



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **108516** (13) **U**
(51) МПК (2016.01)
C25B 1/00
B82Y 40/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

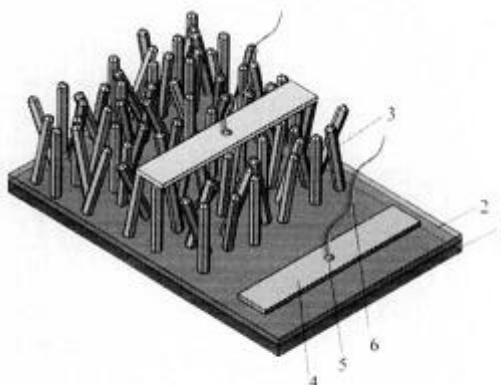
(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2015 12319	(72) Винахідник(и): Клепікова Катерина Сергіївна (UA), Копач Володимир Романович (UA), Клочко Наталя Петрівна (UA), Кіріченко Михайло Валерійович (UA), Зайцев Роман Валентинович (UA), Хрипунов Геннадій Семенович (UA), Любов Віктор Миколаєвич (UA)
(22) Дата подання заявки: 14.12.2015	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 25.07.2016	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.07.2016, Бюл.№ 14	(73) Власник(и): НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", вул. Фрунзе, 21, м. Харків-2, 61002 (UA)

(54) СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ ДЕТЕКТОРА УЛЬТРАФІОЛЕТОВОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ

(57) Реферат:

Спосіб виготовлення детектора ультрафіолетового випромінювання на основі наноструктурованих масивів цинк оксиду із конфігурацією шарів "провідна підкладка|наноZnO|тильний контакт". Формування наноструктурованих масивів ZnO здійснюють технологією електроосадження в імпульсному режимі із подальшим відпалом на повітрі при температурі 240-260 °C протягом 3-6 хв. Тильні контакти виконані у вигляді плівки алюмінію, сформованої вакуумним осадженням на верхніх торцях наноструктурованих масивів ZnO шляхом випаровування Al під кутом 65-75° від нормалі до підкладки. Освітлення здійснюють зі сторони підкладки з прозорого для ультрафіолету скла, вкритого прозорою для УФ електропровідною плівкою.



Фіг. 1

UA 108516 U

Корисна модель, що заявляється, належить до плівкових напівпровідникових структур з базовими наноструктурованими масивами цинк оксиду (ZnO) [1-10] і ініційована необхідністю створення придатного для широкомасштабного виробництва способу виготовлення селективно високочутливого детектора ультрафіолетового (УФ) випромінювання на їх основі, складові

конструкції якого не містять благородних металів або графену. Відомий спосіб виготовлення ультрафіолетового детектора [1], який включає послідовне вирощування нанодротів ZnO методом паровофазного транспорту, нанесення за допомогою електронно-променевої літографії золотих електродів зверху на нанодріт ZnO, так що він з'єднував ці два електроди, або розміщення окремого нанодроту ZnO в проміжку між двома золотими електродами впоперек до них.

Однак суттєвими недоліками розглянутого способу є використання малопродуктивної з точки зору широкомасштабного виробництва технології нанесення електричних контактів, а також використання золота, які призводять до підвищення собівартості ультрафіолетового детектора.

Існує спосіб виготовлення детектора УФ випромінювання типу метал-напівпровідник-метал [4], який включає послідовне осадження тонкої нанокристалічної плівки цинк оксиду на прозору для ультрафіолету сапфірову підкладку за допомогою вакуумного напилення цинку і подальшого перетворення його в ZnO з використанням методу термічного окислення на повітрі та магнетронне напилення омичних алюмінієвих контактів.

Однак використання як підкладки сапфіру, виготовлення якісних кристалів якого залишається технологічно складною задачею, та двостадійного процесу формування цинк оксиду не дозволяють вважати таку технологію придатною до широкомасштабного виробництва.

Відомий спосіб виготовлення ультрафіолетового детектора [2, 3], який являє собою фотодіод Шотткі типу метал-напівпровідник-метал. Через те, що для досягнення високої чутливості детектора в конструкції фотодіода такого типу важливо мати велику висоту бар'єру Шотткі на межі метал-нанокристалічний напівпровідник, для створення контактів було вибрано дорогоцінні метали: Ru, Ag, і Pd [2], Au [3]. Ультрафіолетові детектори утворювалися шляхом розташування на поверхні виготовлених різноманітними фізичними і хімічними методами тонких нанокристалічних плівок ZnO двох електродів, що мали гребінцеву конфігурацію.

Однак суттєвими недоліками розглянутого способу є використання дорогоцінних металів, що збільшує собівартість приладу, та утворення гребінцевими електродами тіні для активної ділянки фотодетектора, що знижує його фоточутливість до ультрафіолету.

Відомий також спосіб виготовлення детектора УФ випромінювання типу метал-напівпровідник-метал з послідовністю шарів Au|Ti|ZnO|Ti|Au [6], в якому на поверхню двох електродів Ti/Au осаджували зародковий нанокристалічний шар ZnO методом високочастотного магнетронного розпилення, на якому вирощували масив вертикальних нанострижнів ZnO за допомогою гідротермального процесу.

До недоліків цього способу належить віднести невисоку фоточутливість УФ-детектора через те, що під час роботи детектора струм між двома електродами перетікав через суцільний зародковий шар ZnO, а переважна частина нанодротів ZnO була незадіяна у процесі детектування ультрафіолету.

Найбільш близьким до способу, що заявляється, є спосіб виготовлення детектора УФ випромінювання з послідовністю шарів Au|Ti|ZnO|FTO|ZnO|C(графен) [9], в якому на поверхні скла з нанесеним на неї прозорим для ультрафіолету електропровідним оксидом (FTO) вирощували нанострижні ZnO методом потенціостатичного електрохімічного осадження. Висока селективна фоточутливість до ультрафіолету була досягнута завдяки нанострижням ZnO, освітлення яких здійснювалося крізь прозорий електрод, виготовлений із графену.

Поряд із перевагами, цей спосіб має суттєвий недолік, який полягає у необхідності використання як золота, так і графенового шару, технологія виготовлення останнього являє собою складний і багатостадійний процес, що не є придатним для широкого практичного використання зазначеного способу.

В основу корисної моделі поставлено задачу створення економічного способу виготовлення детектора ультрафіолетового випромінювання на основі наноструктурованого масиву нанострижнів за рахунок використання придатної для широкомасштабного виробництва технології електроосадження наноструктурованого масиву ZnO в імпульсному режимі на прозорі для ультрафіолету підкладки, попередньо вкриті прозорою електропровідною плівкою FTO.

Поставлена задача вирішується тим, що у способі виготовлення детектора УФ випромінювання на основі наноструктурованих масивів цинк оксиду із конфігурацією шарів

"провідна підкладка|наноZnO|тильний контакт", формування наноструктурованого масиву ZnO здійснюють придатною для широкомасштабного виробництва технологією електроосадження в імпульсному режимі із подальшим відпалом на повітрі при температурі 240-260 °C протягом 3-6 хв. для збільшення чутливості до ультрафіолетового випромінювання, тильні контакти на основі графену замінено плівкою алюмінію, сформованою вакуумним осаждением на верхні торці нанострижнів ZnO під кутом 65-70° від нормалі до підкладки для запобігання повного запилення наноструктурованих масивів ZnO алюмінієм, а освітлення здійснюють зі сторони підкладки з прозорого для ультрафіолету матеріалу, вкритого прозорою для УФ електропровідною плівкою FTO.

Суть корисної моделі полягає у тому, що застосований для виготовлення селективно чутливого до ультрафіолету наноструктурованого масиву нанострижнів метод імпульсного електрохімічного осаження має переваги порівняно із потенціостатичним електрохімічним осаженням ZnO, яке було використане в [9], завдяки додатковим можливостям управління процесом електроосадження через варіювання частоти, верхньої і нижньої межі імпульсів потенціалу робочого електрода, що забезпечує прецизійне управління структурними параметрами наноструктурованого масиву ZnO для досягнення високої інтенсивності і селективності сигналу ультрафіолетового детектора, підвищеного контрасту фотоструму по відношенню до темного струму і швидкого інтенсивного фотовідгуку запропонованого УФ-детектора, і тим самим виключає необхідність утворення діодів Шоттки на межі ZnO|електрод із застосуванням дорогіших металів або використання графену як електродних матеріалів. Запропонована корисна модель використовує переваги прозорої до ультрафіолету підкладки із плівкою FTO, через яку здійснюється УФ-освітлення, завдяки чому алюмінієві електроди не створюють тіні для активної ділянки фотодетектора.

Суть запропонованої корисної моделі пояснюється кресленнями:

На Фіг. 1 показано зовнішній вигляд ультрафіолетового детектора: 1 - скло; 2-FTO; 3 - наноструктурований масив нанострижнів ZnO; 4 - алюмінієвий контакт покритий електропровідним клеєм; 5 - контакт мідного дроту; 6 - мідний дріт;

на Фіг. 2 наведено рентгенівську дифрактограму, за допомогою якої подається інформація про кристалічну структуру і текстуру електроосадженого в імпульсному режимі на підкладку FTO наноструктурованого масиву нанострижнів ZnO;

на Фіг. 3 подано схему для вимірювань темнових і світлових вольт-амперних характеристик (ВАХ), а також для реєстрації сигналу ультрафіолетового детектора у вигляді кривих наростання із часом фотоструму I_{ϕ} після включення УФ-випромінювання і спаду струму після вимкнення УФ-випромінювання (R_e змінний еталонний резистор, V1 цифровий вольтметр для виміру напруги на еталонному резисторі, V2 - цифровий вольтметр для виміру напруги, що подається до кола ультрафіолетового детектора);

на Фіг. 4 представлені темнові і світлові вольт-амперні характеристики (УФ-освітлення, довжина хвилі $\lambda=365-370$ нм, питома потужність освітлення $0,53$ Вт/см²) для електроосадженого в імпульсному режимі на підкладку FTO наноструктурованого масиву нанострижнів ZnO безпосередньо після його виготовлення та після відпалу на повітрі при 250 °C протягом 5 хв.;

на Фіг. 5 наведено криві фотовідгуку (УФ-освітлення, довжина хвилі $\lambda=365-370$ нм, питома потужність освітлення $0,53$ Вт/см²) для електроосадженого в імпульсному режимі на підкладку FTO наноструктурованого масиву нанострижнів ZnO безпосередньо після його виготовлення та після відпалу на повітрі при 250 °C протягом 5 хв.;

на Фіг. 6 наведено дані про відтворюваність фотовідгуку ультрафіолетового фотодетектора шляхом багаторазово повторюваного вимірювання наростання фотопровідності при включенні УФ-випромінювання і загасання фотопровідності після його вимкнення (довжина хвилі $\lambda=365-370$ нм, питома потужність освітлення $0,53$ Вт/см²) для електроосадженого в імпульсному режимі на підкладці FTO наноструктурованого масиву нанострижнів ZnO після його відпалу на повітрі при 250 °C протягом 5 хв.

Приклад способу, запропонованого у корисній моделі.

Для виготовлення детектора ультрафіолетового випромінювання електроосажені в імпульсному режимі масиви нанострижнів цинк оксиду отримували методом катодного електрохімічного осаження в стандартній триелектродній електрохімічній комірці з водним електролітом, що містив 0,1 моль/л NaNO_3 і 0,05 моль/л $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, при температурах в інтервалі 65-85 °C або 35-60 °C. Як підкладки використовували скляні пластини, покриті прозорими електропровідними шарами легованого фтором оксиду олова (FTO) марки TEC 7 фірми Pilkington, USA. Протиелектродом була платинова спіраль, а електродом порівняння - насичений хлорсрібний електрод Ag/AgCl стандартної конструкції. Для здійснення імпульсного електроосадження ZnO за допомогою імпульсного потенціостата ПІ-50-1.1, оснащеного

програмактором ПР-8, на підкладку-катод подавали прямокутні імпульси потенціалу з частотою 2 Гц, нижня межа яких становила - 0,8 В, а верхня межа - 1,4 В (потенціали наведені відносно Ag/AgCl), протягом однієї години. Таким способом на підкладці FTO були створені шари наноструктурованих масивів нанострижнів цинк оксиду товщиною 0,5-0,7 мкм. Зразки детекторів ультрафіолетового випромінювання виготовляли на масивах нанострижнів ZnO безпосередньо після їх утворення та після відпалу на повітрі при 250 °C протягом 5 хв. Смушкові контакти з Al розміром 0,1×1,4 см осаджували на верхні торці нанострижнів ZnO і на плівку FTO на відстані 0,4-0,6 см одна від одної методом вакуумного випаровування під кутом 70° від нормалі до підкладки FTO/ZnO з використанням алюмінієвої маски для запобігання повного запилення нанострижнів ZnO алюмінієм. Алюмінієві контакти приєднувалися до вивідних дрітків за допомогою електропровідного клею (Фіг. 1). Виготовлений детектор ультрафіолетового випромінювання мав конфігурацію шарів "провідна підкладка|наноZnO|тильний контакт" і освітлювався зі сторони скла.

Рентген-дифрактометричний аналіз наноструктурованих масивів нанострижнів ZnO виявив, що всі зразки є однофазними і мають гексагональну структуру ZnO модифікації вюрцит, згідно з базою даних JCPDS № 36-1451. Як свідчить наведена на Фіг. 2 рентгенівська дифрактограма і подані в Табл. результати розрахунків областей когерентного розсіювання (ОКР), які співвідносяться із розміром кристалічних зерен ZnO, і дані про переважну орієнтацію кристалічних зерен в нанострижнях ZnO, електроосаджений при температурі електролізу 35-60 °C масив цинк оксиду, був дуже дрібнокристалічним (ОКР=23-30 нм) і нетекстурованим, тобто, характеризувався великою кількістю границь зерен, які є джерелами подвійних потенційних нанобар'єрів Шотткі [8].

Апробація виготовлених детекторів ультрафіолетового випромінювання на наноструктурованих масивах нанострижнів цинк оксиду здійснювалась дослідженням їх фоточутливості, шляхом вимірювання темнових і світлових вольт-амперних характеристик (ВАХ) і кривих наростання із часом фотоструму I_ϕ після включення УФ-випромінювання і спаду струму після вимкнення УФ-випромінювання із використанням вимірювального стенда, схема якого наведена на Фіг. 3.

При вимірюванні фотострумів ділянка між алюмінієвими електродами освітлювалась в спектральному діапазоні 365-370 нм, інтенсивність УФ-випромінювання становила 0,53 Вт/см². На Фіг. 4 наведено темпові і світлові ВАХ електроосадженого в імпульсному режимі на підкладку FTO нетекстурованого і дрібнокристалічного масиву нанострижнів ZnO безпосередньо після його виготовлення та після відпалу на повітрі при 250 °C протягом 5 хв. Фіг. 4 демонструє високу фоточутливість масиву нанострижнів ZnO, яка підвищується після відпалів на повітрі.

На Фіг. 5 наведено криві наростання із часом фотоструму I_ϕ після включення УФ-випромінювання і спаду фотоструму після вимкнення УФ-випромінювання ($\lambda=367$ нм, інтенсивність 0,53 Вт/см²) для ультрафіолетового детектора на електроосадженому в імпульсному режимі на підкладку FTO нетекстурованому і дрібнокристалічному масиві нанострижнів ZnO безпосередньо після його виготовлення та після відпалу на повітрі при 250 °C протягом 5 хв.

В Табл. наведено дані про світлочутливість S , тобто про відношення максимального фотоструму I_ϕ при УФ-випромінненні ($\lambda=367$ нм, інтенсивність УФ-випромінювання 0,53 Вт/см²) до темнового струму I_T фотодетектора, виміряних при напрузі 1,0 В. В таблиці наведено також дані про час відгуку фото детектора, який визначається згідно з [10] як час, необхідний для досягнення 63 % від максимуму фотоструму після початку оптичного впливу світла, і час загасання сигналу, тобто час, необхідний для досягнення 37 % від максимального фотоструму після вимикання світла. Експериментально зареєстровано нечутливість виготовленого детектора ультрафіолетового випромінювання на наноструктурованих масивах нанострижнів цинк оксиду, електроосаджених в імпульсних режимах, до видимого і ближнього інфрачервоного випромінювання ($\lambda=400-850$ нм) незалежно від відпалу масиву нанострижнів ZnO, що підтверджує селективність детектора по відношенню до ультрафіолету.

Таблиця

Експериментальні дані для зразка детектора ультрафіолетового випромінювання на електроосадженому в імпульсному режимі наноструктурованому масиві нанострижнів ZnO

Зразок способів виготовлення	Кристалічна структура наноструктурованого масиву нанострижнів ZnO		Фоточутливість детектора до ультрафіолетового випромінювання з $\lambda=367$ нм і інтенсивністю $0,53$ Вт/см ²		
	ОКР, нм	Напрямок переважної кристалічної орієнтації	$S=I_{\Phi}/I_T$	Час відгуку, с	Час загасання сигналу, с
без відпалу	23-30	не існує	59	70	100
відпал 250 °С			536	120	100

Фіг. 6 демонструє відтворюваність після численних перемикачів і стабільність роботи ультрафіолетового детектора на масиві дрібнокристалічних неупорядкованих нанострижнів цинк оксиду, електроосадженому в імпульсному режимі і відпаленому на повітрі при 250 °С протягом 5 хв.

Як випливає із наведених результатів, запропонований спосіб виготовлення детектора ультрафіолетового випромінювання на електроосаджених в імпульсних режимах наноструктурованих масивах нанострижнів цинк оксиду забезпечує йому високу селективну чутливість до ультрафіолету, що демонструє велике значення фотоструму (Фіг. 4, Фіг. 5). Тому такий детектор ультрафіолетового випромінювання може фіксувати низькі рівні УФ-випромінювання при сонячному світлі і в приміщеннях зі штучним освітленням. Оскільки поява фотоструму під впливом УФ-випромінювання і загасання сигналу після вимкнення УФ-випромінювання розглядається [2, 8, 10] як результат фотозбудження-релаксації електронів і фотохімічних процесів адсорбції-десорбції кисню на поверхні і межах зерен наноструктур ZnO, утворення масивів дрібнокристалічних неупорядкованих нанострижнів цинк оксиду в зазначених режимах імпульсного електроосадження і при температурах електроліту 35-60 °С забезпечує велику кількість подвійних нанобар'єрів Шотткі на міжзеренних поверхнях усередині нанострижнів ZnO і тому демонструє інтенсивний сигнал (Фіг. 4, Фіг. 5), значну світлочутливість, швидкий відгук після появи УФ-випромінювання і швидке загасання сигналу після його вимкнення (Табл.). Як свідчить Фіг. 6, відпал на повітрі при 250 °С протягом 5 хв. наноструктурованого масиву нанострижнів цинк оксиду, електроосадженого в імпульсному режимі, забезпечує виготовленому запропонованим способом детектору ультрафіолетового випромінювання великий фотовідгук (23 мА/Вт), а також відтворюваність сигналу і стабільність роботи після численних перемикачів.

Таким чином, перевагою запропонованого способу виготовлення детектора ультрафіолетового випромінювання на електроосаджених в імпульсних режимах наноструктурованих масивах нанострижнів цинк оксиду є використання імпульсного методу електроосадження, який забезпечує прецизійне управління структурними параметрами наноструктурованих масивів ZnO, завдяки чому досягнуті висока інтенсивність і селективність сигналу детектора ультрафіолетового випромінювання, підвищений контраст фотоструму по відношенню до темпового струму і швидкий інтенсивний фотовідгук запропонованого УФ-детектора, який дорівнював 23 мА/Вт, і тим самим виключено необхідність утворення діодів Шотткі на межі ZnO/електрод із застосуванням дорогіших металів або використання графену як електродного матеріалу. Відпал на повітрі при 250 °С протягом 5 хв. електроосадженого в імпульсному режимі наноструктурованого масиву нанострижнів цинк оксиду забезпечує виготовленому запропонованим способом детектору ультрафіолетового випромінювання відтворюваність сигналу і стабільність роботи після численних перемикачів. Запропонована корисна модель використовує переваги прозорості до ультрафіолету скляної підкладки із плівкою FTO марки TEC 7 фірми Pilkington, USA, завдяки чому алюмінієві електроди не створюють тіні для активної ділянки фотодетектора, оскільки УФ-освітлення здійснюється зі сторони такого скла.

Джерела інформації:

- Kind H. Nanowire Ultraviolet Photodetectors and Optical Switches /H. Kind, H. Yan, B. Messer, M. Law, P. Yang //Adv. Mater. - 2002. - V. 14. - № 2. - P. 158-160.
- Liu K. ZnO-Based Ultraviolet Photodetectors /K. Liu, M. Sakurai, M. Aono //Sensors. - 2010. - V. 10. - P. 8604-8634.

3. Shichen S. Fabrication of ZnO nanowall-network ultraviolet photodetector on Si substrates /S. Shichen, Y. Xiaodong, H. Candong //Journal of Semiconductors. - 2011. - V. 32. - № 7. - P. 074008-1-074008-3.

4. Moore J.C. A Phenomenological Model for the Photocurrent Transient Relaxation Observed in ZnO-Based Photodetector Devices /J.C. Moore, C.V. Thompson //Sensors. - 2013. - V. 13. - P. 9921-9940.

5. Zhang J. Method of making ZnO ultraviolet photoconductive detector with vertical structure /J. Zhang, Z. Bi, X. Bian, X. Hou, D. Wang. International Patent, 18.06.2008, № CN101202315 (A).

6. Ko Y.H. Fabrication and Optimization of Vertically Aligned ZnO Nanorod Array-Based UV Photodetectors via Selective Hydrothermal Synthesis /Y.H. Ko, G. Nagaraju, J.S. Yu //Nanoscale Research Letters. - 2015. - V. 10. - P. 1-7.

7. Zhang Y. Method for preparing Schottky contact ZnO nano array ultraviolet detection device /Y. Zhang, W. Lin, X. Yan, X. Zhang, Z. Qin, Z. Zhang. International Patent, 03.08.2011, № CN102142482 (A).

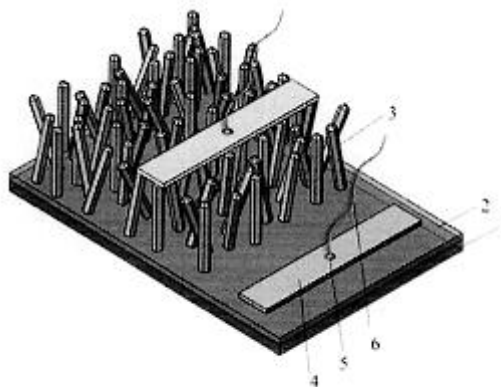
8. Gedamu D. Rapid Fabrication Technique for Interpenetrated ZnO Nanotetrapod Networks for Fast UV Sensors /I. Paulowicz, S. Kaps, O. Lupan, S. Wille, G. Haidarschin, Y.K. Mishra, R. Adelung //Advanced Materials. - 2014. - V. 26. - P. 1541-1550.

9. Zhang H. Characterization and modeling of a ZnO nanowire ultraviolet photodetector with graphene transparent contact /H. Zhang, A.V. Babichev, G. Jacopin, P. Lavenus, F.H. Julien, A. Yu. Egorov, J. Zhang, T. Pauporté, M. Tchernycheva //Journal of Applied Physics. - 2013. - V. 114. - P. 234505-1-234505-9.

10. Dhara S. ZnO Nanowire Heterostructures: Intriguing Photophysics and Emerging Applications /S. Dhara, P.K. Giri //Reviews in Nanoscience and Nanotechnology. - 2013. - V. 2. - P. 1-24.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб виготовлення детектора ультрафіолетового випромінювання на основі наноструктурованих масивів цинк оксиду із конфігурацією шарів "провідна підкладка|наноZnO|тильний контакт", який **відрізняється** тим, що формування наноструктурованих масивів ZnO здійснюють технологією електроосадження в імпульсному режимі із подальшим відпалом на повітрі при температурі 240-260 °С протягом 3-6 хв., тильні контакти виконані у вигляді плівки алюмінію, сформованої вакуумним осадженням на верхніх торцях наноструктурованих масивів ZnO шляхом випаровування Al під кутом 65-75° від нормалі до підкладки, а освітлення здійснюють зі сторони підкладки з прозорого для ультрафіолету скла, вкритого прозорою для УФ електропровідною плівкою.



Фиг. 1

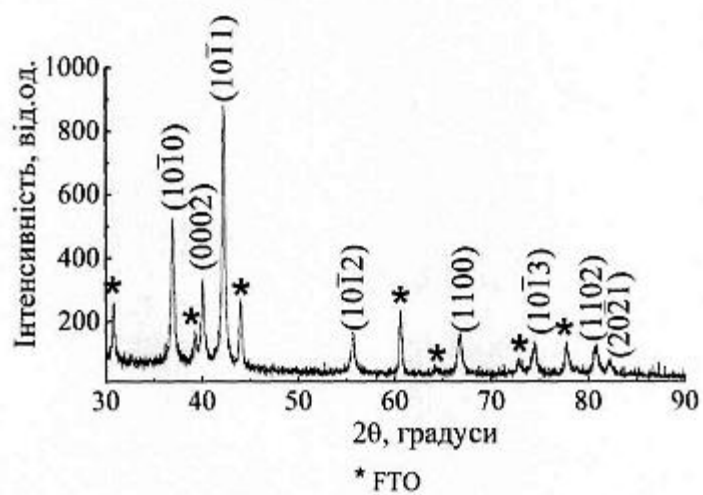


Fig. 2

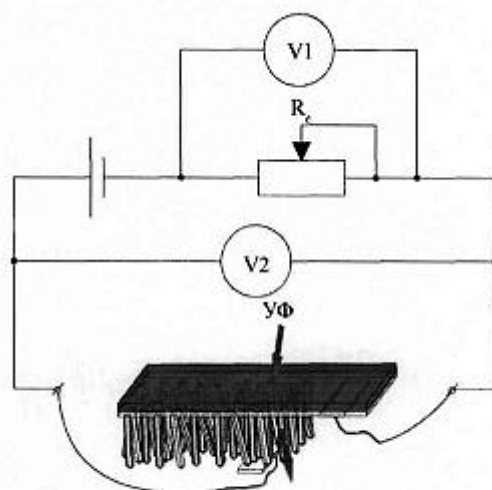


Fig. 3

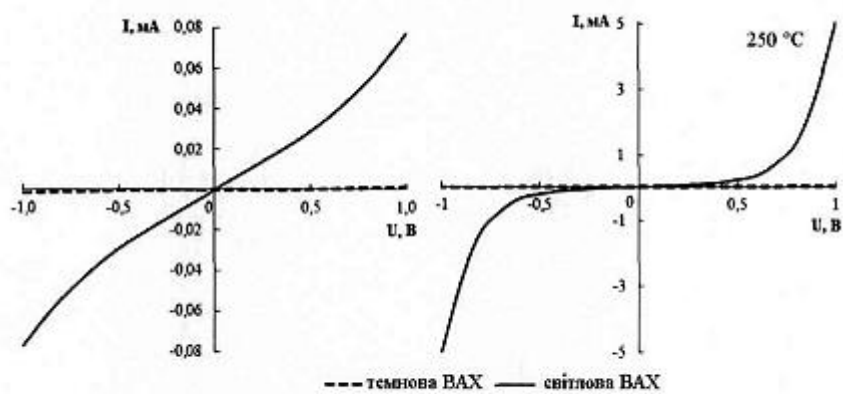


Fig. 4

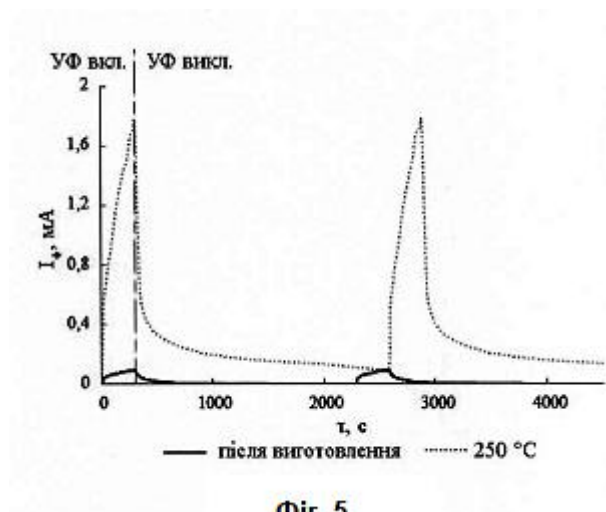


Fig. 5

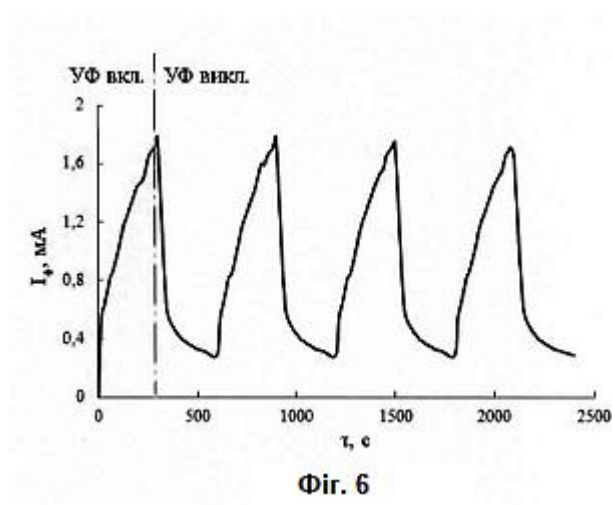


Fig. 6

Комп'ютерна верстка О. Гергіль

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