

Свойства аморфных пленок халькогенидов мышьяка, модифицированных комплексными соединениями редкоземельных элементов

© С.А. Козюхин[¶], А.Р. Файрушин*, Э.Н. Воронков*

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

* Московский энергетический институт (Технический университет),
111250 Москва, Россия

(Получена 21 октября 2004 г. Принята к печати 28 октября 2004 г.)

Приведены результаты изучения оптических и электрических свойств тонких пленок халькогенидов мышьяка As–Se и As–S, модифицированных комплексными соединениями редкоземельных элементов с различными органическими лигандами: трис-дипивалоилметанатом состава $\text{Eu}(\text{thd})_3$ и диэтилдитиокарбаматом состава $\text{Ln}(\text{ddtc})_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Eu}$). Показано, что применение комплексных соединений редкоземельных элементов с давлением насыщенных паров, близким к давлению паров халькогенидов, позволяет получить термическим напылением в вакууме пленки, перспективные для создания плоских световодов. Обнаружено, что введение в селенид мышьяка комплексов $\text{Eu}(\text{thd})_3$, имеющих в своем составе кислород, приводит к снижению коэффициента поглощения в области края Урбаха, а также к значительному снижению энергии активации электропроводности, что не характерно для материалов этого класса. Полученные результаты объясняются влиянием кислорода на средний порядок структурной матрицы.

1. Введение

Халькогенидные стеклообразные полупроводники (ХСП) в настоящее время нашли применение в качестве низкоэнергетической среды реверсивной оптической записи сверхвысокой плотности. Считается, что уникальность свойств данных материалов позволит в ближайшее время найти им применение в различных устройствах телекоммуникации и интегральной оптики. Основанием для этого служат высокая прозрачность в широком диапазоне длин волн в инфракрасной (ИК) области, возможность менять в больших пределах показатель преломления, низкая энергия фононного взаимодействия и технологичность этого класса материалов. ХСП, содержащие в своем составе ионы редкоземельных элементов (РЗЭ), применяются прежде всего для изготовления световодов телекоммуникационных устройств ближнего ИК диапазона, и свойства таких материалов широко обсуждаются [1–4]. В основном для этих целей используются широкозонные многокомпонентные ХСП систем Ga–La–S, Ge–Ga–Se, Ge–As–S, As–Se–S, As–S и др. В качестве модифицирующего компонента чаще всего применяются соединения РЗЭ — сульфиды [5], хлориды или оксиды [6], значительно реже сам РЗЭ [2]. Синтез стекол осуществляют в кварцевых ампулах при температурах $\sim 1000^\circ\text{C}$ во вращающихся печах с последующей закалкой. Получить тонкопленочные аморфные структуры из таких стекол методом термического напыления в вакууме затруднительно в силу тугоплавкости и различия в давлении насыщенных паров компонентов стекла. Аморфные пленки с хорошими оптическими характеристиками можно получить, используя методы лазерного напыления [7,8], однако этот путь весьма тру-

доемкий. Поэтому представляет интерес поиск альтернативных способов получения тонкопленочных структур на основе ХСП, модифицированных ионами РЗЭ.

Цель данной работы состояла в получении и изучении электрических и оптических характеристик аморфных тонких пленок халькогенидов мышьяка As–X (где $X = \text{Se}, \text{S}$), модифицированных комплексными соединениями РЗЭ с органическими лигандами. Оригинальность данного подхода состоит в использовании для термического осаждения одновременно двух источников: один — с неорганическим компонентом (ХСП), другой — с летучим комплексным соединением (КС). Необходимо отметить, что применение органических компонентов для синтеза аморфных гибридных материалов, обладающих новыми свойствами, является современным подходом и представляет интерес для исследований [9,10]. Таким способом синтезируют оксидные легкоплавкие стекла, например P_2O_5 , наноккомпозиты на основе SiO_2 [11], известны работы по использованию хелатных комплексов для легирования кварцевых световодов ионами РЗЭ [12]. Для халькогенидных систем применение такого подхода нам неизвестно. Критерии выбора комплексного соединения РЗЭ в качестве модифицирующего компонента были подробно описаны в работе [13]. Основными показателями были летучесть и термическая стабильность этих комплексов в условиях, соответствующих режимам напыления халькогенидов. Из большого ряда соединений были выбраны два типа КС: трисдипивалоилметанаты РЗЭ с о-фенантролином состава $\text{Ln}(\text{thd})_3(\text{Phen})$ [14], а также диэтилдитиокарбаматы РЗЭ $\text{Ln}(\text{ddtc})_3(\text{Phen})$ [15]. В соединениях первого типа в центральной сфере, окружающей ион РЗЭ, имеется шесть атомов кислорода и атомы азота, в составе диэтилдитиокарбаматов нет кислорода, а есть аналогичное количество атомов серы и два атома азота.

[¶] E-mail: sergkoz@hotbox.ru
Fax: (095) 952–23–82

2. Экспериментальная часть

Синтез ХСП состава As_2S_3 и As_2Se_3 осуществлялся сплавлением соответствующих количеств реактивов полупроводниковой степени чистоты в вакуумированных кварцевых ампулах при максимальной температуре синтеза $750^\circ C$ во вращающейся печи с последующим охлаждением в режиме выключенной печи. Изучение полученных по данной методике стекол в ИК микроскопе не выявило в них непрозрачных кристаллических включений, а анализ ИК спектров показал, что стекла содержат газообразующие примеси на уровне $10^{-4}\%$ по массе.

Комплексы $Ln(ddtc)_3(Phen)$ ($Ln = Pr, Sm, Eu$) и $Eu(thd)_3(Phen)$ синтезировали по известным методикам [16] и идентифицировали по данным элементного и ИК спектроскопического анализов. Следует отметить, что трис-дипивалоилметанаты РЗЭ $Ln(thd)_3$ и диэтилдитиокарбаматы РЗЭ $Ln(ddtc)_3$ являются более летучими соединениями, чем ХСП, но превращение этих соединений в разнолигандные комплексы с о-фенантролином ($Phen$) приводит к тому, что при их нагревании переход в газовую фазу $Ln(thd)_3$ и $Ln(ddtc)_3$ происходит после отщепления $Phen$ и при более высокой температуре, чем для исходных комплексов [16].

Термическое осаждение осуществлялось на специально разработанной аппаратуре [13]. Режимы напыления подбирались опытным путем таким образом, чтобы обеспечить максимально возможную однородность пленки и требуемую толщину. Воспроизводимость состава контролировалась по соотношению $[ХСП]/[КС РЗЭ]$. Измерение вольт-амперных характеристик (ВАХ) производилось при комнатной температуре на образцах типа сэндвич-структура с алюминиевыми и золотыми электродами. В одном технологическом цикле изготавливались образцы для исследования как электрических, так и оптических свойств. Толщина пленок измерялась интерферометрическим методом и могла варьироваться в диапазоне $0.2-5.4$ мкм.

Для изучения химического и фазового состава полученных пленок были использованы рентгенофлуоресцентный анализ (сканирующий спектрометр Spectroscan V), рентгенофазовый анализ (дифрактометр „ДРОН-3“ и камера-монокроматор Гинье „Nonius“). Анализ поверхности пленок производился с помощью растрового электронного микроскопа BS 300 Tesla (минимальное разрешение 100 нм/см), атомно-силового микроскопа Soever Pro-НТ-МДТ (минимальное разрешение 10 нм/см), сканирующего электронного микроскопа JEOL-840A с системой элементного анализа PGT. ИК спектры пленок, осажженных на подложки KBr, записывали на спектрометре PE-FTIR 1600 в области $400-4000$ cm^{-1} . По совокупности этих результатов был установлен фазовый и элементный состав полученных пленок, а также сделаны предположения о возможном механизме вхождения КС РЗЭ в аморфную матрицу [13]. По результатам анализа было установлено, что при

используемом нами методе получения аморфных пленок и типе КС максимальное содержание РЗЭ в матрице достигает 2 ат%.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1, *a* и *b* приведены спектры коэффициента оптического поглощения $\alpha(h\nu)$ аморфных пленок As-S и As-Se с различными КС. Эти зависимости обнаруживают следующие особенности.

— Модифицирование пленок сульфида мышьяка $Eu(thd)_3$ и $Ln(ddtc)_3$ ($Ln = Eu, Pr$) увеличивает коэффициент поглощения в области края Урбаха, т. е. приводит к „потемнению“ материала (рис. 1, *a*).

— Модифицирование пленок селенида мышьяка введением в их состав КС $Eu(thd)_3$ и $Eu(ddtc)_3$, напротив, уменьшает коэффициент поглощения в аналогичной области спектра, т. е. имеет место „просветление“ пленки при модификации (рис. 1, *b*).

Элементный анализ пленок, полученных данным методом, показал, что по своему составу они отличаются от исходного ХСП в сторону обогащения мышьяком,

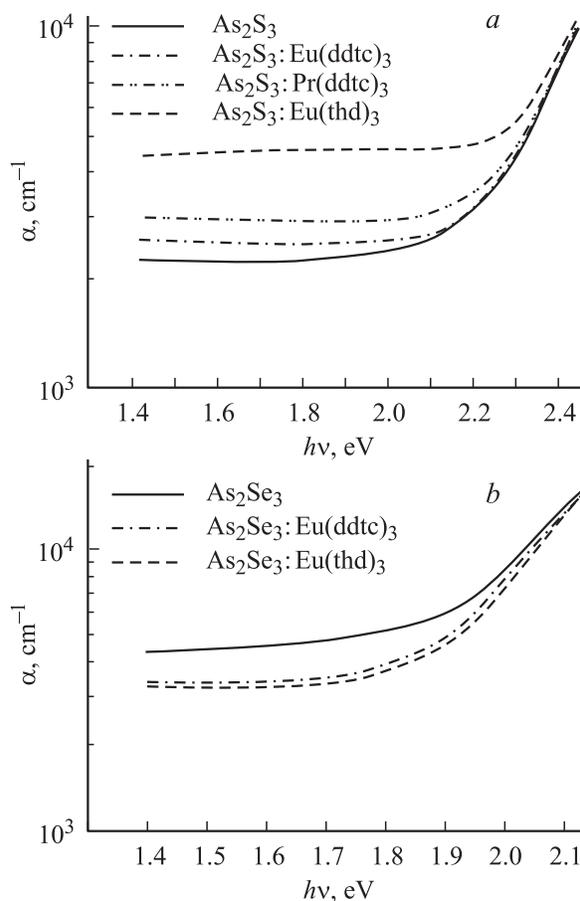


Рис. 1. Спектральные зависимости коэффициента поглощения пленок сульфида мышьяка, немодифицированного и модифицированного $Ln(ddtc)_3$ ($Ln = Eu, Pr$), $Eu(thd)_3$ (*a*), и селенида мышьяка, немодифицированного и модифицированного $Eu(ddtc)_3$, $Eu(thd)_3$ (*b*).

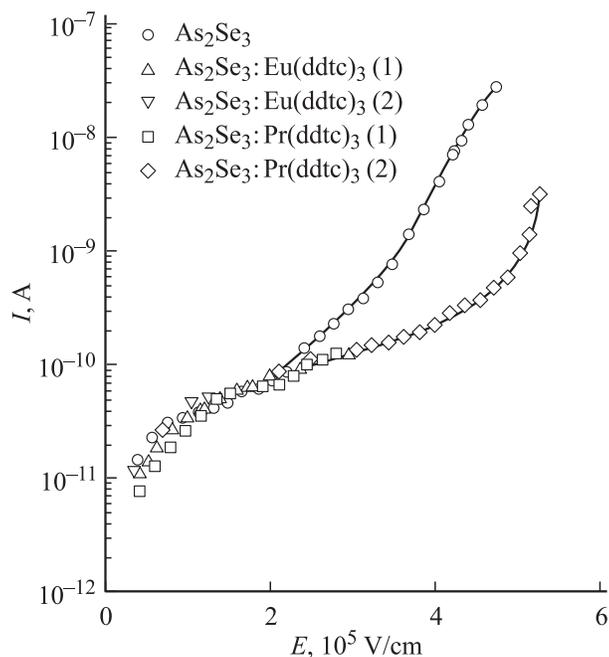


Рис. 2. Изменение вольт-амперных характеристик аморфных пленок As_2Se_3 при их модифицировании КС РЗЭ $\text{Ln}(\text{ddtc})_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Eu}$). Концентрация Ln в образцах (1) и (2) 0.7 и 1.4 ат% соответственно.

что свидетельствует об инкогруэнтном испарении материала при напылении. Этим фактом объясняется сдвиг спектральных зависимостей $\alpha(h\nu)$ немодифицированных пленок относительно аналогичных зависимостей, приводимых в литературе [17].

Эффект „потемнения“, особенно „фотопотемнения“, в ХСП интенсивно исследуется уже более 30 лет, „просветление“ же наблюдается значительно реже. Поэтому для пленок селенида мышьяка, в которых такой эффект наблюдался, нами были изучены ВАХ $I(E)$ и измерены температурные зависимости электропроводности $\sigma(T)$. На рис. 2 приведены ВАХ, полученные при комнатной температуре, для пленок As–Se, модифицированных $\text{Ln}(\text{ddtc})_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Eu}$), на рис. 3 — аналогичные зависимости для пленок, модифицированных $\text{Eu}(\text{thd})_3$. Как видно из приведенных ВАХ, тип органических лигандов, окружающих ион РЗЭ, является принципиальным и определяет характер зависимостей.

В случае безкислородного КС $\text{Ln}(\text{ddtc})_3$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Eu}$) (рис. 2) на участке омической проводимости (при напряженности поля $E < 2 \cdot 10^5$ В/см) модифицирование практически не оказывает влияния на ВАХ. Вместе с тем наблюдается смещение точки перехода к нелинейному участку ВАХ в сторону большей напряженности электрического поля при модифицировании пленки. ВАХ образцов с Pr и Eu практически совпадают между собой, и это может быть связано с сильным экранированием центрального иона РЗЭ атомами лиганда.

Если для модифицирования применялся кислородсодержащий комплекс $\text{Eu}(\text{thd})_3$ (рис. 3), то не только

имело место просветление пленки, но и значительно изменялся вид ВАХ. Как видно из рис. 3, при увеличении концентрации КС в пленке ее проводимость возрастает и появляется участок отрицательного дифференциального сопротивления (ОДС). Дальнейшее увеличение напряженности электрического поля сопровождается нестабильностями. Выдержка образцов при токах выше участка ОДС приводила к гистерезисным явлениям и изменению вида ВАХ. После снятия напряжения в течение нескольких часов происходила релаксация и первоначальная ВАХ восстанавливалась. Участок ВАХ выше ОДС можно аппроксимировать степенной зависимостью $I = AE^N$, где A и N — постоянные параметры аппроксимации, причем коэффициент N принимает значение от 1 до 1.7. Как видно из рис. 3, при увеличении содержания комплексного соединения в аморфной матрице происходит уменьшение порогового поля и существенное увеличение проводимости.

Температурные зависимости проводимости σ для данного состава приведены на рис. 4. Измерения проводились при низких напряженностях электрического поля (до ОДС). Как видно из рисунка, с ростом концентрации модификатора уменьшается энергия активации проводимости.

Локальное окружение иона РЗЭ является важным параметром с точки зрения реализации люминесцентных возможностей. Ранее было показано, что наличие легких элементов, таких как С, F, N и особенно О, является важным условием эффективной люминесценции иона Er^{3+} в кристаллическом и аморфном кремнии [18]. Нами было проведено исследование люминесценции при температуре $T = 300$ К для двух типов аморфных пленок

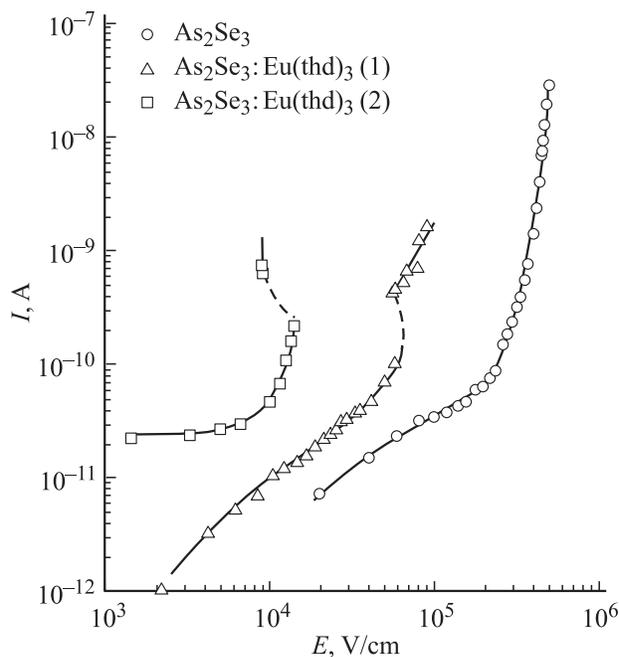


Рис. 3. Изменение вольт-амперных характеристик аморфных пленок As_2Se_3 при их модифицировании КС РЗЭ $\text{Eu}(\text{thd})_3$. Концентрация Ln в образцах (1) и (2) 0.7 и 1.4 ат% соответственно.

сульфида мышьяка с разными КС. Аморфная пленка As_2S_3 , модифицированная $\text{Eu}(\text{thd})_3$, имеет спектр люминесценции, в котором обнаруживаются характерные для иона Eu^{3+} переходы между энергетическими уровнями: ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ (580 нм), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (593 нм), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (617 нм), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ (652 нм), ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ (697 нм) [19]

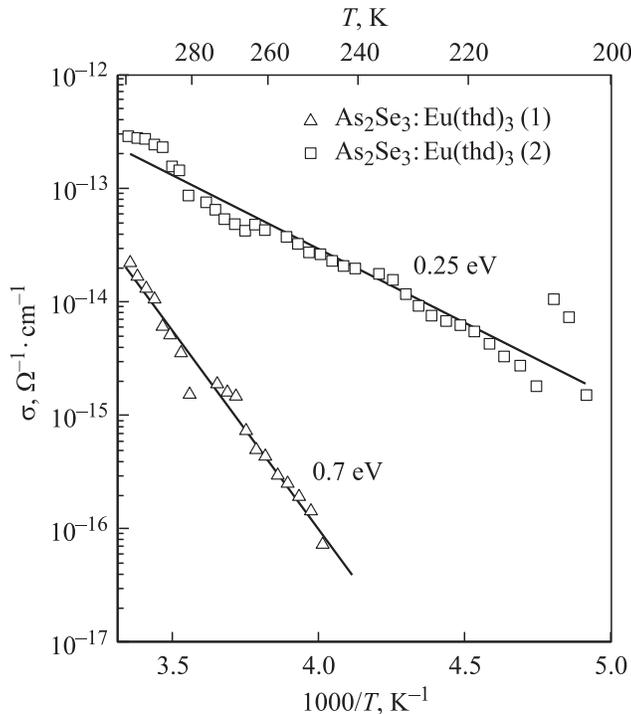


Рис. 4. Температурные зависимости проводимости σ аморфных пленок As_2S_3 при модифицировании КС РЗЭ $\text{Eu}(\text{thd})_3$. Концентрация Ln в образцах (1) и (2) 0.7 и 1.4 ат% соответственно. Приведены значения энергии активации проводимости.

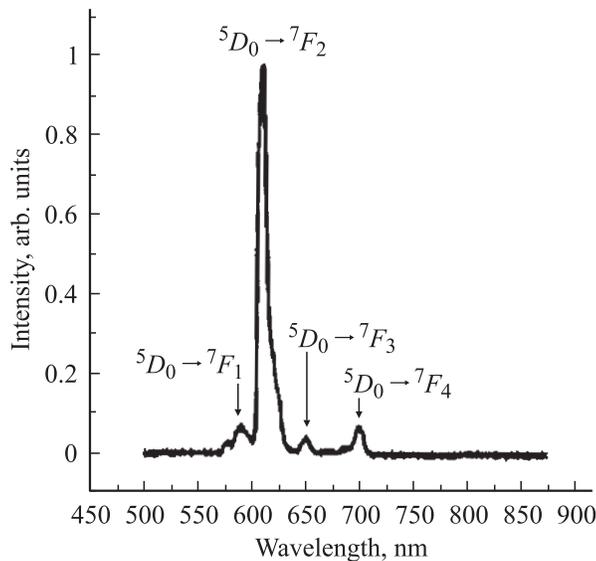


Рис. 5. Спектр люминесценции пленки As_2S_3 , модифицированной $\text{Eu}(\text{thd})_3$ (длина волны возбуждения 365 нм, $T = 300$ К).

(см. рис. 5). Пленка „чистого“ сульфида мышьяка, возбуждаемая светом с той же длиной волны 365 нм, не люминесцирует в интервале 500–800 нм при комнатной температуре. Также не обнаружена люминесценция при комнатной температуре и в аморфных пленках сульфида мышьяка, модифицированных КС $\text{Eu}(\text{ddtc})_3$. Данные результаты свидетельствуют, во-первых, о критической роли кислорода в окружении иона Eu^{3+} для реализации возможных переходов и соответственно люминесценции и, во-вторых, о сохранении структуры комплексного соединения при вхождении в аморфную матрицу ХСП, поскольку приведенный спектр практически совпадает с аналогичным спектром пленки $\text{Eu}(\text{thd})_3$.

Для объяснения полученных результатов использовалась концепция различных уровней структурной модификации в ХСП [20], согласно которой среди стеклообразных полупроводников можно выделить две группы материалов, граница между которыми определяется порогом жесткости сетки стекла. В одной группе формирование упорядоченных областей на уровне среднего порядка происходит без нарушения непрерывности сетки, поскольку структурная матрица таких материалов содержит мостиковые связи и является более подвижной. Во второй группе упорядоченные области имеют границы, на которых непрерывность сетки может нарушаться. В таких материалах при синтезе возможно образование макронеоднородностей и формирование определенной морфологии. Матрицы сульфида мышьяка и селенида мышьяка относятся к разным группам. Матрица сульфида мышьяка — более подвижна, и в ней вероятны перестройки на уровне структурных единиц, идущие без нарушения непрерывности сетки. Это возможно, если матрица обладает достаточной концентрацией шарнирных (мостиковых) связей и их роль — доминирующая в процессах. В качестве таких связей могут выступать, например, связи мышьяк–сера. „Фотопотемнение“ также часто связывают с переключением большого количества связей мышьяк–халькоген, хотя эта модель не всегда находит свое экспериментальное подтверждение (см., например, [21]).

В менее лабильной и более жесткой матрице селенида мышьяка такие структурные перестройки менее вероятны. Пленка более соответствует структуре стекла, поэтому внедрение в такую матрицу сложных и крупных комплексных соединений типа $\text{Ln}(\text{ddtc})_3$ может приводить к тому, что в результате формирования упорядоченных областей среднего порядка будет нарушаться непрерывность сетки. При этом возможно образование границ между микронеоднородностями, а также рост последних, что определяет формирование поверхности определенного типа. В этом случае на первый план выходят связи между этими микрообластями, в формировании которых активное участие принимают внедренные координационные соединения и соответственно химические связи, существующие в них, например гетеросвязи типа As–O, Se–O. В работе [8] показано, что „просветление“ в пленках ХСП может быть связано с

окислением исходной матрицы в процессе изготовления. В нашем случае „просветление“ также можно связать с внедрением в состав пленки „легких“ элементов, прежде всего кислорода, и формированием новых химических связей. Наличие кислорода в составе комплексного соединения является также принципиальным для электрических свойств, что следует из рис. 2 и 3. Очевидно, что изменение спектра дефектов в материале, модифицированном кислородным комплексом, более сильное. Участок ОДС является типичным для ХСП, обладающих эффектом переключения, и сам эффект переключения связывают с локальными морфологическими изменениями аморфной матрицы, в результате которых появляются неоднородности, способные образовывать проводящие каналы (см. [22], с. 455-487). Эксперимент на модифицированных пленках селенида мышьяка показал, что эффект переключения происходит при более высоких напряжениях, чем в немодифицированных пленках.

4. Заключение

Показано, что применение разнолигандных комплексных соединений редкоземельных элементов с давлением насыщенных паров, близким к давлению паров халькогенидов, позволяет получить термическим напылением в вакууме пленки, перспективные для создания плоских световодов. Обнаружено, что введение в селенид мышьяка комплексов $\text{Eu}(\text{thd})_3$, имеющих в своем составе кислород, приводит к снижению коэффициента поглощения в области края Урбаха. Для этих пленок наблюдается значительное снижение энергии активации электропроводности, что не характерно для материалов этого класса. Полученные результаты объясняются влиянием кислорода на средний порядок структурной матрицы.

Авторы выражают благодарность Н.П. Кузьминой (Химический факультет МГУ) за предоставление комплексных соединений, проведение элементного анализа аморфных пленок и обсуждение полученных результатов.

Работа поддержана грантом РФФИ 05-03-33113.

Список литературы

- [1] A. Zakery, S.R. Elliott. *J. Non-Cryst. Sol.*, **330**, 1 (2003).
- [2] S.G. Bishop, D.A. Turnbull, B.G. Aitken. *J. Non-Cryst. Sol.*, **266–269**, 867 (2000).
- [3] H. Tamorin, M.T. de Araujo, E.A. Gouveia, A.S. Gouveia-Neto, J.A. Medeiros Neto, A.S.B. Sombra. *J. Luminesc.*, **78**, 271 (1998).
- [4] H. Harada, Keiji Tanaka. *J. Non-Cryst. Sol.*, **246**, 189 (1999).
- [5] A.M. Lozac'h, S. Barnier, M. Guitard. In: *Infrarouge chim. solids* (Paris, 1974) p. 127.
- [6] K. Wei, D.P. Machewirth, J. Wenzel, E. Snitzer, G.H. Sigel. *J. Non-Cryst. Sol.*, **182**, 257 (1995).
- [7] S.G. Devinder, R.W. Eason, C. Zaldo, H.N. Rutt, N.A. Vainos. *J. Non-Cryst. Sol.*, **191**, 132 (1995).

- [8] E.N. Borisov, V.B. Smirnov, A. Tverjanovich, Yu.S. Tveryanovich. *J. Non-Cryst. Sol.*, **326–327**, 316 (2003).
- [9] M. Takahashi, H. Niida, Y. Tokuda, T. Yoko. *J. Non-Cryst. Sol.*, **326–327**, 524 (2003).
- [10] El.C. Zampronio, D.N. Greggio, H.P. Oliveira. *J. Non-Cryst. Sol.*, **332**, 249 (2003).
- [11] Е.Л. Александрова, Е.И. Теруков, М.Е. Компан, Н.Н. Химич. *Сб. тр. IV Межд. конф. „Аморфные и микрокристаллические полупроводники“* (СПб, 2004) с. 194.
- [12] R.P. Draper, B.C. McCollum, E. Snitzer. *J. Lighthwave Technol.*, **8** (11), 1680 (1990).
- [13] С.А. Козюхин, Н.А. Маркова, А.Р. Файрушин, Н.П. Кузьмина, Э.Н. Воронков. *Неорг. матер.*, **40** (8), 908 (2004).
- [14] Н.Г. Дзюбенко, Л.И. Мартыненко. В сб.: *Проблемы химии и применения β-дикетонатов металлов* (М., Наука, 1982) с. 19.
- [15] Н.П. Кузьмина, Р.А. Иванов, А.Б. Илюхин, С.Е. Парамонов. *Координац. химия*, **25** (8), 635 (2000).
- [16] Р.А. Иванов, И.Е. Корсаков, А.А. Формановский, С.Е. Парамонов, Н.П. Кузьмина. *Координац. химия*, **28** (9), 713 (2002).
- [17] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные явления в некристаллических полупроводниках* (М., Мир, 1982).
- [18] L.R. Tesler, A.C. Iniguez. In: *Amorphous and Microcrystalline Silicon Technology* [MRS Proc., **907** (1998)].
- [19] М.И. Гайдук, В.Ф. Золин, Л.С. Гайгерова. *Спектры люминесценции европия* (М., Наука, 1974).
- [20] A.I. Popov. In: *Semiconductors and Semimetals* (Amsterdam, Elsevier Inc., 2004) v. 78, p. 51.
- [21] P. Hari, S. Guzel, T. Su, P.C. Taylor, P.L. Kuhns, W.G. Moulton, N.S. Sullivan. *J. Non-Cryst. Sol.*, **326–327**, 199 (2003).
- [22] А. Меден, М. Шо. *Физика и применение аморфных полупроводников* (М., Мир, 1991).

Редактор Л.В. Шаронова

Properties of amorphous arsenic chalcogenide films modified using rare-earth complexes

S.A. Kozyukhin, A.R. Fairushin*, E.N. Voronkov*

Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russia

* Moscow Power Engineering Institute (Technical University), 111250 Moscow, Russia

Abstract The optical and electrical properties of thin arsenic chalcogenide As-X (X=S,Se) films modified by rare-earth complexes with organic mixed-ligands have been studied. There were two types of complexes used: europium dipivaloylmethanate $\text{Eu}(\text{thd})_3$ and lanthanide diethyldithiocarbamates $\text{Ln}(\text{ddtc})_3$ (Ln=Pr, Eu). It has been shown that the use of the rare-earth mixed-complexes with the volatility close to the chalcogenide volatility permits to obtain the amorphous films by the thermal evaporation. Such films are promising for making flat optical waveguides.