

ЕЛЕКТРОНІКА

УДК 621.382

DOI <https://doi.org/10.32838/2663-5941/2022.4/50>**Ліневич Я.О.**

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Коваль В.М.

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Душейко М.Г.

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Лакида М.О.

Національний університет біоресурсів і природокористування України

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ КРЕМНІЄВИХ 1D НАНОРОЗМІРНИХ СТРУКТУР ДЛЯ ЗАСТОСУВАННЯ В СЕНСОРАХ ОСВІТЛЕННОСТІ

Стаття присвячена виготовленню та дослідженню сенсорів освітленості на основі кремнієвих 1D нанорозмірних структур. Кремнієві нанонитки були синтезовані методом метало-стимульованого хімічного травлення (МАСЕ). На основі кремнієвих 1D нанорозмірних структур були виготовлені сенсори освітленості резистивного, діодного та фотоелектричного виду. Для синтезу сенсорів здійснювали наступні операції: хімічне очищення поверхні кремнієвих пластин; стандартне або модифіковане метало-стимульоване хімічне травлення для синтезу кремнієвих нанониток на поверхні кремнієвих пластин; операцію дифузії для створення р-п-переходу в нанонитках; нанесення фронтальної та тильної металізації. Для отриманих датчиків були розраховані електричні та фоточутливі параметри: темновий питомий опір, коефіцієнт випрямлення, фотовідгук, коефіцієнт фоточутливості. Було встановлено вплив технологічних параметрів синтезу кремнієвих нанониток на робочі характеристики сенсорів освітленості на їх основі. Зокрема показано вплив текстуровання поверхні пластини, тривалості першого та другого етапу МАСЕ, обробки в ізотропному/анізотропному травниках, додавання поверхнево-активної речовини, одно- або двохсторонньої обробки пластини під час МАСЕ та видалення залишків срібних наночастинок. Максимальний фотовідгук сенсора освітленості резистивного типу спостерігався для текстурованої підкладки з обробкою в кислотному травнику (1,33 мА/лмВ). Максимальний фотовідгук сенсора освітленості діодного типу спостерігався для текстурованої підкладки без обробки в травниках та додавання ПАР (36,04), а максимальна фоточутливість становила 4,3 мА/лмВ для нетекстурованої кремнієвої пластини з обробкою в лужному травнику. Для сенсорів фотоелектричного типу максимальний коефіцієнт фоточутливості (144,9 мА/Вт) було одержано для нетекстурованої підкладки з обробкою в лужному травнику.

Ключові слова: 1D нанорозмірні структури, кремнієві нанонитки, метало-стимульоване хімічне травлення, сенсори освітленості, фоточутливість.

Постановка проблеми. В останнє десятиліття постійно зростає інтерес до кремнієвих наноструктур для застосування їх в різноманітних електронних приладах: від транзисторів інтегральних мікросхем до сенсорів та сонячних елементів [1, с. 1411; 2, с. 1955; 3, с. 58; 4, с. 1454]. Зокрема кремнієві 1D нанорозмірні структури

є дуже перспективними в сенсоріці, оскільки наноструктури з великою площею бічної поверхні забезпечують сенсорі збільшену площу чутливої поверхні, а отже його покращений відгук [5, с. 100671]. Одним із різновидів 1D нанорозмірних структур є нанонитки, що являють собою суцільні дроти шириною до 10 нм і довжиною,

яка набагато перевищує ширину, що забезпечує їм високе аспектне відношення (до 100) [6, с. 393]. На сьогодні кремнієві нанонитки (silicon nanowires – SiNWs) широко застосовуються в різних видах сенсорів: деформації [7, с. 2642], температури [8, с. 12959], парів етанолу [9, с. 61], оксиду азоту [10, с. 1], вологості [11, с. 130184], білку [12, с. 149175], парів ацетону [13, с. 121260], парів нафти [14, с. 797] та формальдегіду [15, с. 63]. Оскільки SiNWs характеризуються розвинутою структурованою поверхнею, то дані види наноструктур значно зменшують коефіцієнт оптичного відбивання від кремнієвої поверхні, що актуально для застосування в сенсорах освітленості [16, с. 282]. Крім того, в бар'єрних структурах на основі SiNWs має місце збільшення оптичного та зменшення електронного шляху, що забезпечує покращений фотоелектричний відгук таких приладів [17, с. 425]. Таким чином, використання кремнієвих 1D нанорозмірних структур в сенсорах освітленості є вкрай перспективним завданням на сьогодні.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Кремнієві нанонитки синтезують в рамках двох підходів: зверху-донизу (top-down approach) та знизу-вгору (bottom-up approach). У підході зверху-донизу частини монокристалічної пластини видаляються, в результаті чого утворюються одновимірні стовпчики (нанонитки): метод метало-стимульованого хімічного травлення (Metal Assisted Chemical Etching – MACE) [18, с. 2] та нанодруківана літографія з реактивним іонним травленням (RIE/NIL) [19, с. 178]. У підході знизу-вгору має місце вирощування кремнієвих нанониток з окремих атомів методом вирощування пара-рідина-тверде тіло (Vapor-Liquid-Solid – VLS growth) [20, с. 152]. Порівняння масивів SiNWs, одержаних трьома різними методами (VLS, DRIE/NIL, MACE) показало, що масиви кремнієвих нанониток, одержаних VLS та DRIE/NIL, характеризуються високим ступенем впорядкованості у розташуванні нанониток, однак невисокою їх густиною по поверхні [21, с. 381]. Крім того, в методі DRIE/NIL спостерігається значна шорсткість бічних стінок нанониток. Враховуючи високу вартість та складність технологічного обладнання, досить перспективним на сьогодні є метод MACE. Про це свідчить також значне зростання за останні 10 років кількості публікацій по MACE-SiNWs в наукометричній базі даних ScienceDirect порівняно з кількістю публікацій по VLS-SiNWs [22, с. 13]. Метод метало-стимульованого хімічного травлення дозволяє одержати

масив SiNWs з високим аспектним відношенням, високою щільністю на поверхні і гладкими стінками [23, с. 4063]. Також до переваг даного методу відносять простоту виконання, низьку вартість та сумісність з кремнієвою інтегральною технологією виготовлення. На сьогодні існує багато робіт, що присвячені впливу технологічних параметрів синтезу кремнієвих нанониток методом MACE на їх структурні та оптичні властивості [24, с. 2782]. Однак бракує досліджень щодо встановлення впливу цих параметрів на робочі характеристики сенсорів освітленості на основі SiNWs, чому й присвячена дана робота.

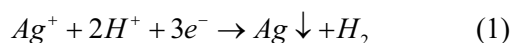
Постановка завдання. Метою роботи є синтез та дослідження кремнієвих 1D нанорозмірних структур для застосування в сенсорах освітленості. Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні завдання: синтезувати кремнієві нанонитки методом метало-стимульованого хімічного травлення; виготовити на їх основі сенсори освітленості резистивного, діодного та фотоелектричного виду; дослідити електричні та фоточутливі характеристики сенсорів освітленості на основі кремнієвих нанониток; встановити вплив технологічних параметрів синтезу кремнієвих нанониток на робочі характеристики сенсорів освітленості на їх основі.

Синтез сенсорів освітленості на основі кремнієвих нанониток. Процес синтезу сенсорів освітленості складався з наступних етапів: хімічне очищення поверхні кремнієвих пластин; стандартне або модифіковане метало-стимульоване хімічне травлення для синтезу кремнієвих нанониток на поверхні кремнієвих пластин; операція дифузії для створення р-n-переходу в нанонитках; нанесення фронтальної та тильної металізації.

Для синтезу кремнієвих нанониток використовувались кремнієві підкладки КДБ-1, які підлягали трьохстадійному процесу очищення. На першому етапі механічні та органічні забруднення видаляють в перекисно-аміачному розчині $NH_4OH/H_2O_2/H_2O$ (1:1:3) за температури 80 °C протягом 10 хв. На другому етапі залишкові іони металів видаляють в перекисно-хлорному розчині $HCl/H_2O_2/H_2O$ (1:1:3) за температури 80 °C протягом 10 хв. На третьому етапі пластину занурюють у розчин плавикової кислоти H_2O/HF (100:0,5) на 30 с для видалення поверхневого оксиду кремнію. Після кожної операції пластини промивалися в трьохкаскадній ванні з деіонізованою водою (60 °C/40 °C/20 °C) впродовж 20 хв, після чого просувалися на центрифугі.

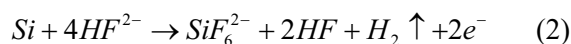
В даній роботі для синтезу кремнієвих нанониток використовувався двохладійний метод метало-стимульованого хімічного травлення. Технологічні параметри синтезу зразків наведені в табл. 1.

Стандартна методика проведення операції МАСЕ включає в себе дві стадії: осадження наночастинок срібла на поверхні кремнієвої пластини та травлення кремнію під цими наночастинами. Хімічна реакція, яка описує першу стадію МАСЕ, наведена нижче:



Приготування розчину для першої стадії МАСЕ відбувалося на основі нанопорошку нітрату срібла: 68 мг $AgNO_3$ розчинили в 4,42 мл 40% розчину та HF 10 мл H_2O . Потім до суміші додають H_2O , щоб отримати 20 мл розчину. Тривалість першої стадії МАСЕ становила від 20 до 60 с.

Хімічна реакція, яка описує другу стадію МАСЕ, наведена нижче:



Приготування розчину для другої стадії МАСЕ відбувалося на основі перекису водню: 11 мл 40% HF , 30 мл H_2O та 0,8 або 0,4 мл. Тривалість другої стадії МАСЕ становила від 30 до 90 хв.

Для видозміни структурних параметрів кремнієвих нанониток були використані також додаткові технологічні операції до, під час та після стандартної операції МАСЕ: текстурування кремнієвої пластини, обробка в ізотропному/анізотропному травниках, додавання поверхнево-

активної речовини (ПАР), одно- або двохстороння обробка пластини під час операції МАСЕ, видалення залишків срібних наночастинок.

Операція текстурування кремнієвої пластини було здійснено перед процесом МАСЕ на окремій групі зразків з метою одержання більш розвиненої fotocутливої поверхні за рахунок наявності пірамідок текстури. Зразки текстурували в розчині: 970 мл H_2O , 30 г KOH , 70 мл IPA , протягом 15 хв за температури 75 °С.

Обробку в ізотропному/анізотропному травниках було здійснено перед процесом МАСЕ з метою видалення пористих (порушених) шарів для забезпечення рівномірного наступного травлення в процесі МАСЕ. Для експерименту використовувались два види травника: кислотний травник $HF/HNO_3/CH_3COOH$ (1:4:4), який забезпечує ізотропне травлення поверхні, та лужний травник $NaOH/IPA/H_2O$ (2:10:88), в якому відбувається анізотропне травлення. Також в роботі було проведено експеримент з додавання до розчину другої стадії МАСЕ поверхнево-активної речовини (ПАР). Відомо, що ПАР не беруть участі у процесі травлення, але впливають на швидкість травлення та шорсткість поверхні. Для цього в роботі використовувалось 10 мл ізопропилового спирту (IPA) (табл. 1). Під час травлення МАСЕ з хімічного розчину виділяються бульбашки H_2 , які значно перешкоджають рівномірному травленню по поверхні. Завдяки додаванню IPA в розчині утворюються менше бульбашок, що обумовлено зменшенням сили поверхневого натягу розчину.

Зазвичай під час процесу МАСЕ відбувається травлення обох сторін кремнієвої пластини

Таблиця 1

Технологічні параметри синтезу зразків

№ зразку	Параметри стандартного процесу МАСЕ				Додаткові технологічні операції до, під час або після процесу МАСЕ				
	$t_{\text{трав.1}}$, с	$t_{\text{трав.2}}$, хв	$AgNO_3$, мг	H_2O_2 , мл	Текстурування	Додатковий травник	ПАР	Варіант обробки	Видалення срібла
1-1	20	30	68	0.8	-	-	-	двохстор.	-
1-2	20	30	68	0.8	-	-	-	двохстор.	+
1-3	20	30	68	0.8	-	-	-	одностор.	+
2-1	60	30	68	0.8	-	-	-	двохстор.	-
2-2	60	30	68	0.8	-	-	-	двохстор.	+
2-3	60	30	68	0.8	-	-	-	одностор.	+
7	20	90	68	0.8	-	-	-	двохстор.	+
9	20	90	68	0.8	-	-	+	двохстор.	+
11-1	20	90	68	0.8	+	кислотний	-	двохстор.	+
11-2	20	90	68	0.8	+	лужний	-	двохстор.	+
11-3	20	90	68	0.8	+	-	-	двохстор.	+
12-1	20	90	68	0.8	-	кислотний	-	двохстор.	+
12-2	20	90	68	0.8	-	лужний	-	двохстор.	+

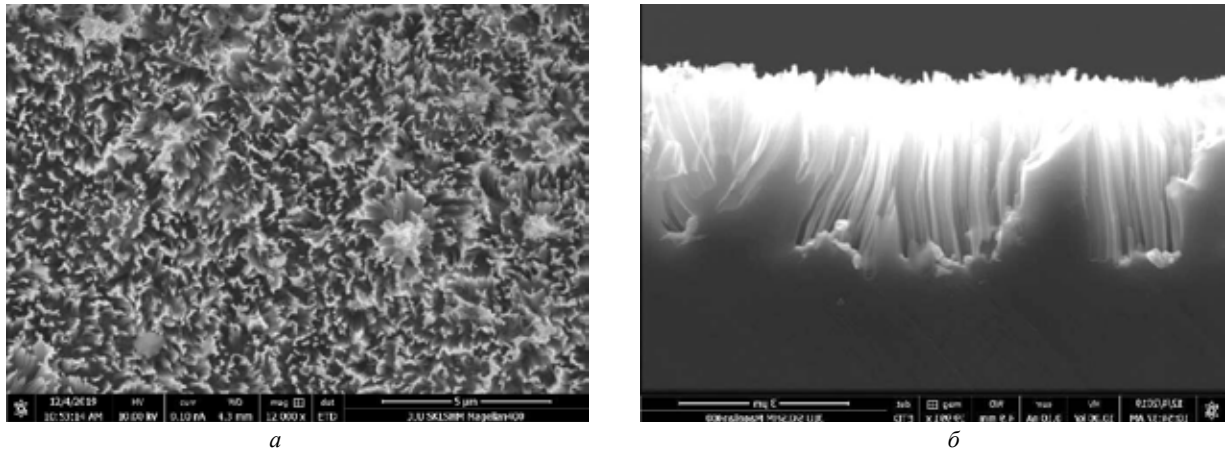


Рис. 1. СЕМ-зображення Si пластини після процесу MACE:
а) вид зверху, б) вид у розрізі

(двохстороння обробка), однак для виготовлення діодних структур наявність структурованої тильної сторони може сильно вплинути на електричні характеристики готових сенсорів. Тому в роботі було використано також односторонню обробку кремнієвої пластини.

Після операції MACE на поверхні структурованої кремнієвої підкладки залишаються наночастинки срібла, які видалялись шляхом витримки в концентрованій HNO_3 протягом 1 год. На окремій групі зразків ці залишки не видалялись для перевірки впливу їх на оптичні характеристики сенсорів.

Під час процесу MACE морфологія поверхні кремнію була сильно змінена: від атомарно гладкої до високоструктурованої (масив нанониток). Особливості поверхневої морфології кремнієвої пластини досліджували за допомогою СЕМ-зображень (рис. 1). Видно, що поверхня кремнію складається з одновимірних структур (світлі ділянки), розділених витравленими проміжками (темні ділянки) (рис. 1, а). На поперечному розрізі видно, що отримано масив нанониток (рис. 1, б). Висота нанониток становила від 3,2 до 3,9 мкм, а ширина – 0,1 мкм. В результаті середнє значення співвідношення сторін було близько 50.

Після синтезу кремнієвих нанониток в підкладці р-типу було сформовано р-п-перехід. Для цього здійснювалась дифузія фосфору зі сторони SiNWs в дифузійній печі із застосуванням рідкого джерела в два етапи. На першому етапі відбувалась загонка домішків Р за температури 750 °С протягом 5 хв. На наступному етапі здійснювалась розгонка домішків Р за температури 830 °С протягом 20 хв. В результаті сформовано кремнієвий шар п-типу з питомим поверхневим опором 50 Ом·м.

Зі сторони підкладки наносився суцільний тильний Al контакт до дослідного зразку за допомогою

методу магнетронного розпилення. Робочі параметри у вакуумній установці під час осадження були наступними: напруга 400 кВ, струм 4 А, тиск аргону 3×10^{-7} мм. рт. ст., час осадження 40 хв. Далі алюмінієва плівка відпалювалась в дифузійній печі при 650 °С в атмосфері азоту. В результаті отримано тильний контакт товщиною 1,5 мкм.

Для формування точкових фронтальних контактів зі сторони нанониток було здійснено осадження металеві структури Ti/Ni. Для цього використовували метод електронно-променевого осадження. Плівки Ti та Ni осаджували у вакуумній установці за наступних параметрів: тиск в камері 10^{-5} мм. рт. ст., напруга 13 кВ, струм 120 мА. Час осадження для титану та нікелю становив 3 та 20 хв відповідно. В результаті отримали товщину фронтального контакту близько 0,5 мкм. Схематичне зображення структури одержаних сенсорів наведено на рис. 2.

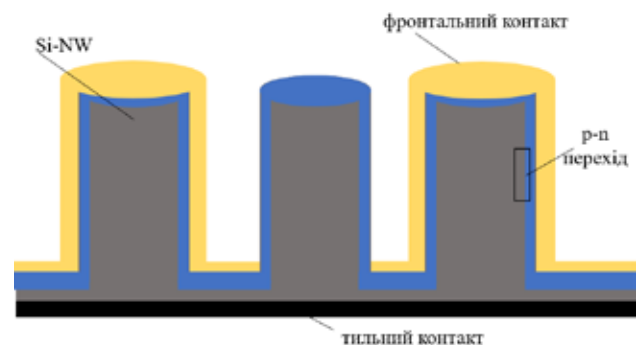


Рис. 2. Структура сенсора освітленості на основі кремнієвих нанониток

Дослідження сенсорів освітленості на основі кремнієвих нанониток. На основі масиву кремнієвих нанониток були виготовлені резистивні

та діодні сенсори освітленості. Вимірювали їх в трьох режимах – фоторезистивному, фотодіодному та фотогенераторному. Фоторезистивний та фотодіодний режими передбачають наявність зовнішнього джерела живлення, але вимірювання в фоторезистивному режимі відбувається за допомогою двох фронтальних контактів, а в фотодіодному – за допомогою фронтального і тильного контактів (рис. 2). В фотогенераторному режимі відсутнє джерело живлення, тобто сенсор по суті являє собою фотоелектричний елемент, оскільки перетворює енергію сонячного світла безпосередньо в електричну енергію. Для вимірювання використовуються ті ж контакти, що й в фотодіодному режимі.

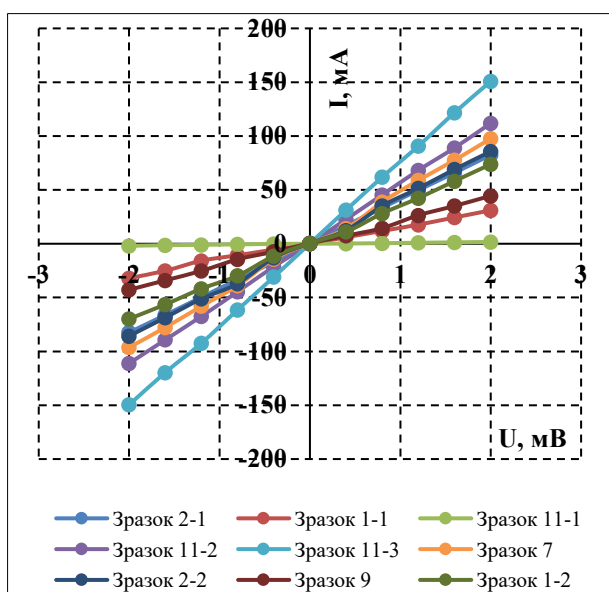
Сенсори освітленості резистивного типу. Принцип дії такого сенсора полягає у появі фотонапруги під дією освітлення внаслідок внутрішнього фотоефекту.

Електричні та фоточутливі властивості сенсорів освітленості резистивного типу на основі SiNWs в залежності від технологічних режимів МАСЕ вивчалися на основі темнових вольт-амперних характеристик (ВАХ) та люкс-амперних характеристик (ЛАХ), наведених на рис.3, та розрахованих відповідних коефіцієнтів (табл. 2).

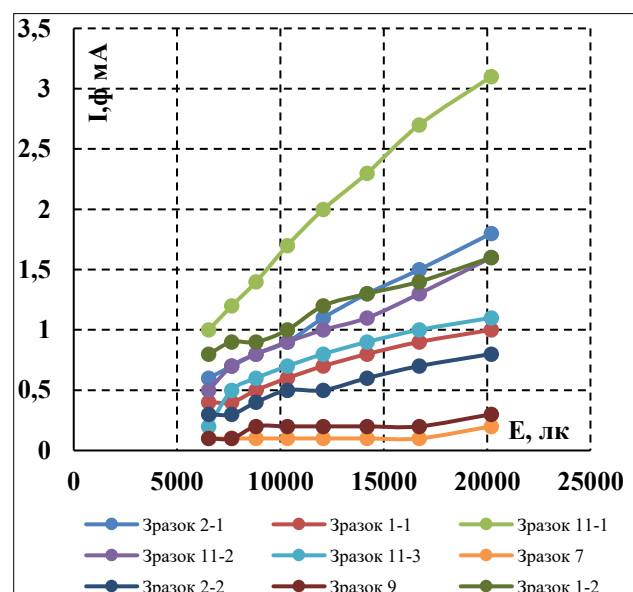
Одержані резистивні структури на основі кремнієвих нанониток характеризуються лінійними та симетричними темновими ВАХ. Характерною особливістю таких резистивних елементів є протікання значних струмів, що свідчить про забезпечення високої провідності носіїв заряду крізь масив нанониток.

В роботі були одержано опір масиву кремнієвих нанониток з розкидом у два порядки в залежності від параметрів їх синтезу (від 13 до 1333 Ом). Так, текстурування поверхні перед операцією МАСЕ призводить до зменшення опору сенсору з 20 до 13 Ом. Зростання тривалості обох стадій операції МАСЕ також призводить до зменшення опору сенсора: зростання часу осадження наночастинок срібла з 20 до 60 с викликало падіння опору з 68 до 24 Ом, а зростання тривалості травлення кремнію з 30 до 90 хв викликало падіння опору з 28 до 20 Ом. Встановлені закономірності, очевидно, пов'язані з формуванням в таких режимах більш структурно розвиненої поверхні, яка забезпечує вищу провідність. Дійсно, відомо, що більший час травлення кремнію призводить до формування нанониток більшої висоти, а час осадження наночастинок срібла на першій стадії МАСЕ відповідає за щільність їх на поверхні.

З іншого боку, використання додаткових травників та ПАР призводить до зростання електричного опору масиву кремнієвих нанониток. Зокрема використання лужного травника призвело до збільшення опору з 13 до 18 Ом, а кислотного – на два порядки (з 13 до 1333 Ом). Відомо, що додаткова хімічна обробка призначена для згладжування поверхні пластини, що ймовірно викликає погіршення умов для протікання струму. Різниця у впливі різних видів травників пов'язана з механізмом їх травлення: в кислотному травнику має місце ізотропне, а в лужному – анізотропне травлення поверхні.



а



б

Рис. 3. ВАХ (а) і ЛАХ (б) сенсорів освітленості резистивного типу

Електричні та фоточутливі параметри сенсорів освітленості резистивного типу

№ зразку	2-1	1-1	11-1	11-2	11-3	7	2-2	9	1-2	12-2
R _t , Ом	24	68	1333	18	13	20	23	45	28	38
Кф, мА/лмВ	0,8	0,58	1,33	0,61	0,63	0,08	0,44	0,18	0,73	0,59

Фотовідгук сенсора освітленості оцінювався на основі ЛАХ, звідки були розраховані коефіцієнти фоточутливості за формулою:

$$K_s = \frac{I_{\varphi 2} - I_{\varphi 1}}{(E_2 - E_1) \times U \times S}. \quad (3)$$

де $I_{\varphi 2}$, $I_{\varphi 1}$ – різниця фотострумів; E_2 , E_1 – різниця освітленості; U – робоча напруга; S – площа сенсора. Як видно з наведених графіків на рис. 3(б), ЛАХ сенсорів резистивного типу є переважно лінійними, однак з різним нахилом, що свідчить про значний вплив технологічних режимів синтезу SiNWs на їх фоточутливі властивості. Зокрема було встановлено, що наявність текстури збільшує коефіцієнт фоточутливості у 8 разів (з 0,08 до 0,63 мА/лмВ). Це пов'язано з формуванням геометричної пастки для падаючого світла за допомогою пірамідок текстури, викликає збільшення коефіцієнту поглинання поверхнею сенсора. Також видно з табл. 2, що технологічні операції, які призводили до зростання темного опору, забезпечують зростання фотовідгуку. Так, додавання до розчину другої стадії МАСЕ ізопропилового спирту підвищило фоточутливість вдвічі (з 0,08 до 0,18 мА/лмВ), як і обробка в кислотному травнику (з 0,63 до 1,33 мА/лмВ). В той же час, наявність на поверхні кремнієвих нанониток залишків срібних наночастинок погіршило фоточутливість, що може бути пояснене їх впливом на відбивання світла від поверхні. При цьому зростання тривалостей обох стадій МАСЕ переважно погіршило фоточутливість сенсорів, особливо часу травлення кремнію – на порядок (з 0,73 до 0,08 мА/лмВ). Очевидно, більш розвинена структура поверхні не дає переваг для сенсорів резистивного типу, бо струм знімається в повздовжньому напрямку. Максимальний фотовідгук сенсора освітленості резистивного типу спостерігався для текстурованої підкладки з обробкою в кислотному травнику (1,33 мА/лмВ).

Сенсори освітленості діодного типу. Принцип дії такого сенсора полягає в наступному: завдяки дії освітлення в напівпровіднику генеруються фотоносії, що вносять свій вклад в зворотній струм р-п переходу в залежності від рівня

освітленості. Електричні та фоточутливі властивості сенсорів освітленості діодного типу на основі SiNWs в залежності від технологічних режимів МАСЕ вивчалися на основі темнових вольт-амперних характеристик (ВАХ) та люкс-амперних характеристик (ЛАХ), наведених на рис. 4, та розрахованих відповідних коефіцієнтів (табл. 3).

Одержані діодні структури на основі кремнієвих нанониток характеризуються випрямляючими властивостями, що видно з наведених темнових ВАХ (рис.4,а). Коефіцієнти випрямлення визначалися як відношення прямого струму до зворотного за напруги 1,2 В і в залежності від технологічних режимів лежали в межах одиниць до 10^3 (табл. 3). Величина фотовідгуку визначалась як відношення світлового до темного зворотного струму за напруги 1,2 В при рівні освітленості 20200 лк. Кф визначався за формулою (3). Як видно з табл. 3, наявність текстури призводить до покращення як електричних, так і фоточутливих характеристик сенсора, а саме: збільшення коефіцієнту випрямлення з 902 до 1893, зростання зворотного струму при опроміненні світлом з 7 до 36 разів та збільшення коефіцієнта фоточутливості сенсора на 30% (з 0,66 до 0,9 мА/лмВ). Встановлені закономірності пов'язані з формуванням геометричної пастки для падаючого випромінювання за рахунок пірамідок текстури.

Також в роботі було показано, що значний позитивний вплив на параметри сенсора здійснює збільшення тривалостей обох стадій операції МАСЕ, що відповідають за геометрію масиву кремнієвих нанониток. Так, зі збільшенням часу осадження наночастинок срібла з 20 до 60 с значно зростає коефіцієнт випрямлення (з 3 до 62). Також зі збільшенням тривалості першого етапу поступово зростає Кф (з 1,5 до 1,9 мА/лмВ) і фотовідгук (з 1,09 до 3,65). Також значний вплив здійснює збільшення часу травлення з 30 до 90 хв на параметри сенсора: різко зростає коефіцієнт випрямлення (з 2,5 до 902) та фотовідгук (з 1,09 до 7,1). Спостережувані закономірності, очевидно, обумовлені, більш розвиненою структурою масиву кремнієвих нанониток, що дозволяє краще поглинати світло.

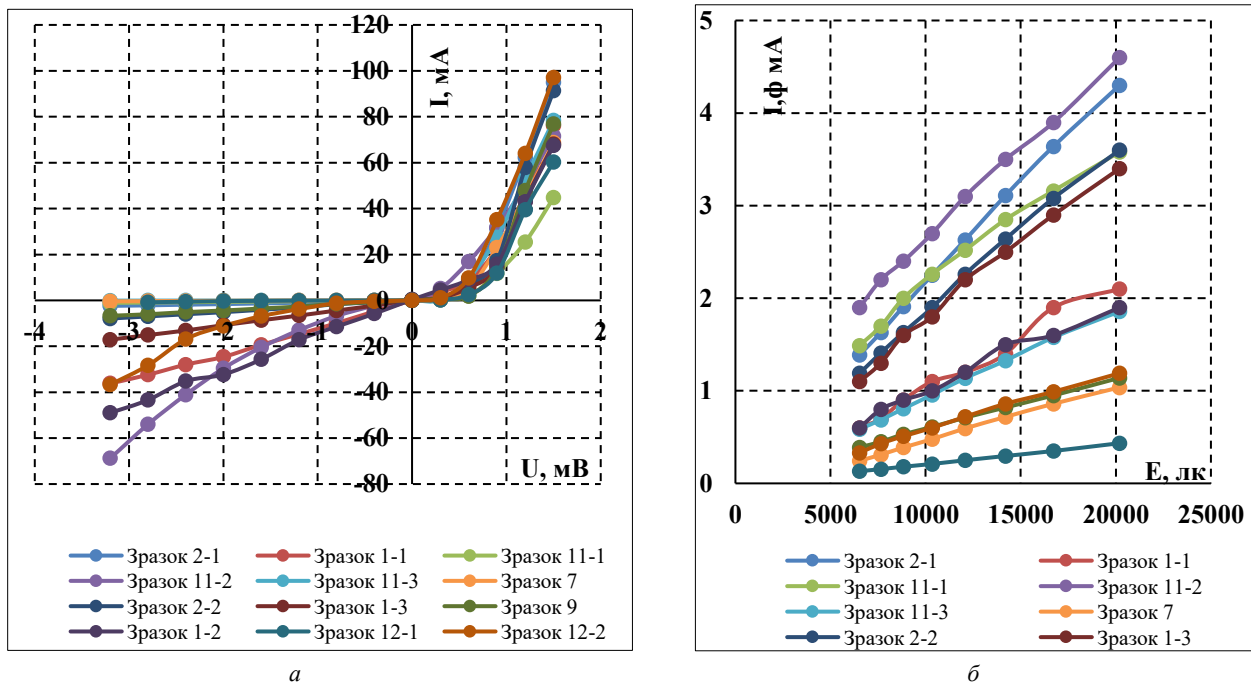


Рис. 4. ВАХ (а) і ЛАХ (б) сенсорів освітленості діодного типу

На відмінну від резистивного типу сенсорів, додавання до другого розчину в операції МАСЕ ізопропилового спирту в діодному типі сенсорів призвело до зменшення коефіцієнта випрямлення з 902 до 18 та погіршенню фотовідгуку з 7,1 до 1,3 разів.

Крім того, як видно з табл. 3, наявність додаткового травника для текстурованих підкладок значно погіршило і електричні, і фоточутливі параметри приладу, особливо використання лужного травника. Так, коефіцієнт випрямлення сенсора без використання травників становив 1893 і зменшувався до 67 після обробки в кислотному травнику і до 4 – в лужному травнику. При цьому фотовідгук погіршився з 36,04 до 6,4 (кислотний травник) і до 1,15 (лужний травник). Зазначені тенденції пов'язані з тим, що обробка в травниках та додавання ПАР, які покликані згладжувати поверхню сенсора, негативно впливають на структурне розгалуження масиву кремнієвих наноніток на текстурі, а відтак і на коефіцієнт поглинання світла. Слід зазначити, що обробка кремнієвої пластини без попереднього текстуровання в лужному травнику викликає значне

зростання коефіцієнту фоточутливості (з 0,6 до 4 мА/лмВ), що, очевидно, пов'язано з анізотропним характером травлення.

В роботі також було показано, що формування масиву кремнієвих наноніток лише з фронтальної сторони пластини (одностороння обробка) покращує як електричні, так і фоточутливі характеристики сенсорів освітленості: зростає Квипр від 3,16 до 6,55, а також Кф з 1,5 до 1,8 мА/лмВ. Очевидно, хімічне травлення тильної сторони пластини під час операції МАСЕ погіршує умови протікання струму до тильного контакту приладу.

Максимальний фотовідгук сенсора освітленості діодного типу спостерігався для текстурованої підкладки без обробки в травниках та додавання ПАР (36,04), а максимальна фоточутливість становила 4,3 мА/лмВ для не текстурованої кремнієвої пластини з обробкою в лужному травнику.

Сенсори освітленості фотоелектричного типу. Принцип дії такого сенсора полягає у появі фотоносіїв під дією освітлення і розділення їх внутрішнім полем р-п-переходу, що призводить до появи різниці потенціалів, яку називають фото-ЕРС. Фоточутливі властивості сенсорів

Таблиця 3

Електричні та фоточутливі параметри сенсорів освітленості діодного типу

№ зразку	2-1	1-1	11-1	11-2	11-3	7	2-2	1-3	9	1-2	12-1	12-2
Квипр	62	3	67	4	1893	902	19	7	18	2,5	358	17
Ісв/Ітем	3,65	1,09	6,4	1,15	36,04	7,1	1,7	1,3	1,3	1,05	9,68	1,1
Кф, мА/лмВ	1,9	1,5	1,3	1,5	0,9	0,66	2,1	1,8	0,7	1,2	0,6	4,3

освітленості фотоелектричного типу на основі SiNWs в залежності від технологічних режимів MACE вивчалися на основі залежностей напруги розімкнутого кола та струму короткого замикання від потужності сонячного випромінювання, наведених на рис. 5. На основі фотоелектричних вимірювань були розраховані коефіцієнт фоточутливості сенсора в фотогенераторному режимі і відносна зміна напруги розімкнутого кола (табл. 4):

$$K_{\phi} = \frac{j_{кз2} - j_{кз1}}{p_2 - p_1} \quad (4)$$

де $j_{кз2}$, $j_{кз1}$ – різниця густини струму короткого замикання; p_1 , p_2 – різниця густини потужності сонячного випромінювання.

$$\Delta U_{рк} = \frac{U_{рк2} - U_{рк1}}{U_{рк1}} \times 100\% \quad (5)$$

де $U_{рк2} - U_{рк1}$ – різниця напруги розімкнутого кола.

Одержані діодні структури на основі кремнієвих нанониток проявляють фотоелектричні властивості, що видно з наведених графіків (рис. 5) та табл.4. Фотоелектричні параметри сенсорів, визначені за стандартних умов вимірювання (спектр AM1,5, потужність сонячного випромінювання 1000 Вт/м²), знаходились в межах: напруга розімкнутого кола 125...482 мВ та густина струму короткого замикання 1,5...18,5 мА/см² в залежності від технологічних режимів синтезу кремнієвих нанониток. Як видно з наведених графіків на рис. 5, одержані фотоелектричні структури можуть бути використані в якості сенсорів освітлення, оскільки фотоЕРС та струм короткого замикання значно змінюються зі зміною потужності сонячного випромінювання, причому останній параметр змінюється по лінійному закону. Згідно даних табл.4 випливає, що наявність текстури призводить до покращення більшості характеристик сенсора, а саме: збільшення $J_{кз}$ з 2,7 до

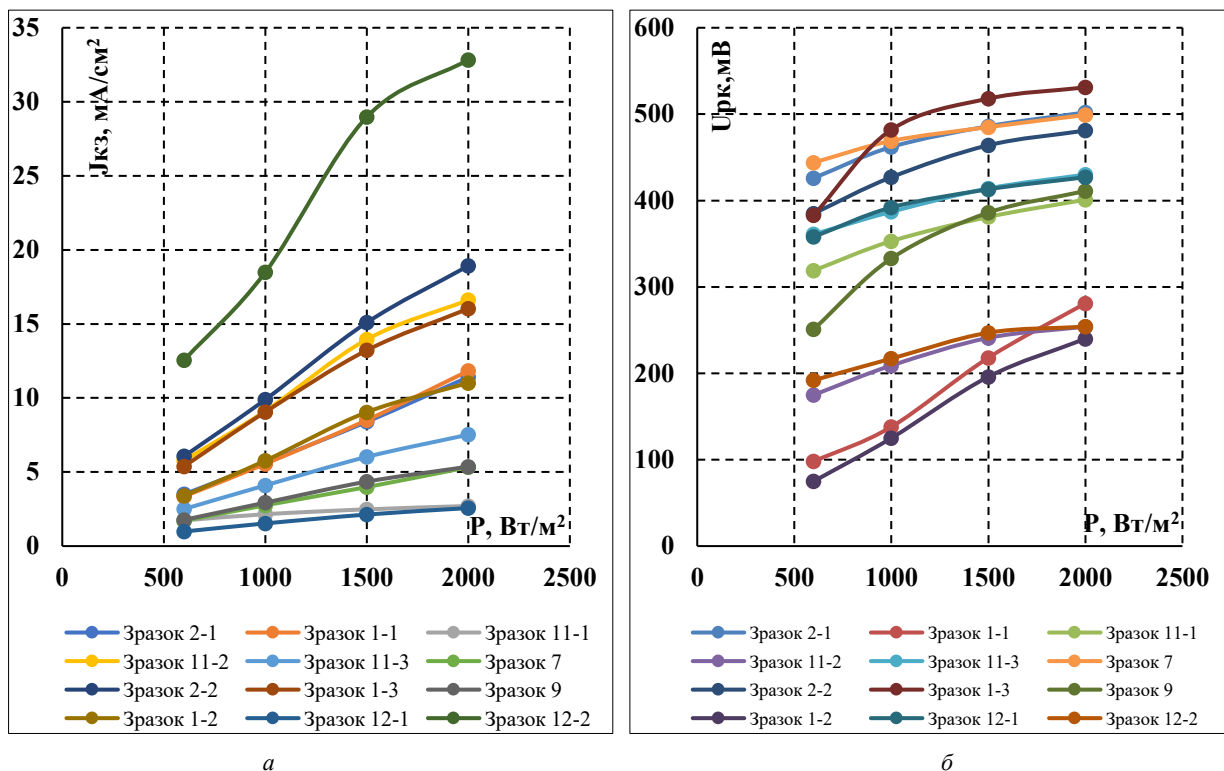


Рис. 5. Фоточутливі параметри сенсорів освітленості фотоелектричного типу

Таблиця 4

Фоточутливі параметри сенсорів освітленості фотоелектричного типу

№ зразку	2-1	1-1	11-1	11-2	11-3	7	2-2	1-3	9	1-2	12-1	12-2
U _{рк} , мВ	462	138	353	209	387	469	427	482	333	125	392	217
J _{кз} , мА/см ²	5,6	5,5	2,1	9,1	4,1	2,7	9,9	9,1	2,9	5,8	1,5	18,5
K _ф , мА/Вт	56,5	60,6	6,9	77,4	35,9	25,8	91,8	76,04	25,6	54,41	11,31	144,9
δU _{рк} , %	17,8	186,7	25,7	45,1	19,1	12,4	24,9	38,6	63,7	220	19,2	32,2

4,1 мА/см², збільшення Кф з 25,8 до 35,9 мА/Вт і збільшення $\delta U_{рк}$ в 1.5 рази.

При цьому текстурування підкладок перед процесом синтезу кремнієвих нанониток зменшує $U_{рк}$ з 469 до 387 мВ. Спостережувані закономірності узгоджуються з аналогічним впливом текстури на поліровані сонячні елементи. Також в роботі було встановлено вплив часу осадження наночастинок Ag на величину фоточутливості. Зростання тривалості першого етапу MACE з 20 до 60 с погіршило обидва показники чутливості сенсора: зменшується $\delta U_{рк}$ з 186 до 17,8 % та зменшується Кф з 60,6 до 56,5 мА/Вт.

Слід зазначити, що з точки зору сонячних елементів, більша тривалість першого етапу MACE збільшує абсолютне значення фотоЕРС до 462 мВ. Аналогічна тенденція спостерігалась для тривалості другої стадії операції MACE. Зростання тривалості другого етапу MACE з 30 до 90 хв погіршило обидва показники чутливості сенсора: зменшується $\delta U_{рк}$ з 220 до 12,4 % та зменшується Кф з 54,41 до 25,8 мА/Вт. Слід зазначити, що з точки зору сонячних елементів, більша тривалість другого етапу MACE також збільшує абсолютне значення фотоЕРС до 469 мВ. Таким чином, більш розвинена структура масиву SiNWs покращує фото-ЕРС сонячного елемента, однак погіршує фоточутливі параметри сенсорів фотоелектричного типу.

Попередня обробка поверхні кремнієвої пластини кислотним та лужним травником призвела до різного впливу на фоточутливі характеристики одержаних структур. Було показано, що кислотний травник призводив до погіршення фоточутливості та фотоелектричних параметрів сенсора, в той час як лужний травник, який забезпечує анізотропне травлення, навпаки призводить до покращення коефіцієнтів фоточутливості та струму короткого замикання. З табл. 3 видно, що обробка в лужному травнику забезпечила одержаним сенсорам найбільшу величину $J_{кз}$ 18,5 мА/см² та Кф 144,9 мА/Вт.

В роботі також було показано, що формування масиву кремнієвих нанониток лише з фронтальної сторони пластини (одностороння обробка) покращує як фотоелектричні, так і фоточутливі характеристики сенсорів освітленості: зростає напруга розімкнутого кола з 125 до 482 мВ, густина струму короткого замикання з 5,8 до 9,1 мА/см², а також Кф з 54,41 до 76,04 мА/Вт. Очевидно, хімічне травлення тильної сторони пластини під час операції MACE погіршує умови протікання струму до тильного контакту пристрою. Максимальна фоточутливість сенсора освітленості фотоелектричного типу мала місце для нетекстурованої підкладки з обробкою в лужному травнику (144,9 мА/Вт).

Висновки.

В даній роботі були синтезовані кремнієві 1D нанорозмірні структури для застосування в сенсорах освітленості резистивного, діодного та фотоелектричного виду. Кремнієві нанонитки були синтезовані методом метало-стимульованого хімічного травлення. Були досліджені електричні та фоточутливі характеристики сенсорів освітленості на основі SiNWs в залежності їх від технологічних режимів синтезу. Максимальний фотовідгук сенсора освітленості резистивного типу спостерігався для текстурованої підкладки з обробкою в кислотному травнику (1,33 мА/лмВ). Максимальний фотовідгук сенсора освітленості діодного типу спостерігався для текстурованої підкладки без обробки в травниках та додавання ПАР (36,04), а максимальна фоточутливість становила 4,3 мА/лмВ для нетекстурованої кремнієвої пластини з обробкою в лужному травнику. Максимальна фоточутливість сенсора освітленості фотоелектричного типу мала місце для нетекстурованої підкладки з обробкою в лужному травнику (144,9 мА/Вт). Напрямок подальших досліджень є застосування різних видів модифікації поверхні кремнієвих нанониток.

Список літератури:

1. Mohamed, Ben Rabha, Hajjaji Anouar, and Bessais Brahim, Improvement of multicrystalline silicon solar cell performance via chemical vapor etching method-based porous silicon nanostructures. *Solar Energy* 86.5. 2012. Pp. 1411–1415.
2. Jaballah, Abdelkader Ben, et al. Formation, rapid thermal oxidation and passivation of solar grade silicon nanowires for advanced photovoltaic applications. *Solar energy* 86.6.2012. Pp. 1955–1961.
3. M.G. Dusheiko, V.M. Koval, T.Yu. Obukhova. Silicon nanowire arrays synthesized using the modified MACE process: Integration into chemical sensors and solar cells. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. V. 25, No 1. 2022. P. 058–067.
4. Bu, Ian YY, and T. J. Hsueh. Ebeam fabrication of silicon nanodome photovoltaic devices without metal catalyst contamination. *Solar energy* 86.5 .2012. Pp. 1454–1458.

5. HOU, Huilin, et al. One-dimensional mesoporous inorganic nanostructures and their applications in energy, sensor, catalysis and adsorption. *Progress in Materials Science*, 113. 2020. P. 100671.
6. Y. Lee, H. Kim, et al.. Study of metal assisted anisotropic chemical etching of silicon for high aspect ratio in crystalline silicon solar cells. *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 40. 2015. Pp. 391–396.
7. Mohammed, Ahmed AS, Walied A. Moussa, and Edmond Lou. High sensitivity MEMS strain sensor: design and simulation. *Sensors* vol. 8.4. 2008. Pp. 2642–2661.
8. Yuxiang Qin, et al, Ultrasensitive ethanol sensor based on nano-Ag&ZIF-8 co-modified SiNWs with enhanced moisture resistance, *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 340. 2021. P. 129959.
9. Yuxiang Qin, et al, Enhanced humidity resistance of porous SiNWs via OTS functionalization for rarefied NO₂ detection, *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 283. 2019. Pp. 61–68.
10. T. Obukhova et al., Melanin-based Organic-inorganic Structures for Sensor Application, *IEEE 11th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties*, 2021. Pp. 1–3.
11. Krithikadevi Ramachandran, et al, Fabrication of highly oriented 1D SiNW arrays/Au for femto molar level detection of H1N1 protein, *Materials Letters*, vol. 300. 2021. P. 130184.
12. De Santiago, Francisco, et al. Silicon nanowires as acetone-adsorptive media for diabetes diagnosis. *Applied Surface Science* vol. 547 . 2021. P. 149175.
13. Jeribi, Mondher, et al. Response modulation of silicon nanowires-based sensor to carbon number in petroleum vapor detection. *Fuel* vol. 304. P. 121260. November 2021.
14. Xinxin Xing, Xuechun Xiao, Lihong Wang, Yude Wang, Highly sensitive formaldehyde gas sensor based on hierarchically porous Ag-loaded ZnO heterojunction nanocomposites, *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 247, 2017. Pp. 797–806.
15. Mansoor, Mohtashim, et al. Silicon diode temperature sensors—A review of applications. *Sensors and Actuators A: Physical* vol. 232, 2015. Pp. 63–74.
16. V.Koval, Yu. Yakymenko, A. Ivashchuk, M. Dusheyko, O. Masalskyi, M. Koliada, D. Kulish. Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon for Photovoltaic Application . 2019 IEEE 39th *International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO). Conference Proceedings*, 16–18. 2019. Pp. 282–287 .
17. E.T.Yu and J. van de Lagemaat. Photon management for photovoltaics. *MRS Bulletin*, vol. 36. 2011. Pp. 424–428.
18. C. Amri, R. Ouertani, et al. Effect of Silver-Assisted Chemical Vapor Etching on morphological properties and silicon solar cell performance. *Nano Letters*. 2017. Pp. 177–179.
19. E. Abdur-Rahman, I. Alghoraibi, and H. Alkurdi. Effect of Isopropyl Alcohol Concentration and Etching Time on Wet Chemical Anisotropic Etching of Low-Resistivity Crystalline Silicon Wafer. *Int J Anal Chem*, vol. 217. 2017. Pp. 1–9.
20. GOMES, Diego R., et al. On the mechanism of ion-induced bending of nanostructures. *Applied Surface Science*, vol. 446. 2018. Pp. 151–159.
21. Leonardi, Antonio Alessio, Maria José Lo Faro, and Alessia Irrera. Silicon nanowires synthesis by metal-assisted chemical etching: a review. *Nanomaterials* 11,2 .2021. P. 383.
22. M. Florides, Silicon Nanowires and Their Applications, University of Cyprus. *Department of Electrical and Computer Engineering*. 2016. Pp. 1–22.
23. Qu, Yongquan, Hailong Zhou, and Xiangfeng Duan. Porous silicon nanowires. *Nanoscale* 3.10. 2011. Pp. 4060–4068.
24. Rai, Sadhna, et al. Study of the morphological, optical, structural and electrical properties of silicon nanowires at varying concentrations of the catalyst precursor. *Materials Advances* 3.6 .2022. Pp. 2779–2785.

Linevych Ya.O., Koval V.M., Dusheiko M.G., Lakyda M.O.

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF SILICON 1D NANOSTRUCTURES FOR APPLICATION IN LIGHT SENSORS

The article is devoted to the manufacture and research of light sensors based on silicon 1D nano structures. Silicon nanowires were synthesized by metal-assisted chemical etching (MACE). On the basis of silicon 1D nanoscale structures, resistive, diode, and photoelectric light sensors were manufactured. For the synthesis of sensors, the following operations were carried out: chemical cleaning of the surface of silicon plates; standard or modified metal-stimulated chemical etching for the synthesis of silicon nanowires on the surface of silicon wafers; operation of diffusion to create a p-n junction in nanowires; application of frontal and rear metallization. Electrical and photosensitive parameters were calculated for the received sensors: dark resistivity, rectification coefficient, photoresponse, photosensitivity coefficient. The influence of the technological parameters of the synthesis of silicon nanowires on the performance characteristics of light sensors based on them was determined. In particular, the influence of plate surface texturing, duration of the

first and second stages of MACE, treatment in isotropic/anisotropic etchants, addition of surfactant, one- or two-sided treatment of a plate during MACE, and removal of silver nanoparticle residues are shown. The maximum photoresponse of the resistive light sensor was observed for the textured substrate treated in acid etchant (1.33 mA/lmV). The maximum photoresponse of the diode-type illumination sensor was observed for the textured substrate without treatment in etchants and the addition of surfactants (36.04). The maximum photosensitivity was 4.3 mA/lmV for an untextured silicon wafer treated in alkaline etchant. For sensors of the photovoltaic type, the maximum coefficient of photosensitivity (144.9 mA/W) was obtained for a non-textured substrate treated in alkaline etchant.

Key words: *one-dimensional (1D) nanostructures, silicon nanowires, metal-assisted chemical etching, light sensors, photosensitivity.*