

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 617 168** <sup>(13)</sup> **С1**

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК

[C23C 18/12 \(2006.01\)](#)[C23C 18/16 \(2006.01\)](#)[C01G 15/00 \(2006.01\)](#)[C01B 19/04 \(2006.01\)](#)[C30B 29/46 \(2006.01\)](#)

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

Статус: прекратил действие, но может быть восстановлен (последнее изменение статуса: 07.02.2019)

(21)(22) Заявка: [2016113974](#), 11.04.2016(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
11.04.2016

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 11.04.2016

(45) Опубликовано: [21.04.2017](#) Бюл. № [12](#)

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: HANKARE P.P. et al, Structural, optical and microscopic properties of chemically deposited In 2 Se 3 thin films, "Journal of Materials Science: Materials in Electronics", 2008, Vol.19, No.12, p.p.1252-1257. US 2012094431 A1, 19.04.2012. MANIKSHETE A.H. et al, Synthesis, structural, optoelectrical properties of indium selenide thin films by using electro deposition technique, "Indian Stream Research Journal", 2015, Vol.5, No.2, p.p.1-7.

Адрес для переписки:

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19,  
УрФУ, Центр интеллектуальной  
собственности, Марк Т.В.

(72) Автор(ы):

Туленин Станислав Сергеевич (RU),  
Марков Вячеслав Филиппович (RU),  
Маскаева Лариса Николаевна (RU),  
Кузнецов Михаил Владимирович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего  
образования "Уральский федеральный  
университет имени первого Президента  
России Б.Н. Ельцина" (RU)

## (54) РАСТВОР ДЛЯ ГИДРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПЛЕНОК СЕЛЕНИДА ИНДИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии получения селенида индия(III), широко используемого в микроэлектронике для получения детекторов ядерного излучения и при создании преобразователей солнечного излучения в качестве основы для такого материала, как диселенид меди(I) и индия  $CuInSe_2$ . Раствор для гидрохимического осаждения тонкой полупроводниковой пленки селенида индия(III) содержит соль индия(III), селенокарбамид, винную кислоту и сульфит натрия при следующих концентрациях реагентов, моль/л: соль индия(III) 0,01-0,15; селенокарбамид 0,005-0,1; винная кислота 0,01-0,06; сульфит натрия 0,005-0,1. Благодаря наличию таких добавок, как селенокарбамид и сульфит натрия, изменяются кинетика процесса и условия осаждения в сравнении с прототипом. Селенокарбамид является источником

селенид-ионов. Сульфит натрия играет роль антиоксиданта, предотвращая окисление селенокарбамида в растворе. Винная кислота одновременно комплексует ионы индия и повышает буферную емкость реакционной смеси, поддерживая рН раствора на определенном уровне. Получаемые слои из данного раствора осаждения имеют хорошую адгезию к подложечному материалу и зеркальную поверхность. Их толщина составляет 300 нм. 1 табл., 2 пр.

Изобретение относится к области полупроводникового материаловедения, а именно к технологии получения изделий оптоэлектроники и солнечной энергетики, и может быть использовано при изготовлении фотодетекторов, сенсоров и преобразователей солнечного излучения. Техническим результатом изобретения является получение тонких полупроводниковых пленок селенида индия(III) методом химического осаждения из водных растворов, характеризующимся более высокой производительностью и простотой аппаратного оформления.

Селенид индия(III) является полупроводником n-типа, имеет оптическую ширину запрещенной зоны равную 1.2 эВ [Новоселова А.В. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. - М.: Наука, 1979, 339 с.] и благодаря своим оптическим, электрическим и магнитным свойствам широко используется в опто-, микро- и нанoeлектронике, например, для получения детекторов ядерного излучения, поглощающих покрытий и при получении такого перспективного материала, как диселенид меди(I) и индия  $\text{CuInSe}_2$ , где он выступает в качестве основы этого соединения.

Для получения качественных структур технологически проще и экономически выгоднее нанесение слоя селенида индия(III) в одну технологическую стадию. В зависимости от условий синтеза все технологические приемы получения селенида индия(III) делятся на две группы: газофазные и жидкофазные.

Известно несколько безрастворных малоэффективных технологических приемов получения тонких пленок селенида индия(III). К ним относятся: распыление раствора тиомочевинного комплекса соли индия(III) с последующим его пиролизом на нагретой подложке [Bouzouita H., Bouguila N., Duchemin S. et al. // *Renewable Energy*. 2002. V. 25. P. 131.], химическое осаждение селенида индия(III) из газовой фазы [Lyu D.Y., Lina T.Y., Chang T.W. et al. // *J. of Alloys and Comp.* 2010. V. 499. P. 104., Патент КРВ № CN 102275880 А, кл. C01B 19/04, опубл. 2011], атомная и молекулярно-лучевая эпитаксии [Vaidyanathan R., Stickney J.L., Cox S.M. et al. // *J. of Electr. Chem.* 2003. V. 559. P. 55., Li S., Yan Y., Zhang Y. et al. // *Vacuum*. 2014. V. 99. P. 228.], вакуумное осаждение [Pathan H.M., Kulkarni S.S., Mane R.S. et al. // *Mat. Chem. and Phys.* 2005. V. 93. P. 16.]. Большинство из указанных технологических приемов характеризуется наличием высоких температур, глубокого вакуума, прекурсоров высокой степени чистоты и сложностью прогнозирования состава и свойств получаемых слоев. В этом плане технологически простым и экономически более выгодным является гидрохимическое осаждение пленок [Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Иванов П.Н. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент. Ек.: УрО РАН. 2006. 218 с.].

Раствор для гидрохимического синтеза слоев селенида индия(III) включает в себя соль индия(III), играющую роль поставщика ионов  $\text{In}^{3+}$ , халькогенизатор, который является источником ионов селена  $\text{Se}^{2-}$ , и различные добавки, обеспечивающие плавное регулирование скорости осаждения слоя. Наибольшую сложность представляет собой подбор рабочей рецептуры реакционной смеси и содержания в ней основных компонентов.

Известно несколько аналогов изобретения, в основе которых лежит метод гидрохимического осаждения тонких пленок селенида индия(III). Так, например, в [Патент США №US9142408 В2, кл. H01L 31/032, H01L 31/20, C23C 18/12, H01L 21/02, опубл. 2015, Патент Китай № CN 1595677 А, кл. H01L 29/786, H01L 21/336, опубл. 2005] раствор для осаждения пленок селенида индия(III) содержит элементарный селен, растворенный в этилендиаминах, гидразингидрат и соль индия(III). Гидразингидрат в растворе используется в качестве восстановителя элементарного селена до селенид-ионов, которые взаимодействуют с ионами металла, образуя селенид индия. Авторы отмечают, что в качестве растворителей селена могут выступать гликоли, первичные и вторичные амины, а осаждение стехиометрических по составу пленок необходимо проводить на нагретые от 200 до 300°C подложки. Однако использование сложных органических растворителей при синтезе приводит не только к удорожанию стоимости получаемого материала, но и образованию примесных фаз и выделению токсичных газов.

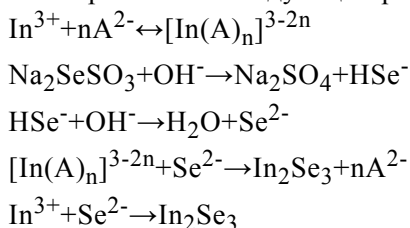
Наиболее близким к предлагаемому изобретению по технической сущности и достигаемому положительному результату является раствор осаждения полупроводникового слоя селенида индия(III), взятый нами в качестве прототипа [Hankare, P.P. Structural, optical and microscopic properties of chemically deposited  $\text{In}_2\text{Se}_3$  thin films / Hankare P.P., Asabe M.R., Chate P.A., K.C. Rathod // J. Mat. Sci.: Mat. Electron. 2008. V. 19. P. 1252-1257]. В прототипе использовался следующий состав раствора осаждения  $\text{In}_2\text{Se}_3$ :

- хлорид индия(III) - 0,02 М;
- винная кислота - 0,025 М;
- гидразин гидрат - 0,02 М;
- селеносульфат натрия - 0,036 М.

Стоит отметить, что на первом этапе готовили раствор селеносульфата натрия растворением 5 г элементарного селена в 0,65 М растворе сульфита натрия при температуре 90°C в течение 9 часов.

Осаждение проводили при плавном увеличении температуры синтеза от 5 до 20°C в течение 120 мин. Стекланные подложки для осаждения селенида индия(III) обрабатывали кипячением в хромовой смеси в течение 60 мин, затем протирали спиртом и промывали дистиллированной водой. После чего подложки вертикально устанавливали в герметичные реакторы с мешалкой. Частота вращения мешалки составляла  $55 \pm 2$  об/мин.

В процессе синтеза при 278 К раствор долгое время остается прозрачным и пленка селенида индия не образуется, так как металл находится в виде комплексов с винной кислотой и гидразин гидратом. При увеличении температуры происходит разрушение комплексов и образование селенида за счет взаимодействия ионов индия и селена. Авторы предлагают ион-ионный механизм образования тонких пленок  $\text{In}_2\text{Se}_3$  с учетом протекания следующих реакций в растворе:



Полученные на стекланных подложках пленки селенида индия(III) светло-красного цвета имели толщину от 150 до 550 нм. Полученные слои  $\text{In}_2\text{Se}_3$  имели хорошую однородность и адгезию к подложечному материалу.

Задачей изобретения является расширение арсенала технических средств для одностадийного получения тонких полупроводниковых пленок селенида индия(III) из раствора, содержащего в качестве халькогенизатора селенокарбамид и исключая использование токсичного, взрывоопасного гидразин гидрата и неустойчивого, сложного в приготовлении и не всегда дающего требуемый результат при воспроизведении свойств пленок селеносульфата натрия.

Поставленная задача достигается тем, что для изготовления пленок селенида индия(III) предложен раствор для гидрохимического осаждения полупроводниковых пленок селенида индия(III), содержащий соль индия(III) и винную кислоту, отличающийся тем, что раствор дополнительно содержит селенокарбамид и сульфит натрия при следующих концентрациях реагентов, моль/л:

соль индия(III)	0,01-0,15
селеномочевина	0,005-0,1
винная кислота	0,01-0,06
сульфит натрия	0,005-0,1

Получаемые слои селенида индия(III) имеют хорошую адгезию к подложечному материалу и зеркальную поверхность. Их толщина составляет от 50 до 300 нм.

Сущность настоящего изобретения состоит в том, что вводимые добавки селеномочевины и сульфита натрия в сравнении с прототипом изменяют кинетику процесса осаждения. Селенокарбамид в растворе выступает в качестве халькогенизатора и является поставщиком  $\text{Se}^{2-}$ -ионов. Сульфит натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , обладающий значительным восстановительным потенциалом, является антиоксидантом, предотвращающим окисление селенокарбамида в растворе. Процесс осаждения необходимо проводить в слабнокислом растворе с pH от 2,5 до 4,5 при температуре 50-95°C в течение 30-180 мин. Добавка слабодиссоциируемой винной кислоты, взятой в качестве основного комплексообразующего агента для ионов  $\text{In}^{3+}$

(значения констант нестойкости комплексов  $\text{InTart}^+$  ( $\text{p}K_{\text{H}}=4,5$ ) и  $\text{InTart}^-$  ( $\text{p}K_{\text{H}}=7,58$ )), одновременно обеспечивает плавное регулирование pH реакционной смеси и ее буферирование за счет процесса гидролиза, поддерживая pH раствора на определенном уровне на протяжении практически всего процесса осаждения.

Были проведены исследования, доказывающие получение указанного технического результата заявленным способом.

#### Пример 1

Подложку (из диэлектрического или проводящего материала) предварительно тщательно протирают ватным тампоном, смоченным в растворе кальцинированной соды, промывают дистиллированной водой, травят в 2-8%-ном растворе плавиковой кислоты в течение 7-10 сек, промывают дистиллированной водой. Затем подложку обрабатывают в хромовой смеси в течение 20 мин при 70°C, тщательно промывают дистиллированной водой. Подготовленную подложку помещают в ванну (реактор) с раствором для химического осаждения пленки селенида индия(III), приготовленного следующим образом:

К 0,5 мл 1,4 М раствора хлорида индия(III) приливают 1 мл 1 М раствора винной кислоты, добавляют необходимое количество воды и приливают 25 мл 0,05 М раствора сульфита натрия с предварительно растворенной в нем навеской 0.31 г селенокарбамида. Значение pH реакционной смеси 4. Процесс осаждения ведут при 80°C в течение 180 мин. В результате получают оранжево-красную пленку толщиной 200 нм. Данные рентгеновских исследований и элементный анализ пленок показали, что состав и структура полученных слоев соответствует фазе селенида индия(III).

#### Пример 2

Подготовку подложки проводили в соответствии с примером 1. Далее к 0,4 мл 1,25 М раствора нитрата индия(III) приливают 0,75 мл 1 М раствора винной кислоты, добавляют необходимое количество воды и приливают 25 мл 0,05 М раствора сульфита натрия с предварительно растворенной в нем навеской 0.31 г селенокарбамида. Значение pH реакционной смеси 4.4. Процесс осаждения ведут при 80°C в течение 120 мин. В результате получают оранжевую пленку толщиной 140 нм. Данные рентгеновских исследований и элементный анализ пленок показали, что состав и структура полученных слоев соответствует фазе селенида индия(III).

Полученные значения толщин пленок  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , синтезированных из заявляемой реакционной смеси при варьировании ее состава и условий осаждения, приведены в таблице:

Условия процесса:	Примеры							прототип
	а	б	в	г	д	е	ж	
Время осаждения, мин	180	90	120	120	180	120	120	120
Температура, С°	80	95	60	80	60	80	80	20

Перемешивание, об/мин	-	-	-	-	-	-	-	55
pH	4	4	4	4	4	2,4	4,6	
Состав раствора, моль/л:								
соль индия(III)	0,01	0,01	0,01	0,015	0,16	0,01	0,01	0,02
селеносульфат натрия	-	-	-	-	-	-	-	0,036
гидразин гидрат	-	-	-	-	-	-	-	0,02
винная кислота	0,02	0,02	0,02	0,015	0,02	0,07	0,01	0,025
селенокарбамид	0,05	0,05	0,05	0,12	0,05	0,05	0,05	-
сульфит натрия	0,05	0,05	0,05	0,12	0,05	0,05	0,05	-
Толщина, нм	300	300	130	нет	нет	нет	~50	550

Из приведенной таблицы видно, что наибольшая толщина пленок получена при условиях осаждения, соответствующих примеру а. Максимальные значения толщин слоев могут быть достигнуты при увеличении времени осаждения. Увеличение концентрации соли металла до 0,16 моль/л или винной кислоты до 0,07 моль/л в реакционной смеси отрицательно сказывается на толщине слоев и приводит к изменению pH раствора (примеры д, е, ж). Увеличение концентраций селеномочевины и сульфита натрия может привести либо к обильному выпадению осадка селенида индия без образования пленки, либо к отсутствию твердой фазы в растворе (пример г). Увеличение температуры синтеза ускоряет процесс (пример б), тогда как ее снижение процесс резко замедляет (пример в). Это сказывается как на толщине слоев, так и на качестве их поверхности.

Таким образом, заявляемый раствор для гидрохимического осаждения позволяет в одну технологическую стадию получать пленки селенида индия(III) из раствора, содержащего в качестве халькогенизатора селенокарбамид, что в значительной степени расширяет арсенал технических средств получения тонких полупроводниковых пленок.

#### Формула изобретения

Раствор для гидрохимического осаждения полупроводниковых пленок селенида индия(III), содержащий соль индия(III) и винную кислоту, отличающийся тем, что раствор дополнительно содержит селенокарбамид и сульфит натрия при следующих концентрациях реагентов, моль/л:

соль индия(III)	0,01-0,15
селенокарбамид	0,005-0,1
винная кислота	0,01-0,06
сульфит натрия	0,005-0,1.

#### ИЗВЕЩЕНИЯ

**ММ4А Досрочное прекращение действия патента из-за неуплаты в установленный срок пошлины за поддержание патента в силе**

Дата прекращения действия патента: **12.04.2018**

Дата внесения записи в Государственный реестр: **06.02.2019**

Дата публикации и номер бюллетеня: **06.02.2019** Бюл. №04

