

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 (α -, β -, γ -), тригональную, ромбоэдрическую и другие элементарные решетки. Благодаря уникальной гибкости структуры, состоящей из колец Se_8 , 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 η — ширина пика на дифрактограмме на половине его высоты, θ — 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 μ 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/cm², 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⁻¹ соответствует колебаниям в кольцах Se₈ стеклообразного Se [20]. Было установлено, что после облучения пленок лазерным лучом при $P_S \sim 50\text{--}510$ W/cm² в течение $t = 5$ s характерной особенностью спектров КРС пленок являются две интенсивные колебательные моды: одна в интервале 230–240 cm⁻¹, другая при 250 cm⁻¹ (рис. 1, кривые 2, 3). Согласно [21], линия рассеяния с частотным сдвигом 230–240 cm⁻¹ обусловлена колебаниями в цепях Se–Se. Было обнаружено, что при увеличении

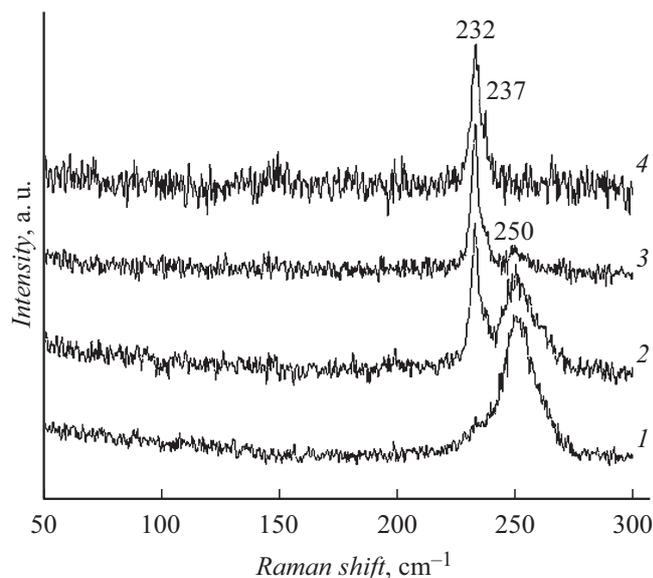


Рис. 1. Типичные спектры КРС пленок Se, полученные до (1) и после их лазерного облучения на длине волны 632.8 nm в течение $t = 5$ s в разных точках при плотностях лазерной мощности $P_S = 50$ (2), 510 (3), 3560 W/cm² (4). Все спектры записаны при $P_S = 5$ W/cm² при комнатной температуре и нормированы на максимальный пик.

P_S от 50 до 510 W/cm² интенсивность колебательной моды 250 cm⁻¹ уменьшается, а моды 232 cm⁻¹ увеличивается. После облучения пленок Se при $P_S > 510$ W/cm² в спектрах КРС наблюдается единственная высокоинтенсивная колебательная мода 232 cm⁻¹. При этом компонента 237 cm⁻¹ (линия симметричных колебаний связей Se–Se [3,21]) остается низкоинтенсивной. Было установлено, что при $t > 5$ s в диапазоне плотностей мощности 50–510 W/cm² в спектрах КРС остается единственная высокоинтенсивная колебательная мода 232 cm⁻¹, 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/cm² 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, а, кривая 2), интенсивность которого со временем увеличивается (рис. 2, а, 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 β -Se, а пики при 41.37 и 65.1 deg — к моноклинному, ромбоэдрическому и гексагональному Se.

На рис. 2, б показана микроэлектроннограмма облученного участка пленки, дифрактограмма которого представлена на рис. 2, а (кривая 3). На ней отчетливо видны рефлексы, обусловленные кристаллическими фазами моноклинного β -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 β -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 β -Se и ромбоэдрического Se при комнатной температуре. Вероятно, кристаллизации моноклинного β -Se₈ и ромбоэдрического Se₆ способствует высокая концентрация в свеженапыленной стеклообразной пленке Se фрагментов Se₈ и Se₆, а стабильность образовавшихся кристаллитов обусловлена их малыми

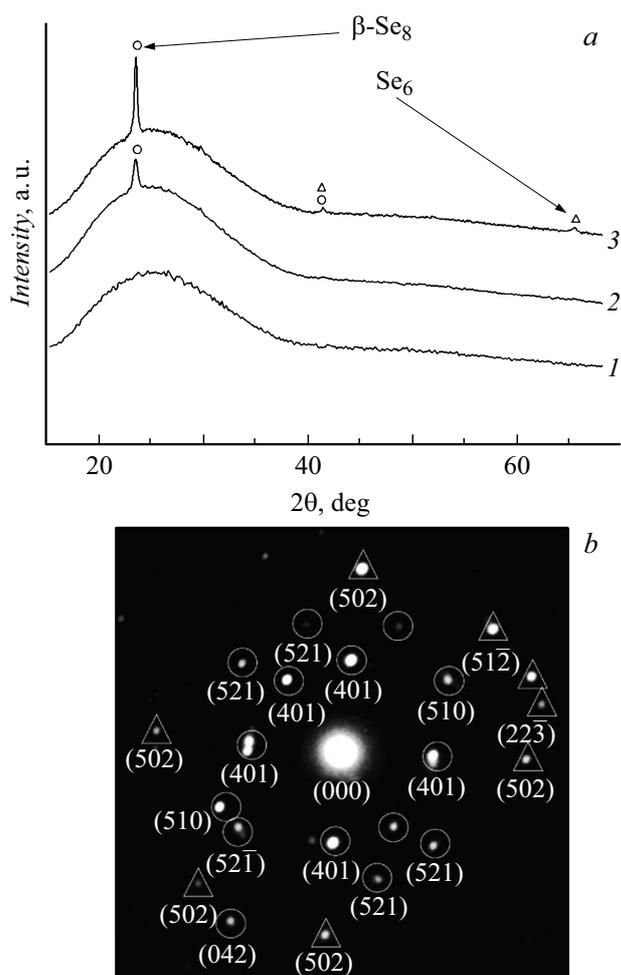


Рис. 2. Дифрактограммы (а) пленки Se на стеклянной подложке до (1) и после (2, 3) их лазерного облучения с плотностью мощности 50 W/cm^2 спустя 15 (2) и 525 дней (3), а также характерная микроэлектронограмма (b) облученного участка пленки Se спустя 525 дней. Кружки — отражения от кристаллической решетки моноклинного $\beta\text{-Se}_8$ (PDF 01-073-2121), треугольники — от ромбоэдрического Se_6 (PDF 01-089-1516).

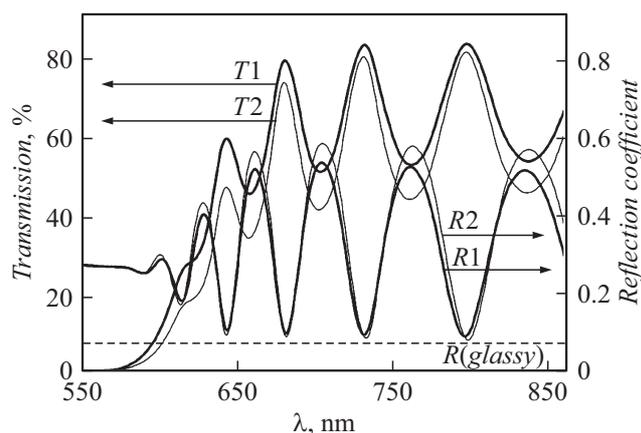


Рис. 3. Спектры пропускания и отражения свеженанпыленной пленки Se (T_1 , R_1) и пленки спустя 525 дней после лазерного облучения с плотностью мощности 50 W/cm^2 (T_2 , R_2). $R(\text{glassy})$ — спектр отражения стеклянной подложки.

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

На рис. 3 показаны спектры пропускания и отражения свеженанпыленной 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 β -Se и ромбоэдрического Se, обладает меньшим коэффициентом пропускания, но большим коэффициентом отражения, чем аморфная свеженанпыленная пленка, причем максимальное увеличение коэффициента отражения достигает 8% (рис. 3, кривые R_1 , R_2). 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 β -Se₈ и ромбоэдрического Se₆ 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 Se_6 и их дальнейший рост при комнатной температуре. Кристаллизации данных фаз способствует высокая концентрация в свеженапыленной стеклообразной пленке Se фрагментов Se_8 и 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.