

## Особенности характеристик аморфных полупроводниковых пленок $\text{As}_2\text{S}_3$ , полученных методом центрифугирования раствора

Ханг Тхи Нгуен<sup>1</sup>, А.О. Якубов<sup>2</sup>, П.И. Лазаренко<sup>2</sup>, А.В. Волкова<sup>2</sup>,  
А.А. Шерченков<sup>2</sup>, С.А. Козюхин<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup>Московский педагогический государственный университет,  
г. Москва, Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский университет «МИЭТ»,  
г. Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
Российской академии наук, г. Москва, Россия

<sup>4</sup>Национальный исследовательский Томский государственный  
университет, г. Томск, Россия

aa\_sherchenkov@rambler.ru

Метод центрифугирования применяется при изготовлении, например, пленок большой площади и/или относительно большой толщины (несколько микрон). Однако для халькогенидных соединений метод пока не получил широкого распространения, поскольку они характеризуются относительно слабой растворимостью в большинстве растворителей. Поэтому поиск оптимальных условий приготовления растворов халькогенидных соединений и получения пленок методом центрифугирования является в настоящее время актуальной задачей.

Рассмотрены особенности аморфных пленок сульфида мышьяка ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ), полученных методом центрифугирования раствора в *n*-бутиламине. Синтезированные пленки  $\text{As}_2\text{S}_3$  исследованы с применением методов рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии, атомно-силовой микроскопии и комбинационного рассеяния света. Сделаны выводы об их фазовом состоянии, примесном составе и структуре. Показано, что аморфные пленки  $\text{As}_2\text{S}_3$  имеют повышенный показатель модуля упругости по сравнению с пленками аналогичного состава, полученными вакуумно-термическим испарением, и стеклом  $\text{As}_2\text{S}_3$ . Для объяснения полученных экспериментальных результатов использована структурная модель, построенная на основе кластеров  $\text{As}_2\text{S}_3$ , поверхности которых ограничены отрицательно и положительно заряженными ионами.

Исследования проводимости на постоянном токе показали, что пленки  $\text{As}_2\text{S}_3$  имеют полупроводниковый характер проводимости. При этом проводимость при комнатной температуре составляет  $\sim 10^{-15}$  См/см, что свидетельствует о хороших диэлектрических свойствах. Полученные пленки характеризуются оптической прозрачностью, начиная с желтого диапазона длин волн. Это делает их перспективными функциональными материалами для технических применений в оптике и фотонике.

**Ключевые слова:** аморфные пленки  $\text{As}_2\text{S}_3$ ; метод центрифугирования; модуль упругости; оптические свойства; электропроводность.

Для цитирования: Особенности характеристик аморфных полупроводниковых пленок  $\text{As}_2\text{S}_3$ , полученных методом центрифугирования раствора / Ханг Тхи Нгуен, А.О. Якубов, П.И. Лазаренко и др. // Изв. вузов. Электроника. – 2018. – Т. 23. – № 2. – С. 149–160. DOI: 10.24151/1561-5405-2018-23-2-149-160

## Peculiarities of Characteristics of Amorphous Semiconductor $\text{As}_2\text{S}_3$ Films Obtained by Spin-Coating Method

Hang Thi Nguyen<sup>1</sup>, A.O. Yakubov<sup>2</sup>, P.I. Lazarenko<sup>2</sup>, A.V. Volkova<sup>2</sup>,  
A.A. Sherchenkov<sup>2</sup>, S.A. Kozyukhin<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup>Moscow State Pedagogical University, Moscow, Russia

<sup>2</sup>National Research University of Electronic Technology, Moscow, Russia

<sup>3</sup>Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, RAS, Moscow, Russia

<sup>4</sup>National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia

aa\_sherchenkov@rambler.ru

The centrifuging method is advantageous in manufacture, for instance, of films with large area and/or of large thickness of several microns, but for chalcogenide compounds it is not commonly used yet, because they have relatively weak solubility in most solvents. Therefore, the search for the optimal conditions of preparing the solutions of chalcogenide compounds and manufacturing films by the centrifuging method currently is an urgent problem.

The features of the amorphous arsenic sulfide ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) films prepared by the method of centrifuging the solution in n-butylamine have been investigated. The synthesized films have been characterized using the X-ray diffraction, IR spectroscopy, atomic force microscopy (AFM) and the Raman scattering. It has been shown that the amorphous films  $\text{As}_2\text{S}_3$  are characterized by an increased index of the elasticity modulus compared to the films of an analogous composition, prepared by the film thermal deposition and by  $\text{As}_2\text{S}_3$  glass.

To explain the obtained experimental results, a structural model, built on the basis of arsenic sulfide clusters, the surfaces of which are limited by the negatively and positively charged ions, has been used. Direct conductivity (d.c.) studies have shown that the amorphous films exhibit a semiconductor conductivity character, while they have conductivity at room temperature of  $\sim 10^{-15}$  S/cm, which indicates to good dielectric properties. The prepared films have an optical transparency beginning from the yellow wavelength range, which makes them promising functional materials for technical applications in optics and photonics.

**Keywords:**  $\text{As}_2\text{S}_3$  amorphous films; centrifuging technology; modulus of elasticity; optical properties; electrical conductivity.

*For citation:* Peculiarities of characteristics of amorphous semiconductor  $\text{As}_2\text{S}_3$  films obtained by spin-coating method / Hang Thi Nguyen, A.O. Yakubov, P.I. Lazarenko et al. // Proc. of Universities. Electronics. – 2018. – Vol. 23. – № 2. – P. 149–160. DOI: 10.24151/1561-5405-2018-23-2-149-160

**Введение.** Полупроводниковые халькогениды широко используются в различных областях современной техники. Устройства для преобразования и хранения энергии, в том числе топливные элементы, фотоэлектрохимические ячейки для получения водорода из воды, прямые преобразователи солнечной энергии в электричество, батареи с высокой емкостью и накопители энергии, играют важную роль в развитии технологий, решении энергетических и экологических проблем. Коммерческий успех имеют устройства энергонезависимой фазовой памяти типа PRAM, в которых в качестве активного материала используются наноразмерные тонкие пленки на основе сложных халькогенидов [1, 2], а также сверхчувствительные датчики для рентгеновского излучения [3].

Востребованность халькогенидных соединений обусловлена в первую очередь их уникальными физико-химическими свойствами, сочетающими в себе такие параметры, как высокая прозрачность в ИК-области спектра, возможность менять в больших пределах показатель преломления за счет модифицирования химического состава, низкая энергия фононного взаимодействия, полупроводниковая или ионная проводимость, механическая и термическая стабильность и, что немаловажно, технологичность [4].

Для создания и успешного использования функциональных устройств необходимо обеспечить низкую стоимость синтеза новых материалов, высокую эффективность и улучшенные эксплуатационные характеристики по сравнению с имеющимися аналогами. Исследования последних 20–25 лет показали, что наиболее перспективными материалами для высокоэффективных устройств преобразования и хранения энергии, детектирования излучений в широком диапазоне длин волн, обнаружения примесей в газовых и водных средах, биомедицинских применений являются наноструктурированные (нанокристаллические) пленки либо наноразмерные аморфные тонкие пленки халькогенидов металлов и полуметаллов. Синтез и свойства наноструктурированных халькогенидов описаны в работах [5–10]. Анализ литературы позволяет установить, что методы получения наноразмерных структур халькогенидов могут оказывать существенное влияние на свойства материала. Это обусловлено, с одной стороны, размерными эффектами в них [11,12], а с другой – структурной модификацией, влияющей на критичные для неупорядоченных халькогенидных полупроводников электрические и оптические параметры [4].

В настоящей работе исследуются оптические, электрические и механические свойства аморфных тонких пленок сульфида мышьяка (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>), полученных методом центрифугирования, или спин-коатинга (СК). Метод СК основан на растекании капли раствора по поверхности быстровращающейся подложки за счет центробежных сил. Поскольку халькогенидные соединения, как правило, имеют относительно слабую растворимость в большинстве растворителей [13], метод пока не получил широкого распространения. Метод СК применяется при изготовлении, например, пленок большой площади и/или относительно большой толщины (несколько микрон). В частности, технология СК эффективна при нанесении фоторезиста на основе халькогенидных соединений на поверхность сложного рельефа или в тех случаях, когда требуется точный контроль стехиометрии состава [14].

Основные перспективы применения метода СК для получения пленок халькогенидов связаны с оптикой и фотоникой. В настоящее время обсуждаются возможности использования метода СК для получения пленок As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> при «мягкой литографии» (soft lithography) сложных поверхностей, для интеграции с квантовыми каскадными лазерами (QCL) и волоконной оптикой [15]. В ряде работ представлены результаты исследований As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, приготовленного методом СК в виде тонких пленок с применением различных растворителей из класса аминов: *n*-бутиламина (CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>) и *n*-пропиламина

( $C_3H_7NH_2$ ) [16–18], этилендиамина ( $C_2H_8N_2$ ) [19] либо водных растворов щелочей [20]. Однако основное внимание в данных работах уделяется изучению оптических характеристик и морфологии поверхности пленок  $As_2S_3$ . В то же время работы по исследованию других характеристик практически отсутствуют, например по изучению электрофизических и механических свойств пленок  $As_2S_3$ , полученных методом СК, что делает такие исследования актуальными.

**Методика исследования и синтез пленок  $As_2S_3$ .** Методика синтеза исходного стекла состава  $As_2S_3$  и приготовления растворов, а также параметры нанесения растворов на подложки с использованием метода СК подробно описаны в [21]. Для определения фазового состояния полученных пленок применялся метод рентгенофазового анализа (Rigaku SmartLab) с использованием гониометра с дополнительными степенями свободы вращения образца для исследований тонких пленок в режиме  $2\theta/\omega$ ,  $Cu\ K\alpha$   $\lambda = 0,15481$  нм. Оптические исследования проводились методами оптической микроскопии (Nikon Eclipse LV100ND) и оптического пропускания (Cary 5000, разрешение 0,05 нм). Спектры пропускания измерялись при комнатной температуре в диапазоне 400–800 нм. Для определения примесного состава пленок применялась ИК-спектроскопия (Spectrum 65, диапазон 8300–350  $cm^{-1}$ , разрешение 0,5  $cm^{-1}$ ). Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) регистрировались на установке многоканального спектрометра с тройной монохроматизацией и охлаждаемой азотом CCD-камерой, возбуждение осуществлялось  $Ar^+$ -лазером STABILITE 2018-RM Spectra Physics ( $\lambda = 514$  нм, спектральное разрешение 0,5  $cm^{-1}$ ).

Исследования морфологии пленок выполнялись с использованием атомно-силовой микроскопии (NT-MDT SolverPro). Толщина пленок определялась профилометром Alpha-StepD-100 (KLA-Tencor). Для измерений микротвердости полученных тонких пленок применялся настольный нанотвердомер NHT-T-AE-000 (CSM Instruments) с атомно-силовым микроскопом (АСМ) широкого поля сканирования (WideScan AFM), который позволяет проводить испытания материалов методом инструментального индентирования в соответствии с ГОСТ Р 8.748-2011, ISO 14577.

Измерение температурной зависимости плотности тока проводилось на образце вертикального типа «сэндвич». В этом случае исследуемая пленка сформирована между двумя алюминиевыми электродами, которые получены методом вакуумно-термического испарения (ВТИ). В качестве подложки использовался термически окисленный кремний, площадь контакта составляла  $\sim 1,1$  мм<sup>2</sup>. Температурная зависимость измерялась на программно-аппаратном комплексе, включающем в себя термостатик HFS600E-PB4 Linkam, систему контроля и измерения температуры (T95-STD Linksys и LNP95-THMS), а также систему измерения электрофизических свойств (Keithley 6485, Keithley 2700 и Agilent E3647). Температура при измерениях изменялась в диапазоне 40–290 °С со скоростью 5 °С/мин. Подаваемое напряжение было постоянным и составляло 25 В. Перед измерениями температурных зависимостей электропроводности образец дополнительно отжигался до температуры 300 °С для обеспечения формовки электрических контактов.

**Диагностика тонких пленок.** На рис.1 представлена рентгенограмма аморфной пленки  $As_2S_3$ . Зафиксированное широкое гало и отсутствие рефлексов позволяют сделать однозначный вывод о наличии только аморфной фазы. Это соответствовало ожиданиям, поскольку синтезировать кристаллические пленки  $As_2S_3$  при стандартном давлении практически невозможно [22].

Согласно результатам, полученным с помощью АСМ, поверхность пленки  $As_2S_3$  представляет собой островковую структуру (рис.2). Толщина пленки варьировалась в

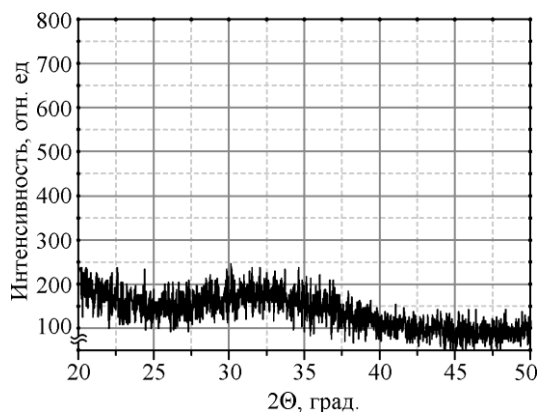


Рис. 1. Рентгенограмма аморфной пленки  $As_2S_3$ , полученной методом СК

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of just prepared spin-coated  $As_2S_3$  film

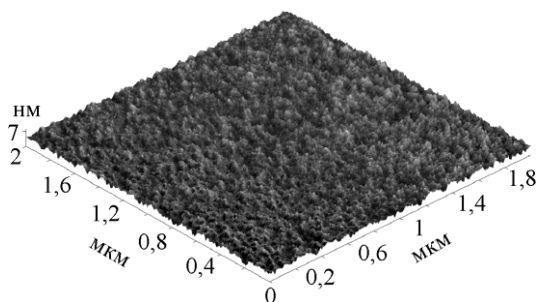


Рис. 2. Морфология поверхности тонкой пленки  $As_2S_3$ , полученной при накопывании 1 капли раствора

Fig. 2. The surface morphology of  $As_2S_3$  thin film obtained by one drop of solution

пределах от  $h = 0,2$  мкм (одна капля раствора объемом 50 мкл) до  $h = 2,5$  мкм (десять капель) в зависимости от количества и размеров капель. Средняя шероховатость пленки при  $h = 200$  нм составляет 0,7 нм, при  $h = 2,5$  мкм соответственно 0,1 мкм. Подобная морфология является характерной для аморфных пленок  $As_2S_3$ , полученных как с применением СК [17], так и иными способами, например ВТИ [23]. Обращает на себя внимание сплошность и равномерность полученной пленки, а также отсутствие трещин, что оценивалось по снимкам в оптическом микроскопе.

Для определения примесного состава полученных пленок записаны их ИК-спектры, а также колебательные спектры для чистого растворителя и раствора  $As_2S_3$  (рис. 3). Как видно из приведенных графиков, в аморфной пленке  $As_2S_3$  в диапазоне  $500-4000$   $cm^{-1}$  в пределах чувствительности метода отсутствуют полосы поглощения, характерные для

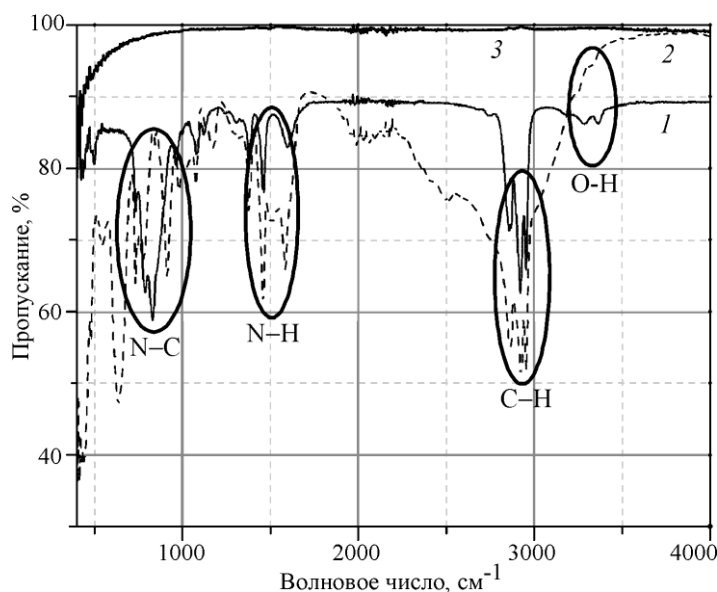


Рис. 3. ИК-спектры растворителя: 1 – бутиламин; 2 – раствор  $As_2S_3$  в бутиламине; 3 – пленка  $As_2S_3$ , полученная методом СК, на кремниевой подложке

Fig. 3. IR spectra of the butylamine solvent (curve 1),  $As_2S_3$  solution in butylamine (curve 2) and  $As_2S_3$  film spin-coated on a silicon substrate (curve 3)



чистого *n*-бутиламина и/или раствора  $\text{As}_2\text{S}_3$  в *n*-бутиламине, а именно полосы, соответствующие химическим связям N–H ( $1400, 1500, 1600 \text{ см}^{-1}$ ) [24], C–H ( $2800, 2900, 3000 \text{ см}^{-1}$ ) [25] и N–C ( $800, 900, 1000 \text{ см}^{-1}$ ) [24]. Это свидетельствует о том, что отжиг пленок в вакууме при температуре  $100^\circ\text{C}$  в течение 2 ч практически полностью позволяет удалить следы органического растворителя.

Однако следует отметить, что в ИК-спектре раствора  $\text{As}_2\text{S}_3$  помимо полос, характерных для чистого растворителя, появляются также полосы, соответствующие связям As–C ( $546 \text{ см}^{-1}$ ) [25], C–S ( $630 \text{ см}^{-1}$ ) [25], S–H ( $2530 \text{ см}^{-1}$ ), двойной связи S = O ( $1180 \text{ см}^{-1}$ ) [24] и N–O ( $917 \text{ см}^{-1}$ ) [24], что подтверждает существование сольватационных процессов при растворении стеклообразного  $\text{As}_2\text{S}_3$ .

**Спектроскопия комбинационного рассеяния света.** Для измерения спектров КРС пленки  $\text{As}_2\text{S}_3$  наносились на специально подготовленные подложки из *c*-Si с подслоем Ag. Измерения как для исходного стекла *g*- $\text{As}_2\text{S}_3$ , так и для полученных тонких пленок  $\text{As}_2\text{S}_3$  выполнялись при комнатной температуре.

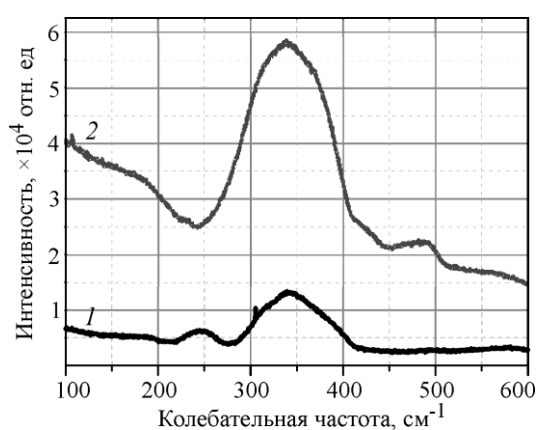


Рис.4. Спектры КРС исходного стекла *g*- $\text{As}_2\text{S}_3$  (кривая 1) и пленки  $\text{As}_2\text{S}_3$ , полученной методом СК (кривая 2)

Fig.4. Raman spectra of the initial *g*- $\text{As}_2\text{S}_3$  glass (curve 1) and spin-coated  $\text{As}_2\text{S}_3$  film (curve 2)

Для обработки измеренных спектров использовалась программа OriginPro 8.0 (Fit Multi-peak). Анализ спектров КРС выявил характерные пики в районе  $317, 340, 370 \text{ см}^{-1}$  (рис.4), соответствующие колебаниям связи As–S в основном структурном фрагменте данного соединения – пирамидах  $[\text{AsS}_3]$ , сочлененных по ребрам. Обнаружены полосы слабой интенсивности, приписываемые колебаниям в стекле связей S–S в кольцах  $\text{S}_8$  ( $235\text{--}238 \text{ см}^{-1}$ ), а в спектре пленки, полученной методом СК, выявлены пики с максимумами в районе  $435 \text{ см}^{-1}$  и  $495 \text{ см}^{-1}$ . Природа пика с максимумом  $\sim 495 \text{ см}^{-1}$  характерна для колебаний связей S–S в структурных фрагментах  $[\text{As–S–S–As}]$  [26]. Мнения исследователей о причинах

появления пика  $435 \text{ см}^{-1}$  противоречивы. Например, в [15] данная полоса относится к колебательной моде вновь образовавшихся химических связей между мышьяком, серой и азотом при наличии растворителя. Следует отметить, что полосы КРС для чистого растворителя *n*-бутиламина лежат в диапазоне энергий  $1000\text{--}3000 \text{ см}^{-1}$  [27], что сильно отличается от диапазона колебаний  $\text{As}_2\text{S}_3$ .

**Микротвердость тонких пленок.** Поскольку тонкие пленки халькогенидных соединений потенциально могут использоваться в качестве покрытий различного назначения, актуальным является вопрос их механических характеристик, в частности микротвердости и модуля упругости. Измерения микротвердости полученных аморфных пленок  $\text{As}_2\text{S}_3$  (подложка *c*-Si,  $h \sim 300 \text{ нм}$ ) проводились при следующих условиях: максимальная нагрузка  $0,5 \text{ мН}$ ; время приложения нагрузки и ее снятия  $30 \text{ с}$ ; индентор – алмазная пирамида Берковича; количество испытаний – не менее 5; коэффициент Пуассона материала образца покрытия  $0,2$ . На рис.5 приведена характерная диаграмма приложения-снятия нагрузки. В таблице представлены рассчитанные на основе этих диаграмм параметры тонких пленок  $\text{As}_2\text{S}_3$ . Из таблицы видно, что пленки  $\text{As}_2\text{S}_3$ , полученные методом СК, имеют существенно большую упругость по сравнению не только с массивным стеклом аналогичного состава, что было прогнозируемо, но и с от-

носителем аморфными тонкими пленками, полученными ВТИ. При этом твердость пленки практически сравнима с твердостью стекла и выше, чем у термической пленки. Как известно, в стеклообразных системах модуль упругости зависит от степени связности структурного стеклообразного каркаса и энергии химических связей в данном каркасе [22]. Чем выше эти показатели, тем больше модуль упругости. Соответственно, можно предполагать, что структура полученных пленок  $As_2S_3$  имеет большую степень связности по сравнению как со структурой стекла состава  $As_2S_3$ , представляющей собой гофрированные слои из структурных фрагментов  $[AsS_{3/2}]$ , так и со структурой аморфных тонких пленок, состоящих не только из  $[AsS_{3/2}]$ , но и фрагментов  $[As_4S_6]$ .

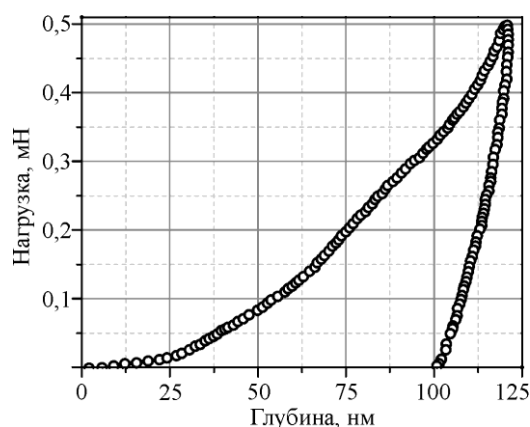


Рис.5. Диаграмма приложения-снятия нагрузки аморфных пленок  $As_2S_3$ , полученных методом СК

Fig.5. A typical image of the load-unload diagram obtained by testing amorphous spin-coated  $As_2S_3$  films

**Результаты исследования микротвердости тонких пленок  $As_2S_3$**   
**Results of microhardness investigation for  $As_2S_3$  thin films**

Параметр	Пленка, полученная методом СК	Пленка, полученная методом ВТИ	Объемное стекло
Максимальная (в серии измерений) глубина индентирования $h_{max}$ , нм	141	-	-
Твердость индентирования $H_{it}$ , ГПа	$1,07 \pm 0,19$	0,33 [28]	0,9; 1,34 [28]
Модуль упругости при индентировании $E_{it}$ , ГПа	$63 \pm 8$	10 [28]	15 [22]; 16,2; 13,8; 8 [28]
Доля работы упругой деформации при индентировании $\eta_{it}$ , %	$15,5 \pm 1,9$	-	-

**Электропроводность пленок  $As_2S_3$ .** Как известно [22, с. 443], стеклообразный  $As_2S_3$  является высокоомным диэлектриком с электропроводностью при комнатной температуре  $\sim 10^{-15}$  См/см, что, с одной стороны, имеет перспективы для его применения в качестве диэлектрических покрытий, а с другой – делает непростой задачу проведения измерений электропроводности. К сожалению, возможности аппаратуры не позволили провести измерения при температурах ниже  $170^\circ\text{C}$ , так как значение измеряемого тока было ниже аппаратного предела измерения (менее 1 нА). На рис.6 представлена температурная зависимость плотности тока для пленки  $As_2S_3$ , полученной методом СК. Видно, что плотность тока экспоненциально увеличивается с ростом температуры. Это характерно для неупорядоченных полупроводников.

На зависимости в аррениусовских координатах (см. рис. 6) можно выделить два диапазона с различной зависимостью плотности тока от  $1/kT$ :  $170\text{--}220^\circ\text{C}$ ;  $220\text{--}290^\circ\text{C}$ . Используя выражение

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_\sigma}{kT}\right), \quad (1)$$

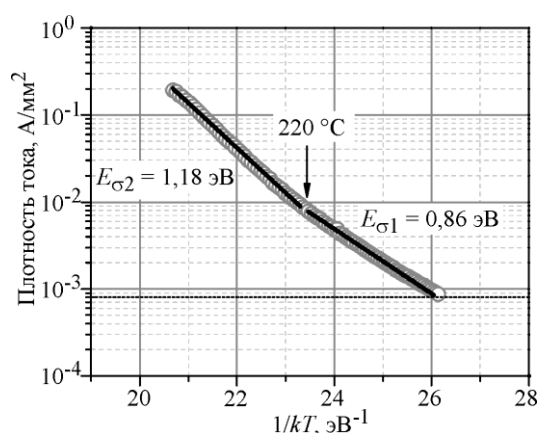


Рис.6. Зависимость плотности тока от  $1/kT$  (пунктирной линией обозначен аппаратный предел измерения тока)

Fig.6. Dependence of current density on  $1/kT$  (dotted line denotes the hardware limit of current measurement)

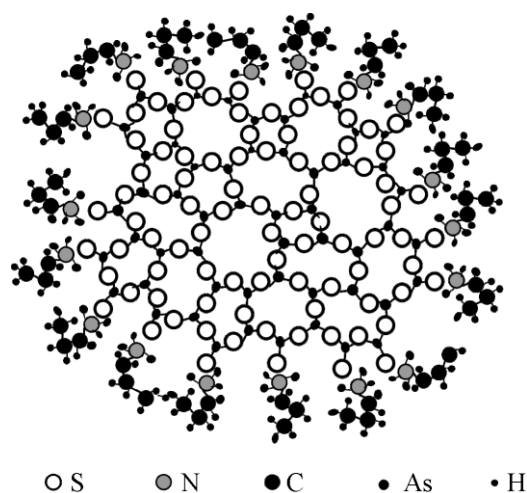


Рис.7. Фрагмент структуры аморфной пленки  $\text{As}_2\text{S}_3$ , полученной методом СК [14]

Fig.7. Structure fragment of the amorphous spin-coated  $\text{As}_2\text{S}_3$  film according to [14]

Эксперименты, проведенные в настоящем исследовании, позволили выявить следующее. При вакуумном отжиге при  $T = 100\text{ °C}$  в течение 2 ч органические фрагменты удаляются практически полностью. Это подтверждается результатами ИК-спектроскопии (см. рис.3). Однако кластерная структура аморфной пленки при этом сохраняется, что приводит к изменению механических свойств пленки, но слабо отражается на оптических и электрических характеристиках аморфной матрицы. В пользу подобной гипотезы указывают экспериментальные результаты по резкому увеличению модуля упругости пленок, что можно объяснить большей степенью связности каркаса, состоящего из множества кластеров, по сравнению с матрицей, которая состоит только из деформированных слоев, как в стекле  $\text{As}_2\text{S}_3$ . При этом подобная структура относительно слабо влияет на основные оптические показатели аморфной пленки, поскольку

где  $\sigma_0$  – предэкспоненциальный фактор;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – абсолютная температура, оценена энергия активации проводимости  $E_\sigma$  для выделенных диапазонов. Для первого диапазона  $E_\sigma = 0,86\text{ эВ}$ , для второго  $E_\sigma = 1,18\text{ эВ}$ . Существенное изменение энергии активации при  $220\text{ °C}$  может свидетельствовать о смене механизма переноса и требует отдельного изучения. Значение энергии активации для второго диапазона хорошо коррелирует с литературными данными [22]. Повторные измерения показали, что существенных изменений в температурных зависимостях после повторной термообработки до  $300\text{ °C}$  не наблюдается.

**Результаты и их обсуждение.** В работе [14] предложена структурная модель для аморфных пленок  $\text{As}_2\text{S}_3$ , полученных методом СК. Данная модель предполагает, что структура состоит из неупорядоченных кластеров, образованных структурными единицами  $[\text{AsS}_{3/2}]$ , а поверхности кластеров ограничены отрицательно заряженными ионами серы  $[\text{S}]^-$  и компенсирующими их положительными ионами пропил аммония  $[\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_3]^+$ , которые появляются в результате процесса сольватации (рис.7).

Фактически при анализе экспериментальных результатов нужно учитывать подобный сценарий и, соответственно, его влияние на свойства пленок. Авторы данной модели [14] предполагали, что отжиг при  $T > 90\text{ °C}$  способствует удалению органических фрагментов, поскольку для  $n$ -бутиламина температура кипения составляет  $78\text{ °C}$ .



оптическая ширина запрещенной зоны, равная  $E_g = 2,15$  эВ [21], коррелирует с литературными данными для аморфных пленок As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, полученных другими методами ( $E_g = 2,28$  эВ [29]). Значение  $E_g = 2,15$  эВ указывает на прозрачность пленок в достаточно широком спектральном диапазоне, начиная с  $\lambda \sim 580$  нм и заканчивая ИК-областью, что свидетельствует о перспективах практического использования. Согласно [22] длинноволновая граница поглощения у As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> находится в районе 30 мкм. Различие в ширине запрещенной зоны  $E_g$ , по-видимому, обусловлено некоторым смещением химического состава у пленок, полученных методом СК, по сравнению со стехиометрическим составом вследствие диссоциации атомов серы при отжиге. Кроме того, данная модификация структуры As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> практически не отражается на электрических свойствах пленок, поскольку и по абсолютной величине, и по значению энергии активации проводимости пленки, полученные методом СК, соответствуют аморфным пленкам As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, осажденным методом ВТИ.

**Заключение.** Полученные методом СК аморфные пленки характеризуются повышенными показателями модуля упругости по сравнению с пленками аналогичного состава и стеклом As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. При этом такие пленки сохраняют хорошие диэлектрические свойства и имеют высокую прозрачность в области видимого диапазона выше 580 нм, что делает их перспективными функциональными материалами для ряда технических применений. В частности, данные аморфные пленки находят применение в качестве фототермопластического носителя информации, функционирующего согласно принципу создания скрытого изображения в полупроводниковом слое под действием электростатического давления и получения соответствующего рельефа в слое термопластика, с которого считывается информация.

Авторы выражают благодарность Зиловой О.С. (НИУ МЭИ) за проведение измерений по микротвердости, Климину С.А. (ИС РАН) за получение спектров КРС, к.х.н. Бойцовой О.В. (ИОНХ РАН) за помощь в проведении РФА пленок.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований РАН П №1 «Наноструктуры: физика, химия, биология, основы технологий» с использованием оборудования ЦКП «Микросистемная техника и электронная компонентная база» МИЭТ при поддержке Минобрнауки России.*

### **Литература**

1. *Simone Raoux, Matthias Wuttig.* Phase change materials. Science and Applications / Ed. by Simone Raoux, Matthias Wuttig. – Springer Science+Business Media, LLC, 2009. – 446 p.
2. *Kolobov A.V., Tominaga J.* Chalcogenides. Metastability and phase change phenomena. – Springer, 2012. – 277 p.
3. Amorphous and polycrystalline photoconductors for direct conversion flat panel X-Ray image sensors / *S. Kasap, J.B. Frey, vG. Bele et al.* // Sensors. – 2011. – Vol. 11. – P. 5112–5157.
4. *Понов А.И.* Физика и технология неупорядоченных полупроводников. – М.: Изд. дом МЭИ. – 270 с.
5. *Zakery A., Elliot S.R.* Optical nonlinearities in chalcogenide glasses and their application. – Berlin, Springer, 2007. – 207 p.
6. *Bimberg D.* Semiconductor Nanostructures. – Berlin - Heidelberg: Springer, 2008. – 357 p.
7. *Petkov P., Kulisch W., Popov C.* Nanostructured materials for advanced technological applications. – Netherlands: Springer, 2009. – 547 p.
8. *Fu H., Tsang S.W.* Infrared colloidal lead chalcogenidenanocrystals: Synthesis, properties, and photovoltaic applications // Nanoscale. – 2012. – Vol. 4. – No. 7. – P. 2187–2201.
9. *Gao M.-R., Xu Y.-F., Jianga J., Yu S.-H.* Nanostructured metal chalcogenides: synthesis, modification, and applications in energy conversion and storage devices // Chem. Soc. Rev. – 2013. – Vol. 42. – No. 7. – P. 2986–3017.

10. **Qurashi A.** Metal chalcogenide nanostructures for renewable energy applications. – N.Y.: Wiley, 2015. – 320 p.
11. **Gleiter H.** Nanostructured materials: Basic concepts and microstructure // *Acta Mater.* – 2000. – Vol. 48. – No 1. – P. 1–29.
12. Словарь нанотехнологических и связанных с нанотехнологиями терминов / под ред. **С.В. Каляжного**. – М.: Физматлит, 2010. – 528 с.
13. **Борисова З.У.** Халькогенидные полупроводниковые стекла. – Л.: Изд-во Ленинградского университета, 1983. – 344 с.
14. **Chern G.C., Lauks I.** Spin-coated amorphous-chalcogenide films // *J. Appl. Phys.* – 1982. – No. 53(10). – P. 6979–6982.
15. **Christos Markos, Spyros N. Yannopoulos, Kyriakos Vlachos.** Chalcogenide glass layers in silica photonic crystal fibers // *Optics Express.* – 2013. – Vol. 20. – No. 14 – P. 1481.
16. **Chern G.C., Lauks I.** Spin-coated amorphous chalcogenide films: Structural characterization // *J. Appl. Phys.* – 1983. – N 54 (5). – P. 2701–2705.
17. **Norian K.H., Chern G.C., Lauks I.** Morphology and thermal properties of solvent-cast arsenic sulfide films // *J. Appl. Phys.* – 1984. – No. 55 (10). – P. 3795–3798.
18. Preparation of arsenic sulfide thin films for integrated optical elements by spiral bar coating / **Karel Palka, Tomas Syrový, Siegmund Schröter et al.** // *Optical Materials Express.* – February 2014. – Vol. 4(2). – P. 384–395.
19. Photoinduced phenomena in spin-coated As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and AsSe films / **S. Shutina, M. Klebanov, V. Lyubin et al.** // *Thin Solid Films.* – 1995. – No. 261(1-2). – P. 263–265.
20. **Yunlai Zha, Maike Waldmann, Craig B. Arnold.** A review on solution processing of chalcogenide glasses for optical components // *Opticalmaterials Express.* – 2013. – Vol. 3. – No. 9 – P. 1259.
21. Тонкие пленки бинарных халькогенидов As<sub>2</sub>X<sub>3</sub> (X = S, Se), полученные методом спин-коатинга / **Нгуен Тхи Ханг, Е.В. Текшина, П.И. Лазаренко и др.** // *Российский технологический журнал.* – 2017. – Т. 5. – №3. – С. 51–57.
22. **Фельц А.** Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. – М.: Мир, 1986. – 556 с.
23. **Starbov N., Starbova K., Dikova J.** Surface microstructure and growth morphology of vacuum deposited a-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1992. – Vol. 139. – P. 222–230.
24. URL: [http://www.chem.msu.su/rus/teaching/tarasevich/Tarasevich\\_IR\\_tables\\_29-02-2012.pdf](http://www.chem.msu.su/rus/teaching/tarasevich/Tarasevich_IR_tables_29-02-2012.pdf) (дата обращения: 01.11.2017).
25. **Накамото К.** Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1966. – 411 с.
26. **Spyros N. Yannopoulos, Fotis Kyriazis, Ioannis P. Chochliouros.** Composition-dependent photosensitivity in As–S glasses induced by bandgap light: structural origin by Raman scattering // *Optics letters.* – 2011. – Vol. 36. – No. 4 – P. 534–536.
27. **Lingmin Liao, Chunxu Pan.** Enhanced electrochemical capacitance of nitrogen-doped carbon nanotubes synthesized from amine flames // *Soft Nanoscience Letters.* – 2011. – Vol. 1. – P. 16–23.
28. **Shchurova N.T., Savchenko N.D.** Correlation between mechanical parameters for amorphous chalcogenide films // *J. of Optoelectronics and Advanced Material.* – June 2001. – Vol. 3. – No. 2. – P. 491–498.
29. **Мотт Н., Дэвис Э.** Электронные процессы в некристаллических веществах. В 2 т. – М.: Мир, 1982. – 1026 с.

Поступила 10.11.2017 г.; принята к публикации 16.01.2018 г.

**Ханг Тхи Нгуен** – аспирант кафедры теоретической физики имени Э.В. Шпольского Московского педагогического государственного университета (Россия, 119435, г. Москва, ул. Малая Пироговская, д. 29), [nguyenhangsp88@gmail.com](mailto:nguyenhangsp88@gmail.com)

**Якубов Алексей Олегович** – аспирант Института перспективных материалов и технологий Национального исследовательского университета «МИЭТ» (Россия, 124498, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина, д. 1), [alexsey007@mail.ru](mailto:alexsey007@mail.ru)

**Лазаренко Петр Иванович** – кандидат технических наук, научный сотрудник Института перспективных материалов и технологий Национального исследовательского университета «МИЭТ» (Россия, 124498, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина, д. 1), [aka.jum@gmail.com](mailto:aka.jum@gmail.com)

**Волкова Анна Владимировна** – кандидат химических наук, инженер научно-образовательного центра «Зондовая микроскопия и нанотехнология» Национального исследовательского университета «МИЭТ» (Россия, 124498, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина, д. 1), [bessonovaav@yandex.ru](mailto:bessonovaav@yandex.ru)

**Шерченков Алексей Анатольевич** – доктор технических наук, профессор Института перспективных материалов и технологий Национального исследовательского университета «МИЭТ» (Россия, 124498, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина, д. 1), [aa\\_sherchenkov@rambler.ru](mailto:aa_sherchenkov@rambler.ru)

**Козюхин Сергей Александрович** – доктор химических наук, профессор Лаборатории химии координационных полиядерных соединений Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (Россия, 119991, г. Москва, Ленинский пр., 31), ведущий научный сотрудник кафедры неорганической химии Национального исследовательского Томского государственного университета (Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36), [sergkoz@igic.ras.ru](mailto:sergkoz@igic.ras.ru)

### References

1. Simone Raoux, Matthias Wuttig. *Phase Change Materials. Science and Applications*. Ed. by Simone Raoux, Matthias Wuttig. Springer Science+Business Media, LLC, 2009. 446 p.
2. Kolobov A.V., Tominaga J. *Chalcogenides. Metastability and phase change phenomena*. Springer, 2012. 277 p.
3. Kasap S., Frey J.B., Bele vG., Tousignant O., Mani H., Greenspan J., Laperriere L., Bubon O., Reznik A., DeCrescenzo G., Karim K.S., Rowlands J.A. Amorphous and polycrystalline photoconductors for direct conversion flat panel X-Ray image sensors. *Sensors*, 2011, vol. 11, pp. 5112–5157.
4. Popov A.I. *Fizika i tekhnologiya neuporyadochennykh poluprovodnikov* [Physics and Technology of Disordered Semiconductors]. Moscow, Izd. dom MEI Publ., 2008. 270 p. (in Russian).
5. Zakery A., Elliot S.R. *Optical nonlinearities in chalcogenide glasses and their application*. Berlin, Springer, 2007. 207 p.
6. Bimberg D. *Semiconductor Nanostructures*. Berlin – Heidelberg, Springer, 2008. 357 p.
7. Petkov P., Kulisch W., Popov C. *Nanostructured Materials for Advanced Technological Applications*. Netherlands, Springer, 2009. 547 p.
8. Fu H., Tsang S.W. Infrared colloidal lead chalcogenide nanocrystals: Synthesis, properties, and photovoltaic applications. *Nanoscale*, 2012, vol. 4, no. 7, pp. 2187–2201.
9. Gao M.-R., Xu Y.-F., Jianga J., Yu S.-H. Nanostructured metal chalcogenides: synthesis, modification, and applications in energy conversion and storage devices. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, vol. 42, no. 7, pp. 2986–3017.
10. Qurashi A. *Metal Chalcogenide Nanostructures for Renewable Energy Applications*. New York, Wiley, 2015. 320 p.
11. Gleiter H. Nanostructured materials: Basic concepts and microstructure. *Acta Mater.*, 2000, vol. 48, no. 1, pp. 1–29.
12. *Slovar' nanotekhnologicheskikh i svyazannykh s nanotekhnologiyami terminov*. Pod red. S.V. Kalyuzhnogo [Dictionary of nanotechnology and related with nanotechnology terms, ed. S.V. Kalyuzhny. Moscow, Fizmatlit Publ., 2010. 528 p. (in Russian).
13. Borisova Z.U. *Hal'kogenidnye poluprovodnikovye stekla* [Chalcogenide semiconductor glasses]. Leningrad, Publishing House of Leningrad University Publ., 1983. 344 p.
14. Chern G.C., Lauks I. Spin-coated amorphous-chalcogenide films. *J. Appl. Phys.*, 1982, no. 53(10), pp. 6979–6982.
15. Christos Markos, Spyros N. Yannopoulos, and Kyriakos Vlachos. Chalcogenide glass layers in silica photonic crystal fibers. *Optics Express*, 2013, vol. 20, no. 14, p. 1481.
16. Chern G.C., Lauks I. Spin-coated amorphous chalcogenide films: Structural characterization. *J. Appl. Phys.*, 1983, vol. 54 (5), pp. 2701–2705.
17. Norian K.H., Chern G.C., Lauks I. Morphology and thermal properties of solvent-cast arsenic sulfide films. *J. Appl. Phys.*, 1984, vol. 55 (10), pp. 3795–3798.

18. Karel Palka, Tomas Syrový, Siegmund Schröter, Sven Brückner, Manfred Rothhardt, and Miroslav Vlcek. Preparation of arsenic sulfide thin films for integrated optical elements by spiral bar coating. *Optical Materials Express*, 2014, vol. 4(2), pp. 384–395.
19. Shutina S., Klebanov M., Lyubin V., Rosenwaks S., Volterra V. Photoinduced phenomena in spin-coated  $\text{As}_2\text{S}_3$  and  $\text{AsSe}$  films. *Thin Solid Films*, 1995, vol. 261(1-2), pp. 263–265.
20. Yunlai Zha, Maik Waldmann and Craig B. Arnold. A review on solution processing of chalcogenide glasses for optical components. *Optical Materials Express*, 2013, vol. 3, no. 9, p. 1259.
21. Nguen Thi Hang, Tekshina E.V., Lazarenko P.I., Ivanov V.K., Kozyuhin S.A. Tonkie plenki binarnykh hal'kogenidov  $\text{As}_2\text{X}_3$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ), poluchennyye metodom spin-koatinga [Thin films of binary chalcogenides  $\text{As}_2\text{X}_3$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ) obtained by spin-coating method. *Rossiiskij tekhnologicheskij zhurnal – Russian technological journal*, 2017, Vol. 5. no. 3, pp. 51–57. (in Russian).
22. Fel's A. *Amorfnye i stekloobraznye neorganicheskie tverdye tela* [Amorphous and glassy inorganic solids]. Moscow, Mir, 1986. 556 p. (in Russian).
23. Starbov N., Starbova K., Dikova J. Surface microstructure and growth morphology of vacuum deposited a- $\text{As}_2\text{S}_3$  thin films. *J. Non-Cryst. Solids.*, 1992, vol. 139, pp. 222–230.
24. Available at: [http://www.chem.msu.su/rus/teaching/tarasevich/Tarasevich\\_IR\\_tables\\_29-02-2012.pdf](http://www.chem.msu.su/rus/teaching/tarasevich/Tarasevich_IR_tables_29-02-2012.pdf) (accessed: 01.11.2017).
25. Nakamoto K. *Infrakrasnye spektry neorganicheskikh i koordinatsionnykh soedineniy* [Infrared spectra of inorganic and coordination compounds]. Moscow, Mir Publ., 1966. 411 p. (in Russian).
26. Spyros N. Yannopoulos, Fotis Kyriazis, and Ioannis P. Chochliouros. Composition-dependent photo-sensitivity in As–S glasses induced by bandgap light: structural origin by Raman scattering. *Optics letters*, 2011, vol. 36, no. 4, pp. 534–536.
27. Lingmin Liao, Chunxu Pan. Enhanced electrochemical capacitance of nitrogen-doped carbon nanotubes synthesized from amine flames. *Soft Nanoscience Letters*, 2011, vol. 1, pp. 16–23.
28. Shchurova N.T., Savchenko N.D. Correlation between mechanical parameters for amorphous chalcogenide films. *Journal of Optoelectronics and Advanced Material*, June 2001, vol. 3, no. 2, pp. 491–498.
29. Mott N., Devis E. *Elektronnye processy v nekrystallicheskih veshchestvakh. V 2 t.* [Electronic processes in non-crystalline materials]. Moscow, Mir Publ., 1982. 1026 p. (in Russian).

Submitted 10.11.2017; accepted 16.01.2018.

**Hang Thi Nguyen** – PhD student of the Department of Theoretical Physics named after E.V. Shpolsky, Moscow State Pedagogical University (Russia, 119435, Moscow, Malaya Pirogovskaya, 29), [nguyenhangsp88@gmail.com](mailto:nguyenhangsp88@gmail.com)

**Yakubov Alexey O.** – PhD student of the Institute of Advanced Materials and Technologies, National Research University of Electronic Technology (Russia, 124498, Moscow, Zelenograd, Shokin sq., 1), [alexsey007@mail.ru](mailto:alexsey007@mail.ru)

**Lazarenko Petr I.** – Cand. Sci. (Tech.), Researcher of the Institute of Advanced Materials and Technologies, National Research University of Electronic Technology (Russia, 124498, Moscow, Zelenograd, Shokin sq., 1), [aka.jum@gmail.com](mailto:aka.jum@gmail.com)

**Volkova Anna A.** – Cand. Sci. (Chem.), Engineer of the Center for Probe Microscopy and Nanotechnology, National Research University of Electronic Technology (Russia, 124498, Moscow, Zelenograd, Shokin sq., 1), [bessonovaav@yandex.ru](mailto:bessonovaav@yandex.ru)

**Sherchenkov Alexey A.** – Dr. Sci. (Tech.), Prof. of the Institute of Advanced Materials and Technologies, National Research University of Electronic Technology (Russia, 124498, Moscow, Zelenograd, Shokin sq., 1), [aa\\_sherchenkov@rambler.ru](mailto:aa_sherchenkov@rambler.ru)

**Kozyukhin Sergey A.** – Dr. Sci. (Chem.), Prof. of the Laboratory of chemistry of coordination polynuclear compounds Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, RAS (Russia, 119991, Moscow, Leninsky pr., 31), Leading Researcher of General and Inorganic Chemistry Department, National Research Tomsk State University, Chemistry Department (634050, Russia, Tomsk, Lenin pr., 36), [sergkoz@igic.ras.ru](mailto:sergkoz@igic.ras.ru)