

УДК 539.232

**ТОНКИЕ ПЛЕНКИ БИНАРНЫХ ХАЛЬКОГЕНИДОВ
 As_2X_3 ($X = S, Se$), ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ
СПИН-КОАТИНГА**

Тхи Ханг Нгуен^{1,2}, аспирантка

Е.В. Текшина^{1,2}, магистрант

П.И. Лазаренко⁴, к.т.н, доцент

В.К. Иванов^{1,5}, член-корр. РАН, д.х.н., профессор, заведующий кафедрой

С.А. Козюхин^{1,3,@}, д.х.н., ведущий научный сотрудник

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва 119991, Россия

²Московский педагогический государственный университет, Москва 119991, Россия

³Томский государственный университет, Томск 634050, Россия

⁴Московский институт электронной техники (МИЭТ), Москва 124498, Россия

⁵Московский технологический университет (ИТХТ), Москва 119571, Россия

@Автор для переписки, e-mail: sergkoz@igic.ras.ru

В работе описаны процессы получения растворов бинарных стеклообразных полупроводниковых материалов As_2X_3 ($X = S, Se$) и получения тонких пленок на их основе методом спин-коатинга. Исходные материалы синтезированы из реактивов полупроводниковой степени чистоты методом прямого синтеза в вакуумированных кварцевых ампулах при максимальной температуре 750°C и идентифицированы как стекла. Установлено, что полученные аморфные тонкие пленки имеют островковую структуру. Толщина пленки трисульфида мышьяка может варьироваться в пределах от 200 нм при средней шероховатости поверхности 0.7 нм до 2.5 мкм при средней шероховатости 100 нм; толщина пленки триселенида мышьяка может варьироваться в пределах от 200 нм (средняя шероховатость поверхности 8 нм) до 3 мкм (средняя шероховатость поверхности 200 нм). Исследованы оптические характеристик тонких пленок, в частности, оптическое пропускание в видимом диапазоне спектра. Установлена оптическая ширина запрещенной зоны полученных пленок с привлечением теоретической модели Тауца, разработанной для аморфных полупроводников. Выполнено сравнение экспериментальных результатов с литературными данными.

Ключевые слова: тонкие пленки, халькогенидные стеклообразные полупроводники, спин-коатинг, оптический край поглощения.

**THIN FILMS OF BINARY CHALCOGENIDES As_2X_3 ($X = S, Se$)
PREPARED BY SPIN COATING METHOD**

Thi Hang Nguyen^{1,2},

E.V. Tekshina^{1,2},

P.I. Lazarenko⁴,

V.K. Ivanov^{1,5},

S.A. Kozyukhin^{1,3,@}

¹Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Moscow 119991, Russia

²State Pedagogical University, Moscow, Russia, Moscow 119991, Russia

³Tomsk State University, Tomsk 124498, Russia

⁴National Research University of Electronic Technology, Moscow 124498, Russia

⁵Moscow Technological University, Moscow 119454, Russia

@Corresponding author e-mail: sergkoz@igic.ras.ru

This paper describes the processes of preparing solutions of binary vitreous semiconductor materials As_2X_3 ($X = S, Se$) and fabricating thin films based on them by spin coating. The initial materials are synthesized using semiconductor purity grade solvents by the direct synthesis in pre-vacuumed quartz vials at a maximum temperature of 750°C and identified by the authors as glass. The obtained amorphous thin films are proven to have an island morphology. The thickness of the As_2S_3 film can vary in the range of 200 nm (at an average roughness of 0.7 nm) to 2.5 μm (at an average roughness of 100 nm). The thickness of the As_2Se_3 film can vary in the range of 200 nm (at an average roughness of 8 nm) to 3 μm (at an average roughness of 200 nm). The optical characteristics of thin films are also studied, in particular optical transmission in the visible spectrum. The band gap of the obtained films is determined by employing a Tauc plot. The findings of the experiment are compared with the literature data.

Keywords: thin films, vitreous chalcogenide semiconductors, spin coating, optical absorption edge.

Введение

Халькогенидные стеклообразные полупроводники (ХСП) в настоящее время нашли широкое применение в различных областях техники. Востребованность этих материалов обусловлена их уникальными физико-химическими свойствами, сочетающими высокую прозрачность в инфракрасной (ИК) области спектра, причем в широком диапазоне длин волн, возможность менять в больших пределах показатель преломления за счет модифицирования химического состава, низкую энергию фононного взаимодействия, технологичность. Как правило, применяются ХСП на основе бинарных либо многокомпонентных систем, например, $As-S$, $As-Se$, $As-Se-S$, $Ga-La-S$, $Ge-Ga-Se$, $Ge-As-S$, $Ge-Sb-Te$ и др. ([1-4] и соответствующие ссылки в указанных монографиях), хотя и элементарные стеклообразователи типа селена также находят применение, например, в качестве сверхчувствительных датчиков для рентгеновского излучения [5] и приборов ночного видения [6].

Для значительной части областей технического применения ХСП предполагается их получение в виде тонких пленок и слоев. Наиболее распространенным способом получения халькогенидных тонких пленок является осаждение в вакууме при высокой температуре [7], применяют также магнетронное или лазерное распыление мишеней [8]. Гораздо менее распространенным является применение растворных методов и, в частности, метода спин-коатинга (*spin-coating method*), основанного на растекании капли раствора за счет центробежных сил по поверхности быстровращающейся подложки. Связано это со слабой растворимостью халькогенидных соединений в большинстве растворителей [9], хотя данный способ имеет определенные преимущества при изготовлении, например, пленок большой площади или толщины. Отметим, что уже в пер-

вых исследованиях по применению метода спин-коатинга было показано, что он эффективен при нанесении фоторезиста на основе халькогенидных соединений и в тех случаях, когда требуется точный контроль стехиометрии состава [6, 10].

Данная работа посвящена получению тонких пленок бинарных халькогенидных соединений методом спин-коатинга на примере халькогенидов мышьяка As_2X_3 ($X = S, Se$) и исследованию их физико-химических свойств.

Экспериментальная часть

Исходный стеклообразный As_2S_3 ($g-As_2S_3$) получали методом прямого синтеза в вакуумированных ($P = 7.5 \cdot 10^{-6}$ Па) кварцевых ампулах из промышленных реактивов (мышьяк квалификации о.с.ч. 19-5, сера о.с.ч. 16-5, селен о.с.ч. 22-4, «Химмед»), которые подвергали дополнительной очистке методом вакуумной дистилляции.

Для синтеза использовали ступенчатый нагрев с выдержкой не менее 2 ч при постоянной температуре. Максимальная температура синтеза $750^\circ C$. Для гомогенизации расплавов применяли вращение в течение 2 ч, остывание происходило в режиме выключенной печи. В случае синтеза триселенида мышьяка применяли иной режим охлаждения, а именно уменьшение температуры расплава до $500^\circ C$ и затем закалка на воздух, что связано с разной кристаллизационной способностью данных материалов. Оба режима обеспечивали получение материалов в стеклообразном состоянии, критериями которого явились характерный раковистый излом, отсутствие кристаллических включений при просмотре в ИК-микроскопе (МИК-4,) и характерное для ХСП оптическое пропускание в ИК-области при записи ИК-спектров (Specord M80).

Известно [11], что стеклообразные халькогениды мышьяка при определенных температурно-временных режимах растворимы в полярных органических растворителях. В работе использовали органический растворитель из класса аминов *трет*-бутиламин ($C_4H_{11}N$) (99.5%, Sigma-Aldrich), массовая доля растворенного халькогенидного соединения составляла 5, 10 и 20% масс. Растворение проходило при комнатной температуре. Полученные растворы представляли собой окрашенные жидкости, цвет и насыщенность которых менялись в зависимости от растворенного вещества и его концентрации: желто-оранжевые в случае растворения $g-As_2S_3$, красно-бордовые – для $g-As_2Se_3$ (рис. 1). Контроль процесса растворения осуществляли двумя способами: визуально – по расхождению лазерного луча при прохождении через раствор (рассеяние Тиндаля), а также посредством измерения оптической плотности раствора в предположении, что данный параметр изменяется в процессе растворения ХСП.



Рис. 1. Растворы халькогенидов мышьяка при комнатной температуре через 1 ч после начала растворения: $g-As_2S_3$ – желто-оранжевые растворы; $g-As_2Se_3$ – красно-бордовые растворы.

Тонкие пленки наносили на стеклянные подложки или подложки из монокристаллического кремния (с-Si). Выбор подложки определялся типом последующих исследований.

Режимы нанесения растворов на подложки были следующие:

- скорость вращения подложки 2500–3000 об/мин;
- с помощью микродозатора (BIONIT proline) накапывали до 10 капель раствора – в зависимости от требуемой толщины пленки, каждая капля соответствовала объему 50 мкл;
- интервал между накапываниями составлял 3 мин, что обеспечивало испарение растворителя.

Предварительные эксперименты показали, что при комнатной температуре растворы плохо растекаются по поверхности подложки, и растворитель испаряется в течение длительного времени. Поэтому с целью повышения скорости испарения растворителя и повышения качества растекания растворов накапывание проводили при температуре 70°C. Для окончательного удаления следов растворителя из пленки проводили отжиг в вакууме ($P = 1.3 \cdot 10^{-2}$ Па) при температуре 100°C в течение 2 ч.

Для фазового анализа применяли рентгеновскую дифракцию (РФА, Bruker D8 Advance, CuK_{α} $\lambda = 0.15481$ нм). Оптические исследования проводили методами оптической микроскопии (Nikon Eclipse LV100ND) и оптического пропускания (Cary 5000, разрешение 0.05 нм). Спектры пропускания измеряли при комнатной температуре в диапазоне 400–800 нм. Для определения примесного состава пленок применяли ИК-спектроскопию (Spectrum 65, диапазон 8300–350 cm^{-1} , разрешение 0.5 cm^{-1}). Исследования морфологии пленок выполняли с использованием атомно-силовой микроскопии (NT-MDT SolverPro). Толщину пленок определяли профилометром Alpha-Step D-100 (KLA-Tencor).

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 показаны зависимости оптической плотности от длительности растворения для трех растворов с разным содержанием $g-As_2S_3$ (5, 10 и 20% масс.).

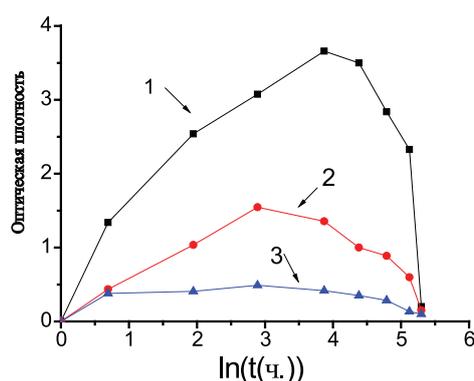


Рис. 2. Зависимости оптической плотности ($\lambda = 460$ нм) растворов $g-As_2S_3$ в трет-бутиламине от длительности растворения:
1 – 20% масс, 2 – 10% масс; 3 – 5% масс.

Видно, что кинетические кривые во всех случаях показывают экстремальную зависимость, которая особенно заметно проявляется в случае максимальной концентрации растворяемого вещества. Начальная экспериментальная точка на данных зави-

симостях соответствует измерениям оптической плотности примерно через 2 ч после начала растворения. Как следует из рис. 2, сначала оптическая плотность растет, что соответствует увеличивающейся массе растворенного вещества, достигает максимума примерно через 2 сут., а затем раствор начинает светлеть, оптическая плотность уменьшается. Примерно через 10 сут. оптическая плотность всех растворов стремится к нулю, и формируются бесцветные растворы с белым осадком на дне. РФА показал, что образовавшийся осадок представляет собой кристаллическую фазу As_2O_3 (ICDD PDF 73-1718) (рис. 3). Сделанный вывод подтверждается данными анализа ИК-спектров, согласно которому интенсивные полосы в диапазоне $837\text{--}878\text{ см}^{-1}$ соответствуют колебаниям связи As–O [12], а полосы слабой интенсивности можно приписать колебаниям связей N–H ($910\text{--}790\text{ см}^{-1}$) и C–H ($2960\text{--}2870\text{ см}^{-1}$) [12], обусловленным наличием следов растворителя в осадке.

Чтобы исключить окисление халькогенидов на воздухе, был проведен дополнительный эксперимент: раствор $g\text{-}As_2S_3$ хранили 10 дней в эксикаторе, заполненном аргоном. Установлено, что при таком способе хранения растворов белый осадок не образуется.

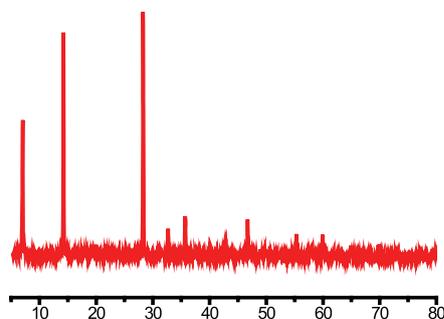


Рис. 3. Рентгеновская дифракция осадка, полученного при хранении раствора $g\text{-}As_2S_3$ на воздухе.

Таким образом, на основании вышеперечисленных результатов нами сделан вывод о возможности использования растворов, которые хранились в эксикаторе, заполненном инертным газом, для приготовления тонких пленок примерно через двое суток после начала растворения. Это соответствует максимальному растворению халькогенида мышьяка, с одной стороны, и отсутствию процесса окисления, с другой.

Согласно АСМ исследованиям (рис. 4а), тонкие пленки As_2S_3 имеют островковую структуру. Толщина пленки может варьироваться в пределах от 200 нм при средней шероховатости 0.7 нм (накапывание 1 капли раствора) до 2.5 мкм при средней шероховатости 100 нм (накапывание 10 капель раствора), что позволяет целенаправленно получать пленки требуемой толщины. Аналогично, на рис. 4б представлен АСМ-скан для тонкой пленки As_2Se_3 , которая также имеет островковую структуру. Толщина пленки может варьироваться в пределах от 200 нм при средней шероховатости 8 нм (накапывание 1 капли раствора) до 3 мкм при средней шероховатости 200 нм (накапывание 10 капель раствора).

РФА показал, что свежеприготовленные пленки As_2S_3 имеют аморфную структуру с характерным гало (рис. 5).

На основании анализа оптических спектров поглощения (рис. 6) с использованием модели Тауца была рассчитана оптическая ширина запрещенной зоны E_g [13]. В соответствии с данной моделью на зависимости $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ (рис. 7) мы выделяли линей-

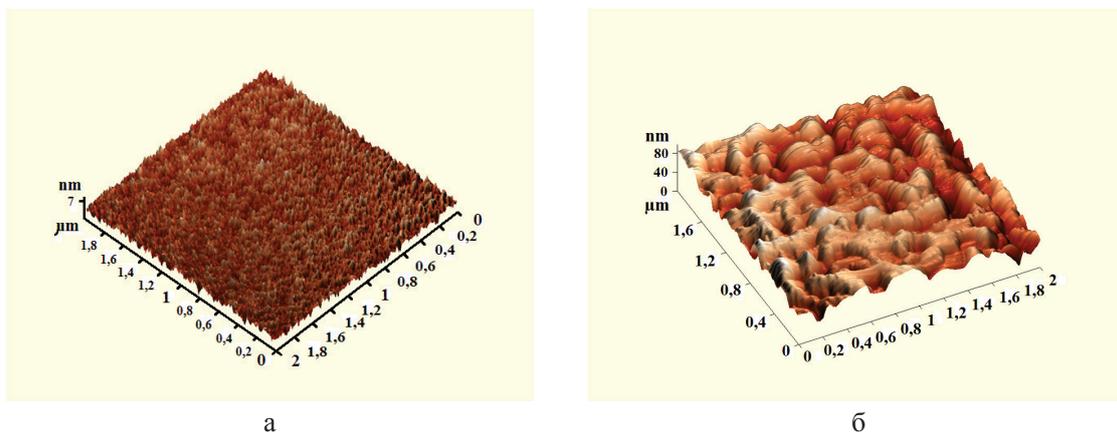


Рис. 4. Морфология тонких пленок As_2S_3 (а) и As_2Se_3 (б), полученных методом спин-коатинга.

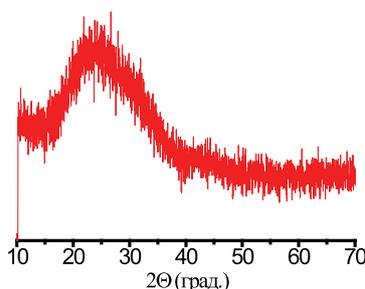


Рис. 5. Рентгеновская дифрактограмма свежеприготовленной пленки As_2S_3 .

ный участок, который экстраполировали до пересечения с осью абсцисс. Точка пересечения соответствует оптической ширине запрещенной зоны. Для исследованных тонких пленок эта величина равна $E_g = 2.15$ эВ. Полученный результат коррелирует с литературными данными [14]: для $g-As_2S_3$ оптическая ширина запрещенной зоны составляет 2.28 эВ, что существенно меньше, чем для кристаллического As_2S_3 (2.56 эВ).

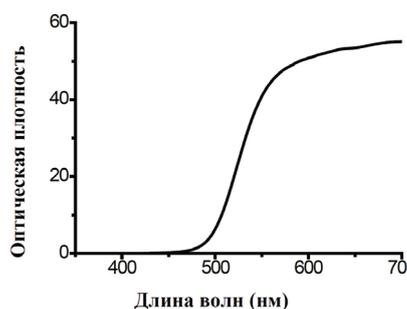


Рис. 6. Оптический спектр пропускания тонкой пленки As_2S_3 .

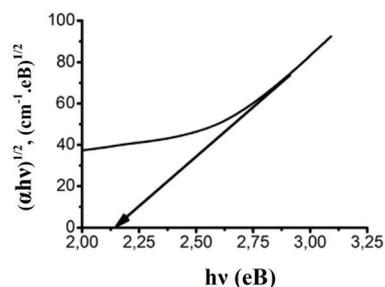


Рис. 7. Зависимость края оптического поглощения аморфной пленки As_2S_3 от энергии фотона.

Заключение

В работе описаны процессы получения растворов бинарных халькогенидных стеклообразных полупроводников – As_2X_3 ($X = S, Se$) и нанесения последних в виде тонких пленок методом спин-коатинга. Полученные тонкие пленки имеют островковую структуру. Толщина пленок As_2S_3 варьируется в пределах от 200 нм (сред-

няя шероховатость 0.7 нм) до 2.5 мкм (средняя шероховатость 100 нм), что позволяет целенаправленно подходить к приготовлению пленок требуемой толщины. Толщина пленок As_2Se_3 изменяется в пределах от 200 нм (средняя шероховатость 8 нм) до 3 мкм (средняя шероховатость 200 нм). Оптическая ширина запрещенной зоны для тонких пленок As_2Se_3 , рассчитанная с применением модели Тауца, равна $E_g = 2.15$ эВ, что коррелирует с литературными данными для аморфных пленок As_2S_3 , и существенно меньше, чем для кристаллического As_2S_3 (2.56 эВ). Способ получения тонких пленок As_2S_3 методом спин-коатинга может быть использован в дальнейшем как основа для приготовления халькогенидных тонких пленок более сложных составов.

Литература:

1. Фель А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. М.: Мир, 1986. 556 с.
2. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах: в 2-х т. М.: Мир, 1982. 662 с.
3. Попов А.И. Физика и технология неупорядоченных полупроводников. М.: Изд. дом МЭИ, 2008. 270 с.
4. Kolobov A.V., Tominaga J. Chalcogenides. Metastability and phase change phenomena. Springer, 2012. 277 p.
5. Kasap S., Frey J.B., Belev G., Tousignant O., Mani H., Greenspan J., Laperriere L., Bubon O., Reznik A., De Crescenzo G., Karim K.S., Rowlands J.A. Amorphous and polycrystalline photoconductors for direct conversion flat panel X-Ray image sensors // Sensors. 2011. V. 11. P. 5112–5157.
6. Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках / Под ред. К.Д. Цэндина. СПб.: Наука, 1996. 486 с.
7. Берлин Е.В., Двинин С.А., Сейдман Л.А. Вакуумная технология и оборудование для нанесения и травления тонких пленок. М.: Техносфера, 2007. 176 с.
8. Берлин Е.В., Сейдман Л.А. Получение тонких пленок реактивным магнетронным распылением. М.: Техносфера, 2014. 256 с.
9. Борисова З.У. Халькогенидные полупроводниковые стекла. Л.: Изд-во Ленинградского университета, 1983. 344 с.
10. Chern G.C., Lauks I. Spin-coated amorphous-chalcogenide films // J. Appl. Phys. 1982. № 53(10). P. 6979–6982.
11. Kohoute K., Wagner T., Orava J., Krbal M. Surface morphology of spin-coated As-S-Se chalcogenide thin films // J. Non-Cryst. Solids. 2007. № 353(13-15). P. 1437–1440.
12. Socrates G. Infrared and Raman characteristic group frequencies. New York: John Wiley & Sons Ltd., 2001. 366 p.
13. Таус J. The optical properties of solids / Ed. F. Abeles. Amsterdam: North Holland Publ., 1970. P. 227.
14. Котликов Е.Н., Иванов В.А., Крупенников В.А. Исследование оптических констант пленок халькогенидов мышьяка в области длин волн 0.5–2.5 мкм // Оптика и спектроскопия. 2007. Т. 103. № 6. С. 983–987.