

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЛЕНОК КОМПЛЕКСОНАТОВ ГЕРМАНИЯ

Я. И. Лепих¹, В. А. Смыттына², И. И. Сейфуллина², В. Д. Проничкин², Е. Э. Марцинко²

¹ Научно-технический центр "Фонон" СКТБ "Элемент"

² Одесский государственный университет им. И. И. Мечникова

Получен ряд новых материалов на основе координационных соединений германия с органическими многоосновными кислотами, обладающих оптическими свойствами. Материалы способны образовывать прозрачные пленки из насыщенных водных растворов при комнатной температуре.

Определены оптические и электро-физические параметры пленок этих материалов. Оптический спектр пропускания в диапазоне длин волн 310—1150 нм практически совпадает со спектром для натриевого стекла. В области же 1150—1200 нм коэффициент пропускания на 1—6 % выше. Диэлектрическая проницаемость для различных композиций лежит в пределах 3—8, электрическое сопротивление 10^8 — 10^{10} Ом.

Высокая технологичность материала позволяет получить прозрачные однородные пленки различных толщин в пределах от 0,1 мкм до 5,0 мкм на подложках из стекла, кварца, керамики и ситалла.

Существенное повышение параметров устройств оптоэлектроники и создание новых их классов может быть достигнуто путем разработки новых функциональных материалов с заданными свойствами. В этом плане все большее внимание привлекают соединения на основе германия, широко используемого в полупроводниковой технике и производстве оптического стекла. Установлено, например, что тиогерманат кадмия Cd_4GeS_6 является достаточно эффективным фотопроводником и пьезоэлектриком. В последние годы кристаллические твердые растворы $(Cd^{\wedge}HgJjGeCS^{\wedge}SeJ,;$ предложены для изготовления фотоэлектродов электрохимического преобразования солнечной энергии, а Ag_8GeSe_6 — в аналоговых интеграторах и твердотельных кулонометрах [1]. Материалы $AgGaSe_2$ – $GeSe_2$ рассматриваются как перспективные для нелинейной оптики [2].

Наименее изучены в этом плане координационные соединения германия с органическими молекулами, хотя материалы на их основе по сравнению с традиционными неорганическими полупроводниками значительно более разнообразны по своим структурам и физико-химическим свойствам.

Нами получен ряд новых моно- и разнолигандных соединений германия с органическими многоосновными кислотами и исследованы их свойства. Кроме хороших функциональных характеристик они отличаются высокой технологичностью. Обнаружена способность насыщенных водных растворов этих материалов к образованию прозрачных пленок при комнатной температуре, что, по-видимому, объясняется особенностями строения молекул (наличие комплексного германийсодержащего

аниона, способного связываться как с протонами, так и с другими катионами, а также вступать в межмолекулярное взаимодействие и в реакции полимеризации). Установлены закономерности пленкообразования в зависимости от состава композиций, молярного соотношения компонентов, добавок поверхностно-активного вещества, материала подложки и способа ее предварительной обработки. Материалы отличаются устойчивостью на воздухе, хорошим состоянием поверхности, достаточной механической прочностью и хорошей адгезией к поверхности подложек из различных материалов, применяемых в микроэлектронике.

Особый интерес представляют молекулы, в которых проявляются внутримолекулярные водородные связи и изомеры (таутомеры). Именно к ним относятся комплексы германия с оксиэтилендифосфоновой (ОЭДФ) кислотой и диэтилентриаминпентауксусной (ДТПА) кислотой. Эти комплексные кислоты довольно устойчивы в растворах. При испарении комплекса германия с ОЭДФ (кислая среда) или с ДТПА (pH = 6 создавали с помощью гидроксидов калия и натрия) образуется прозрачная пленка, характеризующаяся высокой пропускательной способностью. Физико-химические и оптические свойства материалов на основе комплексов германия могут быть модифицированы за счет образования различных солей с ионами других металлов и органическими катионами.

Пленки комплексонатов германия (КГ) выращивались на стеклянных и ситалловых пластинках путем кристаллизации раствора, содержащего оксиэтилендифосфонатогерманиевую кислоту [3]

Спектр пропускания пленки КГ

Длина волны, нм	Пропускание, %	Длина волны, нм	Пропускание, %
316	98,5	900	100
330	98,5	920	99,5
390	98,5	940	99,5
400	98,5	960	99,5
500	99	980	99
510	100	1000	98
520	100	1010	98
530	100	1020	98
540	100	1030	98
560	100	1040	97,5
580	99,5	1050	97,5
600	99,5	1060	97,5
620	99	1070	98
640	99	1080	98
660	99,5	1090	97,5
680	99,5	1100	97,5
700	100	1110	98
720	100	1120	99
740	100	ИЗО	100
760	100	1140	101
780	100	1150	100,5
800	100	1160	102,5
820	100	1170	103
840	100	1180	103
860	100	1190	104,5
880	100	1200	103

или диэтилентриаминпентаацетатогерманиевую кислоту [4] при температуре $T = 300$ К на воздухе. В качестве добавок для изменения электрических и оптических свойств пленок использовались поливиниловый и этиловый спирты, винная кислота, NH_4F , HF , NaF , MgO , CaO , BaCO_3 , янтарная кислота и карбонат гуанидиния. Толщина полученных пленок варьировалась в диапазоне 0,5—20 мкм.

Пленки КГ, толщиной до 1 мкм имели мелкозернистую структуру, поверхность была оптически гладкая. С ростом толщины пленок изменяется микрорельеф поверхности и появляются периодически или хаотически расположенные выступы, углубления ячеистой формы, кристаллические макроскопические образования в виде сферолитов, достигающих размеров в несколько десятков микрометров, упорядоченные области, похожие по форме на домены и ряд других образований. Наличие доменов позволяет сделать предположение о наличии пьезоэлектрических свойств КГ, что требует проведения соответствующих исследований.

Измерения спектров пропускания пленок, проведенные с помощью спектрофотометра типа СФ-16, приведены в таблице 1. Видно, что в диапазоне длин волн 310—1200 нм спектры пропускания пленок КГ практически совпадают с аналогичными спектрами для натриевого стекла. Однако в области 1150—1200 нм замечено относительно небольшое (1—6%) возрастание коэффициента пропускания пленок КГ по отношению к коэффициенту пропускания натриевого стекла. Это делает возможным их применение в оптоэлектронике и волоконной оптике.

Исследование физико-химических характеристик пленок КГ показали, что их можно отнести к супрамолекулярным системам с определенными свойствами, когда молекулярные структуры определяют, в частности, оптические свойства. Это дает возможность путем подбора определенных структурных типов регулировать свойства пленок, в том числе и диапазон поглощения.

Так, например, введение в раствор винной и янтарной кислот, а также NaF приводит к образованию полупрозрачных (матовых) пленок, характеризующихся большим коэффициентом рассеивания света на межзеренных границах пленок. Электрическое сопротивление оптически прозрачных пленок КГ при наличии в растворе только германия и ОЭДФ или ДТПА превышало 10^{10} Ом. При этом в электрическом поле средней напряженности 10^4 В/м сопротивление пленок меняется незначительно. Введение в раствор таких соединений как NH_4F , HF , NaF , винной и янтарной кислот способствует уменьшению сопротивления пленок КГ до значений 1,5–10* Ом. Уменьшение сопротивления пленок происходит в результате релаксационных процессов во внешнем электрическом поле. Введение в растворы неорганических веществ: BaCO_3 , CaO , MgO незначительно изменяет сопротивление пленок КГ в сторону увеличения.

Измерения диэлектрической проницаемости пленок КГ показали, что ее значение для различных составов лежит в пределах $\epsilon = 3$ —8. Это позволяет расширить рабочий диапазон частот с применением КГ в сторону его повышения.

Результаты исследований пленочных материалов КГ подтверждают перспективность их применения в оптоэлектронике. Некоторые материалы из исследованного ряда использованы в экспериментальных образцах оптоэлектронных устройств.

Литература

1. Переш Е. Ю. // IX науково-технічна конференція. Хімія, фізика і технологія халькогенідів та халькогалогенідів. — Ужгород, 1998. — С. 16.
2. Давидюк Г. Є., Олексюк І. Д., Шаварова Г. П., Горгут Г. П. // IX науково-технічна конференція. Хімія, фізика і технологія халькогенідів та халькогалогенідів. — Ужгород, 1998. — С. 138.
3. Баталова Т. П. Синтез, физико-химические свойства и биологическая активность комплексонатов германия // Дис. канд. хим. наук. — Одесса, 1991. — 162 с.
4. Сейфуллина И. И., Марцинхе Е. Э., Илюхин А. Б., Сергиенко В. С. // Синтез свойства и строение комплекса германия (IV) с диэтилентриаминпентауксусной кислотой. Кристаллическая структура $[\text{Ge}(\text{ONKHjDtpa})] \text{H}_2\text{O}$. — Журн. неорг. химии, 1998. — Т. 43. — № 10. — С. 1632.