



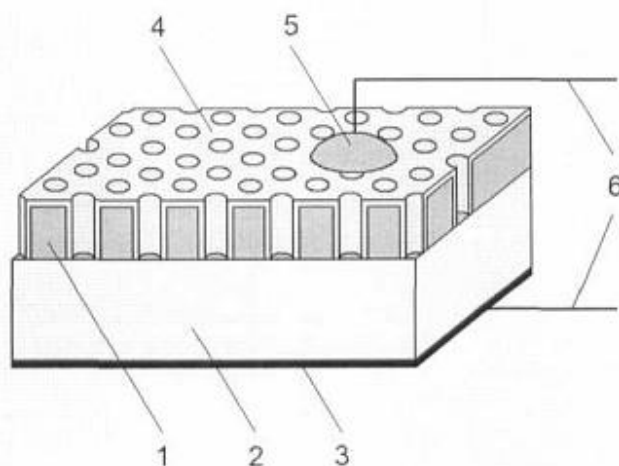
УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **100132** (13) **U**

(51) МПК (2015.01)

H01L 29/861 (2006.01)**H01L 21/04** (2006.01)**H01L 31/00**ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ****(21)** Номер заявки: **u 2015 00681****(22)** Дата подання заявки: **28.01.2015****(24)** Дата, з якої є чинними
права на корисну
модель: **10.07.2015****(46)** Публікація відомостей
про видачу патенту: **10.07.2015, Бюл.№ 13****(72)** Винахідник(и):**Монастирський Любомир Степанович (UA),
Аксіментьєва Олена Ігорівна (UA),
Оленич Ігор Богданович (UA)****(73)** Власник(и):**ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА,
вул. Університетська, 1, м. Львів, 79000
(UA)****(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ ФОТОВОЛЬТАЇЧНИХ СЕНСОРНИХ СТРУКТУР НА ОСНОВІ ПОРУВАТОГО КРЕМНІЮ****(57)** Реферат:

В способі отримання фотовольтаїчних сенсорних структур на основі поруватого кремнію фотоелектрохімічно травлять пластину монокристалічного кремнію в розчині $C_2H_5OH:HF:H_2O=1:1:1$ при густині струму $10-60 \text{ мА/см}^2$ упродовж $10-30$ хвилин і на отриманий поруватий шар кремнію електрохімічно осаджують пасивуючий шар полімеру. Як полімер використовують полі-3,4-етилендіокситіофен, а пасивуючий шар отримують електрополімеризацією 3,4-етилендіокситіофену з його розчину у суміші $0,5 \text{ М}$ сульфатної кислоти ($1:1$) у гальваностатичному режимі при густині струму $0,1-0,5 \text{ мА/см}^2$ упродовж $10-20$ хв.



Фиг. 1

UA 100132 U

Корисна модель належить до галузі електронного приладобудування і може бути використана для отримання чутливих елементів газових сенсорів на основі поруватого кремнію (por-Si), що працюють на фотовольтаїчних ефектах, для використання у видобувній, хімічній промисловості для екологічного та індустріального контролю і аналізу газів та газових сумішей.

Відомий спосіб виготовлення електрохімічних сенсорних структур політіофен - поруватий кремній [Belhousse S., Belhaneche-Bensemra N., Lasmi K., Mezaache I., Sedrati T., Sam S., Tighilt F.-Z., Gabouze N. Modified porous silicon for electrochemical sensor of para-nitrophenol. Materials Science and Engineering: B. Vol. 189, 76-81 (2014)]. Поруватий кремній отримують анодним травленням кремнію у фтористоводневій кислоті. Плівку політіофену отримують електрополімеризацією мономеру безпосередньо на поверхні поруватого шару. Реєстрацію електрохімічного відгуку гібридних структур на молекули пара-нітрофенолу здійснюють методом циклічної вольтамперометрії.

Недоліками способу є складність реєстрації електрохімічного відгуку сенсорних структур і низька чутливість до молекул води і аміаку.

Відомий "Спосіб отримання фотовольтаїчних кремнієвих структур" - Патент України № 105248, МПК-2014.01, H01L 29/861, H01L 21/04, H01L 31/00, 2014 р. За цим способом виготовляють фотовольтаїчні структури на основі поруватого кремнію, які включають кремнієву монокристалічну підкладку, шар поруватого кремнію, електричні контакти до кремнієвої підкладки і поруватого шару та захисну плівку. Фоточутливі електричні бар'єри створюють адсорбцією молекул I_2 з 1-10 % розчину йоду в етанолі шаром поруватого кремнію. Захисна плівка, яка перешкоджає десорбції молекул йоду, забезпечує часову стабільність фотоелектричних характеристик зразків.

Недоліком способу є наявність щільної захисної плівки, що ускладнює використання фотовольтаїчних структур для аналізу газової суміші.

Відомий спосіб виготовлення фотолюмінесцентних хімічних сенсорів, за яким на поверхню поруватого кремнію, одержаного електрохімічним травленням кремнію у суміші фтористоводневої кислоти та етанолу при густині струму 5-20 мА/см² упродовж 30-60 хв, електроосаджують поліпірол за допомогою циклічної вольтамперометрії (100-300 циклів розгортки потенціалу від -0.2 до 1.2 В з швидкістю 100 мВ/с) [Dian J., Konecny M., Broncova G., Krond'ak M., Matolinova I. Electrochemical Fabrication and Characterization of Porous Silicon/Polypyrrole Composites and Chemical Sensing of Organic Vapors. Int. J. Electrochem. Sci. Vol. 8, 1559-1572 (2013)]. Детектування хімічних сполук (лінійних спиртів) здійснюють за допомогою реєстрації зміни інтенсивності фотолюмінесценції композиту поруватий кремній - поліпірол. Джерелом збудження слугує випромінювання ультрафіолетового діода LED RLT 370-10, модульоване генератором FG720F.

Недоліком способу є складність реєстрації сигналу сенсора.

Найближчим аналогом пропонуваної корисної моделі є "Спосіб отримання газового сенсора" - Патент України № 92968, МПК-2011.01, H01L 27/14, G01N 21/00, G01N 29/00, 2010 р., за яким виготовляють газочутливу сенсорну структуру на основі поруватого кремнію, що включає пластинку монокристалічного кремнію, шар поруватого кремнію і пасивуючий полімерний шар. Шар поруватого кремнію отримують електрохімічним травленням монокристалічного кремнію у фторопластовій комірці з використанням розчину $C_2H_5OH:HF:H_2O=1:1:1$ при густині анодного струму 10-60 мА/см² упродовж 10-30 хв, а пасивуючий полімерний шар створюють електрохімічним осадженням електропровідної полімерної плівки поліепоксипропілкарбазолу в умовах циклічної розгортки потенціалу зі швидкістю 80 мВ/с в межах -0,4-1,0 В упродовж 15 циклів з використанням 3-електродної схеми. Сенсор працює за зміною електрофізичних властивостей - провідності та ємності і може бути використаний для визначення газів - водню, метану, водяної пари.

Недоліком відомого способу є відсутність фотосигналу, чутливого до адсорбції газів, складна технологія отримання пасивуючого шару, яка потребує використання 3-електродної комірки і реєстратора для контролю струмів піків на вольтамперограмах. Крім того, відомий сенсор має низьку чутливість і малу селективність до аміаку і оксидів нітрогену, і не може бути використаний для контролю екологічної ситуації на підприємствах азотно-тукового виробництва та інших об'єктах видобувної та хімічної промисловості.

В основу корисної моделі поставлено задачу удосконалити відомий спосіб отримання сенсорних структур на основі поруватого кремнію шляхом застосування нових речовин і використання нових технологічних прийомів, які дадуть змогу забезпечити генерацію фотовольтаїчного сигналу у сенсорних структурах, спростити технологію їх отримання, збільшити чутливість і селективність сенсорних структур до аміаку і оксидів нітрогену.

Поставлена задача вирішується так, що у способі отримання сенсорних структур на основі поруватого кремнію, за яким проводять фотоелектрохімічне травлення монокристалічного кремнію в розчині $C_2H_5OH:HF:H_2O=1:1:1$ при густині струму 10-60 мА/см упродовж 10-30 хвилин та нанесення пасивуючого шару електрохімічним осадженням полімеру, пасивуючий шар

5 отримують електрополімеризацією 3,4-етилendioкситіофену з його розчину у суміші етанолу і 0,5 М сульфатної кислоти (1:1) в гальваностатичному режимі при густині струму 0,1-0,5 мА/см² упродовж 10-20 хвилин.

Суттєвими відмінностями пропонованого способу від найближчого аналога є:

1. Використання для пасивації поверхні поруватого кремнію електропровідного полімеру

10 полі-3,4-етилendioкситіофену (ПЕДОТ), що забезпечує створення фоточутливих електричних бар'єрів, параметри яких залежать від газового оточення.

2. Електросинтез ПЕДОТ з розчину мономера у гальваностатичному режимі, що дозволяє синтезувати полімер безпосередньо у порах, чим забезпечується більш ефективно пасивування поверхні поруватого кремнію.

15 Пасивація поверхні поруватого кремнію полімером забезпечує захист поверхні від механічного і атмосферного впливів, що дає змогу зменшити деградацію сенсора, збільшити надійність і час його безвідмовної роботи.

Полі-3,4-етилendioкситіофен належить до родини спряжених електропровідних полімерів, які можуть змінювати свій опір у широких межах - від 0,1 до 10⁸ Ом·см. Ці зміни відбуваються під дією допування - дедопування спряженого полімерного ланцюга частинками донорного або

20 акцепторного типу, зокрема, молекулами газів. Тонкоплівкове покриття полі-3,4-етилendioкситіофеном прозоре для видимого випромінювання, необхідного для фотогенерації носіїв заряду у структурах поруватого кремнію.

Фіг. 1. Схематичне зображення газового сенсора на основі фотовольтаїчної структури ПЕДОТ-por-Si-n-Si: 1 - шар поруватого кремнію, 2 - кремнієва пластина, 3 - металічний Al або Ag

25 контакт, 4 - плівка ПЕДОТ, 5 - контакт з графітового струмопровідного лаку, 6 - виводи сенсора.

Фіг. 2. Вольт-амперна характеристика структури ПЕДОТ-por-Si-n-Si: 1 - темнова, 2 - під впливом опромінення He-Ne лазером ($\lambda=0,63$ мкм) з інтенсивністю 60 мВт/см².

Фіг. 3. Залежність фотоерс гібридної структури ПЕДОТ-por-Si-n-Si від відносної вологості повітря (1), концентрації молекул аміаку (2) і діоксиду азоту (3).

30 Фіг. 4. Залежність адсорбційної чутливості гібридної структури ПЕДОТ-por-Si-n-Si від відносної вологості повітря (1), концентрації молекул аміаку (2) і діоксиду азоту (3).

Фіг. 5. Відклик сенсорної структури ПЕДОТ-por-Si-n-Si на зміну концентрації молекул H₂O (а), NH₃ (б) і NO₂ (в).

35 Корисна модель може бути проілюстрована такими прикладами.

Приклад 1. Для одержання поруватого кремнію використовують монокристалічні кремнієві пластини кристалографічної орієнтації (100) електронного типу провідності з питомим опором 4,5 Ом·см. На тильну неробочу сторону кремнієвих пластин термовакуумним осадженням наносять металічну Al або Ag плівку товщиною 1 мкм і відпаляють упродовж 20 хв при

40 температурі 450 °С. Анодують пластини в розчині $C_2H_5OH:HF:H_2O=1:1:1$ при густині струму 20 мА/см та освітленні вольфрамовою лампою потужністю 500 Вт упродовж 10 хв, після чого пластину з шаром поруватого кремнію промивають у дистильованій воді і висушують у вакуумі при кімнатній температурі упродовж 30 хв.

Полімерні плівки на поверхні поруватого кремнію отримують у скляній 2-електродній комірці при кімнатній температурі з 0,1 М розчину 3,4-етилendioкситіофену у суміші етанолу і 0,5 М сульфатної кислоти (1:1). Як робочий електрод використовують кремнієву пластину з поруватим шаром, допоміжним електродом служить платинова дротина. Як джерело живлення використовують потенціостат ПІ-50-М. Електрохімічне осадження полімеру ПЕДОТ проводять при густині струму 0,1 мА/см² упродовж 10 хв. Після процесу осадження зразок промивають в етанолі та висушують у вакуумі при кімнатній температурі упродовж 30 хв. На поверхню

50 полімерної плівки наносять електричний контакт діаметром ≈ 3 мм за допомогою графітового струмопровідного лаку. В результаті отримують фотовольтаїчну сенсорну структуру на основі поруватого кремнію, схематичне зображення якої представлено на фіг. 1.

Утворення плівки з макромолекул спряженого полімеру ПЕДОТ на поверхні поруватого

55 кремнію підтверджується даними скануючої електронної мікроскопії.

Пасивація поверхні поруватого кремнію спряженим полімером ПЕДОТ призводить до утворення фоточутливих електричних бар'єрів у такій гібридній структурі. Вольт-амперні характеристики (ВАХ) гібридної структури ПЕДОТ-por-Si-n-Si мають випрямляючий характер, причому пряма гілка ВАХ відповідає позитивному потенціалу на плівці полімеру (фіг. 2). Під

впливом освітлення робочої поверхні випромінюванням He-Ne лазера інтенсивністю 60 мВт/см² ВАН гібридної структури ПЕДОТ-por-Si-n-Si змінюється подібно до фотодіода.

Дослідження адсорбційно-десорбційних процесів під впливом адсорбції молекул води у структурах ПЕДОТ-por-Si-n-Si проводять у герметичній камері. Контроль за газовим середовищем здійснюють за допомогою датчика вологості НН-4000-004 виробництва "Honeywell". Генерацію фотоерс у сенсорних структурах здійснюють за допомогою світло-випромінюючого діода FYLP-1W-UWB-A з потужністю 1 Вт, світловим потоком 76 люмен.

Отримані залежності фотоерс сенсорної структури ПЕДОТ-por-Si-n-Si від відносної вологості повітря показані на фіг. 3, крива 1.

Для оцінки газочутливих властивостей сенсорних фотовольтаїчних структур ПЕДОТ-por-Si-n-Si розраховують адсорбційну чутливість за співвідношенням

$$\gamma_U = \frac{1}{U} \frac{\Delta U}{\Delta C},$$

де $\Delta U/U$ - відносна зміна фотоерс, ΔC - зміна концентрації аналізованих газів [Вашпанов Ю.А., Смынтына В.А. Адсорбционная чувствительность полупроводников, Одесса: Астропринт, 2005].

Отримані графічні залежності сенсорної чутливості фотовольтаїчної структури ПЕДОТ-por-Si-n-Si від відносної вологості повітря наведені на фіг. 4, крива 1.

Час відклику сенсорної структури ПЕДОТ-por-Si-n-Si на зміну концентрації молекул H₂O не перевищує 70 с, як можна прослідкувати з даних фіг. 5,а.

Приклад 2. Отримання фотовольтаїчної сенсорної структури ПЕДОТ-por-Si-n-Si проводять згідно з прикладом 1 при густині струму електрохімічного осадження полімеру 0,2 мВт/см² упродовж 10 хв. Після завершення процесу полімеризації зразок промивають та висушують в умовах, вказаних для прикладу 1. За допомогою скануючої електронної мікроскопії підтверджена наявність тонкої плівки ПЕДОТ на поверхні поруватого кремнію.

Дослідження адсорбційно-десорбційних процесів у фотовольтаїчних гібридних структурах ПЕДОТ-por-Si-n-Si під дією молекул аміаку проводять у герметичній камері. Контроль за газовим середовищем здійснюють за допомогою системи напуску газів СНА-2. Генерацію фотоерс у сенсорних структурах здійснюють як у прикладі 1.

Отримані залежності фотоерс сенсорної структури ПЕДОТ-por-Si-n-Si від концентрації молекул аміаку показані на фіг. 3, крива 2. Залежність адсорбційної чутливості від концентрації молекул аміаку - на фіг. 4, крива 2. Час відклику сенсорної структури ПЕДОТ-por-Si-n-Si на зміну концентрації аміаку становить близько 90 с, як показано на фіг. 5, б.

Приклад 3. Отримання фотовольтаїчної сенсорної структури ПЕДОТ-por-Si-n-Si проводять згідно з прикладом 1 при густині струму електросинтезу полімеру 0,5 мА/см² упродовж 20 хв. Промивання зразків, їх висушування і формування електричних контактів здійснюють аналогічно до прикладу 1. За допомогою скануючої електронної мікроскопії підтверджено утворення суцільного покриття полімерною плівкою поверхні поруватого кремнію.

Дослідження сенсорних властивостей фотовольтаїчних структур ПЕДОТ-por-Si-n-Si проводять як у прикладі 2, де як газ - аналіт застосовують діоксид азоту NO₂. Отримані залежності фотоерс сенсорної структури ПЕДОТ-por-Si-n-Si від концентрації молекул діоксиду азоту показані на фіг. 3, крива 3. Залежність адсорбційної чутливості гібридної структури ПЕДОТ-por-Si-n-Si від концентрації молекул діоксиду азоту представлена на фіг. 4, крива 3. Час відклику сенсорної структури ПЕДОТ-por-Si-n-Si на зміну концентрації NO₂ становить близько 80 с, як показано на фіг. 5, в.

Збільшення густини струму і тривалості процесу електрохімічного осадження полімеру ПЕДОТ на поверхню поруватого кремнію майже не впливає на величину фотовольтаїчного сигналу (75-86 мВ) за нормальних атмосферних умов під впливом освітлення світловипромінюючим діодом FYLP-1W-UWB-A і на чутливість газових сенсорів.

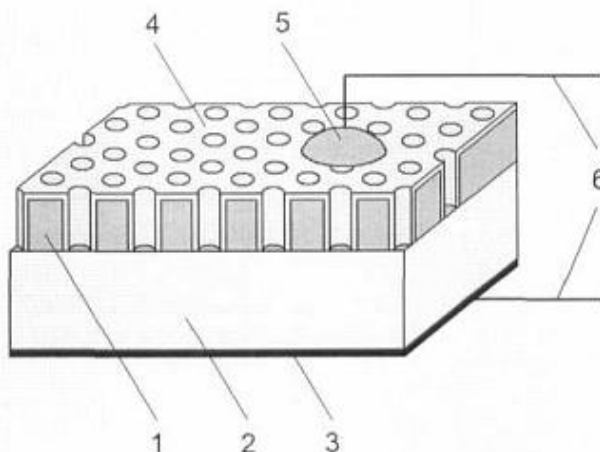
Адсорбція молекул H₂O і NH₃, які мають донорні властивості, викликає зменшення величини фотоерс сенсорної структури ПЕДОТ-por-Si-n-Si, а молекул NO₂, які володіють акцепторними властивостями, призводить до зростання величини фотовольтаїчного сигналу, що покращує селективність газових сенсорів. Чутливість фотоелектричних властивостей гібридних структур до дії полярних молекул можна пов'язати з адсорбоелектричними ефектами, які зумовлюють зміну потенціального бар'єру, а значить, зміну величини фотоерс між робочою поверхнею сенсорної структури ПЕДОТ-por-Si-n-Si і кремнієвою підкладкою. Час відповіді сенсорних структур складає близько 70-90 с.

Техніко-економічна ефективність запропонованої корисної моделі у порівнянні з найближчим аналогом полягає у спрощенні технологічного процесу виготовлення сенсорних структур завдяки використанню 2-електродної схеми та гальваностатичного режиму осадження полімеру,

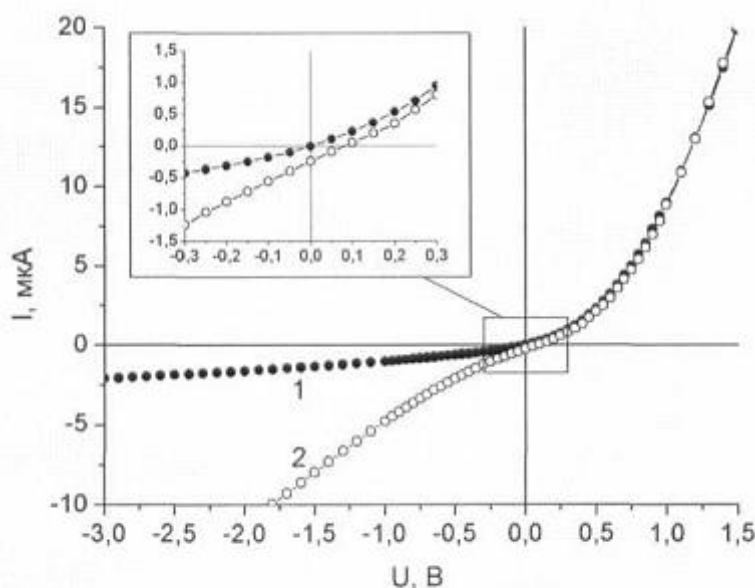
підвищенні їх чутливості в області низьких концентрацій аналізованих газів та селективності, яка полягає у різному характері відгуку фотосигналу на адсорбцію донорних та акцепторних газів. Застосування ПК забезпечує збільшення робочої площі газоадсорбційних структур і кращу ефективність фотоперетворення. Фотовольтаїчні сенсорні структури не потребують зовнішніх джерел електричної енергії - електрорушійна сила виникає при освітлені поверхні гібридної структури зі сторони полімерного покриття. Спосіб не передбачає використання вартісного обладнання, складних, тривалих та енергозатратних технологічних процесів і є сумісним з промисловою кремнієвою технологією.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб отримання фотовольтаїчних сенсорних структур на основі поруватого кремнію, за яким фотоелектрохімічно травлять пластину монокристалічного кремнію в розчині $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{HF}:\text{H}_2\text{O}=1:1:1$ при густині струму $10\text{--}60\text{ мА/см}^2$ упродовж $10\text{--}30$ хвилин і на отриманий поруватий шар кремнію електрохімічно осаджують пасивуючий шар полімеру, який відрізняється тим, що як полімер використовують полі-3,4-етилендіокситіофен, а пасивуючий шар отримують електрополімеризацією 3,4-етилендіокситіофену з його розчину у суміші $0,5\text{ М}$ сульфатної кислоти (1:1) у гальваностатичному режимі при густині струму $0,1\text{--}0,5\text{ мА/см}^2$ упродовж $10\text{--}20$ хв.



Фіг. 1



Фіг. 2

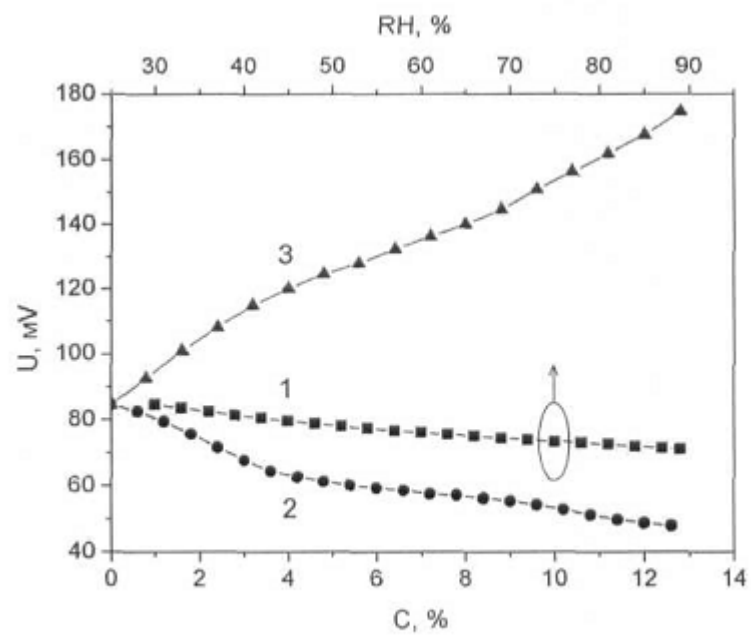


Fig. 3

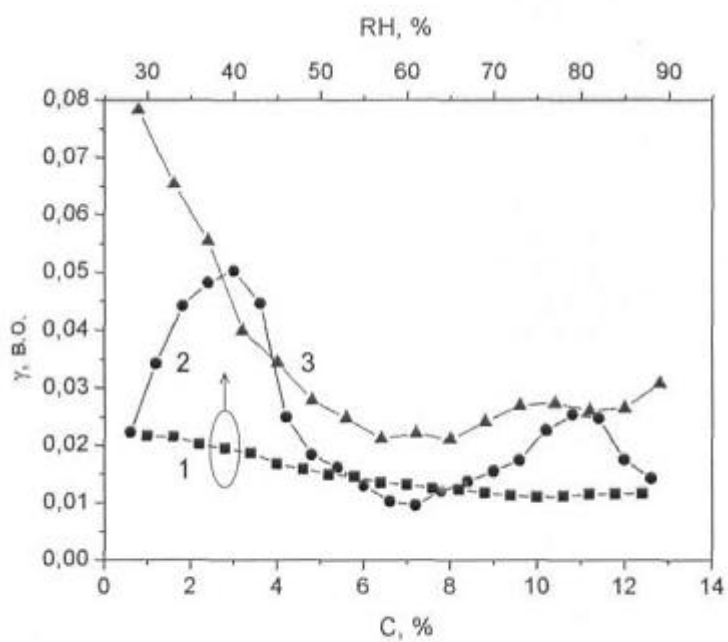
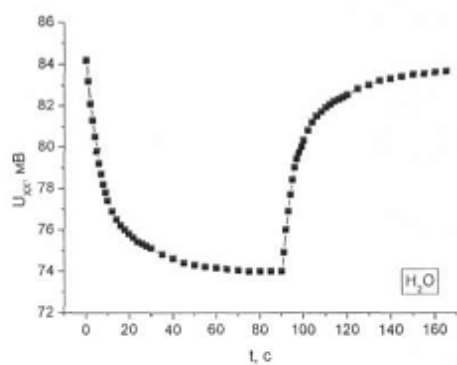
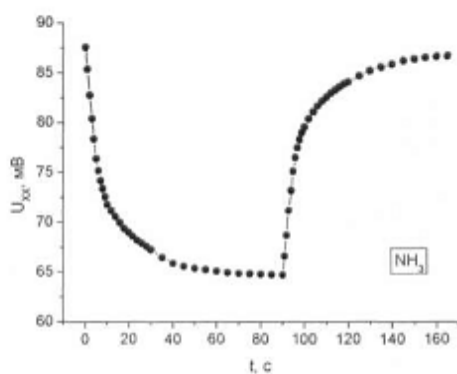


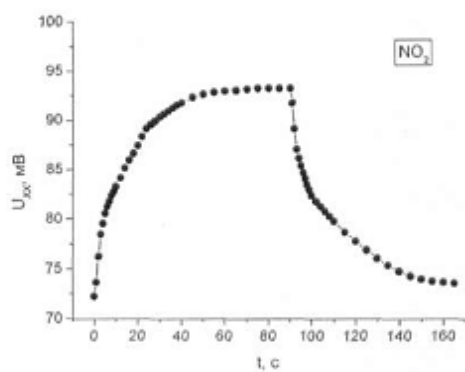
Fig. 4



a)



б)



в)

Fig. 5

Комп'ютерна верстка М. Шамоніна

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