

DOI: 10.35681/1560-9189.2020.22.4.225889

УДК 004.08; 539.213; 539.219.1; 541.67; 548; 548.53; 621.315.59

**В. М. Рубіш<sup>1</sup>, О. М. Грещук<sup>2</sup>, М. О. Дуркот<sup>1</sup>, А. І. Макар<sup>1</sup>,  
М. М. Поп<sup>1,3</sup>, І. М. Юркін<sup>3</sup>, В. О. Юхимчук<sup>2</sup>, Т. І. Ясінко<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Інститут проблем реєстрації інформації НАН України  
вул. Замкові сходи, 4, 88000 Ужгород, Україна  
e-mail: center.uzh@gmail.com

<sup>2</sup>Інститут фізики напівпровідників ім. В. Є. Лашкарьова  
Проспект Науки, 41, 03028 Київ, Україна

<sup>3</sup>Ужгородський національний університет  
вул. Волошина, 54, 88000 Ужгород, Україна

## **Структурні дослідження фоточутливих композитів «НЧ Au/плівка селену»**

*Досліджено раманівські спектри аморфних плівок селену різної товщини — як номінально чистих, так і нанесених на неупорядковані масиви наночастинок золота. У випадку, коли плівки мають наномасштабні розміри ( $d < 100$  нм), раманівські смуги детектуються тільки в композитних структурах «НЧ Au/плівка Se». Встановлено, що матриця аморфної плівки селену характеризується нерегулярною послідовністю цис- і трансконфігурацій, тобто одна молекула може містити як елементи ланцюжків  $Se_n$ , так і елементи кілець  $Se_8$ . Структура фази, яка виникає в матриці аморфної плівки при відпалі та лазерному опроміненні, відповідає структурі тригонального селену.*

**Ключові слова:** аморфна плівка селену, поверхнево підсилене раманівське розсіювання світла, структура, кристалізація.

### **Вступ**

Для аналізу структури тонких плівок халькогенідних склоподібних напівпровідників (ХСН), яка у багатьох випадках визначає їхні властивості та можливість практичного використання в оптоелектроніці, фотоніці, системах запису інформації, широко застосовується раманівська спектроскопія. Однак її можливості обмежуються низькою чутливістю, що створює проблеми для характеристики тонких плівок. У зв'язку з цим для дослідження нанорозмірних плівок ХСН представляє інтерес метод поверхнево підсиленого раманівського розсіювання світла (Surface Enhanced Raman Scattering (SERS)), заснований на явищі поверхневого плазмонного резонансу (ППР) у масивах наночастинок (НЧ) металів різної морфології.

© В. М. Рубіш, О. М. Грещук, М. О. Дуркот, А. І. Макар,  
М. М. Поп, І. М. Юркін, В. О. Юхимчук, Т. І. Ясінко

SERS-метод є потужним методом аналізу біологічних молекул, живих клітин та інших речовин у надмалих концентраціях завдяки унікальній властивості — підсиленні раманівського сигналу при збудженні поверхневих плазмонів у нанорозмірних металічних структурах і, відповідно, можливості визначення присутності малої кількості молекул речовин за їхніми характеристичними спектрами [1–5].

Як показали багаточисельні дослідження, до найбільш ефективних SERS-підкладок відносяться плівки з наноструктурованого різними методами золота та срібла. Останні ефективно поглинають світло в певній, досить вузькій ділянці спектра, що дозволяє на декілька порядків підвищити коефіцієнт підсилення раманівського сигналу, осаджених на них досліджуваних молекул і нанокластерів. Важливо зауважити, що на даний час основна увага приділялася дослідженню раманівських спектрів біологічних об'єктів. Неорганічні речовини, у т.ч. і халькогенідні плівки наномасштабного розміру, у цьому плані практично не вивчалися. Є буквально декілька робіт із застосування SERS-методу для дослідження структури нанорозмірних халькогенідних плівок (Se, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Ge<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>) [6–10].

У [6–9] наведено результати досліджень раманівських спектрів як номінально чистих, так і нанесених на SERS-підкладки аморфних плівок селену та сульфїду миш'яку товщиною 30–60 нм. При цьому, для збудження спектрів використовувалося випромінювання твердотільного лазера з  $\lambda_{зб.} = 671$  нм. Вибір такої довжини хвилі був зумовлений тим фактом, що при менших  $\lambda_{зб.}$  у цих плівках можуть відбуватися незворотні структурні зміни (фотоструктурні перетворення в As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, кристалізація в Se) [5, 11–13]. Дослідження показали, що для номінально чистих плівок указаних товщин раманівський сигнал практично відсутній. Для цих же плівок, але нанесених на SERS-підкладки, в раманівських спектрах чітко проявляються всі особливості, що характерні для спектрів склоподібних і аморфних (мікронної товщини) сульфїду миш'яку та селену.

Дана робота присвячена дослідженню впливу лазерного випромінювання на структуру та структурні перетворення в аморфних плівках селену та фоточутливих композитах «НЧ Au/плівка Se».

## Методика експерименту

Тонкі плівки селену товщиною 30–750 нм одержувалися методом термічного випаровування із квазізамкнених ефузійних комірок склоподібного Se на скляні підкладки та на поверхню неупорядкованих масивів НЧ золота (SERS-підкладки). Кристалізація аморфних плівок Se проводилася шляхом їхнього нагрівання до температури 423 К при швидкості нагрівання 6 К/хв.

Формування неупорядкованих масивів наночастинок Au на скляних підкладках проводилося методом швидкого радіаційного нагрівання [14] тонких (до 20 нм) плівок золота в атмосфері повітря до температур 673 К. У даному дослідженні використовувався масив із середнім розміром наночастинок 40–60 нм і положенням максимуму смуги ППП 574 нм.

Дослідження раманівських спектрів свіжовиготовлених, відпалених і опромінених плівок селену та композитних структур «НЧ Au/плівка Se» проводилися при кімнатній температурі на спектрометрі Horiba Jobin-Yvon. Для збудження раманівських спектрів використовувалися лазери з випромінюванням з  $\lambda_{зб.} = 457$ , 532 та 671 нм.

X-променеві дослідження аморфних і закристалізованих плівок селену проводилися на модернізованій рентгенівській установці «ДРОН-4» із використанням  $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) та нікелевого фільтра.

## Результати та їхнє обговорення

На рис. 1,а (крива 1) наведено раманівський спектр аморфної плівки селену товщиною 500 нм, нанесеної на чисту скляну підкладку. Зауважимо, що подібні спектри були одержані і для плівок Se товщиною 150, 300, 700 і 900 нм. Він містить інтенсивну смугу з максимумом при  $250 \text{ см}^{-1}$  і слабку особливість (у вигляді плеча) при  $234 \text{ см}^{-1}$ . Порівняння одержаного спектра зі спектрами, наведеними в [6, 8, 15], дає змогу констатувати, що смугу при  $250 \text{ см}^{-1}$  можна приписати коливанням атомів у фрагментах  $\text{Se}_8$ , а смугу при  $237 \text{ см}^{-1}$  — коливанням атомів у ланцюжках  $\text{Se}_n$ . Відзначимо, що для моноклінного та склоподібного Se основна смуга в раманівському спектрі знаходиться при  $250 \text{ см}^{-1}$ , а для тригонального — при  $237 \text{ см}^{-1}$  [16, 17]. Це означає, що як і для стекел, і «товстих» аморфних плівок селену, для інтерпретації структури нанорозмірних плівок Se придатною є модель «розупорядкованого ланцюга» [18], згідно якої їхня матриця характеризується нерегулярною послідовністю цис- і трансконфігурації, тобто одна молекула може містити як елементи кілець  $\text{Se}_8$ , так і елементи спіралевидних ланцюжків  $\text{Se}_n$ .

На рис. 1,а (крива 2) наведено раманівський спектр закристалізованої плівки Se товщиною 500 нм. Він містить інтенсивну смугу з максимумом при  $237 \text{ см}^{-1}$ , менш виражену смугу при  $146 \text{ см}^{-1}$  і слабку особливість при  $255 \text{ см}^{-1}$ . Подібні смуги ( $237$  і  $143 \text{ см}^{-1}$ ) були виявлені в раманівському спектрі тригонального селену [17]. Це дозволяє стверджувати, що структура фази, яка виникає в матриці аморфної плівки при її кристалізації відповідає структурі тригонального селену. Даний висновок підтверджується результатами досліджень X-променевої дифрактограми закристалізованих плівок Se. На рис. 1,б (крива 2) наведено дифрактограму аморфної плівки Se товщиною 500 нм, нагрітої до температури 423 К. Для порівняння, на цьому ж рисунку приведено дифрактограму тригонального Se, побудовану згідно даних роботи [19] (крива 1), та дифрактограму аморфної плівки Se (крива 3). Видно, що рефлексії на експериментальній дифрактограмі закристалізованої плівки Se добре збігаються з інтенсивними лініями теоретичної дифрактограми тригонального селену.

Дослідження показали, що як при використанні для збудження випромінювання з  $\lambda_{\text{зб.}} = 671 \text{ нм}$ , так і при використанні лазера з  $\lambda_{\text{зб.}} = 532 \text{ нм}$ , для номінально чистих плівок Se товщиною  $<100 \text{ нм}$  раманівський сигнал практично відсутній. У зв'язку з цим, дослідження раманівських спектрів проводилися на нанорозмірних плівках селену, нанесених на створені нами SERS-підкладки. На рис. 2 наведено раманівські спектри композитної структури «НЧ Au/плівка Se», зареєстровані при  $\lambda_{\text{зб.}} = 532 \text{ нм}$ . Товщина плівки складала 50 нм, а час запису спектра — 30 с. Видно, що як і у випадку, коли для збудження використовувався лазер з  $\lambda_{\text{зб.}} = 671 \text{ нм}$  [6, 8], раманівський сигнал добре детектується і при використанні лазера з  $\lambda_{\text{зб.}} = 532 \text{ нм}$ .

Спектр неопроміненого композиту «НЧ Au/плівка Se» містить інтенсивну смугу при  $253 \text{ см}^{-1}$ , слабке плече при  $237 \text{ см}^{-1}$  та особливості при 185–188 і  $220 \text{ см}^{-1}$ . Про природу цих смуг і особливостей йшлося вище. Опромінення цих

композитів лазерним випромінюванням з довжиною хвилі 532 нм призводить до кардинальної зміни раманівських спектрів.

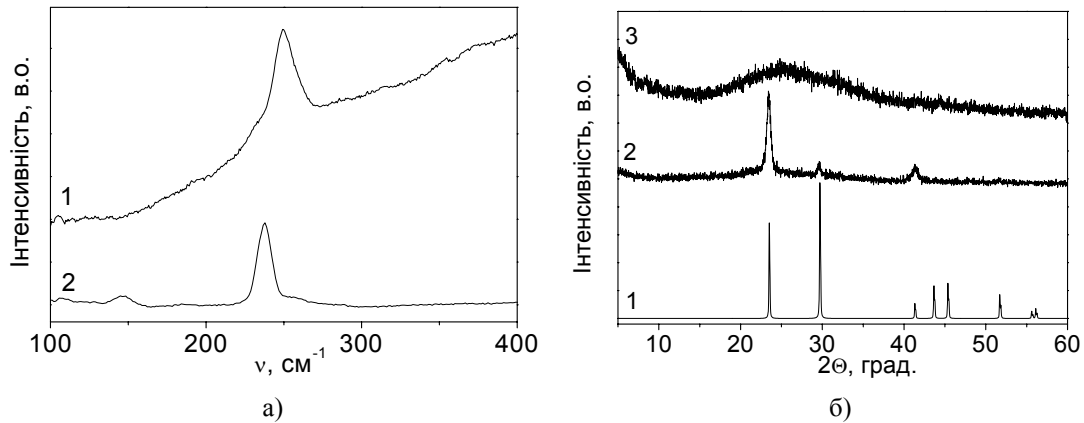


Рис. 1. Раманівські спектри свіжоприготованої (1) та відпаленої (2) плівок Se товщиною 500 нм, зареєстровані з використанням випромінювання із  $\lambda_{\text{зб.}} = 671$  нм (а) та дифрактограми тригонального Se [18] (1), відпаленої (2) і аморфної плівок (3) Se (б)

Уже після опромінення протягом 1 хв. у спектрі яскраво проявляється смуга при  $237 \text{ cm}^{-1}$ , яка свідчить про формування в аморфній матриці кристалічних включень тригонального селену. Інтенсивність смуги при  $253 \text{ cm}^{-1}$  при цьому зменшилася. Подальше зростання часу опромінення призводить до перекачки інтенсивностей смуг. Уже після чотирьох хвилин опромінення смуга при  $237 \text{ cm}^{-1}$  стає домінантною. Плівка селену стала переважно кристалічною.

Дослідження показали, що значний вплив на раманівські спектри має і час запису сигналу. З рис. 3 випливає, що при часі запису 60 с (у наведених вище даних він складав 30 с) кристалізація плівки Se у складі плазмонної структури «НЧ Au/плівка Se» відбувається в процесі запису (крива 1). Збільшення часу опромінення призводить до суттєвого зменшення інтенсивності смуги при  $256 \text{ cm}^{-1}$  (аж до її зникнення) та зростання інтенсивності смуги при  $239 \text{ cm}^{-1}$ . Опромінення лазером з  $\lambda = 532$  нм протягом 10 хв. викликає практично повну кристалізацію плівки селену.

При опроміненні композитної структури «НЧ Au/плівка Se» лазером з  $\lambda_{\text{зб.}} = 457$  нм плівка повністю кристалізується під час вимірювання раманівського спектра (рис. 4).

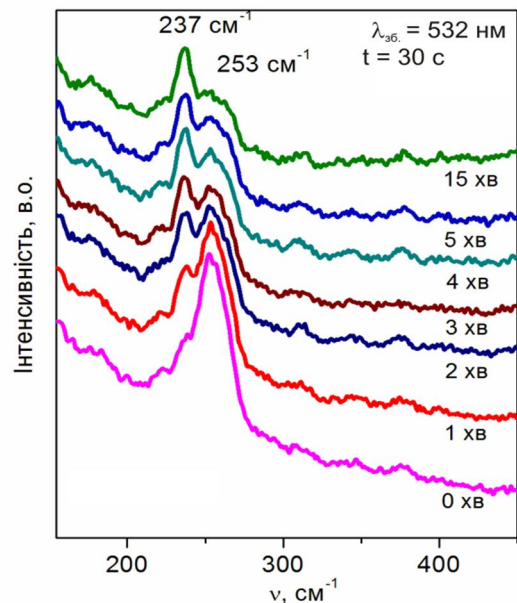


Рис. 2. Раманівські спектри композитних структур «НЧ Au/плівка Se» залежно від часу опромінення (час вказаний на рисунку)

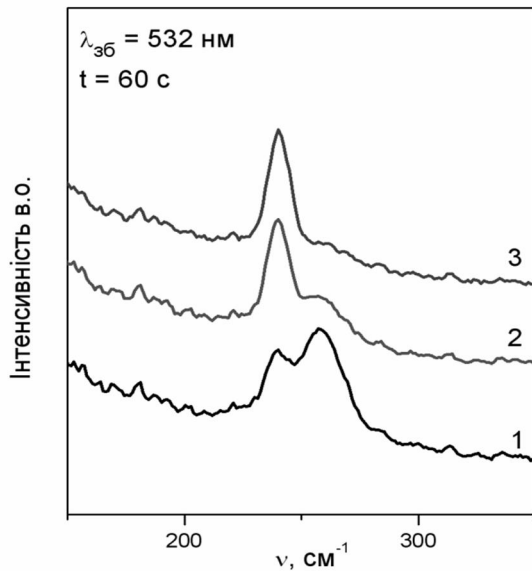


Рис. 3. Раманівські спектри свіжоприготованої (1) та опромінених протягом 3 хв. (2) і 10 хв. (3) плазмонних структур «НЧ Au(M2)/шар Se»

Слід відзначити, що при використанні лазера з  $\lambda_{\text{зб.}} = 457 \text{ нм}$  практично миттєво кристалізуються і номінально чисті плівки Se значно більших товщин (рис. 5). Для плівки селену товщиною 176 нм основний максимум раманівського спектра проявляється при  $238 \text{ см}^{-1}$ . Досить інтенсивною є і смуга при  $146 \text{ см}^{-1}$ . Основна ж смуга у спектрі аморфного селену ( $255 \text{ см}^{-1}$ ), зареєстрованого із використанням лазерного випромінювання з  $\lambda_{\text{зб.}} = 671 \text{ нм}$ , на рис. 1,а проявляється у вигляді слабо вираженого плеча при  $255 \text{ см}^{-1}$ . При збільшенні товщини плівок це плече трансформується в досить інтенсивну смугу. Інтенсивність же лінії при  $146 \text{ см}^{-1}$  суттєво зменшується. Це свідчить про меншу долю кристалічної фази в плівках селену більшої товщини.

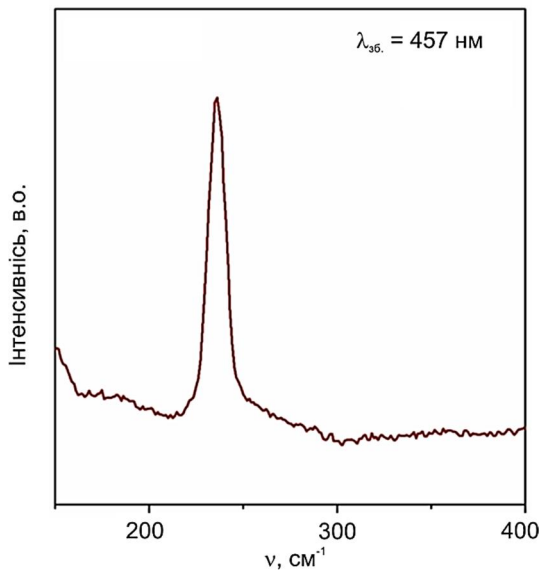


Рис. 4. Раманівський спектр композитної структури «НЧ Au/плівка Se», зареєстрований при збудженні випромінюванням з  $\lambda_{\text{зб.}} = 457 \text{ нм}$

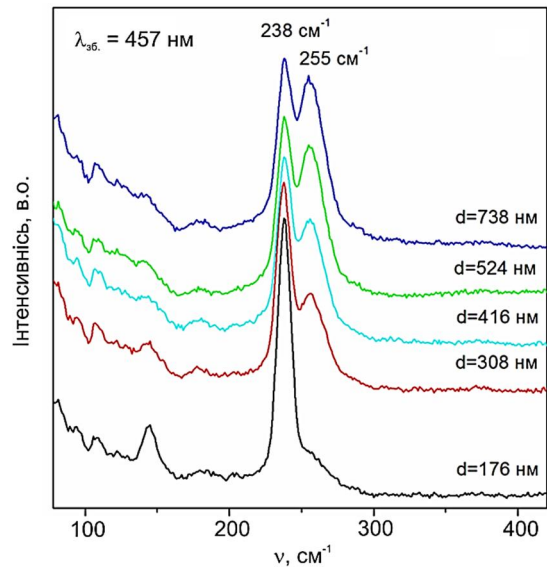


Рис. 5. Раманівські спектри плівок селену різної товщини, зареєстровані при збудженні спектрів випромінюванням з  $\lambda_{\text{зб.}} = 457 \text{ нм}$

Проведені дослідження показали, що при певних режимах лазерного опромінення в аморфній матриці формуються кристалічні включення тригонального селену. Найбільш імовірно, що фотокристалізація плівок відбувається при суперпозиції двох процесів (термічного (локальний розігрів за рахунок безвипромінювальної дисипації) та індукованого фотонами), оскільки фотоекспонування приз-

водить до збурення як атомної (розрив хімічних зв'язків), так і електронно-дефектної підсистеми [11].

## Висновки

Показано, що неупорядковані масиви НЧ Au з розмірами наночастинок 40–60 нм і положенням максимуму смуги ППР 574 нм, сформовані на скляних підкладках методом швидкого радіаційного нагрівання на повітрі нанорозмірних (ефективна товщина 5–20 нм) плівок золота, можуть бути використані як ефективні SERS-підкладки з високим коефіцієнтом підсилення раманівського сигналу для досліджень раманівських спектрів і, відповідно, встановлення структури нанорозмірних плівок селену.

Для інтерпретації структури нанорозмірних плівок Se придатною є модель розупорядкованого ланцюжка, згідно якої їхня матриця характеризується нерегулярною послідовністю цис- і трансконфігурації, тобто одна молекула може містити як елементи кілець  $Se_8$ , так і елементи спіралевидних ланцюгів  $Se_n$ .

Структура фази, яка виникає в матриці аморфної плівки при відпалі та опроміненні лазерним випромінюванням з  $\lambda_{зб.} = 532$  і 457 нм відповідає структурі тригонального селену.

1. Chang R.K., Furtak T.E. Surface enhanced Raman scattering. New York: Plenum Press, 1982. 379 p.
2. Moskovits M. Surface-enhanced spectroscopy. *Rev. Modern Phys.* 1985. Vol. 57. P. 783–826.
3. Набиев И.Р., Ефремов Р.Г., Чуманов Г.Д. Гигантское комбинационное рассеяние и его применение к изучению биологических молекул. *УФН.* 1988. Т. 154. № 3. С. 459–496.
4. Yukhymchuk V.O., Hreshchuk O.M., Dzhagan V.M., Sakhno M.V., Skoryk M.A., Lavyryk S.R., Rudko G.Y., Matveevskaya N.A., Beynik T.G., Valakh M.Ya. Experimental studies and modeling of «starlike» plasmonic nanostructures for SERS application. *Phys. Stat. Solidi B.* 2018. P. 1800280 (1–8).
5. Коротун А.В., Коваль А.О., Крючин А.А., Рубіш В.М., Петров В.В., Тітов І.М. Нанофотонні технології. Сучасний стан і перспективи. Ужгород: ФОП Сабов А.М., 2019. 482 с.
6. Ясірко Т.І. Дослідження структури ближнього порядку нанорозмірних плівок селену методом раманівської спектроскопії. *Регістрація, зберігання і обробка даних. Щорічна підсумкова наукова конференція 28–29 вересня 2020 року: збірник / за ред. В.В. Петрова.* Київ: ІПІ НАН України. 2020. С. 55–56.
7. Рубіш В.М. SERS-підкладки на основі неупорядкованих масивів наночастинок золота для аналізу структури нанорозмірних плівок ХСН. *Регістрація, зберігання і обробка даних. Щорічна підсумкова наукова конференція 28–29 вересня 2020 року: збірник / за ред. В.В. Петрова.* Київ: ІПІ НАН України. 2020. С. 41–43.
8. Yasinko T.I., Yukhymchuk V.O., Rubish V.M., Minkovich V.V., Mikla V.I., Makar L.I., Hreshchuk O.M., Horvat A.A. Raman spectroscopy study of nano-sized amorphous layers of selenium and plasmon structures «Au NPs/ Se film». *Mat. Intern. Meeting «Clusters and nanostructured materials (CNM-6)».* Uzhgorod, Ukraine. 2020. P. 326–327.
9. Rubish V.M., Durkot M.O., Hreshchuk O.M., Makar L.I., Pop M.M., Studenyak I.P., Yasinko T.I., Yukhymchuk V.O. Investigation of the short-range order structure of nanosized chalcogenide films by SERS-method. *Mat. Intern. Meeting «Clusters and nanostructured materials (CNM-6)».* Uzhgorod, Ukraine. 2020. P. 134–135.
10. Csarnovics I., Veres M., Nemes P., Molnar S., Kökényesi S. Surface plasmon enhanced light-induced changes in Ge-Se amorphous chalcogenide-Gold nanostructures. *J. Non-Cryst.Solids: X.* 2020. Vol. 6. P. 100045.

11. Рубіш В.В., Рубіш В.М., Леонов Д.С., Тарнай А.А., Кириленко В.К. Особливості структури і структурних перетворень в халькогенідних склоподібних напівпровідниках. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2004. Т. 2. № 2. С. 417–440.
12. Петров В.В., Крючин А.А., Костюкевич С.О., Рубіш В.М. Неорганічна фотолітографія. Київ: ІМФ НАНУ, 2007. 195 с.
13. Петров В.В., Крючин А.А., Рубіш В.М. Матеріали перспективних оптоелектронних пристроїв. Київ: Наук. думка, 2012. 336 с.
14. Кириленко В.К., Горват Ю.А. Формування неупорядкованих масивів наночастинок благородних металів на повітрі та контроль їхніх оптичних характеристик. *Ресстрація, зберігання і обробка даних*. Щорічна підсумкова наукова конференція 17–18 травня 2018 року: збірник / за ред. В.В. Петрова. Київ: ІПРІ НАН України, 2018. С. 49–50.
15. Мешалкин А., Паюк А.П., Ревуцкая Л.А. и др. Прямая запись поверхностного рельефа дифракционных решеток с использованием слоев селена как регистрирующих сред. *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника*. 2018. В. 53. С. 240–247.
16. Баратов А.Г. Попов А.И. Молекулярная структура и свойства халькогенов (сера, селен, теллур). Ереван: Айстан, 1990. 88 с.
17. Айвазов А.А. Будагян Б.Г., Вихров С.П., Попов А.И. Неупорядоченные полупроводники. Москва: Из-во МЭИ, 1995. 352 с.
18. Шпак А.П., Рубіш В.М., Іваницький В.П., Куницька Л.Ю. Невпорядковані системи. Ч. II. Халькогенідні стекла та аморфні плівки. Київ: ІМФ НАНУ, 2010. 159 с.
19. 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.

Надійшла до редакції 25.11.2020