



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ПОЛЕЗНОЙ МОДЕЛИ К ПАТЕНТУ

(52) СПК  
*H01L 31/09 (2020.02); B82B 3/00 (2020.02)*

(21)(22) Заявка: 2020101617, 16.01.2020

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
16.01.2020

Дата регистрации:  
10.06.2020

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 16.01.2020

(45) Опубликовано: 10.06.2020 Бюл. № 16

Адрес для переписки:  
117461, Москва, Севастопольский пр-кт, 75,  
корп.1, кв.15, Савину К.А.

(72) Автор(ы):

Савин Константин Антонович (RU),  
Форш Павел Анатольевич (RU),  
Ильин Александр Сергеевич (RU),  
Казанский Андрей Георгиевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Савин Константин Антонович (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: CN 102867918 A, 09.01.2013. WO  
2013076311 A1, 30.05.2013. CN 103531713 B,  
08.06.2016. US 20110095266 A1, 28.04.2011. FR  
3049390 B1, 06.07.2018.

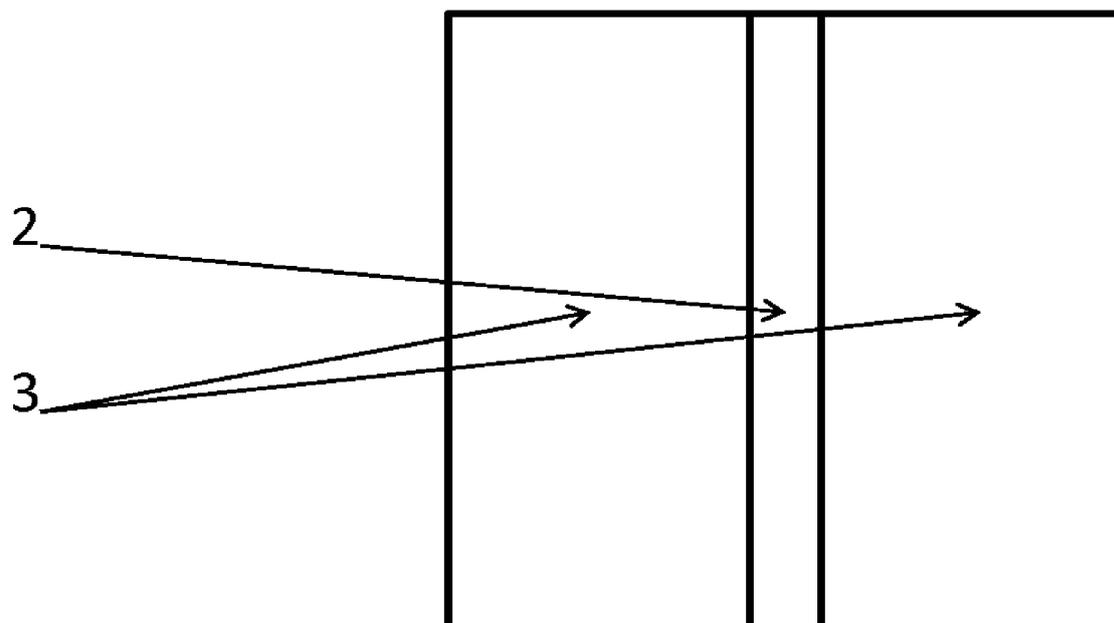
(54) Фоторезистор на основе композитного материала, состоящего из полимера поли(3-гексилтиофена) и наночастиц кремния р-типа проводимости

(57) Реферат:

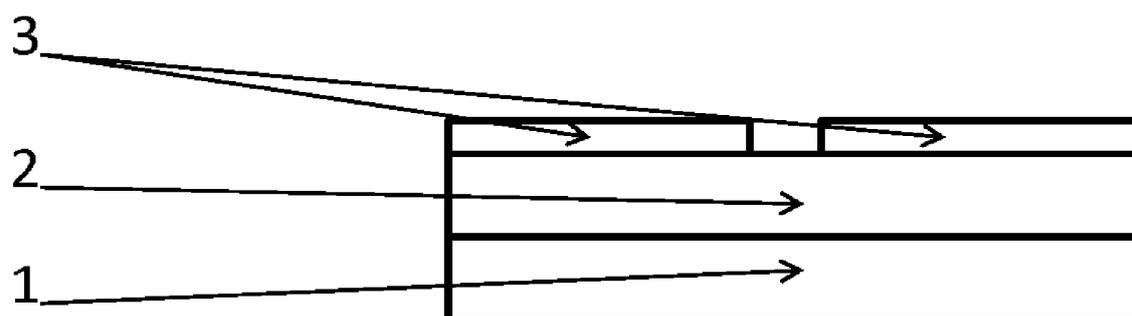
Использование: для изготовления фотоприемников типа фотосопротивление на основе композитного материала, состоящего из полимера поли(3-гексилтиофена) и наночастиц кремния р-типа проводимости. Сущность полезной модели заключается в том, что фоторезистивный элемент содержит диэлектрическую подложку с нанесенным на нее чувствительным слоем и металлическими контактами, при этом чувствительный слой

выполнен из композитного материала, состоящего из полимера поли(3-гексилтиофена) и наночастиц кремния р-типа проводимости размером от 10 до 100 нм и концентрацией от 6 до 12 весовых %. Технический результат: обеспечение возможности снижения количества фоточувствительного материала на единицу площади фотоактивного слоя и увеличения механической площади. 5 ил.

Вид сверху



Вид сбоку



общая схема устройства  
Фиг. 1

RU 197989 U1

RU 197989 U1

### Область техники

Полезная модель относится к оптоэлектронным устройствам и может быть использована для изготовления фотоприемников типа фотосопротивление на основе композитного материала, состоящего из полимера поли(3-гексилтиофена) и наночастиц кремния р-типа проводимости. Актуальность создания принципиально новых детекторов оптического излучения определяется потребностью в эффективных и дешевых приемниках световых сигналов.

### Уровень техники

Известны фотоприемники на основе внешнего и внутреннего фотоэффекта: вакуумные фотоэлементы, фотоумножители, фотодиоды, фоторезисторы, пироэлектрические фотоприемники (Аксененко М.Д., Бараночников М.Л. Приемники оптического излучения. Справочник.: Радио и связь, 1987. — 296 с). Известны также и фотосопротивления, созданные на основе неорганических кристаллов CdS, CdSe, PbS, работающие в видимом диапазоне спектра (400-750 нм).

Существуют также и органические материалы, обладающие фоточувствительностью в видимом диапазоне светового спектра. По сравнению с приведенными выше типами неорганических фотоприемников, органические фотоприемники обладают уникальными характеристиками, обуславливающими актуальность разработки фотоприемников данного типа (Jianli M., Fujun Z. Recent progress on photomultiplication type organic photodetectors. Laser and photonics reviews. Volume 13. Issue 2. Pages 1-38, 2019). К таким характеристикам относятся простота производства, хорошая механическая гибкость, позволяющая формирование фотоприемника на гибких подложках, и настраиваемая функциональность путем модификации состава и структуры органических материалов. При этом активно ведутся работы по увеличению чувствительности таких фотоприемников, так как она остается на достаточно низком уровне. Существует подход, который заключается в создании так называемых гибридных материалов, состоящих из органических материалов, в которые для улучшения спектральных, оптических, фотоэлектрических характеристик добавляют неорганические наночастицы (Wright M., Uddin A. Organic-inorganic hybrid solar cells: A comparative review. Solar Energy Materials and Solar Cells. Volume 107. Pages 87-111. 2012).

Одним из часто используемых в солнечной фотовольтаике полимеров является полимер поли (3-гексилтиофен) (P3HT) (Berger P., Kim M. Polymer solar cells: P3HT:PCBM and beyond. Journal of Renewable and Sustainable Energy. Volume 10. Issue 1. Pages 013508-1 – 013508-26. 2018). Он обладает высокой фоточувствительностью, необходимой как для создания солнечных элементов, так и фоторезисторов. С точки зрения неорганических наночастиц наиболее перспективными представляются наночастицы кремния, так как их технология производства наиболее отработана. Однако работы по добавлению наночастиц кремния в P3HT с целью создания фоторезисторов в настоящий момент отсутствуют.

Конструктивно, наиболее близким аналогом представляемой разработки является фотоприемник, охраняемый патентом FR3049390A1. Фотоприемник представляет собой фотоактивный слой, содержащий светочувствительный материал для генерации под действием освещения носителей заряда и два электрода, выполненные с возможностью сбора заряда носителей, генерируемых в светочувствительном материале. Фотоактивный слой содержит фотолюминесцентный материал, составляющий 1-3 весовых %. Фотолюминесцентный материал призван поглощать оптическое излучение, непоглощенное фоточувствительным слоем и переизлучать его на длинах волн, на которых фоточувствительный материал имеет наибольшее поглощение. Толщина

фоточувствительного слоя составляет 500-800 нм. В качестве фотолюминесцентного материала используется поли [(1,4-фенилен-1,2-дифенилвинилен)], а в качестве материала фоточувствительного слоя смесь полимера РЗНТ и метилового эфира фенил-С61-масляной кислоты (РСВМ). Недостатками данного технического решения являются сложность формирования трехкомпонентной структуры из люминесцентных островов, покрытых фоточувствительным слоем из двух различных органических материалов, увеличение времени ответа фотоприемника за счет дополнительного времени на переизлучение оптического сигнала фотолюминесцентным материалом и высокая толщина фоточувствительного слоя, предполагающая использование большего количества материала и меньшую механическую гибкость устройства.

#### Раскрытие полезной модели

Полезная модель представляет собой устройство (фиг.1), состоящее из диэлектрической подложки 1, нанесенного на нее фоточувствительного слоя 2 и электродов из алюминия 3, нанесенных на фоточувствительных слой.

Фоточувствительный слой составляет 100-200 нм и создается из композитного материала, на основе полимера РЗНТ и наночастиц кремния р-типа проводимости. Наночастицы кремния вводятся в концентрации 6-12 весовых % полимера. При этом допускается разброс по размерам кремниевых наночастиц в интервале от 10 до 100 нм. Оптимальное распределение наночастиц по размерам представлено на фиг. 2. Данное распределение получено путем анализа изображения наночастиц (для которых фоторезистор показывает наилучшие параметры) в атомно-силовом микроскопе (фиг. 3).

Принципиальная идея полезной модели состоит в том, что добавление кремниевых наночастиц в полимер РЗНТ приводит к увеличению поглощения и фотопроводимости, что является кардинально важным для улучшения параметров фоторезистора. На фиг. 4 показаны спектры пропускания полимера РЗНТ и композита полимера РЗНТ и наночастиц кремния р-типа проводимости. На спектрах проводимости видно, что композит в отличие от чистого полимера обладает меньшим пропусканием в области 400-650 нм. Пропускание композита в данной спектральной области уменьшается до 20 раз по сравнению с пропусканием полимера, что свидетельствует об увеличении поглощения и позволяет создавать более тонкий фоточувствительный слой, обладающий большей механической гибкостью. Также за счет меньшей толщины фоточувствительного слоя на единицу площади фотоприемника расходуется меньше материала, что удешевляет производство устройства.

Из фиг.5 видно, что фоточувствительность композита в 5-10 раз выше фоточувствительности полимера РЗНТ. Также, край спектра фоточувствительности композита сдвинут в красную область до энергии фотона 1,1 эВ в отличие от края 1,25 эВ чистого полимера. Данные свойства позволяют устройству улавливать более слабые сигналы, а также расширяют рабочий диапазон устройства в область низких энергий квантов до 1,1 эВ.

Описываемая полезная модель позволит регистрировать слабое оптическое излучение в диапазоне длин волн 400 – 1100 нм при толщинах фоточувствительного слоя 100-200 нм. Это приведет к существенному снижению расхода фоточувствительного материала на единицу площади фотоактивного слоя и расширит сферу применения органических фотоприемников.

#### Краткое описание чертежей

На фиг. 1 представлены чертежи устройства – вид сверху и вид сбоку. На диэлектрическую подложку 1 нанесен тонким слоем фоточувствительный слой 2. Поверх

фоточувствительного слоя наносятся контакты 3, таким образом, чтобы между ними оставался зазор, представляющий чувствительную зону фотоприемника.

На фиг. 2 приведена диаграмма оптимального распределения наночастиц по размерам.

5 На фиг. 3 приведено изображение наночастиц, которые использовались в фоторезисторе, обладающем наилучшими результатами. Данное изображение было получено с помощью атомно-силового микроскопа

На фиг. 4 показаны спектры пропускания полимера РЗНТ и композита полимера РЗНТ и наночастиц кремния р-типа проводимости.

10 На фиг. 5 изображены спектры фотопроводимости полимера РЗНТ и композита полимера РЗНТ и наночастиц кремния р-типа проводимости.

Осуществление полезной модели

Техническое решение иллюстрируется следующим примером.

15 Фоторезистор включал в себя квадратную стеклянную подложку 0,5x0,5 см с нанесенным на нее композитным слоем из полимера поли(3-гексилтиофена) и наночастиц кремния р-типа проводимости в концентрации 10 весовых %. На поверхность чувствительного слоя напылялись путем термического распыления электрические контакты из алюминия для регистрации электрического сигнала. Наночастицы кремния были приготовлены из пористого кремния, полученного методом электрохимического 20 травления подложки монокристаллического кремния легированного бором (10-20 мОм\*см) в спиртовом растворе концентрированной плавиковой кислоты. Травление происходило в течение 90 минут, ток травления 80 мА/см<sup>2</sup>. От поверхности пластины пленка отделялась с помощью электрохимической полировки. После завершения травления на пластину короткими импульсами подавался ток плотностью выше 500 25 мА/см<sup>2</sup>. Пленка пористого кремния при этом отсоединялась от кремниевой пластины. Далее пленку пористого кремния погружали в хлорбензол, являющийся растворителем для РЗНТ, и подвергали ультразвуковому воздействию в течение 60 минут, получая дисперсию наночастиц в растворителе. Композит получали смешением дисперсии 30 наночастиц и раствора РЗНТ с обработкой в УЗ на протяжении 30 мин и последующим поливом на горизонтальную стеклянную подложку, вращающуюся на центрифуге (метод спин-коатинг). Алюминиевые контакты напылялись в планарной конфигурации. Длина контактов составила 5 мм, расстояние между контактами – 130-150 мкм. Толщина композитного слоя 100-200 нм.

35 Устройство работает следующим образом. К металлическим контактам подводится электрическое напряжение и через фотоприемник начинает течь электрический ток. Световое излучение, падающее на фоточувствительный слой, поглощается, создавая, за счет внутреннего фотоэффекта, дополнительные носители электрического заряда. Появление дополнительных носителей вызывает увеличение проводимости 40 фотоприемника на величину фотопроводимости. Таким образом, измеряя фотопроводимость фотоприемника, можно измерять мощность падающего на устройство излучения. Данные по фиксации мощности излучения различных диапазонов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Данные по фиксации мощности излучения различных диапазонов.

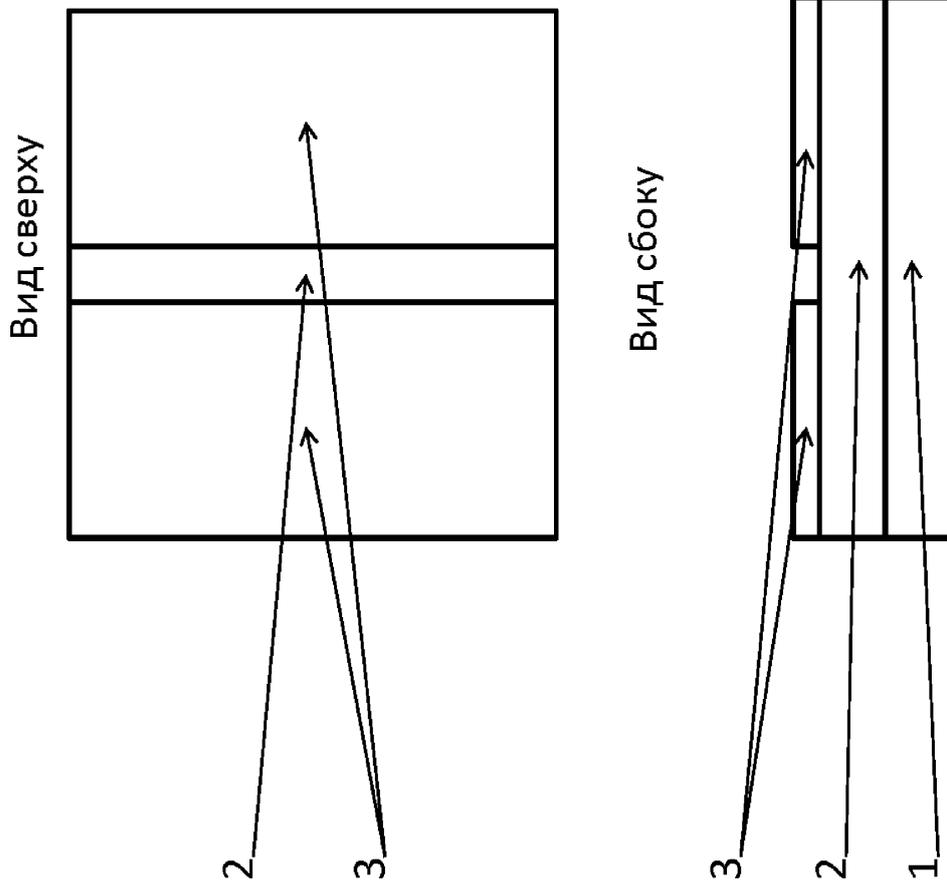
45

Энергия кванта, эВ	Плотность мощности излучения, мВт/см <sup>2</sup>	Фотопроводимость, Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>
1.1	0.7	1.68 x 10 <sup>-10</sup>
1.4	1.6	4.45 x 10 <sup>-8</sup>

1.71	1.8	$2.77 \times 10^{-7}$
1.98	1.7	$5.1 \times 10^{-7}$
2.28	1	$8.62 \times 10^{-7}$
2.63	0.3	$2.19 \times 10^{-6}$
2.81	0.13	$3.23 \times 10^{-6}$

(57) Формула полезной модели

Фоторезистивный элемент, содержащий диэлектрическую подложку с нанесенным на нее чувствительным слоем и металлическими контактами, отличающийся тем, что чувствительный слой выполнен из композитного материала, состоящего из полимера поли(3-гексилтиофена) и наночастиц кремния р-типа проводимости размером от 10 до 100 нм и концентрацией от 6 до 12 весовых %.



общая схема устройства  
Фиг. 1

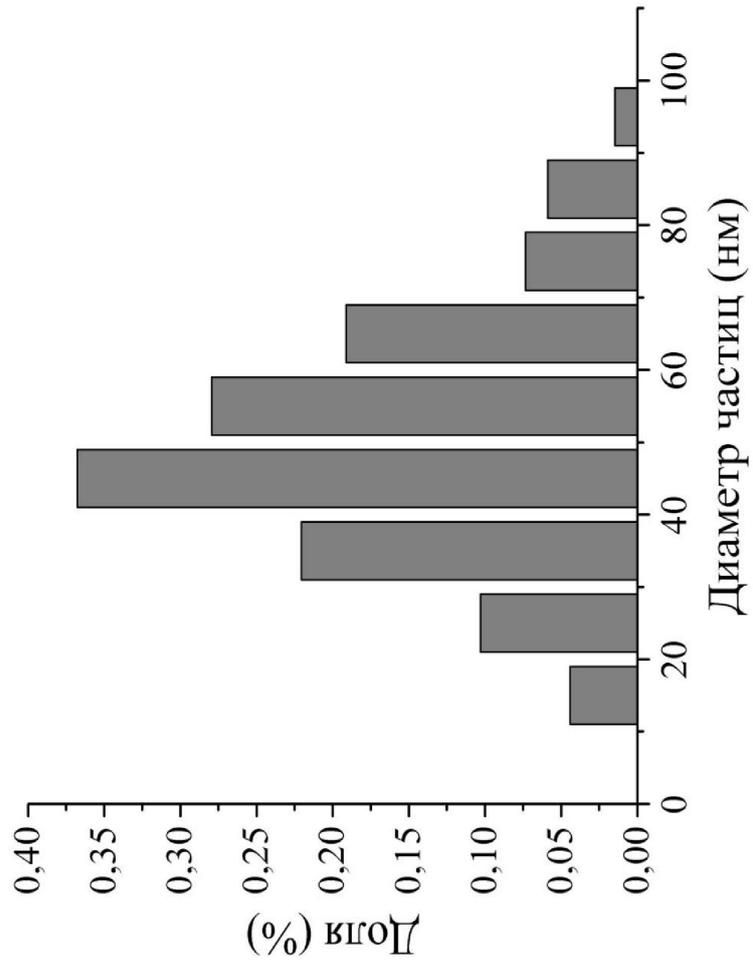
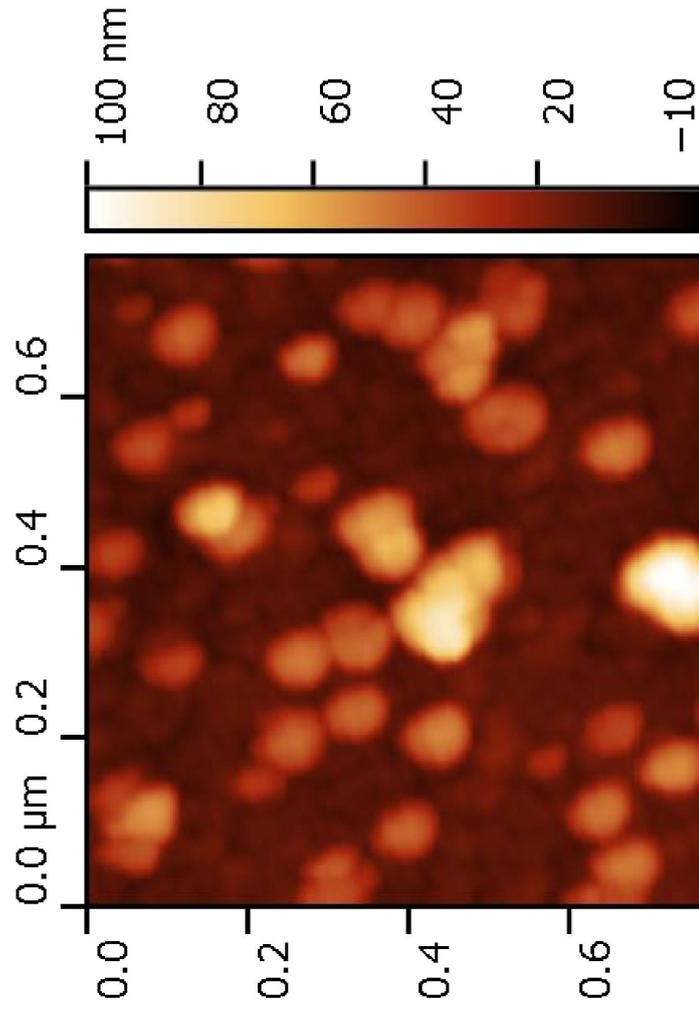
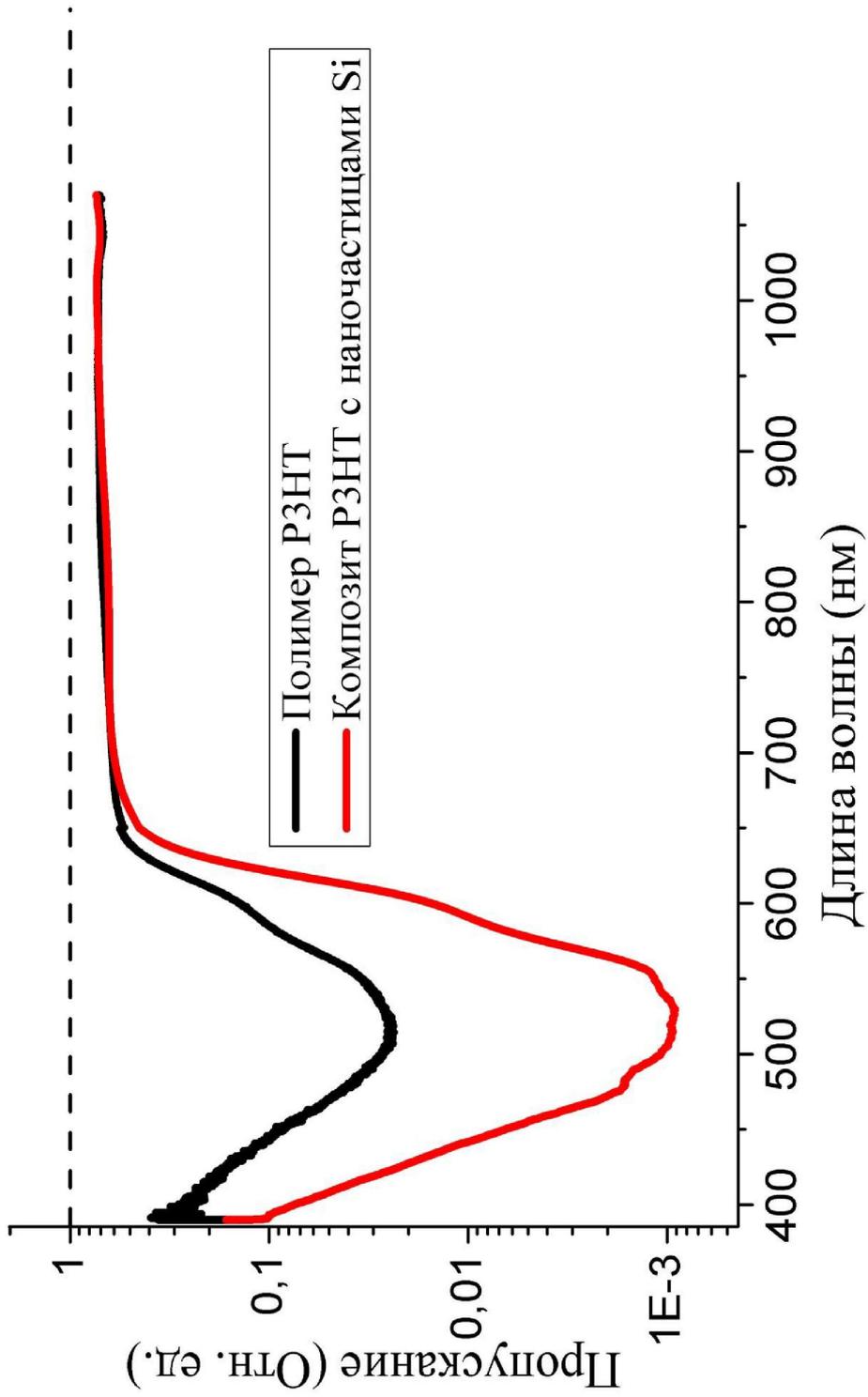


Диаграмма распределения наночастиц кремния, использованных в устройстве, по размерам  
Фиг. 2

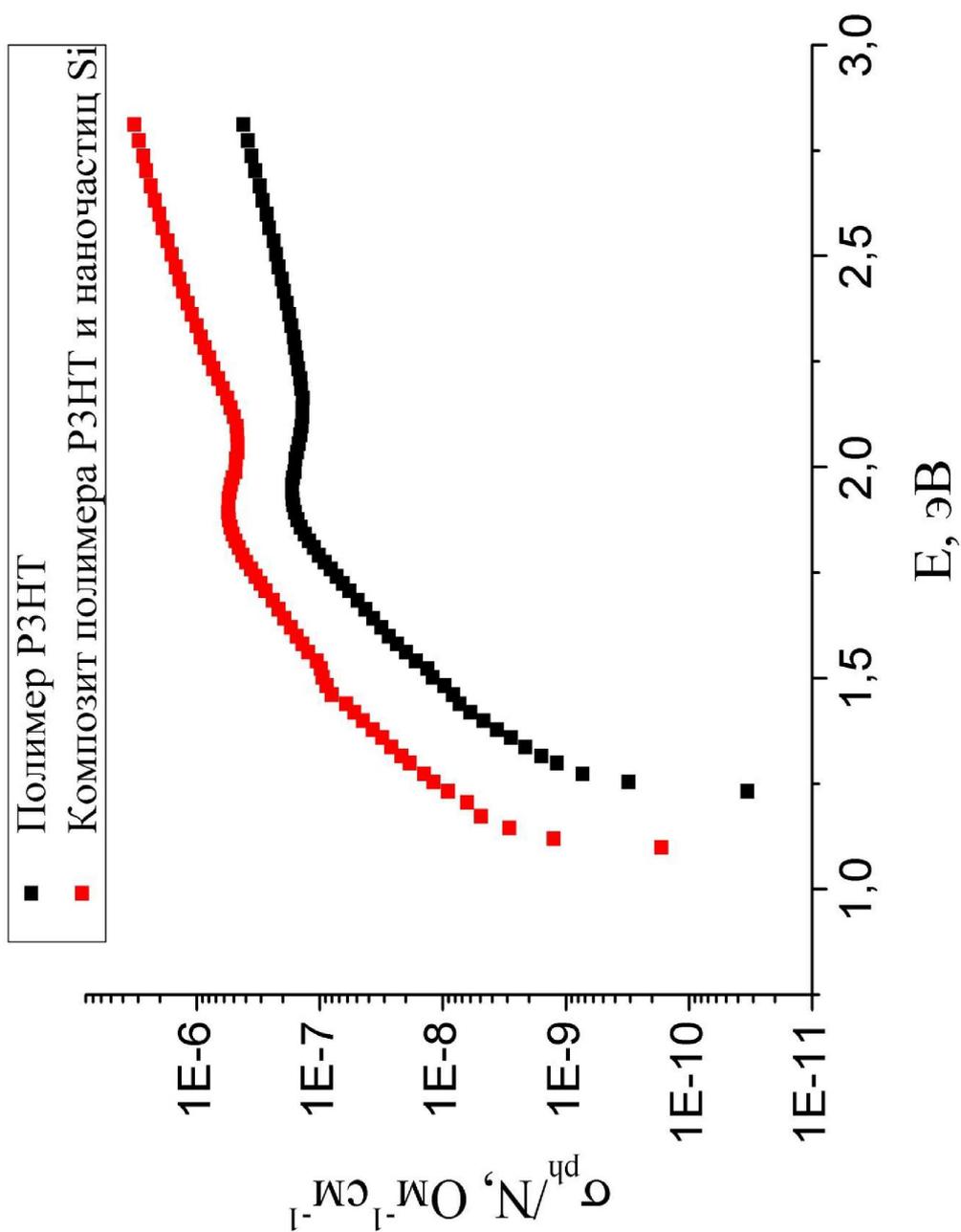


изображение наночастиц кремния, использованных в устройстве,  
выполненное с помощью атомно-силовой микроскопии

Фиг. 3



спектр пропускания устройства  
Фиг. 4



спектр фотопроводимости устройства  
Фиг. 5