DOI: 10.35681/1560-9189.2023.25.1.286997

УДК 004.08; 539.213; 541.67; 548.3

В. М. Рубіш^{1*}, О. М. Грешук², М. О. Дуркот¹, Λ. І. Макар¹, С. І. Мудрий³, Р. П. Пісак¹, А. М. Соломон⁴, І. І. Штаблавий³, В. О. Юхимчук², Т. І. Ясінко¹ ¹Інститут проблем реєстрації інформації НАН України вул. Замкові сходи, 4, 88000 Ужгород, Україна *e-mail: center.uzh@gmail.com ²Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова Проспект Науки, 41, 03028, Київ, Україна ³Львівський національний університет імені Івана Франка вул. Кирила і Мефодія, 879005 Львів, Україна ⁴Інститут електронної фізики НАН України вул. Університетська, 21, 88000 Ужгород, Україна

Структура та морфологія поверхні модифікованих ртуттю тонких плівок селену

Методами Х-променевої дифрактометрії, раманівської спектроскопії і скануючої електронної мікроскопії досліджено структуру та морфологію поверхні як номінально чистих, так і витриманих у парах ртуті аморфних і закристалізованих плівок селену. Встановлено, що структурна сітка аморфної плівки Se містить як елементи кілець Se8, так і елементи спіралевидних ланцюжків Sen. Витримка селенових плівок у парах ртуті призводить до формування в їхній матриці кристалічних включень селеніду ртуті в кубічній модифікації.

Ключові слова: аморфні, закристалізовані та модифіковані ртуттю плівки селену, морфологія поверхні, структура, селенід ртуті, скануюча електронна мікроскопія, X-променева дифрактометрія, раманівська спектроскопія.

Вступ

При дослідженні електричних властивостей планарних структур «шар Ni(Cr) – аморфна плівка Se – шар Ni(Cr)» було виявлено, що під дією парів ртуті електричний опір плівок зменшується на 4–7 порядків, причому швидкість переходу з високоомного стану до низькоомного зростає при збільшенні концентрації ртуті та температури оточуючого середовища [1–5]. Одержані результати свідчать про можливість використання аморфних плівок Se як чутливих елементів сенсорів парів ртуті.

[©] В. М. Рубіш, О. М. Грещук, М. О. Дуркот, Л. І. Макар, С. І. Мудрий,

Р. П. Пісак, А. М. Соломон, І. І. Штаблавий, В. О. Юхимчук, Т. І. Ясінко

Подібне явище (зростання електропровідності на 5–6 порядків) було виявлено в активованих ртуттю плівках селену при дослідженні аномальної фотопровідності в напівпровідникових матеріалах [6]. Однак, проведені дослідження не дозволили автору даної роботи зробити однозначний висновок про причину цього явища. Ртуть у даних зразках може бути у вигляді окремих крапель на поверхні Se або окремих домішкових центрів, або, найбільш імовірно, у зв'язаному стані — у вигляді селеніду ртуті (HgSe), який має острівцево-місткову структуру. Саме такий висновок зроблено в [6] на основі результатів досліджень спектрів пропускання та відбивання плівок а-Se до і після їхньої активації ртуттю. При цьому висловлено припущення, що HgSe, який утворюється в процесі модифікування плівок аморфного селену, є нестехіометричним (з надлишком атомів селену). Згідно з даними робіт [7, 8] HgSe утворює чорні кристали кубічної сингонії (просторова група F43*m*, параметри комірки a = 6,087 Å, Z = 4). Відзначимо, що селенід ртуті в основному одержують гідрохімічними методами.

Для підтвердження факту формування HgSe в модифікованих ртуттю аморфних плівках селену необхідні прямі структурні дослідження продуктів взаємодії аморфного Se з парами ртуті, що і склало мету цієї роботи. В ній наведено результати досліджень структури та морфології поверхні вихідних і модифікованих ртуттю тонких плівок селену методами X-променевої дифрактометрії, раманівської спектроскопії і скануючої електронної мікроскопії.

Методика експерименту

Аморфні плівки Se товщиною d = 500-1000 нм одержували методом вакуумного випаровування склоподібного селену із квазізамкнутих ефузійних комірок на скляні підкладки, які додатково не нагрівалися. Кристалізація плівок здійснювалася шляхом їхнього нагрівання до температури 423 К при швидкості нагрівання 6 К/хв. Модифікування плівок селену здійснювалося в спеціальних герметичних контейнерах шляхом їхньої витримки в парах ртуті протягом 0,5; 1,0; 1,5; 6; 48 та 168 год. при температурах 283–293 К. Тиск насичених парів Hg при таких температурах складає 0,066–0,152 Па, а концентрація — 5,6–13,3 мг/м³.

Для аналізу поверхні плівок було використано польову емісію скануючого електронного мікроскопу Hitachi S-4100 в режимі вторинних електронів. Сканування поверхні зразків проводилося за допомогою електронного променя при прискорюючій напрузі 10 кВ і струмі 10 мкА з просторовим розділенням 10 нм у режимі вторинних електронів.

Х-променеві дослідження аморфних, закристалізованих і модифікованих ртуттю аморфних плівок селену проводилися на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 із використанням CuK_{α}-випромінювання ($\lambda = 1,5418$ Å) та нікелевого фільтра.

Дослідження раманівських спектрів свіжовиготованих, відпалених і модифікованих ртуттю плівок Se проводилися за кімнатної температури на спектрометрі MDR-23 (LOMO), оснащеному охолоджуваним детектором CCD (Andor iDus 420, Великобританія). Раманівські спектри збуджували твердотільним лазером з λ_{exc} = 671 нм. Щоб запобігти будь-якій термічній або фотоіндукованій модифікації зразків під час реєстрації спектрів, щільність потужності лазерного випромінювання на

ISSN 1560-9189 Реєстрація, зберігання і обробка даних, 2023, Т. 25, № 1

зразках не перевищувала 10³ Вт/см². Спектральна роздільна здатність спектрів становила 3 см⁻¹. Частотне положення смуги від кремнієвого зразка (520,5 см⁻¹) було використано як еталон для визначення положення смуг раманівського розсіювання досліджуваних зразків.

Результати та їхнє обговорення

На рис. 1–4 наведено CEM-зображення поверхонь номінально чистої аморфної плівки Se товщиною 700 нм (рис. 1) і таких же плівок, витриманих у парах ртуті 0,5, 1,0 і 1,5 год. Видно, що поверхні номінально чистих плівок селену доволі однорідні (рис. 1), а на зображеннях поверхонь модифікованих ртуттю плівок чітко проглядаються включення іншої фази різної розмірності (рис. 2–4).

Аналіз одержаних результатів і літературних даних дає нам змогу припустити, що структура фази, яка формується в аморфній плівці Se у процесі її модифікування ртуттю, відповідає структурі HgSe. При збільшенні часу витримки плівок у парах ртуті CEM-зображення більш суттєво змінюються. Найбільш імовірно, що при зростанні часу витримки в парах ртуті атоми Hg проникають на більшу глибину в плівку і, взаємодіючи з атомами Se, формують кристалічні включення HgSe більшої протяжності. Це припущення підтверджується результатами досліджень Хпроменевих дифрактограм модифікованих ртуттю плівок селену.



Рис. 1. СЕМ-зображення двох ділянок поверхні номінально чистої аморфної плівки Se при кратному збільшені: а) 25·10³; б) 40·10³

На рис. 5 наведено дифрактограми аморфних плівок Se товщиною 700 і 1000 нм, витриманих у парах ртуті при 283–293 К протягом 1–168 год. Відзначимо, що дифрактограми модифікованих ртуттю плівок Se за порівняно короткий відрізок часу (1–3 год.) (рис. 5,a, крива 1) практично не відрізняються від дифрактограми номінально чистої аморфної плівки селену. Витримка плівок у парах Hg протягом більшого часу призводить до формування в аморфній матриці нанорозмірних включень іншої фази, яке супроводжується появою на дифрактограмах слабко виражених рефлексів (рис. 5,a, крива 2). Зі збільшенням часу витримки рефлекси

стають більш вираженими (рис. 5,*a*, крива 3 та рис. 5,*б*), а їхнє положення добре узгоджується з положенням інтенсивних ліній і рефлексів на дифрактограмі, яку побудовано згідно з даними роботи [9], та експериментальних дифрактограм кристалічного селеніду ртуті в кубічній модифікації, що одержаний гідрохімічним методом із використанням водних розчинів різних речовин: HgCl₂, SeCl₄ i (N₂H₄·H₂O) [10], Hg(CH₃COO)₂ i SeCl₄ в присутності N₂H₄·H₂O [11], Hg(NO₃)₂ i Na₂SeSO₃ [12]. Наприклад, дифрактограма HgSe, що побудована згідно з даними роботи [9], містить рефлекси при 25,39; 29,73; 42,43; 50,12 i 52,46 град., а дифрактограма плівки селеніду ртуті, що одержана гідрохімічним синтезом [12], — рефлекси при 25,84; 29,73; 34,5; 42,51 i 50,08 град. Аналіз експериментальних дифрактограм i їхнє порівняння з літературними даними дозволяє досить впевнено стверджувати, що структура фази, яка формується в аморфних плівках Se при їхній витримці в парах ртуті, відповідає структурі кристалічного HgSe.



Рис. 2. СЕМ-зображення поверхні модифікованої ртуттю протягом 0,5 год. аморфної плівки селену при кратному збільшенні 10³ і 4·10³ (вставка)



Рис. 3. СЕМ-зображення двох ділянок поверхні модифікованої ртуттю протягом 1 год. аморфної плівки селену при кратному збільшенні: 6·10² та 10³

ISSN 1560-9189 Ресстрація, зберігання і обробка даних, 2023, Т. 25, № 1

В. М. Рубіш, О. М. Грещук, М. О. Дуркот, Л. І. Макар, С. І. Мудрий, Р. П. Пісак, А. М. Соломон, І. І. Штаблавий, В. О. Юхимчук, Т. І. Ясінко



Рис. 4. СЕМ-зображення різних ділянок поверхні модифікованої ртуттю протягом 1,5 год. аморфної плівки селену при кратному збільшенні: а) 7·10²; б) 10³; в) 2,5·10³; г) 10⁴

Як видно з наведених на рис. 5 даних, існує певна невідповідність положення рефлексів на дифрактограмах плівок селену, витриманих в парах ртуті за різних температур і часах витримки. Така невідповідність може бути пов'язана як з різницею в юстуванні зразків, так і зі ступенем відхилення кристалічних включень HgSe від стехіометрії [13, 14].

Утворення селеніду ртуті було виявлено і в модифікованих ртуттю закристалізованих плівках селену.

На рис. 6 наведено X-променеві дифрактограми номінально чистої (крива 1) і витриманої у парах ртуті при T = 293 К протягом 1 год. (крива 2) закристалізованих плівок Se товщиною 1000 нм. Порівняння положення рефлексів на дифрактограмі закристалізованої плівки Se з положенням рефлексів на дифрактограмі, побудованій згідно з даними роботи [15], дозволяє стверджувати, що структура кристалічної фази, яка утворюється при відпалі аморфної плівки селену, відповідає структурі тригонального Se. Дифрактограма модифікованої ртуттю плівки Se подібна (рис. 6, крива 2), однак, у ділянці від 23,59 до 29,8 град. проявляються слабкі рефлекси, які присутні на дифрактограмі кристалічного HgSe. Наявність цих рефлексів свідчить про інкорпорування певної кількості атомів ртуті в структурну сітку закристалізованого Se і формування в ній включень селеніду ртуті.



Рис. 5. Х-променеві дифрактограми аморфних плівок Se товщиною 700 і 1000 нм, витриманих у парах ртуті при температурах 290, 283 і 293 К: а) 1, 6, 48 год; б) 168 год.



Рис. 6. Х-променеві дифрактограми номінально чистої (крива 1) та витриманої у парах ртуті (крива 2) протягом 1 год. закристалізованої плівки Se

Зважаючи на високий ступінь структурного упорядкування в закристалізованих плівках селену та значні величини тиску насичених парів Hg та її концентрації при її модифікуванні, можна припустити високу ймовірність формування на поверхні плівок вільної ртуті. Результати досліджень морфології поверхні модифікованих плівок методом СЕМ дійсно підтверджують таке припущення. СЕМ-зображення ділянки поверхні закристалізованої плівки Se товщиною 700 нм, витриманої в парах ртуті протягом 1 год., при (10²)- і (3·10²)-кратному збільшенні наведено на рис. 7.



Рис. 7. СЕМ-зображення поверхні модифікованої ртуттю протягом 1 год. закристалізованої плівки Se при кратному збільшенні: а) 10²; б) 3·10²

З рис. 7 видно, що на поверхні модифікованої ртуттю закристалізованої плівки селену сформувалися масиви частково упорядкованих частинок краплевидної форми. Виходячи з умов експерименту, можна з великою ймовірністю вважати, що ці частинки є краплями ртуті різної розмірності [16]. Їхнє розташування значною мірою визначається структурою кристалічного селену [17].

Для підтвердження висновку про формування в модифікованих ртуттю аморфних плівках Se кристалічних включень HgSe проведено дослідження їхніх раманівських спектрів. Раманівські спектри номінально чистих свіжоприготованих і закристалізованих ртуттю (протягом 1,5 год. при 293 К) аморфних плівок селену товщиною 500 нм наведено на рис. 8.



Рис. 8. Раманівські спектри аморфної (1) і закристалізованої (2) плівок Se та плівки Se, витриманої у парах ртуті протягом 1,5 год. при кімнатній температурі (3)

Спектр свіжовиготованої плівки Se (крива 1) містить інтенсивну смугу при 250 см⁻¹ та слабку особливість у вигляді плеча при 231 см⁻¹. Смуга при 250 см⁻¹ обумовлена коливаннями атомів у фрагментах кілець Se₈, а особливість при 231 см⁻¹ — коливаннями атомів у спіралевидних ланцюжках Se_n [18, 19]. Відзначимо, що для тригонального Se характеристична смуга в раманівському спектрі знаходиться при 237 см⁻¹, а для моноклінного та склоподібного — при 250 см⁻¹ [18, 20].

Раманівський спектр закристалізованої плівки (рис. 8) містить інтенсивну смугу при 235 см⁻¹ і слабку особливість при 253 см⁻¹. Це означає, що структура фази, яка виникає при кристалізації плівки, відповідає структурі тригонального селену [19, 21].

У спектрі модифікованої плівки спостерігається інтенсивна смуга при 231 см^{-1} , менш інтенсивна смуга при 250 см^{-1} та слабкі розмиті особливості при 168 і 194 см⁻¹ (рис. 8, крива 3). При менших часах витримки (0,5 і 1 год.) ці особливості в раманівських спектрах не проявляються. Аналіз одержаного спектра та порівняння його з раманівськими спектрами, що наведені в [22], дає можливість зробити висновок про формування в структурній сітці плівки Se при її модифікуванні Hg кристалічних включень HgSe. В роботі [22] досліджувалися раманівські спектри нанокластерів HgSe, сформованих у порах двох типів цеолітових каркасів: LTL (трубчаста пора) і Nd-Y (майже сферична пора). В цій же роботі досліджувалися раманівські спектри структур LTL/Se і Nd-Y/Se. Нанокластери були синтезовані в цеолітових матрицях шляхом хімічного осадження парів.

Раманівський спектр структури LTL/HgSe містить три яскраво виражені смуги при 180, 202 і 263 см⁻¹. Така ж смуга (263 см⁻¹) спостерігається і в спектрі структури LTL/Se. У спектрі структури Nd-Y/HgSe проявляться смуги при 168 і 192 см⁻¹, які автори роботи [22] пов'язують з формуванням у порах нанокластерів HgSe. Розмита слабка смуга при 238 см⁻¹, на їхню думку, обумовлена присутністю в структурі Nd-Y/HgSe розупорядкованих ланцюжків селену. Як видно з рис. 8 (крива 3) практично таке ж положення (168 і 194 см⁻¹), як і в спектрі структури Nd-Y/HgSe (168 і 192 см⁻¹) [22], займають слабкі особливості в раманівському спектрі плівки селену, модифікованої ртуттю. Це дає нам змогу стверджувати, що при модифікуванні ртуттю аморфних плівок селену в них зароджуються і ростуть кристалічні включення селеніду ртуті.

Висновки

Методом вакуумного випаровування склоподібного селену було сформовано аморфні плівки Se товщиною 500–1000 нм на скляних підкладках. Кристалізація аморфних плівок здійснювалася шляхом їхнього нагрівання до температури 423 К на повітрі. Аморфні та закристалізовані плівки були модифіковані шляхом їхньої витримки в парах ртуті при варіюванні часу від 0,5 до 168 годин і температури в діапазоні 283–293 К. Структурні та морфологічні дослідження вихідних аморфних, закристалізованих і модифікованих у парах ртуті селенових плівок дозволили зробити наступні висновки. Матриця аморфної плівки селену побудована в основному кільцями Se₈ і містить ланцюжкові фрагменти Se_n, а структура закристалізованої плівки відповідає структурі тригонального Se. При модифікуванні плівок селену (як аморфних, так і закристалізованих) ртуттю в них зароджуються і ростуть

ISSN 1560-9189 Реєстрація, зберігання і обробка даних, 2023, Т. 25, № 1

кристалічні включення селеніду ртуті. Отримані результати підтверджують ефективність використання селенових плівок як ефективних сенсорів парів ртуті в оточуючому повітрі.

1. Kyrylenko V.K., Rubish V.M., Nykyruy L., Pisak R.P., Durkot M.O., Zapukhlyak Z.R., Fedelesh V.I., Uvarov V.N. Electrical properties of mercury modified amorphous selenium. Mat. Intern. Meeting «Clusters and nanostructured materials (CNM-6)». Uzhgorod, Ukraine, 2020. P. 138–139.

2. Рубіш В.М., Кириленко В.К., Дуркот М.О., Макар Л.І., Тарнай А.А., Никируй Л.І. Вплив парів ртуті на електричні властивості аморфних плівок селену. Мат. IV Міжнародної наукової конференції «Актуальні проблеми фундаментальних наук» (АПФН-2021). 01–05 червня 2021, Луцьк, 2021. С. 96–97.

3. Рубіш В.М., Макар Л.І., Кириленко В.К., Никируй Л.І., Запухляк Ж.Р., Попович Б.В., Різак Г.В., Спесивих О.О. Електричні властивості аморфних плівок селену, модифікованих парами ртуті. Матеріали школи-конференції молодих учених «Сучасне матеріалознавство: фізика, хімія, технології (СМФХТ – 2021)», Ужгород, Україна, 2021. С. 188.

4. Rubish V.M., Kyrylenko V.K., Durkot M.O., Makar L.I., Pisak R.P., Yasinko T.I., Nykyruy L.I., Zapukhlyak Z.R. The influence of mercury concentration and temperature on the electrical resistance of Hg modified amorphous films. Proc. XVII Freik Intern. Conf. «Physics and technology of thin films and nanosystems (ICPTTFN-XVIII». Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2021. P. 190.

5. Рубіш В.М., Кириленко В.К., Макар Л.І., Дуркот М.О., Поп М.М. Електропровідність модифікованих ртуттю аморфних плівок системи селен-телур. Збірник матеріалів ювілейної конференції «30 років Інституту електронної фізики Національної академії наук України». 21–23 вересня 2022 р. С. 222–223.

6. Корсунский М.И. Аномальная фотопроводимость и спектральная память в полупроводниковых системах. Москва: Наука, 1978. 319 С.

7. Sarma R.C., Chang Y.A., Guminski C. The Hg-Se (Merkury-Selenium) system. J. Phase Equilibria. 1992. Vol. 13, No. 6. P. 663–671.

8. Leute V., KÖller H.J. The four quasibinary phase diagrams of the quasitemary system (Hg,Pb)-(Se,Te). Z. Phys. Chem. NeueFolge. 1986. Vol. 149. P. 213–227.

9. Paranchich S.Yu., Paranchich L.D., Makogonenko V.N., Lototskii V.B. Structural, electric and thermal properties of Fe_xHg_{1-x}Se. *Inorganic Materials (Izv. Nauk. Noerg. Mat.)*. 1989. Vol. 25, No. 2. P. 198–201.

10. Esmaeili-Zare M., Salavati-Niasari M., Sobhani A. Simple sonochemical synthesis and characterization of HgSe nanoparticles. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2012. Vol. 19. Is. 5. P. 1079–1086.

11. Salavati-Niasari M., Esmaeili-Zare M., Sobhani A. Cubic HgSe nanoparticles: sonochemical synthesis and characterisation. *Micro & Nano Letters*. 2012. Vol. 7, No.12. P. 1300–1304.

12. Созанський М.А., Стаднік В.С., Шаповал П.Й., Ятчишин Й.Й., Гладь Р.І. Гідрохімічний синтез плівок меркурій селеніду (HgSe) на скляних підкладках. Мат. IV Всеукраїнської науковопрактичної конференції молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи». Луцьк, 2016. С. 73–74.

13. Makar L.I., Mudry S., Nykyruy L., Pisak R.P., Rubish V.M., Shtablavyi I., Bespalov S.A., Solomon A.M., Yavorskyi R.S. Formation of HgSe nanocystalline inclusions in the matrix of amorphous selenium films. Mat. Intern. Meeting «Clusters and nanostructured materials (CNM-6)». Uzhgorod, Ukraine, 2020. P. 267–269.

14. Соломон А.М., Рубіш В.М., Пісак Р.П. Х-променеві дослідження модифікованих ртуттю аморфних плівок селену. Збірник матеріалів ювілейної конференції «30 років Інституту електронної фізики Національної академії наук України». 21–23 вересня 2022 р. С. 220–221.

15. McCann D.R., Cartz L. Bond distances and chain angle of hexagonal selenium at high pressure. *J. Appl. Phys.* 1972. Vol. 43, No. 11. P. 4473-4477.

16. Rubish V.M., Makar L.I., Mudry S., Nykyruy L.I., Pisak R.P., Shtablavyi I., Solomon A.M., Katanova L. X-ray and FESEM study of mercury modified crystallized selenium films. Mat. Intern. Meeting «Clusters and nanostructured materials (CNM-6)». Uzhgorod, Ukraine, 2020. P. 290–291.

17. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. Москва: Мир, 1986. 556 С.

18. Мешалкин А., Паюк А.П., Ревуцкая Л.А., Акимова Е., Стронский А.В., Присакарь А., Тридух Г., Абашкин В., Корчевой А., Горонескуль В.Ю. Прямая запись поверхностного рельефа дифракционных решеток с использованием слоев селена как регистрирующих сред. Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. 2018. В. 53. С. 240–247.

19. Рубіш В.М., Грещук О.М., Дуркот М.О., Макар Л.І., Поп М.М., Юркін І.М., Юхимчук В.О., Ясінко Т.І. Структурні дослідження фоточутливих композитів «НЧ Аи/плівка селену». *Реєстрація, зберігання і оброб. Даних*, 2020. Т. 22, № 4. С. 12–18. DOI: https://doi.org/10.35681/1560-9189.2020.22.4.225889

20. Баратов А.Г., Попов А.И. Молекулярная структура и свойства халькогенов (сера, селен, теллур). Ереван: Айстан, 1990. 88 с.

21. Грещук О.М., Юхимчук В.О., Макар Л.І., Рубіш В.М., Поп М.М., Ясінко Т.І., Бендзо Ю.В., Заяць Т.М. Дослідження модифікованих ртуттю аморфних плівок Se методом раманівської спектроскопії. Матеріали школи-конференції молодих учених «Сучасне матеріалознавство: фізика, хімія, технології (СМФХТ – 2021)». Ужгород, Україна, 2021. С. 211–213.

22. Abeykoon A.M.M., Castro-Colin M., Anokhina E.V., Iliev M.N., Donner W., Brunelli M., Jacobson A.J., Moss S.C. X-Ray scattering studies of HgSe nanoclusters in zeolite. *Metallurgical and materials transactions A*. 2008. Vol. 39 A. P. 3179–3183.

Надійшла до редакції 04.04.2023