

Л.В. Завьялова, Г.С. Свечников, Н.Н. Рощина, Б.А. Снопко

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛЁНОК $A^{I-VIII}B^{VI}$ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СТРУКТУР НА ИХ ОСНОВЕ; ОСОБЕННОСТИ И ВОЗМОЖНОСТИ CVD МЕТОДА С ПРИМЕНЕНИЕМ ДИТИОКАРБАМАТОВ

Рассмотрены различные аспекты и направления развития разработанного впервые в ИФП НАНУ оригинального химического метода синтеза моно- и мультифазных полупроводниковых материалов – безвакуумного CVD метода получения плёнок посредством пиролиза металлокомплексов дитиокарбаматов. Его отличительными особенностями являются возможность получения плёнок бинарных соединений из одного, а не из нескольких прекурсоров, а также возможность выращивать качественные плёнки в атмосфере воздуха. Этим методом получено большой ряд полупроводниковых соединений типа $A^{I-VIII}B^{VI}$. Обзор включает в себя начальный период разработки, связанный с поиском прекурсоров, удовлетворяющих требованиям, предъявляемым к технологии и исходным веществам. Рассмотрены различные этапы развития технологии: синтез исходных компонентов, их термоанализ, исследование кинетики роста плёнок, получение плёнок различных соединений, исследование их структуры, морфологии поверхности, физических, оптических, полупроводниковых свойств, а также получение плёночных структур на их основе. Показано, что на неориентирующих подложках формируются поликристаллические текстурированные плёнки с высокой адгезией к подложкам различного типа, а на ориентирующих – высокоориентированные эпитаксиальные плёнки. Для метода характерны сравнительно низкие (200-350 °C) температуры образования плёнок и высокие скорости их роста (1–20 нм/с), возможность получения плёнок в широком диапазоне толщин (от 50 нм до 10 мкм). Подробно обсуждается получение фотопроводящих, люминесцентных, проводящих и резисторных структур, акустоэлектронных элементов и других систем оптоэлектроники. Приведены примеры серийных устройств на основе плёнок, изготовленных данным методом.

Ключевые слова: полупроводниковые плёнки $A^{I-VIII}B^{VI}$, CVD-метод, DTC-комплексы, дитиокарбамат.

1. ВВЕДЕНИЕ

Различные химические методы для получения новых материалов в электронике и оптоэлектронике, начиная с изложенных в фундаментальном труде [1], продолжают успешно развиваться во всём мире. В частности, всё больший интерес проявляется к работам по исследованию и развитию метода пиролиза комплексов дитиокарбаматов (ditiocarbamates, DTC) в газовой фазе над поверхностью нагретой подложки, DTC-CVD метода [2-9], который впервые был предложен и успешно реализован в ИФП НАНУ. В работах последнего десятилетия сообщается об исследовании свойств и успешном использовании DTC-комплексов в качестве прекурсоров для получения фотоэлектрических плёночных структур, в том числе на основе функционализированных наноструктур. Так, например, в работах [2-6] сообщается о получении из DTC-комплексов тонких плёнок CuS , In_2S_3 , $CuInS_2$, SnS , PdS , а также нанокристаллов NiS и наночастиц ZnS , CdS , HgS . Интерес к этому методу связан с целым рядом его преимуществ по сравнению с другими методами. Основным преимуществом является наличие одного исходного вещества для получения плёнок бинарных соединений, что существенно упрощает управление технологическим процессом.

Что касается истории создания и развития DTC-CVD метода, то можно утверждать, что к началу проводимых нами работ подобной технологии в мире не существовало и исследования DTC-комплексов в качестве прекурсоров не проводилось. Поэтому, учитывая возросшую актуальность этой темы в наши дни, мы считаем необходимым представить обзор основных результатов работы, выполненной сотрудниками нашего Института в этом направлении.

К началу работы, связанной с созданием DTC-CVD метода, главными для получения плёнок полупроводниковых материалов были методы, основанные на испарении и конденсации веществ в вакууме и катодном распылении [10-12]. В то же время методы, основанные на химических процессах, применялись лишь для плёнок на основе окислов различных металлов и плёнок элементарных полупроводников [13, 14]. Однако со временем значение химических методов значительно возросло. Это объясняется лучшей воспроизводимостью химических процессов, более высокой производительностью и более гибким управлением составом полученных плёнок и возможностью проводить технологические процедуры без использования сложного и дорогостоящего оборудования в условиях, близких к нормальным. Среди химических подходов методы, основанные на газотранспортных реакциях [15, 16], обеспечивают высокое качество плёнок и высокие значения параметров роста. Однако, это – высокоэнергетические методы, требующие сложного технологического оборудования. Более дешёвые и простые методы осаждения из водных растворов [17-19] требуют многокомпонентных прекурсоров и не обеспечивают необходимого качества плёнок.

В связи с этим была поставлена задача разработки метода, объединяющего простоту технологической реализации и универсальность используемых прекурсоров.

Работа в этом направлении была начата и велась на протяжении многих лет на базе созданных академиком С.В. Свечниковым Межведомственной лаборатории ИФП НАНУ и СКТБ Киевского завода реле и автоматики, которая разрабатывала фоторезисторы (начало работ по DTC-CVD методу), а затем – Межведомственной лаборатории ИФП НАНУ и СКТБ завода «Электроприбор» (г. Киев). Эта лаборатория уже целенаправленно занималась разработкой DTC-CVD технологии и разработкой конструкции позиционно-чувствительных фотоприемников на базе фотопроводящих плёнок, полученных с помощью этой технологии. В итоге было выпущено серийное оптоэлектронное устройство УФИНО-1 [20]. Технология получения фоточувствительных плёнок на основе данного метода использована также Всесоюзным научно-исследовательским институтом электронной промышленности (г. Краснодар) при изготовлении фотопотенциометров ПФ-1. Дальнейшее развитие технологии проводилось в рамках научных подразделений ИФП НАНУ.

Рассмотренные в данной работе технологические процедуры получения плёнок различных материалов, элементов и структур электронной и оптоэлектронной техники защищены десятками авторских свидетельств и патентов, основные из которых приведены в списке литературы к данному обзору.

2. РАЗРАБОТКА МЕТОДА

К основным требованиям, которые в конечном счете привели к разработке DTC-CVD метода, следует отнести следующее:

- универсальность прекурсоров, позволяющих в рамках стандартизированных процессов нанесения получать плёнки различных материалов;
- высокое качество плёнок, в том числе бинарных и мультифазных;
- высокие значения параметров роста и однородность на больших площадях;
- сравнительно низкие температуры подложек в процессе роста;
- простота технологического оборудования;
- простота стандартизированного технологического процесса для получения различных материалов в идентичных условиях.

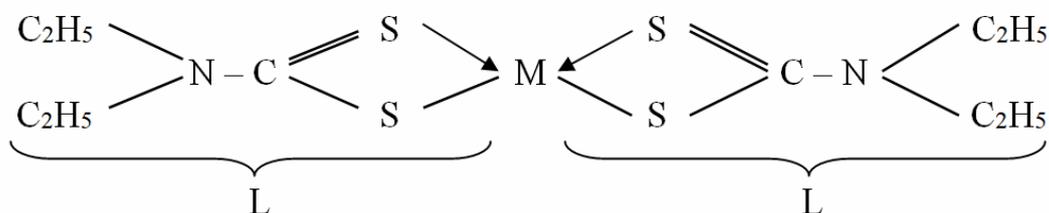
Одним из безусловных преимуществ химических методов, особенно DTC-CVD, является их универсальность. Однако достижение широкого разнообразия полученных структур в значительной степени зависит от выбора исходных веществ – прекурсоров, разложение которых на подложке приводит к синтезу требуемого материала.

2.1. Исходные вещества

Основными свойствами, которыми должны обладать исходные вещества для DTC-CVD метода, являются следующие:

- минимальное количество исходных веществ, лучше – одно исходное вещество для получения плёнки бинарного соединения;
- возможность простым способом синтезировать комплексы органических лигандов с различными металлами-комплексообразователями;
- достаточная химическая устойчивость синтезированных соединений, необходимая для их длительного хранения, испарения и переноса в газовой фазе;
- температура разложения органических комплексов должна быть невысокой (200-350 °С);
- полученные вещества должны иметь высокую летучесть, обеспечивающую необходимое давление пара при температуре проведения технологического процесса;
- технологическая простота синтеза;
- доступность и невысокая стоимость используемых реактивов;
- высокая реакционная способность активных комплексов газофазной смеси.

Прекурсоры – исходные вещества, из которых получены все рассмотренные в данном обзоре плёнки, это – дитиокарбаматы различных элементов (в структурной формуле это комплекс металла М в центре с симметрично расположенными лигандами L), которые относятся к классу внутрикомплексных соединений (ВКС). Структурная формула приведена для диэтилдитиокарбамата, то есть DTC с двумя этильными, C₂H₅, заместителями в каждом из лигандов.



Типичная структурная формула дитиокарбамата металла М.

Для ВКС характерны следующие особенности, перспективные с точки зрения применения их в качестве исходных веществ для получения полупроводниковых материалов:

- а) наличие прочной (внутрикомплексной) химической связи металл-халькоген;
- б) наличие хелатного кольца MSCSM, обуславливающего повышенную термическую устойчивость ВКС;
- в) высокая экстрагируемость, упрощающая приготовление и очистку исходных веществ;
- г) высокая растворимость в органических растворителях, обеспечивающая эффективный перенос исходного вещества в газовую фазу и затем к подложке;
- д) в качестве комплексообразователей в ВКС могут выступать самые различные элементы Периодической системы (табл. 1).

Таблица 1. Элементы-комплексообразователи в одноядерных комплексах, расположенные по группам Периодической таблицы [21].

I гр.	II гр.	III гр.	IV гр.	V гр.	VI гр.	VII гр.	VIII гр.
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Cr	Mn	Fe
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Mo		Co
Au	Hg	Tl	Pb	Bi	W		Ni
							Pd

С учетом термодинамических аспектов устойчивости ВКС [22], обоснованный выбор прекурсоров для получения плёнок сульфидов различных элементов приводит к алифатическим сульфидам – элементам-комплексообразователям, координирующим бидентные лиганды. Указанным требованиям удовлетворяет ряд потенциально пригодных ВКС [21], из которых для экспериментальной апробации метода выбраны серосодержащие диэтилдитиокарбаматы (DTC комплексы), так как исходный реагент для их получения – диэтилдитиокарбамат натрия – образует DTC комплексы большого ряда элементов (табл. 1) и является при этом доступным и дешевым реактивом.

В результате проведенного анализа строения молекул DTC комплексов на основе теории химических связей показано, что в рамках модели молекулярных орбиталей [23] связь металл-сера является наиболее прочной по сравнению с другими. Следовательно, можно предположить, что распад молекулы под действием температуры начнется с крайних, наиболее слабых связей. Результатом ступенчатого разложения должно быть образование плёнкообразующего комплекса M_2S_n : атомы серы окружают ионы металла и формируют координационную сферу комплексообразователя. Побочные продукты разложения в процессе газофазной реакции образуют летучие соединения, которые удаляются из реакционного объёма.

Термический анализ DTC комплексов при повышении температуры был проведён по методике [24] для соединений, представляющих интерес с точки зрения получения фоточувствительных (на основе CdS) и электролюминесцентных плёнок (на основе ZnS) с легирующими примесями, то есть, для элементов DTC комплексов: Cd, Zn, Cu, In, Mn.

На рис. 1 приведены типичные для исследуемой группы комплексов кривые, которые позволяют определить критические температуры плавления T_1 , разложения T_2 и кристаллизации твердых продуктов разложения T_3 , окисления продуктов разложения T_4 , а также выделить возможные режимы получения плёнок. Температуру испарителя при осаждении плёнок из паровой фазы можно задать в диапазоне температур от T_1 до T_2 , в котором наблюдается большая потеря массы за счет испарения вещества. Перекрывание этих диапазонов для различных прекурсоров позволяет осуществить совместное испарение и осаждение различных веществ. Температуру подложки выбирают равной или больше T_3 . Аналогичные зависимости были получены во многих лабораториях [3, 4, 7] в последние годы, однозначно подтверждающие наши результаты 20–30-летней давности [25, 26].

Основные результаты термического анализа для группы DTC-комплексов различных металлов представлены в табл. 2.

Рентгеноструктурный анализ твердых продуктов разложения, проведенный после термического анализа, подтвердил, что продукты разложения состоят из поликристаллических сульфидов металлов с величинами, соответствующими эталонным: пространственной группой кристаллов, периодами идентичности кристаллической решётки и рентгеновской плотностью. Для получения плёнок в основном были использованы выпускаемые промышленностью диэтилдитиокарбаматы Cd, Zn, Cu, Mn, Ag, Pb, Bi, Se. Кроме них использовали DTC комплексы In, Te и Sm, приготовленные лабораторным способом согласно стандартным протоколам, представленным ниже.

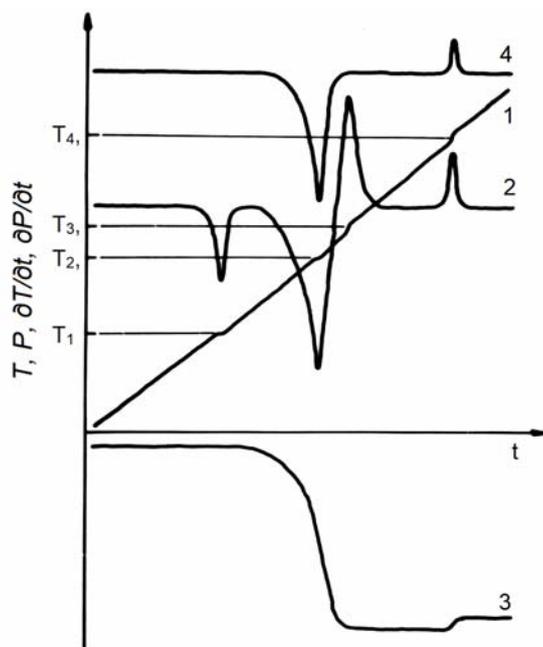


Рис. 1. Типичные кривые термического анализа DTC-комплексов: 1 – термограмма, 2 – дифференциальная термограмма, 3 – термогравиаграмма, 4 – дифференциальная термогравиаграмма.

Таблица 2. Основные параметры DTC комплексов по результатам термического анализа.

Материалы	Средняя скорость нагрева, °C/мин	Температура плавления, T_1 , °C	Температура разложения, T_2 , °C	Температура кристаллизации, T_3 , °C	Начальный вес, P_0 , мг	Конечный вес, P_1 , мг	ΔP , мг
Cd(DTC) ₂	5,1	250	328	360	82	26	56
Zn(DTC) ₂	5,0	180	323	340	90	24	66
In(DTC) ₃	4,9	260	352	388	80	25	55
Cu(DTC)	5,1	203	288	345	119	29	90
Mn(DTC) ₃	4,9	70	214	270	100	24	76

Приготовление DTC комплексов основано на образовании нерастворимого комплекса Cd(DTC)₂ при взаимодействии водных растворов Na(DTC) и соли металла, например CdCl₂, взятых в соотношении, соответствующем уравнению:



Полученный осадок профильтровывается и высушивается. Очистка полученных таким образом DTC комплексов от галогенидов производится промыванием дистиллированной водой, очистка от примесей металлов – методом экстракции хелатов [21, 27].

Следующим этапом работы был выбор подходящего эффективного растворителя для DTC комплексов с целью доставки прекурсора к подложке. Требования к растворителю DTC комплексов и других ВКС можно сформулировать следующим образом:

- растворитель должен обеспечить высокую растворимость ВКС с целью создания в районе подложки высоких концентраций исходного вещества;
- он должен обеспечить одновременно высокую растворимость либо различных исходных веществ одного типа, либо разнотипных ВКС с целью получения легированных плёнок и плёнок твёрдых растворов путём распыления одного многокомпонентного раствора;

- целесообразно выбрать такой растворитель, пары которого выполняли бы функцию дезактиватора возбуждённых побочных продуктов реакции с целью уменьшения их хемосорбции и подавления вторичных реакций, продукты которых способны «загрязнить» плёнку;
- кроме того, растворитель должен находиться в жидком состоянии при комнатной температуре, а при температурах, близких, но меньших, чем температура разложения ВКС, он должен испаряться, чтобы реакция на подложке протекала не в жидкой, а в газовой среде растворителя.

Рассмотрев эти требования применительно к физическим и химическим свойствам известных органических растворителей, проанализировав связи координационного полиэдра центрального атома-комплексобразователя, химическую природу растворителей [28, 29], их диэлектрическую проницаемость и прочие параметры, было установлено, что наиболее подходящими являются растворители группы аминов [30]. Из них пиридин, C_2H_5N (мол. вес 79,1; плотность 0,982 г/см³), имеет подходящие температурные характеристики: температуру плавления – 42 °С, температуру кипения +115,6 °С. Он хорошо смешивается с водой, спиртом, обладает большой склонностью к вхождению в координационную сферу комплексобразователя [31].

Была исследована растворимость в пиридине DTC комплексов Cd, Zn, In, Cu, Mn, в результате чего установлено, что, например, для $In(DTC)_3$, имеющего наименьшую растворимость, можно приготовить раствор с концентрацией до 0,1 М, а для остальных соединений от 0,1 до 0,4 М [25]. Такие высокие концентрации прекурсора в растворе при его распылении обеспечивают у поверхности подложки высокое давление пара, необходимое для большой скорости роста плёнок

2.2. Особенности технологических процессов DTC-CVD метода

Разработка и оптимизация метода преимущественно осуществлялась на основе синтеза плёнок CdS и ZnS, а также In_2S_3 и SmS. При этом для плёнок CdS разработаны две технологические разновидности этого метода, различающиеся способами доставки исходного вещества к подложке: распылением раствора и осаждением пара.

2.2.1 Получение плёнок распылением раствора

Процесс данного типа заключается в растворении исходного вещества в органическом растворителе и распылении его на нагретую подложку. В случае осаждения из пара испарение происходит без заметного разложения исходного вещества и парогазовая смесь транспортируется в зону кристаллизации, где размещается подложка, нагретая до определённой температуры. При этом массоперенос пара к подложке может осуществляться либо конвективно-диффузионным путем, либо принудительно по подогреваемому паропроводу (в качестве газа-носителя в этом случае может быть использован водород или аргон).

На рис. 2 представлена блок-схема установки для нанесения тонких плёнок из раствора DTC комплексов. Она состоит из стеклянного пульверизатора-распылителя 4, что создает направленный к подложке 2 поток, и нагревателя 1 подложки, обеспечивающего равномерный нагрев (до 350 °С) по всей рабочей плоскости. Жидкость, поступающая в капилляр, захватывается потоком сжатого воздуха 5, проходит через кольцевую щель и распыляется, создавая сначала конусообразный, а затем цилиндрический поток капель раствора. Распылитель обеспечивает формирование потока аэрозоля исходного вещества; внутренний диаметр капилляра 0,1–0,3 мм, давление газа-носителя (обычно воздуха) регулируется в диапазоне 0,6–1,2 атм. При приближении к подложке капли раствора, диспергированные в газе-носителе, превращаются в пар.

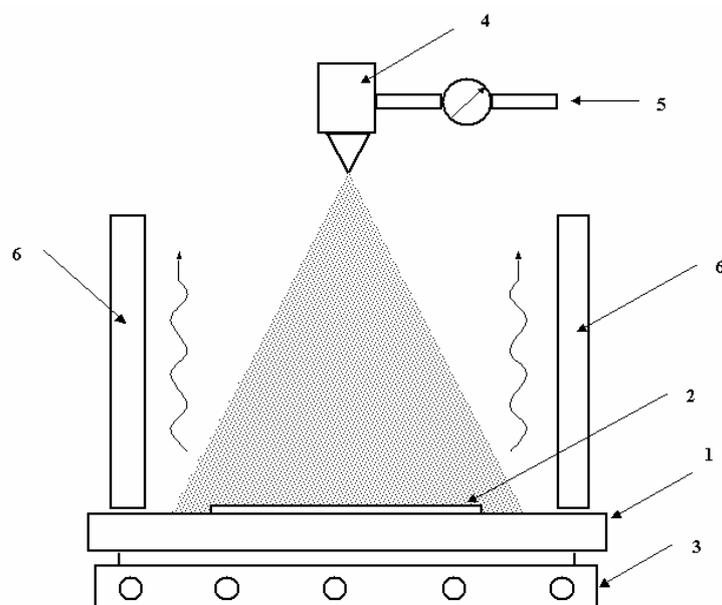


Рис. 2. Схематическое изображение МОСVD установки: 1 – металлическая плита, 2 – подложка, 3 – нагреватель, 4 – распылитель, 5 – воздух из компрессора, 6 – кварцевый цилиндр.

Конструкция системы позволяет получать однородный в пространстве и равномерный во времени поток капель раствора с максимальной концентрацией исходного вещества вблизи подложки и обеспечивает свободное удаление летучих продуктов разложения в результате незамкнутого реакционного объема. Реакционный объем создается кварцевым цилиндром 6 (высота 15–20 см, диаметр 6,5–12 см в зависимости от площади подложки) с шлифованной к плите торцевой поверхностью. Для обеспечения однородности нанесения плёнок по подложке диаметр кварцевого цилиндра должен быть в 2-3 раза больше максимального размера подложки. Это позволяет отводить газообразные продукты разложения вдоль стенок цилиндра в ламинарном потоке исходных веществ. Неоднородность толщины плёнки по плоскости сосредоточена на краях подложки и составляет от 5–10% до 20%. Вдоль основной части подложки (90–95% поверхности пластины) неравномерность составляет 2–3%. В результате этого тонкие, толщиной 0,5–0,8 мкм, зеркальные плёнки имеют один интерференционный цвет свечения по всей плоскости, кроме краев.

Плёнки CdS и ZnS, полученные таким образом на подложках из ситалла и стекла С-40, имеют характерные для этих материалов физические свойства: ярко-жёлтый цвет для CdS и бесцветные прозрачные зеркальные для ZnS, если получены при более низких температурах, и матовые, шероховатые – при более высоких (около 300°C) [32].

Электронографические исследования плёнок ZnS и CdS, полученных на монокристаллических ориентирующих подложках (ZnS, CdS, CdSe, Si, NaCl, слюда, сапфир, кремний и др.) при T_n в области минимальной разориентации кристаллитов, показали, что они являются высокоориентированными кристаллическими конденсатами. Исследование структуры эпитаксиальных плёнок, полученных на монокристаллах слюды, монокристаллах ZnS и CdS различной ориентации, показало, что ZnS и CdS образуются преимущественно в виде структур гексагональной фазы, которая является стабильной для CdS и метастабильной для ZnS [33].

Рассмотренная выше процедура позволяет получать плёнки, толщина которых варьируется от 50 нм (когда плёнки достигают сплошного покрытия подложки) до 0,5–1 мкм.

Максимальная полученная толщина, около 10 мкм, для ZnS, по-видимому, не является предельной, поскольку кардинальных отличий в структуре плёнок не наблюдалось.

Адгезия плёнок высокая, несмотря на предельно простую очистку поверхности: усилие отрыва плёнки от поверхности составляет 90...180 кГ/см² для CdS, а для ZnS – 100...210 кГ/см².

Содержание углерода в плёнках CdS и ZnS определяли в зависимости от температуры подложки. В результате установили, что оно увеличивается с температурой линейно: от 0,6% при $T_n = 220$ °С до 1,1% при $T_n = 300$ °С.

Поверхностное сопротивление $R_{нов}$ полученных плёнок изменяется в широких пределах: от 10^{12} Ом/см² для ZnS, 10^9 Ом/см² для CdS до 10^2 Ом/см² для In₂S₃. В работе [34] исследована зависимость поверхностного сопротивления плёнок ZnS-In₂S₃, полученных совместным пиролизом Zn(DTC)₂ и In(DTC)₃, от соотношения исходных веществ в диапазоне от 10 до 90%. В результате получено монотонное изменение $R_{нов}$ от 10^{10} до 10^3 Ом/см². То есть, этот ряд материалов включает диэлектрические, полупроводниковые, резисторные [35] и проводящие плёнки.

2.2.2. Получение плёнок осаждением пара

Схема установки для осаждения из пара [36] отличается от схемы на рис. 2 отсутствием распыляющего устройства и расположением рядом с подложкой на расстоянии 2-3 см лодочки с исходным веществом, размещённой на подставке, которая при одном общем нагревателе обеспечивает различные температуры на подложке и испарителе. Квазизамкнутый объём создаётся наличием крышки с отверстием для отвода летучих продуктов разложения. Такой способ доставки исходного вещества к подложке является наиболее простым и производительным (20-25 подложек размером 10×20 мм). Процесс осаждения длится 2,5–3 часа.

В результате исследования свойств плёнок CdS, полученных из пара Cd(DTC)₂, и сравнения их со свойствами аналогичных плёнок, полученных распылением раствора, установлено следующее:

- цвет плёнок CdS из пара отличается от цвета плёнок, полученных из раствора за счёт повышенного содержания 2-3% углеродных примесей;
- плёнки имеют зеркальную поверхность, если получены при 200-280 °С и толщинах до 0,5 мкм;
- адгезия плёнок немного ниже, чем адгезия плёнок, полученных методом распыления раствора, но достаточно высокая (усилие отрыва 50...120 кГ/см²);
- плёнки – поликристаллические и текстурированные: текстура и огранка зёрен выражены слабее, чем у аналогичных плёнок, полученных распылением;
- зависимость толщины плёнок от времени роста носит также линейный характер (до 8 мкм отклонения от линейности не наблюдалось), но скорость роста примерно в 10 раз ниже, чем скорость роста плёнок, полученных распылением;
- поверхностное темновое сопротивление плёнок CdS при толщине 1 мкм составляет $1 \cdot 10^8$ – $5 \cdot 10^8$ Ом/см², наблюдается слабая фоточувствительность в пределах одного порядка.

В итоге из сравнения рассмотренных выше способов можно сделать следующие основные выводы. Метод осаждения из раствора обеспечивает высокие скорости роста, гибкое управление легированием и составом плёнок, а также их более высокое качество. Осаждение из пара при оптимизированном режиме роста и эффективном удалении углеродсодержащих примесей характеризуется высокой производительностью для получения качественных, более однородных плёнок, что важно при массовом производстве.

2.3. Кинетика роста плёнок, их кристаллическая структура и морфология

2.3.1. Кинетика роста плёнок

Изучение кинетики роста плёнок, полученных распылением раствора, основано на представлении о том, что сложный гетерогенный процесс, состоящий из нескольких стадий, в общем случае можно охарактеризовать изменением во времени положения фронта реакции. Таким образом, скорость перемещения V положения фронта реакции h возможно описать функцией, зависящей от температуры подложки T_S и интенсивности потока исходного вещества I , направленного к подложке, а также от величины реакционной зоны $f(h)$ [32, 37]:

$$V = V_h[T, I, f(h)]. \quad (2)$$

В условиях изотермической выдержки подложки скорость роста зависит только от интенсивности потока исходного вещества. Использование статистического подхода при рассмотрении процесса [38] позволяет представить зависимость (2) в виде:

$$V = V_{\max}(T_S)[1 - \exp(-kI)] = V_0 \exp(-E/kT_S)[1 - \exp(-kI)], \quad (3)$$

где величина E – энергия активации процесса роста; k , V_0 – константы, определяемые свойствами исходного вещества; V_{\max} – максимально достижимая при данной температуре скорость роста плёнки.

Экспоненциальная модель, описанная выше, была экспериментально опробована на примере роста плёнок ZnS. В процессе эксперимента интенсивность потока I варьировали в диапазоне 0,02–0,40 мг/см²с, а температуру подложки T_S – в диапазоне 200 – 350 °С. Полученные в соответствии с выражением (3) экспериментальные зависимости скорости роста плёнок ZnS от интенсивности потока исходного вещества I при различных, но постоянных температурах подложки T_S , представляют семейство изотерм (рис. 3а). Аналогичное семейство изотерм было получено также для CdS [34].

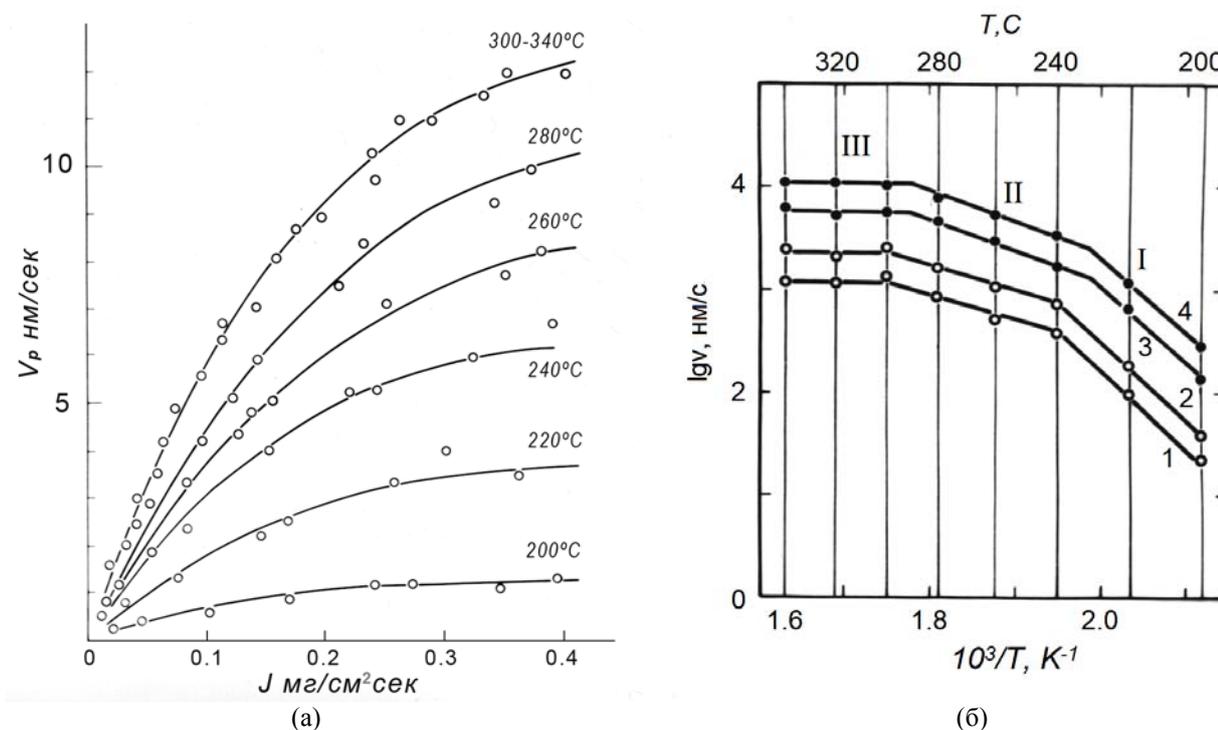
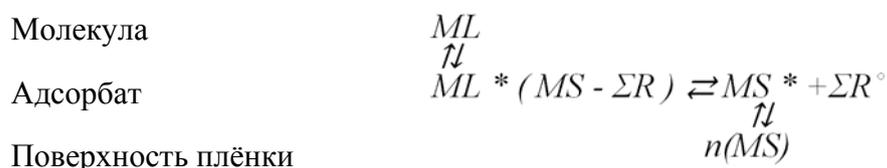


Рис. 3. Изотермы скорости роста плёнок ZnS (а) и активационные кривые роста плёнок ZnS и CdS (б).

На их основе построены активационные кривые $\ln(V_{\max}) = f(10^3/T)$ (рис. 3б) [12], из которых следует наличие трёх кинетических областей: кинетическая область I с большой энергией активации (для ZnS $E_I = 15,8$, а для CdS $E_I = 14,7$ ккал/моль) – область, ограничения скоростью разложения комплекса; кинетическая область II с малой энергией активации (для ZnS $E_{II} = 4,5$, а для CdS $E_{II} = 6,0$ ккал/моль) – область, обусловленная процессом массопереноса; область III – с близкой к нулю энергией активации – область гомогенного зарождения вещества (сульфида металла) в реакционном объёме, то есть, вне подложки.

В результате исследования кристаллической структуры плёнок было установлено, что в кинетической области I осаждаются аморфные, а на границе раздела областей I и II – мелкокристаллические и насыщенные дефектами плёнки ZnS и CdS. При осаждении в кинетической области II образуются более совершенные однофазные текстурированные плёнки ZnS кубической, а CdS – гексагональной модификации. В кинетической области III (область высоких температур) образуются рыхлые плёнки с плохой адгезией к подложке.

Для описания физической картины процесса образования и роста плёнок из ВКС использовано представление Волькенштейна [39] о наличии двух типов связи между твердым полупроводниковым слоем и адсорбированной молекулой. На основе этого представления процесс выглядит следующим образом:



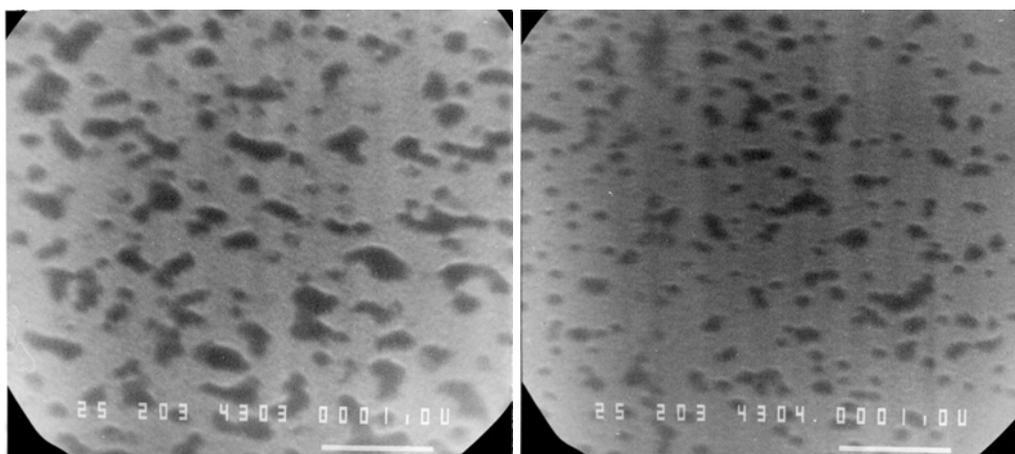
Молекула типа ML адсорбируется сначала в слабосвязанной форме – первая стадия. Затем свободная валентность поверхности, ослабляя внутренние связи молекулы, приводит к ее диссоциации и формирует возбужденный комплекс $M_2S_n^*$, образующий с поверхностью прочную связь – вторая стадия. Третья стадия – формирование кристаллической решетки.

Следовательно, при лимитировании первой стадией получается линейная функция от температуры, а при лимитировании второй и третьей – наблюдаемые экспериментально гомографические зависимости [34].

2.3.2. Кристаллическая структура и морфология

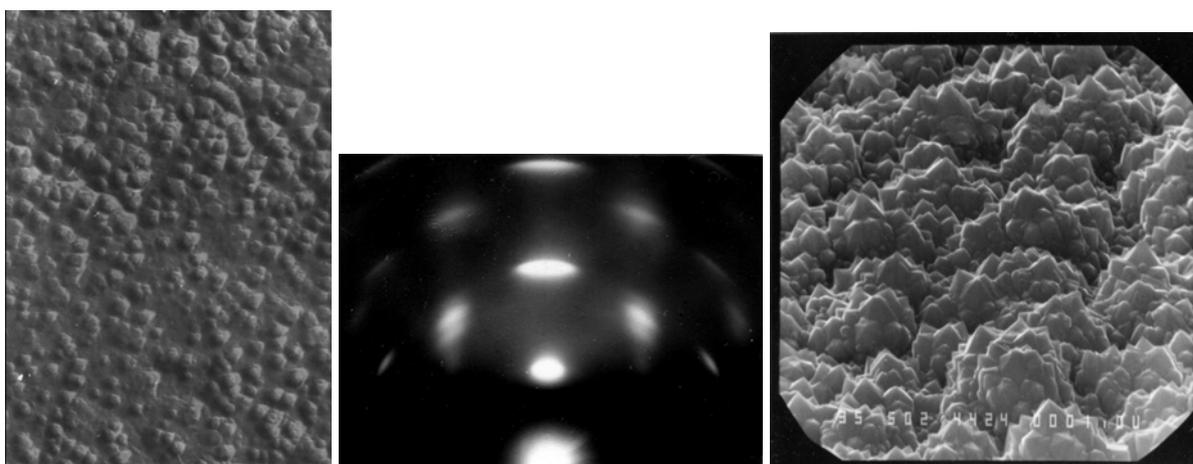
В работах [32, 33] на электронографе методом на отражение детально исследована кристаллическая структура плёнок CdS и ZnS, полученных на неориентирующих подложках в различных технологических условиях, и методом электронной микроскопии исследована морфология поверхности плёнок с момента их зарождения (10 нм) до практически максимальных полученных значений (толщина 10 мкм). При этом основное внимание уделено плёнкам толщиной 0,5–1,2 мкм, которая является базовой для создания на их основе плёночных элементов и структур.

На рис. 4а и 4б представлена топография островковых плёнок CdS на начальных стадиях роста (толщина $d = 10$ нм и 30 нм). По мере роста промежутки между островками плёнки уменьшаются и плёнка становится сплошной при толщинах около 100 нм. На рис. 4в показана поверхность плёнки толщиной 1 мкм, наиболее часто применяемой в плёночных структурах. На рис. 4д – морфология плёнок большой толщины (10 мкм), выращенных специально для фоторезисторных сэндвич-структур.



а

б



в

г

д

Рис. 4. Топография плёнок CdS различной толщины: а) 10 нм, б) 30 нм, в) 1 мкм, д) 10 мкм и г) электронограмма плёнки толщиной 1 мкм.

Исследование кристаллической структуры и микрорельефа поверхности плёнок ZnS и CdS, полученных распылением раствора при температурах подложки от 200 до 340 °С показало, что образуются поликристаллические текстурированные (рис. 4г) плёнки. При этом CdS имеет гексагональную структуру вюртцита, а ZnS – либо кубическую, либо смесь кубической и гексагональной в зависимости от температуры подложки. Оси текстуры [0001] для CdS и [111] для ZnS перпендикулярны подложке. Диапазон температур, в котором образуются плёнки с углами разориентации кристаллитов менее 10°, для CdS составляет 250...270 °С, а для ZnS 260...280 °С. При этих температурах и толщине плёнки 1 мкм величина кристаллитов составляет $(2...3) \cdot 10^2$ нм.

2.3.3. Эпитаксиальные плёнки

В 2.3.2 были указаны диапазоны температур, в которых на неориентирующих подложках образуются плёнки с углами разориентации кристаллитов менее 10°. С целью получения эпитаксиальных плёнок проводили осаждение в этих условиях на монокристаллических ориентирующих подложках (ZnS, CdS, CdSe, Si, NaCl, слюда, сапфир, кремний и др). Монокристаллы ZnS, используемые в качестве подложек и выращенные из расплава в атмосфере аргона, имеют структуру сфалерита с содержанием около 10% двойниковых дефектов упаковки. Монокристаллы CdS имеют структуру вюртцита [40].

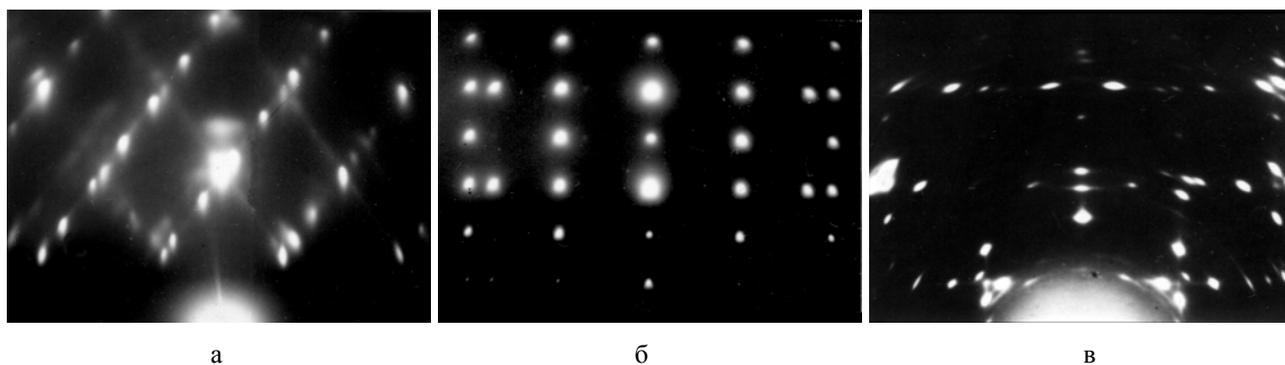


Рис. 5. Электронограммы эпитаксиальных плёнок: а) ZnS на плоскости скола ZnS (110); б) CdS на слюде; в) CdS на NaCl.

Электронограмма от эпитаксиальной плёнки ZnS (рис. 5а), полученная при направлении пучка вдоль оси [110], показала, что в ориентированной плёнке ZnS сосуществуют сфалеритная и вюртцитная фазы. При этом кристаллическая решётка сфалеритной фазы β -ZnS ориентирована параллельно решётке подложки. Если анализируемый образец повернуть в собственной плоскости на угол $70,5^\circ$ так, чтобы направление электронного пучка было тоже [110], но уже для двойниковых слоёв, то получается электронограмма, зеркально симметричная относительно электронограммы на рис. 5а. Таким образом, двойниковые слои подложки ZnS оказывают самостоятельное ориентирующее воздействие на конденсат.

При автоэпитаксии на базисной плоскости (0001) растёт монокристаллическая плёнка α -CdS со строго параллельным ориентационным соотношением с кристаллом-подложкой. На поверхности слюды формируется эпитаксиальная плёнка CdS вюртцитной модификации и одновременно прослеживаются два дополнительных ориентационных соотношения [33].

Известно [41], что термодинамически устойчивыми при относительно низких температурах ($\sim 300^\circ\text{C}$) являются сфалеритная фаза для ZnS и вюртцитная для CdS.

В [42] появление метастабильных β -CdS и α -ZnS в плёнках связывают с высокими степенями пересыщения, что обуславливает неравновесный эпитаксиальный рост. Возможные причины появления метастабильных фаз в плёнках, полученных термическим разложением DTC-комплексов, связаны как с неравновесностью процесса роста эпитаксиальных плёнок, так и с образованием комплексов металл-сера на подложке в высокоэнергетических электронно-колебательных состояниях. При переходе комплексов в основное состояние во время кристаллизации выделяется энергия, приводящая к многочисленным очагам локального разогрева, достаточным для фазового превращения. Кроме того, одна из причин, на наш взгляд, связана с воздействием механических напряжений, возникающих на стадии срастания зародышей при росте конденсатов. Перестройка решёток сфалерита в вюртцит и вюртцита в сфалерит из-за механических напряжений может проходить по механизму, подобному превращению гранцентрированной кубической решётки в решётку гексагональной плотной упаковки, путём скольжения в плоскостях (0001) вюртцита или (111) сфалерита.

2.4. Применение DTC-CVD технологии для получения полупроводниковых плёнок различных материалов

2.4.1. Токопроводящие плёнки на основе In_2S_3

Особенности структуры и методов выращивания In_2S_3 и Ga_2S_3 заключаются в том, что атомы серы в таких структурах образуют плотнейшую кубическую и гексагональную упаковку, а в катионной решётке каждый третий узел остаётся вакантным.

Атомы галлия заполняют тетраэдрические пустоты плотной упаковки серы, индий заполняет как октаэдрические, так и тетраэдрические пустоты. Поэтому на модификацию и свойства In_2S_3 при его формировании существенное влияние оказывает состав исходных материалов. Они влияют также и на возможность стабилизации высокотемпературной фазы при низких температурах за счёт нестехиометрии и введения примесей.

Из диэтилдитиокарбамата натрия и хлоридов индия, галлия и олова аналогично структурной формуле (1) были получены соответствующие DTC-комплексы, которые в дальнейшем в режимах, соответствующих данным термического анализа, использовались в качестве прекурсоров для получения плёнок In_2S_3 , Ga_2S_3 и сульфида индия, легированного оловом.

При исследовании кинетики роста плёнок In_2S_3 на основе анализа изотерм скорости роста установлено наличие двух кинетических областей с различными лимитирующими стадиями. Первая кинетическая область с энергией активации $E_1 = 128$ кДж/моль характеризуется практически линейной зависимостью скорости роста от интенсивности потока исходного вещества и отнесена к области активированной адсорбции. Во второй кинетической области наблюдается замедление скорости роста плёнок с увеличением потока исходного вещества. Энергия активации $E_{II} = 54$ кДж/моль лежит в области значений, характерных для диффузионного массопереноса металлоорганических соединений.

Электронографический и рентгенофазовый анализ структуры плёнок, полученных в различных кинетических областях, показал, что в первой кинетической области (при температурах 460...480 К) осаждаются аморфные плёнки сульфида индия, во второй (420...460 К) – поликристаллические текстурированные плёнки α -модификации ($a = 1,072$ нм). Плёнки сульфида галлия имеют одну кинетическую область роста и образуют аморфную структуру во всём исследуемом диапазоне (460...530 К) температур.

В результате исследования влияния отжига плёнок в аргоне и парах серы было установлено, что отжиг в аргоне ($T = 720$ К) не изменяет структуру плёнок $\alpha\text{-In}_2\text{S}_{3-y}$, в то время как отжиг в парах серы приводит к переходу структуры в β -модификацию и увеличению сопротивления плёнок на 5-6 порядков величины. Отжиг аморфных плёнок в парах серы приводит к образованию плёнок β -модификации высокой степени ориентации.

При исследовании оптических свойств плёнок установлено, что для $\alpha\text{-In}_2\text{S}_{3-y}$ имеет место не прямой переход при $E_g = 1,1$ эВ, в области 400...700 нм плёнки толщиной менее 0,2 мкм обладают высокой прозрачностью ($T > 80\%$). Пропускание плёнок $\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{S}_3$ превышает 90%. Роль примеси олова в плёнках $\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{S}_3$ определяли по зарядовому состоянию олова, которое входит в состав плёнки в виде катиона Sn^{4+} , что приводит к увеличению концентрации носителей в плёнке до 10^{21} см⁻³.

В табл. 3 представлены основные характеристики плёнок In_2S_3 , Ga_2S_3 и In_2S_3 , легированного оловом.

Таблица 3. Параметры плёнок, полученных из DTC-комплексов.

Состав	$T_{обр}$, К	Структура	σ , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	μ , см ² /В·с	TKC (220–373K), К ⁻¹	E_g , эВ
In_2S_3	463	аморфная	0,1–15		$1,3 \cdot 10^{-3}$	1,34
$\text{In}_2\text{S}_{3-y}$	493–533	α , текстура	$4 \cdot 10^1$ – 10^3	4–60	10^{-5} – 10^{-6}	2,05
In_2S_3	503–533	β , поликр.	10^{-3} – 10^{-1}	20–30		2,05
$\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{S}_3$ (x=0,1–0,2)	503–533	поликр.	$5 \cdot 10^2$ – 10^3	5–10	10^{-6}	
Ga_2S_3	473–513	аморфная	10^{-10} – 10^{-12}			2,75

Из таблицы следует, что максимальной проводимостью обладают плёнки In_2S_3 α -модификации и плёнки $\text{In}_{2-x}\text{Sn}_x\text{S}_3$ с содержанием Sn, равным 10–20%. В результате отработки технологических режимов в области температур 523...560 К при интенсивностях потока прекурсора $J = 1,5...2,6$ мг/с образуются прозрачные низкоомные плёнки ($\sigma = (1...3) \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, $n = 10^{21} \text{ см}^{-3}$). Такие плёнки представляют интерес в качестве прозрачного электрода при изготовлении тонкоплёночных структур. В частности, они были использованы при изготовлении тонкоплёночных фотопотенциометров [43], структур МДП, солнечных элементов и фотопреобразователей с барьером Шоттки [44], а также при изготовлении электролюминесцентных ячеек сэндвичевого типа в качестве прозрачного электрода наряду с плёнками SnO_2 .

2.4.3. Наноструктурированные плёнки CdS и ZnS, полученные при низкой температуре

Введение в исходный раствор полярного растворителя, этилендиамина, позволило, ослабив химические связи внутри ДТС комплексов Cd и Zn, получить нанокompозитные плёнки при значительно более низких (меньше на 150–200 °С) температурах подложки, чем обычно используются для таких плёнок. В результате при температурах в диапазоне 40–120 °С впервые получены нанокompозитные плёнки с синим цветом свечения и яркостью до 60 кд/м², содержащие наноразмерные частицы ZnS и CdS (от 5 до 100 нм по данным рентгенофазового анализа) [45].

На рис. 6 представлены микрорельеф поверхности плёнок, полученных из комплексов ДТС-Cd при различных T_n . При $T_n = 100$ °С обнаружены конгломераты размером 200–1000 нм и высотой до 400 нм, слегка оgranенные и сравнительно плотноупакованные. При снижении T_n до 80 °С размер зёрен продолговатой формы уменьшается до 200–300 нм, высота до 300 нм. При $T_n = 60$ °С обнаружена сравнительно однородная плотноупакованная структура. Мелкие зёрна кристаллитов размером ~35 нм сгруппированы в более крупные конгломераты. При этом на фоне крупных зёрен наблюдается мелкозернистая поверхность с размером зёрен около 5 нм.

Исследование спектров фотолюминесценции композитных структур на основе наноразмерных частиц ZnS и CdS показало, что снижение температуры подложки приводит к изменению цвета свечения от желтого до синего. Такое изменение цвета обусловлено изменением соотношения интенсивности различных полос излучения в пользу более высокоэнергетических при уменьшении температуры подложки от 120 °С до 40 °С (рис. 7). Излучение света в коротковолновой области спектра достигается при более низкой температуре подложки, что соответствует более неравновесным режимам роста отдельных кристаллитов и уменьшению их размеров. Для композитных слоев, содержащих нанокристаллиты CdS, эффект «синего» сдвига излучательных полос выражен более сильно (рис. 7б).

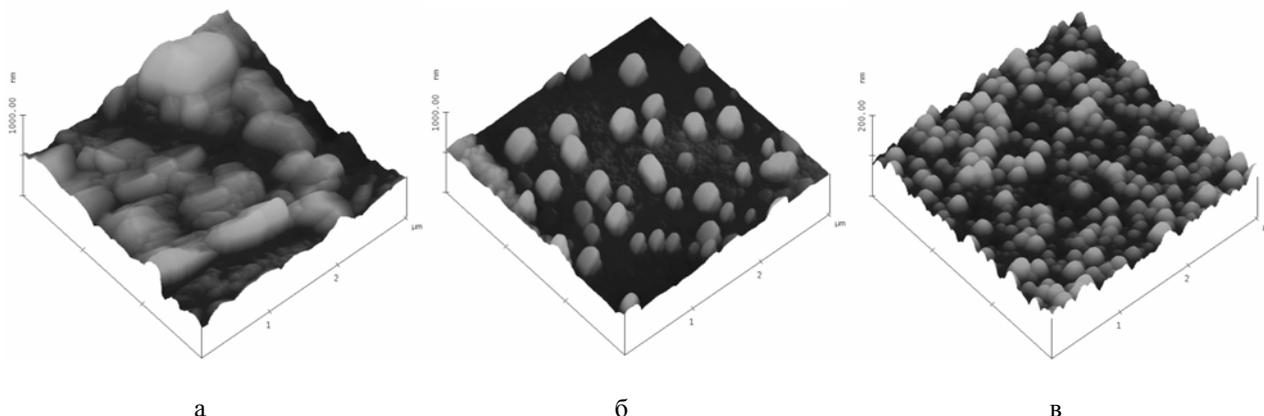


Рис. 6. АСМ изображения нанокompозитных плёнок на основе CdS (размер изображения 3×3 мкм): а) $T_n = 100$ °С, б) 80 °С, в) 60 °С.

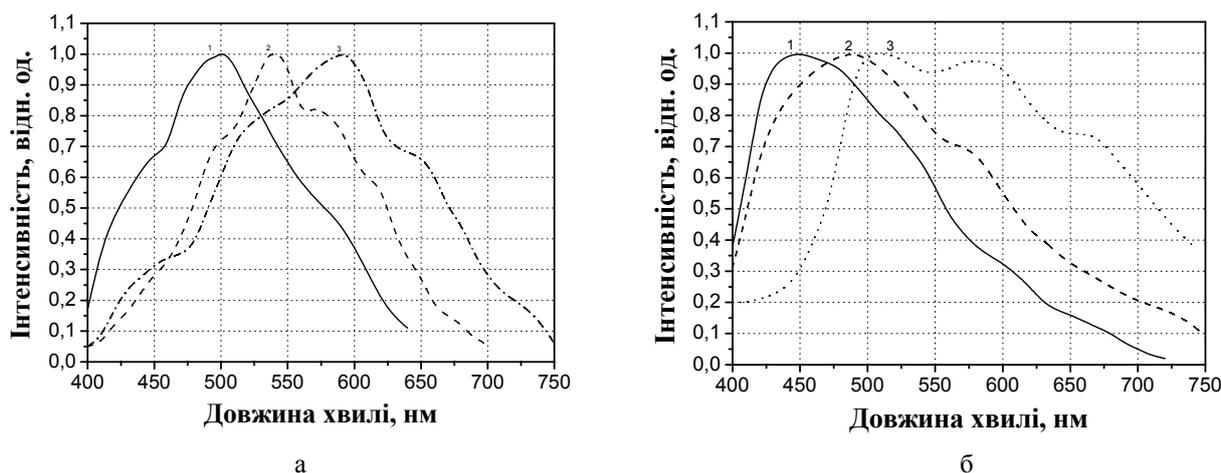


Рис. 7. Нормированные спектры фотолюминесценции нанокomпозитных слоев на основе: ZnS (а), $T_n = 50\text{ }^\circ\text{C}$ (1), $90\text{ }^\circ\text{C}$ (2), $120\text{ }^\circ\text{C}$ (3) и CdS (б), $T_n = 40\text{ }^\circ\text{C}$ (1), $60\text{ }^\circ\text{C}$ (2), $100\text{ }^\circ\text{C}$ (3).

2.5.4. Плёнки сульфидов редкоземельных элементов на основе SmS

Плёнки моносульфида самария, SmS, применяются для оптической записи информации лазерным лучом благодаря наличию фазового перехода металл-полупроводник [46]. Кроме того, они обладают аномально высокой тензочувствительностью, в результате чего используются в качестве высокочувствительных тензодатчиков [47]. Однако до проведенной нами работы их получали исключительно вакуумными методами, которые зачастую не обеспечивают необходимой воспроизводимости и стабильности характеристик плёнок. Поэтому поиск и разработка химических методов получения плёнок SmS была актуальной на момент начала работы и остаётся таковой и в настоящее время.

Анализ литературных данных показывает, что сведений о серосодержащих органических соединениях самария, из которых могут быть получены плёнки SmS, крайне мало [27, 48] и данная область исследований находится сейчас в начальной стадии.

Вместе с тем, нами впервые были успешно получены плёнки SmS химическим методом из диэтилдитиокарбаматов самария. Основные результаты этой работы представлены в публикациях [49-55], посвященных синтезу прекурсоров, исследованиям условий роста, структуре и свойствам полученных плёнок различных сульфидов самария, в том числе SmS.

Первой и главной задачей при получении плёнок SmS был синтез DTC-комплексов, так как промышленность подобных соединений не выпускает. Однако простой синтез DTC-комплекса самария, заключающийся во взаимодействии водных растворов соли SmCl_3 или $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ и DTC-Na согласно уравнению реакции:



не дал предполагаемых положительных результатов – нерастворимых продуктов взаимодействия, обычно выпадающих в осадок при аналогичном синтезе других комплексов диэтилдитиокарбаматов.

С целью поиска условий, обеспечивающих протекание реакции с выделением комплекса из раствора, были изменены концентрация и соотношение исходных веществ, а также добавлялась перекись водорода с целью сохранения Sm в трехвалентном состоянии. Эксперименты показали, что в зависимости от условий синтеза получают различные комплексы и возможно также образование смеси комплексов. Этот факт можно объяснить как переменной валентностью самария, так и влиянием на процесс комплексообразования концентрации и соотношения реагентов, а также наличия воды, приводящих к изменению пространственного расположения DTC лигандов, окружающих атом Sm.

Таблица 4. Влияние условий синтеза на образование комплексов Sm в водной среде/

№ партии	Конц. соли (моль)	Конц. dtcNa, (моль)	Соотн исходных	Содерж. H ₂ O ₂ (мл)	Осадок	Т-ры перех., °С	Содержание Sm в остатке
III	0,025	0,25	1:10	4,00	бел., рыхл.	80, 270	Sm присутств.
	0,025	0,25	1:10	12,00	сал., оч. рыхл.	80, 270	Sm присутств.
	0,025	0,25	1:10	24,00	ж-зел., рыхл.	80, 220	оксосульфид Sm
IV	2,0	2,0	1:1	-	желт., рыхл.	170, 380	близок к теоретическому
	2,0	2,0	1:2	-	желт., плотн.	170, 200, 380	Sm присутств.
	2,0	2,0	1:4	-	бел., рыхл.	150, 200, 380	Sm присутств.
	0,8	0,8	1:2	-	желт., плотн.	170, 380	Sm присутств.

С целью охарактеризовать полученные вещества были проведены термический анализ, волюмометрия, ИК-спектроскопия, а также рентгенофазовый и элементный анализ продуктов термораспада комплексов в осадке. В результате установлено, что помимо основного комплекса, образуются дисульфид и гидроокись Sm, а в продуктах разложения содержится оксосульфид и другие соединения. ИК спектры полученных осадков имеют слабую полосу около 1000 см⁻¹, характерную для хелатной связи металл-сера в DTC-комплексах металлов, в частности Sm-S, которая подавляется полосой 980 см⁻¹, характерной для DTC-Na. В табл. 4 приведены некоторые основные результаты этих исследований.

Поскольку большинство полученных из водных растворов комплексов самария имеют значительное количество примесей и только некоторые из них имеют характеристики, близкие к заданным, то целесообразно, помимо дальнейшей оптимизации условий их синтеза, исследовать возможность синтеза комплексов самария другим способом – в безводной среде.

Методика синтеза дитиокарбаматов некоторых лантаноидов, представленная очень кратко в монографии [3], была модифицирована для получения DTC₃Sm и её применение расширено на соединения DTC₃Sm с аддуктами. Диэтилдитиокарбамат самария DTC₃Sm был получен из спиртовых растворов SmCl₃ и DTC-Na. Все операции по его синтезу проводились в среде аргона.

Кроме того, были синтезированы также DTC-комплексы Sm с дополнительными лигандами, которые предположительно должны увеличить летучесть соединений, необходимую для переноса исходного вещества к подложке и создания достаточно высокого давления пара в районе подложки. Дополнительные лиганды, дипиридил (bipy) и фенантролин (phen), вводили в соединение DTC₃Sm с образованием DTC₃Sm bipy или DTC₃Sm phen также для предотвращения полимеризации и гидратации комплексов. Известно [27], что для одних соединений более объемный phen-лиганд сильнее увеличивает летучесть комплексов, а для других более летучими являются соединения с дипиридилным лигандом. Полученные вещества подвергали термоанализу и волюмометрии, основные результаты которых представлены в табл. 5.

Из сравнения характеристик полученных комплексов наиболее перспективными для получения плёнок представляются Sm(Et₂NCS₂)₃, Sm(Et₂NCS₂)₃ bipy и Sm(Et₂NCS₂)₃ phen.

При напылении плёнок SmS в качестве прекурсоров использованы 4 типа исходных веществ: диэтилдитиокарбамат самария, DTC₃Sm, а также DTC₃Sm bipy, DTC₃Sm phen (с дополнительным дипиридилным и фенантролиновым лигандом), полученные из спиртовых растворов в среде аргона, и DTC₃Sm, полученный из водных растворов.

Таблица 5. Основные свойства DTC-комплексов, синтезированных в безводной среде.

№ вещ.	Дополн.н. лиганд	$T_{пл.}, ^\circ C$	$T_{разл.}, ^\circ C$	Масса, г	Наличие Sm и его соединений
1н	–	173	350–370	0,20	Остаток содержит Sm и S.
3н	–	170	370–380	0,50	Остаток содержит Sm и S.
7н	–	175	360–375	0,35	В остатке – окись самария
8н	bipy	235	390	0,08	В остатке – окись Sm.
11н	bipy	235	390	5,00	Остаток содержит Sm и S
12н	bipy	235	385	0,70	В остатке – SmS кубич. мод.
13н	phen	220	380	2,50	Остаток содержит Sm и S
22н	py	–	–	2,0	Нет в остатке Sm
25н	bipy	235	390	1,2	В остатке – SmS кубич. мод.
36н	bipy	235	390	2,5	В остатке – SmS кубич. мод

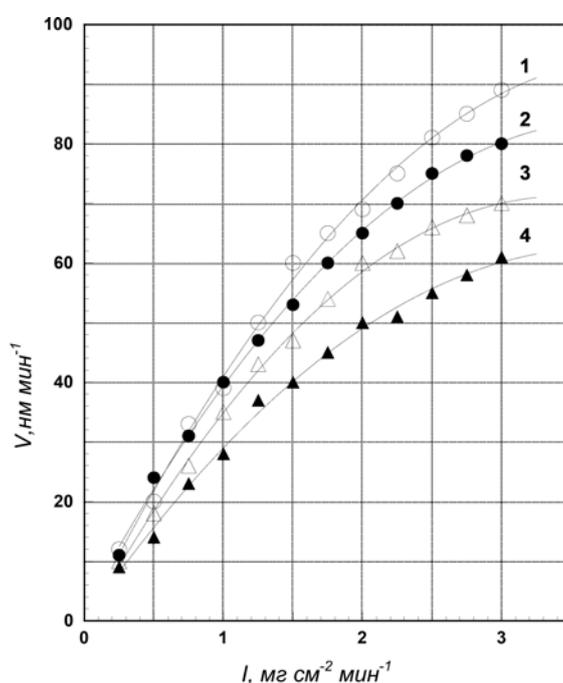


Рис. 8. Зависимость скорости роста плёнок от интенсивности потока исходных веществ: 1 – DTC₃Sm bipy, 2 – DTC₃Sm phen, 3 – DTC₃Sm (безводная среда), 4 – DTC₃Sm (водная среда).

На рис. 8 показана зависимость скорости роста плёнок от интенсивности потока исходного вещества для различных типов прекурсора. Плёнки SmS осаждали на ситалловые подложки.

Как видно из рис. 8, максимальная скорость роста достигается для плёнок из DTC₃Sm с bipy-лигандом (кривая 1). Немного ему уступает комплекс с phen-лигандом (кривая 2), а наименьшая скорость роста у плёнок, полученных из комплекса без дополнительного лиганда (кривая 3). Следует, однако, отметить, что она не в несколько раз меньше, чем для кривых 2 и 3, как ожидалось, а всего примерно на 30%. Вместе с тем, комплексы, полученные из водных растворов (без дополнительного лиганда), также образуют плёнки со сравнительно высокой скоростью роста (кривая 4). Это свидетельствует о том, что все 4 типа синтезированных веществ обладают достаточно высокой летучестью, необходимой для образования плёнок в результате их пиролиза.

Исследование кристаллической структуры плёнок показало, что на неориентирующих подложках ситалла из DTC_3Sm , синтезированного в водной среде, образуются поликристаллические текстурированные плёнки (рис. 9а, в), в то время как из $\text{DTC}_3\text{Sm bipy}$ плёнки имеют аморфную структуру (рис. 9б).

При этом обнаружено существенное влияние материала подложки: на слюде, как правило, степень упорядочения кристаллитов выше, чем на монокристаллическом NaCl . Плёнки, осажденные на пластинах полированного кремния, имеют кристаллическую структуру, мало отличающуюся от структуры плёнок на ситалле, что можно объяснить отсутствием ориентирующего влияния полированной поверхности монокристаллической подложки.

Наличие углерода в полученных плёнках изучалось с использованием рентгенофлуоресцентного метода. Установлено, что плёнки SmS практически не загрязнены углеродом – его содержание находится на уровне погрешности прибора. Вместе с тем, для плёнок, полученных из разных прекурсоров, соотношение элементов изменяется в довольно широких пределах, что указывает на наличие нестехиометрических примесей, находящихся на поверхности.

Совокупность полученных результатов позволила установить, что из спиртовых растворов солей самария и дитиокарбамата натрия в атмосфере аргона могут быть получены дитиокарбаматы самария, в том числе с дополнительными лигандами. Дитиокарбаматы самария могут быть получены и из водных растворов этих же исходных реагентов. Исследование элементного состава, ИК спектров, термо- и волюмограмм этих веществ и рентгеноструктурного анализа продуктов их разложения подтвердили образование именно диэтилдитиокарбаматов самария. В результате распыления 0,1М пиридинового раствора этих соединений в диапазоне температур 180...300 °С в зависимости от технологических режимов получены поликристаллические плёнки SmS кубической модификации с постоянной решётки в диапазоне 0,562...0,574 нм. Установлено, что исходные вещества, способ их получения, наличие дополнительного лиганда существенным образом влияют на кристаллическую структуру и морфологию поверхности плёнок.

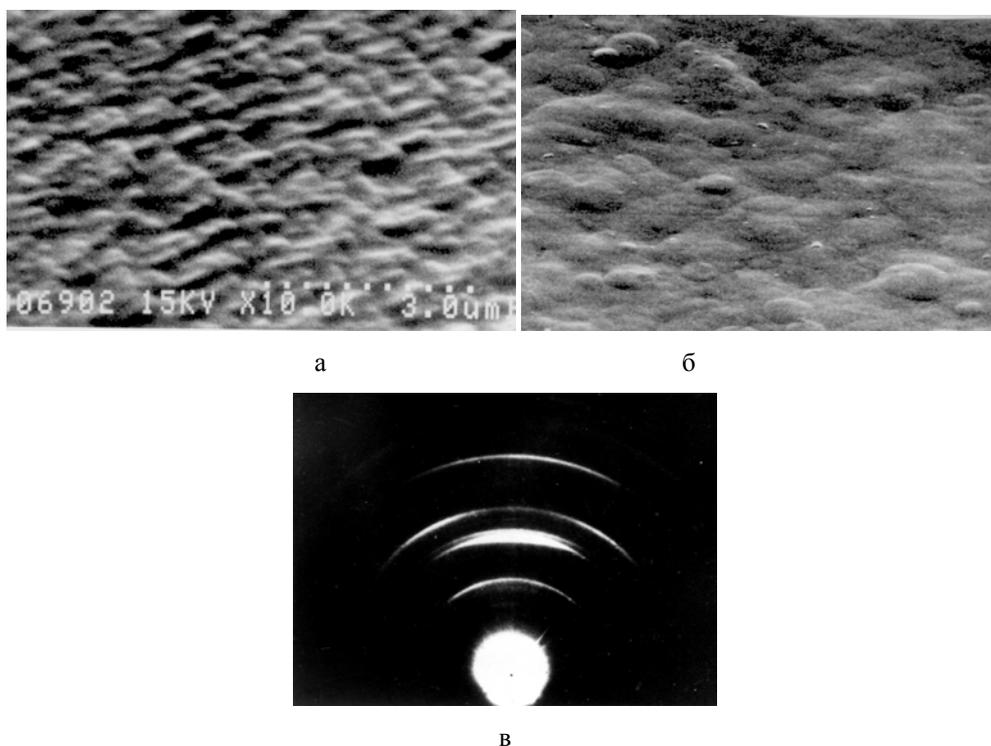


Рис. 9. Микрорельеф поверхности и электронограмма плёнки SmS : а) полученной из DTC_3Sm , б) из $\text{DTC}_3\text{Sm bipy}$; в) электронограмма плёнки SmS .

2.4.5. Плёнки ряда других материалов

Данная технология была также успешно применена для нанесения плёнок ряда других материалов. Так, например, в технологических режимах, основанных на результатах термического анализа, на подложках из стекла и ситалла, в том числе стандартного промышленного размера 48×60 мм получены плёнки Cu_xS и Mn_xS . Кроме того, были получены плёнки Cu_xS , Ag_xS , Bi_2S_5 и SbS с зеркальной поверхностью и высокой адгезией к подложкам [26, 34].

2.5. Применение технологии для получения полупроводниковых плёночных структур

2.5.1. Фотопроводящие плёнки на основе CdS и $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$

Плёнки на основе CdS и $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ были получены из DTC-Cd и DTC-Se в соответствии с технологическими процедурами, описанными в работах [56-58].

Так как механизм фотопроводимости в CdS преимущественно концентрационный [59], то с целью достижения высоких уровней fotocувствительности в качестве донорных сенсбилизирующих примесей в плёнку вводили хлор или индий, в качестве акцепторных – медь. Примеси вводили либо в процессе роста плёнок, либо отжигом в активирующей шихте. На рис. 10 показана зависимость темновой и световой проводимостей в результате легирования плёнок ионами In и Cu в процессе их роста. Легирующие примеси в виде DTC-In и DTC-Cu вводили в раствор прекурсора в заданном количестве.

Зависимость основных фотоэлектрических параметров плёнок (темновой, световой проводимости и обратной кратности их отношения) от условий их получения (из раствора или пара прекурсора) и активации (в процессе напыления или отжига в шихте) представлена в табл. 6.

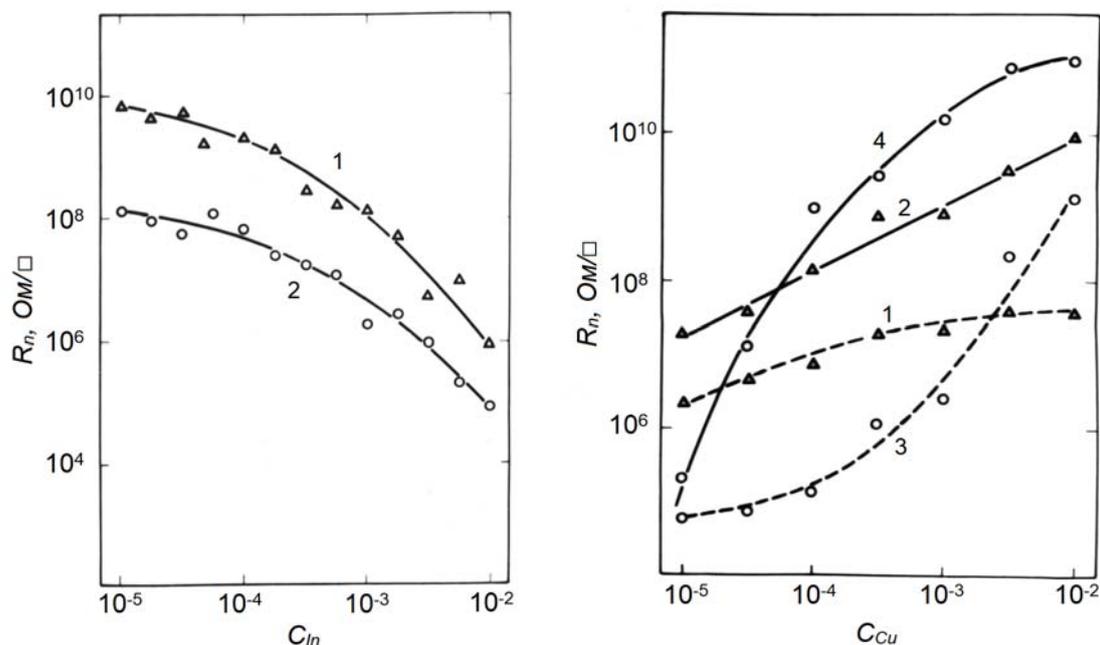


Рис. 10. (а) Зависимость темнового (1) и светового (2) поверхностных сопротивлений плёнок CdS от соотношения DDC-In и DDC-Cd в исходном растворе. (б) Зависимость R_{ce} (1 и 3) и R_m (2 и 4) от содержания Cu при двух значениях содержания In: 1, 2 – 10^{-3} вес.%; 3, 4 – 10^{-2} вес.%.

Таблица 6. Зависимость фоточувствительности плёнок от условий их формирования.

Плёнки	Получение	Активация	$\frac{\sigma_T}{\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}}$	$\frac{\sigma_{\text{СВ}}}{\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}}$	$\frac{\sigma_{\text{СВ}}}{\sigma_T}$
CdS	раствор	–	$10^{-9}-10^{-7}$	$10^{-8}-10^{-6}$	10^1-10^2
CdS:In	раствор	соосажд.	$10^{-6}-10^{-2}$	$10^{-5}-10^{-1}$	10^1-10^2
CdS: Cu, In	раствор	соосажд	$10^{-7}-10^{-3}$	$10^{-5}-10^{-2}$	10^2-10^4
CdS:Cu, Cl	раствор	отж. в ших.	$10^{-9}-10^{-7}$	$10^{-2}-10^{-1}$	10^6-10^8
CdS	пар	–	$10^{-8}-10^{-6}$	$10^{-7}-10^{-5}$	10^1-10^2
CdS:Cu, Cl	пар	отж. в ших.	$10^{-8}-10^{-7}$	$10^{-2}-10^{-1}$	10^6-10^7
CdS _{1-x} Se _x	раствор	–	$10^{-6}-10^{-5}$	$10^{-5}-10^{-4}$	10^1-10^2
CdS _{1-x} Se _x :Cu, Cl	раствор	отж. в ших.	$10^{-9}-10^{-7}$	$10^{-2}-10^{-1}$	10^7-10^8

Из таблицы следует, что активация в процессе роста, технологически легче осуществимая, обеспечивает значительные величины фотопроводимости и кратности отношения тока в темноте и на свету, однако, пока уступающие соответствующим параметрам, полученным активацией в шихте.

Фотопроводимость плёнок, полученных распылением раствора и осаждением пара DTC-комплексов с последующей активацией в шихте, в 3-5 раз выше фотопроводимости плёнок, полученных известными методами [60]. Результаты исследования спектрального распределения фототока полученных после осаждения плёнок приведены на рис. 11а. Из рисунка следует, что для неактивированных плёнок CdS (кривая 1) спад фототока в области 510–520 нм соответствует краю собственного поглощения света и согласуется с кривыми для неактивированных и слабочувствительных кристаллов CdS. На этом рисунке виден менее резкий спад фототока для плёнок CdS, полученных из пара, который можно объяснить большим развитием межзёрненных границ. Для плёнок CdS_{1-x}Se_x, полученных распылением раствора Cd(DTC)₂ и Se(DTC)₄ в соотношении 1:1, кривая спектрального распределения фототока имеет несколько иной характер, то есть, вблизи края собственного поглощения имеется не спад, а максимум фототока неактивированных плёнок, что связано с собственными вакансиями в подрешётке серы [61]. Край собственного поглощения света для плёнок CdS_{1-x}Se_x данного состава соответствует ширине запрещённой зоны $E_g = 2,15$ эВ, из чего следует, что величина x равна 0,35.

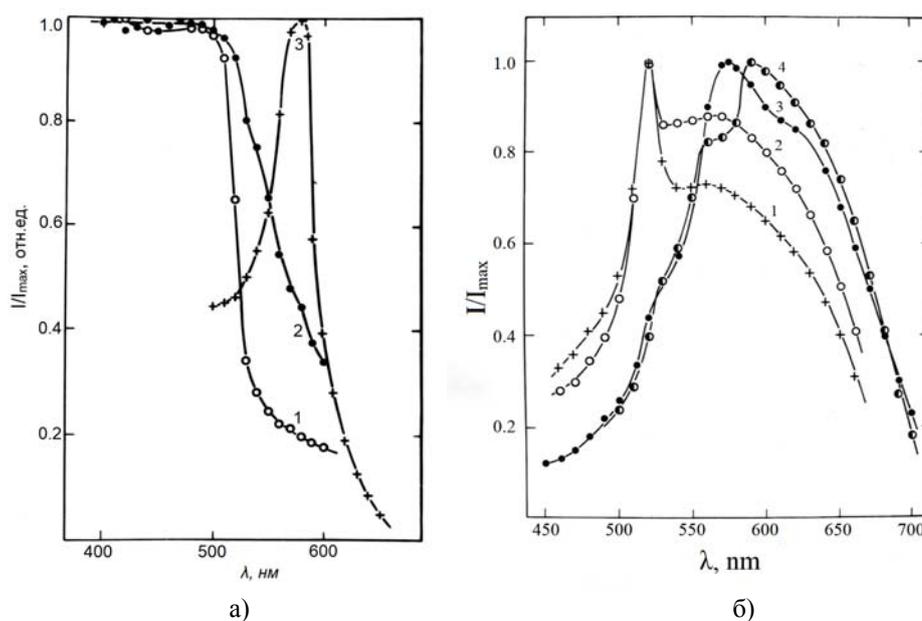


Рис. 11. (а) Спектральные кривые фототока неактивированных плёнок CdS, полученных распылением раствора (1), осаждением пара (2), и плёнок CdS_{1-x}Se_x (3) –распылением раствора. (б) Спектральные кривые фототока активированных плёнок CdS: 2 часа отжига (1), 4 часа отжига (2) и плёнок CdS_{1-x}Se_x: 2 часа отжига (3), 4 часа отжига (4).

Из рис. 11б видно, что имевшееся первоначально различие в спектральных кривых для плёнок, полученных из раствора и пара, после 1-2 часов отжига исчезает. При этом время отжига в легирующей шихте для тех и других плёнок существенно влияет на соотношение максимумов фототока: первый максимум ($\lambda = 520$ нм), соответствующий краю собственного поглощения, со временем отжига уменьшается по сравнению со вторым, который связан, по видимому, с примесью Cu. Максимум фототока на кривой 3 соответствует краю собственного поглощения, а на кривой 4 (с большим временем отжига) преобладает примесный максимум, увеличивая область спектральной чувствительности фотоплёнок.

Таким образом, показано, что фотопроводимость плёнок, полученных распылением раствора и осаждением пара DTC-комплексов с последующей активацией в шихте, в 3-5 раз выше фотопроводимости плёнок, полученных известными методами [60]. Установлено также, что полученные плёнки CdS и $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ пригодны для фотолитографического формирования их геометрии методом контактной фоторезистивной маски. Это позволило использовать разработанную технологию в создании оптоэлектронного устройства функционального изменения напряжения УФИНО-1, так как выполнено условие согласования низкого светового сопротивления фотослоя с последующим каскадом вторичной аппаратуры.

Некоторые дополнительные свойства разработанных плёнок описаны в [34]. В частности, резисторные свойства плёнок применительно к изготовлению тонкоплёночных резисторов, а также определение критерия стимуляции времени активации фотопроводящих плёнок типа $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$ изучены и описаны в работах [35, 62].

2.5.2. Фоторезисторные сэндвич-структуры на основе CdS

Продольные фотоприемники, в которых вектор напряженности электрического поля направлен вдоль светового потока, используются в различных оптоэлектронных приборах, например, в качестве датчиков азимутального смещения источника света, двухкоординатных индикаторов положения светящегося объекта, сканисторов и других позиционно-чувствительных приборов [60]. Однако широкому применению таких устройств препятствуют трудности технологической реализации фотоприемников продольного типа, связанные с тем, что тонкий слой фоточувствительного материала, заключенный между двумя электродами, часто закорачивается под действием приложенного напряжения. Причиной этого является либо недостаточное экранирование объемом полупроводника инжектированных из контакта носителей, из-за чего уменьшается фоточувствительность [63], либо недостаточно совершенная структура поликристаллических плёнок, напыленных в вакууме или полученных из фоточувствительного порошкообразного материала со связующим [64, 65], которые даже при больших толщинах (40–50 мкм) не имеют необходимой электрической прочности.

С целью получения продольных фотоприёмников на основе плёнок CdS, выращенных из DTC-Cd, были изготовлены фоторезисторные сэндвич-структуры (ФРСС), состоящие из стеклянной подложки, токопроводящей плёнки In_2S_3 , полученной из DTC-In, с удельным сопротивлением $(1...3) \cdot 10^2$ Ом·см, активированного слоя CdS и напыленной в вакууме токопроводящей плёнки Al в виде контактных площадок размером $4 \cdot 10^{-2}$ см². В этих структурах толщина плёнок CdS порядка 10 мкм, то есть, примерно в 10 раз толще обычных фоторезисторных плёнок.

Для достижения необходимых электрических параметров слой CdS отжигали в шихте при температуре 450 °С. Изменяемым параметром, способным активно влиять на свойства фотопроводящих плёнок, является время отжига, которое варьировалось от 5 мин до 18 час примерно через равные (в логарифмическом масштабе) интервалы времени. На рис. 12 приведены микрофотографии скола слоя CdS до (а) и после отжига (б). При толщине 10 мкм до отжига плёнки имеют столбчатую структуру со слабовыраженными межзёрненными границами (а), но ярко выраженным рельефом поверхности с чётко ограниченными

кристаллитами (рис. 4д). Отжиг приводит к постепенному значительному укрупнению кристаллитов до образования крупных блоков. Как показано в наших работах [66-72], в которых более подробно исследуется процесс рекристаллизации, именно фактор времени отжига играет решающую роль в формировании кристаллической структуры, электрической прочности слоя и механизме токопрохождения через ФРСС.

Полученные таким образом продольные фотоприемники изучались с целью установления зависимости их фотопроводимости и кратности K отношения светового тока к темновому от времени отжига плёнок CdS (рис. 12в). Кривые построены для напыленных в вакууме (кривая 1) и прижимных (кривая 2) индиевых контактов, которые отличаются степенью вхождения материала контакта в фотослой. Для прижимных контактов она практически равна нулю, а для напыленных в вакууме зависит от структуры фотослоя и может достигать больших значений.

Из рис. 12в следует, что при кратковременном отжиге ($t_{отж} = 5 \dots 15$ мин), при котором кривые 1 и 2 практически совпадают, диффузия In в фотослой при его напылении незначительна. В интервале (0,5...5,5 час) она максимальна, что приводит к короткому замыканию фронтального и тыльного электродов. При длительном отжиге ($t_{отж} = 12 \dots 18$ час) индий проникает труднее и большинство образцов выдерживает приложенное напряжение. Но максимальной электрической прочностью обладают плёнки CdS после кратковременного отжига.

На рис. 13 приведены основные результаты исследования процесса токопрохождения в продольном режиме фотопроводимости, который проводили путём измерения ВАХ и анализировали с применением обобщенной теории инжекционно-контактных явлений в полупроводниках [63]. Образцы с достаточной для практического применения электрической прочностью выбирали, используя результаты тестов, аналогичные представленным на рис. 13в.

Из рис. 13 видно, что не только световые ВАХ, снятые после кратковременного и длительного отжига образцов, но и даже темновая ВАХ, снятая после длительного отжига, расположены выше линии предельного монополярного тока в данной структуре, что подтверждает наличие биполярной проводимости в рассматриваемых структурах. Время жизни неосновных носителей тока в данном случае (порядка $\sim 10^6$ с) является типичным для CdS [73], причем наблюдается четкая корреляция между измеренным на П-импульсах временем релаксации фототока и уменьшающимся с ростом длительности отжига CdS временем жизни дырок.

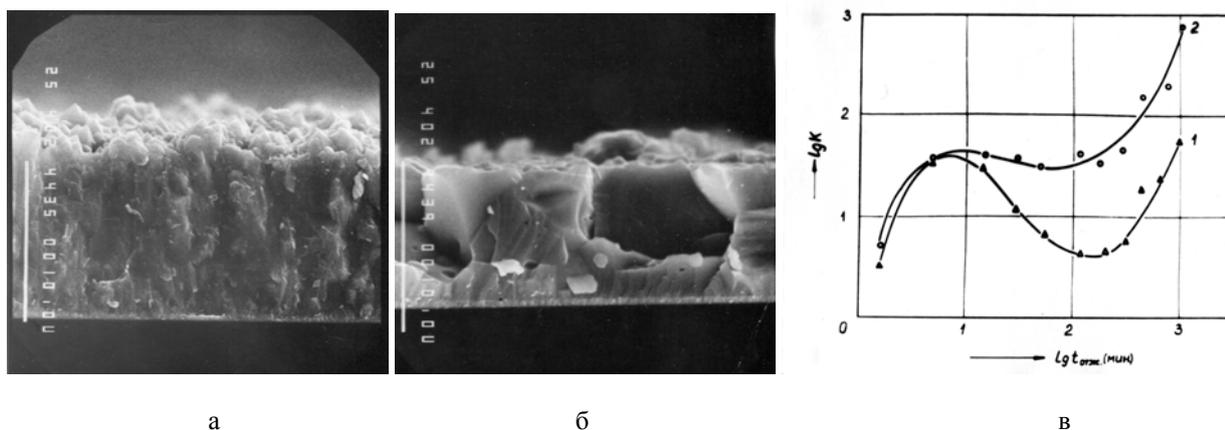


Рис. 12. а) микрорельеф скола образца CdS, полученного после напыления; б) микрорельеф скола образца CdS после 18 часов отжига; в) зависимость кратности отношения светового тока к темновому от времени отжига для In-контактов, напыленных в вакууме (1) и прижимных (2).

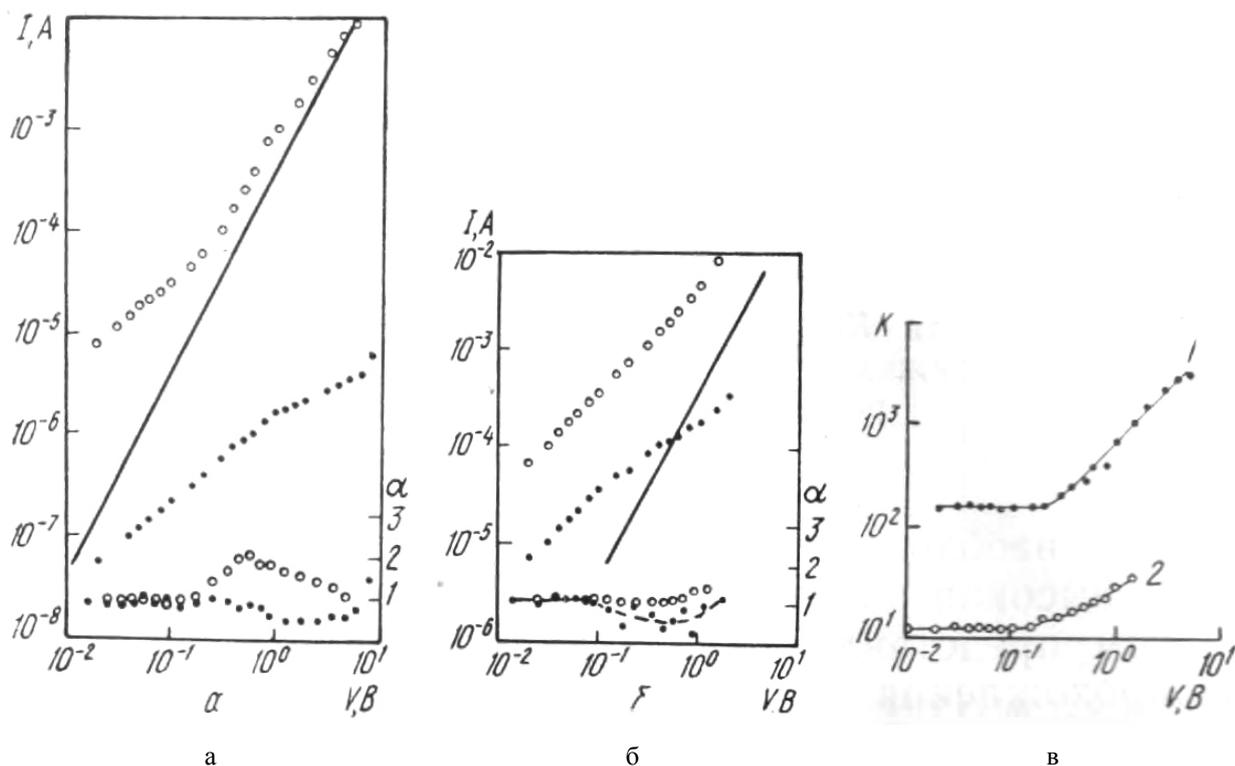


Рис. 13. ВАХ и зависимость $\alpha(V)$ для $t_{отж} = 5$ мин (а), $t_{отж} = 18$ ч (б) : • – темновой, о – световой токи; сплошная прямая соответствует монополярной инжекции; в) зависимость $K(V)$ для $t_{отж} = 5$ мин (1) и для $t_{отж} = 18$ ч (2).

Установлено, что для исследуемых образцов характерен стимуляционный характер увеличения K , обусловленный ограничением тока контактной эмиссии в темноте, в результате чего при кратковременном отжиге достигается $K = 10^3$ при 5 В. Стимуляционный характер увеличения K , как видно из рис. 13в, при длительном отжиге выражен слабее. Необходимо отметить, что механизм стимуляции в данной работе отличается от механизмов, рассмотренных ранее [74, 75]. В нашем случае увеличение K обусловлено гашением темнового тока при ограниченной контактной эмиссии, когда ВАХ сублинейна. В данном диапазоне V световая ВАХ, наоборот, сверхлинейна, что связано со скачком тока, ограниченного контактами.

При отжиге приконтактная концентрация электронов для обоих контактов в темноте увеличивается на два порядка, в то время как на свету – всего лишь в три раза. При этом контакт $\text{In}_2\text{S}_3\text{-CdS}$ близок к нейтральному в темноте и на свету, тогда как контакт In-CdS , сильно инжектирующий в темноте, становится нейтральным на свету. Для контакта $\text{In}_2\text{S}_3\text{-CdS}$ ширина контактного зазора возросла при длительном отжиге в два раза. Этот эффект может быть связан с увеличением неоднородности на поверхности CdS [76], так как после отжига в течение 18 час структура плёнок более рыхлая, чем после отжига в течение 5 мин.

Таким образом, показано, что на основе плёнок CdS , полученных из DTC-Cd , могут быть изготовлены фоторезисторные сэндвич-структуры с высокой фоточувствительностью ($K = 10^3$ при 5 В), которая превышает значения для других методов получения аналогичных плёнок [64, 65]. Это стало возможным за счёт формирования в процессе роста плёнок плотной упаковки кристаллитов, которую обеспечивает именно используемый технологический подход.

2.5.3. Электролюминесцентные излучатели на основе плёнок ZnS

Тонкоплёночные электролюминесцентные излучатели (ТПЭЛИ) применяются в устройствах отображения информации благодаря их удобной плоской конструкции, устойчивости к механическим нагрузкам, высокой разрешающей способности, вольт-яркостной характеристики с высокой крутизной. Результаты исследования электролюминесцентных (ЭЛ) свойств плёнок ZnS, полученных из DTC-Zn и легированных марганцем, приведены в [77-82]; эти плёнки являются наиболее пригодными для практического применения [77] в качестве излучателей жёлтого цвета свечения ($\lambda = 580$ нм).

Схематическое устройство исследованных ТПЭЛИ изображено на рис. 14а. Плёнки ZnS толщиной 0,6–1,5 мкм наносили DTC-CVD способом на стеклянные подложки, предварительно покрытые прозрачным проводящим слоем SnO_2 или In_2O_3 и диэлектрическим слоем Y_2O_3 , Al_2O_3 , ZrO_2 . Для получения электролюминесценции плёнки ZnS легировали марганцем по методу, описанном в работе [83]. Перед нанесением верхнего электрода (Al) ЭЛ плёнку закрывали вторым диэлектрическим слоем, аналогичным первому.

Основные характеристики исследованных ТПЭЛИ при возбуждении синусоидальным напряжением 5 кГц приведены на рис. 14б. Как и в случае напыленных в вакууме плёнок [83, 84], вольт-яркостная характеристика (кривая 1) имеет участок резкого роста яркости с коэффициентом нелинейности 20...25, а затем участок, близкий к насыщению, где яркость достигает $(3...5) \cdot 10^3$ кд/м², для отдельных образцов 10^4 кд/м².

В токе, протекающем через ТПЭЛИ, преобладает ёмкостная составляющая (ср. кривые 2 и 3). Светоотдача (кривая 4) с ростом возбуждающего напряжения вначале резко растёт, проходит через максимум при яркости $(1,5...2) \cdot 10^3$ кд/м², после чего существенно уменьшается при дальнейшем росте напряжения. В максимуме светоотдача равна 3-4 лм/Вт, а для лучших образцов 6 лм/Вт. Таким образом, по своим параметрам данные ТПЭЛИ не уступают лучшим образцам, полученным вакуумным напылением [83, 84], осаждением из газовой фазы [85] и эпитаксией атомными слоями [86].

Для сравнения с параметрами ЭЛ плёнок ZnS:Mn, полученных МОС-гидридным методом [87] (основанным на взаимодействии продуктов разложения металлоорганического соединения цинка и гидрида серы в токе водорода), были измерены вольт-яркостные характеристики при возбуждении сдвоенными биполярными импульсами длительностью 5 мкс, равной времени задержки между импульсами, и разной скважностью Q . Полученные характеристики, а также данные работы [87] приведены на рис. 15. Из сравнения соответствующих кривых видно, что исследованные ТПЭЛИ имеют более высокие значения яркости и коэффициента нелинейности вольт-яркостных характеристик. Из кривой 5 следует, что яркость их остаётся достаточно высокой (~ 100 кд/м²) и при частоте повторения импульсов, обычно используемых в телевизионных режимах развертки (50 Гц).

В табл. 7 представлены сравнительные характеристики плёнок ZnS:Mn, полученных различными химическими методами по данным работы [88] и DTC-CVD методом по нашим публикациям [32, 77].

Из таблицы следует, что DTC-CVD метод характеризуется более низкой температурой осаждения (250...350 °С) и высокой производительностью (скорость роста плёнок достигает 50 нм/мин), яркость свечения стандартных образцов – $1 \cdot 10^3$ кд/м², для отдельных образцов получена яркость $(0,8...1,1) \cdot 10^4$ кд/м².

Наряду с плёнками ZnS:Mn, были получены и исследованы плёнки ZnS:Cu [89-95], которые в качестве излучателей зелёного и синего свечения представляют значительный интерес для создания различного типа оптоэлектронных устройств. Для практического применения этих устройств необходимо увеличить срок их эксплуатации.

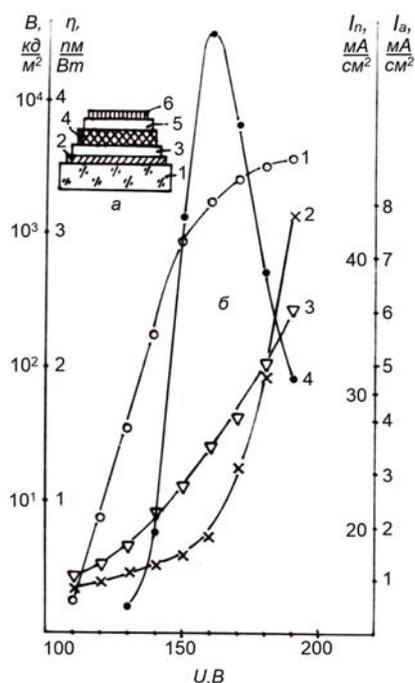


Рис. 14. Схематическое устройство (а) и основные характеристики (б) ТПЭЛИ. (а) 1 – прозрачная диэлектрическая подложка; 2 – прозрачный электрод; 3, 5 – диэлектрические слои; 4 – электролюминесцентный слой; б – верхний электрод.

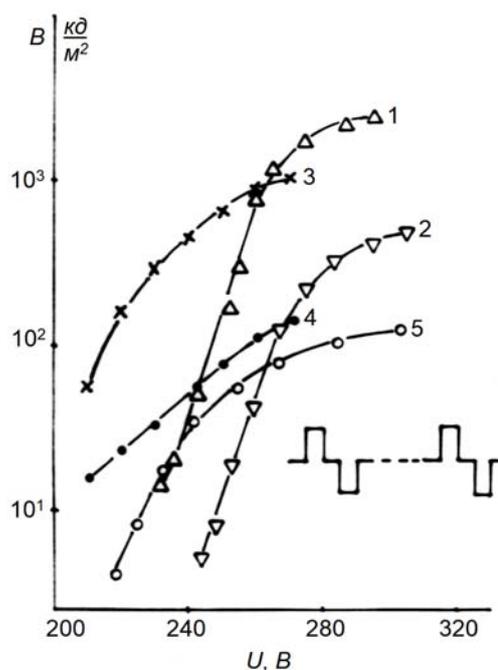


Рис. 15. Вольт-яркостные характеристики исследованных ТПЭЛИ при возбуждении знакопеременными импульсами. $t_{имп}$ (мкс), Q : 1, 3 – 5, 25; 2, 4 – 5, 200; 5 – 50, 200. 3, 4 – данные работы [87].

Таблица 7. Основные характеристики плёнок ZnS:Mn, полученных различными химическими методами.

Характеристики	MOCVD	HTCVD	ALE	DTC-CVD
Скорость роста плёнок (нм/мин)	>10	>10	1–5	50
Температура осаждения (°C)	300–500	500	500	250–350
Кристаллическая структура	вюртцит сфалерит	вюртцит	вюртцит	вюртцит сфалерит
Спектральный макс. излучения, нм	585, 580	580	580	580
Яркость, кд/м ²	>3·10 ³	>3·10 ³	>3·10 ³	(0,1–1,1)·10 ⁴
Светоотдача, лм/Вт	>4	>4	~3	0,6

Плёнки ZnS:Cu получали совместным пиролизом, то есть, распылением раствора, содержащего DTC-Zn и DTC-Cu в заданном соотношении. При расчёте соотношения исходных веществ в растворе учитывались аналогично [89] различные скорости образования сульфидов цинка и меди. Были исследованы структура, электролюминесцентные и электрические свойства плёнок, что позволило установить особенности механизма спектрально-селективного свечения структур на их основе.

Были изучены электролюминесцентные структуры МДПДМ (металл-диэлектрик-полупроводник-диэлектрик-металл) двух типов: на стеклянных и керамических подложках. Эти излучатели отличались материалами вспомогательных слоёв, а также направлением вывода излучения. В структурах прямого типа, на стеклянных подложках, излучение выводили через подложку, в структурах инверсного типа, на керамических подложках, – через верхний прозрачный электрод. Образцы представляли собой многослойные тонкоплёночные ЭЛ структуры сэндвичевого типа, обычно используемые для исследования электролюминесценции. В них излучающий слой ZnS:Cu с двумя диэлектриками заключён между электродами, один из которых прозрачен и используется для вывода излучения.

В качестве электродов в структуре прямого типа использовали In_2O_3 и Al , диэлектриками служили плёнки SiO_2 , Al_2O_3 , а также их комбинации.

Из приведенной на рис. 16 рентгенодифрактограммы следует, что плёнки представляют собой поликристаллический ZnS гексагональной фазы. Присутствие дифракционных максимумов, указывающих на наличие кубической фазы ZnS , фаз Cu_2S или ZnO , не зарегистрировано. Такие однородные плёнки, не содержащие дополнительной фазы, не подвержены быстрой деградации.

Зависимость яркости от возбуждающего напряжения для ЭЛ структур на основе керамики и стекла представлены на рис. 17 (кривые 1, 2). Обе зависимости имеют пороговое напряжение, область крутого роста яркости и выход на насыщение. Вольт-яркостные характеристики в зависимости от времени наработки электролюминесцентной структуры на основе плёнок $\text{ZnS}:\text{Cu}$ на стеклянной подложке представлены на рис. 17 кривыми 2-4 при частоте возбуждающего напряжения 2 кГц, в 30 раз превышающей обычную рабочую частоту (60 Гц). Форсированный режим эксплуатации, основанный на том, что скорость деградации возрастает сверхлинейно с ростом частоты [96], выбран для уменьшения побочного эффекта от вредного воздействия влаги окружающего воздуха на незагерметизированные образцы за счёт сокращения времени такого воздействия.

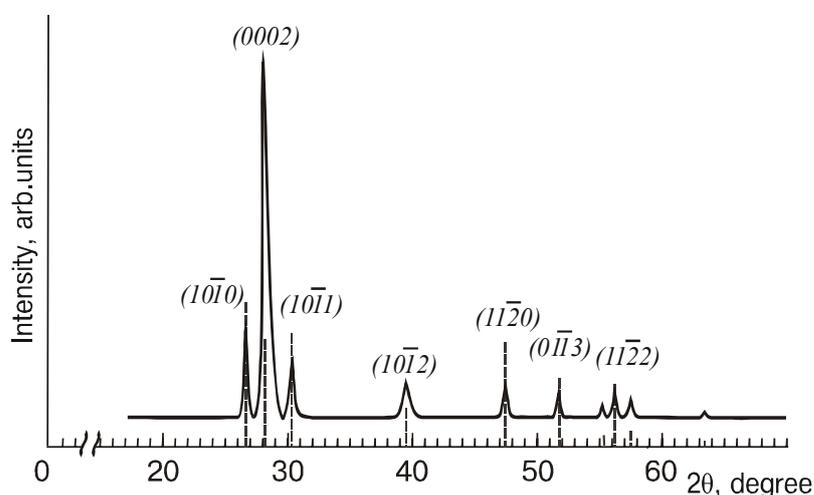


Рис. 16. Рентгенодифрактограмма плёнок $\text{ZnS}:\text{Cu}$, полученных на стекле при $T_S = 280^\circ\text{C}$ (сплошная линия), и штрих-диаграмма дифракционной картины типичного ZnS гексагональной фазы.

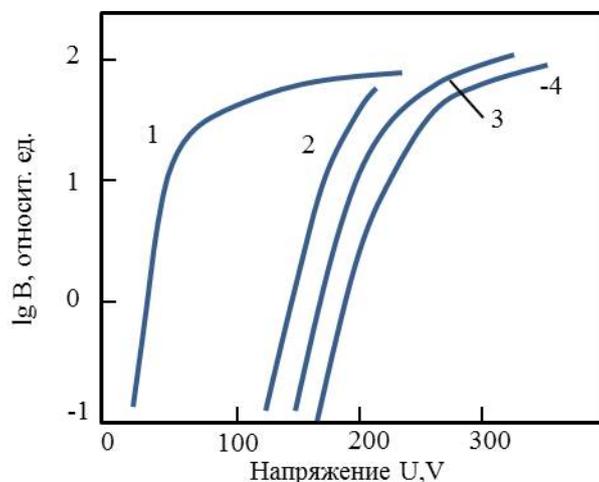


Рис. 17. Вольт-яркостные характеристики структур на подложках из сегнетокерамики (1) и из стекла (2-4) в зависимости от времени эксплуатации: 2 – непосредственно после изготовления, 3 – через 1 час, 4 – через 4 часа.

Вид вольт-яркостных характеристик (рис. 17) (наличие порогового напряжения, области резко нелинейного роста яркости и выхода на насыщение) типичен для стандартных ЭЛ структур с ударным механизмом возбуждения [88]. Как видно из сопоставления характеристик, пороговое напряжение для структур на основе керамики составляет 20 В, на основе стекла – 110 В. Отличаются также диапазоны электрической прочности таких ЭЛ структур, которые характеризуют их стабильность и определяются протяжённостью участка максимальной яркости. Как видно из сопоставления кривых 1 и 2, ЭЛ структуры на основе керамики в отличие от ЭЛ структур на стекле имеют большой запас электрической прочности (~150 В). Для исходных структур на основе стекла (кривая 2) участок насыщения яркости отсутствует и появляется только после формовки в ускоренном режиме в течение нескольких часов (кривые 3, 4).

Вольт-яркостные и вольт-зарядовые характеристики плёнок [90] имеют сходный характер: рост яркости с повышением напряжения сопровождается ростом заряда. Однако, рост яркости от напряжения является более резким, чем рост заряда. Исследование формы волн яркости для структуры на стеклянной подложке показало, что излучение практически синфазно напряжению. Наличие постоянной составляющей свечения обусловлено перекрытием пиков яркости за счёт длительного затухания их в течение полупериода напряжения. Такой вид волн яркости характерен для классического плёночного люминофора ZnS:Mn с ударным механизмом излучения [88].

В итоге анализ ЭЛ характеристик исследуемых тонкоплёночных структур на основе плёнок ZnS:Cu, приведенный выше, показывает, что все они свидетельствуют в пользу ударного механизма возбуждения ионов Cu^+ горячими электронами. Установление этих фактов даёт основание полагать, что исследуемые плёнки ZnS:Cu с синим и зелёным цветом излучения перспективны для дальнейшей разработки химического метода их получения с целью использования в электролюминесцентных дисплеях различного назначения.

2.6. Исследование структуры, оптических и пьезоэлектрических свойств плёнок ZnS-ZnO

Основные результаты исследования свойств бинарных плёнок, полученных из DTC-Zn при различных условиях, приведены в работах [99, 100]. В частности, было показано, что с использованием одного прекурсора DTC возможно получение плёнок переменного состава (ZnS, ZnS-ZnO и ZnO) с различными свойствами посредством изменения технологических параметров (скорости распыления раствора DTCZn, температуры подложки, введения микропримесей).

В качестве прекурсора для напыления мультифазных плёнок ZnS-ZnO использовали DTC-Zn одного из трех типов: DTC-Zn, который выпускается промышленностью марки «ч» (тип I), DTC-Zn, синтезированный лабораторным методом из реактивов DTC-Na и ZnCl_2 марки «хч» (тип II), DTC-Zn, полученный из реактивов марки «хч», дополнительно очищенных перед синтезом методом экстракции хелатов (тип III). Плёнки получали путем распыления 0,1М раствора DTC-Zn в пиридине на нагретые до 250–350 °С подложки со скоростью распыления раствора в диапазоне $V = 0.8 \dots 2,4$ мл/мин. С целью исследования люминесцентных свойств полученных плёнок в исходный раствор вводили легирующую примесь Cu^+ в виде DTC-Cu в количестве 0,2 масс. %.

Исследование рентгеновских спектров плёнок, полученных из прекурсоров разной степени очистки и в разных технологических условиях, показало, что плёнки являются поликристаллическими и имеют гексагональную структуру. Установлено, что при использовании обычных промышленных реактивов фазовый состав получаемых плёнок (тип I) зависит от V и T_s . При $T_s = 350$ °С и $V < 1$ мл/мин получают однофазные плёнки ZnO, а при $V > 2$ мл/мин и той же температуре – однофазные плёнки ZnS (рис. 18а). В области промежуточных значений этих параметров получают двухфазные плёнки ZnS-ZnO.

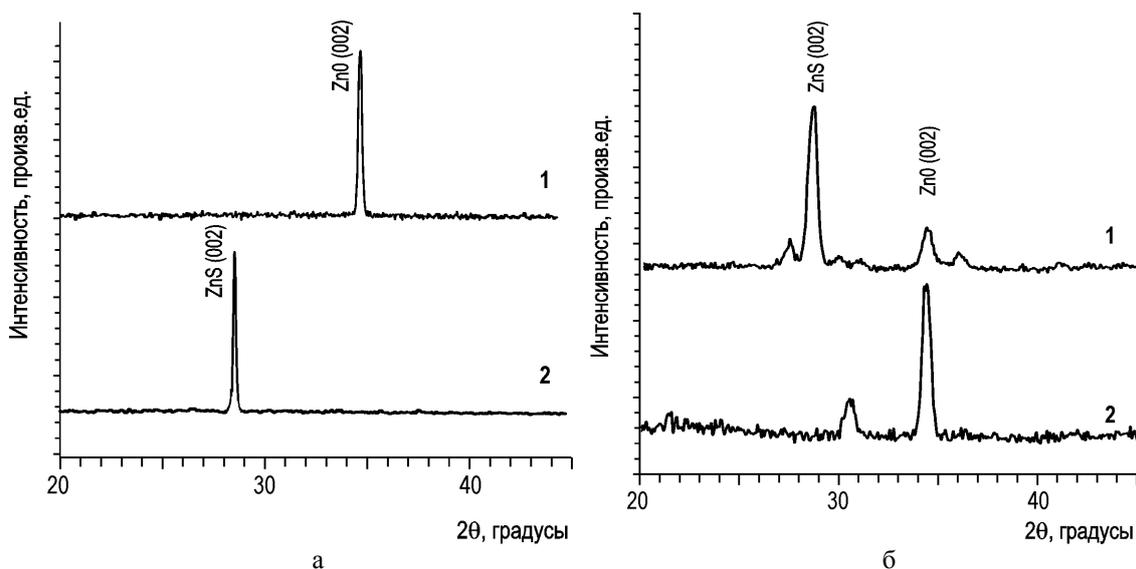


Рис. 18. Спектры XRD плёнок: (а) – I типа при $V = 1$ мл/мин (верхняя кривая) и $V = 2$ мл/мин (нижняя кривая); (б) – ZnS:Cu III типа до (верхняя кривая) и после (нижняя кривая) отжига ($t = 1$ час, $T_{отж} = 600$ °С). $T_s = 350$ °С.

Для плёнок III типа такая зависимость отсутствует: независимо от скорости распыления и температуры подложки получают однофазные плёнки ZnS. Введение небольшого количества меди (0,1 масс.%) приводит к появлению в спектрах XRD рефлексов второй фазы – ZnO (рис. 18б). Этот факт может быть понят при учете имеющихся в литературе сведений о влиянии примесей металлов на ускоренное внедрение кислорода в основную матрицу, а также способности меди к легкому окислению уже при невысоких температурах.

Установлено, что отжиг на воздухе приводит к существенному изменению кристаллической структуры и фазового состава плёнок. Из рис. 18б следует, что в ходе отжига происходит формирование преимущественно фазы ZnO с ориентацией кристаллитов по одной плоскости, а именно (002). Аналогичные результаты наблюдаются на плёнках, полученных из менее очищенных материалов, – I и II типа.

Микрорельеф (AFM изображения) поверхности плёнки I типа характеризуется наличием крупных кристаллитов овальной формы. Это позволяет предположить наличие примеси в неочищенном прекурсор (например, Cu, Al), которая способствует процессу формирования зёрен. Поверхность исходных плёнок, полученных из прекурсора II типа, состоит из плотноупакованных зёрен диаметром 50–150 нм, которые в ряде случаев образуют конгломераты диаметром 400–600 нм и высотой до 100 нм. Рельеф исходных плёнок III типа является более однородным с зёрнами диаметром 50–70 нм, которые на поверхности формируют преимущественно цепочки по 3–5 зёрен.

После высокотемпературного отжига ($t = 1$ час, $T_{отж} = 600$ °С) наблюдается ускоренный рост отдельных зёрен. Для плёнок II типа наблюдалось преобладание на поверхности зёрен с размером 50–60 нм и незначительное количество (2–3 на 1 мкм) ограненных кристаллитов размером до 200 нм. Для образца III типа процесс рекристаллизации приводит к более значительным изменениям: на поверхности преобладают кристаллиты с огранкой, близкой к гексагональной. Размеры кристаллитов составляют от 200 до 600 нм.

Наличие кристаллитов таких размеров в сочетании с преобладающей ориентацией позволяет сделать вывод о том, что использование отжига и очищенных прекурсоров приводит к улучшению кристаллической структуры плёнок.

Рентгеноструктурные исследования показали, что наибольшие отличия в структуре и составе плёнок, полученных при использовании промышленных и очищенных материалов, проявляются при низкой скорости распыления (1 мл/мин) и высокой температуре подложки (350 °С). Именно такими были условия получения для образцов, спектры комбинационного рассеяния света (КРС) которых приведены на рис. 19.

Как видно из рис. 19, в спектрах КРС плёнки III типа регистрируется рассеяние на оптических продольных фононах (LO) включительно до пятого порядка, тогда как для плёнки I типа – до третьего порядка при $\omega(A_1^{LO}) \approx 345,0$ и $570,9$ cm^{-1} (полуширина $\Gamma \approx 13,0$ и $30,7$ cm^{-1}) соответственно. Частотное положение $\omega(A_1^{LO})$ фонона для плёнок III и I типов соответствует гексагональной структуре ZnS [97] и ZnO [98] соответственно, что подтверждается рентгеноструктурными исследованиями.

Установлено, что спектры фотолюминесценции плёнок существенно зависят от способа очистки исходных компонент. В низкоэнергетической области спектра фотолюминесценции плёнок I и II типа проявляется широкая полоса с максимумом излучения при 2,26...2,34 эВ, обусловленная собственными дефектами (рис. 20а). Из рис. 20б видно, что форма и энергетическое положение максимумов полос фотолюминесценции наиболее сильно отличаются в высокоэнергетической области спектра. Так, если в спектре плёнки III типа присутствуют две полосы при 3,26 ($\lambda = 380$ нм) и 3,64 эВ (340 нм), то в спектре плёнки I типа имеется только одна полоса фотолюминесценции при 3,26 эВ. Полосы излучения в высокоэнергетической части спектра соответствуют зона-зонному излучению ZnO (3,26 эВ) и ZnS (3,64 эВ). По данным XRD исследований в первом случае фазовый состав идентифицируется как ZnO, а во втором – как ZnS. В соответствии с этим полоса излучения при 3,26 эВ в спектре плёнок III типа может быть отнесена к УФ излучению ZnS, обусловленному переходами из зоны на мелкий донорный или акцепторный уровень.

Полученные плёнки ZnS обладают высокоупорядоченной структурой. Об этом свидетельствует наличие тонкой структуры интенсивной и узкой краевой полосы излучения (3,64 эВ) при комнатной температуре и трехкратное превышение интенсивности УФ излучения по сравнению с видимым излучением. Излучение такого типа, как правило, наблюдают при гелиевой или азотной температуре на монокристаллах ZnS.

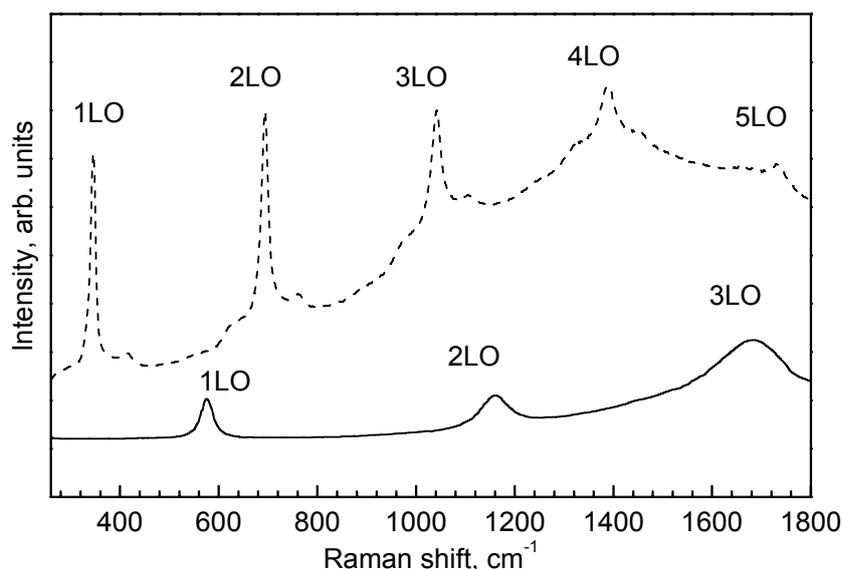


Рис. 19. Спектры микро-РКРС плёнок ZnS, полученных из очищенного материала – III тип (пунктирная кривая) и из промышленных материалов – I тип (сплошная кривая). $T_n = 350$ °С. $V = 1$ мл/мин. $E_{603} = 3,81$ эВ. $T = 300$ К.

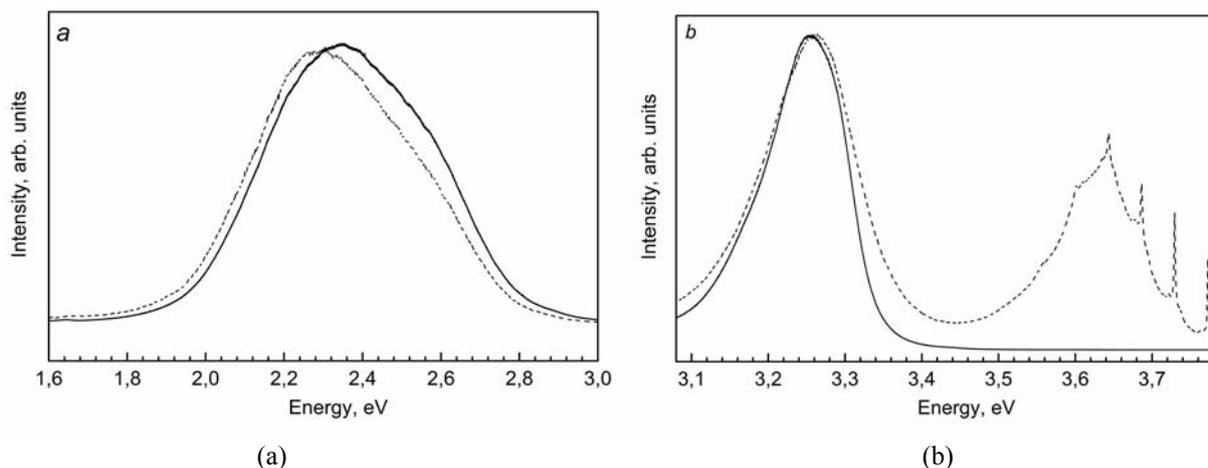


Рис. 20. Спектры фотолюминесценции в низкоэнергетической (а) и высокоэнергетической (б) областях для плёнок, полученных из прекурсоров III типа (штриховая кривая) и I типа (сплошная кривая); $T_s = 350\text{ }^\circ\text{C}$. $V = 1\text{ мл/мин}$.

Кристаллическая структура плёнки ZnO I типа (низкая скорость распыления прекурсоров) обладает значительно большим количеством дефектов, поскольку интенсивность УФ излучения на порядок величины меньше интенсивности видимого излучения. О значительном количестве собственных дефектов структуры свидетельствует также высокая интенсивность видимого излучения. Она на четыре порядка величины превышает таковую в плёнке ZnS III типа. Этот же вывод следует из анализа спектра КРС – наличие слабовыраженных фоновых повторений в плёнках ZnO I типа.

По данным рентгеновских исследований и спектров КРС плёнки II и III типов имеют один и тот же состав, а именно ZnS, однако их спектры излучения существенно отличаются. Интенсивность видимого излучения плёнки II типа в 2 раза выше, чем для плёнки III типа. В соответствии с изложенным выше, это обусловлено более дефектной структурой этой плёнки. Еще большее различие спектров наблюдается в высокоэнергетической области. Последнее может свидетельствовать о совершенстве кристаллической структуры плёнок III типа. Вместе с тем интенсивность УФ излучения обоих типов плёнок вдвое превышает интенсивность видимого излучения, т.е., количество дефектов сравнительно невелико.

Таким образом, плёнки ZnS с наиболее совершенной кристаллической структурой могут быть получены DTC-CVD методом из наиболее очищенного от примесей металлов прекурсора при низкой скорости роста плёнки. Об этом свидетельствует интенсивная краевая люминесценция (3,64 эВ) при комнатной температуре, которая наблюдалась в таких плёнках впервые, и данные КРС.

Для исследования пьезоэлектрических свойств плёнок ZnS, ZnS-ZnO и ZnO использовалась сэндвич-структура следующего состава: стеклянная подложка, проводящий слой SnO_2 (или In_2O_3), исследуемая плёнка, металлический слой In, напыленный термическим испарением в вакууме. Пьезоотклик сравнивался по величине с пьезооткликом калибровочной пластины монокристалла CdS. Величина пьезоотклика от пластины CdS с пьезомодулем $d_{33} = 10,32 \cdot 10^{-12}$ Кл/Н условно принималась за 100%. Величины пьезомодуля d_{33} в монокристаллах ZnO и ZnS составляют соответственно $10,6 \cdot 10^{-12}$ и $3,23 \cdot 10^{-12}$ Кл/Н.

Установлено, что наилучшие пьезоэлектрические свойства наблюдаются в плёнках ZnS-ZnO толщиной 0,4–0,5 мкм, полученных при температуре подложки $280\text{ }^\circ\text{C}$ и скорости распыления прекурсоров 1 мл/мин (рис. 21). Решающими для проявления пьезоэлектрических свойств в исследуемых плёнках являются пространственная ориентация и размеры формируемых кристаллитов. Дополнительная очистка прекурсора общего назначения от примесей металлов приводит к ухудшению пьезоэлектрических свойств таких плёнок. Это обусловлено тем, что примеси металлов играют важную роль в формировании текстуры на начальных стадиях роста плёнок.

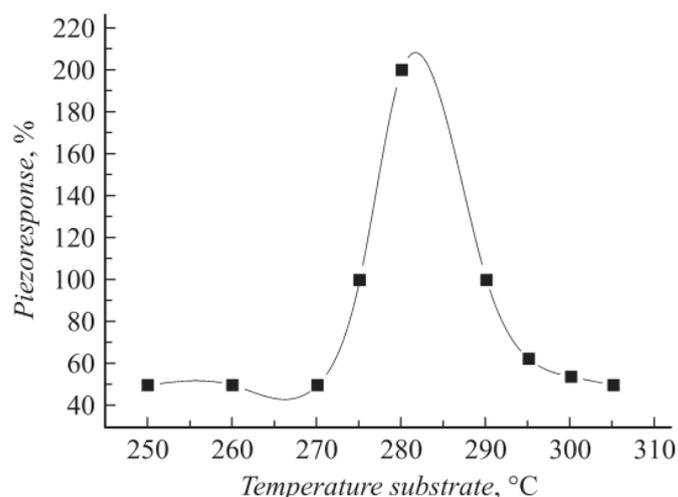


Рис. 21. Зависимость относительной величины пьезоотклика плёнок типа I от T_s . $V = 1$ мл/мин.

Полученные результаты однозначно свидетельствуют о том, что двухфазные плёнки ZnS-ZnO, полученные из недорогого промышленного прекурсора, характеризуются выраженными пьезоэлектрическими свойствами и могут быть использованы для разработки пьезо- и акустоэлектронных устройств различного назначения.

2.7. Мультифазные структуры ZnS-ZnO на поверхности Si: анализ особенностей зарядовых состояний акустоэлектрическими методами

Как было показано ранее, при определённых технологических условиях возможно получение плёнок не только сульфида, но и оксида цинка и смеси фаз ZnS-ZnO. Поскольку известно [101, 102], что пьезоэлектрическими свойствами обладают плёнки ZnO, то были получены и исследованы бифазные плёнки ZnS-ZnO, осаждённые на поверхности низкоомного кремния. Толщина плёнок 0,35–0,65 мкм, температура их формирования, т.е., температура подложки в процессе напыления $T_n = 220 \dots 300$ °C. Плёнки на Si подложках получены из тех же прекурсоров, что и в предыдущем разделе.

Для изучения поверхностных структур ZnS в данной работе использован разработанный подход, позволяющий проводить бесконтактный мониторинг поверхностного заряда с использованием поперечного акустоэлектрического эффекта (ПАЭ) [103, 104]. Проникающее в область полупроводника электромагнитное поле поверхностной акустической волны (ПАВ), распространяющейся в пьезоэлектрической подложке, вызывает смещение свободных носителей заряда, индуцируя соответствующие им синфазные изменения потенциала на поверхности полупроводника.

В табл. 8 представлены результаты исследования ПАЭ в структурах ZnS-ZnO/Si в атмосфере воздуха в условиях без освещения. Указанные в таблице номера соответствуют образцам, полученным в различных технологических режимах. Было установлено, что все образцы характеризуются отрицательным знаком ПАЭ. Это означает, что формируемые более высокоомные (по сравнению с объемом) приповерхностные области на границе раздела Si – плёнка ZnS-ZnO имеют p -тип проводимости. Анализ зависимости максимальной величины ПАЭ (в серии из 5-10 образцов каждого типа) от температуры подложки приведены на рис. 22.

Как следует из табл. 8 и рис. 22, величина ПАЭ V наиболее сильно зависит от температуры подложки при нанесении плёнки. Самые высокие значения V получены при низких температурах подложки (220 °C), сопоставимые величины наблюдались и при повышении температуры до 260 °C. Поскольку температура подложки оказывает существенное влияние как на фазовый состав плёнок, так и на количество и тип дефектов, то,

вероятно, именно эти причины и обуславливают формирование заряженных состояний в плёнках ZnS-ZnO. Возможной причиной наблюдаемых эффектов могут быть разный фазовый состав плёнок, структурные дефекты, а также избыточные нестехиометрические атомы приповерхностного цинка или серы.

Как показали проведенные исследования, химическая чистота реактивов, а также добавка меди (активирующей примеси в количестве 0,2 масс.%) не оказывают значительного влияния на величину ПАЭ. Это можно объяснить тем, что имеющиеся в прекурсорах примеси (в виде диэтилдитиокарбаматов, а не солей), вероятно, не принимают участия в образовании плёнок, так как их количество мало и они вытесняются продуктами разложения основного прекурсора – диэтилдитиокарбамата цинка.

Таблица 8.

Основные характеристики исследованных тонкоплёночных структур (ZnS-ZnO)/Si и максимальная величина ПАЭ, в условиях без освещения

№ обр.	Тип прекурсора	Содержание Cu	Темп. подл. °C	Толщ.пл. (нм)	Скорость роста пл. (нм/мин)	Максим. значение в темноте, V , mV	τ , мс
201	I	–	250	500	50	– 98	0,35
202	I	–	220	500	29	– 1040	0,8
203	III	0,2%	220	650	46	– 800	0,6
204	II	–	230	350	16	– 53	0,45
205	III	–	240	500	28	– 195	0,4
206	I	0,2 %	240	650	33	– 65	0,45
207	I	–	240	420	28	– 29	0,3
208	III	–	260	350	50	– 800	0,8
209	I	0,2%	250	350	35	– 660	0,9
210	III	0,2%	220	650	36	– 880	0,7

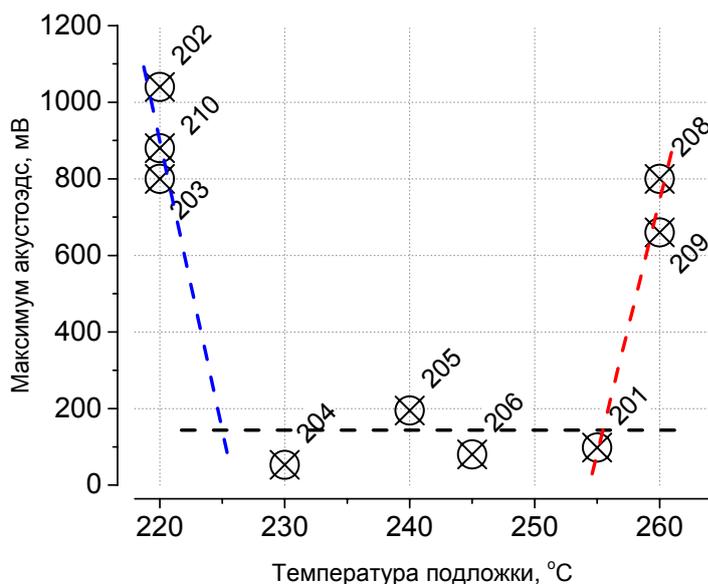


Рис. 22. Зависимость максимальной величины акустоэдс от температуры подложки (201-210 – номера образцов).

Однозначного влияния скорости напыления (в диапазоне 0,8–2,0 мл/мин) на величину ПАЭ установлено не было; возможно, некоторое влияние имеет место, по крайней мере, вследствие более сильного охлаждения подложки при увеличении интенсивности подачи реактивов. Как показали исследования кинетики роста подобных плёнок [23], в диапазоне низких концентраций прекурсора (0,1 М), использованных и в данной работе, качество кристаллитов, их структурное совершенство при таком низком давлении пара прекурсора практически не зависит от скорости его распыления и, следовательно, скорости роста плёнки. Это связано с тем, что плёнкообразующие элементы в этих условиях успевают встроиться в узлы кристаллической решётки, а побочные продукты разложения успевают покинуть зону синтеза вследствие высокой температуры и интенсивного потока газообразных компонент.

Интересно отметить, что независимо от типа прекурсора, наличия меди, скорости подачи реактивов и при отличии их объемов не более чем на 10-15% (табл. 8), толщины плёнок, синтезированных при высокой температуре, почти в два раза меньше таковых, полученных при температуре 220 °С. Это однозначно свидетельствует о качественном изменении механизма роста плёнок в столь узком диапазоне температур.

Используемый метод исследования акустоэлектрических свойств не позволяет непосредственно локализовать местоположение заряда в исследуемых образцах. Так, например, поскольку в начале процесса формирования плёнки возможно формирование переходного слоя в кремнии с избытком серы, это также может приводить к изменению ПАЭ. Для выяснения этого вопроса о месте локализации заряда было проведено поэтапное травление плёнки в кислой среде. Травление проводили в слабом водном растворе соляной кислоты (0,2% об.) до полного стравливания плёнки; плёнка толщиной 0,5 мкм полностью стравливается в течение 11 минут. Изменение величины ПАЭ образцов ZnS/Si в зависимости от времени их травления приведено на рис. 23.

Как видно из рисунка, возможное легирование приповерхностного слоя кремния примесью серы в процессе нанесения плёнок не происходит: сигнал при полном стравливании плёнки соответствует сигналу на образце кремния без плёнки. Таким образом, можно полагать, что наблюдаемые величины ПАЭ связаны с наличием положительного заряда, распределенного в плёнке ZnS-ZnO в непосредственной близости от поверхности кремния. Этот заряд может иметь как биографическое происхождение, так и быть обусловлен поверхностными состояниями обратного знака. Последний, как хорошо известно, связан с кислородными центрами адсорбционного происхождения, отрицательный заряд которых обусловлен захватом электронов из приповерхностной области материала [105-107].

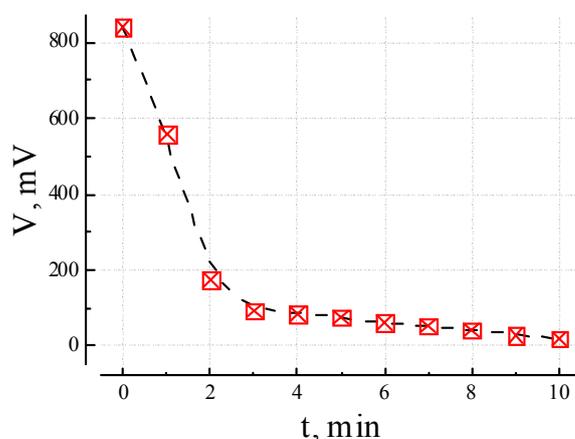


Рис. 23. Зависимость величины поперечной акустоэдс от времени травления образца.

В результате исследования ПАЭ в структурах ZnS-ZnO/Si в условиях освещения на длинах волн 475, 525 и 635 нм при различных мощностях освещения от 23 до 330 мкВт установлено следующее. При минимальной мощности освещения для всех длин волн обнаружено, что для большинства образцов (величины ПАЭ которых без освещения малы), наблюдается резкий спад величины V под действием освещения, относительные изменения величины $(V - V_0)/V_0 = \Delta V/V_0$ отрицательны и составляют от 50 до 100% темнового отклика. В отличие от них, образцы с высокими темновыми значениями V_0 значительно меньше реагируют на освещение и сохраняют достаточно большие значения ПАЭ даже при максимальной мощности подсветки.

Более подробно о влиянии освещения на поперечный акустоэлектрический эффект в структурах (ZnS-ZnO)/Si, механизмы возникновения поверхностной фото-эдс и об использовании ПАЭ в качестве инструмента полупроводниковой поверхностной спектроскопии изложено в работе [108].

2.8. Применение плёнок CdS в качестве чувствительного элемента фотоприёмника в оптоэлектронных устройствах

Оптоэлектронные бесконтактные потенциометры служат заменой электромеханическим, которые имеют малый срок службы из-за трущегося электрического контакта. Эти приборы благодаря своему быстрдействию позволяют повысить срок службы следящих систем, а сравнительная простота реализации функционального преобразования позволяет согласовать оптоэлектронные бесконтактные потенциометры со многими элементами радиоэлектроники. В качестве фотоприёмников в оптоэлектронных бесконтактных потенциометрах служат фотоэлектрические плёнки, изменяющие своё электрическое сопротивление под действием электромагнитного излучения различных длин волн.

Разработанное в ИФП НАНУ и внедрённое в ПО «Электроприбор» оптоэлектронное устройство функционального изменения напряжения типа УФИНО-1 [20, 109] представляет собой датчик угла поворота, то есть, преобразователь угла поворота в линейную функцию выходного напряжения. Оно имеет следующую конструкцию, схематически представленную на рис. 24.

Позиционно-чувствительный фотоприёмник выполнен в виде функционального фоторезистора щелевого типа с компенсирующей нагрузкой [60]. Фоторезистор состоит из фотопроводящего слоя CdS, нанесенного на диэлектрическую подложку и заключённого между параллельными электродами в виде плёнки In, напыленной в вакууме.

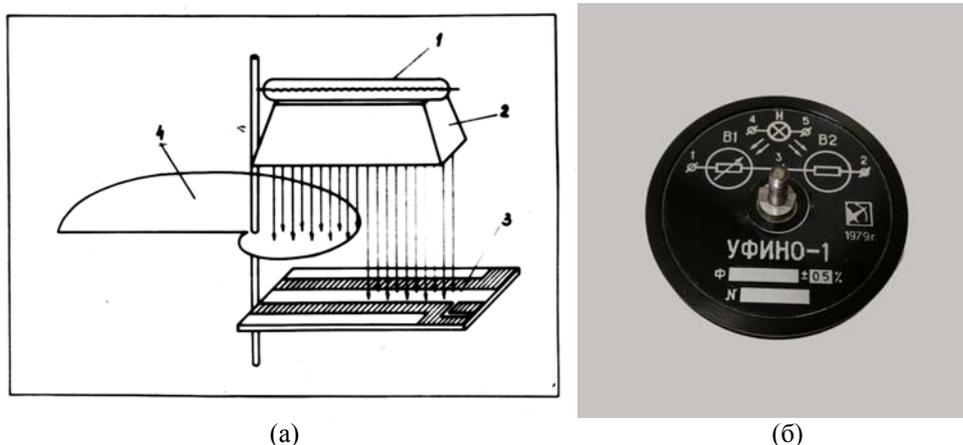


Рис. 24. (а) Схема конструкции УФИНО-1: 1 – источник света, 2 – устройство канализации светового потока, 3 – фотоприёмник, 4 – подвижная теневая маска. (б) Фото прибора.

В качестве позиционно-чувствительного элемента устройства УФИНО-1 используются плёнки CdS, полученные методом осаждения пара DTC-Cd, описанным в разделе 2.2.2 настоящего обзора, с последующим отжигом в шихте CdS:Cu:Cl (раздел 2.5.1). Применение этих плёнок, полученных DTC-CVD методом, основано на том, что их фотопроводимость в 3-5 раз выше фотопроводимости плёнок, полученных известными методами [60]. Использование разработанной технологии в создании УФИНО-1 позволило выполнить условие согласования низкого светового сопротивления фотослоя с входным сопротивлением последующего каскада вторичной аппаратуры.

3. ВЫВОДЫ

В обзоре последовательно изложена концепция развития DTC-CVD метода в ИФП НАНУ. Проведен анализ состава, строения и свойств различных ВКС, обоснован выбор исходных веществ и продемонстрирована экспериментальная апробация основных технологических процедур метода.

Разработана методика получения и очистки исходных веществ от примесей галогенидов и других солей металлов. В частности, описан синтез уникальных комплексов диэтилдитиокарбаматов самария, из которых получены плёнки SmS кубической модификации с постоянной решётки в диапазоне 0,562...0,574 нм.

Разработаны и описаны экспериментальные установки, обеспечивающие получение полупроводниковых плёнок распылением раствора и осаждением пара ВКС. В результате проведенного термического анализа ряда DTC-комплексов определены критические температуры и оценены режимы образования плёнок.

Установлено, что исходные вещества, способ их получения, наличие дополнительного лиганда существенным образом влияют на кристаллическую структуру и морфологию поверхности плёнок.

Разработана технология изготовления плёнок сульфидов Cd, Zn, In, Cu, Mn, Ag, Pb, Bi путем распыления раствора DTC-комплексов этих элементов на нагретые до 200...300 °C подложки, а также плёнок CdS путем осаждения пара Cd(DTC)₂.

Показано, что из однотипных серосодержащих DTC-комплексов в результате введения их в исходный раствор формируются плёнки сульфоселенидов, сульфотеллуридов и окислов. Таким же способом получены плёнки многокомпонентных соединений и введены легирующие примеси в плёнки сульфидов кадмия и цинка в процессе их роста.

Обнаружено, что плёнки, полученные из DTC-комплексов, имеют высокую адгезию к различным подложкам в пределах 50...300 кг/см² и образуют мелкозернистую, порядка (2...3)·10² нм, структуру, пригодную для фотолитографического формирования заданной конфигурации плёночного элемента соответствующего назначения.

Установлено, что кристаллическая структура плёнок CdS и ZnS-ZnO зависит от их толщины и температуры подложки. С увеличением толщины плёнки становятся более текстурированными. При температуре 250–280 °C на неориентирующих монокристаллических подложках различных материалов образуются эпитаксиальные плёнки.

В результате исследования двухфазных плёнок ZnS-ZnO, полученных из DTC-Zn, установлено, что фазовый состав, количество и состав дефектов в плёнках зависят от степени очистки прекурсора, скорости роста плёнки, температуры подложки и отжига. Плёнки ZnS с наиболее совершенной кристаллической структурой получены из наиболее очищенного от примесей металлов прекурсора.

Исследована кинетика роста плёнок и проведен анализ экспериментальных зависимостей, характеризующих процесс их формирования. Показано, что до толщины 15–20 мкм плёнки растут с постоянной скоростью от 1 до 15 нм/с. Разработана физическая модель процесса зарождения и роста плёнок. Получены аналитические выражения

зависимости скорости роста плёнок от технологических параметров, согласующиеся с экспериментальными данными.

В результате исследования свойств электронной подсистемы структур (ZnS-ZnO)/Si обнаружено, что они обладают значительным поперечным акустоэлектрическим эффектом. Исследовано влияние освещения на ПАЭ в этих структурах, изучены механизмы фотопроцессов в них.

Разработана технология изготовления позиционно-чувствительных фотоприемников, электролюминесцентных источников света и фоторезисторных сэндвич-структур. Установлено, что по основным характеристикам они не уступают аналогичным элементам, полученным другими методами.

На основе фоточувствительных плёнок CdS, полученных из DTC-Cd, изготовлены позиционно-чувствительные фотоприемники, использованные при создании и серийном выпуске оптоэлектронных устройств УФИНО-1 и фотопотенциометров ПФ-1.

Показано, что разработанный DTC-CVD метод получения плёнок имеет ряд неоспоримых преимуществ по сравнению с традиционными подходами, а именно: универсальностью в получении ориентированных поликристаллических плёнок различных материалов большой площади с высокой скоростью роста по сравнению с другими низкотемпературными химическими методами и технологической простотой по сравнению с вакуумными и высокотемпературными химическими методами. Не вызывает сомнения тот факт, что последующее развитие данного метода для формирования функциональных наноструктур позволит в полной мере реализовать его потенциал и как уникального лабораторного, так и масштабируемого промышленного процесса производства элементов и систем нано- и оптоэлектроники.

Благодарности.

Авторы выражают искреннюю благодарность:

– кандидату технических наук Леониду Фроймовичу Жаровскому за идею создания метода и организацию работ в направлении его реализации на начальных и всех основных этапах развития метода, а также за научный вклад в углублённое изучение кинетических процессов роста плёнок и интерпретацию результатов;

– академику Сергею Васильевичу Свечникову за постоянное внимание к работе, всяческую поддержку на всех этапах, организацию и создание Межведомственной лаборатории на основе отд. №16 ИП АН УССР и СКТЬ Киевского завода «Электроприбор»;

– доктору физико-математических наук Наталье Андреевне Власенко за большой научный вклад и активное участие в разработке технологии получения электролюминесцентных плёнок на основе ZnS;

– кандидату физико-математических наук Виктории Сергеевне Хомченко за многолетние плодотворные совместные исследования люминесцентных и оптических свойств плёнок ZnS-ZnO;

– кандидатам физико-математических наук Николаю Михайловичу Торчуну, Оксане Степановне Литвин, Андрею Адамовичу Корчевому и научным сотрудникам Владимиру Ивановичу Полудину и Татьяненко Николаю Петровичу за неоценимую помощь в получении высококачественных исследований кристаллической структуры, морфологии поверхности плёнок, акустоэлектронных и пьезоэлектрических свойств.

Л.В. Зав'ялова, Г.С. Свечніков, Н.Н. Рощина, Б.А. Снопк

**ОТРИМАННЯ І ДОСЛІДЖЕННЯ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ПЛІВОК
A^{I-VIII}B^{VI} І ФУНКЦІОНАЛЬНИХ СТРУКТУР НА ЇХ ОСНОВІ;
ОСОБЛИВОСТІ ТА МОЖЛИВОСТІ CVD-МЕТОДУ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ
ДИТІОКАРБАМАТІВ**

Розглянуто різні аспекти і напрямки розвитку розробленого вперше в ІФП НАНУ одного з оригінальних хімічних методів отримання плівок напівпровідникових матеріалів – CVD-методу отримання плівок з дитіокарбаматів. Його відмінними рисами є можливість отримання плівок бінарних сполук з одного, а не кількох, прекурсорів, а також можливість вирощувати якісні плівки в атмосфері повітря. Цим методом можна отримувати великий ряд напівпровідникових з'єднань типу A^{VIII}B^{VI}. Огляд включає в себе початковий період розробки, пов'язаний з пошуком прекурсорів, які відповідають вимогам, що пред'являються до технології та вихідним речовинам. Розглянуто різні етапи розвитку технології: синтез вихідних, їх термоаналіз, дослідження кінетики росту плівок, отримання плівок різних з'єднань, дослідження їх структури, морфології поверхні, фізичних, оптичних, напівпровідникових властивостей, а також отримання плівокових структур на їх основі. Показано, що на неорієнтуючих підкладках формуються полікристалічні текстуровані плівки з високою адгезією до підкладки різного типу, а на підкладках, що орієнтують – високоорієнтовані епітаксціальні плівки. Для методу характерні порівняно низькі (200-350°C) температури формування плівок і високі швидкості їх росту (1–20 нм / с). Товщина плівок від 50 нм до 10 мкм. Осадження плівок проводиться в квазізамкненого об'ємі в повітряній атмосфері. Отримано фотопровідні, люмінесцентні, струмопровідні, резисторні, акустоелектронні елементи. На основі отриманих фотопровідних плівок виготовлені серійно придатні оптоелектронні прилади.

Ключові слова: напівпровідникові плівки A^{I-VIII}B^{VI}, CVD-метод, DTC-комплекси, дитіокарбамати.

L.V. Zavyalova, G.S. Svechnikov, N.N. Roshchina, B.A. Snopk

**PREPARATION AND CHARACTERIZATION
OF A^{I-VIII}B^{VI} SEMICONDUCTOR FILMS AND THE FUNCTIONAL
STRUCTURES BASED ON THEM: FEATURES AND CAPABILITIES
OF THE CVD METHOD USING DITHIOCARBAMATES**

This paper considers various aspects and directions related to development of original chemical methods for deposition of semiconductor films, as well as the CVD method for producing films from dithiocarbamate. This method was first developed at the Institute of Semiconductor Physics, National Academy of Sciences of Ukraine. The distinctive features of this method include the capability to obtain films of binary compounds from a single precursor, as well as the opportunity to grow high-quality films in air-based atmosphere. As a result, this method is able to produce a large number of A^{I-VIII}B^{VI} semiconductor compounds. The focus of this paper is the initial development phase associated with the search for precursors that meet technology and starting materials requirements. The technology development stages that are considered include: the synthesis of initial materials, their thermoanalysis, the study of the growth kinetics of films, deposition of films of various compounds, study of their structure, surface morphology, physical, optical, and semiconductor properties, as well as preparation of film structures based on them. This study demonstrates that polycrystalline textured films with high adhesion to substrates of various types are formed on non-orienting substrates, and highly oriented epitaxial films formed on orienting substrates. This CVD method is characterized by a relatively low (200–350 °C) film formation temperature and high growth rates (1...20 nm/s), the film thickness ranges from 50 nm up to 10 μm, and deposition of the films is carried out in a quasi-closed volume environment with air-based atmosphere. The obtained elements include: photoconductive, fluorescent, conductive, resistor, and acoustoelectronic elements. Commercially available optoelectronic devices have been manufactured as based on the obtained photoconductive films.

Keywords: semiconductor films A^{I-VIII}B^{VI}, CVD-method, DTC-complex, dithiocarbamate

1. Разуваев Г.А., Грибов, Б.Ю., Домрачев Г.А., Саламатин Б.А. *Металлоорганические соединения в электронике*, Москва: Наука, 1972.
2. Nqombolo A., Ajibade P.A. Synthesis and spectral studies of Ni(II) dithiocarbamate complexes and their use as precursors for nickel sulphides nanocrystals. *J. Chem.* 2016. Article ID 1293790. P. 2–9.
3. Onwudiwe D.C., Ajibade P.A. ZnS, CdS and HgS nanoparticles via alkyl-phenyl dithiocarbamate complexes as single source precursors. *Int. J. Mol. Sci.* 2011. **12**. P. 5538–5551.
4. Ehsan M.A., Ming H.N., McKee V., Peiris Th.A.N., Wijyantha-Kahagala-Gamage U., Arifin Z., Mazhar M. Vysotskite structured photoactive palladium sulphide thin films from dithiocarbamate derivatives. *New J. Chem.* 2014. **8**. P. 4083–4091.
5. Adeyemi J.O., Onwudiwe D.C. Organotin(IV) dithiocarbamate complexes: Chemistry and biological activity. *Molecules.* 2018. **23**. P. 2571.
6. Duraja S.A., Duffly N.V., Heppc A.F., Cowena J.E., Hoopsb M.D., Brothersb S.M., Bairdb M.J., Fanwickd P.E., Harrisc J.D., Jin M. Synthesis, characterization, and processing of copper, indium, and gallium dithiocarbamates for energy conversion applications. *NASA Glenn Research Center.* (Cleveland, March 18). Cleveland, 2009. P. 1–16.
7. Ramasamy K., Kuznetsov V.L., Gopal K., Malik M.A., Raftery J., Edwards P.P., O'Brien P. Organotin dithiocarbamates: Single-source precursors for tin sulfide thin films by aerosol-assisted chemical vapor deposition (AACVD). *Chemistry of Materials.* 2013. P. 266–276.
8. Sudlow A.L. *The Synthesis of Precursors for the Deposition of Photovoltaic Thin Films*. Ph.D., University of Bath, Department of Chemistry. May 2012.
9. Meyer D., Schäfer T., Schulz Ph., Jung S., Rittich J., Mokros D., Segger I., Maercks F., Effertz Ch., Mazzarello R., Wuttig M. Dithiocarbamate self-assembled monolayers as efficient surface modifiers for low work function noble metals. *Langmuir.* 2016. **32**. P. 8812–8817.
10. Фрицше К. *Получение полупроводников*. Москва: Мир, 1964.
11. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В., Скуднова Е.В., Шелимова Л.Е. *Полупроводниковые соединения, их получение и свойства*. Москва: Наука, 1967.
12. Франкомб М.Н., Джонсон Дж.Е. *Получение и свойства полупроводниковых плёнок*. Под ред. Г. Хасса и Р.Э. Туна. Москва: Мир, 1972. С. 140–323.
13. Шрёдер Х. *Осаждение окисных слоёв из органических растворов*. Под ред. Г. Хасса и Р.Э. Туна. Москва: Мир, 1972. С.84–139.
14. Suamberlin R.R. and Skarman I.S. *J. Electrochem. Soc.* 1966. **111**, No 1. P. 86.
15. *Кристаллизация из газовой фазы*. Под ред. Н. Н. Шефталя. Москва: Мир, 1965.
16. Manasevit H.M., Simpson W.J. *J. Electrochem. Soc.* 1969. **116**, No 12. P. 1725.
17. Керм К.В. *Исследование условий получения фоточувствительных плёнок сульфида кадмия и его аналогов методом химического распыления*: дисс. ... канд. физ.-мат. наук. Таллинский политехнический институт. Таллин, 1971.
18. Урицкая А.А. *Химическое осаждение из растворов тонких плёнок сульфида кадмия на поверхность стекла*: дисс. ... канд. физ.-мат. наук. Свердловский политехнический институт. Свердловск, 1965.
19. *Патент № 7376/68*, Япония. Ямасита Т., Йосида М. Акц. о-во «Мацусита дэнки сангё».
20. Жаровский Л.Ф., Рахлин М.Я., Свечников С.В., Смовж А.К. Оптоэлектронное устройство функционального изменения напряжения. *Электронная промышленность*. 1978. № 7. С. 58–61.
21. Stary J. *The Solvent Extraction of Metal Chelates*. Pergamon Press, 1964.
22. Розотти Ф. *Термодинамика образования комплексов ионов металлов в растворах. Современная химия координационных соединений*. Под ред. Дж. Льюиса и Р. Уилкинса. Москва: Иностранная литература, 1963.
23. *Химия металлоорганических соединений*. Под ред. Цейса. Москва: Мир, 1964.
24. Уэндланд У. *Термические методы анализа*. Москва: Мир, 1978.
25. А. с. № 409468 (СССР) от 7.09.73. Способ получения слоев полупроводниковых материалов. Жаровский Л.Ф., Завьялова Л.В., Свечников С.В.
26. Zharovsky L.F., Zavyalova L.V., Svechnikov G.S. Metal-chalcogenides films prepared from chelate metal-organic compounds. *Thin Solid Films.* 1985. **128**. P. 241–249.
27. Бырько В.М. *Дитиокарбаматы*. Москва: Наука, 1984.
28. Золотов Ю.А., Алимарин И.П. *Доклады АЕ СССР*. 1960. **136**, № 3. С. 603.
29. Золотов Ю.А., Алимарин И.П. *Радиохимия*. 1962. **4**, № 3. С. 272.
30. Блок Б. *Стереохимия соединений с координационным числом 4. Химия координационных соединений*. Под ред. Дж. Бейлар мл. Москва: Иностранная литература, 1960.
31. Пери Р. *Циклообразование и теория образования гетероциклических соединений с ионами металлов. Химия координационных соединений с ионами*. Под ред. Дж. Бейлар, мл. Москва: Иностранная литература, 1976.

32. Свечников С.В., Жаровский Л.Ф., Завьялова Л.В., Полудин В.И. и др. Исследование кинетики роста и структуры плёнок сульфидов кадмия и цинка, химически осажденных из металлоорганических соединений. *Неорганические материалы*. 1978. **14**, № 4.
33. Завьялова Л.В., Ничипорович А.С., Свечников Г.С., Торчун Н.М. Структура эпитаксиальных плёнок сульфидов кадмия и цинка, полученных из хелатных металлоорганических соединений. *Неорганические материалы*. 1986. **22**, № 10.
34. Завьялова Л.В. *Разработка и исследование метода получения плёнок полупроводниковых материалов из внутрикомплексных соединений*. Канд. дисс. Киев, 1982.
35. А. с. № 1508852 (СССР) от 15.05.89. Тонкоплёночный резистор. Володин Н.М., Смовж А.К., Завьялова Л.В., Чони В.Г.
36. А. с. № 557700 (СССР) от 14.01.77. Способ получения слоев полупроводниковых материалов. Жаровский Л.Ф., Завьялова Л.В., Свечников С.В., Рахлин М.Я.
37. Барре П. *Кинетика гетерогенных реакций*. Под ред. В.В. Болдырева. Москва: Мир, 1976.
38. Александров Л.Н. *Кинетика образования и структура твёрдых слоёв*. Новосибирск: Наука, 1972.
39. Волькенштейн Ф.Ф. *Электронная теория катализа на полупроводниках*. Москва: Главное изд-во физ.-мат. литературы, 1960.
40. А. с. № 1302749 (СССР) от 08.12.86. Способ получения эпитаксиальных слоев халькогенидов металлов. Свечников Г.С., Смовж А.К., Завьялова Л.В.
41. Хьюбнер К., Кюн Г. *Процессы роста и синтеза полупроводниковых кристаллов и плёнок*. Ч. 2. Новосибирск: Наука, 1975.
42. Калинин И.П., Алесковский В.Б., Симашкевич А.В. *Эпитаксиальные плёнки соединений $A^{II}B^{VI}$* . Л.: Изд-во ЛГУ, 1978.
43. А. с. № 724010 (СССР) от 28.11.79. Способ изготовления потенциометра. Жаровский Л.Ф., Рахлин М.Я., Смовж А.К., Чернова А.С.
44. А. с. СССР № 1091785 (СССР) от 08.01.84. Фотоприёмник с барьером Шоттки. Чернова А.С., Бабак А.К., Кильчицкая С.С., Стриха В.И.
45. Svechnikov G.S., Zavyalova L.V., Roshchina N.N., Prokopenko I.V., Berezhinsky L.I., Khomchenko V.S., Lytvyn O.S. Composite film structures containing ZnS, CdS nanoparticles prepared by MOC pyrolysis at low temperatures. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. 2004. **7**. No 2. P. 157–160.
46. Грачов А.И., Кухарский А.А., Каминский В.В., Писарев С.В., Смирнов И.А., Шульман С.Г. *Письма в ЖТФ*. 1976. **2**. № 14. С. 628–631.
47. Каминский В.В., Смирнов И.А. Приборы и системы управления. 1985. №8. С. 22–24.
48. Alvges E.C., Bradley D.S. *J. Chem. Soc. Dalton Trans*. 1972. **14**. P. 1580–1584.
49. Домрачев Г.А., Завьялова Л.В., Свечников С.В., Суворова О.Н., Кириллов А.И., Щупак Е.А. *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника*. 1993. № 25. С. 101–104.
50. Zavyalova L.V., Domrachev G. A., Suvorova O.N., Shupak E.A. and Svechnikov G.S. *Mat. Res. Soc. Proc.* 1993. **282**. P. 697–702.
51. Volodin N.M., Zavyalova L.V., Kirillov A.I., Svechnikov S.V., Prokopenko I.V., Khanova A.V. *Semiconductors Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. 1999. **2**, No 2. P. 78–83.
52. А. с. № 1441900 от 01.08.88. Термометр сопротивления. Володин Н.М., Завьялова Л.В., Серова Е.А., Смовж А.К.
53. А. с. № 1724388 от 05.08.92. Способ получения слоев сульфидов лантаноидов. Суворова О.Н., Завьялова Л.В., Щупак Е.А., Серова Е.А.
54. *Патент № 2069241* (Россия) от 20.11.96. Способ получения слоёв полупроводникового халькогенида. Суворова О.Н., Щупак Е.А., Завьялова Л.В., Серова Е.А., Ханова А.В., Володин Н.М.
55. Domrachev G.A., Suvorova O.N., Zavyalova L.V., Shupak E.A. Samarium monosulfide films prepared from organometallic compounds. *Mater. Res. Soc.* 1993. **282**.
56. Жаровский Л.Ф., Завьялова Л.В., Свечников С.В., Каганович Э.Б. Фоточувствительные плёнки сернистого кадмия, осажденные из хелатных металлоорганических соединений. *Полупроводниковая техника и микроэлектроника*. 1974. Вып. 17.
57. А. с. № 650268 (СССР) от 04.11.78. Способ получения фоторезисторных слоев халькогенидов металлов II группы. Жаровский Л.Ф., Завьялова Л.В., Свечников С.В., Соколова Т.Г.
58. Жаровский Л.Ф., Свечников С.В., Завьялова Л.В., Рахлин М.Я. Получение фоточувствительных плёнок из хелатных металлоорганических соединений. *Полупроводниковая техника и микроэлектроника*. 1979. Вып. 29.
59. Крёгер Ф. *Химия несовершенных кристаллов*. Москва: Мир, 1969.
60. Свечников С.В., Смовж А.К., Каганович Э.Б. *Фотопотенциометры и функциональные фоторезисторы*. Москва: Советское радио, 1978.
61. Бьюб Р. *Фотопроводимость твёрдых тел*. Москва: Иностранная литература, 1962.

62. Горловский В.Б., Смовж А.К., Завьялова Л.В., Чони В.Г. О критерии стимуляции времени активации фотопроводящих плёнок типа $A^{II}B^{VI}$. *Фотоэлектроника*. Межреспубликанский сборник. Вып. 2. Изд. ОдГУ, 1988.
63. Зюганов А.Н., Свечников С.В. *Инжекционно контактные явления в полупроводниках*. Киев: Наукова думка, 1981. 256 с.
64. Каганович Э.Б., Максименко Ю.Н. *Фоторезисторные сэндвич-структуры на основе селенида кадмия*. *ПТМ*. 1980. Вып. 32. С. 34–40.
65. Каганович Э.Б., Максименко Ю.Н., Свечников С.В. Фотоэлектрические свойства плёночных сэндвич-структур на основе сульфоселенидов кадмия. *ОПТ*. 1982. Вып. 2. С. 19–23.
66. А. с. 1074347 (СССР) от 15.10.83. Способ изготовления фоторезисторных сэндвич-структур. Свечников С.В., Смовж А.К., Завьялова Л.В.
67. А. с. 1574123 (СССР) от 22.02.90. Способ изготовления фоторезисторных сэндвич-структур. Свечников С.В., Зыков Г.А., Смовж А.К., Завьялова Л.В.
68. А. с. № 1597050 (СССР) от 01.06.90. Способ изготовления фоторезисторных сэндвич-структур. Свечников С.В., Зыков Г.А., Смовж А.К., Завьялова Л.В.
69. Свечников С.В., Смовж А.К., Завьялова Л.В., Чумак С.М. Получение сернистокадмиевых фоторезисторных сэндвич-структур химическим методом. *Электронная техника. Серия Микроэлектроника*. 1984. № 3. С. 109.
70. Завьялова Л.В., Иванов А.М., Свечников С.В., Смертенко П.С., Чони В.Г. Исследование процесса токопрохождения в сернистокадмиевых продольных фотоприемниках, полученных химическим методом. *УФЖ*. 1984. **29**, № 11. С. 1686–1691.
71. Завьялова Л.В., Свечников С.В., Смовж А.К., Степанчук В.П. Вольтамперные, люксамперные и спектральные характеристики фоторезисторных сэндвич-структур на основе химически осажденных плёнок сульфида кадмия. *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника*. 1987. Вып. 11. С. 66–72.
72. Смовж А.К., Завьялова Л.В., Чони В.Г. Фотоприемники продольного типа на основе плёнок сульфида кадмия, полученных химическим методом. *Физическая электроника*. 1987. Вып. 34. С. 44–47.
73. Rode H. I. Double injection in monocrystals CdS. *phys. status solidi (b)*. 1967. **23**, No 1. P. 277–287.
74. Зюганов А.Н., Маловичко А.В., Свечников С.В. Стимуляция инжекционных токов в полупроводниках объемным возбуждением носителей. *ПТМ*. 1974. Вып. 17. С. 65–70.
75. Зюганов А.Н., Михелашвили В.М., Письменный Ю.Г. и др. Фоточувствительность полупроводника в режиме токов, ограниченных пространственным зарядом. *ПТМ*. 1976. Вып. 22. С. 64–69.
76. Пекар С.И. Контакт полупроводника с металлом и приэлектродные скачки потенциала. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* 5. 1941. № 4/5. С. 422–433.
77. Свечников С.В., Власенко Н.А., Завьялова Л.В., Савин А.К. Электролюминесцентные излучатели на основе плёнок ZnS, полученных из хелатных металлоорганических соединений. *ЖТФ*. 1985. **55**, Вып. 12. С. 2406–2408.
78. Свечников С.В., Завьялова Л.В., Савин А.К. Применение металлоорганических соединений для получения тонкоплёночных электролюминесцентных структур. *Электронная техника. Серия 2. Полупроводниковые приборы*. 1986. Вып. 2. С. 181.
79. Свечников С.В., Власенко Н.А., Завьялова Л.В., Савин А.К. Электролюминесцентные плёнки ZnS:Mn, полученные из хелатных МОС с легированием в процессе роста. *ЖТФ*. 1987. **57**, Вып. 9.
80. Власенко Н.А., Свечников С.В., Завьялова Л.В., Белецкий А.И. Светотехнические характеристики электролюминесцентных структур на базе плёнок ZnS:Mn, полученных низкотемпературным химическим осаждением. *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника*. 1991. Вып. 19.
81. Zavyalova L.V., Savin A.K., and Svechnikov G.S. ZnS:Mn electroluminescent films prepared from chelate metalorganic compounds. *J. Displays*. 1997. **18**. P. 73–78.
82. Zavyalova L.V., Beletski A.I. and Svechnikov G.S. Electroluminescent ZnS:Mn films prepared by an MOCVD method based on dithiocarbamate precursors. *Semicond. Sci. Technol.* 1999. **14**. P. 446–449.
83. Власенко Н.А., Копытко Ю.В., Куриленко Б.В. *Плёночные электролюминесцентные источники света повышенной яркости на основе ZnS*. Тарту: ТГУ, 1979. Вып. 509. С. 16–33.
84. Власенко Н.А., Куриленко Б.В., Цыркунов Ю.А. *Электролюминесцентные тонкоплёночные излучатели и их применение*. Киев: Наукова думка, 1981.
85. Лоренц М.Р. *Термодинамика, приготовление материалов и выращивание кристаллов*. В кн.: *Физика и химия соединений $A^{II}B^{VI}$* . Москва: Мир, 1970. С. 65–94.
86. Suntola T., Antson J., Pakkala F. Atomic layer epitaxy for producing EL-thin films. *CID Digest*, 1980. **80**. P. 108.
87. Cattel A.F., Cockayne B., Dexter K. Electroluminescence from films of ZnS: Mn prepared by organometallic chemical vapor deposition. *IEEE Trans. Electron Devices*. 1983. **ED-30**, No 5. P. 471–475.
88. Ono Y.A. *Electroluminescent Displays*. New Jersey, London: World Scientific Publishing Co. Singapore, 1995.

89. Свечников С.В., Завьялова Л.В., Рощина Н.Н., Родионов В.Е., Хомченко В.С., Бережинский Л.И., Прокопенко И.В., Литвин П.М., Литвин О.С., Коломзаров Ю.В., Циркунов Ю.А. Люминесцирующие плёнки ZnS:Cu, полученные химическим методом. *ФТП*. 2000. **34**, № 10. С. 1178–1182.
90. Хомченко В.С., Завьялова Л.В., Рощина Н.Н., Свечников Г.С., Прокопенко И.В., Родионов В.Е., Литвин П.М., Литвин О.С., Циркунов Ю.А. Структура, свойства и механизм электролюминесценции плёнок ZnS:Cu, полученных химическим методом. *ЖТФ*. 2002. **72**, №2. С. 44–48.
91. Khomchenko V., Rodionov V., Zavyalova L., Svechnikov G., Roshchina N., Khachatryan V., Savin A., Bacherikov Yu., Marchilo O., Tzyrkynov Yu., Stiles J. Electroluminescent ZnS-Cu films made by metalorganic chemical vapour deposition and thermodiffusion. *Semicond. Sci. Technol.* 2003. **18**. P. 512–516.
92. Khomchenko V., Fedorenko L., Yusupov N., Rodionov V., Bacherikov Yu., Svechnikov G., Zavyalova L., Roshchina N., Lytvyn P., Muchlio M. Laser processing and characterization of ZnS-Cu thin film. *Appl. Surf. Sci.* 2005. **247**, № 1-4. P. 434–439.
93. Kryshab T.G., Khomchenko V.S., Andraca-Adame J.A., Zavyalova L.V., Roshchina N.N., Rodionov V.E., Khachatryan V.B. Preparation and properties of thin ZnS:Cu films phosphors. *Thin Solid Films*. 2006. **515**. P. 513–516.
94. Khomchenko V.S., Kryshab T.G., Savin A.K., Zavyalova L.V., Roshchina N.N., Rodionov V.E., Lytvyn O.S., Kushnirenko V.I., Khachatryan V.B., Andraca-Adame J.A. Fabrication and properties of ZnO:Cu and ZnO:Ag thin films. *Superlattices and Microstructures*. 2007. **42**. P. 94–98.
95. Kryshab T.G., Khomchenko V.S., Khachatryan V.B., Andraca-Adame J.A., Lytvyn O.S., Kushnirenko V.I. Effect of doping on properties of ZnO:Cu and ZnO:Ag thin films. *J. Mater Sci: Mater Electron*. 2007. **18**. P. 1115–1118.
96. Khomchenko V.S., Kononec Ja. F., Vlasenko N.A., Mach R., Reinsperger G.U., Selle B. and Rutz R. *Journ of Crystal Growth*. 1990. **101**. P. 994.
97. Madelung O., Weiss H., and Schultz M., eds. *Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. Group III: Crystal and Solid State Physics. Volume 17, Subvolume B: Physics of II-VI and I-VII Compounds, Semi-Magnetic Semiconductors*. Berlin: Springer, 1982.
98. Гурвич А.М. *Введение в физическую химию кристаллофосфоров*. Москва: Высш. шк., 1971.
99. Khomchenko V.S., Roshchina N.N., Zavyalova L.V., Strelchuk V.V., Svechnikov G.S., Tatyanyenko N.P., Gromashevskii V.L., Litvin O.S., Avramenko E.A., and Snopok B.A. Structure and the Emission and Piezoelectric Properties of MOCVD Grown ZnS, ZnS–ZnO, and ZnO Films. *Techn. Phys.* 2014. **59**. P. 93–101.
100. Kushnirenko V.I., Khomchenko V.S., Zashivailo T.V. and Zavyalova L.V. Luminescence properties of Ag-, Ga-doped ZnO and ZnO-ZnS thin films. *phys. status solidi (c)*. 2012. **9**, No.8-9. P. 1821–1825.
101. Ferblantier G., Maily F., Al Asmar R. et al. *Sensors and Actuators A*. 2005. **122**. P. 184–188.
102. Fortunato E., Barquinha P., Pimentel A. et al. *Thin Solid Films*. 2005. **487**. P. 205–211.
103. Tatyanyenko N.P., Gromashevskii V.L., Snopok B.A. Acoustoelectronic structures with an air gap for gas analysis. *Sensor Lett.* 2010. **8**, No 4. P. 554–563.
104. Gromashevskii V.L., Tatyanyenko N.P., Snopok B.A. Application of the transverse acoustoelectric effect to studying silicon surface charging upon water adsorption. *Semiconductors*. 2013. **47**, No 4. P. 579–585.
105. Sharma A.K. Thermal behaviour of metal-dithiocarbamates. *Thermochimica Acta*. 1986. V.104, P. 339–372.
106. Silva M.C.D., Conceição M.M., Trindade M.F.S., Souza A.G., Pinheiro C.D., Machado J.C. and Filho P.F.A. Kinetic and thermodynamic parameters of the thermal decomposition of zinc(II) dialkyldithiocarbamate complexes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2004. **75**, No 2. P. 583–590.
107. Singhal S., Garg A.N. and Chandra K. Thermal decomposition of transition metal dithiocarbamates. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2004. **78**, No 3. P. 941–952.
108. Tatyanyenko N.P., Roshchina N.N., Gromashevskii V.L., Svechnikov G.S., Zavyalova L.V., Snopok B.A. Semiconductor surface spectroscopy using transverse acousto-electric effect: role of surface charge in photo-processes at the ZnS/Si interface. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. 2018. **21**, No 3. P. 263–272.
109. А. с. 1481808 (СССР) от 22.01.89. Оптоэлектронный функциональный преобразователь. Горловский В.Б., Смовж А.К., Завьялова Л.В., Чони В.Г.