

Фазовые превращения в композитных пленках системы Se-Cu, полученных взрывной кристаллизацией и термическим отжигом

© В.Я. Когай, Т.Н. Могилева, А.Е. Фатеев, Г.М. Михеев

Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук, 426067 Ижевск, Россия

E-mail: vkogai@udman.ru

Поступила в Редакцию 19 января 2022 г.

В окончательной редакции 14 февраля 2022 г.

Принята к публикации 14 февраля 2022 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований фазового превращения в композитных пленках системы Se-Cu, полученных в вакууме в процессе последовательного термического осаждения селена и меди на стеклянную подложку. При фиксированной толщине слоя селена (45 нм) исследовалось влияние толщины слоя меди (40–115 нм) на фазовый состав синтезированных пленок, формируемых в процессе взрывной кристаллизации, происходящей при взаимодействии горячих кластеров меди с легкоплавким селеном. Установлено, что последующий термический отжиг синтезированных пленок сопровождается существенным изменением их фазового состава и спектров оптического пропускания.

Ключевые слова: фазовые превращения, композитные пленки системы Se-Cu, взрывная кристаллизация, термический отжиг, оптические свойства.

DOI: 10.21883/FTP.2022.06.52615.9802

1. Введение

Благодаря своей композиционной и структурной универсальности селениды меди привлекают все большее внимание. Наиболее изученными являются стехиометрические (CuSe_2 , CuSe , Cu_3Se_2 и Cu_2Se) и нестехиометрические (Cu_{2-x}Se) составы, где $0 < x < 2$ [1]. Селенид меди обладает уникальными фотоэлектрическими и оптическими свойствами и поэтому находит широкое применение в различных электронных и оптоэлектронных устройствах [2,3]. В зависимости от методов получения тонкие пленки селенида меди кристаллизуются в ромбической [4], кубической, гексагональной [5] и тетрагональной [6] структурах. Селенид меди получают механохимическим синтезом и компактированием с помощью искрового плазменного спекания и горячего пресования [7], селенизацией [8], электроосаждением [9], сольвоотермальным методом [10], импульсным лазерным осаждением [11], золь-гель методом [12], химическим осаждением из водных растворов [13]. Для большинства из перечисленных выше методов синтеза селенида меди требуется сложное технологическое оборудование с созданием глубокого вакуума и высоких температур.

Одним из перспективных методов получения тонких кристаллических пленок селенида меди является синтез пленок в режиме взрывной кристаллизации при формировании в вакууме пленочной структуры Se/Cu. Этот метод позволяет получать пленки селенида меди при комнатной температуре (температура подложки 25°C) [14].

Ранее [15] нами было показано, что путем изменения соотношения атомов меди и селена в образце с учетом их атомных радиусов можно управлять фазовым составом синтезируемых пленок. Также было установлено,

что при облучении тонких стехиометрических CuSe и композитных CuSe/Se пленок лазерными импульсами фемтосекундной длительности в них могут возбуждаться импульсы фототока, зависящие от поляризации падающего излучения [16–19]. Наибольший интерес вызывает исследование циркулярного фототока, зависящего от направления вращения вектора электрического поля падающего излучения, наблюдаемого в указанных тонкопленочных структурах [17,18,20]. Варьируя фазовый состав синтезируемых пленок, можно управлять эффективностью генерации циркулярного фототока и изучить механизмы его возникновения.

Композитные пленки селенида меди с различным фазовым составом можно получить не только изменением соотношения толщин слоев селена и меди, но и их последующим термическим отжигом. Возможность эффективного применения композитных пленок системы Se-Cu зависит от их оптических свойств, в частности от оптической ширины запрещенной зоны E_g . Согласно литературным данным [21–24], E_g в пленках селенида меди может варьироваться в широком диапазоне от 2 до 3 эВ и от 1.1 до 1.5 эВ при прямых и непрямых оптических переходах соответственно.

Также в работе [25] сообщалось, что наночастицы CuSe имеют $E_g \sim 4$ эВ в областях прямых оптических переходов и 1.87 эВ в областях непрямых переходов. По мнению авторов [22], большие значения E_g в областях непрямых оптических переходов связаны с эффектом квантового ограничения, в результате которого электроны локализуются в отдельных кристаллитах.

Цель настоящей работы заключается в исследовании фазовых превращений, происходящих в композитных пленках системы Se-Cu при взрывной кристаллизации и последующем термическом отжиге, а также в изучении их оптических свойств.

2. Методика эксперимента

Формирование пленочной структуры Se/Cu осуществлялось методом вакуумно-термического испарения. Вакуум в рабочей камере и температура стеклянной подложки составляли 10^{-3} Па и 25°C соответственно. Осаждение пленок Se и Cu производилось в едином вакуумном цикле последовательным испарением навесок Se, а затем Cu на стеклянные подложки с размерами $20 \times 15 \times 1.5$ мм.

Нами в работе [15] методом вакуумно-термического испарения были получены композитные пленки CuSe/a-Se (a-Se—аморфный селен). Для испарения навески Se использовался танталовый эффузионный испаритель коробчатого типа. Скорость осаждения Se составляла 9.5 нм/с. В настоящей работе для испарения навески Se применялся эффузионный испаритель трубчатого типа. При этом скорость осаждения пленки Se составляла 20 нм/с. Изменяя массу навесок Se и Cu, а следовательно, и соотношение их толщин ($d_{\text{Se}}/d_{\text{Cu}}$), можно получить нанокристаллические пленки селенида меди с различным фазовым составом.

Термический отжиг пленок, полученных взрывной кристаллизацией, проводили в рабочей камере при вакууме 10^{-3} Па. В работе [26] было установлено, что переход моноклинного селена в тригональный селен полностью завершается при 120°C в течение 1 ч, а при температуре 65°C данный процесс длится свыше 17 сут. Кроме этого, в работе [7] показано, что переход α -фазы Cu_2Se в β - Cu_2Se начинается уже при 140°C . Исходя из вышесказанного нами были выбраны температура и время отжига 140°C и 30 мин соответственно.

Для определения толщины пленок Se и Cu использовали эллипсометрический метод.

Кристаллическую структуру и фазовый состав пленок исследовали при комнатной температуре на дифрактометре D2 PHASER фирмы Bruker. Использовали $\text{CuK}\alpha$ -излучение ($\lambda = 0.154$ нм). С помощью универсальной программы DIFFRAC.EVA проводили сглаживание дифракционных кривых и вычитание фона, обусловленного рассеянием рентгеновских лучей на стеклянной подложке. Далее производилась идентификация фазового состава синтезированных пленок.

Регистрацию спектров пропускания пленок селенида меди, полученных на стекле, выполняли на спектрофотометре СФ-56. Спектры пропускания снимались относительно чистой стеклянной подложки в диапазоне длин волн 400–1100 нм с шагом 1 нм. Оптические параметры, такие как коэффициент экстинкции k , коэффициент поглощения α и оптическая ширина запрещенной зоны E_g , определялись из спектров пропускания композитных пленок системы Se-Cu. Коэффициент экстинкции рассчитывался по формуле $k = 2.303 \log(1/T)\lambda/4\pi d$, где T — коэффициент пропускания, λ — длина волны, d — толщина пленки. Коэффициент поглощения α определялся по формуле $\alpha = 4\pi k/\lambda$. Данные оптических исследований анализировались на основе соотношения

Бардина [27], в котором коэффициент поглощения пленки α связан с энергией падающих на нее фотонов $h\nu$ уравнением $(\alpha h\nu)^m = A(h\nu - E_g)$, где A — коэффициент, зависящий от пропускающей способности пленки и ее толщины, E_g — оптическая ширина запрещенной зоны, m — коэффициент, характеризующий тип оптического перехода ($m = 2$ — прямой оптический переход, $m = 1/2$ — непрямой). Значения E_g синтезированных пленок определялись построением спектральной зависимости величины $(\alpha h\nu)^m$ от $h\nu$ с последующей экстраполяцией полученной кривой линейной функцией до оси абсцисс (см., например, [28]).

3. Результаты и обсуждение

Композитные пленки системы Se-Cu получали твердофазным синтезом при формировании в едином вакуумном цикле пленочной структуры Se/Cu. При этом толщина пленки селена во всех образцах была одинаковой и составляла 45 нм, а толщина пленки меди изменялась от 40 до 115 нм.

Увеличение скорости осаждения Se до 20 нм/с приводило к возрастанию концентрации дефектов в пленке Se, а следовательно, и к росту энергии упругих напряжений в ней. Релаксация этой энергии при осаждении кластеров Cu на пленку Se приводила к активации твердофазной химической реакции между медью и селеном с образованием CuSe и кристаллизации избыточного аморфного селена с образованием моноклинной фазы Se_8 . В результате композитная пленка, полученная при скорости осаждения Se 20 нм/с, содержит гексагональную фазу CuSe и моноклинную фазу Se_8 , а также аморфную фазу a-Se (см. далее рис. 1, кривая 1).

Следует отметить, что об активации твердофазной химической реакции, протекающей в пленочной структуре Cu/As₂Se₃, энергией упругих напряжений и механизме действия положительной обратной связи между химической реакцией в твердом теле и упругими напряжениями сообщалось нами в работе [29]. Также известно, что моноклинная фаза Se_8 обнаруживается в тонких (до 120 нм) поликристаллических пленках Ge-Se, полученных вакуумно-термическим испарением на стеклянной подложке, находящейся при комнатной температуре. Скорость осаждения пленки составляла 10 нм/с [30].

Так как температура испарения Cu 1260°C значительно выше, чем температура плавления селена 217°C , то при осаждении Cu на слой Se на границе между слоями возможно появление жидкой прослойки. В результате образования жидкой прослойки резко увеличивается скорость химической реакции между Cu и Se. Это приводит к интенсивному росту зародышевых кристаллов селенида меди и значительному выделению тепловой энергии фазового превращения. Кроме того, в пленочной системе из-за различия мольных объемов кристаллических фаз в ней возрастает и энергия упругих напряжений. Кооперативное действие тепловой энергии фазового превращения и энергии упругих напряжений приводит к развитию взрывной кристаллизации [31].

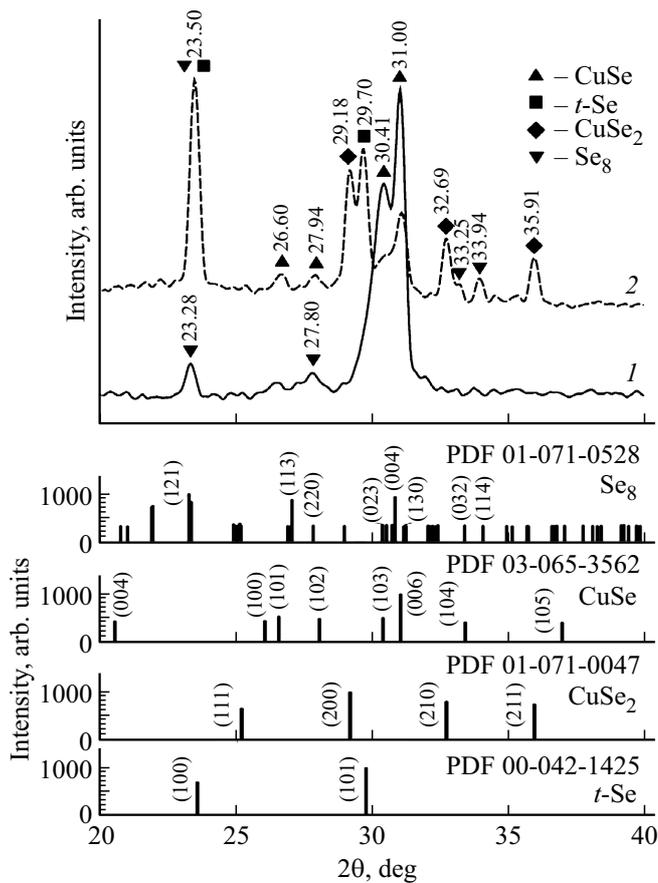


Рис. 1. Дифрактограммы пленочной структуры Se(45 нм)/Cu(40 нм) после взрывной кристаллизации (1) и их термического отжига при 140°C в течение 30 мин (2), а также штрих-рентгенограммы и hkl обнаруженных фаз при возбуждении рентгеновским излучением $\text{CuK}\alpha$.

На рис. 1 показаны дифрактограммы пленочной структуры Se(45 нм)/Cu(40 нм), полученной взрывной кристаллизацией (кривая 1), и этой же пленки после ее отжига при 140°C в течение 30 мин (кривая 2). На дифрактограмме исходной синтезированной пленки имеются дифракционные пики, соответствующие линиям отражения от гексагональной фазы CuSe и моноклинной фазы Se₈ (рис. 1, кривая 1). Видно, что фаза CuSe является преобладающей. Согласно справочным данным, CuSe принадлежит пространственной группе симметрии $P63/mmc$ (PDF 03-065-3562) с параметрами кристаллической решетки $a = 0.3948$ нм, $c = 1.728$ нм. Текстурированный рост кристаллитов CuSe происходит в плоскостях (103) и (006), соответствующих углам рассеяния $2\theta = 30.4$ и 31° (рис. 1, кривая 1). Моноклинная фаза Se₈ с параметрами кристаллической решетки $a = 0.9054$ нм, $b = 0.9083$ нм и $c = 1.1601$ нм принадлежит пространственной группе симметрии $P21/n$ (PDF 01-071-0528). На дифрактограмме, представленной на рис. 1 (кривая 1), эта фаза проявляется в виде линии с углом рассеяния $2\theta = 23.28^\circ$. Рост кристаллитов Se₈ происходит в плоскости (121). На дифрак-

тограмме синтезированной пленки отражения от кристаллитов Cu отсутствуют, что свидетельствует о том, что медь растворяется в пленке селена с образованием кристаллитов CuSe. Таким образом, исходная синтезированная пленка, полученная взрывной кристаллизацией, является композитом, содержащим две кристаллические фазы CuSe, Se₈ и аморфную фазу a -Se. Последующий термический отжиг этой же пленки при 140°C в течение 30 мин приводит к появлению дифракционных пиков от тригональной фазы Se (t -Se). Об этом свидетельствуют два интенсивных пика при углах рассеяния $2\theta = 23.5$ и 29.7° . Эти пики возникают за счет рассеяния рентгеновского излучения на кристаллографических плоскостях (100) и (101) t -Se (рис. 1, кривая 2). Фаза t -Se с параметрами кристаллической решетки $a = 0.4358$ нм и $c = 0.4950$ нм принадлежит пространственной группе симметрии $P3_121$ (PDF 00-042-1425). Эта фаза зарождается и формируется при термическом отжиге за счет кристаллизации аморфной фазы Se, не проявляющейся на дифрактограмме в виде отдельных пиков. Следует отметить, что текстурированный рост кристаллитов t -Se происходит в плоскости (100) (рис. 1, кривая 2). Кроме перечисленных пиков, на дифрактограмме отожженной пленки появляются другие пики, соответствующие линиям отражения от кубической фазы CuSe₂, принадлежащей пространственной группе симметрии $Pa-3$ (PDF 01-071-0047) с параметрами кристаллической решетки $a = 0.6116$ нм (рис. 1, кривая 2). Об этом свидетельствуют пики с углами рассеяния $2\theta = 29.18$, 32.69 и 35.91° .

На рис. 2, а представлены спектры оптического пропускания синтезированной пленочной структуры до (кривая 1) и после (кривая 2) термического отжига. Видно, что после термического отжига коэффициент пропускания пленки существенно уменьшается на всех длинах волн в широком спектральном диапазоне от 400 до 1100 нм. Это можно объяснить изменением фазового состава пленки после термического отжига. В частности, известно, что превращение аморфного селена в кристаллический t -Se сопровождается существенным увеличением оптической плотности пленочного материала в видимой и ближней инфракрасной областях [32].

Для определения E_g полученных пленок были использованы спектры оптического пропускания, представленные на рис. 2, а. Найденные значения E_g композитной пленки CuSe/Se₈/ a -Se (полученной до отжига) в областях прямых и непрямых оптических переходов составили 2.2 и 1.87 эВ соответственно. После ее термической обработки образовалась более сложная композитная пленка CuSe/Se₈/ t -Se/CuSe₂, значения E_g которой в областях прямых и непрямых оптических переходов составили 2.18 и 1.45 эВ соответственно.

Таким образом, в пленочной структуре Se(45 нм)/Cu(40 нм) при взрывной кристаллизации образуются кристаллиты Se₈ и CuSe, а также аморфный Se. Последующий термический отжиг синтезированной пленочной структуры приводит к возникновению

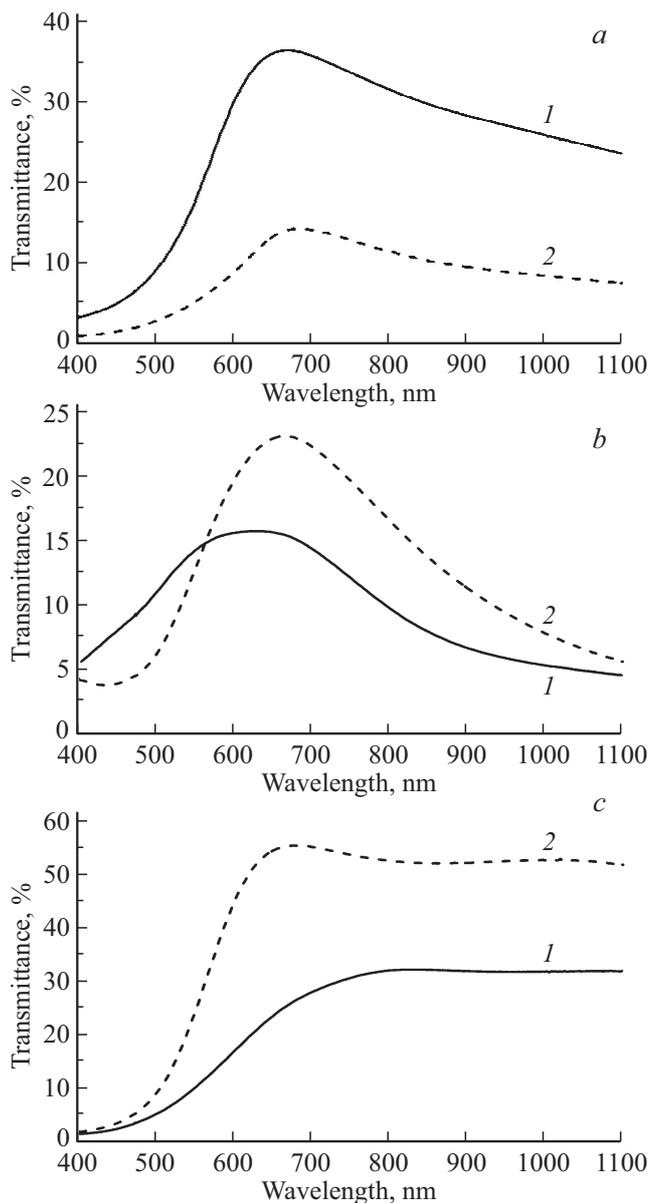


Рис. 2. Спектры пропускания (T) композитных пленок после взрывной кристаллизации (1) и их термического отжига при температуре 140°C в течение 30 мин (2): *a* — Se(45 нм)/Cu(40 нм); *b* — Se(45 нм)/Cu(90 нм); *c* — Se(45 нм)/Cu(115 нм).

оптически более плотной нанокompозитной пленки, содержащей одновременно четыре кристаллические фазы Se_8 , $t\text{-Se}$, CuSe и Cu_3Se_2 .

Эксперименты показывают, что при изменении соотношения толщин слоев Se и Cu ($d_{\text{Se}}/d_{\text{Cu}}$) в пленочной структуре Se/Cu и их последующем термическом отжиге можно получить другие по фазовому составу тонкие композитные пленки.

На рис. 3 (кривая 1) представлена дифрактограмма пленочной структуры Se(45 нм)/Cu(90 нм), записанная непосредственно после напыления. Видно, что на ней отсутствуют пики, соответствующие Se_8 , но имеются

пики, соответствующие тетрагональной фазе Cu_3Se_2 при углах $2\theta = 25.07, 28.79, 35.06, 47.60$ и 51.42° , а также гексагональной фазе CuSe при углах $2\theta = 30.21$ и 30.93° . Эти фазы возникают в результате взрывной кристаллизации. Сравнение штрих-рентгенограмм обнаруженных фаз (см. рис. 3), с записанной дифрактограммой синтезированной пленки, приводит к выводу о том, что в процессе взрывной кристаллизации происходит текстурированный рост кристаллитов Cu_3Se_2 и CuSe вдоль плоскостей (101) и (006) соответственно. Преобладающей фазой в синтезированной пленке является Cu_3Se_2 с параметрами кристаллической решетки $a = 0.6403$ нм и $c = 0.4277$ нм, принадлежащей пространственной группе симметрии $P-421m$ (PDF 00-047-1745). Для гексагональной фазы CuSe пространственная группа симметрии и параметры кристаллической решетки были указаны выше. Последующий термический отжиг полученной пленки $\text{Cu}_3\text{Se}_2/\text{CuSe}$ при 140°C в течение 30 мин приводит к практически полному превращению тетрагональной фазы Cu_3Se_2 в гексагональную фазу CuSe . Об этом свидетельствует исчезновение пиков при углах рассеяния $2\theta = 25.07, 28.79, 47.60$ и 51.42° , относящихся к фазе Cu_3Se_2 (см. рис. 3, кривая 2). В результате этого формируется поликристаллическая пленочная структура, практически полностью состоящая

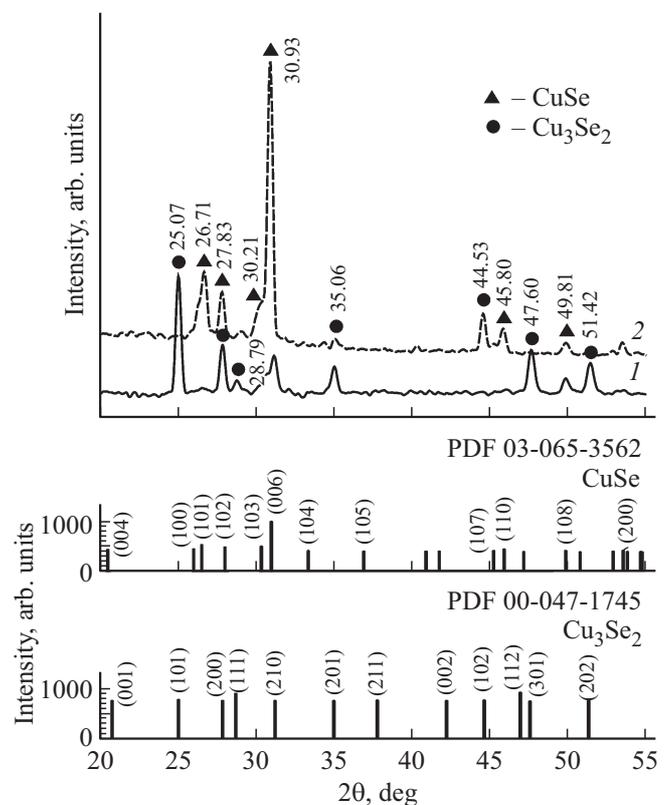


Рис. 3. Дифрактограммы пленочной структуры Se(45 нм)/Cu(90 нм) после взрывной кристаллизации (1) и их термического отжига при 140°C в течение 30 мин (2), а также штрих-рентгенограммы и hkl обнаруженных фаз при возбуждении рентгеновским излучением $\text{CuK}\alpha$.

из кристаллитов CuSe, преимущественно ориентированных в плоскости (006). Превращение Cu_3Se_2 в CuSe при термическом отжиге можно объяснить протеканием твердофазной реакции, при которой атомы Se из его аморфной фазы, находящиеся в пленочной структуре после вакуумно-термического напыления, вступают в химическое взаимодействие с молекулами Cu_3Se_2 , образуя CuSe.

Оптические спектры пропускания пленочной структуры Se(45 нм)/Cu(90 нм), записанные до и после ее термического отжига, показаны на рис. 2, *b*. Видно, что коэффициенты оптического пропускания полученных пленок имеют максимумы в диапазоне длин волн 620–660 нм. Похожие спектры пропускания для пленочных структур, состоящих из Cu_3Se_2 или CuSe, были получены в [33–35]. Из рис. 2, *b* видно, что термический отжиг синтезированной пленки приводит к увеличению ее коэффициента пропускания в области длин волн $560 < \lambda < 1100$ нм. Это означает, что в указанной спектральной области тонкая пленка, состоящая из CuSe, является более прозрачной, чем тонкая пленка Cu_3Se_2 .

Для определения E_g синтезированных пленок были использованы спектры оптического пропускания, представленные на рис. 2, *b*. Найденные значения E_g композитной пленки $\text{Cu}_3\text{Se}_2/\text{CuSe}/a\text{-Se}$ (полученной до отжига) в областях прямых и непрямых оптических переходов составили 2.03 и 1.68 эВ соответственно. После ее термической обработки образуется композитная пленка $\text{CuSe}/\text{Cu}_3\text{Se}_2$ (с преобладающей фазой CuSe), значения E_g которой в областях прямых и непрямых оптических переходов составили 2.11 и 1.93 эВ соответственно.

Таким образом, в композитной пленке $\text{Cu}_3\text{Se}_2/\text{CuSe}$ после термического отжига образуется текстурированная поликристаллическая нанокомпозитная пленка, состоящая из кристаллитов CuSe и небольшого количества кристаллитов Cu_3Se_2 , в целом обладающая меньшей оптической плотностью в области длин волн $560 < \lambda < 1100$ нм и большим E_g в областях прямых и непрямых оптических переходов.

Дальнейшее увеличение толщины пленки Cu при неизменной толщине пленки Se, равной 45 нм, при формировании пленочной структуры Se/Cu приводит к сдвигу по фазовому составу пленки селенида меди в сторону Cu_2Se . Так, на дифрактограмме пленочной структуры Se(45 нм)/Cu(115 нм), полученной после взрывной кристаллизации, имеются дифракционные пики, соответствующие линиям отражения от ромбической фазы $\text{Cu}_{1.95}\text{Se}$, принадлежащей пространственной группе симметрии $R\bar{3}m$ (PDF 01-085-9412) с параметрами кристаллической решетки $a = 0.4123$ нм, $c = 2.0449$ нм (рис. 4, кривая 1). Об этом свидетельствуют три пика рассеяния с углами $2\theta = 26.12$, 39.62 и 43.34° . Последующий термический отжиг синтезированной пленки $\text{Cu}_{1.95}\text{Se}$ при температуре 140°C в течение 30 мин приводит практически к полному переходу ромбической фазы $\text{Cu}_{1.95}\text{Se}$ в кубическую фазу Cu_2Se с параметром кристаллической решетки $a = 0.5760$ нм. Доказательством этого

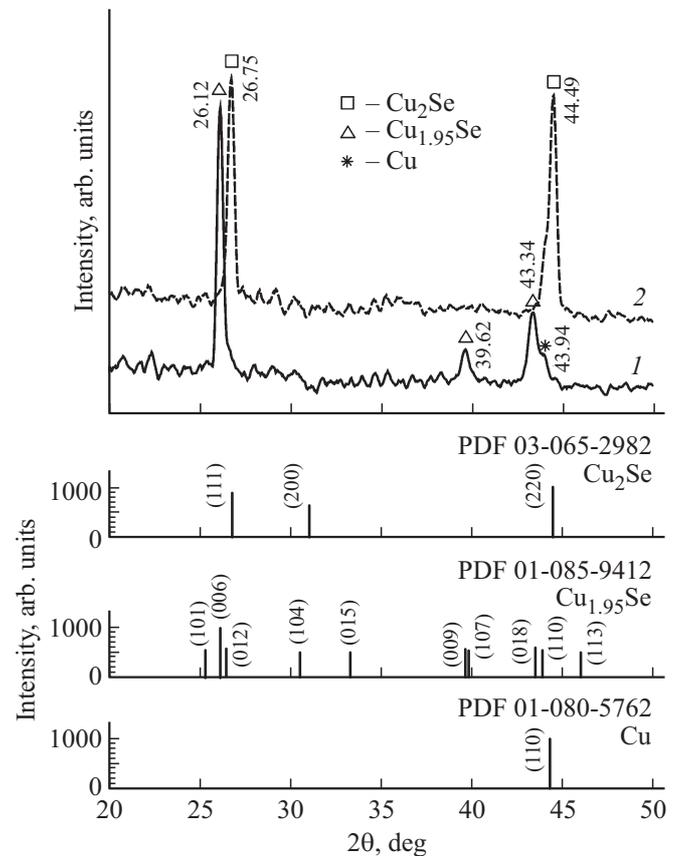


Рис. 4. Дифрактограммы пленочной структуры Se(45 нм)/Cu(115 нм) после взрывной кристаллизации (1) и их термического отжига при 140°C в течение 30 мин (2), а также штрих-рентгенограммы и hkl обнаруженных фаз при возбуждении излучением $\text{CuK}\alpha$.

является исчезновение пиков рассеяния, относящихся к $\text{Cu}_{1.95}\text{Se}$, и появление интенсивных пиков рассеяния при углах $2\theta = 26.75$ и 44.49° , соответствующих фазе Cu_2Se (см. рис. 4, кривая 2). Согласно справочным данным, фаза Cu_2Se принадлежит к пространственной группе симметрии $Fm\bar{3}m$ (PDF 03-065-2982). Сравнение штрих-рентгенограмм и записанных дифрактограмм, представленных на рис. 4, показывает, что рост кристаллитов $\text{Cu}_{1.95}\text{Se}$ во время взрывной кристаллизации происходит преимущественно в плоскости (006), а при термическом отжиге рост кристаллитов Cu_2Se происходит в плоскостях (111) и (220). Превращение $\text{Cu}_{1.95}\text{Se}$ в Cu_2Se при термическом отжиге можно объяснить протеканием твердофазной реакции, при которой свободные атомы Cu, имеющиеся в пленочной структуре в процессе вакуумно-термического напыления, вступают в химическое взаимодействие с молекулами $\text{Cu}_{1.95}\text{Se}$, образуя Cu_2Se . Действительно, на дифрактограмме пленочной структуры Se(45 нм)/Cu(115 нм) после взрывной кристаллизации (см. рис. 4, кривая 1) имеется пик Cu при угле $2\theta = 43.94^\circ$. Этот пик перекрывается дифракционной линией с углом $2\theta = 43.34^\circ$, соответствующей кристаллитам $\text{Cu}_{1.95}\text{Se}$. Дифракционную линию Cu в уг-

ле $2\theta = 43.94^\circ$ в виде выраженного плеча также можно наблюдать с левой стороны от дифракционной линии Cu_2Se с углом $2\theta = 44.49^\circ$ (см. рис. 4, кривая 2). Это означает, что в полученной пленочной структуре после отжига остаются свободные кристаллиты меди.

Оптические спектры пропускания синтезированной пленочной структуры $\text{Se}(45\text{ нм})/\text{Cu}(115\text{ нм})$ до и после термического отжига показаны на рис. 2, с. Видно, что в широком диапазоне длин волн от 400 до 1100 нм исследуемая пленочная структура после отжига становится более прозрачной. Это можно объяснить уменьшением концентрации кластеров Cu в отожженной пленке, существенно влияющих на оптические свойства пленочных структур в указанном диапазоне длин волн [36]. Можно отметить, что коэффициент пропускания пленки на длине волны 800 нм после отжига увеличивается с 30 до 52%. Вместе с тем для отожженной пленки в коротковолновой области ($\lambda < 600\text{ нм}$) наблюдается резкое уменьшение коэффициента пропускания с уменьшением длины волны, что согласуется с результатами, полученными в [37].

Данные, представленные на рис. 2, с, были использованы для определения E_g синтезированных пленок. Найденные значения E_g композитной пленки $\text{Cu}_{1.95}\text{Se}/\text{Cu}$ (полученной до отжига) в областях прямых и непрямых оптических переходов составили 2.21 и 1.46 эВ соответственно. После ее термической обработки образуется композитная пленка $\text{Cu}_2\text{Se}/\text{Cu}$ с преобладающей фазой Cu_2Se , значения E_g которой в областях прямых и непрямых оптических переходов составили 2.33 и 1.92 эВ соответственно.

Таким образом, в результате взрывной кристаллизации в пленочной структуре $\text{Se}(45\text{ нм})/\text{Cu}(115\text{ нм})$, сформированной методом вакуумно-термического напыления, образуется поликристаллическая пленка $\text{Cu}_{1.95}\text{Se}$, содержащая частицы Cu, которая после термического отжига практически полностью превращается в поликристаллическую пленку Cu_2Se .

4. Заключение

Методом вакуумно-термического испарения при формировании пленочной структуры Se/Cu синтезированы различные композитные пленки, отличающиеся своим фазовым составом. Показано, что при изменении соотношения толщин пленок Se и Cu и термическом отжиге можно получить композитные пленки, содержащие одновременно две $\text{CuSe}/\text{Cu}_3\text{Se}_2$, $\text{Cu}_{1.95}\text{Se}/\text{Cu}_2\text{Se}$, а также четыре $\text{Se}/\text{Se}_8/\text{CuSe}/\text{CuSe}_2$ кристаллические фазы. Установлено, что термический отжиг синтезированных пленочных структур при 140°C в течение 30 мин приводит к существенному изменению их оптических спектров пропускания. При прямых оптических переходах значения E_g композитных пленок Se-Cu, полученных после взрывной кристаллизации и их последующего термического отжига, составили 2.03–2.33 эВ, а при непрямых оптических переходах — 1.45–1.93 эВ.

При синтезе композитных пленок селенида меди предлагаемым методом не требуется создания сверхвысокого вакуума и высоких температур. Поэтому данный метод, благодаря своей простоте и технологичности, может найти применение для получения новых материалов в устройствах фотоники и оптоэлектроники.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки России (№ гос. рег. 1021032422167-7-1.3.2) и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-02-00112). Данное исследование выполнено с использованием оборудования ЦКП „Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий“ УдмФИЦ УрО РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S.R. Gosavi, N.G. Deshpande, Y.G. Gudage, R. Sharma. *J. Alloys Compd.*, **448**, 344 (2008).
- [2] R. Yu, T. Ren, K. Sun, Z. Feng, G. Li, C. Li. *J. Phys. Chem. C*, **113**, 10833 (2009).
- [3] Y. Zhang, C. Hu, C. Zheng, Y. Xi, B. Wan. *J. Phys. Chem. C*, **114**, 14849 (2010).
- [4] Y. Zhang, Z.P. Qiao, X.M. Chen. *J. Mater. Chem.*, **12**, 2747 (2002).
- [5] V. Milman. *Acta Crystallogr. Sect. B*, **B58**, 437 (2002).
- [6] Е.А. Федорова, Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков, В.И. Воронин, В.Г. Бамбуров. *Неорг. матер.*, **55**, 123 (2019).
- [7] А.А. Иванов, А.И. Сорокин, В.П. Панченко, И.В. Тарасова, Н.Ю. Табачкова, В.Т. Бублик, Р.Х. Акчурин. *ФТП*, **51**, 904 (2017).
- [8] Z. Zainal, S. Nagalingam, T.C. Loo. *Mater. Lett.*, **59**, 1391 (2005).
- [9] T. Liu, Y. Hu, W.B. Chang. *Mater. Sci. Eng. B*, **180**, 33 (2014).
- [10] F. Lin, G.Q. Bian, Z.X. Lei, Z.J. Lu, J. Dai. *Solid State Sci.*, **11**, 972 (2009).
- [11] Y.H. Lv, J.K. Chen, M. Döbeli, Y.L. Li, X. Shi, L.D. Chen. *J. Inorg. Mater.*, **30**, 1115 (2015).
- [12] V.S. Gurin, A.A. Alexeenko, S.A. Zolotovskaya, K.V. Yumashev. *Mater. Sci. Eng. C*, **26**, 952 (2006).
- [13] Л.Н. Маскаева, Е.А. Федорова, В.Ф. Марков, М.В. Кузнецов, О.А. Липина, А.В. Поздин. *ФТП*, **52**, 1213 (2018).
- [14] В.Я. Когай, А.В. Вахрушев, А.Ю. Федотов. *Письма ЖЭТФ*, **95**, 514 (2012).
- [15] В.Я. Когай, Г.М. Михеев. *Письма ЖТФ*, **46**, 32 (2020).
- [16] Г.М. Михеев, В.Я. Когай, Р.Г. Зонов, К.Г. Михеев, Т.Н. Могилева, Ю.П. Свирко. *Письма ЖЭТФ*, **109**, 739 (2019).
- [17] G.M. Mikheev, V.Y. Kogai, T.N. Mogileva, K.G. Mikheev, A.S. Saushin, Y.P. Svirko. *Appl. Phys. Lett.*, **115**, 061101 (2019).

- [18] G.M. Mikheev, V.Y. Kogai, K.G. Mikheev, T.N. Mogileva, A.S. Saushin, Y.P. Svirko. *Mater. Today Commun.*, **21**, 100656 (2019).
- [19] G.M. Mikheev, V.Y. Kogai, K.G. Mikheev, T.N. Mogileva, A.S. Saushin, Y.P. Svirko. *Opt. Express*, **29**, 2112 (2021).
- [20] G.M. Mikheev, A.E. Fateev, V.Y. Kogai, T.N. Mogileva, V.V. Vanyukov, Y.P. Svirko. *Appl. Phys. Lett.*, **118**, 201105 (2021).
- [21] P.P. Hankare, A.S. Khomane, P.A. Chate, K.C. Rathod, K.M. Garadkar. *J. Alloys Compd.*, **469**, 478 (2009).
- [22] V.M. Garcia, P.K. Nair, M.T.S. Nair. *J. Cryst. Growth*, **203**, 113 (1999).
- [23] O. Arellano-Tánori, M.C. Acosta-Enríquez, R. Ochoa-Landín, R. Iñiguez-Palomares, T. Mendívil-Reynoso, M. Flores-Acosta, S.J. Castillo. *Chalcogenide Lett.*, **11**, 13 (2014).
- [24] A. Jagminas, R. Juškeenas, I. Gailiute, G. Statkute, R. Tomašiunas. *J. Cryst. Growth*, **294**, 343 (2006).
- [25] D. Patidar, N.S. Saxena. *J. Cryst. Growth*, **343**, 68 (2012).
- [26] А.Б. Лебедь, С.С. Набойченко, В.А. Шунин. *Производство селена и теллура* (Екатеринбург, Изд-во Урал. ун-та, 2015).
- [27] А.В. Любченко. *Физические основы полупроводниковой инфракрасной фотозлектроники* (Киев, Наук. думка, 1984).
- [28] A. El-Denglawey, M.M. Makhlof, M. Dongol. *Results Phys.*, **10**, 714 (2018).
- [29] В.Я. Когай. *Письма ЖТФ*, **44**, 3 (2018).
- [30] Е.В. Александрович, Е.В. Степанова, А.В. Вахрушев, А.Н. Александрович, Д.Л. Булатов. *ЖТФ*, **83**, 50 (2013).
- [31] В.Я. Когай. *Письма ЖТФ*, **40**, 14 (2014).
- [32] E.V. Aleksandrovich, A.N. Aleksandrovich, G.M. Mikheev. *J. Non-Cryst. Sol.*, **545**, 120249 (2020).
- [33] M. Lakshmi, K. Bindu, S. Bini, K.P. Vijayakumar, C.S. Kartha, T. Abe, Y. Kashiwaba. *Thin Sol. Films*, **386**, 127 (2001).
- [34] B. Pejova, I. Grozdanov. *J. Solid State Chem.*, **158**, 49 (2001).
- [35] I.G. Shitu, J.Y.C. Liew, Z.A. Talib, H. Baqiah, M.M.A.K. Kechik, M.A.K. Kamarudin, N.H. Osman, Y.J. Low, I.I. Lakin. *ACS Omega*, **6**, 10698 (2021).
- [36] B. Maack, N. Nilius. *Corros. Sci.*, **159**, 108112 (2019).
- [37] H. Ahn, Y. Um. *J. Korean Phys. Soc.*, **64**, 1600 (2014).

Редактор Г.А. Оганесян

Phase transformations in composite films of the system Se-Cu, obtained using explosive crystallization and thermal annealing

V.Ya. Kogai, T.N. Mogileva, A.E. Fateev, G.M. Mikheev

Udmurt Federal Research Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 426067 Izhevsk, Russia

Abstract The results of experimental studies of the phase transformation in composite films of the Se-Cu system obtained in vacuum as a result of the sequential thermal deposition of selenium and copper on a glass substrate are presented. At a fixed thickness of the selenium layer (45 nm), the effect of the thickness of the copper layer (40–115 nm) on the phase composition of the synthesized films formed as a result of explosive crystallization occurring during the interaction of hot copper clusters with low-melting selenium was studied. It was found that the subsequent thermal annealing of the synthesized films is accompanied by a significant change in their phase composition and optical transmission spectra.