

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Сумський державний університет

Класичний фаховий коледж

(повна назва інституту/факультету)

(повна назва кафедри)

«До захисту допущено»

(підпис)

(Ім'я та ПРІЗВИЩЕ)

20__ р.

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

на здобуття освітнього ступеня бакалавр

(бакалавр / магістр)

зі спеціальності 171Електроніка

(код та назва)

освітньо-професійної програми Електронні інформаційні системи

(освітньо-професійної / освітньо-наукової)

(назва програми)

на тему: Невакуумні методи отримання напівпровідникових структур

Здобувача групи ЕІс3-91к

(шифр групи)

Бараненка Олександра Сергійовича

(прізвище, ім'я, по батькові)

Кваліфікаційна робота містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

(підпис)

Олександр Бараненко

(Ім'я та ПРІЗВИЩЕ здобувача)

Керівник Ст.вик., к.ф.-м.н. Максим Іващенко

(посада, науковий ступінь, вчене звання, ім'я та ПРІЗВИЩЕ)

(підпис)

Консультант¹⁾

(посада, науковий ступінь, вчене звання ім'я та ПРІЗВИЩЕ)

(підпис)

АНОТАЦІЯ

Дослідження невакуумних методів отримання напівпровідникових структур являється актуальним, оскільки в останні роки зростає потреба у вдосконаленні технологій вирощування тонкоплівкових матеріалів, стимулюванні розвитку нових матеріалів з покращеними властивостями та розширенні сфер їхнього застосування.

Хімічні методи синтезу є одними з найпоширеніших та найбільш точних методів, оскільки вони дозволяють отримувати матеріали з високою чистотою, однорідністю та контрольованими властивостями. Натомість ключовою перевагою невакуумних методів є те, що вони часто більш прості та економічні, ніж традиційні вакуумні методи, що зробило їх особливо привабливими для дослідників і професіоналів галузі, які прагнуть виробляти високоякісні напівпровідникові структури за нижчою ціною.

Тому розуміння фізичних особливостей та параметрів кожного методу, а також порівняльний аналіз їх ефективності, можливостей та переваг, являється потрібним та досить популярним серед сучасних дослідників.

Мета роботи полягає в теоретичному дослідженні трьох різних невакуумних методів отримання напівпровідникових структур та порівнянні їх характеристик та потенціалу застосування.

Відповідно до мети, було визначено та вирішено такі завдання:

- здійснено дослідження методу хімічного випаровування з газової форми, методу хімічного осадження у "ванні" та методу спреї-піролізу вивчення фізичних особливостей даних методів, опис установок для них;
- проведено порівняння вище названих методів з методами вакуумного випаровування, методу молекулярно-променевої епітаксії та золь-гель методом.

Об'єктом дослідження кваліфікаційної роботи є методи хімічного випаровування з газової форми, хімічного осадження у "ванні" та спреї-піролізу.

Предметом дослідження являються три невакуумні методи отримання напівпровідникових структур, фізичні властивості цих методів, установки для даних методів та порівняння методів із заданими.

В ході дослідження було визначено, що метод хімічного випаровування з газової форми має свої переваги над методом вакуумного випаровування, зокрема більшу ефективність випаровування та можливість роботи при низькому тиску. Метод хімічного осадження у "ванні" є ефективним та дозволяє отримати тонкі плівки з високою якістю. Метод спреї-піролізу є перспективним для отримання наноструктурних матеріалів завдяки його здатності до контрольованого формування частинок та високої чистоти отриманих продуктів.

Результати дослідження можуть бути корисними для розробки нових методів синтезу та виробництва тонкоплівкових матеріалів з покращеними властивостями та застосуваннями в різних галузях, таких як електроніка, фотоніка та сонячні енергетичні системи.

У подальшому можна рекомендувати проведення експериментальних досліджень та детальний аналіз отриманих результатів для підтвердження та уточнення теоретичних висновків, а також для розробки нових методів та покращення існуючих підходів до отримання матеріалів з заданими властивостями.

Роботу викладено на 47 сторінках, у тому числі включає 11 рисунків, 3 таблиць, список цитованої літератури із 34 джерел.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: CVD, CVD, ГАЗОВА ФОРМА, МЕТОД, СПРЕЙ-ПІРОЛІЗ, ХІМІЧНЕ ОСАДЖЕННЯ.

ЗМІСТ

| | |
|---|----|
| ВСТУП..... | 3 |
| РОЗДІЛ 1. ТЕОРЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ МЕТОДУ ХІМІЧНОГО ВИПАРОВУВАННЯ З ГАЗОВОЇ ФОРМИ..... | 4 |
| 1.1 Фізичні особливості методу..... | 4 |
| 1.2 Опис установки для даного методу..... | 7 |
| 1.2.1 Газорозподільна система..... | 8 |
| 1.2.2 Реактор..... | 10 |
| 1.2.3 Вихлопна система..... | 12 |
| 1.3 Порівняння даного методу з методом вакуумного випарування..... | 14 |
| РОЗДІЛ 2. ТЕОРЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ МЕТОДУ ХІМІЧНОГО ОСАДЖЕННЯ У «ВАННІ»..... | 20 |
| 2.1 Фізичні особливості методу..... | 20 |
| 2.2 Опис установки для даного методу..... | 20 |
| 2.2.1 Вплив розчину хімічної ванни..... | 21 |
| 2.2.2 Вплив комплексоутворювача..... | 22 |
| 2.2.3 Вплив температури ванни..... | 23 |
| 2.2.4 Вплив часу осадження..... | 24 |
| 2.2.5 Вплив типів джерел прекурсорів..... | 25 |
| 2.2.6 Вплив старіння вихідного розчину..... | 26 |
| 2.2.7 Природа субстрату та її розділення..... | 26 |
| 2.3 Порівняння даного методу з методом молекулярно-променевої епітаксії..... | 27 |
| РОЗДІЛ 3. ТЕОРЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ МЕТОДУ СПРЕЙ-ПРОЛІЗУ..... | 30 |
| 3.1 Фізичні особливості методу..... | 30 |
| 3.2 Опис установки для даного методу..... | 33 |
| 3.2.1 Атомізація розчину прекурсора..... | 33 |
| 3.2.2 Аерозольний транспорт..... | 35 |
| 3.2.3 Розкладання прекурсорів..... | 37 |
| 3.3 Порівняння даного методу з золь-гель методом..... | 39 |
| ВИСНОВКИ..... | 43 |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ..... | 44 |

ВСТУП

Сучасні наукові та технологічні вимоги до матеріалів, їх властивостей та застосування надихають дослідників до постійного пошуку нових методів синтезу тонкоплівкових матеріалів. Одним з найпоширеніших підходів є хімічні методи синтезу, які дозволяють отримувати матеріали з високою чистотою, однорідністю та контрольованими властивостями.

Однією з ключових переваг невакуумних методів є те, що вони часто простіші та більш економічні, ніж традиційні вакуумні методи. Це зробило їх особливо привабливими для дослідників і професіоналів галузі, які прагнуть виробляти високоякісні напівпровідникові структури за нижчою ціною.

У цій дипломній роботі проводиться теоретичний аналіз трьох хімічних методів синтезу тонкоплівкових матеріалів: методу хімічного випаровування з газової форми, методу хімічного осадження у "ванні" та методу спреї-піролізу.

Літературні джерела свідчать про те, що невакуумні методи отримання напівпровідникових структур є багатообіцяючою альтернативою традиційним методам на основі вакууму. Хоча для повного розуміння можливостей і обмежень цих методів необхідні подальші дослідження, розглянуті дослідження свідчать про те, що невакуумні методи мають потенціал революціонізувати сферу напівпровідникових технологій, зробивши їх доступнішими та економічно ефективнішими для широкого кола застосувань.

РОЗДІЛ 1

ТЕОРЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ МЕТОДУ ХІМІЧНОГО ВИПАРОВУВАННЯ З ГАЗОВОЇ ФОРМИ

1.1 Фізичні особливості методу

Хімічне осадження з газової фази (Chemical Vapor Deposition - CVD) є основою для сімейства процесів, за допомогою яких твердий матеріал осаджується з пари за допомогою хімічної реакції, що відбувається на поверхні підкладки, яка нормально нагрівається, або в безпосередній близькості від неї. Отриманий твердий матеріал має форму тонкої плівки, порошку або монокристалу. Змінюючи умови експерименту, включаючи матеріал підкладки, температуру підкладки, склад реакційної газової суміші, загальний тиск газових потоків тощо, можна вирощувати матеріали з широким діапазоном фізичних, трибологічних і хімічних властивостей. Характерною особливістю методу CVD є його чудова металевна здатність, що дозволяє отримувати покриття рівномірної товщини і властивостей з низькою пористістю навіть на підкладки складної форми. Ще однією важливою особливістю є можливість локалізованого, або селективного осадження, на підкладки з малюнком.

CVD та пов'язані з ним процеси використовуються у багатьох сферах застосування тонких плівок, включаючи діелектрики, провідники, пасиваційні шари, окислювальні бар'єри, струмопровідні оксиди, трибологічні та корозійно-стійкі покриття, жаростійкі покриття та епітаксійні шари для мікроелектроніки. Іншими сферами застосування CVD є підготовка високотемпературних матеріалів (вольфраму, кераміки тощо) і виробництво сонячних елементів, високотемпературних волоконних композитів і частинок чітко визначених розмірів. Останнім часом за допомогою цієї техніки також виготовляють високотемпературні надпровідники, а віднедавна і вуглецеві нанотрубки. Оскільки активність кисню в парі можна точно контролювати під час осадження, для досягнення надпровідності не потрібен відпал у кисні.

Існує безліч процесів CVD, перелічених у Таблиці 1.1. У термічно активованому CVD (TACVD) осадження ініціюється і підтримується теплом. Однак фотони, електрони та іони, а також їх комбінація (плазмово активоване осадження) можуть індукувати і підтримувати реакції CVD. [1]

Таблиця 1.1

Таблиця 1.1: Огляд процесів хімічного осадження з газової фази (CVD)

| Тип | Діапазон тиску | Опис |
|--|--|---|
| Атмосферний тиск CVD (APCVD) | Високо атмосферні | Процеси при атмосферному тиску |
| Хімічне осадження під низьким тиском (LPCVD) | Низький | Процеси при субатмосферних тисках |
| Надвисокий вакуум CVD (UHVCVD) | Зазвичай нижче 10^{-6} Pa ($\sim 10^{-8}$ torr) | |
| CVD з аерозольним покриттям (AACVD) | | Прекурсори транспортуються до субстрату за допомогою за допомогою рідкого/газового аерозолу, який може бути згенеровані ультразвуком |
| Пряме впорскування рідини CVD (DLICVD) | | Прекурсори перебувають у рідкій формі (рідкі або тверді розчинений у зручному розчиннику). Рідкі розчини впорскуються в камеру випаровування в напрямку інжектори (зазвичай автомобільні). Потім пари прекурсору транспортуються до підкладки як у класичному CVD-процесі |
| Мікрохвильова піч плазмохірургічний CVD (MPCVD) | | |
| Пульт дистанційного керування з плазмовим посиленням CVD (RPCVD) | | Використовує плазму для підвищення швидкості хімічних реакцій прекурсорів, і дозволяє осаджувати при більш низьких температури |
| Атомарний шар CVD (ALCVD) або ALD | | Відкладає послідовні шари різних речовин на виробляти шаруваті, кристалічні плівки |
| Гарячеканальне CVD з гарячим дротом (HWCVD) | | Також відоме як каталітичне осадження з газової фази (Cat-CVD) або гаряче осадження філаментне CVD (HFCVD). Використовує гарячу нитку для хімічно розкладають вихідні гази |
| Метало-органічні хімічна пара відкладення (MBC) | | На основі металоорганічних прекурсорів |

Продовження таблиці 1.1

| | | |
|---|--|---|
| Гібрид фізико-хімічний осадження з газової фази (HPCVD) | | Процеси осадження з газової фази, в яких беруть участь обидва хімічне розкладання газу-прекурсору та випаровування твердого джерела |
| Швидке термічне осадження з газової фази (RTCVD) | | Використовує нагрівальні лампи або інші методи для швидкого нагрівання підкладки для пластин |
| Парофазна епітаксія (VPE) | | |

У кожному процесі CVD газоподібні реагенти подаються в реактор (рис. 1.1). Поблизу або на нагрітій поверхні підкладки відбувається наступна хімічна реакція:



Під час процесу CVD утворюються п'ять важливих реакційних зон, пов'язаних з потоками газу і температурою, як показано на рисунку 1.2. Властивості матеріалів, отриманих методом CVD, залежать від взаємодіючих процесів, що відбуваються в цих реакційних зонах. У процесі CVD основний потік газу (реакційна газова суміш) проходить над поверхнею підкладки/покриття.[2] Гідродинаміка процесу призводить до утворення більш-менш застійного прикордонного шару в парі, що прилягає до

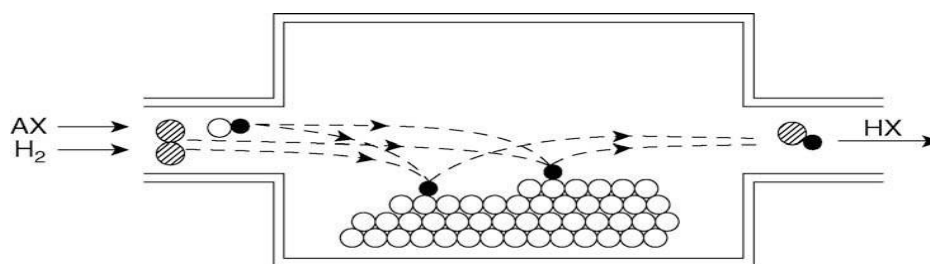


Рис 1.1. Принцип роботи CVD



Рис 1.2. Важливі реакційні зони в CVD

підкладка/покриття. Під час процесу осадження газоподібні реагенти і газоподібні продукти реакції транспортуються через цей прикордонний шар. У реакційній зоні 1 (рис. 1.2), так само як і в основному потоці газу, в парі можуть відбуватися гомогенні реакції, які можуть призвести до небажаного гомогенного зародження, що характеризується луцненням і неадгезійним покриттям. Однак у деяких випадках ці реакції, якщо вони не супроводжуються гомогенним зародженням, є сприятливими для процесу CVD. Гетерогенні реакції відбуваються на межі розділу фаз пара/покриття (зона 2). Ці реакції зазвичай визначають швидкість осадження і властивості покриття. Під час CVD можна використовувати відносно високі температури, що призводить до різних твердофазних реакцій (наприклад, фазових перетворень, осадження, рекристалізації, росту зерен), які можуть відбуватися в зонах 3-5. У зоні 4, яка є дифузійною зоною, можливе утворення різних проміжних фаз. Реакції в цій зоні є важливими для адгезії покриття до основи.[3]

1.2. Опис установки для даного методу

Оскільки не всі реактори абсолютно однакові, кожен CVD експеримент є унікальним. Однак можна навести деякі загальні аспекти планування CVD-експериментів. Планування зазвичай є ітеративною процедурою. Наприклад, вибір реакційної газової суміші впливає на конструкцію CVD-системи, процедуру очищення, адгезію покриття тощо.

Вибір CVD-системи визначається низкою факторів:

1. реагенти, що використовуються в процесі;
2. максимально допустима швидкість витоку повітря в систему;
3. чистота депозиту;
4. розмір і форма підкладки;
5. технологічна економіка.
6. Система CVD складається з трьох модулів:
7. система дозування реакційного газу;
8. реактор, включаючи компоненти для визначення газових потоків;

9. вихлопна система, що містить регулятор загального тиску, вакуумний насос, скруббер та/або систему рециркуляції реагентів.[4]

1.2.1. Газорозподільна система

Реагенти, які є газами при кімнатній температурі, зберігаються в газових балонах. Після регулювання тиску їхні потоки вимірюють, наприклад, за допомогою масових витратомірів. Використання масових витратомірів забезпечує високу точність і дозволяє мікропроцесорне керування газовими потоками.

Рідкі або тверді реагенти кімнатної температури необхідно подавати в систему іншими способами (рис. 1.3). Їх можна вводити в систему, просто нагріваючи вище точки кипіння або сублімації. Швидкість випаровування можна змінювати, змінюючи температуру джерела та/або розміри капіляра від джерела. Іншим способом введення цих речовин є використання випарника або субліматора і газу-носія. При використанні випарника газ-носії барботується через рідину, що випаровується, або протікає над її поверхнею. Газ-носії підхоплює рідкий матеріал і транспортує його в реактор. Швидкість випаровування залежить від температури рідини, рівня рідини в контейнері і швидкості потоку газу-носія. Для найкращої відтворюваності важливо підтримувати постійний рівень рідини в контейнері. Однак існують альтернативи цим випарникам, які використовують газ-носії і не залежать від рівня рідини. В одному з варіантів рідина випаровується з ємності, охолоджується і конденсується в холодильнику, залишаючи газ-носії насиченим при температурі охолоджувач. Якщо в процесі використовуються дві або більше реагуючих рідин, рідко вдається випаровувати їх в одному випарнику з дотриманням заданого молярного співвідношення, оскільки вони зазвичай мають різний тиск парів.

Принцип роботи субліматора схожий на принцип роботи випарника, в якому матеріал переводиться в пару шляхом сублімації (твердий газ), а потім транспортується в реактор газом-носієм.

Негазоподібні реагенти при кімнатній температурі також можна вводити в реактор, генеруючи їх на місці в системі дозування газу. Якщо, наприклад, в процесі

використовується галогенід $AlCl_3$, генератор заповнюють алюмінієвою губкою. Потім хлорид алюмінію отримують шляхом пропускання хлористого водню через генератор. Змінними генератора є температура, швидкість потоку і концентрація хлористого водню (змінюється шляхом розведення інертним газом).

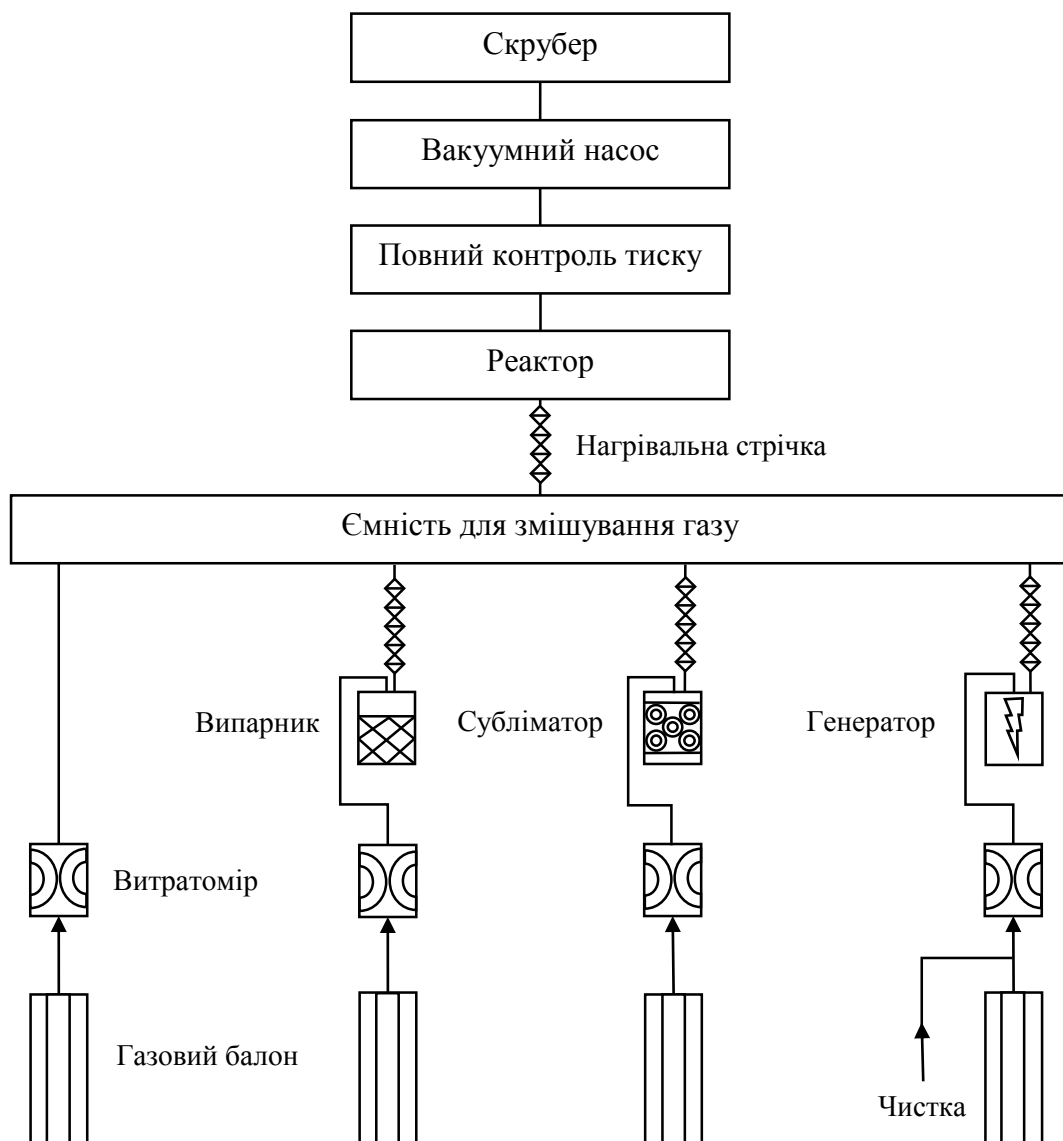


Рис 1.3. Ескіз CVD-системи

Також може використовуватися пряме дозування рідин/твердих речовин з подальшим негайним випаровуванням у посудину.[5] Для дозування рідин доступні витратоміри та різні дозуючі насоси. Фінальна стадія випаровування відбувається,

наприклад, у флеш-випарнике - посудині, що містить шматочки високотемпературної порцеляни.

Багато процесів CVD сильно погіршуються під впливом домішок у парі. Забруднення виникають з самих реагентів, а також внаслідок різних хімічних реакцій між газами і матеріалами в газорозподільній системі (в трубках, випарниках, сублиматорах) і витоків повітря.

Рівень забруднення можна зменшити:

1. очищення реагентів: водень і аргон можуть бути очищені до рівня 1 ppm у комерційно доступних очищувачах;
2. низький рівень витоків;
3. використання газів-носіїв, які не реагують з матеріалами, що випаровуються (у випарниках і сублиматорах);
4. використання матеріалів у трубках, випарниках, реакторах тощо, сумісних з використовуваними газами;
5. з використанням дегазованих ущільнювальних кілець, які використовуються як вакуумні ущільнювачі;
6. встановлення продувних ліній, що важливо при використанні хімічно активних газів, наприклад, галогенідів.

Нарешті, вибухонебезпечні, легкозаймисті та токсичні гази (водень, силан, фосфін, арсин) часто використовуються в процесах CVD. Правильне поводження з газами має вирішальне значення для безпеки, тому слід вживати всіх можливих заходів обережності. Також слід використовувати ефективні вентиляційні системи та детектори газів (наявні у продажу).

1.2.2. Реактор

Обраний процес, а також розмір, форма і кількість підкладок визначають тип реактора і його геометрію. Можна виділити два основних типи реакторів:

1. У реакторі з гарячою стінкою (рис. 1.4) реакторна труба оточена трубчастою піччю. В результаті підкладки і стінки реактора мають однакову температуру. На

додаток до росту плівок, що відбувається на підкладках, ріст плівок, ймовірно, відбувається і на внутрішній стороні стінок реактора. При більш товстих плівках на стінках реактора існує ризик того, що частинки будуть відриватися і падати на поверхню зростаючої плівки; таким чином, з'являться пробоїни. Реакція між матеріалом стінок реактора і парою також може бути джерелом забруднення в реакторах цього типу. Гомогенні реакції, що впливають на реакції осадження і, отже, на структуру плівок, також можуть відбуватися в парі. Відбувається послідовне виснаження реагентів по мірі того, як вони транспортується через реактор. Таке виснаження може призвести до різних умов осадження і складів всередині реактора. Нарешті, багато композицій можна осаджувати одночасно.[6]

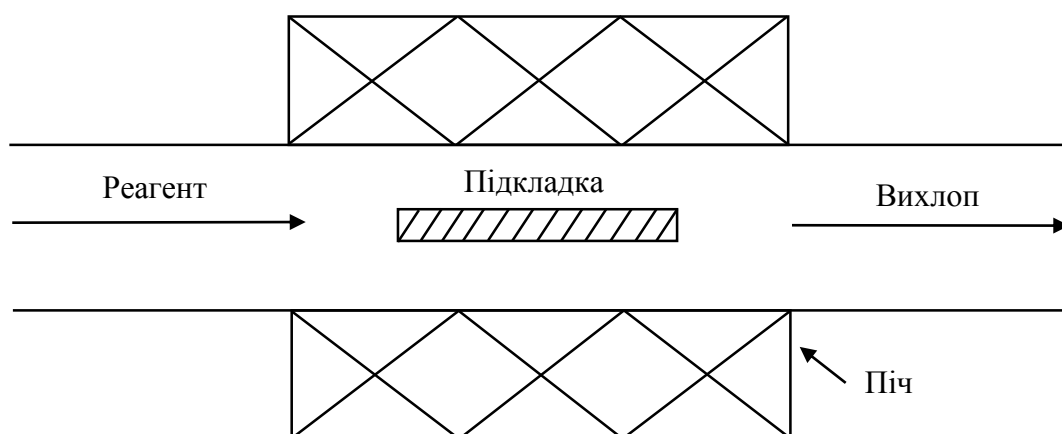


Рис 1.4 CVD-реактор з гарячою стінкою.

Стінки реактора з холодною стінкою (рис. 1.5) не нагріваються і, як наслідок, на стінках не відбувається осадження, що виключає ризик відриву частинок від стінок. Крім того, низька температура стінок зменшує ризик забруднення реакцій між парою і стінками. У цьому типі реактора гомогенні реакції в парі пригнічуються, а важливість поверхневих реакцій збільшується. Круті температурні градієнти біля поверхні підкладки потенційно можуть спричинити сильну природну конвекцію, що призводить до нерівномірної товщини і мікроструктури плівки. Однак існує тенденція до частого використання реакторів з холодними стінками в мікроелектроніці завдяки їх більшій гнучкості, високій чистоті, високій швидкості

осадження (що призводить до високої пропускної здатності), високій швидкості охолодження в поєднанні з потребами в однорідності товщини, автоматичному переміщенні підкладок і використанні підкладок більшого діаметру.[7]



Рис 1.5 Холодностінний CVD-ректор

1.2.3. Вихлопна система

Витяжна система містить вакуумний насос, регулятор загального тиску, скрубери та систему рециркуляції (якщо використовується). Процеси, що працюють при атмосферному тиску, не потребують вакуумних насосів і регулятора загального тиску. Однак при зниженому тиску необхідно використовувати насоси, а також певну систему контролю загального тиску.

Вибір вакуумного насоса залежить від технологічного процесу (необхідної продуктивності, діапазону тиску, що використовується, газів, що перекачуються). При більш високому технологічному тиску (> 30 торр) використовуються водяні кільцеві насоси і різні механічні хімічні насоси. Хімічні насоси також застосовуються при більш низьких тисках (1 торр) і при найнижчих тисках в поєднанні, наприклад, з механічними нагнітачами. При використанні механічних насосів у процесах CVD насосне мастило може полімеризуватися або пошкоджуватися/забруднюватися іншими способами під впливом певних газоподібних речовин. Оливу для насосів слід вибирати з урахуванням її сумісності з конкретними газоподібними речовинами.

Полімеризацію нафти можна легко відстежити, вимірюючи її в'язкість у різні моменти часу. Механічні насоси також забезпечують зворотну дифузію молекул

нафти в систему. Зворотну дифузію можна утримувати в пастці (цеолітовій пастці, холодній пастці з рідким азотом), розміщеній над насосом. Враховуючи сучасну тенденцію до використання низьких тисків для створення різких меж поділу фаз і надграток, дифузійні (для перекачування водню) і турбонасоси також застосовуються. Нарешті, зовнішні системи фільтрації оливи зменшують знос механічних насосів у процесах, де утворюються тверді частинки, які транспортуються в парі до насоса.

У процесі CVD зазвичай утворюються токсичні, вибухонебезпечні та корозійні гази. Скрубери використовуються для їх видалення перед вихлопом. Тип скрубера повинен відповідати використовуваному процесу CVD. Галогеніди можна легко нейтралізувати у водяному скрубері. Оксид вуглецю і водень можна спалювати в полум'ї, а арсин можна видалити простим нагріванням реакторного газу в печі, спеціально призначеній для цієї мети (тобто з високою ефективністю для видалення миш'яку з газового потоку).

Рециклінг часто використовується для зниження собівартості процесу і стає необхідним у великомасштабних процесах, в яких використовуються дорогі реагенти, а ефективність перетворення реагентів є низькою. Методи рециклінгу залежать від процесу. У деяких процесах простого рециклінгу можна досягти шляхом селективної конденсації, яку можна легко застосувати в системах, де компонент, що підлягає рециркуляції, має найвищу температуру кипіння. Наприклад, у виробництві борних волокон, де використовуються водень і трихлорид бору, неперетворений трихлорид бору конденсується у вихідному потоці з реактора, тоді як водень і хлористий водень (що утворюються в процесі) не конденсуються.

В перспективі CVD пропонує багато переваг в осадженні тонких плівок і дало початок широкому спектру суміжних технологій. Завдяки використанню нових прекурсорів і плазмового підсилення осадження температуру можна значно знизити. Знижуючи загальний тиск, можна отримати надзвичайно чіткі межі поділу за хімічним складом і топографією.

Осадження при атмосферному тиску є привабливим для багатьох застосувань завдяки високій швидкості осадження і, як наслідок, короткому часу процесу.

Оскільки процеси CVD ґрунтуються на міжфазній хімії, вони чутливі до забруднення, і для підтримання низького рівня забруднення необхідно використовувати системи блокування навантаження.

Селективне осадження відкриває захоплюючі перспективи на майбутнє не тільки для мікроелектронних застосувань, але й для матеріалознавства в цілому, а також для інженерії інтерфейсів і штучних матеріалів.[8]

1.3. Порівняння даного методу з методом вакуумного випарування

Багато виробників використовують осадження пари в таких процесах як сонячні батареї, медичні імпланти, світлодіодні дисплеї та інші.

Виробники використовують один із двох типів систем осадження пари: фізичне осадження пари (PVD) та хімічне осадження пари (CVD). Між PVD та CVD ваша ідеальна система буде залежати від ваших субстратів та потреб у застосуванні, включаючи продуктивність при високій температурі.

Фізичне осадження пари приймає твердий попередник і перетворює його в газ у реакційну камеру, де атоми відкладають тонку плівку на підкладку через конденсацію. Більшість застосувань для покриття PVD використовують такі методи:

1. Термічне випаровування випаровує матеріал для покриття, перетворюючи його на газ. Випущені атоми потрапляють в реакційну камеру і покривають поверхню матеріалу підкладки дуже тонким шаром.

2. Процес розпилення використовує іони плазми, що рухаються з високою швидкістю, щоб вивільнити атоми з вихідного матеріалу. Атоми в реакційній камері прилипають до цільового субстрату. [9]

Хімічне осадження схоже на PVD, але різниця полягає в тому, що CVD використовує летючі попередники для відкладення газоподібного вихідного матеріалу на поверхню підкладки. Хімічні реакції, розпочаті через тепло або тиск, змушують матеріал покриття утворювати тонку плівку на підкладці в реакційній камері.

Які ж різниця між цими двома процесами. Хоча обидва процеси створюють тонкі плівки над підкладковими матеріалами, методи покриття PVD та CVD відрізняються кількома способами:

Це процес нанесення, основною відмінністю між PVD та CVD. Фізичне осадження пари використовує фізичні реакції для зміни рідкого вихідного матеріалу на газ. Потім матеріал повертається у твердий стан у вигляді тонкого шару на поверхні підкладки.[11]

Хімічне осадження пари створює тонкі плівки з використанням хімічних реакцій. Фази полімеризації та покриття відбуваються одночасно, що створює сополімери різних мономерів для широкого спектру застосування.

Процеси покриття PVD та CVD також відрізняються тим, наскільки добре вони покривають підкладку. PVD не працює так добре з боків і задньої частини підкладки для покриття, тоді як методи CVD виробляють рівномірну тонку шубу на нерівних поверхнях.

Наступною відмінністю є Температура. Осадження PVD відбувається при відносно низькій температурі, до 450 градусів Цельсія. Осадження CVD вимагає більш високих температур вище 900 градусів Цельсія. Через високі температури процес CVD часто включає термічну обробку покритої поверхні.

Наступним йде застосування методів. PVD може покращити толерантність підкладки до високих температур і абляції, ідеально підходить для скляних та декоративних покриттів, дифузійних бар'єрів та аерокосмічної технології.

Високотемпературний процес CVD створює тонкі плівки з чудовою чистотою та рівномірністю. Застосування включає захисні шари, напівпровідники тощо.

Які ж переваги CVD над PVD можна зазначити :

1. Висока чистота: Багато виробників віддають перевагу CVD для покривних матеріалів, які потребують спеціалізованих тонких плівок при точно потрібній товщині. CVD використовує матеріали для газового покриття, уникаючи домішок процесів рідкого покриття;

2. Уніфіковане покриття: CVD - це конформна процедура осадження, що означає, що вона рівномірно покриває підкладку незалежно від форми для отримання

рівномірного покриття. Цей метод будує потрібний шар від підкладки вгору, що є значною перевагою у створенні струмопровідних плівок;

3. Сорт застосування: Виробники використовують CVD для створення тонких шарів на багатьох матеріалах незалежно від жорсткості, гнучкості чи щільності. Ви знайдете системи CVD у різних галузях промисловості, від виробництва електроніки до виготовлення чітких мішків. CVD може виробляти великі графенові листи, масиви вуглецевих нанотрубок та інші основні матеріали для виготовлення з покриттям;

4. Вартість: Системи CVD коштують менше, ніж системи PVD.

Які переваги можна зазначити в PVD над CVD:

1. Температурна стійкість: Плівки PVD можуть витримувати температуру понад 400 градусів Цельсія, що робить їх ідеальними у виробництві високоефективної технології сонячної енергії та інших застосувань, які потребують стійкості до інтенсивного нагрівання.

2. Знос та стійкість до ударів: Методи PVD можуть створювати дуже тонкий шар всього 2,5 мікрметра, що забезпечує чудову стійкість до потертостей.

3. Екологічна дружельюбність: На відміну від CVD, PVD не виробляє небезпечних побічних продуктів і не використовує небезпечні гази у своїх процесах. Замість використання реактивного газу PVD використовує електроенергію або лазери високої потужності для газифікації матеріалу покриття.

4. Покриття, стійке до зносу: Виробники використовують PVD для багатьох застосувань для покриття, включаючи поліпшення зносостійкості та зменшення тертя ріжучих інструментів, а також створення анізотропних окулярів для напівпровідників. Ви побачите приклади використання PVD у різних галузях промисловості, включаючи архітектуру, автомобільну промисловість, ювелірні вироби тощо.

Підводячи підсумки даного порівняння можна зазначити що PVD та CVD функціонують як методи зв'язування потрібного шару з матеріалом підкладки. Основна відмінність полягає в тому, що PVD використовує рідкий вихідний матеріал для створення тонкої плівки, тоді як CVD використовує газоподібний вихідний

матеріал. PVD та CVD підходять для різних застосувань, залежно від чистоти, швидкості та вимог до витрат. Ви можете вибрати систему CVD для формування графенових листів для електроніки, або ви можете вибрати систему PVD для металевого покриття з плазмовими іонами для сонячних панелей.

Після опрацювання вище наведеного матеріалу було складено таблицю основних відмінностей методів осадження.[11]

Таблиця 1.2

Таблиця 1.2: Порівняння методів PVD да CVD

| | PVD | CVD |
|-----------------------|--|--|
| Визначення | PVD – це фізичне осадження з парової фази | CVD – це хімічне осадження з парової фази |
| Матеріал покриття | Тверда форма | Газоподібна форма |
| Метод | Атоми рухаються і осідають на підкладці | Молекули газу будуть реагувати з субстратом |
| Температура осадження | Відкладення при відносно низьких температурах (близько 250°C~450°C) | Відкладення при відносно високих температурах в діапазоні від 450°C до 1050°C. |
| Програми | Підходить для нанесення покриття на інструменти, які використовуються в програмах, де потрібна міцна ріжуча кромка | В основному використовується для нанесення складових захисних покриттів |

РОЗДІЛ 2

ТЕОРЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ МЕТОДУ ХІМІЧНОГО ОСАДЖЕННЯ У «ВАННІ»

2.1 Фізичні особливості методу

Осадження хімічної ванни (Chemical Bath Deposition - CBD) є методом осадження тонкої плівки (тверді речовини, що утворюються з розчину або газу), використовуючи водний розчин попередника. Хімічне осадження ванни зазвичай утворює плівки, використовуючи неоднорідні нуклеація (осадження або адсорбція водних іонів на тверду речовину субстрат), утворювати однорідні тонкі плівки з металу халькогеніди (переважно оксиди, сульфідів, і селенідів) і багато менш поширених іонних сполук.

Хімічне осадження ванни надійно виробляє плівки, використовуючи простий процес з малою інфраструктурою, при низькій температурі ($< 100^{\circ}\text{C}$) і за низькою вартістю. Крім того, хімічне осадження ванни може використовуватися для переробки партії великої площі або безперервного осадження. Фільми, вироблені CBD, часто використовуються в напівпровідники, фотоелектричні клітини, і суперконденсатори, і зростає інтерес до використання хімічної осадження ванни для створення наноматеріалів.

Осадження хімічної ванни корисне в промислових сферах, оскільки воно надзвичайно дешеве, просте та надійне порівняно з іншими методами осадження тонкої плівки, вимагає лише водного розчину при (відносно) низьких температур і мінімальної інфраструктури. Процес осадження хімічної ванни можна легко масштабувати до великої площі переробки партії або безперервного осадження.

Хімічне осадження ванни утворює невеликі кристали, які менш корисні для напівпровідників, ніж більші кристали, створені іншими методами тонкоплівкового осадження, але корисніші для наноматеріалів. Однак плівки, утворені хімічним осадженням ванни, часто мають кращі фотоелектричні властивості (розрив електронів у діапазоні), ніж плівки тієї ж речовини, утворені іншими методами.[12]

Хімічне осадження ванни має давню історію у формуванні тонких плівок, що використовуються і в напівпровідниках. Однак невеликий розмір відкладених кристалів не ідеально підходить для напівпровідників, а хімічне осадження ванни рідко використовується для виготовлення напівпровідників у сучасний час.

Процес CBD часто використовується в процесах фотоелектроніки, оптики та наноматеріалів.

Фотоелектричні клітини є найпоширенішим використанням плівок, осаджених хімічним осадженням ванни, оскільки багато плівок мають кращі фотоелектричні властивості при задачі на зберігання через CBD, ніж при задачі на зберігання іншими методами. Це пояснюється тим, що тонкі плівки, утворені хімічним осадженням ванни, демонструють більшу кількість розмірів, а отже, і менші кристали та більший оптичний проміжок смуги, ніж тонкі плівки, утворені іншими методами. Ці покращені фотоелектричні властивості є причиною того, що сульфід кадмію (CdS), тонка плівка, поширена у фотоелектричних клітинах, є речовиною, яка найчастіше осідає CBD, і речовиною, яка найчастіше досліджується в дослідницьких роботах CBD. Хімічне осадження ванни також використовується для осадження шарів буфера у фотоелектричних клітинах, оскільки CBD не пошкоджує субстрат.

Плівки з хімічним осадженням ванни можна зробити так, щоб вони поглинали певні довжини хвилі та відображали або передавали інші за бажанням. Це тому, що фільми, утворені хімічним осадженням ванни, мають електронний бандаж яким можна точно керувати. Ця вибіркова передача може бути використана для антирефлексія і проти сліпучих покриттів, сонячного теплового застосування, оптичні фільтри, поляризатори, загальні відбивачі тощо. Плівки, осаджені хімічним осадженням для ванни, мають можливе застосування в антирефлексійних, проти сліпучих, терморегуляторних вівських покриттях, оптичні фільтри, загальні відбивачі, захист птиці та потепління покриттів, світлодіоди, сонячна батарея виготовлення та різновиди.

Осадження хімічної ванни або безвідмовне осадження має велике застосування в галузі наноматеріалів, тому що невеликий розмір кристала дозволяє утворюватися в масштабі нанометра, оскільки властивості та наноструктура плівок хімічного

осадження ванни можна точно контролювати, а також через рівномірну товщину, склад, а геометрія плівок, осаджених хімічним осадженням ванни, дозволяє плівці зберігати структуру підкладки. Низька вартість і висока надійність осадження хімічної ванни навіть за шкалою нанометра на відміну від будь-якої іншої методики осадження тонкої плівки. Хімічне осадження ванни може використовуватися для отримання полікристалічних та епітаксі фільми, пористі мережі, нанороди, надпритулки, і композити.

У 1884 році була отримана перша плівка з використанням методу хімічного осадження у ванні, і він був вперше застосований для отримання PbS і PbSe протягом тривалого часу. Після успішного осадження Cd було отримано широкий спектр халькогенідних та халькопіритних матеріалів.[13]

2.2. Опис установки для даного методу

Основний принцип роботи процесу CBD подібний до всіх реакцій осадження і базується на відносній розчинності продукту. При певній температурі, коли іонний добуток (IP) реагентів перевищує добуток розчинності, відбувається осадження. Якщо ж іонний продукт менший за добуток розчинності, то утворена тверда фаза розчиняється назад у розчині, що призводить до відсутності чистого осаду. Центральним поняттям, необхідним для розуміння механізмів CBD, є поняття добутку розчинності. Добуток розчинності дає розчинність малорозчинної іонної солі (сюди входять солі, які зазвичай називають "нерозчинними"). Основними факторами які впливають на метод CVD є:

1. Вплив розчину хімічної ванни
2. Вплив комплексоутворювача
3. Вплив температури ванни
4. Вплив часу осадження
5. Вплив типів джерел прекурсорів
6. Вплив старіння вихідного розчину
7. Природа субстрату та її розділення[14]

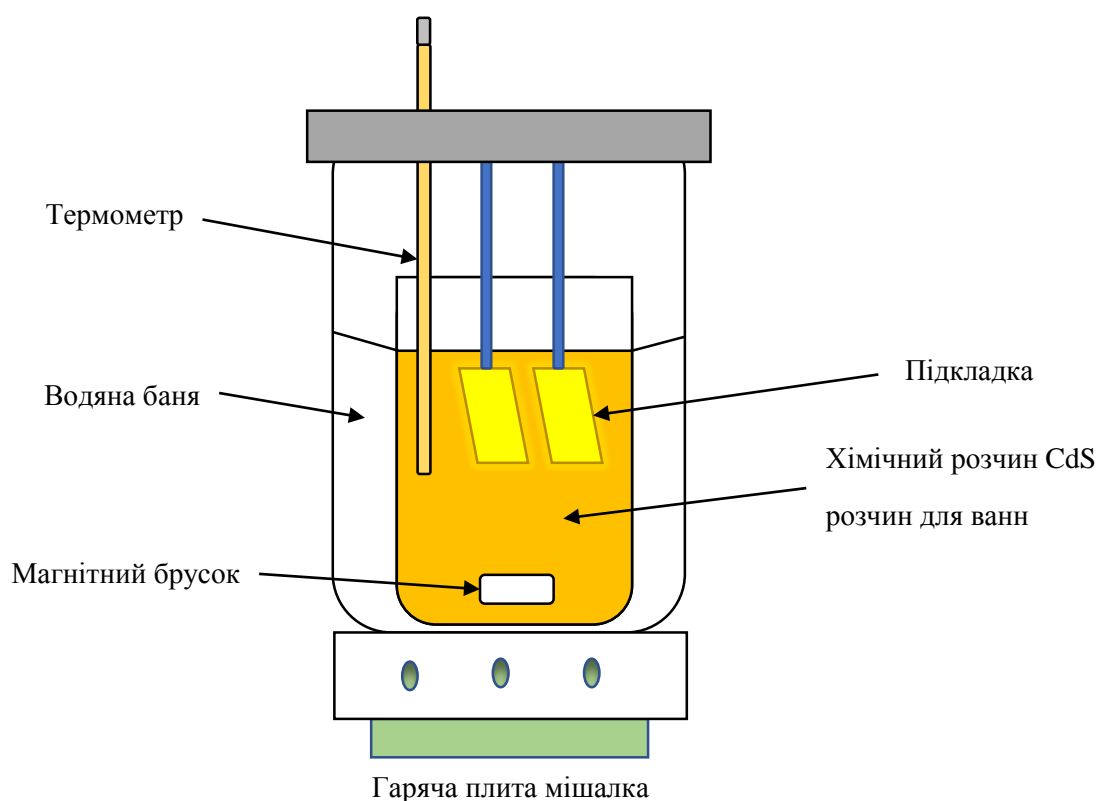


Рис 2.1 Принципова діаграма хімічного осадження

2.2.1 Вплив розчину хімічної ванни

Швидкість реакції, а також швидкість осадження залежить від стану перенасичення та швидкості утворення MX (де M і X кількість металів і O^- – іонів відповідно). Якщо концентрація O^- іонів у розчині більше, концентрація іонів M буде меншою, а швидкість реакції буде повільною. При певному рН концентрація іона M зменшується до такого рівня, що іонний добуток M і X стає меншим, ніж розчинність MX , і плівка не утворюється. Для вирощування якісних тонких плівок необхідні гідроксильні іони в розчині прекурсора. Утворення тонкої плівки залежить від рН реакційної суміші та рН залежить від O^- іони. Зменшення рН призводить до утворення пористих, невідбиваючих, порошкоподібних та слабо зчеплених тонких плівок на підкладках. При вищому рН концентрація іонів металу буде нижчою, а швидкість реакції буде повільною. Коли підвищення рН зменшує концентрацію іонів металу, в результаті швидкість утворення плівки зменшується. Плівки з одного матеріалу, але

нанесені в кислому і основному середовищі, можуть мати різні властивості. Іншим аспектом, на який впливає рН, є рівновага між комплексоутворювачами та водою. Рівновага у водному розчині викликає —іонів , якщо —іони є частиною комплексу (як у випадку з проміжним продуктом ZnO) підвищення рН збільшується —концентрації іонів, отже, роблячи комплекс більш стабільним, таким чином зменшуючи концентрація вільних іонів металів. Науковці осадили тонкі плівки ZnS за допомогою методу CBD шляхом зміни рН розчину ванни, фіксуючи інші параметри осадження постійними. Їхні результати свідчать про те, що рН помітно впливає на ріст і кристалічну структуру нанесених тонких плівок ZnS.[15]

2.2.2 Вплив комплексоутворювача

Комплексоутворювачі, також відомі як ліганди, зазвичай додають до хімічної ванни для контролю доступності вільного катіону через термодинамічну рівновагу. Концентрацію комплексоутворювача зазвичай підбирають разом із концентрацією солі металу для досягнення бажаних властивостей плівки, таких як швидкість осадження, адгезія та шорсткість. Це також значно впливає на структурні, електричні, морфологічні та оптичні властивості тонких плівок. У техніці CBD процес залежить від повільного вивільнення халькогенідних іонів у лужний/кислотний розчин, у якому вільний іон металу буферизований у низькій концентрації.

Зі збільшенням константи нестабільності буде вивільнено більше іонів. Стабільність комплексу також залежить від температури та рН реакційної ванни. Підвищення температури розчину зробить комплекс менш стабільним; тоді як збільшення рН зазвичай робить його більш стабільним. Утворення плівки відбувається шляхом поєднання вивільнених іонів металу з джерела іонів комплексного металу та джерела халькогену. Це допомагає обмежити гідроліз іонів металу та надати деяку стабільність ванні, інакше вона зазнає швидкого гідролізу та випадання в осад. Загалом комплексоутворювачі зазвичай утворюють комплекси з іонами металів, які використовуються для підвищення стабільності ванни, контролю швидкості осадження та гарної якості плівок, а також значно впливають на структурні

та електрооптичні властивості тонкої плівки. Природа комплексоутворювачів може впливати на кінцеві продукти.

Наприклад, коли аміак використовувався як комплексоутворювач для виготовлення тонкої плівки ZnS, було виявлено, що утворюється ZnO/Zn(OH)₂ фази, а не ZnS. Однак при використанні двох комплексоутворювачів аміаку та гідразину можна було значною мірою уникнути оксидної та гідроксидної фаз. Наукові досліджували вплив гідразину та гідразин-аміачних комплексоутворювачів на ріст тонкої плівки PbS. Вони припустили, що комплексоутворювач знижує швидкість осадження завдяки вищому комплексоутворенню та повільному вивільненню Pb²⁺[16].

2.2.3 Вплив температури ванни

На швидкість хімічної реакції у ванні також може впливати температура ванни. З підвищенням температури дисоціація комплексу збільшується, отже, кінетична енергія молекул також збільшується, що призводить до більшої взаємодії між іонами та подальшого осадження в центрах зародження об'єму субстрату. Це призведе до збільшення або зменшення кінцевої товщини залежно від ступеня перенасичення розчину ванни. Перемішування в основному приводить свіжі частини розчинника в контакт з розчиненою речовиною, і частинки змушені з'єднуватися, а наявність температури сприяє всьому процесу для ефективних бажаних результатів. Таку поведінку можна пояснити збільшенням рухливості через збільшення розміру кристалітів із молярною концентрацією ЕТА. Експериментальні дані також підтвердили, що краще виявили, що тонка плівка PbSe осідала при 600С мав аморфну природу.

Плівки, нанесені при вищих температурах, демонстрували різкі та інтенсивні дифракційні піки, що вказувало на покращення кристалічності. Температура осадження також мала сильний вплив на переважну орієнтацію кристалітів, а також на інші структурні параметри, такі як мікродеформація та щільність дислокацій. Дослідження показало, що плівка осаджується при 900С мав добре визначені

кристаліти, рівномірно розподілені по всій поверхні підкладки. Аналіз підтвердив, що зразки, депоновані при вищій температурі, мали краще стехіометричне співвідношення. Оптичне дослідження показало, що ширина забороненої зони зменшилася з 2,26 eV до 1,13 eV, коли температура ванни змінювалася від 60 °C до 900°C.

Температура ванни має важливий вплив на розмір кристалів. У більшості випадків більш високі температури сприяють більшому росту зерен, тоді як нижчі температури дають дуже маленькі ядра в розчині, які є термодинамічно нестабільними. Однак, якщо розмір кластера менший за критичний розмір ядра, існує ймовірність того, що ядро знову розчиниться[17]

2.2.4 Вплив часу осадження

Час осадження є одним із параметрів, який впливає на осадження тонкої плівки в методі CBD. У більшості випадків він має великий вплив на структурні, морфологічні та оптичні властивості тонких плівок. Науковці, показали, що час осадження сильно вплинув на бажані орієнтації кристалітів, а також на структурні параметри, такі як середній розмір кристалітів, деформація та щільність дислокацій для тонких плівок PbS. У цьому дослідженні оптична заборонена зона тонких плівок PbS також зменшилася з 1,32 eV до 1,10 eV із збільшенням часу осадження. Науковці використовували етилендіамін як комплексоутворювач, вищі температури осадження та скло як підкладку та виявили, що товщина тонкої плівки CdS лінійно збільшується з часом осадження .

Загалом, вирощування тонких напівпровідникових плівок хорошої якості методом хімічного осадження відбувається повільно. Вищі швидкості осадження та більша товщина плівок зазвичай супроводжуються порошкоподібними відкладеннями та відсутністю дзеркального відбиття. Науковці інтенсивно вивчали вплив періоду осадження на товщину плівки, фіксуючи всі інші параметри для різних тонких напівпровідникових плівок, і в більшості випадків (не завжди) товщина плівки збільшується з часом осадження.[18]

2.2.5 Вплив типів джерел прекурсорів

Різноманітні дослідження підтвердили, що використання різних типів джерел попередників катіонів та аніонів під час осадження плівки відіграє важливу роль у кінцевих фізичних і хімічних властивостях тонких плівок. При одержанні сульфїду кадмію досліджував дію різних солей кадмію. Результати показали відчутну різницю в кінематиці росту та властивостях тонких плівок. Дослідники досліджували вплив чотирьох різних джерел кадмію на фізичні властивості тонких плівок CdS, нанесених методом хімічного осадження.

Використання CdSO₄ як Cd джерело призводить до найвищої швидкості росту, забороненої зони, концентрації носіїв і мобільності. Дослідження виявило, що швидкість росту та склад шару ZnS(O,OH) залежать від значення константи нестабільності комплексу Zn у розчині хімічної ванни. Швидкість росту плівки ZnS(O,OH) та концентрація ZnS у плівках зростали зі збільшенням значення константи нестабільності прекурсора Zn до Zn[NH₃]₂⁺складний, але після цього зменшився. Аналогічний вплив хімічної природи аніону було виявлено для густини струму та ефективності сонячних елементів. Найвищі щільність струму та ефективність сонячних елементів були досягнуті з ZnS(O,OH) буферними шарами з найвищою швидкістю росту та вмістом ZnS, нанесеними з Zn(Ас)₂.

Єдиним винятком була сонячна батарея з ZnS(O,OH), осадженою з Zn(NO₃)₂містить ванну, що призводить до ZnS(O,OH) з найширшою забороненою зоною (3,8 eV) і найвищим пропусканням. Фільми від ZnI₂при відносно високому питомому опорі і високому вмісті домішок в плівках мають найменші щільності струму. Л. Беддек та ін. досліджено вплив джерела свинцю та концентрації тіосечовини на структурні та оптичні властивості тонких плівок PbS, синтезованих методом CBD. Вони повідомили, що плівки утворювалися шляхом іонного процесу при використанні джерела ацетатного свинцю та через процес комплексного розкладання при використанні джерела нітратів. Крім того, ацетат свинцю дає щільні плівки з більшим розміром кристалітів (від 4 до 16 нм), а нітрат свинцю дає грубі плівки з

меншим розміром кристалітів (від 1 до 4 нм). Підвищення концентрації тіосечовини викликає поліпшення кристалічності при використанні ацетату свинцю і, навпаки, її деградацію при використанні нітрату свинцю[19].

2.2.6 Старіння вихідного розчину

Старіння основного розчину є одним із факторів, яким не враховують, які впливають на відтворюваність методу CBD і якість нанесених тонких плівок. Було повідомлено, що вік розчину селеносульфату часто є важливим для осадження PbSe. Цей розчин є відносно нестабільним, і свіжий селеносульфат часто призводить до швидкого осадження PbSe при додаванні розчину селеносульфату. Вони виявили, що більш відтворюваним і контрольованим є використання розчину селеносульфату, який витримав приблизно 2 дні. Про подібне спостереження повідомив для осадження тонких плівок CdSe.[20]

2.2.7 Природа субстратів та їх розділення

Природа субстрату є ще одним важливим фактором, який відіграє головну роль у кінетиці реакції. Крім того, під час осадження тонкої плівки на ній також відбувається зародження і ріст кристалів. Субстрат слід належним чином очистити за допомогою стандартної процедури перед зануренням у суміш реагентів. Однією з переваг CBD є те, що тонкі плівки можна наносити на будь-яку поверхню.

Крім того, форму і електропровідність підкладок як правило, неважливо, можна використовувати субстрати дуже неправильної форми. Однак природа підкладки зазвичай важлива для отримання клейкої плівки. Скло є однією з найбільш часто використовуваних підкладок з різною адгезією в CBD, однак метали є хорошими підкладками в цілому, або тому, що халькогеніди мають тенденцію сильно адсорбуватися на багатьох металах, або неблагородні метали вкриті (гідроксильованими під час осадження). розчин) оксидний шар. Якщо метал у розчині для осадження має достатньо негативний потенціал, може відбутися внутрішнє

електрохімічне відновлення . Велика різноманітність тонких плівок CBD також була нанесена на різні полімерні поверхні. Осадження іноді є задовільним на чистий полімер з різними активаційними обробками, такими як обробка перманганатом, які використовувалися для покращення адгезії та однорідності. Окрім адгезії, кристалографічні властивості хімічно нанесених плівок іноді залежать від природи підкладки.

Одним із прикладів є епітаксіальне осадження на кристалографічно впорядковану підкладку. Було також виявлено, що кінетика росту суттєво залежить від природи поверхні субстрату. Вищі швидкості осадження та за подібних умов вищі швидкості та товщина спостерігалися на підкладці Ge, ніж на скляній підкладці, через кращу відповідність параметрів решітки PbSe з параметрами Ge, оскільки не потрібен інкубаційний період для зародження, порівнюючи зі склом. Окрім чистоти та типу підкладки, її відокремлення під час осадження має значний вплив на товщину плівки. Дослідники пояснили це явище, розглядаючи товщину плівки як функцію поділу між підкладками в серійному виробництві. Вони помітили, що товщина плівки досягає асимптотичного максимуму зі збільшенням поділу підкладки.

Така поведінка пояснюється існуванням критичного шару розчину поблизу підкладки, в межах якого відповідні іонні види мають більшу ймовірність взаємодії з шаром тонкої плівки, що сприяє утворенню осаду. Фактично критичний шар залежить від складу розчину, температури ванни, а також тривалості осадження. На мить у випадку тонкої плівки CdS було виявлено, що цей критичний шар простягається від 0,5 мм до 2,5 мм від поверхні підкладки залежно від осадження.[21]

2.3 Порівняння даного методу з методом молекулярно-променевої епітаксії

Епітаксія молекулярного променя (Molecular Beam Epitaxy - MBE) заснована на випаровуванні. У MBE плівку випаровують і відкладають по одному шару. У процесі хімічних реакцій не враховуються. Замість цього випаровування кремнію та інших допантів здійснюється під надвисоким вакуумом тиском замовлень 10^{-8} до 10^{-10}

10 Торр. Пропускний шлях повільний. Швидкість росту також дуже повільна, як правило, від 0,01 до 0,3 мкм / хв.

Епітаксія молекулярного променя проводиться при температурі від 600 ° С до 900 ° С, що є порівняно низькою температурою. Оскільки цей процес дуже дорогий, він широко використовується лише в спеціальних додатках, таких як Ga технології, кремній на ізоляторі і кремній на сапфірі.

Перевагами методу МВЕ можна зазначити :

1. МВЕ - це низькотемпературний процес, який вигідний для технології VLSI;
2. Готуючи тонкі шари за допомогою процесу МВЕ, автолегування та автодифузії зведені до мінімуму;
3. Процес МВЕ може бути використаний для генерації складних допінгових профілів, оскільки він регулює кількість допанта;
4. Оскільки процес МВЕ заснований на випаровуванні кремнію та легуючих матеріалів, отже в ньому не беруть участь хімічні реакції;
5. Для процесу МВЕ не потрібні додаткові заходи безпеки.

Недоліками даного методу можна назвати:

1. Для загальної ідеальної та чистої плівки необхідно підтримувати дуже низький рівень тиск порядку 10^{-10} Торр;
2. Цей процес дуже дорогий ;
3. Швидкість росту в процесі МВЕ становить 0,01 – 0,3 мкм / хв, що дуже мало.

Осадження хімічної ванни (Chemical Bath Deposition - CBD) є методом осадження тонкої плівки (тверді речовини, що утворюються з розчину або газу), використовуючи водний розчин попередника. Хімічне осадження ванни зазвичай утворює плівки, використовуючи неоднорідні нуклеація (осадження або адсорбція водних іонів на тверду речовину субстрат), утворювати однорідні тонкі плівки з металу халькогеніди (переважно оксиди, сульфід, і селеніди) і багато менш поширених іонних сполук.

Переваги та значення використання методу CBD над усіма іншими різноманітними методами полягають у наступному;

1. Цей метод є найпростішим і найефективнішим;
2. За допомогою цього методу можна осаджувати багатокomпонентні тонкі плівки халькогенідів у широкому діапазоні стехіометрії;
3. Хімічні речовини не потребують високого вакууму, і процес можна проводити навіть при кімнатній температурі;
4. Осадження на велику площу можливе, якщо акуратно покласти підкладку на неглибокий лоток з осаджувальною ванною;
5. Виробляє однорідні, добре адгезовані та відтворювані тонкі плівки для фотоелектричних застосувань;
6. Недорогий метод для великомасштабних промислових застосувань;
7. Низька витрата матеріалу та мінімізація втрат;
8. Розмір кристалітів плівок CBD дуже малий;
9. Пристрій CBD безпечний у використанні;
10. CBD не займає багато часу, якщо використовуються правильні реагенти і розчин підтримується при певному рівні рН протягом тривалого часу;
11. Блок CBD портативний.

Підводячи підсумки даного порівняння можна зазначити що CBD та MBE функціонують як методи зв'язування потрібного шару з матеріалом підкладки. Ці два методи підходять для різних застосувань залежно від чистоти, швидкості та вимог до витрат, основними відмінностями даних методів є вартість, вимоги до безпеки процесу, час осадження підготовка до самого процесу.[22]

РОЗДІЛ 3

ТЕОРЕТИЧНИЙ АНАЛІЗ МЕТОДУ СПРЕЙ-ПІРОЛІЗУ

3.1 Фізичні особливості методу

Розпилювальний піроліз — це метод обробки, який розглядається в дослідженнях для отримання тонких і товстих плівок, керамічних покриттів і порошків. На відміну від багатьох інших методів осадження плівки, розпилювальний піроліз є дуже простим і відносно економічно ефективним методом обробки (особливо з огляду на вартість обладнання). Він пропонує надзвичайно просту техніку для виготовлення плівок будь-якої композиції. Спрей-піроліз не вимагає високоякісних субстратів або хімікатів. Метод застосовувався для осадження щільних плівок, пористих плівок, а також для виробництва порошків. Навіть багат шарові плівки можна легко приготувати за допомогою цієї універсальної техніки. Розпилювальний піроліз використовувався кілька десятиліть у скляній промисловості та у виробництві сонячних елементів. Типове обладнання для розпилювального піролізу складається з розпилювача, розчину прекурсора, нагрівача субстрату та регулятора температури.

У техніці розпилювального піролізу зазвичай використовуються такі розпилювачі:

1. повітряний струмінь (рідина піддається впливу потоку повітря);
2. ультразвуковий (ультразвукові частоти створюють короткі хвилі, необхідні для тонкого розпилення);
3. електростатичний (рідина розпилюється). під дією сильного електричного поля) [23].

Осадження тонких плівок за допомогою техніки розпилювального піролізу включає розпилення розчину солі металу на нагріту підкладку (рис 3.1.). Краплі потрапляють на поверхню підкладки, поширюються на дископодібну структуру та піддаються термічному розкладанню. Форма і розмір диска залежить від імпульсу і об'єму краплі, а також від температури підкладки. Отже, плівка зазвичай складається

з перекриваючих дисків солі металу, які перетворюються на оксиди на нагрітій підкладці.

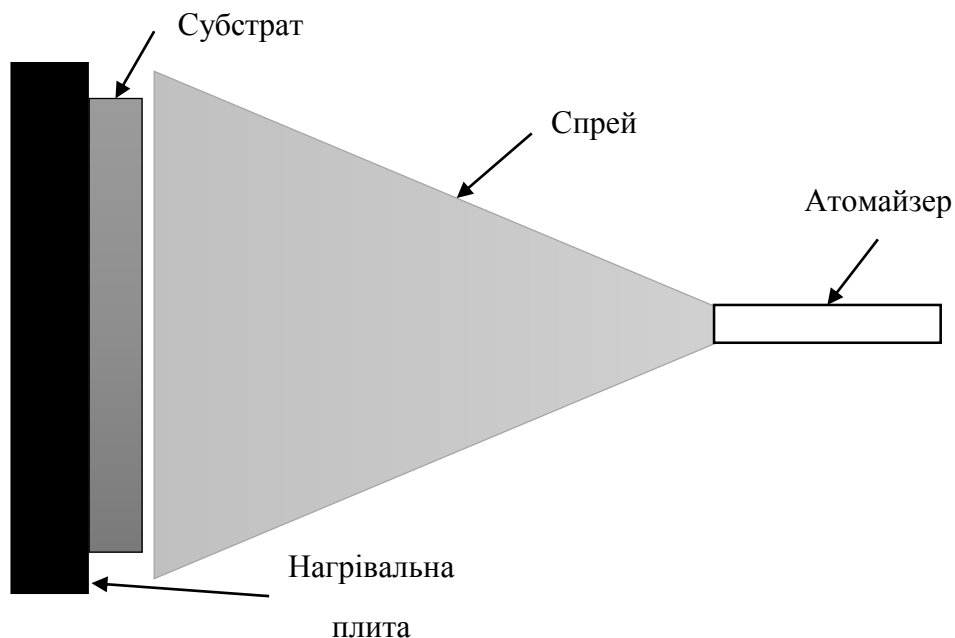


Рис 3.1. Принципова схема розпилювального піролізного обладнання.

У цьому розділі розглядається вплив основних параметрів розпилювального піролізу на структуру та властивості наплавлених плівок.

Основними параметрами розпилювального піролізу на структуру та властивості наплавлених плівок є :

1. температура;
2. та розчин прекурсора.

Найважливішими з них є утворення та транспорт аерозолі, випаровування розчинника, удар краплі з послідовним поширенням і розкладання прекурсора. Температура осадження бере участь у всіх згаданих процесах, крім утворення аерозолі. Отже, температура поверхні підкладки є основним параметром, який визначає морфологію та властивості плівки. Підвищуючи температуру, морфологія плівки може змінитися з тріщин на пористу мікроструктуру. У багатьох дослідженнях

температура осадження дійсно була найважливішим параметром піролізу розпиленням.

Властивості нанесених плівок можна варіювати і таким чином контролювати, змінюючи температуру осадження, наприклад, це впливає на оптичні та електричні властивості плівок оксиду цинку. Плівки з найменшим питомим електроопором осаджували водним розчином ацетату цинку при 490°C , що призводить до покращення кристалічності, тоді як плівки отримують при 420 і 490°C показав високу пропускну здатність (90–95%) у видимому діапазоні. Це пояснюється зменшенням товщини плівки та збільшенням структурної однорідності.

Досліджено фізичні властивості плівок оксиду індію, легованих фтором, залежно від температури осадження, концентрації допantu, швидкості потоку повітря та товщини плівки. Виявлено, що температура осадження має значний вплив на структуру плівок. Ступінь переважної орієнтації зростає зі збільшенням товщини плівки. Тонкі плівки, леговані Тербієм, стабілізовані оксидом ітрію, були нанесені за допомогою електростатичного осадження розпиленням [24]. Морфологію поверхні контролювали зміною параметрів осадження та складу розчину. Підвищуючи температуру осадження, морфологія плівки була зміщена від щільної до високопористої структури.

Розчин прекурсора є другою важливою змінною процесу. Розчинник, тип солі, концентрація солі та добавки впливають на фізичні та хімічні властивості розчину прекурсора. Таким чином, структуру та властивості нанесеної плівки можна адаптувати шляхом зміни складу розчину прекурсора.

Дослідники показали, що морфологію тонких плівок можна значно змінити шляхом додавання добавок до розчинів-попередників [25]. Структура наплавленого TiO_2 . Після введення оцтової кислоти в розчин прекурсора плівка змінювалася з розтрісканої на сітчасту без тріщин. Зміну морфології пояснювали модифікацією хімічного складу розчину прекурсора.

3.2 Опис установки для даного методу

Досі були розроблені лише дуже грубі моделі механізму осадження розпиленням та утворення плівки. Існує занадто багато процесів, які відбуваються послідовно або одночасно під час утворення плівки шляхом піролізу розпиленням, щоб їх можна було змодельовати простим способом. Вони включають розпилення розчину прекурсора, транспорт і випаровування крапель, розподіл на підкладці, висушування та розкладання солі- попередника. Розуміння цих процесів допоможе покращити якість плівки. Осадження тонкої плівки за допомогою розпилювального піролізу можна розділити на три основні етапи:

1. розпилення розчину прекурсора;
2. транспортування отриманого аерозолю;
3. розкладання прекурсора на підкладці.

3.2.1. Атомізація розчину прекурсора

Атомізація рідин досліджується протягом багатьох років. Головне – зрозуміти основний процес розпилення використовуваного пристрою розпилення. Зокрема, важливо знати, який тип розпилювача найкраще підходить для того чи іншого застосування та як на продуктивність розпилювача впливають варіації властивостей рідини та умов експлуатації. У техніках розпилювального піролізу зазвичай використовуються повітряні, ультразвукові та електростатичні розпилювачі.

Були опубліковані численні повідомлення про механізм розпилення рідини. Науковці досліджували вплив властивостей рідини на характеристики розпилювача повітряного струменю. Дослідник представив результати щодо застосування розпилювача повітряного струменю в установці розпилювального піролізу. Нещодавно була опублікована теорія ультразвукової атомізації. Науковці досліджували електростатичну атомізацію рідин і вивели закони масштабування для розміру краплі з теоретичної моделі переносу заряду [26].

У порівнянні з іншими методами розпилення, техніка електростатичного розпилення була використана лише нещодавно для осадження тонких плівок, тоді як розпилення рідини за допомогою електричного поля досліджувалося протягом багатьох років. Дослідження електростатичного розпилення почалося з дослідження Релея про стабільність ізольованої зарядженої краплі. Вперше про електростатичне розпилення рідини повідомив . Дослідник опублікували огляд цього типу атомізації. Залежно від параметрів розпилення виходять різні режими розпилення, що призводить до дуже різного розподілу розмірів крапель. Науковці запропоновано класифікацію цих режимів [27]. Конусоструминний і багатоструменевий режими є найважливішими режимами для осадження розпиленням. У конусно-струминному режимі рідина спотворюється на кінці сопла трубчастого типу в конічну форму (конус Тейлора). Цей конус розширений на вершині постійним струменем дуже малого діаметра (див. рис. 3.2).



Рис 3.2. Конусоструминне розпилення метанолу з невеликою кількістю соляної кислоти [28].

Струмінь зазвичай випускає заряджені монодисперсні краплі. Зі збільшенням електричного поля струмінь може розщеплюватися, утворюючи багатоструменевий режим, де кількість струменів збільшується разом із прикладеною напругою (див. рис. 3.3.).

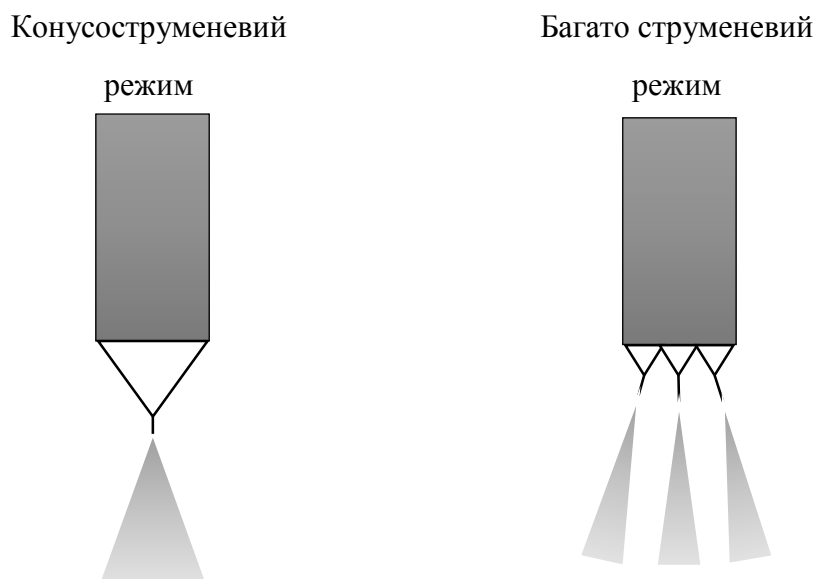


Рис 3.3. Конуструминний і багатоструменевий режими.

3.2.2. Аерозольний транспорт

В аерозолі крапля переноситься і зрештою випаровується. Під час транспортування важливо, щоб якомога більше крапель було транспортовано до субстрату без утворення частинок порошку або солі. Було досліджено вплив сил, які визначають як траєкторію руху крапель, так і випаровування, і запропоновано модель росту плівки. Враховувалися гравітаційні, електричні, термофоретичні та сили Стокса.

Термофоретична сила відштовхує краплі від гарячої поверхні, оскільки молекули газу від більш гарячої сторони краплі відскакують з більшою кінетичною енергією, ніж молекули від більш холодної сторони. Наприклад, при температурі поверхні 350°C і температурний градієнт $500^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ було розраховано, що термофорна сила дорівнює силі гравітації для краплі $2\mu\text{m}$ в діаметрі. Термофоретичні сили утримують більшість крапель подалі від поверхні в процесі неелектростатичного розпилення. Однак більшість аерозолів містять багато крапель, розмір яких значно перевищує $2\mu\text{m}$. З цього випливає, що автори переоцінюють роль термофоретичних сил. Крім того, було зроблено висновок, що плівка росте з парів крапель, які проходять дуже близько до гарячої підкладки у спосіб хімічного осадження з парової

фази, і краплі, які вдаряються об підкладку, утворюють порошкоподібний наліт (рис. 3.4.). Проте автори не врахували розповсюдження крапель на підкладці, що більш істотно сприяє зростанню плівки. У процесі розпилювального піролізу бажано, щоб якомога більше крапель потрапляло на підкладку та розповсюджувалося.

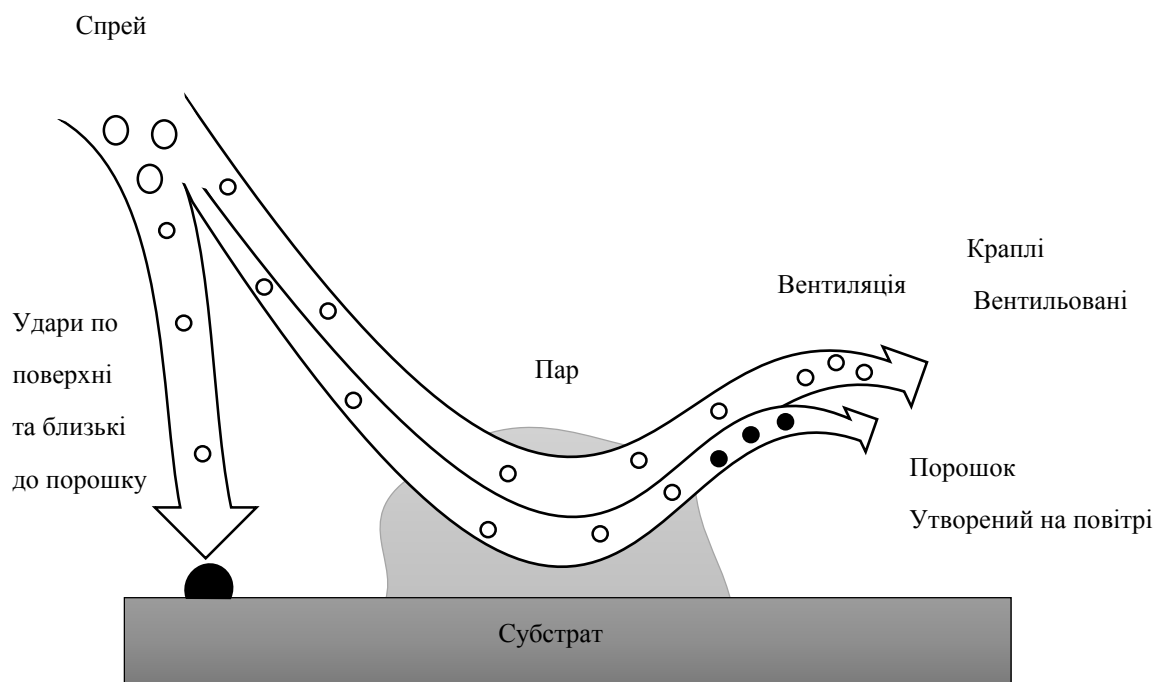


Рис 3.4. Аерозольний транспорт

Один із науковців описав транспортні процеси при піролізі коронним розпиленням. Тут краплі потрапляють у коронний розряд і транспортуються в електричному полі до підкладки [29]. Враховувалися такі сили: гравітаційна, термофорна, електрична та діелектрична. Автор підрахував, що лише краплі, радіус яких перевищує $5\mu\text{m}$, сприятиме утворенню плівки при температурі підкладки 430°C . Це значення залежить від складу розчину, прикладеної напруги та температури осадження. Розчинник повністю випаровується у дрібні краплі, що призведе до утворення порошку. Однак автори не врахували утворення порожнистих частинок під час транспортування.

Краплі аерозолію під час транспортування до субстрату випаровують

розчинник. Це призводить до зменшення розміру краплі та розвитку градієнта концентрації всередині краплі. Попередник випадає в осад на поверхні краплі, коли поверхнева концентрація перевищує межу розчинності. Осадження відбувається внаслідок швидкого випаровування розчинника та повільної дифузії розчиненої речовини. Це призводить до утворення пористої кірки та згодом порожнистих частинок, які небажані, оскільки вони збільшують шорсткість плівки.

3.2.3 Розкладання прекурсорів

При попаданні краплі на поверхню підкладки одночасно відбувається багато процесів: випаровування залишків розчинника, розтікання краплі, розкладання солі. Існує багато моделей розкладання прекурсора. Більшість авторів припускають, що лише різновид процесу CVD дає високоякісні плівки шляхом розпилювального піролізу.

Науковці запропонували наступні процеси, які відбуваються з підвищенням температури підкладки. У найнижчому температурному режимі (процес А) крапля бризкає на підкладку та розкладається (рис. 3.5.).

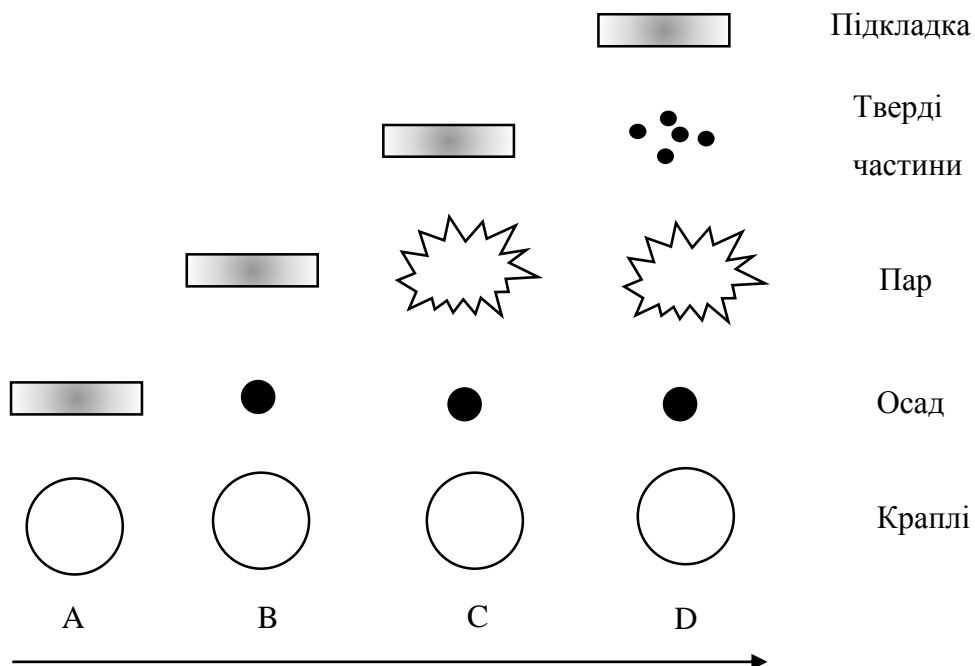


Рис 3.5. Опис процесів осадження, що ініціюють при підвищенні температури підкладки

При більш високих температурах (процес В) розчинник повністю випаровується під час польоту краплі і сухий осад потрапляє на субстрат, де відбувається розкладання. При ще вищих температурах (процес С) розчинник також випаровується до того, як крапля досягне субстрату. Потім твердий осад плавиться і випаровується без розкладання, а пара дифундує до підкладки для проходження процесу CVD. При найвищих температурах (процес D) попередник випаровується до того, як досягне субстрату, і, отже, тверді частинки утворюються після хімічної реакції в паровій фазі. Вважається, що процеси А і D призводять до шорстких або неліпких плівок. Приклеювані плівки були отримані методом CVD при низьких температурах (процес С). Однак тип А або В також дозволяє утворювати високоякісні адезивні плівки.

Крім того, процес С рідко може відбуватися в більшості осаджень піролізу розпиленням, оскільки або температура осадження занадто низька для випаровування прекурсора, або сіль-попередник розкладається без плавлення та випаровування.

Було запропоновано модель осадження для так званого процесу осадження з парової фази за допомогою електростатичного розпилення [30]. Цей метод також відомий як електростатичне напилення. Розчин прекурсора розпилюють за допомогою електричного поля. Пористі та аморфні плівки CdS були отримані нижче 300°C (процес I). При високих температурах основи (вище 450°C) порошкоподібні плівки утворювалися внаслідок випаровування та розкладання прекурсора до досягнення підкладки (процес III).

При проміжних температурах (300-450°C) можуть мати місце обидва процеси. Автори припускають, що при оптимальній температурі розчинник випаровується поблизу підкладки, а прекурсор випаровується поблизу підкладки та адсорбується на поверхні з подальшим розкладанням з утворенням щільної плівки з хорошою адгезією (процес II). Це знову відповідало б гетерогенній реакції CVD. Вважається, що оптимальна температура лежить між 400°C і 450°C. Наявність великих частинок

на поверхні пояснюється дуже великими краплями, які можуть не розкладатися в процесі CVD, коли вони потрапляють на субстрат.

3.3 Порівняння даного методу з золь-гель методом

Метод спреї піролізу і метод золь-гель є двома різними методами синтезу матеріалів, використовуваними в різних галузях науки і технологій. Вони мають відмінності у своїх принципах та застосуваннях. Ці два методи можна порівняти за наступними факторами:

1. Складність

Спрей піроліз: технологія спреї-піролізу вимагає спеціалізованого обладнання, такого як спреєр або атомізатор, та контрольованої аерозольної атмосфери, що може бути складним.

Золь-гель: метод вимагає підготовки гелевої фази, що може бути менш складною процедурою порівняно зі спреї-піролізом.[31]

2. Контроль розміну частинок

Спрей піроліз: метод зазвичай забезпечує високий рівень контролю розміру частинок, оскільки розмір частинок може бути налаштований за допомогою параметрів процесу, таких як розмір сопла, тиск спрею та швидкість спрею.

Золь-гель: метод може мати менший контроль над розміром частинок, оскільки він зазвичай залежить від фізико-хімічних властивостей гелю та його гелірованої структури.

3. Хімічний склад:

Спрей піроліз: метод може бути використаний для отримання матеріалів з різним хімічним складом шляхом використання відповідних прекурсорів.

Золь-гель: метод зазвичай обмежений хімічними реагентами, які можуть бути використані для отримання гелю, тому хімічний склад отриманого матеріалу може бути менш різноманітним.[32]

4. Використання

Спрей піроліз: метод часто використовується для отримання тонкодисперсних порошків та плівок, а також для синтезу наночастинок та наноструктур.

Золь-гель: метод часто використовується для отримання плівок, покриттів, оптичних матеріалів та каталізаторів.

5. Ефективність

Спрей піроліз: метод зазвичай відомий своєю високою ефективністю, оскільки дозволяє отримувати матеріали з високою чистотою, високою поверхневою активністю та великою специфічною поверхнею.

Золь-гель: ефективність методу може залежати від багатьох факторів, таких як тип реагентів, процедури збагачення та послідовність операцій. Однак, він може бути менш ефективним у виробництві великого обсягу матеріалів.[33]

6. Вплив на отриманий матеріал

Спрей піроліз: метод зазвичай забезпечує отримання матеріалів з високою пористістю та керованим морфологічними властивостями, такими як форма, розмір та розподіл розмірів частинок.

Золь-гель: метод може дозволяти отримувати матеріали з різними структурами та пористістю в залежності від умов гелювання та сушіння.

7. Масштабованість

Спрей піроліз: метод може бути масштабованим для виробництва великих обсягів матеріалів шляхом налаштування параметрів процесу та використання більших обладнань.

Золь-гель: метод також може бути масштабованим, але можуть виникати складнощі з контролем якості та однорідності отриманих матеріалів при збільшенні масштабів.

8. Вартість

Спрей піроліз: вартість може бути високою, оскільки вимагає спеціалізованого обладнання та контрольованої атмосфери. Витрати на прекурсори також можуть впливати на загальну вартість процесу.

Золь-гель: метод може бути менш витратним, оскільки вимагає менш складного обладнання та меншої кількості хімічних реагентів. Однак, вартість може залежати від доступності та витратності використовуваних реагентів.[34]

Після опрацювання вище наведеного матеріалу була складена Таблиця 3.1

Таблиця 3.1

Таблиця 3.1: Порівняння Методу спреї піролізу та золь-гель методу

| Параметри | Спреї піролиз | Золь-гель |
|---------------------------|--|---|
| Складність | Спреї піролиз є більш складним технологічним процесом, який вимагає спеціального обладнання та контролю параметрів процесу. | Золь-гель метод відносно простіший і може бути реалізований з використанням основних лабораторних устаткувань. |
| Контроль розміру частинок | Спреї піролиз дозволяє отримати частинки з вузьким розподілом розмірів та високою однорідністю. | Золь-гель метод може мати ширший розподіл розмірів частинок та меншу однорідність. |
| Хімічний склад | За допомогою спреї піролізу можна контролювати хімічний склад порошку шляхом вибору початкових речовин та параметрів процесу. | Золь-гель метод також дозволяє контролювати хімічний склад, але може бути обмежений у виборі початкових речовин. |
| Використання | Метод спреї піролізу широко застосовується в сферах, де потрібні високоякісні тонкодисперсні порошки, наприклад, в каталізі, електроніці, фармацевтиці тощо. | Золь-гель метод використовується для отримання різноманітних матеріалів, включаючи кераміку, покриття, оптичні матеріали та біологічно активні сполуки. |
| Ефективність | Метод спреї піролізу вважається більш ефективним у виробництві високоякісних порошків з однорідним розподілом розмірів частинок. | Золь-гель метод може мати обмежену ефективність у досягненні вузького розподілу розмірів частинок та високої однорідності. |

Продовження таблиці 3.1

| | | |
|-----------------------------|---|---|
| Вплив на отриманий матеріал | Спрей піроліз може дати більшу густину та механічну міцність отриманого порошку, а також кращі морфологічні властивості. | Золь-гель метод може вплинути на мікроструктуру та пористість матеріалу, що може бути корисним у деяких додаткових застосуваннях. |
| Масштабованість | Спрей піроліз може бути складнішим для масштабування на великі обсяги виробництва, оскільки вимагає спеціалізованого обладнання та контролю параметрів процесу. | Золь-гель метод є більш простим і може бути легше масштабованим для виробництва на великі обсяги. |
| Вартість | Спрей піроліз може бути дорожчим у виробництві через необхідність спеціалізованого обладнання та контролю параметрів процесу. | Золь-гель метод може бути економічно вигіднішим, оскільки використовує більш загальноприйняте устаткування та процеси. |

Можна підвести деякі висновки. Враховуючи ці параметри, обидва методи мають свої переваги та обмеження. Вибір між спреї-піролізом та золь-гель методом залежатиме від конкретних вимог проекту, потрібних властивостей матеріалу, наявності ресурсів та масштабу виробництва.

Метод спреї піролізу дозволяє отримати частинки з різною морфологією і контролювати їх розмір. Це робить його популярним методом для отримання наночастинок та наноструктур з різними властивостями. Він також відносно швидкий і може бути масштабованим для великих обсягів виробництва.

Метод золь-гель дозволяє контролювати структуру і хімічний склад отриманих матеріалів. Він зазвичай застосовується для синтезу тонких плівок, покриттів, керамічних матеріалів та біоматеріалів. Однак, цей метод може бути більш часо- та працезатратним, і його складніше масштабувати.

ВИСНОВКИ

1. У результаті проведеного теоретичного аналізу трьох методів, а саме хімічного випаровування з газової форми, хімічного осадження у "ванні" і спреї-піролізу, можна зробити деякі висновки.

2. Були розглянуті фізичні особливості методу хімічного випаровування з газової форми, описано установку для цього методу, зокрема газорозподільну систему, реактор та вихлопну систему. Також проведено порівняння даного методу з методом вакуумного випарування. Встановлено, що метод хімічного випаровування з газової форми має свої переваги, зокрема більшу ефективність випаровування та можливість роботи при низькому тиску.

3. Проведено теоретичний аналіз методу хімічного осадження у "ванні". Були вивчені фізичні особливості методу, описано установку для даного методу, включаючи вплив розчину хімічної ванни, комплексоутворювача, температури ванни, часу осадження, типів джерел прекурсорів, старіння вихідного розчину та природу субстрату та її розділення. Також проведено порівняння даного методу з методом молекулярно-променевої епітаксії. Встановлено, що метод хімічного осадження у "ванні" є ефективним та дозволяє отримати тонкі плівки з високою якістю.

4. Проведено теоретичний аналіз методу спреї-піролізу. Були розглянуті фізичні особливості методу, описано установку для даного методу, включаючи атомізацію розчину прекурсора, аерозольний транспорт та розкладання прекурсорів. Також проведено порівняння даного методу з золь-гель методом. Встановлено, що метод спреї піролізу є перспективним для отримання наноструктурних матеріалів завдяки його здатності до контрольованого формування частинок та високої чистоти отриманих продуктів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. A. Eftekhari et al., Carbon 44 (2005) 1343
2. J.N. Lindstrom, H. Schachner, in: H.E. Hintermann (Ed.), Proc. 3rd European Conf. on CVD (1980) 208.
3. U. Jansson, J.O. Carlsson, B. Stridh, S. Soderberg, M. Olsson, Thin Solid Films 172 (1989) 81.
4. W.A.P. Claassen, J. Bloem, J. Cryst. Growth 51 (1981) 443.
5. J.O. Carlsson, J. Vac. Sci. Technol. A6 (1988) 1656
6. C.F. Powell, J.H. Oxley, J.M. Blocher Jr., Vapor Deposition, John Wiley & Sons, New York (1966)
7. K.K. Yee, Int. Met. Reviews 1 (1978) 19.
8. A.J. Perry, C. Beguin, H.E. Hintermann, in: H.E. Hintermann (Ed.), Proc. 3rd European Conf. on CVD (1980) 131.
9. Asatekin, A., Barr, M. C., Baxamusa, S. H., Lau, K. K. S., Tenhaeff, W., Xu, J., & Gleason, K. K. (2010). Designing polymer surfaces via vapor deposition. *Materials Today*, 13:5, 26–33. [https://doi.org/10.1016/s1369-7021\(10\)70081-x](https://doi.org/10.1016/s1369-7021(10)70081-x)
10. Musbah, A., & Eljaafari, W., Fessatwi, E., & Elsayli, Y. (2022). Comparison Between Chemical Vapor Deposition CVD and Physical Vapor Deposition PVD Coating Techniques: A Review Paper. February 2022.
11. David L. Chandler. *Explained: Chemical vapor deposition*. MIT News | Massachusetts Institute of Technology. <https://news.mit.edu/2015/explained-chemical-vapor-deposition-0619>.
12. S. R. Das, K. L. Chopra, Thin film Solar Cells, in, Plenum Press, New York, 1998.
13. M.A. Barote, A.A. Yadav, E.U. Masumdar, Effect of deposition parameters on growth and characterization of chemically deposited Cd_{1-x}Pb_xS thin films, Chalcogenide Letters., 8, 129-138, 2011.
14. B. Opanant, J. B. Baxter, Dynamic Speciation Modeling to Guide Selection of Complexing Agents for Chemical Bath Deposition: Case Study for ZnS Thin Films, Cryst. Growth Des, 15, 4893-4900, 2015.

15. J. Liu, A. Wei, Y. Zhao, Effect of different complexing agents on the properties of chemical-bath-deposited ZnS thin films, *J Alloys Compd.*, 588, 228-234, 2014.
16. R. J. Soukup, P. Prabukanthan, N. J. Ianno, A. Sarffr, S. Kment, H. Kmentova, C. A. Kamler, C. L. Exstrom, J. Olejnicek, S. A. Oarveau, Chemical bath deposition (CBD) of iron sulfide thin films for photovoltaic applications, crystallographic and optical properties, *IEEE*, 002965- 002969, 2010.
17. A. Carrillo-Castillo, R. C. A. Lazaro, E. M. L. Ojeda, C. A. M. Perez, M. A. Quevedo-Lopez, F. S. AguirreTostado, Characterization of CdS thin films deposited by CBD using novel-complexing agents, *Chalcogenide Letters.*, 10, 421, 2013.
18. P. K. Nair, M. T. S. Nair, V. M. Garcia, O. L. Arenas, Y. Pen, A. Castillo, I. T. Ayala, O. Gomezdaza, A. Sanchez, J. Campos, H. Hu, R. Suarez, M.E. Rinco, Semiconductor thin films by chemical bath deposition for solar energy related applications, *Sol Energ Mat Sol C.*, 52, 313-344, 1998.
19. F. G. Hone, F. K. Ampong, T. Abza, I. Nkrumah, R. K. Nkum, F. Boakye, Synthesis and Characterization of CdSe Nanocrystalline Thin Film by Chemical Bath Deposition Technique, *Int. J. Thin. Fil. Sci. Tec.*, 4, 69-74, 2015.
20. O. P. Moreno, G. A. Avila, J. R. Cerna, J. H. Tecorralco, M. C. Portillo, J. M. Juárez, R. L. Morales, O.Z. Ángel, Characterization of Chemical Bath Deposited CdS, CdSe and PbS, *J Mat Sci Eng A.*, 1, 692-704, 2011.
21. P. Pramanik, S. Bhattacharya, Deposition of chalcogenide thin films by solution growth technique on polymer surfaces, *J Mat Sc lett.*, 6, 1105-1106, 1987.
22. A. A. C. Reádigos, V. M. García, O. Gomezdaza, J. Campos, M. T. S. Nair, P. K. Nair, Substrate spacing and thin-film yield in chemical bath deposition of semiconductor thin films, *Semicond. Sci. Technol.*, 15, 1022-1029, 2000.
23. C.H. Chen, E.M. Kelder, P.J.J.M. van der Put, and J. Schoonman, *J. Mater. Chem.*, 1996.-765.
24. N.H.J. Stelzer and J. Schoonman, *J. Materials Synthesis and Processing*, 1996.-429.
25. C.H. Chen, E.M. Kelder, and J. Schoonman, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1998.-1439.
26. A.M. Ganan-Calvo, J. Davila, and A. Barrero, *J. Aerosol Sci.*, 1997.-249.

27. M. Cloupeau and B. Prunet-Foch, *J. Electrostatics*, 1990.-165.
28. C. Pantano, A.M. Ganan-Calvo, and A. Barrero, *J. Aerosol Sci.*, 1994.-1065.
29. W. Siefert, *Thin Solid Films*, 1984.-267.
30. K.L. Choy and B. Su, *Thin Solid Films*, 2001.-388.
31. Malik, O., Hidalgo-Wade, F. J. D. L., & Amador, R. R. (2017). *Spray Pyrolysis Processing for Optoelectronic Applications. Pyrolysis.*
32. S. Valanarasu, R. Chandramohan, R.M. Somasundaram and S.R. Srikumar, Structural and electrochemical properties of Eu-doped LiCoO_2 , *J. Mater. Sci.*, 2011.-151-157.
33. D. Jugovic and D. Uskokovic, A review of recent developments in the synthesis procedure of lithium iron phosphate powders, *J. Power Sources*, 2009, 190, 538-544.
34. B. Ebin, V. Battaglia and S. Gurmen, Comparison of 4V and 3V electrochemical properties of nanocrystalline LiMn_2O_4 cathode particles in lithium ion batteries prepared by ultrasonic spray pyrolysis, *Ceram. Int.*, 2014.-7029-7035.