



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **109647** (13) **U**
(51) МПК (2016.01)

H01L 21/04 (2006.01)

H01L 21/20 (2006.01)

H01L 31/00

H01L 31/0352 (2006.01)

H01L 31/06 (2012.01)

H01L 31/09 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: **u 2016 02941**

(22) Дата подання заявки: **22.03.2016**

(24) Дата, з якої є чинними
права на корисну
модель: **25.08.2016**

(46) Публікація відомостей
про видачу патенту: **25.08.2016, Бюл.№ 16**

(72) Винахідник(и):

**Оленич Ігор Богданович (UA),
Аксіментьєва Олена Ігорівна (UA),
Монастирський Любомир Степанович
(UA)**

(73) Власник(и):

**ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА,
вул. Університетська, 1, м. Львів, 79000
(UA)**

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ ФОТОЧУТЛИВИХ СТРУКТУР НА ОСНОВІ ПОРУВАТОГО КРЕМНІЮ

(57) Реферат:

Спосіб отримання фоточутливих структур на основі поруватого кремнію, за яким фотоелектрохімічно травлять монокристалічний кремній у водно-етанольному розчині фтористоводневої кислоти при густині струму 40-180 мА/см² упродовж 6-10 хв. і на поверхні утвореного поруватого шару синтезують наноструктури ZnO. При цьому на поруватий кремній електрохімічно осаджують оксид цинку з водного розчину 0,05 М Zn(NO₃)₂ і 0,1 М NaNO₃ при температурі розчину 65-80 °С і прикладеному до поруватого кремнію потенціалі -1,4 В упродовж 10-20 хв. Після цього отриману структуру промивають у дистильованій воді і висушують при кімнатній температурі упродовж 1 години.

UA 109647 U

Корисна модель належить до галузі електронного матеріалознавства і може бути використана в оптоелектронному приладобудуванні для отримання напівпровідникових фотодетекторів ультрафіолетового (УФ), видимого та інфрачервоного (ІЧ) випромінювання.

Відомий "Спосіб отримання фотовольтаїчних кремнієвих структур" [Патент України №105248, МПК-2014.01, H01L29/861, H01L21/04, H01L31/00, 2014 р.], за яким фоточутливі електричні бар'єри створюють адсорбцією молекул I_2 з 1-10 % розчину йоду в етанолі шаром поруватого кремнію (por-Si). Фотовольтаїчні структури на основі por-Si містять кремнієву монокристалічну підкладку, шар por-Si, електричні контакти до кремнієвої підкладки і поруватого шару та захисну плівку, яка перешкоджає десорбції молекул йоду.

Недоліком способу є низька чутливість структури до електромагнітного випромінювання в синьо-зеленій області спектра.

Відомий спосіб отримання структур на основі por-Si і оксиду цинку, чутливих до УФ-світла [Suhaila A.M., Salmana S., Naouma F.E., Thjeela H.A., Al zaidi Q.G. ZnO /Porous-silicon photovoltaic UV detector. Journal of Electron Devices. - Vol. 13, 900-909 (2012)], за яким на поверхню нагрітої до 400 °C поруватої кремнієвої підкладки наносять тонку плівку ZnO хімічним піролізом спрею - суміші газоподібного азоту і водного розчину хлориду цинку ($ZnCl_2$). В результаті отримують структури з фоточутливим електричним бар'єром.

Недоліком способу є складність технологічних процесів і потреба вартісного обладнання для виготовлення УФ фотодетекторів.

Відомий спосіб отримання фоточутливих структур на основі por-Si і оксиду цинку [Shabannia R., Abu Hassan H., Mahmodi H., Naderi N., Abd H.R. ZnO nanorod ultraviolet photodetector on porous silicon substrate. Semiconductor science and technology/ - Vol. 28, 115007 (2013)], за яким на поверхні por-Si високочастотним магнетронним розпиленням формують структури оксиду цинку, які після термічного відпалу при температурі 200 °C упродовж 1 години слугують центрами кристалізації для синтезу ZnO хімічним осадженням.

Недоліком способу є складність виготовлення фоточутливих структур на основі por-Si.

Найближчим за технічним рішенням до пропонованої корисної моделі - прототипом є спосіб виготовлення фоточутливих структур ZnO-por-Si-Si [Keramatnejad K., Khorramshahi F., Khatami S.,-Asl-Soleimani E. Optimizing UV detection properties of n-ZnO nanowire/p-Si heterojunction photodetectors by using a porous substrate, Optical and Quantum Electronics. - Vol. 47, 1739-1749 (2015)], за яким фотоелектрохімічним травленням монокристалічної кремнієвої підкладки діркового типу провідності у нагрітому до температури 80 °C водно-етанольному розчині фтористоводневої кислоти при густині струму 40-180 мА/см² упродовж 6-10 хвилин отримують шар por-Si, на якому золь-гель способом з розчину 0,005 М $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ в ацетоні формують центри кристалізації ZnO з наступним термічним відпалом при температурі 350 °C упродовж 20 хвилин і за допомогою мікрохвиль здійснюють гідротермальний синтез наноструктур ZnO з водного розчину 0,025 М $(Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$, 0,0125 М $(CH_2)_6N_4$, 0,005 М поліетиленіміну та 0,8 М NH_4OH упродовж 80 хвилин. Фотодетектор працює за зміною вольт-амперних характеристик (ВАХ) під впливом електромагнітного випромінювання у спектральному діапазоні 365-480 нм.

Недоліком способу є складність, багатостадійність та енергозатратність виготовлення фоточутливих структур через необхідність термічного відпалу зразків при температурі 350 °C та генерації мікрохвиль для гідротермального синтезу. Крім цього, одержані фотодетектори мають низьку чутливість до електромагнітного випромінювання у довгохвильовій видимій області та ІЧ діапазоні.

В основу корисної моделі поставлено задачу удосконалити спосіб отримання фоточутливих структур на основі поруватого кремнію шляхом використання нових технологічних прийомів, що дасть змогу спростити технологію їх виготовлення та розширити спектральний діапазон фоточутливості у довгохвильову область.

Поставлена задача вирішується так, що у способі отримання фоточутливих структур на основі поруватого кремнію, за яким фотоелектрохімічно травлять монокристалічний кремній у водно-етанольному розчині фтористоводневої кислоти при густині струму 40-180 мА/см² упродовж 6-10 хвилин і на поверхні утвореного поруватого шару синтезують наноструктури ZnO, при цьому на por-Si електрохімічно осаджують оксид цинку з водного розчину 0,05 М $Zn(NO_3)_2$ і 0,1 М $NaNO_3$ при температурі розчину 65-80 °C і прикладеному до por-Si потенціалі - 1,4 В упродовж 10-20 хвилин, після чого отримані структури промивають у дистильованій воді і висушують при кімнатній температурі упродовж 1 години.

Суттєвими відмінностями пропонованого способу від прототипу є:

1. Електроосадження оксиду цинку з водного розчину $0,05 \text{ M Zn(NO}_3)_2$ і $0,1 \text{ M NaNO}_3$ дає змогу синтезувати наноструктури ZnO безпосередньо у порах, чим забезпечується ефективне пасивування поверхні por-Si та збільшення площі інтерфейсу ZnO-Si.

2. Спосіб не потребує попереднього формування центрів кристалізації ZnO, термічного відпалу та використання мікрохвиль, що дає змогу зменшити кількість технологічних операцій та енергозатрати, спростити і здешевити технологічний процес.

3. Електрохімічне осадження дає змогу більш контролювано вирощувати наноструктури ZnO на поверхні por-Si у порівнянні з гідротермальним або золь-гель способами.

Суттєвість відмінних ознак підтверджується тим, що на даний час невідомі способи отримання фоточутливих гібридних структур на основі por-Si, які використовують ці ознаки для розв'язання вказаної задачі.

Використання наноструктур por-Si і ZnO, які характеризуються великою питомою площею поверхні ($400\text{-}1000 \text{ м}^2/\text{см}^3$) і антивідбивними властивостями [Bisi O., Ossicini S., Pavesi L. Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics, Surface science reports. - Vol. 38, 1-126 (2000); Klochko N.P., Klepikova K.S., Khrypunov G.S., Volkova N.D., Kopach V.R., Lyubov V.M., Kirichenko M.V., Kopach A.V. Antireflective nanostructured zinc oxide arrays produced by pulsed electrodeposition, Semiconductors. - Vol. 49, 214-223 (2015)], забезпечує збільшення чутливості структур ZnO-por-Si-Si до електромагнітного випромінювання. Крім цього, використання por-Si як підкладки для електроосадження ZnO зменшує механічні напруження, які зумовлені невідповідністю параметрів кристалічної ґратки і коефіцієнта теплового розширення кремнію та оксиду цинку, що дає змогу вирощувати структурно якісні кристалічні масиви ZnO.

Фіг. 1. Зображення поверхні та BAX структури ZnO-por-Si-Si (зразок № 1): 1 - у темноті; 2 - за умови опромінення світлодіодом FYLP-1W-UWB-A.

Фіг. 2. Зображення поверхні та BAX структури ZnO-por-Si-Si (зразок № 2): 1 - у темноті; 2 - за умови опромінення світлодіодом FYLP-1 W-UWB-A.

Фіг. 3. Зображення поверхні та BAX структури ZnO-por-Si-Si (зразок № 3): 1 - у темноті; 2 - за умови опромінення світлодіодом FYLP-1 W-UWB-A.

Фіг. 4. Спектральна залежність фотоструму структур ZnO-por-Si-Si за прикладеної напруги - 3 В: 1 - зразок № 1; 1 - зразок № 2; 1 - зразок № 3.

Фіг. 5. Фотовідклик структури ZnO-por-Si-Si (зразок № 1) на світловий імпульс 14 світлодіода L-53F3C ($\lambda=940 \text{ нм}$).

Фіг. 6. Фотовідклик структури ZnO-por-Si-Si (зразок № 2) на світловий імпульс світлодіода FYL-5013UGC зеленого кольору ($\lambda=570 \text{ нм}$).

Фіг. 7. Фотовідклик структури ZnO-por-Si-Si (зразок № 3) на світловий імпульс УФ світлодіода FYL-5013UVC ($\lambda=390 \text{ нм}$).

Корисна модель може бути проілюстрована такими прикладами.

Приклад 1.

Для одержання por-Si використовують монокристалічні кремнієві пластини кристалографічної орієнтації (100) електронного типу провідності з питомим опором $4,5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$. На тильну неробочу сторону кремнієвих пластин термовакuumно осаджують і відпалюють упродовж 20 хв. при температурі 450°C металічну Au або Al плівку товщиною $0,5 \text{ мкм}$, яка слугує електричним контактом. Анодують пластини в розчині $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{HF}:\text{H}_2\text{O}=1:1:1$ при густині струму $40 \text{ мА}/\text{см}^2$ та освітленні вольфрамовою лампою потужністю 500 Вт упродовж 10 хв., після чого пластину з шаром por-Si промивають у дистильованій воді.

Плівку ZnO на поверхні por-Si отримують у скляній двоелектродній комірці з водним розчином $0,05 \text{ M Zn(NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і $0,1 \text{ M NaNO}_3$ при температурі 65°C . Як робочий електрод використовують кремнієву пластину з поруватим шаром, допоміжним електродом слугує платинова дротина. Як джерело живлення використовують потенціостат ПІ-50-М. Електрохімічне осадження ZnO проводять при потенціалі $-1,4 \text{ В}$ упродовж 10 хв., після чого зразок промивають у дистильованій воді і висушують при кімнатній температурі упродовж 1 год. Для експериментальних досліджень на поверхню шару ZnO наносять електричний контакт діаметром 3 мм за допомогою струмопровідного лаку. В результаті отримують фоточутливу структуру ZnO-por-Si-Si (зразок № 1).

Утворення нанокристалічних масивів ZnO на поверхні por-Si підтверджується даними скануючої електронної мікроскопії.

В АХ структури ZnO-por-Si-Si (зразок № 1) мають нелінійний характер (фіг. 1). Під впливом опромінення робочої поверхні білим світлом світлодіода FYLP-1W-UWB-A з потужністю 1 Вт і світловим потоком 76 люмен збільшується струм зворотної вітки BAX.

Вимірювання спектральної залежності фотовідклику, а саме відношення фотоструму I до темного струму I_0 при зворотному зміщенні -3 В , проводять на стандартному оптичному

обладнанні з використанням дифракційного монохроматора і лампи розжарення при 2800 К. Спектри фотовідклику нормують на криву випромінювання чорного тіла з температурою 2800 К і корегують із врахуванням спектральної чутливості установки. Отримані спектральні залежності фотовідклику структури ZnO-por-Si-Si (зразок № 1) показані на фіг. 4, крива 1.

5 Дослідження кінетики фотовідклику структур ZnO-por-Si-Si проводять за допомогою генератора прямокутних імпульсів ГЗ-36А і осцилографа Hantek 1008В. Час відклику зразка № 1 на імпульс 14 випромінювання з довжиною хвилі $\lambda=940$ нм світлодіода L-53F3C не перевищує 2 мс, що підтверджують дані з фіг. 5.

Приклад 2.

10 Для отримання фоточутливих структур шар por-Si формують електрохімічним анодуванням монокристалічних кремнієвих пластин кристалографічної орієнтації (100) діркового типу провідності з питомим опором 1 Ом·см в умовах, вказаних для прикладу 1.

Вирощування наноструктур ZnO на поверхні por-Si проводять згідно з прикладом 1 при температурі електроліту 75 °С упродовж 20 хвилин. У результаті отримують структуру ZnO-por-Si-Si (зразок № 2), ВАХ якої показана на фіг. 2. Зразок № 2 має фоточутливість у ближньому ІЧ і видимому діапазоні (фіг. 4, крива 2). Відклик отриманої структури на імпульс зеленого світла з довжиною хвилі $\lambda=570$ нм (світлодіод FYL-5013UGC) показаний на фіг. 6.

Приклад 3.

20 Отримання фоточутливих структур на основі por-Si здійснюють на монокристалічних кремнієвих пластинах кристалографічної орієнтації (100) діркового типу провідності з питомим опором 1 Ом·см. Аналогічно до прикладу 1 формують шар por-Si та електрохімічно осаджують на його поверхню масиви ZnO при температурі 80 °С упродовж 20 хвилин.

25 Дослідження ВАХ отриманої структури ZnO-por-Si-Si (зразок № 3) і спектральної залежності фоточутливості проводять згідно з прикладом 1. За умови освітлення збільшується струм зворотної вітки ВАХ (фіг. 3). Кінетику фотовідклику зразка № 3 на імпульс УФ-випромінювання ($\lambda=390$ нм) досліджують за допомогою світлодіода FYL-5013UVC. Структура ZnO-por-Si-Si має фоточутливість у широкому діапазоні електромагнітного випромінювання, як це показано на фіг. 4, крива 3 та фіг. 7.

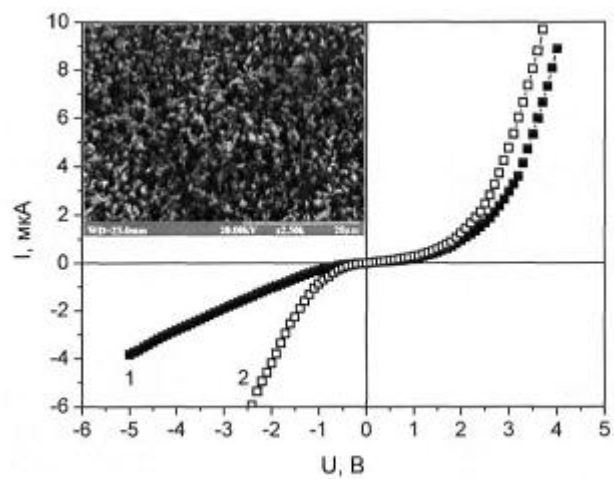
30 Фоточутливість структури ZnO-por-Si-Si у широкому спектральному діапазоні - від УФ до ближнього ІЧ-випромінювання можна пов'язати з великою площею поглинаючої поверхні та різною шириною забороненої нанокристалів ZnO і por-Si, що забезпечує ефективне поглинання світлових квантів різної енергії.

35 Техніко-економічна ефективність корисної моделі полягає у спрощенні технологічного процесу виготовлення фоточутливих структур і розширення їх спектральної чутливості. Спосіб не передбачає використання вартісного обладнання, складних, тривалих, енергозатратних та матеріалозатратних технологічних процесів.

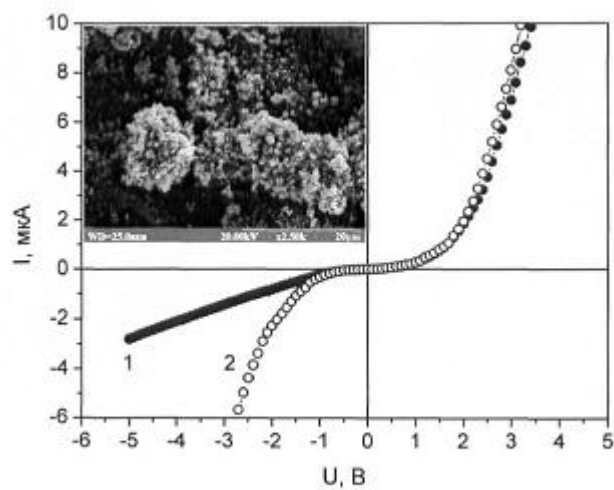
Перелічені переваги та наведені у прикладах дані підтверджують передбачений технічний результат.

40 ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

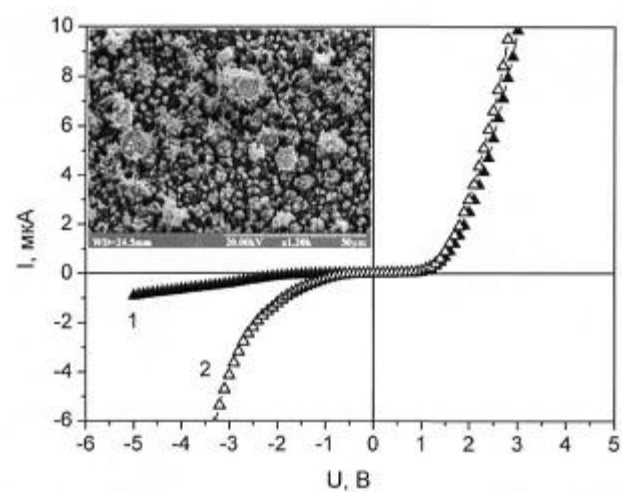
45 Спосіб отримання фоточутливих структур на основі поруватого кремнію, за яким фотоелектрохімічно травлять монокристалічний кремній у водно-етанольному розчині фтористоводневої кислоти при густині струму 40-180 мА/см² упродовж 6-10 хвилин і на поверхні утвореного поруватого шару синтезують наноструктури ZnO, який **відрізняється** тим, що на поруватий кремній електрохімічно осаджують оксид цинку з водного розчину 0,05 М Zn(NO₃)₂ і 0,1 М NaNO₃ при температурі розчину 65-80 °С і прикладеному до поруватого кремнію потенціалі -1,4 В упродовж 10-20 хвилин, після чого отриману структуру промивають у дистильованій воді і висушують при кімнатній температурі упродовж 1 години.



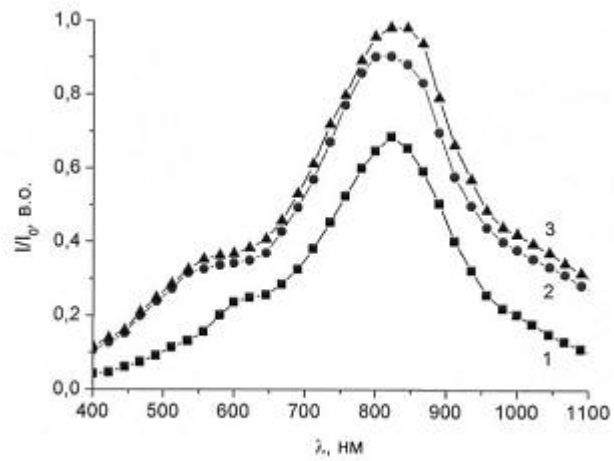
Фиг. 1



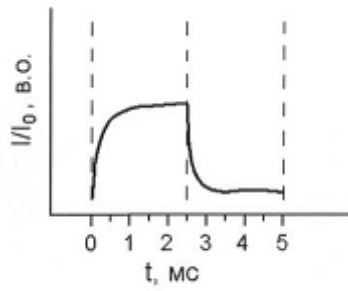
Фиг. 2



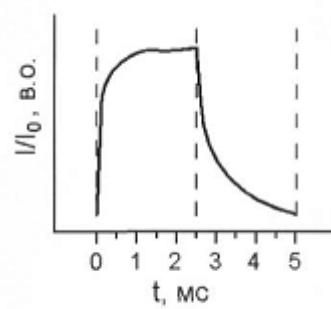
Фиг. 3



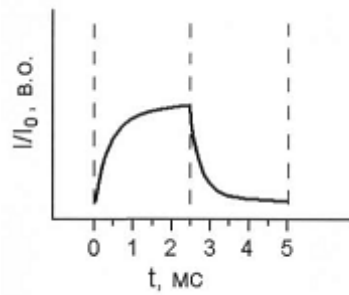
Фиг. 4



Фиг. 5



Фиг. 6



Фиг. 7

Комп'ютерна верстка Л. Литвиненко

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601