



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **127153** (13) **U**

(51) МПК (2018.01)

**H01L 31/00**

**H01G 9/26** (2006.01)

**B82Y 40/00**

МІНІСТЕРСТВО  
ЕКОНОМІЧНОГО  
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ  
УКРАЇНИ

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

|  |   |
|--|---|
| <p>(21) Номер заявки: <b>u 2017 11611</b></p> <p>(22) Дата подання заявки: <b>27.11.2017</b></p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: <b>25.07.2018</b></p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: <b>25.07.2018, Бюл.№ 14</b></p> | <p>(72) Винахідник(и):<br/><b>Клочко Наталя Петрівна (UA),<br/>Копач Володимир Романович (UA),<br/>Клепікова Катерина Сергіївна (UA),<br/>Хрипунов Геннадій Семенович (UA),<br/>Корсун Валерія Євгеніївна (UA),<br/>Кіріченко Михайло Валерійович (UA),<br/>Любов Віктор Миколаєвич (UA)</b></p> <p>(73) Власник(и):<br/><b>НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ<br/>УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ<br/>ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ",<br/>вул. Кирпичова, 2, м. Харків, 61002 (UA)</b></p> |
|--|---|

## (54) СПОСІБ ВИГОТОВЛЕННЯ ДЕТЕКТОРА УЛЬТРАФІОЛЕТОВОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ НА ОСНОВІ НАНОСТРУКТУР ІЗ ОКСИДУ ЦИНКУ І СРІБЛА

### (57) Реферат:

Спосіб виготовлення детектора ультрафіолетового випромінювання на основі наноструктур із вкритих наночастинками срібла (НЧАg) масивів нанострижнів оксиду цинку (1-DZnO) із конфігурацією шарів "провідна підкладка(НЧА@1-DZnO)|тильний контакт". При цьому формування наноструктурованих масивів нанострижнів ZnO здійснюють електроосадженням в імпульсному режимі, а для нанесення наночастинок срібла на поверхню ZnO використовують срібний золь. Контакти виготовляють із плівок алюмінію, які формують за допомогою вакуумного осадження Al із застосуванням тіньової маски на провідній підкладці і на верхніх торцях вкритих НЧАg наноструктурованих масивів нанострижнів ZnO (тильний контакт) шляхом вакуумного випаровування алюмінію під кутом 65-75° від нормалі до підкладки. Освітлення здійснюють з боку підкладки із прозорого для ближнього ультрафіолетового випромінювання (БУФВ) скла, вкритого прозорою для БУФВ електропровідною плівкою.

UA 127153 U



Корисна модель, що заявляється, належить до оптоелектронних приладів, зокрема до фотодетекторів ближнього ультрафіолетового випромінювання (БУФВ) з базовими наноструктурами із оксиду цинку (ZnO) і срібла (Ag), в яких інтенсивний фотовідгук утворюється внаслідок кількох наступних ефектів: шляхом створення потенційних бар'єрів Шоттки між ZnO і срібними тонкоплівковими електродами [1-2, 4-6, 9], завдяки легуванню наноструктур ZnO сріблом [3], за рахунок оптичного резонансу [4], внаслідок поверхневого плазмонного резонансу (ППР) [7-10], що виникає в наночастинках (НЧ) Ag під впливом БУФВ [7-10], - і ініційована необхідністю створення придатного для широкомасштабного виробництва способу виготовлення високочутливого детектора БУФВ на основі ZnO і Ag, який не містить дорогих матеріалів і під впливом БУФВ забезпечує значний фотовідгук та високий рівень фотоструму, що дозволяє реєструвати первинний сигнал без застосування проміжних підсилювальних каскадів.

Відомий спосіб виготовлення детектора ультрафіолетового випромінювання [1], який включає парофазне хімічне осадження епітаксійних плівок ZnO на дорогі сапфірові підкладки із використанням високотоксичної металоорганічної сполуки діетилу цинку, а також виготовлення електродів для створення бар'єру Шоттки ZnO/Ag складним вакуумним методом електронно-променевого осадження плівок Ag завтовшки 200 нм, які вкриті захисним шаром із золота завтовшки 50 нм. З метою збільшення питомої площі контакту ZnO/Ag виготовляли меандр із тонкої плівки ZnO, чутливої до БУФВ з довжиною хвилі 368 нм, шляхом витравлювання необхідного рисунку з плівки Ag на поверхні ZnO із використанням процесу зворотної (вибухової) фотолітографії. Фотострум такого детектора БУФВ на основі тришарової структури метал-напівпровідник-метал з двома бар'єрами Шоттки ZnO/Ag сягав 17 мА.

Недоліками зазначеного способу виготовлення детектора БУФВ є: 1) використання токсичних речовин і дорогих матеріалів для підкладки й захисних шарів; 2) застосування технологічно складного способу виготовлення базових епітаксійних плівок ZnO, - що обумовлює високу собівартість приладу.

Запропонований в [2] тонкоплівковий детектор ультрафіолетового випромінювання має подібну до сандвіча тришарову структуру, яка включає в себе нижню тонку плівку завтовшки 85 нм із H<sub>4</sub>ZnO розміром близько 20 нм, проміжний шар у вигляді мережі нанодротів Ag та верхній надтонкий шар із H<sub>4</sub>ZnO. Плівки наносили на поверхню підкладки зі скла за допомогою золь-гель технології із використанням центрифугування органічних колоїдних розчинів та проміжних відпалів плівок при температурах 200-300 °С. Потім на поверхню утвореного тонкоплівкового композиту ZnO/(нанодроти Ag)/ZnO із використанням вакуумного методу розпилення через тіньову маску утворювали два срібних паралельних смужкових електроди площею 5×1,5 мм кожний на відстані 4 мм один від одного. Активна поверхня тонкоплівкового композиту ZnO/(нанодроти Ag)/ZnO мала площу 4×5 мм<sup>2</sup>. Забезпечували утворення омичних контактів між шарами із H<sub>4</sub>ZnO і нанодротоми Ag, так само, як між ZnO та металевими електродами з Ag.

Суттєвими недоліками розглянутого способу є: 1) застосування технологічно складних методів виготовлення приладової тришарової структури детектора; 2) необхідність освітлення детектора ультрафіолетового випромінювання зі сторони, де розміщуються фотоактивний шар із композиту ZnO/(нанодроти Ag)/ZnO і металеві контакти, так що контакти із Ag частково затіняють фотоактивний шар, через що чутливість детектора до БУФВ із довжиною хвилі 365 нм не перевищувала 25 мА/Вт; 3) використання високих температур під час виготовлення композиту ZnO/(нанодроти Ag)/ZnO.

Існує спосіб виготовлення детектора УФ випромінювання на основі одиночного нанодроту із легованого сріблом оксиду цинку (ZnO:Ag) [3]. Попередньо придатним для широкомасштабного застосування методом потенціостатичного електроосадження на скляних підкладках з покриттям із прозорого до ближнього УФ електропровідного шару, легованого фтором оксиду олова (FTO), були синтезовані масиви монокристалічних нанодротів із ZnO:Ag діаметром близько 100 нм при додаванні 1 мкМ AgNO<sub>3</sub> в електроліт для електроосадження ZnO, після чого зразки масивів ZnO:Ag піддавали термічному відпалу на повітрі при 250 °С протягом 12 годин. Для виготовлення детектора ультрафіолетового випромінювання одиночні нанодроти ZnO:Ag були відокремлені від FTO і приєднані до вкритих діелектричними шарами SiO<sub>2</sub> кристалічних кремнієвих підкладок за допомогою золотих контактних електродів із використанням дорогого і складного методу двопробеневого електронно-іонного осадження Au. Робота високочутливого до БУФВ з довжиною хвилі 365 нм фотодетектора базувалася на окремому нанодроті ZnO:Ag, який було розташовано 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, що призводить до підвищення собівартості детектора БУФВ. Іншим суттєвими недоліком є те, що через малу площу перерізу одиночного нанодроту ZnO:Ag (не більше  $10^{-14}$  м<sup>2</sup>) фотострум детектора БУФВ не перевищував кількох десятків наноамперів.

5 Відомий спосіб виготовлення високочутливого до УФ із довжиною хвилі 325 нм детектора на основі одиночного мікрострижня ZnO, що виглядав як гексагональна призма із діаметром основи 6 мкм, з контактами із Ag [4]. Мікрострижні ZnO вирощували за допомогою високотемпературного (900-1100 °С) метода парофазного транспортування. Електроди фотодетектора були виготовлені із Ag на кварцовій підкладці вакуумним методом радіочастотного магнетронного розпилення срібла для формування на межі Ag/ZnO бар'єрів Шоттки. Підвищений фотовідгук детектора ультрафіолетового випромінювання ( $4 \cdot 10^4$  А/Вт) був пов'язаний із утворенням резонансних стоячих оптичних хвиль вздовж внутрішнього периметра гексагонального мікрострижня ZnO за рахунок їх повного внутрішнього відбиття під час поширення в мікрострижні в паралельному його кристалографічній площині (002) напрямку, тобто зі створенням ефекту оптичного резонансу.

15 Визначальними недоліками розглянутого способу є використання високотемпературної технології виготовлення мікрострижнів ZnO і малопродуктивної з точки зору широкомасштабного виробництва технології нанесення електричних срібних контактів, які призводять до підвищення собівартості ультрафіолетового детектора. Через малу площу перерізу мікрострижня ZnO ( $\sim 3 \cdot 10^{-11}$  м<sup>2</sup>) фотострум запропонованого в [4] детектора ультрафіолетового випромінювання не перевищував 55 мкА.

20 В роботі [5] описано спосіб виготовлення детектора УФ випромінювання, в якому масиви нанострижнів ZnO були вирощені гідротермальним методом на вкритій зародковим шаром оксиду цинку скляній підкладці. На верхню поверхню масиву монокристалічних нанострижнів ZnO були нанесені два гребінчасті срібні контакти, і таким чином було виготовлено структуру детектора ультрафіолетового випромінювання Ag/(масив нанострижнів ZnO)/Ag.

25 Однак суттєвим недоліком розглянутого способу є те, що БУФВ з довжиною хвилі  $\lambda=365$  нм надходило до фотодетектора з того боку, де були розташовані срібні контакти, які в значній мірі перешкоджали попаданню ультрафіолету на поверхню масиву нанострижнів ZnO, тому фотовідгук детектора ультрафіолетового випромінювання був дуже слабким - не перевищував 30 122 мкА/Вт.

Відомий спосіб виготовлення детектора ультрафіолетового випромінювання на основі масиву нанострижнів ZnO із срібними контактами на фронтальній поверхні, що утворювали бар'єри Шоттки Ag/ZnO [6], в якому тонкий (50 нм) зародковий шар ZnO і на ньому масив нанострижнів ZnO довжиною -1,0 мкм і діаметром близько 40-50 нм було вирощено придатним для широкомасштабного застосування гідротермальним методом на скляних підкладках, вкритих прозорим електропровідним оксидом індію і олова (ІТО), який використовувався як тильний контакт УФ-фотодетектора. Фронтальні круглі срібні контакти осаджувалися на верхню поверхню нанострижнів ZnO за допомогою метода вакуумного випаровування Ag із використанням тіньової маски.

40 Однак суттєвими недоліками розглянутого способу є те, що БУФВ надходило до детектора з боку срібних контактів, які в значній мірі перешкоджали його попаданню на фоточутливу поверхню ZnO, тому фотовідгук вказаного фотодетектора був дуже слабким (3,3 мА/Вт).

У способі виготовлення детектора УФ-випромінювання [7] для підвищення фотовідгуку використано вкриті чутливою до УФ плівкою ZnO наночастинки срібла, які сприяли розсіюванню ультрафіолету в межах матеріалу ZnO. Для виготовлення детектора на поверхню покритої шаром ІТО скляної підкладки шляхом термічного випаровування наносили срібну плівку завтовшки 200 нм, яка при наступному відпалі при 200 °С в атмосфері азоту перетворювалася на масив H4Ag із розміром -170 нм. За допомогою придатної для широкомасштабного застосування золь-гель технології зверху наносили шар ZnO. Золь-гель процес був багатостадійним, включав виготовлення золю оксиду цинку, його нанесення методом центрифугування на поверхню ІТО з H4Ag, перетворення на гель і висушування при 150 °С та відпал при 300 °С, причому для отримання необхідної товщини плівки ZnO стадії нанесення золю ZnO і висушування гелю ZnO повторювалися 7 разів. Плівки ZnO були полікристалічними, текстурованими у напрямку <001>. На поверхню ZnO методом вакуумного випаровування наносили смужкові омичні алюмінієві контакти, які виконували роль верхнього електрода, шари ІТО слугували нижнім електродом фотодетектора БУФВ. БУФВ з довжиною хвилі  $\sim 380$  нм надходило зі сторони скляної підкладки.

Недолік наведеного способу полягає у недостатньо інтенсивному фотовідгуку такого детектора БУФВ, ймовірно, через недосконалу кристалічну структуру виготовлених методом

золь-гель плівок ZnO, оскільки при напрузі зміщення 3 В відношення фотоструму до темного струму в ньому не перевищувало 10 від. од.

Існує спосіб виготовлення детектора УФ випромінювання [8], в якому вакуумним методом радіочастотного магнетронного розпилення при температурі 400 °С на кремнієву пластину наносили полікристалічну плівку ZnO завтовшки 250 нм. Після відпалу в атмосфері азоту при температурі 500 °С середній розмір зерен в плівці ZnO збільшувався до ~100 нм. Методом вакуумного випаровування на поверхню ZnO осаджували тонку (20 нм) плівку срібла, яка після відпалу при 400 °С у вакуумній печі перетворювалася на масив нанодисків Ag діаметром від 140 до 250 нм та висотою від 20 до 45 нм. Гребінчасті контакти із тонких шарів рідкоземельного металу ітербію (Yb) (завтовшки 30 нм) та із плівок Au (завтовшки 100 нм) наносили методом вакуумного випаровування. Yb утворював бар'єр Шоттки з ZnO, а Au забезпечував високу електропровідність контакту. Ефективна робота детектора ультрафіолетового випромінювання була зумовлена використанням ППР, який виникав в срібних нанодисках, тобто в H4Ag, на поверхні ZnO під впливом БУФВ і забезпечував у разі прикладення між електродами напруги зміщення генерацію гарячих електронів, які були здатні долати бар'єр Шоттки висотою 0.65 eV на межі Ag/ZnO і бути включеними в процес утворення фотоструму в об'ємі ZnO. Завдяки ППР фотовідгук такого детектора БУФВ був достатньо інтенсивним, відношення фотоструму при довжині хвилі БУФВ  $\lambda=340$  нм до темного струму становило 30 від. од.

Однак технологія виготовлення такого детектора БУФВ є складною і дорогою, оскільки містить вакуумне магнетронне розпилення, високотемпературні відпали, в також використання золота і рідкоземельного металу ітербію як електродних матеріалів.

Відомий спосіб виготовлення детектора УФ випромінювання [9] із вкритими H4Ag нанострижнями або нанотрубками ZnO. На поверхні кремнієвої пластини вакуумним методом радіочастотного розпилення утворювали зародковий шар ZnO завтовшки 100 нм. Для поліпшення його кристалічності проводили двогодинний відпал при 400 °С в атмосфері аргону. На поверхні зародкового шару ZnO протягом 2,5 годин вирощували придатним для широкомасштабного застосування гідротермальним методом масиви щільно розташованих перпендикулярно до поверхні підкладки полікристалічних нанострижнів ZnO із діаметром гексагональної основи ~300 нм. Для їх перетворення на масиви нанотрубок застосовували стадію травлення в розчині аміаку протягом 5 годин. Зовнішній діаметр гексагональних нанотрубок становив ~300 нм, а внутрішній діаметр дорівнював ~200 нм. З метою забезпечення поверхневого плазмонного резонансу H4Ag розміром ~5 нм синтезували та закріплювали на поверхні ZnO за допомогою фотохімічного методу, а саме шляхом експонування розчину прекурсора (водного розчину нітрату срібла 5 мМ AgNO<sub>3</sub> і тринатрійцитрату 5 мМ HOC(COONa)(CH<sub>2</sub>COONa)<sub>2</sub>) ультрафіолетовим випромінюванням. Таким чином було створено композити H4Ag@1-DZnO. Як електроди використано мережу нанодротів Ag, які наносили методом пульверизації срібного золю на поверхню вкритих H4Ag масивів нанострижнів або нанотрубок ZnO із застосуванням трафарету, завдяки чому непокритою залишалася щільна між електродами завширшки 0,2 мм, крізь яку здійснювалося УФ освітлення закритого H4Ag оксиду цинку. Інтенсивні фотовідгуки детекторів ультрафіолетового випромінювання обох вищевказаних типів пояснювалися впливом ППР і великою питомою поверхнею масивів нанострижнів, а особливо, масивів нанотрубок ZnO.

Фотоструми під впливом УФ із довжинами хвиль в діапазоні 320-400 нм і при напрузі зміщення 2 В були помірними: відношення фотоструму до темного струму було 7 або 10 від. од. для вкритих H4Ag масивів нанострижнів і нанотрубок, відповідно. Максимальний фотострум 0,4 мА спостерігався для фотодетектора БУФВ із вкритим H4Ag масивом нанотрубок ZnO.

Суттєвими недоліками способів виготовлення обох запропонованих в [9] детекторів ультрафіолетового випромінювання є тривалість процесів протягом кількох годин, а також можливість проникнення срібного золю під час осадження верхніх електродів методом пульверизації золю з нанодротоми Ag в проміжки між нанострижнями ZnO і всередину нанотрубок ZnO. Додатковим недоліком є складність утворення зовнішніх контактів до мережі нанодротів Ag, які використано як верхні електроди фотодетекторів БУФВ.

Найбільш близьким до способу, що заявляється, є спосіб [10] виготовлення детектора БУФВ на основі масиву вкритих H4Ag нанодротів ZnO з підвищеним фотовідгуком завдяки великій питомій поверхні нанодротів ZnO, бар'єрам Шоттки на межі ZnO/(H4Ag) і поверхневому плазмонному резонансу під впливом БУФВ в H4Ag на поверхні ZnO. Масив щільно розташованих перпендикулярно до поверхні підкладки нанодротів ZnO діаметром 5-16,5 нм виготовляли методом парофазного хімічного осадження на нагрітій до 880 °С сапфіровій підкладці із тонкою плівкою нітриду галію (GaN) і з H4Au розміром 3-5 нм, які попередньо наносилися на поверхню підкладок методом розпилення у вакуумі і слугували каталізаторами

процесу нарощування ZnO у вигляді одновимірних масивів. H4Ag розміром 10 нм, були осаджені на поверхню ZnO за допомогою вакуумного випаровування з метою створення композиту H4Ag@1-DZnO. Як електроди (омічні контакти) використовували скляні пластини із прозорими електропровідними шарами ITO, які встановлювали з двох боків на поверхні

5 вкритого H4Ag масиву нанодротів ZnO. Освітлення детектора БУФВ здійснювалося у проміжок між електродами і крізь поверхню скла з ITO. Фотовідгук детектора був інтенсивним, фотострум при довжині хвилі БУФВ  $\lambda=365$  нм і при напрузі зміщення 5 В сягав 30 мА.

Поряд із перевагами, цей спосіб має суттєвий недолік, який полягає у використанні дорогих сапфірових підкладок із шарами GaN і каталітичними наночастинками Au; процес виготовлення

10 детектора БУФВ містить високотемпературні стадії. Інший недолік полягає у тому, що спосіб виготовлення електродів, які утворюють омічні контакти з поверхнею вкритих H4Ag масивів нанодротів ZnO тільки за рахунок притискання до неї шарів ITO на скляних підкладках, є ненадійним.

В основу корисної моделі поставлено задачу створення економічного способу виготовлення

15 детектора БУФВ на основі наноструктурованого масиву нанострижнів оксиду цинку (1-DZnO) і наночастинок срібла за рахунок використання для створення композиту H4Ag@1-DZnO придатних для широкомасштабного виробництва технологій електроосадження наноструктурованого масиву ZnO в імпульсному режимі на прозорі для ультрафіолету підкладки, попередньо вкриті прозорою електропровідною плівкою FTO, і нанесення на

20 поверхню ZnO із розбавленого золю срібла H4Ag.

Поставлена задача вирішується тим, що у способі виготовлення детектора БУФВ на основі наноструктурованих масивів оксиду цинку і наночастинок срібла із конфігурацією шарів "провідна підкладка|(H4Ag@1-DZnO)|тильний контакт" формування наноструктурованого

25 масиву ZnO здійснюють придатною для широкомасштабного виробництва технологією електроосадження в імпульсному режимі; наночастинки срібла осаджують на поверхню ZnO із золю срібла; тильні контакти виготовляють із плівки алюмінію, сформованої вакуумним осадженням на верхні торці нанострижнів ZnO під кутом 65-75° від нормалі до підкладки для запобігання повного запилення композиту H4Ag@1-D ZnO алюмінієм; освітлення здійснюють зі

30 сторони підкладки з прозорого для ультрафіолету матеріалу, вкритого прозорою для БУФВ електропровідною плівкою FTO. Всі процеси виготовлення детектора УФ випромінювання є економічними, здійснюються досить швидко при температурах до 100 °С без використання токсичних речовин і відпалів.

Суть корисної моделі полягає у тому, що застосований для виготовлення чутливого до ультрафіолету наноструктурованого масиву нанострижнів ZnO метод імпульсного

35 електрохімічного осадження має переваги порівняно із методом парофазного хімічного осадження, який було використано в [10], оскільки він не потребує використання високих температур, осадження плівок GaN і наночастинок Au як каталізаторів для вирощування орієнтованих перпендикулярно до підкладки одновимірних масивів ZnO, і при цьому забезпечує

40 прецизійне управління структурними параметрами нанострижнів ZnO. В корисній моделі створення композиту H4Ag@1-DZnO для досягнення високої інтенсивності сигналу ультрафіолетового детектора, підвищеного контрасту фотоструму по відношенню до темного струму і інтенсивного фотовідгуку запропонованого детектора БУФВ відбувається не за допомогою вакуумного випаровування H4Ag, як в прототипі [10], а простим хімічним методом із застосуванням розбавленого золю срібла. Запропонована корисна модель використовує

45 переваги прозорої до БУФВ підкладки із плівкою FTO, через яку здійснюється освітлення БУФВ, завдяки чому алюмінієві електроди не затіняють фотоактивну ділянку детектора БУФВ.

Суть запропонованої корисної моделі пояснюється кресленнями: На Фіг. 1 схематично показано процес виготовлення детектора БУФВ Al/FTO/H4Ag@1-DZnO/Al шляхом електроосадження на FTO (Фіг. 1,а) зародкового шару ZnO (Фіг. 1,б), електроосадження масиву

50 нанострижнів ZnO (Фіг. 1,в), створення нанокompозиту H4Ag@1-DZnO (Фіг. 1,г), нанесення алюмінієвих контактів шляхом вакуумного випаровування (Фіг. 1,д) і приєднання вивідних дротів за допомогою електропровідного клею (Фіг. 1,е), де: 1 - скло; 2-FTO; 3 - зародковий шар ZnO; 4 - масив нанострижнів 1-DZnO; 5 - нанокompозит H4Ag@1-DZnO; 6 - тіньова маска; 7 - алюмінієвий контакт; 8 - вкритий електропровідним клеєм алюмінієвий контакт; 9 - мідний дріт.

55 Потенціал -1,3 В (відносно насиченого хлорсрібного електрода порівняння Ag/AgCl) використовується як для потенціостатичного осадження зародкового шару ZnO, так і як потенціал імпульсу при імпульсному електроосадженні масиву нанострижнів ZnO на вкриту зародковим шаром поверхню FTO. Тривалість імпульсу становить 0,2 с. Потенціал -0,7 В використовується як потенціал паузи при імпульсному електроосадженні масиву нанострижнів

60 ZnO на вкриту зародковим шаром поверхню FTO, тривалість паузи 0,3 с;

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 в складі композиту H4Ag@1-DZnO;

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

на Фіг. 4 представлені темнові і світлові вольт-амперні характеристики (ВАХ) для детектора БУФВ Al/FTO/1-DZnO/Al, при виготовленні якого була відсутня стадія нанесення H4Ag (довжина хвилі БУФВ  $\lambda=365$  нм, питома потужність випромінювання в інтервалі від 0,05 до 0,50 Вт/см<sup>2</sup>): (а) у порівнянні із детектором Al/FTO/H4Ag@1-DZnO/Al (питома потужність БУФВ 0,50 Вт/см<sup>2</sup>, довжина хвилі  $\lambda=365$  нм, H4Ag наносили протягом 10 циклів обробки в срібному золі) (б). На вставці в (а) показано криві наростання із часом фотоструму  $I_{\phi}$  після включення БУФВ і спаду струму після вимкнення БУФВ при напрузі зміщення 1,0 В (криві фотовідгуку) для детектора ультрафіолетового випромінювання Al/FTO/1-DZnO/Al;

на Фіг. 5 (а) наведено залежність вимірної при напрузі зміщення 1,0 В фоточутливості  $S=I_{\phi}/I_T$  (де  $I_{\phi}$  - максимальний фотострум,  $I_T$  - темновий струм) від кількості циклів нанесення із срібного золю H4Ag на поверхню нанострижнів оксиду цинку для детектора Al/FTO/H4Ag@1-DZnO/Al (питома потужність БУФВ 0,50 Вт/см<sup>2</sup>, довжина хвилі  $\lambda=365$  нм); на Фіг. 5 (б) подано залежності фоточутливості S при напрузі зміщення 1,0 В від питомої потужності БУФВ з довжиною хвилі  $\lambda=365$  нм для детектора Al/FTO/1-DZnO/Al і для детектора Al/FTO/H4Ag@1-DZnO/Al, при виготовленні якого шар H4Ag створювався протягом 10 циклів обробки в срібному золі;

на Фіг. 6 (а) наведено виміряні при напрузі зміщення 1,0 В і різних питомих потужностях БУФВ з довжиною хвилі  $\lambda=365$  нм фотовідгуки для детектора Al/FTO/H4Ag@1-DZnO/Al, при виготовленні якого шар H4Ag створювався протягом 10 циклів обробки в срібному золі; на Фіг. 6 (б) наведено відтворюваність фотовідгуку цього детектора шляхом багаторазово повторюваного вимірювання наростання фотопровідності при включенні БУФВ і загасання фотопровідності після його вимкнення (довжина хвилі  $\lambda=365$  нм, питома потужність БУФВ 0,50 Вт/см<sup>2</sup>).

Приклад способу, запропонованого у корисній моделі.

Для виготовлення детектора БУФВ електроосажені в імпульсному режимі масиви нанострижнів оксиду цинку отримували методом катодного електрохімічного осадження в стандартній триелектродній електрохімічній комірці з водним електролітом, що містив 0,1 моль/л NaNO<sub>3</sub> і 0,05 моль/л Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, при температурі 70 °С. Як підкладки використовували скляні пластини, покриті прозорими електропровідними шарами легovanого 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 потенціостатичного осадження зародкового шару ZnO потенціал підкладки FTO підтримувався за допомогою імпульсного потенціостата ПІ-50-1.1, оснащеного програматором ПР-8, на рівні -1,3 В протягом 30 с. Для здійснення імпульсного електроосадження ZnO, на вкриту зародковим шаром поверхню FTO протягом півгодини подавали прямокутні імпульси потенціалу з частотою 2 Гц, нижня межа яких (пауза) становила -0,7 В, а верхня межа (імпульс) -1,3 В. Відношення тривалості паузи до тривалості імпульсу становило 1,5. Таким способом на підкладці FTO були створені масиви нанострижнів оксиду цинку довжиною близько 1,1 мкм.

На поверхню нанострижнів ZnO із золю срібла осаджували H4Ag. Для цього спочатку розведений водний розчин нітрату срібла 0,7 мМ AgNO<sub>3</sub> нагрівали до кипіння і інтенсивно перемішували за допомогою магнітної мішалки. Потім водний розчин тринатрійцитрату (14 мМ НОС(COONa)(CH<sub>2</sub>COONa)<sub>2</sub>) по краплях додавали в гарячий (80 °С) розчин AgNO<sub>3</sub> при постійному перемішуванні. Після додавання розчину тринатрійцитрату до розчину AgNO<sub>3</sub> у співвідношенні 1:10 утворювався жовтий золь, але перемішування продовжували ще протягом 15 хв. з метою стабілізації властивостей золю срібла, а саме утворення H4Ag різної форми із середнім розміром 60 нм включно, нанострижнів срібла діаметром ~30 нм і довжиною 300-500 нм. Осадження H4Ag на поверхню нанострижнів ZnO здійснювалося шляхом 5-30 циклів занурення підкладок FTO з масивами нанострижнів оксиду цинку в срібний золь при 75 °С протягом 30 с і подальшого висушування в потоці теплого повітря.

Контакти для детектора БУФВ Al/FTO/H4Ag@1-DZnO/Al, а також, для порівняння, для детектора Al/FTO/1-DZnO/Al, було виготовлено у вигляді смужок площею 0,1×1,8 см<sup>2</sup> із плівки алюмінію, сформованої методом вакуумного випаровування під кутом 70° від нормалі до

підкладки із застосуванням тінювальної маски на поверхню FTO і на верхні торці нанострижнів для запобігання повного запилення алюмінієм композиту  $\text{HfAg}@1\text{-DZnO}$  або нанострижнів  $\text{ZnO}$ , відповідно. Відстань між паралельними смужковими алюмінієвими контактами була 0,4-0,6 см. Алюмінієві контакти приєднувалися до вивідних дрітків за допомогою електропровідного клею (Фіг. 1,е). Детектор БУФВ, корисна модель якого пропонується, мав конфігурацію шарів "провідна підкладка| $\text{HfAg}@1\text{-DZnO}$ |тильний контакт" і освітлювався з боку скла. Виготовлений без застосування  $\text{HfAg}$  детектор  $\text{Al/FTO/1-DZnO/Al}$  теж освітлювався з боку скла.

Рентген- дифрактометричний аналіз композиту  $\text{HfAg}@1\text{-DZnO}$  не виявив фази  $\text{Ag}$ , оскільки шар  $\text{HfAg}$  був рентгеноаморфним через незначну товщину і малі розміри наночастинок срібла. Рентгенівська дифрактограма композита  $\text{HfAg}@1\text{-DZnO}$  поряд із рефlekсами підкладки FTO демонструє рефlekси гексагональної структури  $\text{ZnO}$  модифікації вюрцит згідно з базою даних JCPDS №36-1451. Як свідчать наведена на Фіг. 2 рентгенівська дифрактограма і результати розрахунків областей когерентного розсіювання (ОКР), які співпадають із розмірами кристалічних зерен  $\text{ZnO}$ , масив нанострижнів оксиду цинку є нанокристалічним (розмір ОКР дорівнює 40-50 нм), тобто характеризується великою кількістю меж зерен, що є джерелами подвійних потенційних нанобар'єрів Шоттки, наявність яких підвищує сенсорні властивості  $\text{ZnO}$  [11]. Нанострижні  $\text{ZnO}$  текстуровані у напрямку  $\langle 001 \rangle$ , тобто орієнтовані перпендикулярно до поверхні підкладки,  $\text{HfAg}$  переважно вкривають кристалографічні площини (002), (101) і (100) нанострижнів  $\text{ZnO}$ .

Апробація виготовлених детекторів ультрафіолетового випромінювання з базовими наноструктурами із масивів нанострижнів  $\text{ZnO}$  і наночастинок срібла здійснювалася дослідженням їх фоточутливості шляхом вимірювання темнових і світлових вольт-амперних характеристик і кривих наростання із часом фотоструму  $I_{\phi}$  після включення БУФВ і спаду струму після вимкнення БУФВ із використанням вимірювального стенда, схему якого наведено на Фіг. 3. При вимірюванні фотострумів ділянка між алюмінієвими електродами освітлювалася світлодіодом 365 нм LITEON (910 мВт), який забезпечував регулювання питомої потужності БУФВ з довжиною хвилі  $\lambda=365$  нм в інтервалі від 0,05 до 0,50 Вт/см<sup>2</sup>. На Фіг. 4 наведено темнові і світлові ВАХ для детектора БУФВ  $\text{Al/FTO/HfAg}@1\text{-DZnO/Al}$  у порівнянні із детектором  $\text{Al/FTO/1-DZnO/Al}$ , при виготовленні якого була відсутня стадія нанесення  $\text{HfAg}$ . Фіг. 4 демонструє, що  $\text{HfAg}$  сприяють суттєвому зниженню темнового струму і через це значно збільшують фоточутливість  $S=I_{\phi}/I_t$ , аж до  $S=165$  від. од. при нарузі зміщення 1В, що набагато перевищує показники аналогів [2, 4-9] і прототипу [10]. Дані Фіг. 5 (а) щодо залежності фоточутливості  $S$  від кількості циклів обробки  $\text{ZnO}$  в срібному золі виявили, що оптимальними є 10 циклів обробки. Як свідчать дані Фіг. 4 (а) і Фіг. 6 (а), які демонструють криві наростання із часом фотоструму  $I_{\phi}$  після включення БУФВ і спаду струму після вимкнення БУФВ при нарузі зміщення 1,0 В (криві фотовідгуку) для детекторів  $\text{Al/FTO/1-DZnO/Al}$  і  $\text{Al/FTO/HfAg}@1\text{-DZnO/Al}$ , відповідно, залежно від питомої потужності БУФВ із довжиною хвилі  $\lambda=365$  нм в інтервалі від 0,05 до 0,50 Вт/см<sup>2</sup>, значення  $I_{\phi}$  є великими (сягають десятків міліампер), що дозволяє реєструвати первинний сигнал без застосування проміжних підсилювальних каскадів. На Фіг. 5 (б) можна бачити, що для обох детекторів залежності  $S$  від питомої потужності БУФВ є лінійними, фотовідгук детектора БУФВ  $\text{Al/FTO/HfAg}@1\text{-DZnO/Al}$  дорівнює 0,2А/Вт при питомій потужності БУФВ 0,50 Вт/см<sup>2</sup>, збільшуючись до 1,5А/Вт при 0,05 Вт/см<sup>2</sup>, а також суттєво зростаючи з подальшим зменшенням інтенсивності БУФВ, що підтверджує ефективність запропонованого детектора БУФВ  $\text{Al/FTO/HfAg}@1\text{-DZnO/Al}$  порівняно з аналогами [2, 5, 7]. Завдяки великим фотострумам і підвищенню ефективності зі зниженням потужності ближнього ультрафіолетового освітлення даний детектор є придатним для реєстрації навіть малої інтенсивності БУФВ. Фіг. 6 (б) демонструє відтворюваність після численних перемикань і стабільність роботи детектора БУФВ  $\text{Al/FTO/HfAg}@1\text{-DZnO/Al}$ .

Як впливає із наведених результатів, запропонований спосіб виготовлення детектора БУФВ на основі наноструктур із оксиду цинку і срібла має високу чутливість до ультрафіолету, що демонструє велике значення фотоструму (Фіг. 4, Фіг. 5, Фіг. 6). Як свідчить Фіг. 6, виготовлений запропонованим способом детектор БУФВ забезпечує великий фотовідгук, а також відтворюваність сигналу і стабільність роботи після численних перемикань.

Таким чином, перевагою запропонованого способу виготовлення детектора БУФВ на основі наноструктур із оксиду цинку і срібла є використання імпульсного методу електроосадження, яким здійснюється прецизійне управління структурними параметрами наноструктурованих масивів  $\text{ZnO}$ , завдяки чому досягаються висока інтенсивність сигналу детектора БУФВ, підвищений контраст фотоструму по відношенню до темнового струму і інтенсивний фотовідгук запропонованого детектора БУФВ, і тим самим виключається необхідність використання високотемпературних та дорогих методів, цінних підкладок і дорогоцінних електродних



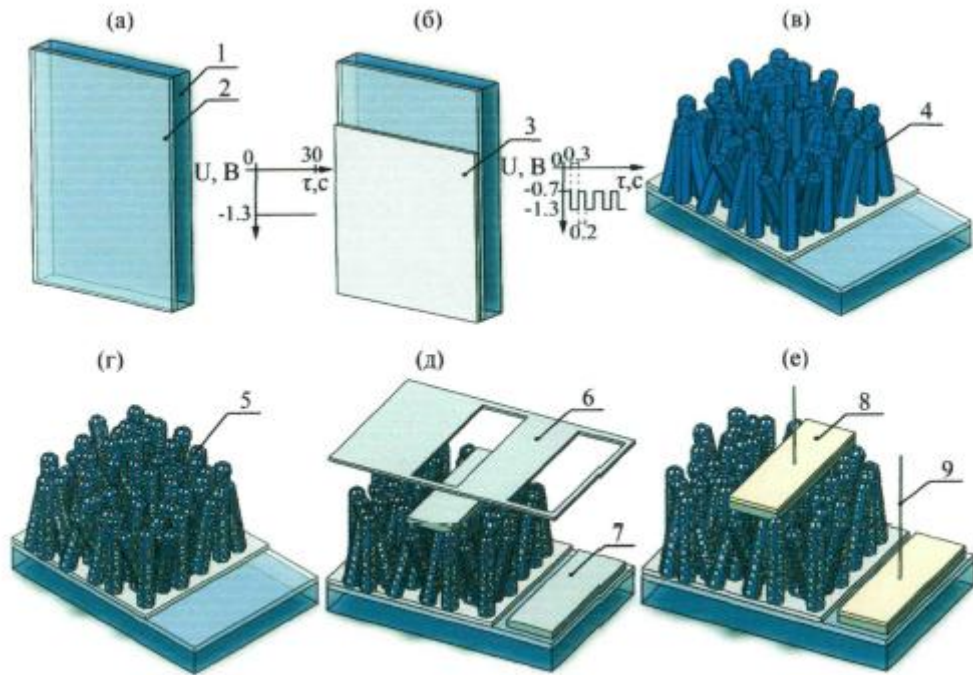
матеріалів, а також застосування проміжних підсилювальних каскадів для реєстрації сигналу детектора. Виготовлений запропонованим способом детектор БУФВ демонструє відтворюваність сигналу і стабільність роботи після численних перемикачів. Запропонована корисна модель використовує переваги прозорої до БУФВ скляної підкладки із плівкою FTO марки TEC 7 фірми Pilkington, USA, завдяки чому алюмінієві електроди не затіняють фотоактивну ділянку фотодетектора, оскільки освітлення детектора БУФВ здійснюється з боку зазначеного вище скла.

Джерела інформації:

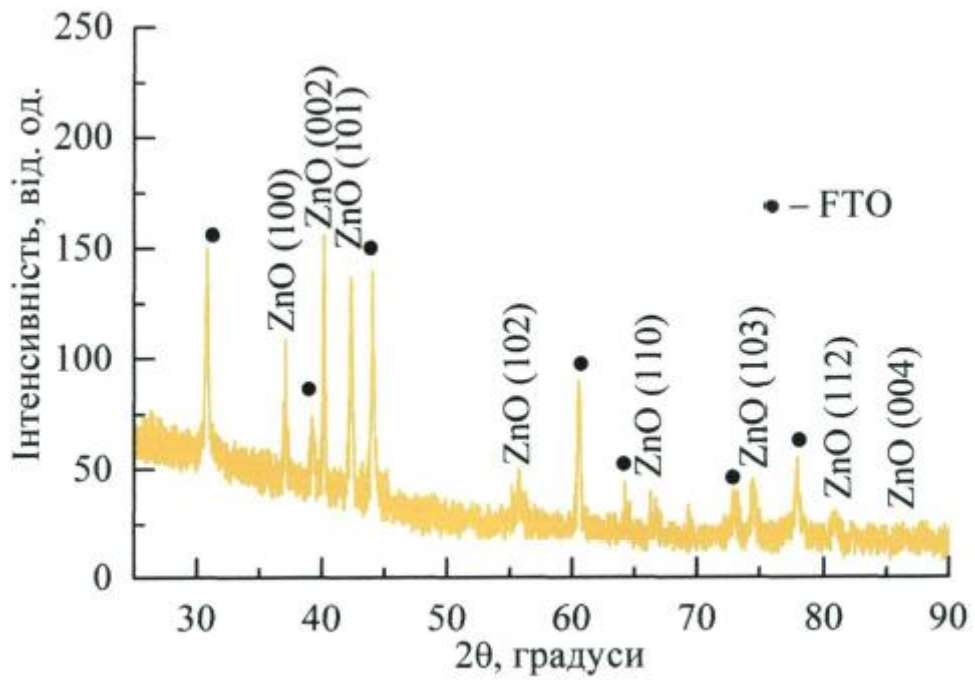
1. Пат. US 2005/0145970 A1 США, МПК H01L 31/112; H01L 29/84. Schottky Diode With Silver Layer Contacting the ZnO and  $Mg_xZn_{1-x}O$  Films / Y. Lu, H. Sheng, S. Muthukumar, N.W. Emanetoglu, J. Zhong, S. Liang. - № 11/042,533; Заявлено 25.01.2005; опубл. 07.07.2005.
2. Yang Z. High-performance ZnO/Ag Nanowire/ZnO composite film UV photodetectors with large area and low operating voltage // Z. Yang, M. Wang, X. Song, G. Yan, Y. Ding, J. Bai // J. Mater. Chem. C. - 2014. - V. 2. - P. 4312-4319.
3. Lupan O. Silver-doped zinc oxide single nanowire multifunctional nanosensor with a significant enhancement in response / O. Lupan, V. Cretu, V. Postica, M. Ahmadi, B.R. Cuenya, L. Chow, I. Tiginyanu, B. Viana, T. Pauporte, R. Adelung. Sensors and Actuators B. - 2016. - V. 223. - P. 893-903.
4. Dai J. Single ZnO Microrod Ultraviolet Photodetector with High Photocurrent Gain / J. Dai, C. Xu, X. Xu, J. Guo, J. Li, G. Zhu, Y. Lin // ACS Appl. Mater. Interfaces. - 2013. - V. 5. - P. 9344-9348.
5. Singh S. Hydrothermally Grown ZnO Nanorod-Based Ag-ZnO-Ag UV Sensors on Glass Substrates / S. Singh, S.-H. Park // Current Nanoscience. - 2017. - V. 13. - № 3. - P. 299-304.
6. Singh S. Characterization of Ag/ZnO Nanorod Schottky Diode-Based Low-Voltage Ultraviolet Photodetector / S. Singh, S. Jit, S.-H. Park // NANO: Brief Reports and Reviews. - 2017. - V. 12. - № 5. - P. 1750063-1-1750063-7.
7. Sarkar A. Plasmonic enhanced optical characteristics of Ag nanostructured ZnO thin films / A. Sarkar, N. Gogurla, B.N.S. Bhaktha, S.K. Ray // Mater. Res. Express. - 2016. - V. 3. - P. 046403-1-046403-6.
8. Kumar M. Plasmonic Effect-Enhanced Ag Nanodisk Incorporated ZnO/Si Metal-Semiconductor-Metal Photodetectors / M. Kumar, H.S. Kojori, S.J. Kim, H.-H. Park, J. Kim, J.-H. Yun // J. Photon. Energy. - 2016. - V. 6. - № 4. - P. 042508-1-042508-9.
9. Biswas P. Improved UV Response of ZnO Nanotubes by Resonant Coupling of Anchored Plasmonic Silver Nanoparticles / P. Biswas, S. R. Cho, J.-W. Kim, S.-D. Baek, J.-M. Myoung // Nanotechnology. - 2017. - V. 28. - № 22. - Paper 225502
10. Liu Y. Ag nanoparticles@ZnO nanowire composite arrays: an absorption enhanced UV photodetector / Y. Liu, X. Zhang, J. Su, H. Li, Q. Zhang, Y. Gao // Optics Express. - 2014. - V. 22. - № 24. - P. 30148-30155.
11. 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.

#### ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

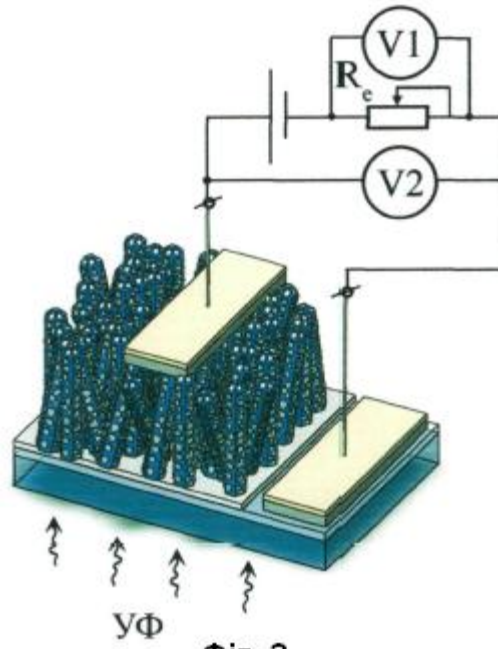
Спосіб виготовлення детектора ультрафіолетового випромінювання на основі наноструктур із вкритих наночастинками срібла (НЧАg) масивів нанострижнів оксиду цинку (1-DZnO) із конфігурацією шарів "провідна підкладка|(НЧА@1-DZnO)|тильний контакт", який **відрізняється** тим, що формування наноструктурованих масивів нанострижнів ZnO здійснюють електроосадженням в імпульсному режимі, а для нанесення наночастинок срібла на поверхню ZnO використовують срібний золь, контакти виготовляють із плівок алюмінію, які формують за допомогою вакуумного осадження Al із застосуванням тіньової маски на провідній підкладці і на верхніх торцях вкритих НЧАg наноструктурованих масивів нанострижнів ZnO (тильний контакт) шляхом вакуумного випаровування алюмінію під кутом 65-75° від нормалі до підкладки, а освітлення здійснюють з боку підкладки із прозорого для ближнього ультрафіолетового випромінювання (БУФВ) скла, вкритого прозорою для БУФВ електропровідною плівкою.



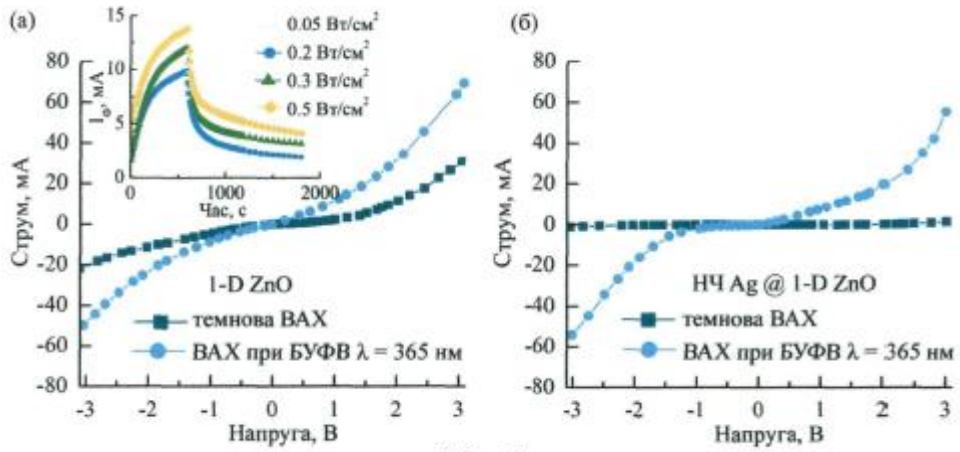
Фиг. 1



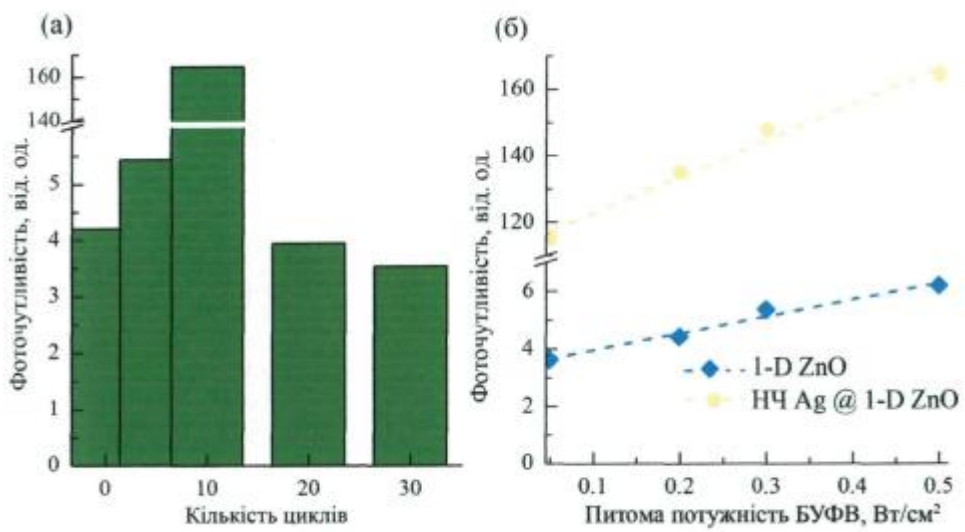
Фиг. 2



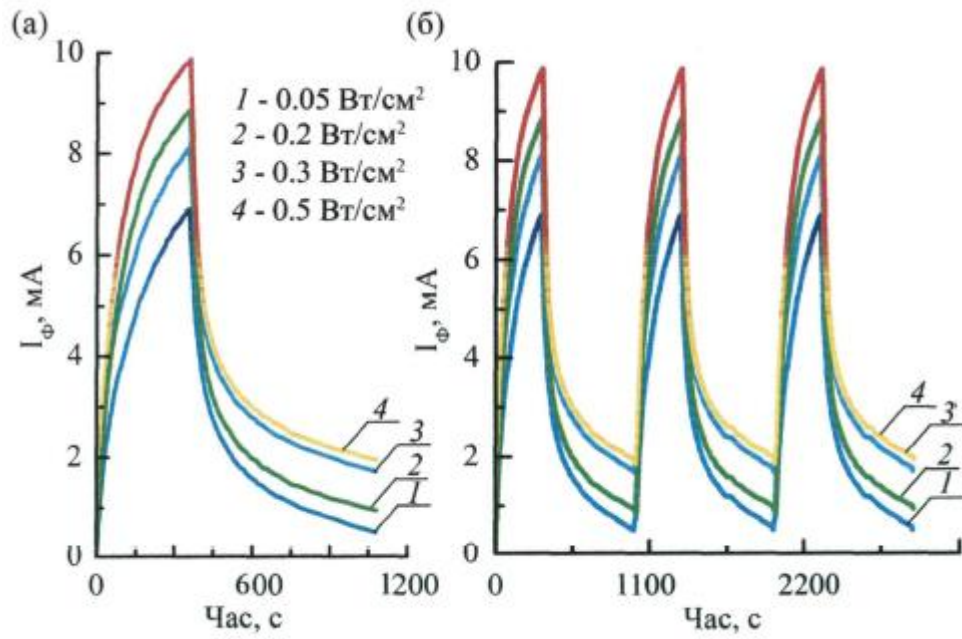
Фиг. 3



Фиг. 4



Фиг. 5



Фіг. 6

---

Комп'ютерна верстка А. Крижанівський

---

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

---

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