТ. 2016. Т. 58. В. 4. С. 754–762.
- [8] Pramanik P, Bhattacharya R.N., Mondal A.A. // J. Electrochem. Soc. 1980. V. 2. P. 1857–1858.
- [9] Pejova B, Grozdanov I. // Thin Solid Films. 2002. V. 408. P. 6–10.
- [10] Sankaral B.R., Mane R.S., Lokhande C.D. // Mater. Chem. Phys. 2000. V. 63. P. 230–234.
- [11] He L, Xiu F, Wang Y. et al. // J. Appl. Phys. 2011. V. 109. P. 103702.
- [12] John K.J., Pradeep B., Mathai E. // Solid State Commun. 1993. V. 85. P. 879–881.
- [13] John K.J., Pradeep B., Mathai E. // Solid State Commun. 1992. V. 83. P. 501–503.
- [14] Когай В.Я., Вахрушев А.В., Федотов А.Ю. // Письма в ЖЭТФ. 2012. Т. 95. В. 9. С. 514–517.
- [15] Когай В.Я., Вахрушев А.В. // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. В. 23. С. 34–38.
- [16] Когай В.Я. // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. В. 15. С. 14–21.
- [17] Когай В.Я. // ЖТФ. 2016. Т. 86. В. 3. С. 143–145.
- [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. et al. // J. Nanophotonics. 2016. V. 10. P. 0125051.
- [20] Minaev V.S., Timoshenkov S.P., Kalugin V.V. // J. Optoelectron. Adv. Materials. 2011. V. 13. P. 1393–1399.
- [21] Тентилова И.Ю., Каптелов Е.Ю., Пронин И.П., Уголков В.Л. // Неорганические материалы. 2012. Т. 48. № 11. С. 1269–1273.
- [22] Trentelman K. // J. Raman Spectrosc. 2009. V. 40. P. 585–589.
- [23] Zhang J, Peng Z, Soni A. et al. // Nano Lett. 2011. V. 11. P. 2407–2414.