



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **99859** (13) **C2**

(51) МПК (2012.01)

H01G 7/00

H01L 41/00

H01G 9/20 (2006.01)

H01L 29/15 (2006.01)

H01L 31/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

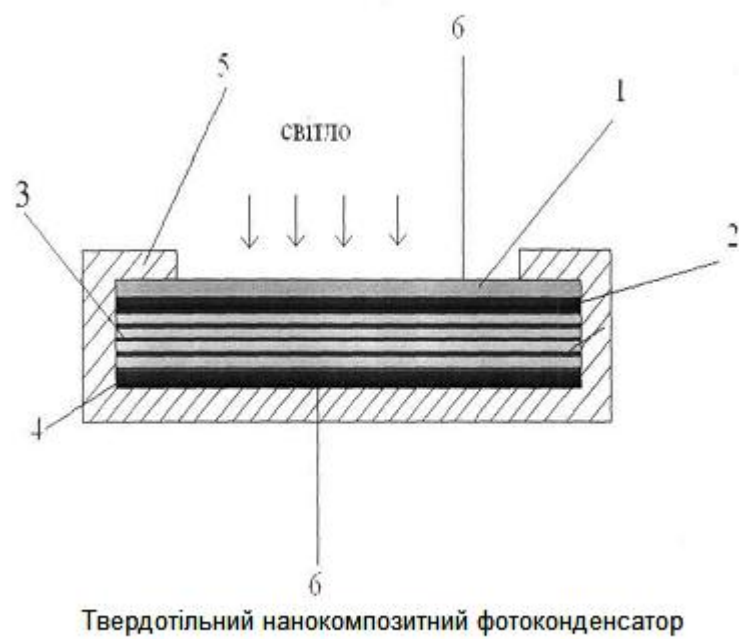
(21) Номер заявки:	а 2010 14082	(72) Винахідник(и):	Ковалюк Захар Дмитрович (UA), Коноплянко Денис Юрійович (UA), Нетяга Віктор Васильович (UA), Бахтінов Анатолій Петрович (UA), Водоп'янов Володимир Миколайович (UA)
(22) Дата подання заявки:	26.11.2010	(73) Власник(и):	ЧЕРНІВЕЦЬКЕ ВІДДІЛЕННЯ ІНСТИТУТУ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ, вул. Ірини Вільде, 5, м. Чернівці, 58001 (UA)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід:	10.10.2012	(74) Представник:	Вовківська Галина Василівна, реєстр. №0
(41) Публікація відомостей про заявку:	11.06.2012, Бюл.№ 11	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	US 6331716 B1; 18.12.2001 SU 196175; 16.05.1967 UA 90358 C2; 26.04.10 UA 85367 C2; 26.01.2009 SU 231671; 28.11.1968 US 342609; 04.02.1969 JP 11233798; 27.08.1999 GB 2397437 A; 21.07.2004 US 4074129; 14.02.1978
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	10.10.2012, Бюл.№ 19		

(54) НАНОКОМПОЗИТНИЙ ФОТОКОНДЕНСАТОР

(57) Реферат:

Винахід належить до наноелектроніки і конденсаторобудування і може бути використаний в оптоелектронних системах пам'яті, в фотоелектричних сенсорах, в перетворювачах світлової енергії, в накопичувачах електричної енергії. Нанокompозитний фотоконденсатор містить в собі фоточутливий нанокompозитний матеріал, який являє собою напівпровідникову матрицю селеніду галію з шаруватою кристалічною структурою. Він містить в собі впорядковано розташовані вздовж гексагональної осі симетрії шаруватої кристалічної матриці масиви нанорозмірних тривимірних (3D) включень сегнетоелектрика нітрату калію. Поверхнева густина включень в базисній площині (0001) шаруватого кристалу більша ніж 10^9 см^{-2} , а геометричні розміри не перевищують розмірів одного сегнетоелектричного домену в цьому матеріалі. Технічним результатом винаходу є підвищення питомої електричної ємності і коефіцієнта перекриття по освітленню твердотільних фотоконденсаторів в області низьких електричних частот (менших ніж 10^2 Гц).

UA 99859 C2



Фиг. 1

Винахід належить до наноелектроніки і конденсаторобудування і може бути використаний в оптоелектронних системах пам'яті, в фотоелектричних сенсорах, в перетворювачах світлової енергії, в накопичувачах електричної енергії.

Принцип дії відомих в наш час твердотільних напівпровідникових фотоелектричних МДН (метал-діелектрик-напівпровідник) пристроїв - фотоварикапів, оснований на зміні ємності області поверхневого заряду цих бар'єрних структур при їх освітленні [1]. Фоточутливість цих пристроїв залежить від поверхневої рекомбінації і поверхневого прилипання нерівноважних (збуджених в напівпровіднику після поглинання світла) носіїв заряду. Вони знайшли застосування в області частот $10^4 \div 10^5$ Гц як елементи оптоелектронних модуляторів напруги, елементів регульованих резонансних систем. Ці пристрої характеризуються низькими значеннями питомої електричної ємності ($\sim 10^{-10}$ Ф/см²) і не застосовуються в низькочастотній області (менше ніж 10^2 Гц), яка є важливою для функціонування перетворювачів сонячної енергії. Найбільш близьким за технічною суттю до запропонованого твердотільного фотоконденсатора є твердотільний напівпровідниковий фотоварикап Ni-GeO-GaSe [2]. Однак цей пристрій характеризується низькими значеннями питомої ємності і коефіцієнта перекриття по освітленню (відношення значень ємності структури, яка вимірювалась при її освітленні і в темноті) при низьких частотах електричного сигналу (менших ніж 10^2 Гц). Низькі значення цих параметрів для твердотільних напівпровідникових фотоварикапів [2] обмежені фізичною природою явищ, які обумовлюють зміну ємності цих структур при їх освітленні. Задачею даного винаходу є підвищення питомої електричної ємності і коефіцієнта перекриття по освітленню твердотільних фотоконденсаторів в області низьких електричних частот (менших ніж 10^2 Гц), а також розширення класу низьковольтних твердотільних напівпровідникових пристроїв для перетворення світлової енергії і для накопичення електричного заряду.

Поставлена задача вирішується шляхом використання в запропонованому твердотільному напівпровідниковому фотоконденсаторі як напівпровідникового матеріалу нанокompозитного матеріалу GaSe<KNO₃>, який являє собою напівпровідникову матрицю селеніду галію з шаруватою кристалічною структурою, що містить в собі впорядковано розташовані вздовж гексагональної осі симетрії шаруватої кристалічної матриці нанорозмірні тривимірні (3D) включення сегнетоелектрика нітрату калію. Розміри сегнетоелектричних включень повинні бути такими, щоб вони містили в собі при прикладеній до пристрою постійної напруги зміщення не більше одного сегнетоелектричного домену при заданій температурі. При контакті нанорозмірних сегнетоелектричних включень з напівпровідником на поверхнях шаруватого напівпровідника виникає викривлення енергетичних зон. Це призводить до формування на границях між напівпровідниковою матрицею і сегнетоелектричними включеннями областей локалізації просторового заряду, де можуть акумулюватись носії заряду після прикладання до структур постійної напруги і переключення електричної поляризації в ансамблі цих включень. При освітленні структури після переключення поляризації оптичним випромінюванням з енергією фотонів меншою ніж значення ширини забороненої зони напівпровідника GaSe (~ 2 eV при T=300 K, в напівпровіднику будуть генеруватись нерівноважні носії (електрони і дірки). В залежності від знаку градієнта поляризації нерівноважні електрони (або дірки) будуть екранувати спонтанну поляризацію в нанорозмірних монодомених сегнетоелектричних включеннях, зменшувати поле деполяризації і відповідно зменшувати вільну енергію всієї системи. В макроскопічних сегнетоелектричних включеннях, зменшення поля деполяризації зазвичай здійснюється за рахунок утворення додаткових сегнетоелектричних доменів всередині включень. Для нанорозмірних частинок сегнетоелектричних матеріалів, геометричний розмір яких менше ніж 100 нм (тобто менший ніж розмір одного сегнетоелектричного домену), монодомений стан є вигідним з термодинамічної точки зору в умовах екранування поля деполяризації [3]. Нанокompозитний матеріал, який використовується в запропонованому пристрої, містить в собі монодомени сегнетоелектричні включення. Зменшення поля деполяризації в областях локалізації цих включень після освітлення запропонованої структури супроводжується виникненням подвійного електричного шару на границях розділу між напівпровідниковою матрицею і сегнетоелектричними включеннями. Він сформований іонами сегнетоелектрика і фотогенерованими нерівноважними носіями заряду і має велику електричну ємність, яка проявляється в області низьких частот. Це еквівалентно створенню в об'ємі нанокompозитного матеріалу великої кількості наноконденсаторів, які дають вклад в загальну електричну ємність кристалу. В основі роботи запропонованого пристрою лежать квантово-розмірні ефекти, які обумовлюють переключення електричної поляризації, перенос і акумуляцію заряду в композитних впорядкованих наноструктурах на основі напівпровідника і сегнетоелектрика.

Приклад конкретного виконання

На Фіг. 1 зображено твердотільний нанокompозитний фотоконденсатор, де: тонкий і прозорий для оптичного випромінювання шар золота, який є верхнім струмовивідним контактом і захищає фронтальну поверхню пристрою від окислення - 1; фронтальний тонкий і прозорий для оптичного випромінювання шар індію - 2; нанокompозитний матеріал $\text{GaSe} < \text{KNO}_3 >$ - 3; шар індію, який є нижнім струмовивідним контактом - 4; герметична оболонка - 5; струмовиводи - 6. Для виготовлення нанокompозитного матеріалу (3) фотоконденсаторів використовувались вирощені методом Бріджмена монокристали GaSe р-типу провідності (ε -політип). Вони мали при $T=300$ К питомий опір $\sim 10^3 \div 10^4$ Ом·см. Концентрація дірок для них складала $p \sim 10^{14}$ см⁻³. З злиwkів отриманих монокристалів механічним сколюванням вздовж шарів відокремлювалися пластинки розміром $2 \times 2 \times 0,2$ мм. Отриманий зразок поміщався у порцелянову комірку з розплавом солі KNO_3 при температурі $329 \div 339$ °С. Тривалість процесу експонування складала 10-15 хв. В результаті проведених за допомогою методів рентгенівської дифракції і атомної силової мікроскопії досліджень структури і морфології нанокompозитного матеріалу встановлено, що він складається з монокристалічної матриці GaSe , яка містить в собі впорядковано розташовані вздовж гексагональної осі симетрії С цього кристалу сегнетоелектричні включення пірамідальної форми. Ансамбль включень мав високу поверхневу густину в базисній площині (0001) кристалу - $(10^9 \div 10^{10})$ см⁻². Латеральні розміри цих включень (в основі піраміди) не перевищували ~ 20 нм, а вертикальні розміри (висота піраміди) були менші ніж 2,5 нм. Ці розміри не перевищували середнє значення мінімального геометричного розміру електричного домену в сегнетоелектриках (~ 100 нм [3]). На фронтальну поверхню (0001) нанокompозитного матеріалу структури термічним розпиленням в вакуумі осаджувався тонкий (товщина \sim десятків нм) шар In (2), який має високий коефіцієнт пропускання для падаючих на цю поверхню фотонів в області фундаментального поглинання GaSe . Цей метал є акцептором в GaSe і не створює випрямляючого бар'єра на його поверхні. Для запобігання окисненню шару (2) на його поверхню наносився тонкий шар (~ 20 нм) Au (1). На нижню поверхню, яка не опромінювалась світлом, наносився шар індію (4). Струмовиводи (6) з'єднувались з контактами (1) і (4) за допомогою сплаву In-Ga . Фотоконденсатор герметизувався герметичним компаундом (5) з усіх боків (крім фронтальної площини).

Фотоконденсатор під час вимірювання ємності засвічувався немодульованим білим світлом. Інтегральна густина світлового потоку на фронтальній поверхні пристрою при цьому складала ~ 200 мкВт/см². Темнові і світлові частотні характеристики фотоконденсаторів вимірювались за допомогою частотного аналізатора фірми Solartron Analytical (модель FRA1255).

На Фіг. 2 показано залежності питомої електричної ємності C_u нанокompозитного фотоконденсатора $\text{GaSe} < \text{KNO}_3 >$ від частоти при кімнатній температурі, де: частотна характеристика, яка вимірювалась в темноті - 1; частотна характеристика, яка вимірювалась при освітленні - 2.

Як видно з Фіг. 2, запропонований нанокompозитний фотоконденсатор має в діапазоні частот менше ніж 10^2 Гц при кімнатній температурі високу питому електричну ємність $\sim (10^{-2} \div 210^\circ)$ Ф/см², що значно більше значень, які були отримані для прототипу в ідентичних умовах $\sim (1-4)10^{-10}$ Ф/см² [2]. Максимальне значення коефіцієнта перекриття по освітленню для запропонованого нанокompозитного фотоконденсатора в цьому діапазоні частот перевищує $\sim 10^2$, що набагато більше ніж значення цього коефіцієнта для прототипу $\sim (1,5 \div 2)$ [2].

Техніко-економічна ефективність запропонованого рішення полягає в досягненні більших питомих характеристик в порівнянні з відомими на даний час аналогами. При виготовленні нанокompозитного матеріалу для запропонованого пристрою використовуються фізичні явища самоорганізації нанорозмірних сегнетоелектричних включень в шаруватій кристалічній матриці. Це дозволяє отримувати масиви сегнетоелектричних включень з заданими геометричними розмірами і просторовим розподілом в матриці при низькому рівні матеріальних затрат, необхідних для виготовлення пристрою.

Запропонований винахід можна розглядати як такий, що відкриває новий напрямок у конденсаторобудуванні, де використовується можливість формування подвійного електричного шару на нанометричному масштабному рівні в твердотільних композитних наноструктурах, створених на основі напівпровідників і сегнетоелектриків.

Джерела інформації:

1. Зуев В.А., Попов В.Г. Фотоэлектрические МДП-приборы. - М.: Сов. радио, 1983. - 175 с.
2. Меджидов А.Б., Мурадов Р.М., Мехтиева С.И., Алиев И.М. Ёмкостные характеристики Ni-GeO-GaSe структур при освещении. Изв. АН Азерб., сер. ФТМН. - 2003. - Т. 23. - № 2. - С. 128-134.

3. Глинчук М.Д., Єлісєєв Є.А., Морозовська Г.М. Розмірні ефекти в сегнетоелектричних наноматеріалах. /УФЖ. - 2009. - Т. 5. - № 1. - С. 34-60.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

5

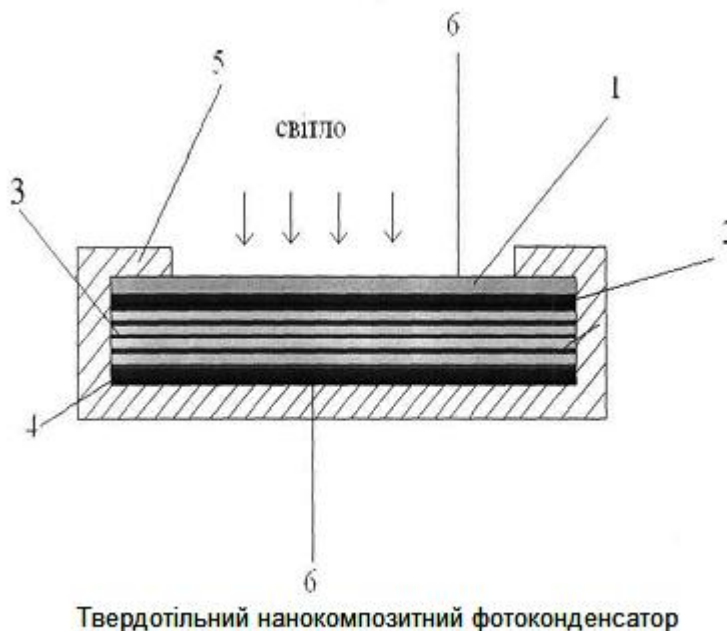
Нанокompозитний фотоконденсатор, що містить прозорий для оптичного випромінювання фронтальний шар металу, фоточутливий напівпровідниковий матеріал з шаруватою кристалічною структурою і розташовані на металевому шарі і на напівпровідниковому матеріалі контактні електроди, який **відрізняється** тим, що як фоточутливий напівпровідниковий матеріал

10

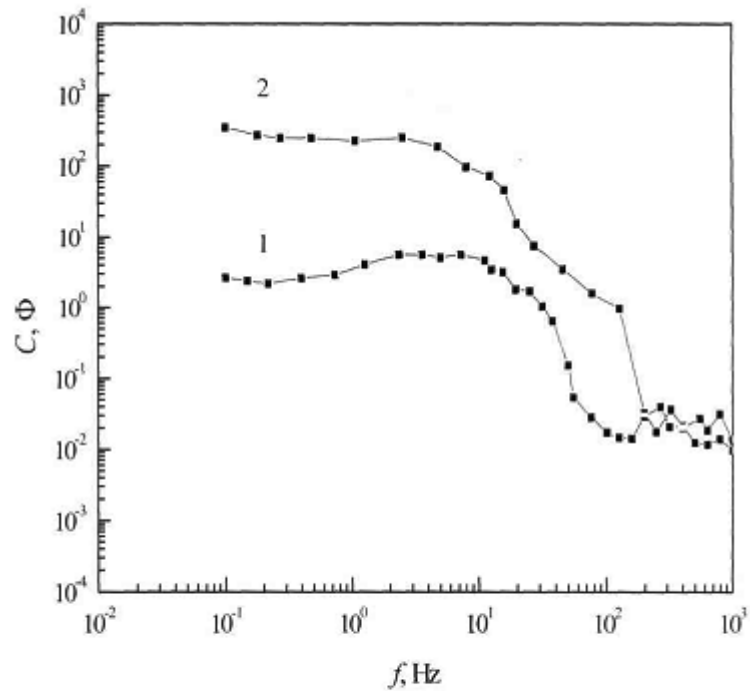
використовується нанокompозитний матеріал, який являє собою напівпровідникову матрицю селеніду галію з шаруватою кристалічною структурою, що містить впорядковано розташовані вздовж гексагональної осі симетрії шаруватої кристалічної матриці нанорозмірні тривимірні включення сегнетоелектрика нітрату калію, геометричні розміри яких не перевищують розмірів

15

одного сегнетоелектричного домену в цьому матеріалі і становлять величину, меншу ніж 100 нм, а поверхнева густина ансамблю сегнетоелектричних включень в базисній площині (0001) шаруватого кристалу становить величину, більшу ніж 10^9 см^{-2} .



Фиг. 1



Частотна залежність ємності конденсаторів на основі
нанокомпозитного матеріалу GaSe<KNO₃>: 1 - без освітлення,
2 - при освітленні

Fig. 2