



УКРАЇНА

(19) UA (11) 50924 (13) U  
(51) МПК (2009)  
C30B 13/00  
C30B 29/10  
C30B 31/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під  
відповідальність  
власника  
патенту

(54) СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ ФОТОЧУТЛИВОЇ ГЕТЕРОСТРУКТУРИ НА ОСНОВІ  $\text{In}_4\text{Se}_3$

1

2

(21) u200913943

(22) 30.12.2009

(24) 25.06.2010

(46) 25.06.2010, Бюл. № 12, 2010 р.

(72) ВОРОБЕЦЬ ГЕОРГІЙ ІВАНОВИЧ, МЕЛЬНИЧУК ТЕТЯНА АРКАДІЇВНА, СТРЕБЕЖЕВ ВІКТОР МИКОЛАЙОВИЧ

(73) ЧЕРНІВЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ЮРІЯ ФЕДЬКОВИЧА

(57) Спосіб виготовлення фоточутливої гетероструктури на основі  $\text{In}_4\text{Se}_3$ , який включає рідиннофазну епітаксію шару  $\text{In}_4\text{Se}_3$  на монокристалічну напівпровідникову підкладку з розчину-розплаву  $\text{In}_4\text{Se}_3\text{-InBi}$  та лазерне опромінення, який **відрізняється** тим, що рідиннофазну епітаксію  $\text{In}_4\text{Se}_3$

проводять на підкладку з монокристалічного германію в інтервалі температур  $\Delta T=793\text{-}778\text{ K}$  зі швидкістю охолодження системи  $v_t=0,2\text{ K/хв.}$ , а лазерне опромінення епітаксійного шару проводять в два етапи, на першому з яких застосовують до 10 імпульсів тривалістю  $\Delta \tau=1\text{ c}$  і шпаруватістю  $q=2\div 4$ , отриманих в режимі модульованої добротності при інтенсивності випромінювання  $1\text{-}10\text{ кВт/см}^2$ , а на другому -  $10\div 20$  імпульсів, отриманих в режимі вільної генерації, тривалістю  $\Delta \tau=1\text{ мс}$  та інтенсивністю  $15\text{-}25\text{ кВт/см}^2$  з рівномірним розподілом енергії променя по опроміненій поверхні.

Корисна модель відноситься до способів виготовлення напівпровідникових приладів і може бути використана у технологічних операціях формування фотодетекторів ІЧ-випромінювання, зокрема для сучасних оптоволоконних телекомунікаційних систем передачі інформації.

Відомий спосіб виготовлення гетероструктури на основі шаруватого напівпровідника селеніду індію  $\text{In}_4\text{Se}_3$ , при якому на монокристалічну пластину  $\text{In}_4\text{Se}_3$  наноситься методом молекулярно-пучкової епітаксії у надвисоковакуумній камері плівка з моноселеніду галію  $\text{GaSe}$ , з наступним відпалом гетероструктури у вакуумі [1]. Даний спосіб відноситься до актуальної для нанотехнології ван-дерваальсівської епітаксії, яка дозволяє створювати гетероструктури з великою розбіжністю параметрів кристалічної ґратки, в тому числі вказану гетероструктуру на основі селеніду індію  $\text{In}_4\text{Se}_3$  та плівки з моноселеніду галію  $\text{GaSe}$ . До недоліків способу треба віднести те, що отримана плівка  $\text{GaSe}$  є нестабільною, її структура зазнає часових змін навіть за умов надвисокого вакууму. Для стабілізації структури плівки у відомому способі після процесу епітаксії використовували температурний відпал у вакуумі при  $200^\circ\text{C}$  протягом 30хв. Однак після відпалу в плівці  $\text{GaSe}$  відбува-

ється утворення областей іншої фази  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  та виділення наноострівців металічного індію  $\text{In}$  за рахунок протікання на гетеромежі реакції  $\text{In}_4\text{Se}_3 + 6\text{ GaSe} = 3\text{ Ga}_2\text{Se}_3 + 4\text{ In}$  [1]. Нестабільність структури епітаксійної плівки  $\text{GaSe}$ , та наявність в ній і на гетеромежі областей і включень іншої фази, які частково закорочують гетеро перехід і створюють активні центри рекомбінації, затруднює створення на базі вказаної гетероструктури фотодетекторів зі стабільними заданими параметрами і характеристиками, що є суттєвим недоліком відомого способу.

Найбільш близьким до запропонованої корисної моделі є спосіб виготовлення фоточутливого епітаксійного гетеропереходу на основі  $\text{In}_4\text{Se}_3$ , який полягає в тому, що методом рідиннофазної епітаксії з розчину-розплаву в  $\text{InBi}$  нарощується шар  $\text{In}_4\text{Se}_3$  n-типу при температурі епітаксії  $803\text{ K}$  та зі швидкістю охолодження системи  $v_t = 0,3\text{-}0,5\text{ град./хв.}$  на підкладку з монокристалу  $\text{In}_4(\text{Se}_3)_1\text{-}_x(\text{Te}_3)_x$  р-типу ( $0 \leq x \leq 0,2$  або  $0,7 \leq x \leq 1$ ), й після формування гетероструктури вона, з метою корекції структури і бар'єрних параметрів, опромінюється в режимі модульованої добротності серіями від 1 до 50 імпульсів лазерного випромінювання, з частотою  $f = 1\text{-}10\text{ Гц}$ , тривалістю  $\tau = 1\text{-}3\text{ мс}$ , при чо-

(19) UA (11) 50924 (13) U

му інтенсивність випромінювання змінюється в межах  $I_0 = 10\text{--}250\text{кВт/см}^2$  [2]. При оптимальних режимах лазерного опромінювання, при яких зберігається твердофазний стан епітаксійних шарів, покращуються як структурна однорідність в області гетеромережі, так і електрофізичні й фотоелектричні характеристики гетероструктури на основі  $\text{In}_4\text{Se}_3$ .

Недоліком вище згаданого способу є те, що спектральний діапазон фоточутливості виготовленої гетероструктури достатньо вузький і обмежується з боку коротких довжин хвиль значеннями  $\lambda = 1,0 \div 1,1\text{мкм}$ . Спадання в цій області кривої фоточутливості пов'язане з процесами рекомбінації на гетеромережі при освітленні з боку широкозонного матеріала  $\text{In}_4(\text{Se}_3)_{1-x}(\text{Te}_3)_x$ , оскільки гетеромережа при переході від  $\text{In}_4(\text{Se}_3)_{1-x}(\text{Te}_3)_x$  через проміжні склади твердого розчину до  $\text{In}_4\text{Se}_3$ , має значну ширину порядку кількох мікронів. Центрами рекомбінації є кластери іншої фази ( $\text{In}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{In}_5\text{Se}_6$ ), що утворюється при лазерному опроміненні епітаксійного шару в режимі модульованої добротності. Наявність таких фаз підтверджується як структурними дослідженнями, так і вимірюванням вольт-амперних та вольт-фарадних характеристик [2]. Також гетеромережа має недостатню прозорість для ІЧ-випромінювання з причини наявності притаманних  $\text{In}_4(\text{Se}_3)_{1-x}(\text{Te}_3)_x$  протяжних дефектів у вигляді прошарків  $\text{In}$ . Всі ці обставини знижують сигнал фотовідгуку гетероструктури, а також відношення сигнал/шум. Недоліком згаданого способу є також неможливість здійснити через малу розбіжність параметрів ґратки матеріалів гетероструктури, важливу для нанотехнології ван-дерваальсівську епітаксію, яка підвищує ефективність і параметри фоточутливих елементів (наприклад, фотоприймачі на квантових точках і на квантових ямах).

Завданням запропонованої корисної моделі є забезпечення оптимального режиму рідиннофазної епітаксії і лазерного опромінювання фоточутливої гетероструктури на основі  $\text{In}_4\text{Se}_3$  для удосконалення структури шару в області гетеромережі та розширення спектрального діапазону фоточутливості в область коротких довжин хвиль до  $0,8\text{мкм}$  і збільшення сигналу фотовідгуку.

Зазначене завдання розв'язується тим, що рідиннофазну епітаксію  $\text{In}_4\text{Se}_3$  проводять на підкладку з монокристалічного германію в інтервалі температур  $\Delta T = 793\text{--}778\text{К}$  зі швидкістю охолодження системи  $v_t = 0,2\text{К/хв.}$ , а лазерне опромінення епітаксійного шару проводять в два етапи, на першому з яких застосовують до  $10$  імпульсів тривалістю  $\Delta \tau = 1\text{мс}$  і шпаруватістю  $q = 2 \div 4$ , отриманих в режимі модульованої добротності при інтенсивності випромінювання  $1\text{--}10\text{кВт/см}^2$ , а на другому -  $10 \div 20$  імпульсів, отриманих в режимі вільної генерації, тривалістю  $\Delta \tau = 1\text{мс}$  та інтенсивністю  $15\text{--}25\text{кВт/см}^2$  з рівномірним розподілом енергії променя по опроміненій поверхні.

Відповідність критерію "новизна" запропонованому способу забезпечує та обставина, що заявлена сукупність ознак не міститься ні в одному з відомих об'єктів існуючого рівня техніки.

У корисній моделі запропоновано рішення,

принципово нове для способів виготовлення фоточутливих гетероструктур на основі  $\text{In}_4\text{Se}_3$ , яке полягає в тому, що рідиннофазну епітаксію  $\text{In}_4\text{Se}_3$  проводять на підкладку з монокристалічного германію в інтервалі температур  $\Delta T = 793\text{--}778\text{К}$  зі швидкістю охолодження системи  $v_t = 0,2\text{К/хв.}$ , а лазерне опромінення епітаксійного шару проводять в два етапи, на першому з яких застосовують до  $10$  імпульсів тривалістю  $\Delta \tau = 1\text{мс}$  і шпаруватістю  $q = 2 \div 4$ , отриманих в режимі модульованої добротності при інтенсивності випромінювання  $1\text{--}10\text{кВт/см}^2$ , а на другому -  $10 \div 20$  імпульсів, отриманих в режимі вільної генерації, тривалістю  $\Delta \tau = 1\text{мс}$  та інтенсивністю  $15\text{--}25\text{кВт/см}^2$  з рівномірним розподілом енергії променя по опроміненій поверхні.

Тому ознаки, що не зустрічаються ні в одному з аналогів "рідиннофазну епітаксію  $\text{In}_4\text{Se}_3$  проводять на підкладку з монокристалічного германію в інтервалі температур  $\Delta T = 793\text{--}778\text{К}$  зі швидкістю охолодження системи  $v_t = 0,2\text{К/хв.}$ , а лазерне опромінення епітаксійного шару проводять в два етапи, на першому з яких застосовують до  $10$  імпульсів тривалістю  $\Delta \tau = 1\text{мс}$  і шпаруватістю  $q = 2 \div 4$ , отриманих в режимі модульованої добротності при інтенсивності випромінювання  $1\text{--}10\text{кВт/см}^2$ , а на другому -  $10 \div 20$  імпульсів, отриманих в режимі вільної генерації, тривалістю  $\Delta \tau = 1\text{мс}$  та інтенсивністю  $15\text{--}25\text{кВт/см}^2$  з рівномірним розподілом енергії променя по опроміненій поверхні" забезпечує заявленій корисній моделі необхідний винахідницький рівень.

Промислове використання корисної моделі не вимагає великих витрат, спеціальних матеріалів та технології, його реалізація можлива на виробництвах України і за її межами.

Запропонований спосіб здійснюється наступним чином. Фоточутлива гетероструктура  $\text{In}_4\text{Se}_3\text{--Ge}$  формується за допомогою рідиннофазної епітаксії нарощуванням шару  $\text{In}_4\text{Se}_3$  з розчину-розплаву  $\text{In}_4\text{Se}_3\text{--InBi}$  на підкладку з монокристалічного германію. Епітаксієне нарощування проводиться в інтервалі температур  $\Delta T = 793\text{--}778\text{К}$  зі швидкістю охолодження системи  $v_t = 0,2\text{К/хв.}$  в атмосфері спектрально чистого водню в графітовій касеті за стандартною методикою рідиннофазної епітаксії, яка описана в [3]. Розчин-розплав для процесу епітаксії попередньо виготовляється шляхом сплавлювання в графітовому тиглі наважки  $\text{InBi}$  з монокристалічним  $\text{In}_4\text{Se}_3$  до насичення при температурі  $T = 793\text{К}$ . В якості підкладки використовується пластина з монокристалічного германію р-типу з концентрацією носіїв  $p = 2 \cdot 10^{16}\text{см}^{-3}$  і питомим опором  $\rho = (3\text{--}4) \cdot 10^{-1}\text{Ом}\cdot\text{см}$ , яка вирізається у кристалографічному напрямку [111], шліфується і полірується. Вибір підкладки з Ge зумовлений тим, що дифузія Ge в приграничну до підкладки область епітаксійного шару  $\text{In}_4\text{Se}_3$  підвищує прозорість гетеромережі для ІЧ-випромінювання. Це пояснюється тим, що домішка Ge в кристалі  $\text{In}_4\text{Se}_3$  поводить себе як така, що підвищує прозорість кристалу в ІЧ-області і його фоточутливість [4]. Крім того, значна розбіжність постійних ґратки  $\text{In}_4\text{Se}_3$  і Ge забезпечує режим ван-дер-ваальсівської епітаксії, при

який на гетеромежі формуються наноструктуровані області (квантові точки, квантові дроти), що сприяють підвищенню ефективності та параметрів фоточутливого елемента. Підкладка і розчин-розплав завантажуються в графітову касету, яка встановлюється в ампулу з кварцу, заповнену водою, і підігрівається пічкою. Шляхом нахилу ампули з касетою при температурі епітаксії  $T_e=793\text{K}$  розчин-розплав зливається на підкладку з Ge, система охолоджується зі швидкістю  $v_c=0,2\text{K/хв.}$  і при цьому нарощується епітаксійний шар  $\text{In}_4\text{Se}_3$  товщиною до 7-12мкм, а при досягненні температури декантції  $T_d=778\text{K}$  зворотним поворотом ампули на  $180^\circ$  розчин-розплав видаляється з підкладки.

Виготовлену рідиннофазною епітаксією гетероструктуру  $\text{In}_4\text{Se}_3\text{-Ge}$  розміщують у вакуумований до  $1\cdot 10^{-5}\text{мм.рт.ст.}$  робочий об'єм і опромінюють з боку епітаксійного шару імпульсним випромінюванням мілісекундної тривалості, яке генерується лазером на ітрій-алюмінієвому гранаті (YAG). При цьому опромінення проводять в 2 етапи, на першому з яких застосовують до 10 імпульсів тривалістю  $\Delta\tau=1\text{с}$  і шпаруватістю  $q=2\div 4$  при інтенсивності випромінювання  $110\text{кВт/см}^2$ , отриманих в режимі модульованої добротності, а на другому  $10\div 20$  імпульсів, отриманих в режимі вільної генерації, тривалістю  $\Delta\tau=1\text{мс}$  та інтенсивністю  $15\text{-}25\text{кВт/см}^2$ . Опромінення проводять при рівномірному розподілі енергії променя по опроміненій поверхні, що досягається розфокусуванням променя в діаметрі до  $d=2\div 4\text{мм}$ . Перший етап опромінення сприяє покращенню структурної і фазової однорідності епітаксійного шару  $\text{In}_4\text{Se}_3$ , а на другому етапі відбувається релаксація центрів рекомбінації і стабілізація наноструктурованих утворень за рахунок дії в області гетеромежі термопружних напруг зі збереженням твердої фази епітаксійного шару, що було встановлено структурними дослідженнями на растровому електронному мікроскопі.

На Фіг.1 для гетероструктури  $\text{In}_4\text{Se}_3\text{-Ge}$ , отриманої запропонованим способом, наведено спектральні характеристики фоточутливості до (крива 1) і після (крива 2) лазерного опромінення, а також для порівняння - характеристика для гетероструктури  $\text{In}_4\text{Se}_3\text{-In}_4(\text{Se}_3)_{1-x}(\text{Te}_3)_x$  (крива 3), одержаної відомим способом [2].

З аналізу спектральних кривих фоточутливості, виміряних за стандартною методикою, випливає, що спектральний діапазон фоточутливості виготовленої гетероструктури (крива 1) розширюється в короткохвильову область до  $0,7\div 0,8\text{мкм}$  (Фіг.) порівняно з кривою (3). Після лазерного опромінення (крива 2) значення фотовідгуку підвищується майже в два рази порівняно з неопроміненою гетероструктурою (крива 1), що можна пов'язати зі збільшенням прозорості шару  $\text{In}_4\text{Se}_3$  біля гетеромежі і підвищенням його фоточутливості за рахунок дифузії із підкладки в шар домішки Ge та її стабілізації лазерним опроміненням. Ретельне вивчення поперечних сколів гетероструктури  $\text{In}_4\text{Se}_3\text{-Ge}$  в растрових електронних мікроскопах PEM-100У (Україна) і Zeiss EVO 50 (Німеччина) дозволило зробити висновок про присутність наноструктурованих утворень в області гетеромежі шару  $\text{In}_4\text{Se}_3$ , які виникають внаслідок ван-дер-ваальсівської епітаксії на початкових етапах росту. Виготовлені гетероструктури є стабільними протягом більше п'яти років. Всі ці дані свідчать про актуальність способу, що пропонується, як для звичайної технології фотодетекторів ІЧ діапазону, так і для гетероструктурної нанотехнології.

Джерела інформації:

1. Балицький О.О. Взаємодія GaSe при молекулярно пучковій епітаксії з підкладкою  $\text{In}_4\text{Se}_3$  // Журнал фізичних досліджень. - 2005. - т.9, №6. - С 265-267.
2. Melnychuk T.A, Strebegev V.N. Vorobets G.I. Laser synthesis of thin films and layers of  $\text{In}_4\text{Se}_3$ ,  $\text{In}_4\text{Te}_3$  and modification of their structure. // Applied Surface Science, V.254 (2007) P. 1002-1006.
3. Андреев В.М., Долгинов Л.М., Третьяков Д.Н. Жидкостная эпитаксия в технологии полупроводниковых приборов. - М.: Сов. радио, 1975. - 328с.
4. Гертович Т.С., Гринева С.И., Грицюк Б.М., Огородник А.Д., Столярчук О.Т., Товстюк К.Д. Получение монокристаллов  $\text{In}_4\text{Se}_3$ , пригодных для изготовления оптических фильтров. // УФЖ. - 1982. - 27, №8. - С. 1191-1194.

