

A
С 302

На правах рукописи

СЕМЕНОВ ВИКТОР НИКОЛАЕВИЧ

**ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ ТОНКИХ СЛОЕВ
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СУЛЬФИДОВ ИЗ ТИОМОЧЕВИННЫХ
КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

Специальность 02.00.01 - неорганическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА
Уральского Госуниверситета
г.Екатеринбург

Воронеж 2002

Работа выполнена в Воронежском государственном университете.

Официальные оппоненты:

- доктор химических наук, профессор КРАВЧЕНКО Т.А.;
- доктор химических наук, профессор ПАШИНКИН А.С.;
- доктор химических наук, профессор ГАВРИЛОВ К.Н.

Ведущая организация - Уральский государственный технический университет - УПИ

Защита состоится 27 июня 2002 г. в 12 час.00 мин. на заседании диссертационного совета Д.212.038.08 в Воронежском государственном университете по адресу: 394693, Воронеж, Университетская пл., 1, ауд. 243.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Воронежского государственного университета.

Автореферат разослан 24 мая 2002 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор



Семенова Г.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В тонкопленочной технологии полупроводниковых материалов особое значение имеют сульфиды различных металлов, обладающие интересными оптическими, электрическими, фотоэлектрическими и люминесцентными свойствами. На их основе уже создан ряд важных приборов: источники, приемники и преобразователи энергии, фоторезисторы, тем не менее, они остаются очень перспективными для создания солнечных элементов, фоточувствительных и люминесцентных материалов.

Актуальной проблемой современного материаловедения является поиск, разработка и усовершенствование экономичных и доступных методов осаждения пленок сульфидов металлов, позволяющих получать материалы с контролируемыми свойствами. Одним из таких способов является пиролиз аэрозоля растворов тиомочевинных координационных соединений на нагретой подложке (метод пульверизации), основанный на термической деструкции комплексных соединений. Перспективность практического применения этого способа заключается в простоте получения различных полупроводниковых материалов, смешанных слоев на их основе, введения активных примесей и создания тонкослойных композиций (гетероструктур, сэндвич - структур) в одном технологическом режиме при одновременном формировании электрических подводящих контактов в едином цикле. Этот метод позволяет реализовать серийный и экономичный производственный процесс осаждения пленок сульфидов различных металлов с уникальными свойствами и дает возможность значительно расширить диапазон применения полезных свойств этих материалов.

До сих пор ограниченность применения этого метода была связана с тем, что не был разработан и сформулирован целенаправленный подход к получению пленок с воспроизводимыми и заранее заданными характеристиками, основанный на знании механизма протекающих процессов. Перспективное решение этой задачи заключается в изучении различных стадий формирования и термодеструкции тиомочевинных координационных соединений, а также связанных с ними процессов адгезии и осаждения тонких слоев.

Решение этой проблемы позволяет установить влияние природы комплексообразователя и лигандов на структурные превращения в системе «комплексное соединение металла – сульфид», выяснить явление «наследования» первых координационных сфер, определяющее дефектную структуру и кристаллохимическое строение формируемых фаз. Знание механизма этих превращений дает возможность путем конструирования координационных соединений с определенной связью «комплексообразователь – координируемый атом лиганда» формировать структуру соединений с нужным набором свойств, что является одним из важных направлений современной неорганической химии. Исследование структуры и свойств

пленок позволяет выявить особенности твердофазного взаимодействия компонентов в тонких слоях, определить влияние катионо- и анионообразователей на характер процесса образования химических соединений и твердых растворов на их основе.

Цель работы: установление механизма формирования слоев полупроводниковых сульфидов из тиомочевинных координационных соединений и получение на этой основе пленок с заданными составом и свойствами

Для достижения указанной цели решались следующие задачи:

- выявление стадий образования пленок сульфидов из тиомочевинных комплексов и выяснение их роли в процессе формирования тонких слоев сульфидов;
- изучение процессов комплексообразования в водных растворах солей металлов и тиомочевины; моделирование на этой основе состава раствора для получения пленок с необходимыми для практического применения свойствами;
- определение состава тиомочевинных координационных соединений, осаждаемых на нагреваемой подложке, и их роли в процессе адгезии пленки с подложкой;
- выяснение механизма термической деструкции тиомочевинных комплексов и его влияния на рост и фазовый состав осаждаемых слоев;
- установление корреляционной связи «комплекс – сульфид металла – дефектность структуры – свойства пленок»;
- исследование механизма образования трехкомпонентных твердых растворов из координационных соединений, построение диаграмм «состав – свойство» для тонкопленочных систем, направленный синтез смешанных слоев, сложных композиций;
- обоснование общей схемы и изучение кинетики процесса осаждения пленок сульфидов металлов из координационных соединений, выбор оптимальных режимов их получения;
- разработка основных положений конструирования состава тиомочевинных координационных соединений для осаждения пленок с необходимыми электрическими и оптическими свойствами, поиск новых материалов на основе сульфидов металлов.

Работа выполнена в соответствии с координационным планом РАН «Физико-химические основы полупроводникового материаловедения» (направление 2.21) по проблеме 2.21.1.1 «Разработка физико-химических основ создания новых полупроводниковых материалов»

Научная новизна. В работе установлен механизм многостадийного процесса осаждения из аэрозоля растворов сульфидов металлов с полупроводниковыми свойствами. Осаждение сульфида в нейтральной и кислой

среде осуществляется через стадию образования тиомочевинных комплексов, при этом лимитирующей стадией на одном из этапов является формирование, а на другом - деструкция этих координационных соединений. Показано, что реакции, протекающие в водных растворах, определяют характер процессов, проходящих на нагреваемой подложке.

Термодинамический анализ с учетом неидеального поведения ионов в растворе позволил установить концентрационные области существования и преобладания различных комплексных форм, состав которых зависит от значения рН, природы исходной соли металла и концентрации тиомочевины. Показано возрастание доли смешанных координационных соединений в ряду солей с анионами F^- - NO_3^- - SO_4^{2-} - CH_3COO^- - Cl^- - Br^- - I^- , дана сравнительная оценка устойчивости образующихся комплексных ионов.

Показана принципиальная возможность и выявлены особенности осаждения на подложке координационных соединений различного состава: катионных, нейтральных, однородных и смешанных, бикомплексов, природа которых определяет формирование твердых растворов вычитания образующихся сульфидов металлов. Установлено, что для ряда тиомочевинных комплексных соединений металлов с переменной валентностью возможно протекание окислительно-восстановительных реакций во внутренней сфере смешанного комплекса, обуславливающих стабилизацию низшей степени окисления комплексообразователя, что сказывается, в конечном счете, на фазовом составе пленок.

На основании экспериментальных данных и теоретического расчета энергий активации предложен механизм термического разложения тиомочевинных комплексных соединений за счет ослабления связи C - S при комплексообразовании и ее разрыва при термическом воздействии. Показано влияние природы комплексообразователя и лиганда на процесс деструкции, а также на формирование дефектной структуры и кристаллическое строение образующихся сульфидов металлов. Обнаружена корреляция между термической устойчивостью комплекса и природой ацидолигандов и внешнесферных ионов.

При исследовании процессов, протекающих на нагреваемой подложке, выявлены стадии формирования пленки, предложен механизм адгезии сульфида металла к подложке за счет взаимодействия смешанных координационных соединений с силанольными группами кварцевой или подобной ей подложки. Построена формально-кинетическая схема роста пленки в аэрозоле раствора, которая учитывает эти стадии формирования слоев и позволяет вскрыть природу химической связи сульфида с поверхностью подложки.

Предложен механизм образования тонкопленочных сульфидов металлов и твердых растворов на их основе, заключающийся в формировании структуры осаждаемых материалов путем конструирования внутренней сферы координационного соединения. Этот подход позволяет объяс-

нить фазовый состав и строение пленок, повышенную растворимость компонентов в тонкопленочном состоянии по сравнению с объемными образцами, особенности твердофазных взаимодействий в тройных системах и гетероструктурах.

Полученные результаты определяют научное направление работы: получение тонкопленочных полупроводниковых сульфидов металлов с заданной структурой и свойствами через стадию образования координационного соединения, состав и точечная симметрия которого моделируют строение новой твердой фазы.

Практическая ценность. Комплекс полученных экспериментальных данных по свойствам пленок в совокупности с результатами исследования механизма и кинетики их осаждения позволяют сформулировать условия получения слоев сульфидов металлов, твердых растворов и гетероструктур на их основе. Это дает возможность формировать тонкие слои с контролируемой структурой, составом и концентрацией дефектов и активных примесей, а, следовательно, с заданными свойствами. С учетом физико-химических особенностей пленок даны рекомендации для создания фотошаблонов, фоторезисторов, автоматических устройств, не требующих для работы больших токов, защищенные авторскими свидетельствами. Показана возможность использования пленок сульфидов в качестве люминесцентных материалов, излучающих в широкой области спектра, для записи и считывания оптической информации, для изготовления фотоэлектрических преобразователей.

Основные результаты внедрены в практику научно-исследовательских работ в качестве методик изучения процессов комплексообразования, получения, исследования состава и свойств полупроводниковых пленок.

Образцы пленок системы CdS - PbS отмечены Бронзовой медалью ВДНХ СССР (1981).

Положения, выносимые на защиту:

- механизм образования пленок сульфидов металлов при пиролизе аэрозоля, роль различных стадий в процессе осаждения слоев, общая схема участия тиомочевинных комплексов в формировании пленок
- моделирование состава исходного раствора на основе распределительных диаграмм и диаграмм преобладания, выбор концентрационных областей для осаждения однородных и смешанных тиомочевинных координационных соединений
- влияние природы образующихся комплексов, механизма окислительно-восстановительных процессов с участием переменновалентных металлов и тиомочевины на фазовый состав и концентрацию активных примесей осаждаемых пленок сульфидов металлов

- механизм термодеструкции тиомочевинных координационных соединений, его реализация с целью формирования сульфида металла с контролируемой дефектной структурой и кристаллохимическим строением
- схема взаимодействия сульфида металла с подложкой, формально - кинетическое описание процесса роста пленки в потоке аэрозоля
- механизм твердофазного взаимодействия в тонкопленочных системах на основе сульфида кадмия и полупроводниковых сульфидов металлов I-VIII групп периодической системы
- условия получения и свойства полупроводниковых сульфидов металлов, смешанных слоев, сложных гетероструктур с их участием

Публикации и апробация работы. По материалам работы опубликовано 90 статей, из них 49 – в центральной печати, получено 2 авторских свидетельства, опубликованы тезисы 70 докладов.

Основные результаты доложены и обсуждены на 63 региональных, республиканских, Всесоюзных конференциях, семинарах, симпозиумах, в том числе на: VI, VII Всесоюзной конференции по химии, физике и техническому применению халькогенидов (Тбилиси, 1983; Ужгород, 1988); II, III Всесоюзных, IV, VI и VII Международных конференциях по физике и технологии тонких пленок (Ивано-Франковск, 1984, 1990, 1993, 1997, 1999); XV, XX Международных Чугаевских конференциях по координационной химии (Киев, 1985; Ростов-на-Дону, 2001); III и IV Всесоюзных совещаниях по химии и технологии халькогенов и халькогенидов (Караганда, 1986, 1990); II и III Всесоюзных конференциях “Материаловедение халькогенидных полупроводников” (Черновцы, 1986, 1991); I и II Уральской конференции “Синтез и исследование халькогенидных пленок” (Свердловск, 1986, 1988); XII Всесоюзной научной конференции по микроразделению (Тбилиси, 1987); IV Всесоюзной конференции “Термодинамика и материаловедение полупроводников” (Москва, 1989); VI и VII Всесоюзных совещаниях “Физика, химия и технология люминофоров” (Ставрополь, 1989, 1992); XIV Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Москва, 1989); VII Всесоюзной школе-семинаре “Применение математических методов для описания и изучения физико-химических равновесий” (Новосибирск, 1992); VIII и IX научно-технических конференциях “Химия, физика и технология халькогенидов и халькогалогенидов” (Ужгород, 1994, 1998); Всероссийской конференции по термическому анализу и калориметрии (Казань, 1996); Международном симпозиуме “Информационная оптика. Научные основы и технологии” (Москва, 1997); I и II Международных конференциях “Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии” (С.-Петербург, 1996, 1998); I и II Всероссийских семинарах “Проблемы и достижения люминесцентной спектроскопии” (Саратов, 1998, 2001); Международных конференциях “Оптика полупроводников” (Ульяновск, 1998,

полупроводников” (Ульяновск, 1998, 2001); Международных конференциях “Физико-химические процессы в неорганических материалах” (Кемерово, 1998, 2001); MRS Fall Meeting Symposia Spraying (Boston/ USA, 1999); Всероссийском семинаре “Наночастицы и нанотехнология” (Черноголовка, 2000); IX Национальной конференции по росту кристаллов (Москва, 2000); Международной конференции по люминесценции, посвященной 110-летию со дня рождения С.И.Вавилова (Москва, 2001); III и IV International Conference Single Crystal Growth, Strength Problems and Heat Mass Transfer (ICSC) (Obninsk, 1999, 2001).

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, четырех глав с изложением результатов теоретических и экспериментальных исследований, заключения, общих выводов и приложения; содержит **355** страниц машинописного текста, включая 24 таблицы в основном тексте и 5 таблиц в приложении, 93 рисунка, библиографический список из 346 наименований цитируемой литературы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе «Физико-химические закономерности получения пленок сульфидов металлов» (обзор литературы) приведены литературные данные о методах осаждения пленок полупроводниковых сульфидов металлов, о процессах комплексообразования тиомочевины с солями металлов, их строении, свойствах и термических превращениях. Отмечено, что каждый метод характеризуется своими достоинствами, а для получения слоев с конкретными свойствами в зависимости от назначения предпочтителен тот или иной способ. Показано, что ограниченность применения координированной тиомочевины в качестве сульфидизатора связана с тем, что имеющиеся разработки по этому вопросу носят рецептурный характер, а механизм и кинетика таких процессов практически не изучены.

Выбор исследуемых сульфидов металлов продиктован тем обстоятельством, что эти соединения являются перспективными полупроводниковыми материалами для микро- и оптоэлектроники, а получение твердых растворов и гетероструктур на их основе дает возможность расширить диапазон применения этих соединений.

В главе второй «Исследование условий получения и свойств пленок сульфидов металлов» приведены сведения об использованных химических реактивах, конструкции установки для осаждения пленок, методике их получения, экспериментальных методах исследования свойств получаемых слоев.

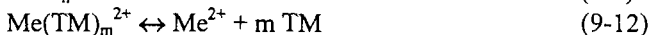
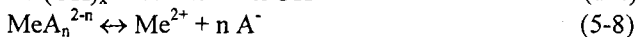
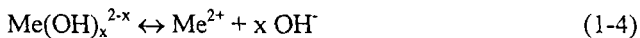
20, Specord-M82, Specord M82-57); рентгеноэлектронной спектроскопии (MAC-2 Riber); масс-спектроскопии (на лазерном масс-спектрометре Vision 2000), а также измерение значений рН, электропроводности и магнитной восприимчивости растворов.

Процессы термического разложения тиомочевинных комплексов изучали методами ИК спектроскопии твердых остатков и газообразных продуктов с помощью спектрофотометра UR-20 с подогреваемой газовой кюветой, дериватографии на дериватографе системы F. Paulik, E. Paulik & L. Erdei - тип 3427, рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-1.

Были исследованы наиболее важные полупроводниковые параметры пленок сульфидов металлов, определяющие, в основном, сферу их применения. Спектры пропускания и оптическая ширина запрещенной зоны определяли с помощью спектрофотометров ИКС-12 и VSU-2P. На базе этих приборов была сконструирована установка для измерения удельной электропроводности и спектров фототока. Спектры фотолюминесценции регистрировали на автоматической спектральной установке, люминесценция возбуждалась лампой ДРК-120 или лазером ЛГ-21. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3М, а также на установке УРС-55. Состав смешанных пленок и концентрацию активных примесей контролировали на рентгенофлуоресцентном спектрометре VRA -30.

Третья глава «Процессы комплексообразования солей металлов и тиомочевины в водных растворах» посвящена определению условий образования различных комплексных соединений в исходных растворах. Поскольку процессы осаждения исследуемых сульфидов металлов имеют много общего, основные закономерности рассмотрены на примере сульфида кадмия с указанием при необходимости особенностей условий образования других сульфидов.

В исходном растворе соли металла MeA_n и тиомочевины (ТМ) существуют следующие ионные равновесия:



где n и $m = 1 - 4$, $n + m = i = 2 - 4$.

С учетом общих констант устойчивости исходная концентрация соли металла в рабочем растворе равна:

$$C_{Me} = [Me^{2+}] \{ 1 + \sum_i^4 K_x [OH^-]^x + \sum_i^4 K_n [A^-]^n + \sum_i^4 K_m [TM]^m + \sum_i^4 K_i [TM]^m [A^-]^n \} \quad (19)$$

Исходная концентрация аниона может быть представлена как:

$$C_A = [A] + \sum_i {}^4 n K_n [Me^{2+}][A]^n + \sum_i {}^4 n K_i [Me^{2+}][TM]^m [A]^n \quad (20)$$

Аналитическая концентрация тиомочевины равна:

$$C_{TM} = [TM] + \sum_i {}^4 m K_m [Me^{2+}][TM]^m + \sum_i {}^4 m K_i [Me^{2+}][TM]^m [A]^n \quad (21)$$

Поскольку наибольшие значения имеют константы устойчивости гидроксокомплексов, необходимо прежде всего рассмотреть процесс гидролиза. На основании уравнений ионных равновесий (1-4) и уравнения (19) с учетом осаждения гидроксида металла для различных концентраций раствора и pH среды была рассчитана доля металла в его гидроксокомплексах и в гидроксиде. Используя эти данные, были построены распределительные диаграммы и рассчитаны значения pH начала образования гидроксокомплексов и гидроксидов металлов, а также степень их гидролиза. Это позволило сформулировать условия, необходимые для подавления гидролиза в растворах солей исследуемых металлов. Анализ полученных данных показал, что для ряда ионов металла (Cu^{2+} , Ag^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+}) доля гидроксокомплексов в растворе очень мала. Для других катионов - Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Sn^{2+} , Bi^{3+} , Fe^{3+} - в зависимости от температуры и концентрации исходной соли возможно даже осаждение гидроксидов. В качестве примера на рис. 1, а, б представлены распределительные диаграммы для растворов солей марганца и железа с концентрацией $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

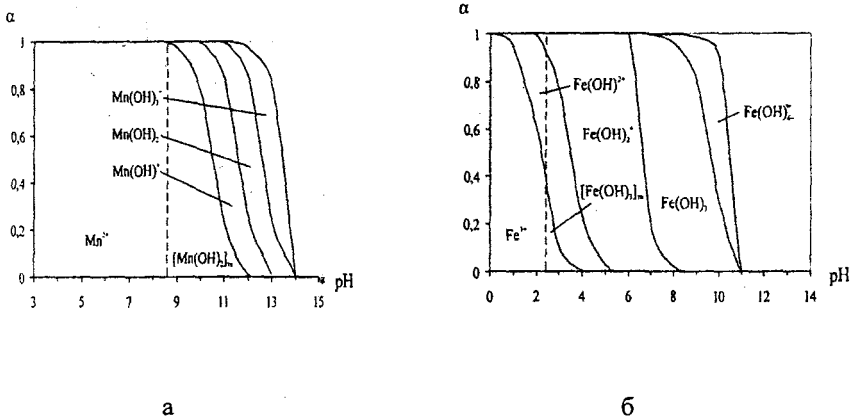


Рис. 1 Распределительные диаграммы для гидроксокомплексов и гидроксидов марганца (а) и железа (б).

Пунктир обозначает начало образования гидроксида.

Проведенные в работе теоретические расчеты были подтверждены данными электронной спектроскопии, pH-метрии, измерением электропроводности растворов. Это позволило определить области устойчивости различных однородных комплексов в зависимости от значения pH раствора. Для системы $CdCl_2 - TM$ эти данные представлены на рис. 2. Как следует из приведенных диаграмм, варьируя концентрацию раствора и соот-

ношение компонентов в нем, можно выбрать диапазон значений pH с максимальным выходом тиомочевинных комплексов. Если для увеличения кислотности среды использовать азотную или хлорную кислоты, дающие малоустойчивые комплексы, доля тиомочевинных комплексов возрастает в интервале значений pH от 1 до 6.

Полная картина взаимодействий в исследуемом растворе может быть представлена только при условии анализа всех существующих равновесий (1-18). Для растворов хлорида кадмия и тиомочевины решением системы уравнений (19-21) были найдены равновесные концентрации для 100 различных вариантов соотношения концентраций соли и тиомочевины. На основе этих данных были определены доли металла, присутствующие в растворе в различных формах и построены распределительные диаграммы. Эти диаграммы дают лишь конкретные составы исходного раствора, поэтому ими неудобно пользоваться при анализе процессов комплексообразования в разных концентрационных интервалах.

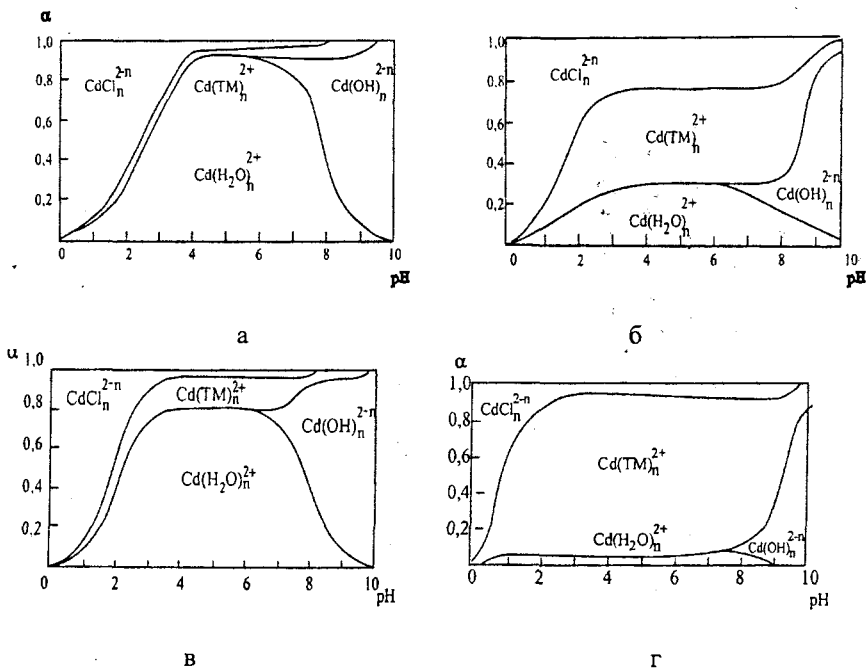


Рис.2. Распределительные диаграммы для комплексов кадмия при соотношении $C_{\text{TM}}/C_{\text{CdCl}_2} = 1$: $C_{\text{CdCl}_2} = 1 \cdot 10^{-4}$ (а); $C_{\text{CdCl}_2} = 1 \cdot 10^{-2}$ (б); и при $C_{\text{TM}}/C_{\text{CdCl}_2} = 5$: $C_{\text{CdCl}_2} = 1 \cdot 10^{-4}$ (в); $C_{\text{CdCl}_2} = 1 \cdot 10^{-2}$ (г).

В настоящей работе предложено пользоваться диаграммами преобладания комплексных ионов. Основой для построения диаграмм преобладания служат распределительные диаграммы. Методика построения за-

ключается в определении концентрационной области преобладания определенного комплексного иона и фиксировании точек, при которых наблюдается равенство молярных долей доминирующих в растворе комплексов. Совокупность таких точек дает линии на диаграмме преобладания.

Построенные подобным образом диаграммы применимы при описании идеальных систем. В случае реальных растворов были использованы активные концентрации с учетом коэффициентов активности. На рис. 3 и 4 представлены диаграммы преобладания с такими поправками для растворов некоторых солей кадмия и тиомочевины.

Общие закономерности в распределении доминирующих комплексных частиц наблюдаются в левых частях диаграмм, где особенно не сказывается природа аниона соли. С повышением концентрации соли кадмия относительно концентрации тиомочевины характер диаграмм меняется. Так, в ряду солей $\text{CdF}_2 - \text{CdCl}_2 - \text{CdBr}_2 - \text{CdI}_2$ и $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 - \text{CdSO}_4 - \text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ уменьшается молярная доля доминирующих аква- и однородных тиомочевинных комплексных ионов, одновременно возрастают области устойчивости смешанных и ацидокомплексов. Наиболее стабильны смешанные комплексы в системе $\text{CdI}_2 - \text{TM}$.

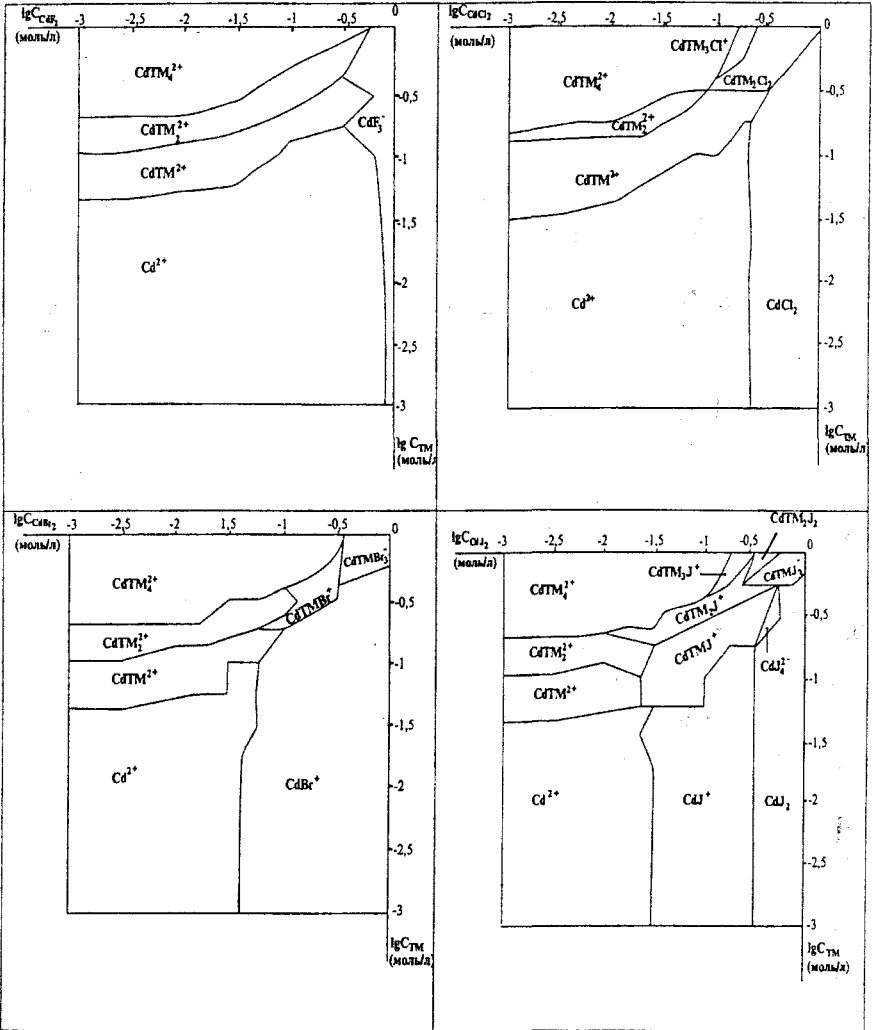
При сопоставлении диаграмм преобладания, полученных с учетом и без учета коэффициентов активности, установлено, что последовательность расположения комплексных форм сохраняется. В то же время, возрастают концентрационные области преобладания однородных тиомочевинных и аквакомплексов, а для ацидокомплексов и смешанных тиомочевинных координационных соединений эти области уменьшаются. Это связано с тем, что нейтральные лиганды (TM и H_2O) менее зависимы от присутствия других заряженных ионов. Необходимо отметить, что экспериментальные данные лучше согласуются с результатами расчета, учитывая неидеальное поведение ионов в растворе.

Исследование растворов солей других металлов показало, что для многих из них (Cu^{2+} , Ag^+ , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+}) диаграммы преобладания идентичны диаграммам для солей кадмия. Для некоторых этих ионов (Ag^+ , Cu^{2+}) области существования тиомочевинных комплексов шире, в других случаях (Zn^{2+} , Pb^{2+}) — несколько меньше. Для ионов Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , Cr^{2+} , Fe^{3+} следует учитывать образование гидроксокомплексов и смешанных комплексов на их основе. Для солей слабых кислот участие этих комплексов следует иметь в виду и для катионов металлов с небольшой степенью гидролиза.

Рассчитанные диаграммы дают информацию как для выбора условий синтеза конкретных координационных соединений, так и для определения оптимальных режимов осаждения пленок. Используя растворы с концентрацией, соответствующей областям преобладания однородных тиомочевинных комплексов, можно получить полупроводниковые слои, близкого к

а

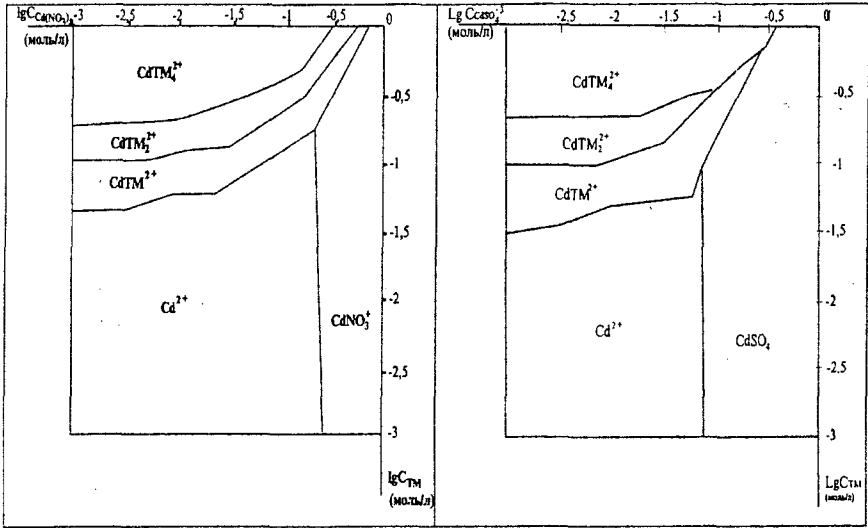
б



в

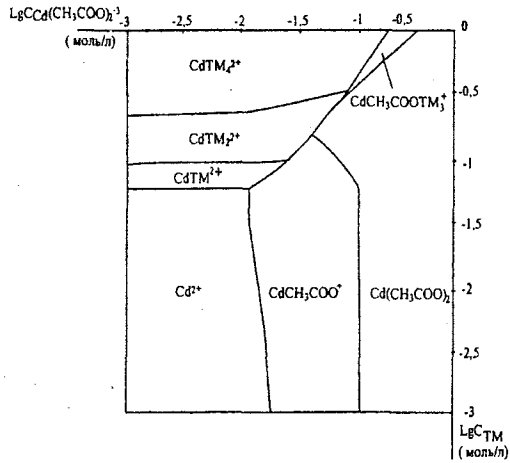
г

Рис.3 Диаграммы преобладания для систем: а) $\text{CdF}_2 - \text{TM}$, б) $\text{CdCl}_2 - \text{TM}$, в) $\text{CdBr}_2 - \text{TM}$, г) $\text{CdJ}_2 - \text{TM}$.



а

б



в

Рис. 4 Диаграммы преобладания для систем: а) $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 - \text{TM}$, б) $\text{CdSO}_4 - \text{TM}$, в) $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 - \text{TM}$.

стехиометрическому составу, а для смешанных комплексов происходит образование пленок, легированных активными примесями. Правильное моделирование состава раствора позволяет исключить присутствие в осаждаемых пленках нежелательных примесей – гидроксидов, цианидов и др.

Чисто теоретический подход к поиску оптимальных условий получения пленок иногда осложняется химическими особенностями, которые трудно учесть при математическом моделировании. Например, несмотря на малое, согласно расчету, содержание гидроксокомплексов в системе $ZnCl_2$ – ТМ, высокое сродство цинка к воде способствует образованию в присутствии тиомочевины комплексов $[Zn(H_2O)_2(OH)_2]$.

Поэтому в работе сформулированы необходимые рекомендации для синтеза определенных координационных соединений. Это особенно актуально для окислительно-восстановительных процессов с участием тиомочевины. Как следует из данных табл. 1, в системе $CuCl_2$ - ТМ возможно существование различных комплексных форм, хотя по данным рентгено-электронной и ИК спектроскопии в твердом состоянии выделены координационные соединения меди (I): $[Cu^{+1}_2TM_6(H_2O)_2]Cl_2$, $[Cu^{+1}TM_3H_2O]Cl$ и $[Cu^{+1}TM_3Cl]$. Избыток тиомочевины в растворе стабилизирует состояние окисления Cu^{2+} .

В работе рассмотрен механизм окислительно-восстановительной реакции, обуславливающей уменьшение состояния окисления меди, а также изменение состава комплекса. Вследствие π_d -взаимодействия $Cu^{+2}(3d^9) - \sigma(3d^0)$, полярность связи $Cu^{+2}-Cl$ уменьшается, и разрыв происходит по со-

чески не изменяется. Показано, что электронное строение комплексообразователя определяет характер окислительно-восстановительной реакции. Большая заселенность $3d$ -орбиталей у иона Cu^{2+} ($3d^9$) способствует переносу электронной плотности на π_d - акцепторный лиганд.

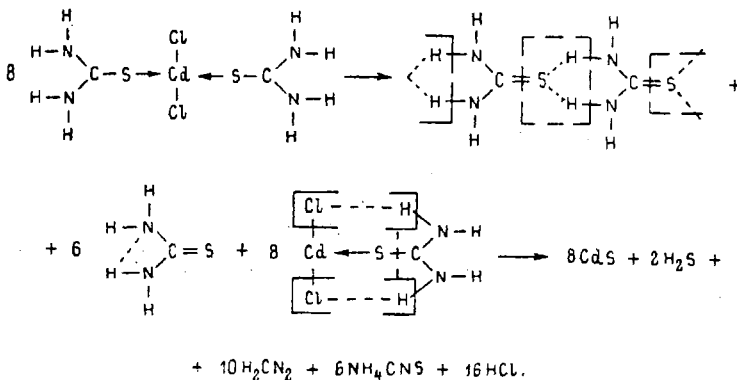
Механизм изменения состояния окисления иона Fe^{3+} несколько иной. Комплексообразователь Fe^{+3} ($3d^5$) имеет относительно устойчивую конфигурацию валентных электронов и менее склонен к π_d - взаимодействию $\text{Fe}^{+3} \rightarrow \text{S}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$. Это приводит к тому, что в отличие от растворов хлорида меди (II) в растворе соли трехвалентного железа при избытке тиомочевинны стабилизируется более низкое состояния окисления Fe^{+2} . Это может быть вызвано взаимодействием экваториальных молекул $\text{S}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$ в цис-положении с образованием окисленной формы формамидиндисульфида.

Взаимодействие солей хрома (III) и олова (IV) с тиомочевинной по нашим экспериментальным данным не приводит к изменению состояния окисления. Вследствие устойчивой d^{10} конфигурации ионы Sn^{4+} не способны к π_d - взаимодействию, подобно ионам Cd^{2+} ($4d^{10}$) и Cu^+ ($3d^{10}$). Пониженная заселенность $3d$ орбиталей у Cr^{3+} ($3d^3$) не дает возможности переноса электронной плотности на свободную орбиталь лиганда.

В главе 4 «Формирование тонких слоев на нагреваемой подложке» исследованы процессы образования тиомочевинных координационных соединений на поверхности подложки и их термодеструкция, определены стадии роста пленок, механизм взаимодействия комплексных соединений с поверхностью и кинетика осаждения сульфидов металлов. Как показывают приведенные в работе экспериментальные данные, существует генетическая связь между процессами, проходящими в водных растворах солей металлов и тиомочевинны до их распыления, и процессами, протекающими на нагретой подложке.

Установлено, что для рассматриваемых солей металлов можно выделить наиболее характерный состав комплексов, осаждаемых в виде твердой фазы: $[\text{Me}^+\text{TM}]A$, $[\text{Me}^{2+}\text{TM}_2A_2]$, $[\text{Me}^{2+}\text{TM}_4]A_2$, $[\text{Me}^{3+}\text{TM}_3A_3]$ и $[\text{Me}^{3+}\text{TM}_6]A_3$. В некоторых случаях возможно вхождение воды и гидроксил-ионов во внутреннюю сферу. Для всех комплексов молекулы тиомочевинны координируются через атом серы, являясь монодентатным лигандом, а ацидолиганд иногда может иметь емкость, равную двум. Так, при увеличении концентрации тиомочевинны в распыляемом растворе сульфатов цинка и кадмия происходят следующие превращения:

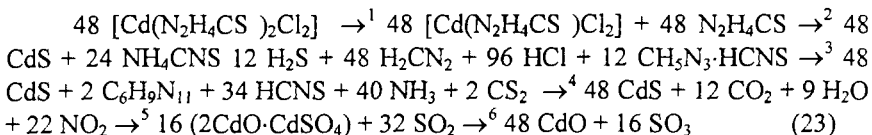
$[\text{CdTM}_2 \text{ bi-SO}_4] - [\text{CdTM}_3 \text{ mono-SO}_4] - [\text{CdTM}_4]\text{SO}_4$ Данные ИК спектроскопии показывают, что при комплексообразовании происходит понижение порядка и ослабление связи $\text{C} - \text{S}$ с одновременным упрочнением связей $\text{C} - \text{N}$ и $\text{N} - \text{H}$, что приводит к отщеплению органического остатка при термическом возбуждении:



(22)

Ослабленный характер связывания атома серы с атомом углерода в тиомочевине оказывает влияние не только на процесс ее термодеструкции, но и на изомеризацию $\text{N}_2\text{H}_2\text{CS}$ в роданид аммония.

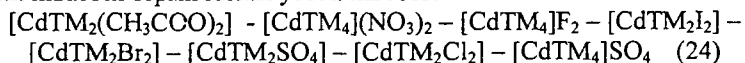
На основании данных рентгенофазового и дериватографического анализа, ИК спектроскопии твердых и газообразных продуктов можно представить общую схему разложения комплекса дихлордитиомочевина-кадмий (II):



Идентифицируя продукты реакции методами ИК спектроскопии, рентгенофазового и химического анализа, были выявлены 6 стадий процесса термического разложения комплексного соединения $[\text{Cd}(\text{TM})_2\text{Cl}_2]$. Особый интерес представляют первые две стадии, связанные с образованием сульфида кадмия.

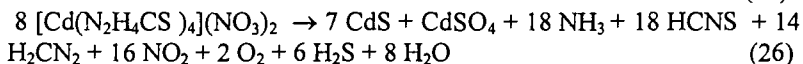
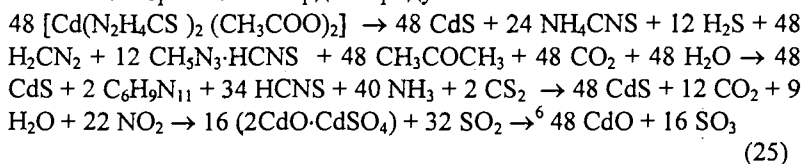
Согласно проведенным исследованиям, образование основного твердофазного продукта – сульфида металла – определяется, главным образом, природой комплексообразователя, тогда как характер побочных летучих продуктов термолитического разложения зависит от природы координированных и внешне-сферных анионов. Механизм разложения тиомочевинных соединений различных металлов очень похож, а температура разложения комплексов колеблется в интервале 453 – 523 К. Сравнивая температуры начала разложе-

ния координационных соединений кадмия, можно составить ряд, в котором увеличивается термическая устойчивость:



Анализируя процессы термодеструкции галогенидных комплексов, можно отметить, что наиболее близки по характеру разложения хлоридные и бромидные комплексные соединения. Качественное своеобразие процесса термоллиза $[\text{CdTM}_4\text{F}_2]$ обусловлено, во-первых, тем, что ион непосредственно не связан с комплексообразователем, а, во-вторых, особенностями химического поведения образующегося HF. В результате термоллиза $[\text{CdTM}_2\text{I}_2]$ при низких температурах происходят процессы изомеризации, а при более высоких - спектроскопически фиксируется промежуточное соединение с пониженным координационным числом. Таким образом, выделение сульфида кадмия из смешанных тиомочевинных комплексов с лигандами Cl^- и I^- можно рассматривать как процесс, протекающий через стадию образования интермедиата, что обуславливает самую низкую рассчитанную энергию активации процесса их термодеструкции.

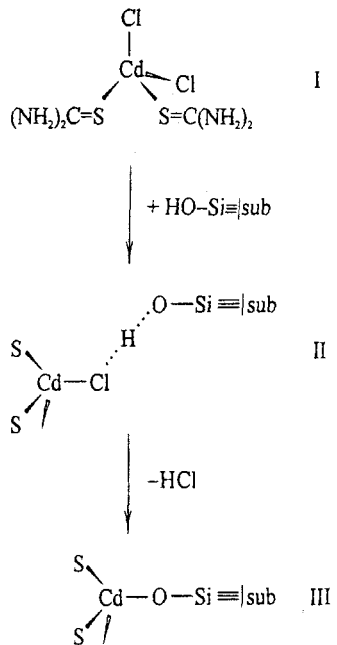
Схемы термического разложения других солей кадмия $[\text{CdTM}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ и $[\text{CdTM}_4(\text{NO}_3)_2]$ также были представлены на основании анализа газообразных и твердых продуктов:



Разложение комплекса $[\text{CdTM}_4](\text{NO}_3)_2$ носит взрывной характер, а присутствие такого сильного окислителя как NO_3^- при температуре разложения комплекса, выделяющего кислород, способствует не только удалению органических продуктов, но и окислению самого CdS до сульфата. В случае термоллиза соединений $[\text{CdTM}_2\text{SO}_4]$ и $[\text{CdTM}_4]\text{SO}_4$ реализуются те же по характеру окислительно-восстановительные процессы. Сравнительно высокая температура разложения соединения $[\text{CdTM}_4]\text{SO}_4$ объясняется насыщенной тиомочевинной внутренней координационной сферой $[\text{CdTM}_4]^{2+}$. В прочих случаях существования подобной сферы термическую устойчивость заметно уменьшают «агрессивные» внешнесферные ионы NO_3^- и F^- , тогда как «мягкий» окислитель SO_4^{2-} не способствует этому. Высокие значения эффективной энергии активации, полученные для комплексов с кислородсодержащими лигандами, указывают на разрыв связей в ацидолигандов и внешнесферных анионах и вовлечение их в окислительно-восстановительные процессы.

В системах, содержащих соль металла и комплексообразующий агент (тиомочевину), всегда существует многообразие комплексных форм. При этом, в общем случае, можно говорить лишь о форме, доминирующей в данных условиях (состав раствора, pH, температура). Однако существование других «подавленных» форм даже в малых количествах играет значительную роль, учитывая селективность адгезии гидрофобных сульфидов к гидрофильным стеклообразным подложкам на основе силикатных материалов. Нами предложен механизм взаимодействия смешанных галогенидных и гидроксокомплексов с поверхностными силанольными группами $\equiv \text{Si} - \text{OH}$, который включает образование «кислородных мостиков» $\text{Me} - \text{O} - \text{Si}$ в переходном слое пленка – подложка:

(27)



Особый интерес представляют вопросы, касающиеся стадийности и кинетики роста пленки. Исследованием микроструктуры полученных пленок было показано, что при взаимодействии аэрозоля с подложкой в результате его пиролиза образуются зародыши фазы сульфида, закрепленные на подложке. Под воздействием непрерывного потока эти зародыши развиваются и превращаются в островки. На этой стадии рост слоя происходит за счет развития островков, причем как нормального, так и тангенциального. Затем островки, срастаясь, создают сетчатую структуру, пронизанную порами и каналами. Дальнейший рост происходит за счет заполнения каналов (рис. 5).

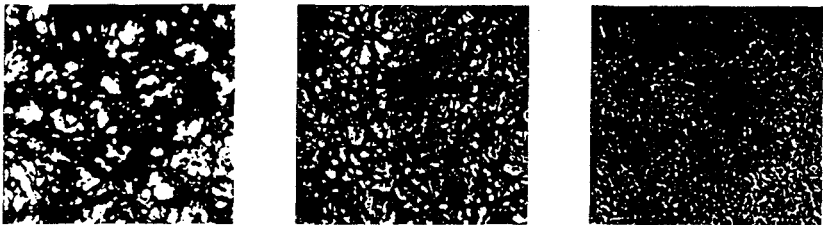


Рис. 5. Стадии роста пленки сульфида кадмия: а) образование островков; б) появление каналов; в) заполнение каналов.

В работе разработана формально-кинетическая модель осаждения пленки сульфида металла, включающая следующие основные моменты:

1. Скорость роста на единице поверхности подложки определяется разностью поверхностной плотности распыляемого раствора (I_0) и поверхностной плотности потока, отражаемого подложкой (I_A)

$$u = I_0 - I_A(\sigma, t), \quad (28)$$

где σ - поверхностная плотность пленки, t - время, $u = d\sigma / dt$ - скорость роста. По условию эксперимента направляемый на подложку поток считается однородным и стационарным.

2. Отраженный поток I_A пропорционален свободной поверхности подложки, а процесс заполнения поверхности сульфидом может быть описан как реакция псевдопервого порядка по заполнению:

$$\theta'_t = k(1-\theta) \quad (29)$$

где θ'_t - скорость заполнения подложки, θ - относительное заполнение поверхности подложки, k - константа скорости.

Таким образом, простейшую модель можно построить, принимая, что испарение происходит со свободной, не занятой осадком и активными центрами части подложки, причем лишь доля массы, равная $(1-P)$, способна вновь покинуть подложку:

$$I_A = I_0(1-P)(1-\theta), \quad (30)$$

где $P - \alpha I_0$ - относительное заполнение подложки активными центрами, на которых происходит рост, α - вероятностный коэффициент.

Экспериментально было обнаружено, что на конечной стадии роста пленки скорость уменьшается и, в конечном счете, рост прекращается вообще («эффект насыщения роста»). Это можно связать с реиспарением сульфида и учесть посредством введения новой части отраженного потока $I_{AA}(\sigma)$. Проведенные исследования по осаждению пленок сульфидов металлов при различных значениях плотности I_0 показали, что массовая доля σ_∞ , соответствующая насыщению, линейно зависит от I_0 . Тогда эта функция может быть представлена как:

$$I_{AA}(\sigma) = g\sigma \quad (31)$$

где g - константа. С учетом уравнений (29 - 31) равенство (28) имеет вид:

$$U(t) + g(t) = I_0 \{1 - (1-P) \exp[-kt]\} \quad (32)$$

а его решением для начальных условий $\sigma|_{t=0} = 0$ является функция

$$\sigma(t) = c_1 \exp[-kt] - c_2 \exp[-gt] + \sigma_\infty \quad (33)$$

причем $c_1 = I_0(1-P)/(k-g)$, $c_2 = c_1 + \sigma_\infty$, где σ_∞ - предельная масса пленки (масса насыщения).

Кинетические кривые осаждения, полученные экспериментально, удовлетворительно описываются уравнением (33). На кривых можно выделить три участка, отвечающие различным стадиям роста. Анализ температурных зависимостей феноменологических параметров k , g , P в уравнении (33) позволяет подтвердить природу активных центров - силанольных групп.

Глава 5 «Свойства полупроводниковых сульфидов металлов, осажденных из тиомочевинных комплексов» посвящена рассмотрению влияния природы тиомочевинных комплексных соединений на формирование структуры и физико-химические свойства тонких слоев сульфидов металлов. Образование ковалентной связи $Me - S$ в процессе комплексообразования определяет механизм осаждения сульфида. Иначе говоря, в тиомочевинных координационных соединениях существуют фрагменты MeS_n , которые моделируют первую координационную сферу катионообразователя в решетке сульфида металла. Это обстоятельство, отличающее метод осаждения сульфидов из тиомочевинных комплексов от других способов их получения, позволяет считать процесс превращения «комплекс – сульфид» топохимическим.

На основании данных рентгенофазового, люминесцентного, рентгенофлуоресцентного и ИК спектроскопического анализа в работе было выяснено влияние природы тиомочевинных комплексов металлов на фазовый состав и строение кристаллической решетки сульфидов. Установлено, что при координации в комплексном соединении таких лигандов как NaI , CH_3COO , SO_4^{2-} (би- и монодентатной координации) происходит вхождение в результате термоллиза анионных заместителей в фазу сульфида. При этом механизм замещения атомов серы связан с тем, что существующие связи $Me - NaI$ и $Me - O$ в комплексе частично сохраняются при формировании сульфида металла. С другой стороны, изменение числа S-координированных молекул тиомочевинны влияет на отклонение от стехиометрии сульфидных фаз таким образом, что использование «насыщенных» тиомочевинной координационных соединений аналогично отжигу сульфидов в парах серы. В том случае, когда вхождение анионной примеси затруднено или создаются стерические затруднения при формировании первой координационной сферы катионообразователя (например, лиганды I , CH_3COO), наблюдается вынужденное разупорядочение анионной подрешетки сульфида с образованием дефектов V_S и S_i .

Как показали исследования, расположение и пространственные свойства лигандов в тиомочевинном комплексе обуславливают расположение атомов в первой и второй координационных сферах катионообразователя в решетке сульфида. В случае комплексных соединений $[CdTM_2(CH_3COO)_2]$ и $[CdTM_4]^{2+}$ с объемными лигандами создаются стерические затруднения для реализации заслоненной конформации фрагментов $Cd_3S - CdS_3$, имеющей место в решетке сульфида в направлении оси симметрии C_6 (рис. 6).

В этом случае выделяется сфалеритная модификация CdS . При использовании комплексов $[CdTM_2Cl_2]$ и $[CdTM_2Br_2]$ такие затруднения не возникают и осаждается более термодинамически устойчивая вюрцитная модификация (табл. 2).

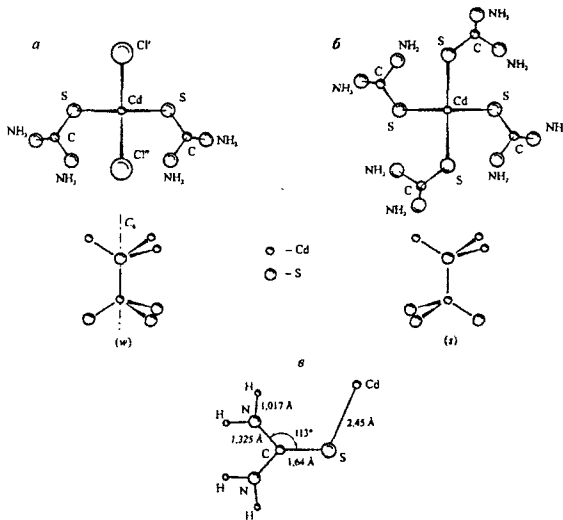


Рис. 6. Строение $[Cd(TM)_2Cl_2]$ (а) и $[Cd(TM)_4]^{2+}$ (б) и его корреляция с кристаллохимическим строением CdS. Валентные углы и межтомные расстояния в $[Cd(TM)_2Cl_2]$ (в).

Таблица 2.
Кристаллическая структура и свойства пленок сульфида кадмия, полученных из различных тиомочевинных координационных соединений при 623 К

Координационное соединение	Точечная группа	Структура сульфида	E_g , эВ	E_{pc} , эВ	E_{pl} , эВ	$\sigma \cdot 10^3$, См/м
$[Cd(TM)_2F_2]$	T_d	s	2,35	2,30	-	2,11
$[Cd(TM)_2Cl_2]$	C_{2v}	w	2,37	2,40	1,63	4,47
$[Cd(TM)_2Br_2]$	C_{2v}	w	2,30	2,30	1,59	11,2
$[Cd(TM)_2I_2]$	C_{2v}	w, s	2,25	2,25	1,76	1,21
$[Cd(TM)_2Ac_2]$?	s	2,30	2,30	1,75	0,15
$[Cd(TM)_4](NO_3)_2$	T_d	s	2,33	2,30	-	1,96
$[Cd(TM)_4]SO_4$	T_d	s	2,55	2,58	-	0,20

Ac - CH_3COO^- ; w - вюрцит; s - сфалерит.

Другой механизм по данным рентгенофазового анализа наблюдается в случае сульфидов меди, образующих семейство фаз $Cu_{2-x}S$. В этом

случае существование четырехкоординированной меди (I) в тиомочевинных комплексах определяет выделение кубической фазы дигенита $\text{Cu}_{1,76}\text{S}$, содержащей почти тетраэдрические фрагменты CuS_4 . Следует отметить, что существование в растворе различных комплексных форм с различным координационным числом комплексообразователя (табл.1) обуславливает существование более сложных по кристаллографическому строению фаз $\text{Cu}_{1,96}\text{S}$ и Cu_2S , в которых атомы меди имеют координационное число 3 и даже 2. Такое управление кристаллохимической структурой сульфидов путем направленного синтеза тиомочевинных координационных соединений позволяет говорить о наследственности, которую несет фаза сульфида не только в первой координационной сфере, но и во всем пространственном строении.

Отрицательное влияние на фазовый состав пленок оказывает присутствие гидроксокомплексов. Оно заключается в образовании при термодеструкции оксидных фаз в структуре сульфидов. Как следует из данных рентгеноструктурного анализа, это особенно сказывается при осаждении сульфидов алюминия, галлия, олова и железа.

Исследования фазового состава пленок показали, что состояние окисления катиона металла в образующем сульфиде, как правило, соответствует степени окисления комплексообразователя в используемом для распыления координационном соединении. В ряде случаев (система $\text{Cu} - \text{S}$) происходит уменьшение степени окисления металла в сульфиде в результате окислительно-восстановительных процессов в исходном растворе, что приводит к образованию различных фаз.

При избытке $\text{N}_2\text{H}_4\text{CS}$ в распыляемом растворе вследствие вытеснения тиомочевинной ионов хлора во внешнюю сферу комплекса окислительно-восстановительная реакция не происходит и фиксируется фаза CuS . При осаждении сульфида железа формируются фазы FeS и FeS_2 с преобладанием последней.

В настоящей работе с учетом оптимальных условий осаждения тонких слоев (максимальный выход тиомочевинных координационных соединений, температура подложки) были получены полупроводниковые пленки сульфидов металлов с наиболее ярко выраженными полупроводниковыми свойствами. Экспериментальные данные по измерению оптической ширины запрещенной зоны (E_g), удельной электропроводности (σ), пикнометрической плотности (ρ), положения максимумов фотопроводимости (E_{ps}), фотолюминесценции (E_{pl}) пленок из хлоридных тиомочевинных комплексных соединений, представлены в табл. 3.

Таблица 3

Физические свойства тонких слоев сульфидов металлов

Сульфид металла	E_g , эВ	σ , См/м	E_{ps} , эВ	E_{pl} , эВ	ρ , г/см ³	Сульфид металла	E_g , эВ	σ , См/м
ZnS	3,60	$8 \cdot 10^{-7}$	3,5	2,65	4,25	Cu ₂ S	1,8	$8 \cdot 10^4$
Ga ₂ S ₃	2,85	$3 \cdot 10^{-8}$	3,11	1,80	3,45	Ag ₂ S	1,2	$6 \cdot 10^{-1}$
In ₂ S ₃	2,3	$1 \cdot 10^{-3}$	2,3	1,55; 2,3; 2,8	4,60	Al ₂ S ₃	4,1	$1 \cdot 10^{-6}$
SnS ₂	2,10	$1 \cdot 10^{-5}$	2,2	-	4,80	SnS	1,2	$1 \cdot 10^{-2}$
PbS	0,4	$1 \cdot 10^{-1}$	0,7; 0,8; 1,1	-	7,45	Cr ₂ S ₃	1,1	$4 \cdot 10^{-2}$
Bi ₂ S ₃	1,4	$1 \cdot 10^{-3}$	1,55	-	7,10	MnS	2,5	$5 \cdot 10^{-6}$
CdIn ₂ S ₄	2,3	$3 \cdot 10^{-2}$	2,3	1,55; 1,70	4,8	FeS ₂	1,3	$6 \cdot 10^{-1}$
CdBi ₂ S ₄	1,4	$5 \cdot 10^{-1}$	2,1	-	7,0	CdCr ₂ S ₄	2,1	$6 \cdot 10^{-3}$

Пропуски в таблице означают, что соответствующую величину измерить не удалось или с учетом задач исследования она не определялась.

Полученные экспериментальные значения некоторых свойств удовлетворительно согласуются с литературными данными для массивных образцов (особенно хорошо коррелируют между собой значения ширины запрещенной зоны). В некоторых случаях природа комплексов существенно влияет на свойства пленок, полученных из них. Избыток атомов серы во внутренней сфере катионного комплекса затрудняет образование вакансий серы, что сказывается на отсутствии люминесцентных свойств и сравнительно небольших значениях электропроводности пленок (табл. 2). Установлено, что пленки сульфидов, полученные из хлоридных комплексов (иногда из бромидных), обладают наибольшей кратностью фототока (ZnS , CdS , SnS_2 , Bi_2S_3) и максимальной интенсивностью свечения (ZnS , CdS , Ga_2S_3).

Формирование тонких слоев сульфидов металлов методом пиролиза аэрозоля происходит в неравновесных условиях, что сказывается на образовании менее совершенной структуры по сравнению с массивными образцами. На это указывают несколько заниженные значения плотности пленок и рассчитанные значения подвижности носителей тока.

Подбором концентраций различных активаторов нами были установлены условия синтеза легированных образцов, обладающих с практической точки зрения важными полупроводниковыми свойствами. Введение активных легирующих добавок позволяет значительно увеличить кратность фототока, интенсивность люминесценции и сместить максимум этих параметров в заданную область. Данный процесс интересен с точки зрения

твердофазных взаимодействий. Так при легировании пленок сульфида цинка или сульфида кадмия ионами меди в процессе распыления растворов при небольших концентрациях (до $1 \cdot 10^{-2}$ ат. % Си) по данным люминесцентного анализа происходит образование твердых растворов с катионным замещением Cu'_{Me} . При более высоком содержании ионов меди в слоях формируется твердый раствор внедрения, причем концентрация внедренных атомов незначительна, т. к. при $C_{\text{Cu}} = 1 \cdot 10^{-1}$ моль/л начинает выделяться самостоятельная фаза Cu_2S . После формирования твердых растворов замещения происходит образование не только Cu^* , но и O^* . Когда расстояние между этими дефектами становится достаточно малым, происходит взаимодействие по схеме:



Это способствует, с одной стороны, очищению пленок от кислорода по всему объему, а с другой, - выделению его на дислокациях в виде оксидной фазы.

Используемый метод осаждения пленок позволяет значительно расширить область твердофазной растворимости в анионной подрешетке по сравнению с массивными образцами. Например, по данным рентгенофлуоресцентной спектроскопии растворимость хлора и брома в слоях сульфида кадмия составляет, соответственно, 1,76 и 1,75 мол. %.

Для осаждения твердых растворов с катионным замещением в распыляемый раствор вводятся комплексные соединения с нужными комплексообразователями. В работе были изучены твердофазные взаимодействия в 13 тройных системах на основе сульфида кадмия с катионным замещением. Построение диаграмм «состав – свойство» совместно с данными рентгенофазового анализа позволило установить, что для большинства тонкопленочных композиций фиксируется ограниченная растворимость, а для системы $\text{CdS} - \text{ZnS}$ формируются непрерывные твердые растворы. При этом, как следует из данных рентгенофазового анализа, в системе $\text{CdS} - \text{ZnS}$ при концентрации сульфида цинка 65 мол. % происходит смена вюрцитной структуры, характерной для CdS , осажденного из $[\text{CdTM}_2\text{Cl}_2]$, на сфалеритную (ZnS). Концентрационные зависимости ширины запрещенной зоны и положения максимумов люминесценции подтверждают вывод об образовании непрерывного ряда твердых растворов в этой тонкопленочной системе (рис. 7). Данные люминесцентных исследований указывают на наличие значительного количества дефектов структуры в твердых растворах $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ (табл. 4). Максимальной интенсивностью свечения, как видно из рис. 8, обладают слои эквимольного состава.

Результаты рентгенофазового анализа пленок системы $\text{CdS} - \text{In}_2\text{S}_3$ свидетельствуют о существовании химического соединения CdIn_2S_4 со структурой шпинели, а также о формировании твердых растворов на основе In_2S_3 в концентрационной области 0 – 45 мол. % CdS . Протяженность твердых растворов на основе сульфида кадмия невелика и составляет 2 мол. % In_2S_3 (рис. 9).

В работе показано, что в системах $\text{CdS} - \text{Me}_2\text{S}_3$ при образовании твердых растворов на основе структуры сульфида кадмия происходит гетероэлектронное замещение:

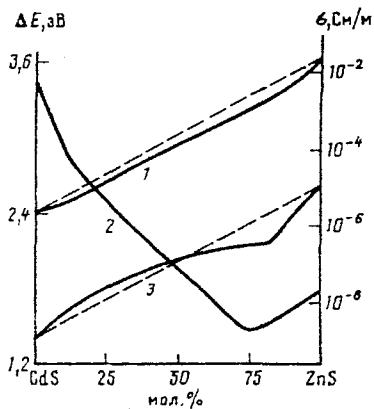
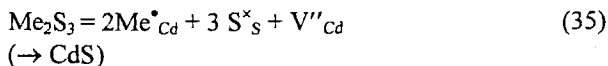


Рис. 7.

Рис. 7 Зависимость ширины запрещенной зоны (1), удельной электропроводности (2) и положения максимумов люминесценции (3) от состава пленок $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$.

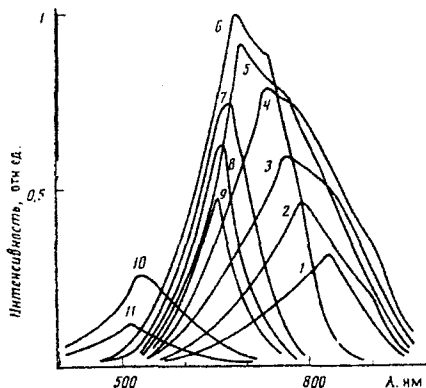


Рис. 8

Рис. 8. Спектры люминесценции пленок $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$. x: 1-0; 2-10; 3-20; 4-30; 5-40; 6-50; 7-60; 8-70; 9-80; 10-90; 11-100 мол. % ZnS .

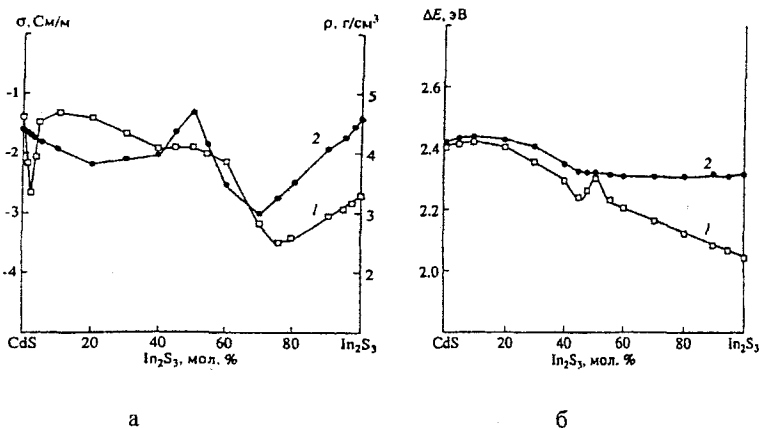


Рис. 9. Концентрационная зависимость: а - удельной электропроводности (1) и плотности (2); б - ширины запрещенной зоны (1) и положения максимумов фоточувствительности (2) пленок системы $\text{CdS} - \text{In}_2\text{S}_3$.

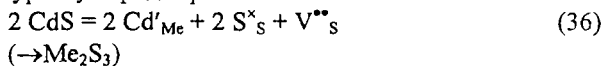
Таблица 4.

Природа оптически активных центров и преобладающих дефектов в пленках сульфидов цинка и кадмия, полученных из комплексов $[ZnTM_2Cl_2]$ и $[Cd TM_2Cl_2]$.

люминофор	ZnS		Cd _{0,5} Zn _{0,5} S	CdS	
	λ , нм E, эВ	вид дефекта		λ , нм E, эВ	λ , нм E, эВ
синее	440-470 2,80-2,64	$V_{Zn}^{\prime\prime}, (V_{Zn}Cl_S)^{\prime}$	—	—	—
голубое	—	—	528* (2,35)	—	—
зеленое	520-530 (2,38-2,34)	$(V_{Zn}O_S)^{\prime\prime}$	556* (2,23)	515-540 (2,4-2,3)	E_g
	545-565 (2,28-2,19)	$(V_{Zn}O_i)^{\prime\prime}$	571* (2,17)	—	—
желтое	—	—	616* (2,01)	—	—
оранжевое	—	—	640 (1,94)	—	—
	—	—	643 (1,93)	—	—
	—	—	680 (1,82)	—	—
красное	—	—	—	730 (1,7)	$V_{Cd}^{\prime\prime}$
	—	—	722* (1,72)	780 (1,59)	$(V_{Cd}Cl_S)^{\prime}$
	—	—	760 (1,63)	—	—
инфра-красное	—	—	810* (1,53)	810 (1,53)	$(V_{Cd}O_S)^{\prime\prime}$
—	—	—	—	970-1030 (1,28-1,2)	$(V_{Cd}Cl_S)^{\prime}$

Значения максимумов полос люминесценции для Cd_{0,5}Zn_{0,5}S, отмеченные звездочкой (*), получены при 77 К, остальные – как при 77 К, так и при 298 К.

а на основе структуры сульфида трехвалентного металла:



Согласно квазихимической реакции (35) при формировании твердых растворов образуются вакансии кадмия, а в соответствии с (36) – вакансии серы. Поскольку процесс осаждения пленок происходит через стадию образования тиомочевинных комплексов с координационным числом, рав-

ным 4 для Cd^{2+} и 6 для Me^{3+} , во внутренней сфере комплекса имеется избыток атомов серы, через которые координируется лиганд. Наличие вакансий кадмия (табл. 4) затрудняет процесс формирования твердых растворов по реакции (35).

Комплекс экспериментальных исследований показал, что в тонкопленочных системах $\text{CdS} - \text{Cr}_2\text{S}_3$ и $\text{CdS} - \text{Bi}_2\text{S}_3$ также наблюдается образование химических соединений CdCr_2S_4 , CdBi_2S_4 и твердых растворов на основе бинарных соединений. В системе $\text{CdS} - \text{Bi}_2\text{S}_3$ образуются слоистые фазы за счет внедрения сульфида кадмия в межленточное пространство структуры Bi_2S_3 .

Фотоэлектрические и люминесцентные свойства пленок на основе сульфида кадмия, которые могут найти применение для создания оптоэлектронных материалов с заданными характеристиками, представлены в табл. 5.

Нами были получены многослойные структуры и гетеропереходы на основе CdS , ZnS , Cu_{2-x}S , Ag_2S , $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$, PbS , а путем изучения их свойств определены области их применения. Особенно важными являются тонкопленочные твердые растворы $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ для массового производства солнечных батарей наземного использования, для записи и считывания оптической информации. Очень важным в практическом плане является то, что создание сложных гетероструктур можно провести единым технологическим циклом: нанести не только два сульфидных слоя с различным типом проводимости, но и омический, прозрачный в видимой области спектра контакт в виде пленки SnO_2 . В качестве базовой структуры фотоэлектрического преобразователя предлагается система $\text{SnO}_2 | \text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S} | \text{Cu}_2\text{S}$. Зонная диаграмма этой трехслойной структуры представлена на рис. 10.

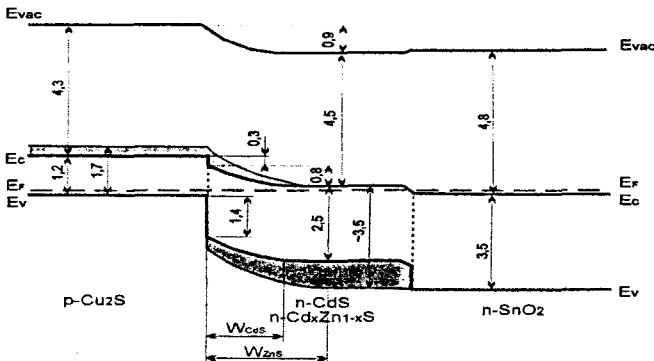


Рис.10. Энергетическая диаграмма тонкопленочной гетероструктуры $\text{SnO}_2 | \text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S} | \text{Cu}_2\text{S}$, где E_C – дно зоны проводимости, E_V – потолок валентной зоны, E_F – уровень Ферми, W – ширина области пространственного заряда. Значения энергий даны в эВ.

Таблица 5

Фотоэлектрические и фотолюминесцентные свойства
пленок смешанного состава

Люминесценция		Фоточувствительность	
1	Высокая интенсивность люминесценции: $CdS-Cu_2S$; $CdS - Ag_2S$; $ZnS - Cu_2S$; $ZnS-Ag_2S$; $ZnS - MnS$; $Cd_xZn_{1-x}S - Cu_2S$	1	Высокая интенсивность фототока: $CdS-Cu_2S$
2	Непрерывное смещение максимума люминесценции в интервале 1,4 – 2,4 эВ: $CdS - ZnS$	2	Непрерывное смещение максимума фоточувствительности в интервале 2,4 – 3,4 эВ: $CdS - ZnS$
3	Смещение максимума люминесценции в ИК области: $CdS - MnS$; $CdS - Cr_2S_3$	3	Смещение максимума фоточувствительности : $CdS-Cu_2S$ (2 – 2,4 эВ); $CdS-SnS_2$ (2,2-2,4 эВ); $CdS-Al_2S_3$ (2,4-2,6 эВ); $CdS-Ga_2S_3$ (2,4-3,1 эВ)
4	Два максимума люминесценции с заданным соотношением интенсивностей: $CdS - In_2S_3$; $Cd_xZn_{1-x}S - MnS$	4	Смещение максимума фоточувствительности в интервалах 2,2 – 2,7 и 0,7 – 0,9 эВ. Наличие отрицательной фотопроводимости для $Cd_{0,2}Pb_{0,8}S$: $CdS - PbS$
5	Гашение люминесценции : $CdS - FeS_2$	5	Наличие нескольких максимумов фоточувствительности: $CdS - Bi_2S_3$

Используемый метод позволяет также готовить слои $Cd_xZn_{1-x}S$ с меняющимся по толщине составом, создавая тем самым варизонные структуры с тянушим полем по всей толщине барьерного слоя, что повышает эффективность ФЭП. Легируя твердые растворы алюминием в процессе осаждения можно, благодаря присутствию в пленке Al_2O_3 , создать более плотную поверхность пленки, препятствующую проникновению Cu_2S в слои $Cd_xZn_{1-x}S$.

В главе 6 «Заключение» проанализированы общие закономерности получения пленок сульфидов металлов из тиомочевинных координацион-

ных соединений. Полученный комплекс экспериментальных данных позволил выделить отдельные стадии процесса осаждения пленок, каждая из которых играет существенную роль.

1. Взаимодействие солей металлов с тиомочевинной в водном растворе с образованием координационных соединений. Именно в растворе формируется ковалентная связь по донорно-акцепторному механизму между катионом металла и атомом серы в тиомочевинном координационном соединении. Таким образом, следует добиться более полного взаимодействия соли металла с тиомочевинной и свести к минимуму образование гидроксо-, аква-, ацидокомплексов. Важнейшей задачей при синтезе тиомочевинных комплексных соединений является подавление гидролиза. Поддерживая определенную кислотность раствора на основании значений pH начала образования гидроксокомплексов, можно значительно уменьшить их содержание.

Для осаждения сульфидов металлов с определенной структурой и свойствами в настоящей работе предложено конструировать состав и строение исходных тиомочевинных комплексов на основании построенных диаграмм преобладания. Использование диаграмм преобладания позволяет также проводить легирование активными примесями в процессе формирования пленки. Для получения слоев с близким к стехиометрии составом необходимо использовать однородные катионные тиомочевинные комплексы, а в случае легированных слоев во внутреннюю сферу комплексного соединения надо вводить нужный лиганд. Таким образом, формировать внутреннюю сферу комплекса следует так, чтобы его строение определяло осаждение сульфида с конкретной структурой и заданным фазовым составом.

2. Осаждение тиомочевинного комплекса из раствора. Процессы, протекающие в исходных растворах при комнатной температуре и в условиях, необходимых для получения слоев на поверхности подложки, в основном, идентичны. Схожесть составов комплексных соединений, образуемых в исходном растворе и осажденных на нагреваемой подложке, обусловлена мгновенным, подобно «закалке», испарением растворителя. На подложке фиксируются в качестве промежуточного этапа однородные катионные и смешанные нейтральные комплексы. В некоторых случаях растворитель может входить в состав внутренней сферы в виде координированной молекулы воды.

При низких температурах возможно постепенное испарение растворителя, приводящее к концентрированию раствора, изменению распределения координационных форм (рис. 3) и выделению кристаллов комплекса, термодеструкция которого определяет состав сульфида металла. Например, осаждение при низких температурах одновременно халькозина Cu_2S и джарлента $Cu_{1,96}S$ связано с перестройкой структуры твердой фазы в процессе получения. При более высоких температурах наблюдается вы-

деление единственной фазы - $\text{Cu}_{1,76}\text{S}$, что свидетельствует о более выраженных процессах «закалки» в этих условиях.

В твердофазных тиомочевинных фторидных и хлоридных комплексах образуется внутримолекулярная водородная связь $\text{N} - \text{H} \cdots \text{F} (\text{Cl})$, которая способствует ослаблению связей $\text{N} - \text{H}$ и $\text{C} - \text{N}$ в комплексном соединении, что, в конечном счете, сказывается на процессе его термического разрушения.

3. Термодеструкция тиомочевинных координационных соединений.

Перераспределение электронной плотности в молекуле тиомочевины в результате комплексообразования способствует ослаблению связи $\text{C} - \text{S}$ и ее диссоциации при термическом воздействии (22). Температура начала разложения определяется, в основном, природой ацидолигандов и внешне-сферных анионов (24), а присутствие кислородсодержащих ионов в составе комплексных соединений обуславливает окислительно - восстановительное взаимодействие продуктов термоллиза (25, 26).

Пиролитическому разрыву связи при более низких температурах могут предшествовать стадии изомеризации $[\text{CdTM}_2\text{I}_2]$ и реакции деактивации-аниации $[\text{CuTM}_3\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}$, связанной с отщеплением молекулы воды и вхождением внешнего аниона (Cl^-) во внутреннюю сферу $[\text{CuTM}_3\text{Cl}]$.

4. Взаимодействие сульфида металла с поверхностью подложки.

При попадании исходного раствора на подложку происходит ориентация и взаимодействие тиомочевинного комплекса с активными центрами подложки. В случае кварцевой или подобной ей этими центрами являются силанольные группы (OH), при низких температурах осаждения возможно участие перенапряженных силоксановых группировок. Тиомочевинный комплекс, являясь связующим звеном между гидрофильной поверхностью кварцевой подложки и гидрофобными частицами сульфида металла, способствует адгезии пленки.

Плохая смачиваемость металлических и кремниевых подложек затрудняет осаждение сульфида. Использование спиртовых растворов, а также предварительное кратковременное воздействие слабых ($< 1 \text{ Тл}$) импульсных магнитных полей приводит к адсорбции атмосферной влаги на поверхности кремния и образованию гидратного покрова, способствующего осаждению сульфида металла, что подтверждает силанольную природу центров.

5. Зарождение и рост пленки. Формирование тонких слоев происходит за счет освободившихся валентных возможностей фрагментов $-\text{Me} - \text{S} -$, образующихся в процессе термодеструкции комплексов, которые и взаимодействуют с сульфидом, формирующимся на активном центре подложки. Таким образом реализуется островной характер роста пленки. Срастаясь, островки создают сетчатый рельеф, пронизанный каналами. Такая дефектная структура пленки способствует дальнейшему росту слоя путем заполнения каналов и пустот (рис. 5).

Температурный интервал осаждения сульфидов металлов ограничивается, с одной стороны, температурой разложения комплексного соединения, с другой, - так называемой «предельной» температурой, по достижении которой образования пленки не происходит из-за интенсивного испарения раствора при подходе к подложке и уменьшения числа активных центров вследствие десорбции воды с поверхности.

Анализ комплекса полученных данных позволяет выявить роль тиомочевинных комплексных соединений при получении сульфидов металлов, которую иллюстрирует следующая схема:



(36)

Реальная дефектная структура сульфида металла формируется в зависимости от ближайшего окружения комплексообразователя во внутренней координационной сфере. При этом возможно непосредственное направленное легирование анионными заместителями с реализацией механизма замещения в структуре сульфида. С другой стороны, во внутренней сфере тиомочевинного координационного соединения при определенных условиях можно создать предпосылки для образования точечных дефектов кристаллической решетки, концентрацию которых можно менять, влияя на отклонение от стехиометрии. Таким образом, можно говорить о генетической связи между составом и строением окружения центрального атома в тиомочевинном координационном соединении и окружением катинообразователя в решетке сульфида.

Кристаллическая решетка сульфида как новой твердой фазы, возникающей при перестройке координационного соединения, подвергается значительному влиянию со стороны исходной структуры. Это влияние, в основном, оказывается точечной симметрией комплексных частиц, а также строением фрагментов ближайшего окружения и проявляется в осаждении различных полиморфных модификаций. Так, существование или отсутствие стериических затруднений по отношению к решетке сульфида позволяют сульфиду кадмия, выделяемому из тиомочевинных координационных соединений, одинаково легко кристаллизоваться в двух полиморфных модификациях – вюрцита и сфалерита в зависимости от строения исходных комплексных частиц.

Состояние окисления катионообразователя играет особую роль при получении сульфидов металлов с переменным состоянием окисления. Окислительно-восстановительные процессы развиваются в координационных соединениях и при непосредственном участии связанных с комплексобразователем лигандов молекул тиомочевины. Основываясь на выборе ацидолиганда или его замещении в ТКС можно контролировать состояние окисления металла в сульфиде. При этом в зависимости от природы металла в присутствии тиомочевины стабилизируется либо высшее (Cu^{II}), либо низшее (Fe^{II}) состояния окисления.

Связывание сульфида металла с подложкой осуществляется с участием смешанных ацидо- или гидроксидных тиомочевинных комплексов. Эти координационные соединения являются тем промежуточным звеном, которое определяет механизм роста тонкого слоя при распылении растворов и селективность адгезии слоя к подложкам из различных материалов. Таким образом, в методе распыления аэрозолей тиомочевинные координационные соединения выполняют и эту специфическую роль.

При интерпретации механизма формирования твердых растворов с катионным замещением было учтено, что в водных растворах с различными комплексобразователями не зафиксировано многоядерных комплексов с разнородными ядрами. Это свидетельствует о независимом существовании комплексов с тем или иным определенным комплексобразователем и их независимом разложении. Условия осаждения пленки таковы (образование сульфида металла происходит при температуре не выше 523 К), что твердофазное взаимодействие сульфидов практически заторможено. Следовательно, взаимодействие происходит за счет освободившихся валентных возможностей структурных фрагментов в момент термодеструкции комплексного соединения. В этом случае твердофазное взаимодействие может быть затруднено за счет присутствия примесей (например, в системе $\text{CdS} - \text{Al}_2\text{S}_3$). С другой стороны, существует возможность значительно расширить концентрационный интервал растворимости компонентов по сравнению с другими способами получения смешанных слоев сульфидов металлов (например, система $\text{CdS} - \text{PbS}$). Специфика твердофазного взаимодействия и неравновесность процессов, протекающих в тонкопленочных

слоях при осаждении из тиомочевинных координационных соединений, позволяет избежать «несовместимости» частиц растворителя и растворенного вещества, что выражается в действии классических факторов: 1) неоднотипность кристаллической структуры; 2) разная химическая природа компонентов; 3) несоответствие размеров замещающих друг друга атомов.

Вследствие того, что процесс образования сульфидов происходит на воздухе, особого внимания заслуживает вопрос о роли кислорода при формировании слоев. В этом случае следует рассматривать четыре направления:

1. Замещение вакансий серы, образующихся в естественном процессе формирования сульфида.
2. Замещение кислородом узлов серы при удалении атомов галогенов Hal_s , что сопровождается генерацией вакансий металла и образованием комплексов $[\text{V}_{\text{Me}}(\text{O}_s)_2]''$:

$$\text{Me}^x_{\text{Me}} + 2\text{Hal}'_s + 2e' + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow [\text{V}_{\text{Me}}(\text{O}_s)]'' + \text{MeHal}_2(\text{g}) + \text{O}^x_s + 2h'$$
 Такой механизм вхождения кислорода приводит, в частности, к уменьшению электропроводности пленок.
3. Адсорбция кислорода на поверхности образующейся пленки сульфида металла.
4. Вхождение кислорода в междоузельные положения для «залечивания» неравновесных структурных несовершенств с образованием комплексов $(\text{V}_{\text{Me}}\text{O}_i)''$. В присутствии постороннего примесного катиона металла междоузельный кислород способен образовывать оксидную фазу (см.схему 34).

Первые три процесса усиливаются с повышением температуры осаждения слоев. Важным моментом является то, что кислород не только способствует улетучиванию органических примесей, но и активирует ряд физических параметров (люминесценция в красной области спектра для ZnS и CdS , фотопроводимость слоев PbS). В то же время, при высоких температурах кислород может окислять сульфиды до сульфатов: например, образование фазы CuSO_4 фиксируется при 673 К, PbSO_4 - при 513 К, CdSO_4 и ZnSO_4 - при 903 К.

В заключении следует отметить, что рассмотренные общие закономерности могут быть использованы при осаждении тонкопленочных селенидов, оксидов и нитридов металлов с полезными свойствами. Учитывая, что сульфиды кадмия, цинка, индия обладают гаммой люминесцентных и фотоэлектрических свойств, в определенных диапазонах значений имеющих применение в электронной технике, нами были прогнозированы условия получения слоев смешанного состава $\text{CdS} - \text{CdIn}_2\text{S}_4 - \text{In}_2\text{S}_3 - \text{ZnS}$ с интересными оптоэлектронными свойствами. Формируя во внутренней сфере комплексного соединения ковалентные связи Ta - N были получены полупроводниковые пленки нитрида тантала.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Установлена многостадийность процесса целенаправленного синтеза полупроводниковых сульфидов из тиомочевинных координационных соединений, включающего следующие этапы: 1. взаимодействие солей металлов с тиомочевинной в водном растворе с образованием координационных соединений; 2. осаждение тиомочевинного комплекса из раствора в виде твердой фазы; 3. его термодеструкция; 4. взаимодействие образовавшегося сульфида металла с поверхностью подложки; 5. зарождение и рост пленки. Процессы, протекающие на нагретой подложке, формируются уже в исходном растворе. Показано, что осаждение сульфида металла в нейтральной и кислой средах осуществляется через стадию образования тиомочевинных комплексов, при этом основными стадиями являются формирование и деструкция этих координационных соединений. Методом пиролиза аэрозоля растворов тиомочевинных координационных соединений получены тонкие слои 15 сульфидов металлов, 3 тройных соединений, 13 тонкопленочных композиций на основе сульфида кадмия, а также ряд тонкослойных гетероструктур.
2. На основании термодинамического анализа с учетом неидеального поведения ионов в растворе установлены концентрационные области существования и преобладания различных комплексных форм, состав которых зависит от значения pH, природы исходной соли металла и концентрации тиомочевины. В качестве основы для моделирования состава исходного раствора предложено использовать распределительные диаграммы и диаграммы преобладания, которые позволяют осуществлять выбор концентрационных областей для осаждения однородных и смешанных тиомочевинных координационных соединений. Анализ теоретически рассчитанных диаграмм различных солей кадмия показал, что концентрационная граница, отделяющая области доминирования аквакомплексов и тиомочевинных однородных координационных соединений, проходит практически одинаково. Использование растворов, соответствующих областям преобладания однородных тиомочевинных комплексов, дает возможность получать сульфиды с близким к стехиометрическому составом, а из смешанных комплексов – тонкопленочные твердые растворы. Показано возрастание доли смешанных координационных соединений в ряду солей с анионами F^- - NO_3^- - SO_4^{2-} - CH_3COO^- - Cl^- - Br^- - I^- . Осаждению сульфида через стадию образования тиомочевинного комплекса мешает присутствие ацидо- и гидросокомплексов, доля которых зависит от природы используемой соли металла и ки-

слотности раствора. Содержание этих комплексов сказывается на присутствии в осаждаемых слоях оксидов металлов.

3. Состав осаждаемых на подложке тиомочевинных комплексов зависит от природы используемой соли металла и концентрации тиомочевины в исходном растворе. При применении нитратов и фторидов металлов образуются катионные комплексы, а использование анионов других кислот приводит к формированию нейтральных смешанных координационных соединений, возможно образование и бикомплексов. В состав внутренней сферы комплекса могут входить такие лиганды, как H_2O и OH . В процессе комплексообразования тиомочевина, являющаяся амбидентатным лигандом, координируется через атом серы. Анионы кислот проявляют, как правило, емкость, равную единице, а ион SO_4^{2-} может быть как моно-, так и бидентатным, а при избытке тиомочевины переходить во внешнюю сферу комплекса. В некоторых тиомочевинных координационных соединениях наблюдается образование внутримолекулярной водородной связи с анионами F и Cl .
4. Установлено, что металлы переменной валентности могут вступать в окислительно-восстановительное взаимодействие, приводящее к уменьшению степени окисления комплексообразователя. Основная стадия процесса $\text{Cu}^{+2} \rightarrow \text{Cu}^{+1}$ связана с π -акцепторным влиянием S-координированной молекулы тиомочевины, приводящим к гомолитическому отщеплению радикалов Cl . При полном замещении тиомочевинной всех координационных мест при ионе меди состояние окисления Cu^{2+} стабилизируется. Механизм изменения состояния окисления $\text{Fe}^{+3} \rightarrow \text{Fe}^{+2}$ связан с взаимодействием экваториальных молекул $\text{S}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$ в цис-положении с образованием окисленной формы формамидиндисульфида. Взаимодействие Sn^{+2} и Sn^{+4} с тиомочевинной в водных растворах не приводит к изменению состояния окисления этих металлов. Изменение степени окисления комплексообразователя в присутствии тиомочевины в растворе приводит к образованию различных фаз в осаждаемых пленках. При использовании солей меди осаждаются Cu_2S , $\text{Cu}_{1,96}\text{S}$, $\text{Cu}_{1,76}\text{S}$, $\text{Cu}_{1,75}\text{S}$, CuS , для солей железа – FeS и FeS_2 .
5. Показано, что деструкция тиомочевинных комплексных соединений на нагретой подложке происходит за счет термического возбуждения связей $\text{C} - \text{S}$ в координированной молекуле тиомочевины. Основным твердофазным продуктом термодеструкции является сульфид металла, а состав газообразных продуктов термо-

лиза определяется природой координированного или внешне-сферного аниона. При разложении координационных соединений возможно включение ионов хлора, брома и кислорода в структуру образующегося сульфида металла с замещением иона серы. Присутствие кислородсодержащих анионов способствует протеканию окислительно-восстановительных реакций между продуктами термоллиза. При использовании хлоридных и иодидных тиомочевинных комплексов возможно образование интермедиатов, что способствует уменьшению энергии активации разложения. Для солей кадмия и меди (I) термической деструкции при нагревании предшествуют реакции изомеризации и деактивации – аниции, соответственно.

6. Экспериментально установлено, что для тиомочевинных соединений кадмия термическая устойчивость возрастает в ряду $[\text{Cd}(\text{TM})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ – $[\text{Cd}(\text{TM})_4](\text{NO}_3)_2$ – $[\text{Cd}(\text{TM})_4]\text{F}_2$ – $[\text{Cd}(\text{TM})_2\text{I}_2]$ – $[\text{Cd}(\text{TM})_2\text{Br}_2]$ – $[\text{Cd}(\text{TM})_2\text{SO}_4]$ – $[\text{Cd}(\text{TM})_2\text{Cl}_2]$ – $[\text{Cd}(\text{TM})_4]\text{SO}_4$. Тип полиморфной модификации образующегося сульфида зависит от состава и строения исходных комплексов – прекурсоров. При экранировании иона кадмия объемными лигандами (TM, CH_3COO^-) выделяется сфалеритная структура, тогда как в случае лигандов, не вызывающих стерических затруднений (Cl^- , Br^-), образуется CdS вюрцитной модификации. Атомы иода практически не входят в решетку сульфида, но, являясь на одном из этапов участником первой координационной сферы кадмия, создают такие искажения, которые «запоминаются» решеткой. Это проявляется в том, что часть сульфида кадмия в этом случае кристаллизуется в структуре сфалерита.
7. На основании анализа процессов, протекающих на нагреваемой подложке, и характера кинетических кривых роста слоя предложены схемы взаимодействия сульфида металла с поверхностью различных подложек. Показано, что на кварцевой или другой, содержащей силанольные группы, подложке осаждение сульфида протекает через стадию закрепления смешанного тиомочевинного комплекса на активных центрах подложки, которыми являются силанольные группы. В этом случае тиомочевинные комплексы способствуют адгезии между гидрофильной поверхностью кварцевой подложки и гидрофобной сульфидной пленкой за счет образования кислородных мостиков $\text{Me} - \text{O} - \text{Si}$. Иной механизм роста реализуется на кремниевых и металлических подложках. Небольшая адгезия слоя свидетельствует о неспецифическом (физическом) взаимодействии с поверхностью. Процесс формирования слоев сульфида на кварцевой подложке включает этапы воз-

никновения зародышей, образования каналов и формирования сплошной пленки за счет их заполнения. Приведенное формально - кинетическое описание роста пленки в стационарном потоке распыляемого раствора учитывает стадийное формирование слоя. Анализ кинетических кривых роста слоя позволил подтвердить механизм взаимодействия тиомочевинных координационных соединений с поверхностью кварцевой подложки, несущей гидратный покров. Основными частицами, осуществляющими взаимодействие с силанольными группами Si-OH, являются тиомочевинные координационные соединения, имеющие в своем составе координированные ионы гидроксидов или галогенид-ионы.

8. Установлено, что процесс превращения тиомочевинных координационных соединений в сульфид металла является топохимическим. Его механизм определяется природой прекурсоров и моделируя внутреннюю координационную сферу комплекса, можно управлять свойствами полупроводниковых пленок сульфидов металлов. Проведенные исследования позволили не только найти корреляционную зависимость «комплекс – сульфид – дефектность – свойства», но установить природу и концентрацию активных центров, определяющих практически важные свойства пленок – люминесценция, фоточувствительность и ряд других.
9. На основании данных по измерению электрофизических, оптических, фотоэлектрических и люминесцентных свойств сульфидов меди, серебра, цинка, кадмия, алюминия, галлия, индия, свинца, олова, висмута, хрома, марганца, железа рассмотрена зависимость свойств пленок от условий получения. Обнаружено, что помимо природы комплексной соли, определенное влияние оказывает температура подложки и значение pH распыляемого раствора. Подбором концентраций различных активаторов были установлены условия синтеза легированных слоев сульфидов металлов. Установлено, что применение метода осаждения из тиомочевинных координационных соединений позволяет значительно расширить область растворимости при формировании твердых растворов. Изучение твердофазного взаимодействия в тройных системах на основе сульфида кадмия показало, что для большинства тонкопленочных композиций наблюдается ограниченная растворимость. Наибольшая протяженность области ограниченных твердых растворов на основе сульфида кадмия наблюдается в системе $CdS - In_2S_3$ - до 45 мол. % In_2S_3 . В системе $CdS - ZnS$ реализуется непрерывный ряд твердых растворов со смешанной вюрцитной структуры на сфалеритную при 65 мол. % ZnS . В ряде тройных систем обнаружено существование химических со-

единений в тонкопленочном состоянии (CdIn_2S_4 , CdBi_2S_4 , CdCr_2S_4), при этом в системе $\text{CdS} - \text{Bi}_2\text{S}_3$ происходит внедрение сульфида кадмия в межленточное пространство структуры Bi_2S_3 , т.е. формируются слоистые фазы.

10. Выявлены перспективные области применения пленок сульфидов металлов, осажденных из тиомочевинных координационных соединений в приборах микро- и оптоэлектроники – фоторезисторы, фотошаблоны, люминофоры, элементы автоматики, не требующие больших токов. Разработаны режимы осаждения из растворов сложных гетероструктур в едином технологическом цикле. Показана возможность осуществления позитивного люминесцентного фотопроекции на композиционных фотоматериалах. Предложено использование тонкопленочного материала на основе твердых растворов $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ для записи и считывания оптической информации. Обоснован выбор материалов и разработана технология изготовления солнечного элемента на основе структуры $\text{SnO}_2 | \text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S} | \text{Cu}_2\text{S}$ с КПД ФЭП равным 6 %.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Угай Я.А., Яценко О.Б., Семенов В.Н., Авербах Е.М. Получение пленок CdS и PbS методом пульверизации // Известия АН СССР. Неорганические материалы. 1973. Т.9. № 11. С.2055-2056.
2. Угай Я.А., Яценко О.Б., Семенов В.Н., Дынник А.П., Авербах Е.М. О взаимодействии сульфидов кадмия и свинца в тонких пленках. // В кн.: Полупроводниковые материалы и их применение. Воронеж. 1974. С.132-135.
3. Угай Я.А., Яценко О.Б., Семенов В.Н., Дынник А.П., Авербах Е.М. Фотозлектрические свойства пленок, содержащих сульфиды кадмия и свинца. // В кн.: Полупроводниковые материалы и их применение. Воронеж. 1974. С.188-192.
4. Угай Я.А., Яценко О.Б., Авербах Е.М., Дынник А.П., Семенов В.Н. Электрохимический способ получения пленок, содержащих сульфиды кадмия и свинца // Электрохимия. 1976. Т.12. № 5. С.835.
5. Семенов В.Н., Бахтин А.Я. Получение пульверизацией пленок сульфида олова и их свойства. // В кн.: Полупроводниковые материалы и их применение. Воронеж: Изд. ВГУ. 1977. С.195-198.
6. Семенов В.Н., Бабенко Ю.Е., Авербах Е.М., Анохин В.З., Миттова И.Я. Взаимодействие с кремнием окислов металлов, полученных пульверизацией. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1978. Т.14. № 8. С.1529-1530.

7. Угай Я.А., Семенов В.Н., Авербах Е.М. Получение пленок ZnS-CdS методом пульверизации. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1978. Т.14. № 8. С.1529-1530.
8. Авербах Е.М., Семенов В.Н. Временная зависимость тока в пленках, содержащих сульфиды Cd и Pb. // В кн.: Физико-химия полупроводникового материаловедения. Воронеж. 1978. С.73-77.
9. Семенов В.Н., Авербах Е.М., Михалева Л.А. ИК спектроскопическое изучение взаимодействия тиомочевины с хлоридом кадмия при получении слоев CdS пульверизацией. // Ж. неорган. химии. 1979. Т.24. № 4. С.911-915.
10. Авербах Е.М., Семенов В.Н. О получении легированных пленок CdS методом пульверизации. // В кн.: Физико-химия полупроводникового материаловедения. Воронеж. 1979. С.100-103.
11. Угай Я.А., Авербах Е.М., Семенов В.Н. О получении гетеропереходов на основе сульфидов металлов пульверизацией. // Электронная техника. Серия Материалы. 1980. Вып.9. С.68-71.
12. Семенов В.Н., Авербах Е.М., Угай Я.А. О взаимодействии солей свинца с тиомочевинной при получении пленок PbS методом пульверизации. // Ж. прикл. химии. 1980. Т.53. № 1. С.30-34.
13. Угай Я.А., Семенов В.Н., Авербах Е.М. Влияние комплексобразования на получение пленок сульфида меди из водного раствора тиомочевины и хлорида меди пульверизацией. // Ж. неорган. химии. 1981. Т.26. № 1. С.271-273.
14. Авербах Е.М., Семенов В.Н. Получение и свойства полупроводниковых пленок CdS-Cu₂S // В кн.: Физико-химические процессы в полупроводниках и на их поверхности. Воронеж: Изд. ВГУ. 1981. С.105-109.
15. Авербах Е.М., Семенов В.Н., Угай Я.А. Композиция для изготовления светочувствительного слоя фотосопротивления. А.С. 936760 СССР от 16.02.82.
16. Авербах Е.М., Семенов В.Н. Фотоэлектрические свойства пленок PbS, полученных методом пульверизации. // В кн.: Полупроводниковые материалы и тонкие пленки на их основе. Воронеж: ВГУ. 1982. С.66-68.
17. Угай Я.А., Семенов В.Н., Авербах Е.М. Получение пленок сульфидов металлов методом пульверизации. // В кн.: Получение и свойства тонких пленок. Киев: Наукова Думка. 1982. С.58-60.
18. Угай Я.А., Семенов В.Н., Авербах Е.М. Термическое разложение комплексных соединений [Me(N₂H₄CS)₂Cl₂]. // XV Всесоюзное Чугаевское совещание по химии комплексных соединений. Тез. докл. Киев. 1985. Т.1. С.287.
19. Семенов В.Н., Авербах Е.М., Погуляева И.В. Взаимодействие сульфида металла с поверхностью кварцевой подложки. // В кн.: Физико-

- химические процессы в гетерогенных структурах. Воронеж: Изд. ВГУ. 1985. С.114-120.
20. Угай Я.А., Семенов В.Н., Авербах Е.М., Шамшеева И.Л. Исследование термического разложения дихлородитиомочевинакадмия (II). // Ж. общей химии. 1986. Т.56, № 9. С.1945-1950.
 21. Семенов В.Н., Деревянко Е.В. Исследование механизма осаждения сульфида цинка при распылении растворов $ZnCl_2$ и N_2H_4CS на нагретую подложку. // В. кн.: Теория и практика физико-химических процессов в микроэлектронике. Воронеж: Изд. ВГУ. 1986. С.81-85.
 22. Семенов В.Н., Авербах Е.М., Ноздрин Л.А., Шамшеева И.Л. Координация солей металлов с тиомочевинной на подложке при получении пленок сульфидов металлов. // В. кн.: Теория и практика физико-химических процессов в микроэлектронике. Воронеж: Изд. ВГУ. 1986. С.85-87.
 23. Семенов В.Н., Деревянко Е.В., Клюев В.Г., Кушнир М.А. Люминесцентные свойства пленок $ZnS:Ag$, полученных распылением растворов на нагретую подложку. // Электронная техника. Серия Материалы. 1986. Вып. 6 (217). С. 26-28.
 24. Семенов В.Н., Деревянко Е.В., Клюев В.Г., Кушнир М.А., Малая Л.Я. Получение люминесцентных пленок сульфида цинка распылением растворов на нагретую подложку. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1987. Т.23. № 2. С.202-205.
 25. Клюев В.Г., Семенов В.Н., Кушнир М.А. Светочувствительные люминесцирующие пленки сульфида кадмия, полученные химическим осаждением. // Ж. научной и прикладной фотографии и кинематографии. 1987. Т.32. № 4. С.303-305.
 26. Авербах Е.М., Боднар Д.М., Семенов В.Н., Яценко О.Б. Способ получения пленок нитрида тантала. А.С. 1313016 СССР от 22.01.87.
 27. Семенов В.Н., Клюев В.Г., Кушнир М.А. Люминесцентные свойства пленок $CdS:Ag$, полученных распылением растворов на нагретую подложку. // Электронная техника. Серия Материалы. Вып.2 (223). 1987. С.77-79.
 28. Угай Я.А., Семенов В.Н., Шамшеева И.Л. Механизм осаждения сульфидов металлов при распылении растворов на нагретую подложку. // В кн.: Применение металлорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов. М.: Наука. 1987. С.193-194.
 29. Семенов В.Н. Химическое взаимодействие солей кадмия с тиомочевинной. // В кн.: Разработка, исследование новых материалов и технологий их получения. VIII научно-техническая конференция Уральского политехнического института. Свердловск. 1988. С.20-21.
 30. Угай Я.А., Семенов В.Н., Авербах Е.М., Шамшеева И.Л. Исследование взаимодействия солей кадмия с тиомочевинной при получении

- пленок сульфида кадмия // Ж. прикл. химии. 1988. Т.61. № 11. С.2409-2414.
31. Семенов В.Н., Клюев В.Г., Кушнир М.А., Шамшеева И.Л. Получение люминесцентных пленок сульфида кадмия распылением растворов на нагретую подложку. // Электронная техника. Серия Материалы. 1988. Вып.8 (237). 12 с.
 32. Семенов В.Н., Шамшеева И.Л. Зависимость люминесцентных свойств пленок сульфида кадмия от условий получения. // VIII научно-техническая конференция Уральского политехнического института «Разработка, исследование новых материалов и технологий их получения». Свердловск. 1988. С.21.
 33. Шамшеева И.Л., Семенов В.Н. Термодинамический расчет процессов осаждения пленок сульфидов металлов. // В кн.: Физико - химические основы электронного материаловедения. Материалы V Всесоюзной школы. Новосибирск. 1988. С.155.
 34. Семенов В.Н., Авербах Е.М., Шамшеева И.Л. Моделирование процессов осаждения пленок сульфидов металлов распылением растворов на нагретую подложку. // В кн.: Термодинамика и материаловедение полупроводников. Материалы IV Всесоюзной конференции. М.1989. Т.2. С.416.
 35. Семенов В.Н., Авербах Е.М. Получение тонкопленочных полупроводниковых материалов из растворов координационных соединений. // XIV Межд. съезд по общей и прикл. химии. Рефераты докл. и общ. М.: Наука. 1989. Т.2. С.325.
 36. Угай Я.А., Семенов В.Н. Взаимодействие тиомочевины с солями цинка при получении пленок ZnS. // Ж. общей химии. 1989. Т.59. № 10. С.2177-2185.
 37. Семенов В.Н., Клюев В.Г., Кушнир М.А., Бабаев Т.Ш. Люминесцентные свойства пленок ZnS:Cu, полученных распылением растворов на нагретую подложку. // Электронная техника. Серия Материалы. Вып.3 (240). 1989. С.68-70.
 38. Семенов В.Н., Клюев В.Г., Кушнир М.А., Марков А.В. Люминесцентные свойства тонких пленок ZnS:CdS, полученных методом распыления растворов на нагретую подложку. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1989. №12. С.168-170.
 39. Семенов В.Н., Авербах Е.М., Шамшеева И.Л., Цой Л.Г. Термическое разложение комплексного соединения $[Cd(N_2H_4CS)_2(CH_3COO)_2]$. // В кн.: Физико-химия материалов и процессов в микроэлектронике. Воронеж: Изд. ВГУ. 1989. С.93-99.
 40. Семенов В.Н., Авербах Е.М., Угай Я.А. Свойства тонких пленок твердых растворов $Cd_xZn_{1-x}S$. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1990. Т.26. № 10. С.2030-2032.

41. Семенов В.Н., Киснадат К. Комплексообразование сульфата кадмия с тиомочевинной при получении пленок сульфида кадмия // Ж. прикл. химии. 1990. Т.63. № 1. С.31-35.
42. Семенов В.Н. Получение и свойства пленок In_2S_3 . // Ж. неорганической химии. 1991. Т.36. № 3. С.591-596.
43. Семенов В.Н., Клюев В.Г., Кушнир М.А., Сушкова Т.П. Получение и люминесцентные свойства легированных пленок сульфида цинка. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1991. № 7. С.153-155.
44. Семенов В.Н. Моделирование состава раствора для осаждения пленок CdS из иодида кадмия и тиомочевины. // Ж. прикл. химии. 1991. Т.64. №1. С.173-175.
45. Семенов В.Н. Сравнительная устойчивость комплексов кадмия в водных растворах $\text{CdF}_2\text{-N}_2\text{H}_4\text{CS}$. // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 1992. Т.35. Вып.3. с.58-59.
46. Семенов В.Н., Особенности ИК спектроскопического исследования реакционной способности тиомочевины. // Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология. 1992. Т.35. Вып.11-12. С.137-139.
47. Семенов В.Н., Власенко Н.В. Процессы комплексообразования в системах тиомочевина - кадмиевая соль кислородсодержащей кислоты. // Ж. неорганической химии. 1992. Т.37. № 4. С.929-933.
48. Семенов В.Н. Математический расчет равновесных концентраций и построение диаграмм преобладания в системах «галогенид кадмия-тиомочевина». // В кн.: Применение математических методов для описания и изучения физико-химических равновесий. Материалы VII Всесоюзной школы-семинара. Новосибирск. 1992. С.18-19.
49. Семенов В.Н. Моделирование состава раствора для осаждения пленок CdS из хлорида кадмия и тиомочевины. // Ж. прикл. химии. 1992. Т.65. №7. С.1489-1493.
50. Семенов В.Н., Золотухина Л.А. Физические свойства тонких пленок системы $\text{CdS-Cu}_2\text{S}$. // Неорганические материалы. Т.28. № 7. 1992. С.1370-1373.
51. Семенов В.Н., Клюев В.Г., Кушнир М.А., Санина Т.А., Малая Л.Я. Спектрально-люминесцентные свойства пленок, полученных распылением растворов тиомочевинных комплексов кадмия на нагретую подложку. // Ж. прикл. спектроскопии. 1993. Т.59. № 1-2. С.114-119.
52. Семенов В.Н., Сушкова Т.П., Клюев В.Г., Кушнир М.А., Марков А.В. Люминесцентные свойства пленок CdS, легированного медью, полученных распылением растворов на нагретую подложку. // Неорганические материалы. 1993. Т.29. № 3. С.323-326.
53. Семенов В.Н., Авербах Е.М., Лукин А.Н. Образование твердых растворов в пленках системы CdS-PbS , полученных распылением растворов на нагретую подложку. // Вестник Нижегородского государственного университета. Материалы, процессы и технологии электронной техники. Нижний Новгород. 1994. С.143-147.

54. Семенов В.Н., Сушкова Т.П., Клюев В.Г., Кушнир М.А. Фотолуминесцентные свойства легированных пленок $Cd_xZn_{1-x}S$. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1994. № 7. С.60-64.
55. Семенов В.Н. Исследование термодеструкции тиомочевинных комплексов методом дериватографии. // В кн.: Труды Всероссийск. конф. по термическому анализу и калориметрии. Казань. 1996. С.177-179.
56. Levin M.N., Semenov V.N. Pulsed magnetic field deposition of thin films on semiconductor substrates. // Material Research Society Spring Meeting Abstracts. San-Francisco. 1996. I.13.13.
57. Семенов В.Н., Остапенко О.В. Получение пленок Cr_2S_3 распылением растворов на подложку. // В. кн.: Физика и технология тонких пленок. VI Международная конференция. Тез. докл. Ивано-Франковск. 1997. С. 132.
58. Kluev V.G., Kustov A.T., Latyshev A.N., Malaya L.Va., Semenov V.N. Photostimulated formation of information storage centers and photoluminescent read-out // Proceeding of SPIE. 1998. Vol. 3347. P.355-357.
59. Kluev V.G., Kustov A.T., Latyshev A.N., Malaya L.Va., Semenov V.N. Mechanism of photostimulated transformation of adsorbed metallic centers and luminescent read-out. // Proceedings of ICPS'98. 1998. V.1. P.437-440.
60. Semenov V.N., Naumov A.V., Kalushny A.S. Growth Mechanisms of the films of metal sulphides from thiocarbamide complexes. Third international Conference Single crystal growth, strength problems and heat mass transfer. Proceedings. Obninsk. Russia. 1999. V2. P.443-445.
61. Семенов В.Н., Наумов А.В. Формальная кинетика осаждения тонкого слоя из потока распыляемого раствора. // Конденсированные среды и межфазные границы. 1999. Т.1. № 2. С.176-180.
62. Klyev V.G., Latyshev A.N., Semenov V.N., Meteleva Yu.V., Kustov A.I. Formation instability of metal clusters on the surface of $Cd_xZn_{1-x}S$ thin films under uv-laser irradiation. European Materials research society. Spring meeting. Strasbourg. 1999. A-32.
63. Levin M.N., Semenov V.N. Pulsed Magnetic Field Assisted Thermal spraying synthesis of sulfides and oxides metals films. MRS Fall Meeting Symposia «Thermal Spray – Materials. Sin the sis by Thermal Spraying. Boston. USA. 1999. P.195-196.
64. Семенов В.Н., Лукин А.Н., Волков В.В., Остапенко О.В. Получение и свойства пленок сульфида галлия. // Вестник Тамбовского университета. Тамбов. 1999. Т.4. № 2. С.234-235.
65. Семенов В.Н., Остапенко О.В., Клюев В.Г. Получения и свойства пленок системы $CdS-Cr_2S_3$. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2000. № 4. С.37-40.

66. Семенов В.Н., Наумов А.В. Процессы направленного синтеза пленок сульфидов металлов из тиокарбамидных координационных соединений. // Вестник ВГУ. Серия химия, биология. 2000. №2. С.50-55.
67. Семенов В.Н., Остапенко О.В., Лукин А.Н., Авербах Е.М. Физические свойства тонких пленок системы $CdS-In_2S_3$. // Неорганические материалы. 2000. Т.36. № 2. С.160-163.
68. Семенов В.Н., Остапенко О.В. Получение и свойства пленок Bi_2S_3 . // Неорганические материалы. 2000. Т.36. № 3. С.272-275.
69. Семенов В.Н., Остапенко О.В., Лукин А.Н., Завалишин Е.И., Завражнов А.Ю. Твердофазное взаимодействие в тонких пленках системы $CdS-Bi_2S_3$ // Неорганические материалы. 2000. Т.36. № 12. С.1424-1427.
70. Метелева Ю.В., Клюев В.Г., Семенов В.Н. Фотохимическое модифицирование поверхности поликристаллических тонкопленочных структур на основе сульфидов цинка и кадмия. // Всероссийский семинар «Наночастицы и нанохимия». Тез. докл. Черногловка. 2000. С.67.
71. Наумов А.В., Семенов В.Н. Координационные соединения переменновалентных металлов с тиомочевинной в водных растворах. // XX Международная Чугуевская конференция по координационной химии. Тез. докл. Ростов-на-Дону. 2001. С.341-342.
72. Левин М.Н., Семенов В.Н., Метелева Ю.В. Воздействие импульсных магнитных полей на тонкие слои $Cd_{0,5}Zn_{0,5}S$. // Письма в ЖТФ. 2001. Т.27. Вып.10. С.37-41.
73. Левин М.Н., Семенов В.Н., Наумов А.В. Импульсная магнитная обработка кремниевых подложек для осаждения тонких пленок методом пульверизации. // Письма в ЖТФ. 2001. Т.27. Вып.7. С.35-39.
74. Семенов В.Н., Наумов А.В. Термическое разложение тиомочевинных координационных соединений кадмия. // Ж. общей химии. 2001. Т.71. Вып.4. С.533-537.
75. Метелева Ю.В., Новиков Г.Ф., Сермакашева Н.Л., Семенов В.Н. СВЧ-фотопроводимость и фотодиэлектрический эффект в тонких пленках $Cd_xZn_{1-x}S$. // Химическая физика. 2001. Т.20. № 7. С.30-32.
76. Наумов А.В., Семенов В.Н., Гончаров Е.Г. Свойства пленок CdS , полученных из координационных соединений кадмия с тиомочевинной. // Неорганические материалы. 2001. Т.37. № 6. С.647-652.
77. Метелева Ю.В., Клюев В.Г., Семенов В.Н., Коробкина И.А. Обратимый фотостимулированный процесс в пленках $Cd_{0,5}Zn_{0,5}S$. // Ж. научной и прикладной фотографии. 2001. Т.46. № 5. С.58-62.
78. Клюев В.Г., Семенов В.Н., Кустов А.И. Фотоактивность тонкопленочных твердых растворов $Cd_xZn_{1-x}S$. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2001. № 4. С.101-103.

79. Semenov V.N., Naumov A.V., Levin M.N. The effect of pulsed magnetic field on the growth of thin sulfide and films on silicon substrates. Fourth international Conference «Single crystal growth and heat & mass transfer Proceedings». Obninsk. Russia. 2001. V.1. P.153.
80. Метелева Ю.В., Наумов А.В., Сермакашева Н.Л., Семенов В.Н., Новиков Г.Ф. СВЧ-фотопроводимость и люминесценция сульфидов кадмия и цинка, полученных из тиомочевинных координационных соединений // Химическая физика. 2001. Т.20. № 9. С.39-45.
81. Метелева Ю.В., Семенов В.Н., Ключев В.Г., Смерек С.А. Люминесцентные свойства пленок $Cd_xZn_{1-x}S$, полученных из комплексных соединений тиомочевинны. // Неорганические материалы. 2001. Т.37. № 12. С.1435-1438.
82. Семенов В.Н., Наумов А.В. Комплексообразование и окислительно-восстановительные процессы в водных растворах хлорида меди (II) и тиомочевинны. // Ж. неорган. химии. 2001. Т.46. № 3. С.427-431.
83. Семенов В.Н., Остапенко О.В., Левин М.Н. Гетероструктуры $Cd_xZn_{1-x}S/Cu_2S$ для наземных фотоэлектрических преобразователей, сформированные из тиокарбамидных комплексов. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2002. Т.4 № 1. С.55-58
84. Наумов А.В., Метелева Ю.В., Сермакашева Н.Л., Семенов В.Н., Новиков Г.Ф. Люминесценция и СВЧ фотопроводимость сульфидов кадмия и цинка, полученных из тиомочевинных координационных соединений. // Журнал прикладной спектроскопии. 2002. Т.69. № 1. С.104-108.
85. Наумов А.В., Семенов В.Н. Рост пленок сульфида кадмия из тиомочевинных комплексов на различных подложках. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2002. № 2. С.72-74.
86. Наумов А.В., Семенов В.Н., Лукин А.Н., Гончаров Е.Г. Фазовый состав пленок сульфидов меди, полученных из координационных соединений меди с тиомочевинной. // Неорганические материалы. 2002. Т.38. № 3. С.343-346.