

УДК 621.315.592

Твердофазные реакции и фазовые превращения в наноразмерной пленочной структуре висмут/селен

© В.Я. Когай, Г.М. Михеев

Институт механики Уральского отделения Российской академии наук,
426067 Ижевск, Россия

E-mail: vkogai@udman.ru

(Получена 20 сентября 2017 г. Принята к печати 18 октября 2017 г.)

Представлены экспериментальные результаты исследований твердофазных реакций и фазовых превращений, протекающих в наноразмерной пленочной структуре Bi/Se при вакуумной термической обработке. Впервые твердофазным синтезом, в зависимости от соотношения толщин слоев Bi и Se, получены нанокристаллические пленки Bi₂Se₃, BiSe и Bi₄Se₃. Определены температуры фазового превращения, при которых происходит образование кристаллических фаз Se, BiSe и Bi₄Se₃. Средние размеры кристаллитов в полученных пленках Bi₂Se₃, BiSe и Bi₄Se₃ составляли 21, 23 и 33 нм соответственно.

DOI: 10.21883/FTP.2018.08.46204.8735

1. Введение

Твердофазные реакции, протекающие в наноразмерных пленках, существенно отличаются от аналогичных процессов в массивных образцах. Большинство твердофазных реакций протекает на границе раздела тонких пленок при температурах 400–800 К, а некоторые и при комнатной температуре [1,2]. Основным механизмом твердофазных реакций в тонких пленках является диффузия вдоль границ зерен, которая на несколько порядков больше объемной диффузии [3]. Высокая дефектность тонких пленок, полученных в неравновесных условиях, позволяет создавать значительный массоперенос вещества при низких температурах. При быстром температурном нагреве пленочных образцов (скорость не менее 20 К/с) твердофазные реакции протекают в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [4,5]. СВС представляет собой волну поверхностного горения, которая распространяется по поверхности пленки со скоростью $(2-10) \cdot 10^{-2}$ м/с [6]. В работах [7–10] нами показано, что в наноразмерных пленочных структурах Se/Cu, Se/In, Se/Ag и Cu(Ag)/Se твердофазные реакции могут протекать самопроизвольно (спонтанно) при комнатной температуре в режиме взрывной кристаллизации. Возникновение спонтанной взрывной кристаллизации в пленочных структурах было связано с кооперативным действием тепловой энергии фазового превращения и энергии упругих напряжений в аморфной пленке Se.

Несмотря на большое количество опубликованных работ по синтезу пленок Bi₂Se₃, BiSe, Bi₄Se₃ различными методами — химическим газофазным осаждением из металлоорганических соединений [11], химическим осаждением [12], химической реакцией последовательно осажденных ионных слоев [13], электрохимическим осаждением [14], молекулярно-лучевой эпитаксией [15], реактивным испарением [16], — мало изученными являются условия формирования фаз Bi₂Se₃, BiSe, Bi₄Se₃. В на-

шей недавней работе [17] сообщалось о возможности получения стехиометрической пленки Bi₂Se₃ вакуумно-термической обработкой гетероструктуры Se/Bi, где нижним слоем является Se, а верхним — Bi. Получить стехиометрическую пленку Bi₂Se₃ можно было только при определенном соотношении толщин слоев селена и висмута $d_{Se}/d_{Bi} = 3.13$ (например, при толщинах 94/30, 141/45, 188/60 нм и др.). Любое другое соотношение толщин пленок Se и Bi приводило к синтезу пленки Bi₂Se₃ с избытком Se или Bi. В отличие от пленочной структуры Se/Bi, в пленочной структуре Bi/Se, где нижним слоем является Bi, а верхним — Se, возрастает возможность получения не только стехиометрической пленки Bi₂Se₃, но и нанокристаллических пленок BiSe, Bi₄Se₃.

Целью настоящей работы является исследование твердофазных реакций и фазовых превращений, протекающих в наноразмерных пленочных структурах Bi/Se при вакуумной термической обработке, и определение условий формирования кристаллических фаз Bi₂Se₃, BiSe и Bi₄Se₃.

2. Методика эксперимента

Формирование наноразмерной пленочной структуры Bi/Se осуществлялось методом вакуумного термического испарения. Испарение навесок исходных компонентов Bi и Se проводилось из молибденового и танталового испарителей соответственно. Навески готовились взвешиванием на электронных весах с точностью ± 0.01 мг. Вакуум в рабочей камере был на уровне остаточного давления 10^{-3} Па, температура стеклянной подложки составляла 300 К. Для определения толщины пленок Bi и Se использовался эллипсометрический метод. Идентификация образующихся фаз проводилась на дифрактометре D2 PHASER фирмы Bruker (CuK α -излучение). Обработка данных рентгеновской ди-

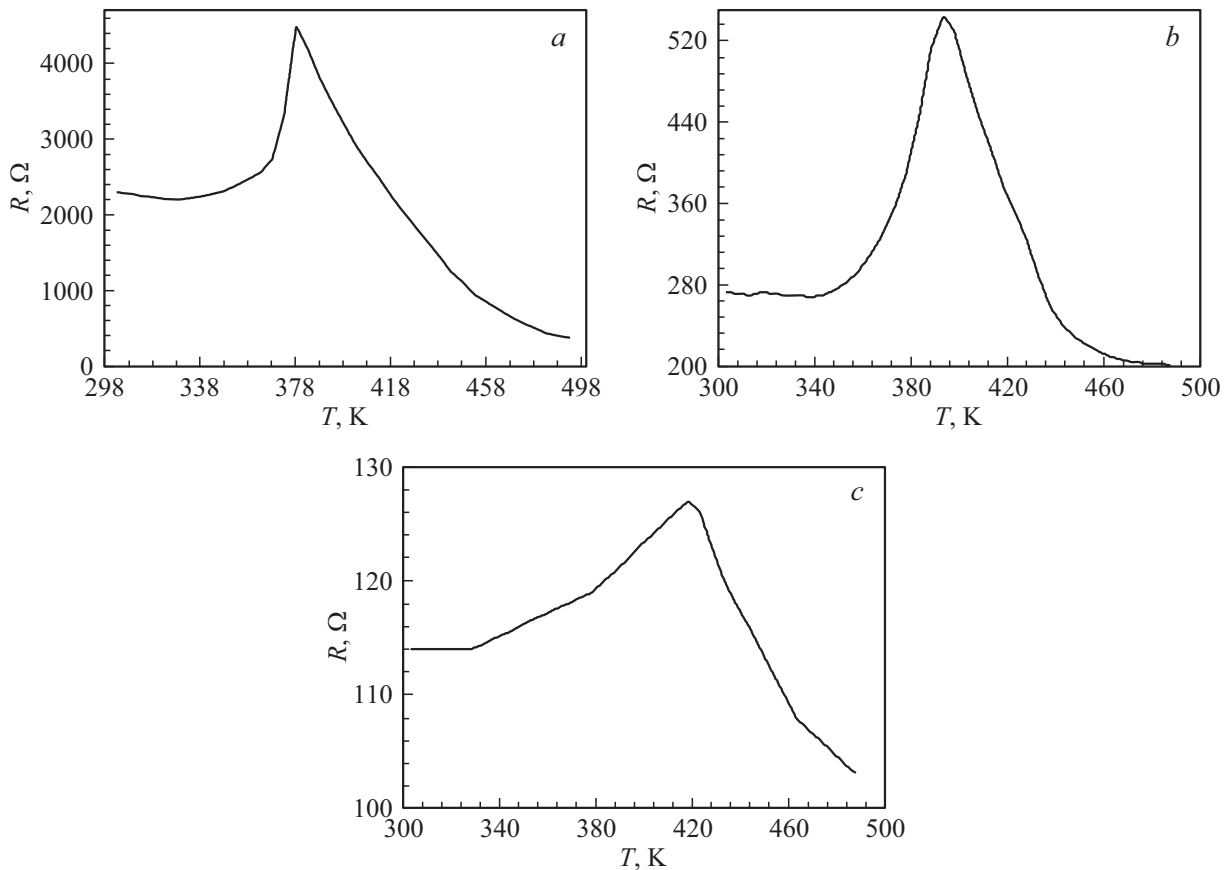


Рис. 1. Динамическая зависимость электрического сопротивления наноразмерной пленочной структуры Bi/Se, сформированной в межэлектродном зазоре контактных площадок, от температуры нагрева подложки с постоянной скоростью 2 К/мин. Соотношение толщин слоев Bi и Se: *a* — 17/138 нм, *b* — 21/138 нм, *c* — 26/138 нм.

фракции осуществлялась с помощью универсальной программы DIFFRAC.EVA.

Наноразмерная пленочная структура Bi/Se формировалась одновременно на чистой стеклянной подложке размером 30×15 мм и в межэлектродном зазоре контактных площадок, полученных также на стеклянной подложке. Контактные площадки с межэлектродным зазором 0.5×1.0 мм были изготовлены по масочной технологии и представляли собой двухслойные металлические пленки Cr/Au.

Исследование динамической зависимости электрического сопротивления R пленочной структуры Bi/Se, сформированной в межэлектродном зазоре контактных площадок, от температуры подложки T проводилось в рабочей камере при вакууме на уровне 10^{-3} Па. Термический нагрев образца в интервале температур 298–493 К осуществлялся с постоянной скоростью 2 К/мин.

3. Результаты и обсуждение

Проанализировав многочисленные экспериментальные данные, установили, что в зависимости от соотношения толщин слоев Bi и Se при вакуумно-термическом

нагреве можно получить нанокристаллические пленки Bi_2Se_3 , BiSe и Bi_4Se_3 . Эти возможности демонстрируются на примере пленочных структур Bi/Se с толщинами слоев 17/138, 21/138 и 26/138 нм, т.е. имеющих различную толщину Bi при заданной толщине Se.

На рис. 1 представлены динамические зависимости электрического сопротивления R пленочной структуры, сформированной в межэлектродном зазоре контактных площадок, от температуры T нагрева подложки. На полученных зависимостях имеются максимумы. Для пленочной структуры Bi/Se с толщинами слоев 17/138 нм максимум, наблюдается при температуре $T_{\max 1} = 378$ К (рис. 1, *a*), для структуры с толщинами 21/138 нм при температуре $T_{\max 2} = 393$ К (рис. 1, *b*), для структуры с толщинами 26/138 нм — $T_{\max 3} = 418$ К (рис. 1, *c*). Точки максимума являются температурами фазового превращения, при которых происходит образование различных кристаллических фаз. Для подтверждения этого был исследован фазовый состав пленочных структур Bi/Se, полученных на стеклянных подложках размером 30×15 мм после их нагрева в вакуумной камере до заданных температур. Сначала пленочная структура Bi/Se нагревалась до температуры $T = T_{\max i} - 15$ К, где $i = 1, 2, 3$, и при достижении этой температуры печь

сразу же отключалась. После охлаждения до комнатной температуры образец вынимался из вакуумной камеры и исследовался на дифрактометре. Затем аналогичный цикл операций (нагрев, охлаждение и снятие дифрактограммы) был проведен для этого же образца, но при другой температуре, $T = T_{\max i} + 15$ К.

Дифрактограммы исходных пленочных структур Bi/Se с толщинами слоев Bi и Se 17/138, 21/138 и 26/138 нм, полученных на стеклянных подложках размером 30×15 мм при комнатной температуре (298 К), содержат только отражения от гексагональной фазы Bi с параметрами кристаллической решетки $a = 4.546$ Å, $c = 11.862$ Å (рис. 2, 3, 4, кривые 1). Следовательно, пленка Se, осажденная на слой Bi, была аморфной.

Вакуумный нагрев пленочной структуры 17/138 нм до 363 К приводит к растворению Bi в пленке Se и возрастанию электрического сопротивления с 2300 до 4500 Ом (рис. 1, а), а также появлению зародышей моноклинной фазы Se (рис. 2, кривая 2). При температуре $T_{\max 1} = 378$ К происходит фазовое превращение селена из аморфного в моноклинный. Дифрактограмма пленочной структуры 17/138 нм, полученная после нагрева до 393 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 3). При этом электрическое сопротивление пленочной структуры уменьшается с 4500 до 3400 Ом (рис. 1, кривая а). Отжиг образца при температуре 493 К в течение 30 мин приводит к полному растворению Bi в пленке Se и образованию гексагональной фазы Bi_2Se_3 с параметрами кристаллической решетки $a = 4.143$ Å, $c = 28.636$ Å (рис. 2, кривая 4). Дальнейший отжиг пленочной структуры 17/138 нм при температуре 493 К в течение 1 ч приводит к синтезу стехиометрической пленки Bi_2Se_3 (рис. 2, кривая 5).

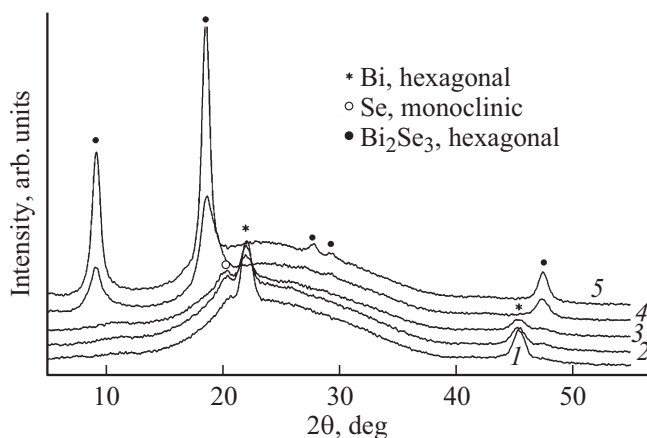


Рис. 2. Дифрактограммы наноразмерной пленочной структуры Bi/Se с соотношением толщин слоев 17/138 нм на стеклянной подложке, записанные при комнатной температуре до нагрева (1), после нагрева до температур 363 (2), 393 К (3), после отжига при температуре 493 К в течение 30 мин (4) и 1 ч (5).

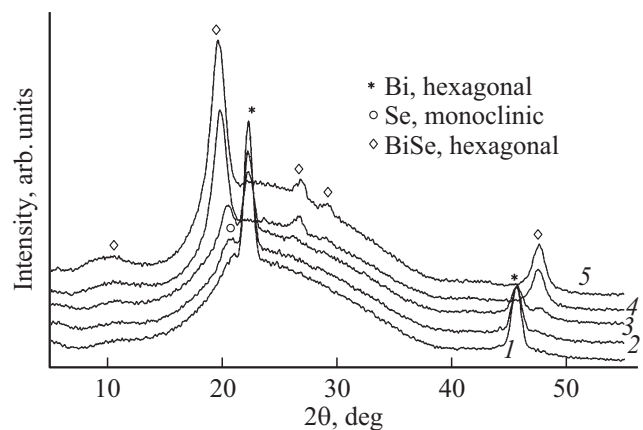


Рис. 3. Дифрактограммы наноразмерной пленочной структуры Bi/Se с соотношением толщин слоев 21/138 нм на стеклянной подложке, записанные при комнатной температуре до нагрева (1), после нагрева до температур 378 (2), 408 К (3), после отжига при температуре 493 К в течение 30 мин (4) и 1 ч (5).

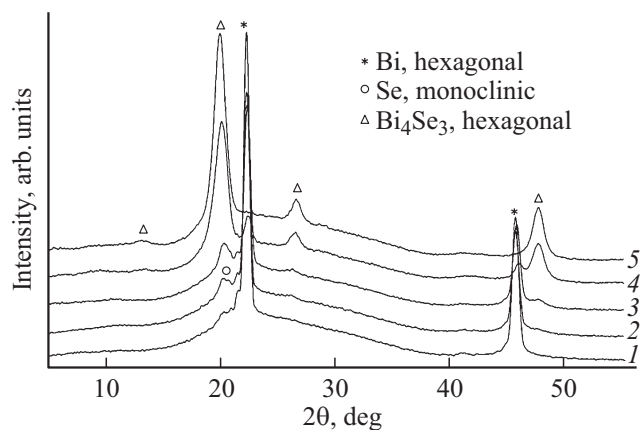


Рис. 4. Дифрактограммы наноразмерной пленочной структуры Bi/Se с соотношением толщин слоев 26/138 нм на стеклянной подложке, записанные при комнатной температуре до нагрева (1), после нагрева до температур 403 (2), 433 К (3), после отжига при температуре 493 К в течение 30 мин (4) и 1 ч (5).

При изменении соотношения толщин слоев Bi и Se возрастает возможность зарождения других кристаллических фаз.

Вакуумный нагрев пленочной структуры Bi/Se с толщинами слоев 21/138 нм до температуры 378 К приводит к образованию моноклинной фазы Se (рис. 3, кривая 2) и растворению Bi в пленке Se. При этом возрастает электрическое сопротивление с 272 до 545 Ом (рис. 1, б). $T_{\max 2} = 393$ К является температурой, при которой начинается зарождение кристаллических фаз BiSe. Дифракционная картина пленочной структуры 21/138 нм после ее нагрева до температуры 408 К содержит отражения от гексагональной фазы BiSe с параметрами кристаллической решетки $a = 4.180$ Å, $c = 22.800$ Å (рис. 3,

кривая 3). Отжиг пленочной структуры 21/138 нм при температуре 493 К в течение 30 мин (рис. 3, кривая 4) и 1 ч (рис. 3, кривая 5) приводит также к полному растворению Bi в пленке Se и образованию нанокристаллической пленки BiSe.

Дифрактограмма пленочной структуры Bi/Se с толщинами слоев 26/138 нм после вакуумного нагрева до температуры 403 К содержит отражения от моноклинной фазы Se (рис. 4, кривая 2). В точке максимума при температуре $T_{\max 3} = 418$ К происходит зарождение кристаллических фаз Bi_4Se_3 . Вакуумный нагрев пленочной структуры 26/138 нм до температуры 433 К приводит к появлению отражений от гексагональной фазы Bi_4Se_3 с параметрами кристаллической решетки $a = 4.270 \text{ \AA}$, $c = 40.000 \text{ \AA}$ (рис. 4, кривая 3) и понижению электрического сопротивления R с 120 до 103 Ом (рис. 1, с). Отжиг пленочной структуры 26/138 нм при температуре 493 К в течение 30 мин (рис. 4, кривая 4) и 1 ч (рис. 4, кривая 5) приводит к образованию нанокристаллической пленки Bi_4Se_3 .

Рассчитанные средние размеры кристаллитов для нанокристаллических пленок Bi_2Se_3 , BiSe и Bi_4Se_3 составляли 21, 23 и 33 нм соответственно.

4. Заключение

Проведенные эксперименты показали, что в зависимости от соотношения толщин пленок Bi и Se при вакуумной термической обработке пленочной структуры Bi/Se можно получить нанокристаллические пленки Bi_2Se_3 , BiSe и Bi_4Se_3 . Точки максимума на динамической зависимости электрического сопротивления R пленочной структуры Bi/Se, сформированной в межэлектродном зазоре контактных площадок от температуры T нагрева подложки, являются температурами фазового превращения, при которых образуются моноклинная фаза Se и гексагональные фазы BiSe, Bi_4Se_3 . Рассчитанные с помощью универсальной программы DIFFRAC.EVA средние размеры кристаллитов для пленок Bi_2Se_3 , BiSe и Bi_4Se_3 составляли 21, 23 и 33 нм соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке госзадания ИМ УрО РАН (номер гос. регистрации ААА-А16-1160311110138-0).

Список литературы

- [1] L.A. Clevenger, B. Arcort, W. Ziegler, E.G. Colgan, Q.Z. Hong, F.M. d'Heurle, C. Cabral jr., T.A. Gallo, J.M.E. Harper. *J. Appl. Phys.*, **83** (1), 90 (1998).
- [2] V. Simic, Z. Marincovic. *Mater. Sci.*, **33**, 561 (1998).
- [3] *Тонкие пленки. Взаимная диффузия и реакции*, под ред. Дж. Поута, К. Ту, Дж. Мейера (М., Мир, 1982) гл. 7, с. 163.
- [4] В.Г. Мягков, Л.Е. Быкова. *ДАН*, **354**, 777 (1997).
- [5] В.Г. Мягков, В.С. Жигалов, Л.Е. Быкова, В.К. Мальцев. *ЖТФ*, **68**, 58 (1998).
- [6] В.Г. Мягков, Л.Е. Быкова, В.С. Жигалов, А.И. Польский, Ф.В. Мягков. *Письма ЖЭТФ*, **71**, 268 (2000).
- [7] В.Я. Когай, А.В. Вахрушев, А.Ю. Федотов. *Письма ЖЭТФ*, **95** (9), 514 (2012).
- [8] В.Я. Когай, А.В. Вахрушев. *Письма в ЖТФ*, **39** (23), 34 (2013).
- [9] В.Я. Когай. *Письма в ЖТФ*, **40** (15), 14 (2014).
- [10] В.Я. Когай. *ЖТФ*, **86** (3), 143 (2016).
- [11] X. Guo, Z.J. Xu, H.C. Liu, B. Zhao, X.Q. Dai, H.T. He, J.N. Wang, H.J. Liu, W.K. Ho, M.H. Xie. *Appl. Phys. Lett.*, **102**, 151604 (2013).
- [12] P. Pramanik, R.N. Bhattacharya, A.A. Mondal. *J. Electrochem. Soc.*, **2**, 1857 (1980).
- [13] B. Pejova, I. Grozdanov. *Thin Sol. Films*, **408**, 6 (2002).
- [14] B.R. Sankapal, R.S. Mane, C.D. Lokhande. *Mater. Chem. Phys.*, **63**, 230 (2000).
- [15] L. He, F. Xiu, Y. Wang. A.V. Fedorov, G. Huang, X. Kou, M. Lang, W.P. Beyermann, J. Zou, K.L. Wang. *J. Appl. Phys.*, **109**, 103702 (2011).
- [16] K.J. John, B. Pradeep, E. Mathai. *Solid State Commun.*, **85**, 879 (1993).
- [17] В.Я. Когай, К.Г. Михеев, Г.М. Михеев. *Письма в ЖТФ*, **43** (15), 34 (2017).

Редактор Л.В. Шаронова

Solid-phase reactions and phase transformations in a bismuth/selenium nanosize film structure

V.Ya. Kogai, G.M. Mikheev

Institute of Mechanics,
Ural Branch of Russian Academy of Sciences,
426067 Izhevsk, Russia

Abstract Experimental results of investigations of solid-phase reactions and phase transformations in a Bi/Se nanosized film structure under vacuum-thermal treatment are presented. For the first time, nanocrystalline films Bi_2Se_3 , BiSe, and Bi_4Se_3 were obtained by solid-phase synthesis depending on the ratio of the thicknesses of the Bi and Se layers. The temperatures of the Se, BiSe, and Bi_4Se_3 nanocrystalline phases formation are determined. The average crystallite sizes of the Bi_2Se_3 , BiSe, and Bi_4Se_3 films were 21, 23, and 33 nm, respectively.