



MD 1618 Z 2022.11.30

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **1618** (13) **Z**
(51) Int.Cl: *H01L 31/00* (2006.01)

(12) **BREVET DE INVENȚIE
DE SCURTĂ DURATĂ**

(21) Nr. depozit: s 2020 0139 (22) Data depozit: 2020.10.27	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2022.04.30, BOPI nr. 4/2022
(71) Solicitant: INSTITUTUL DE INGINERIE ELECTRONICĂ ȘI NANOTEHNOLOGII IEN "D. Ghițu", MD	
(72) Inventatori: MORARI Vadim, MD; RUSU Emil, MD; URSACHI Veaceslav, MD; TIGHINEANU Ion, MD	
(73) Titular: INSTITUTUL DE INGINERIE ELECTRONICĂ ȘI NANOTEHNOLOGII IEN "D. Ghițu", MD	

(54) **Fotoreceptor de radiație ultravioletă**

(57) **Rezumat:**

1
Invenția se referă la dispozitive fotoelectrice de recepție selectivă a radiației optice în domeniul ultraviolet (UV) al spectrului, confecționat în baza structurilor formate din filme oxidice cu bandă energetică largă.

Fotoreceptorul de radiație ultravioletă include un substrat semiconductor, pe care este depus un strat activ de absorbție a radiației

2
incidente, un contact ohmic și/sau o barieră Schottky, depusă pe suprafața stratului activ. Totodată, stratul activ este compus din două componente, un film de absorbție cu compoziția $Zn_{1-x_1}Mg_{x_1}O$ și un film transparent cu compoziția $Zn_{1-x_2}Mg_{x_2}O$, unde x_1 și x_2 sunt definiți în descrierea invenției.

Revendicări: 1

Figuri: 7

MD 1618 Z 2022.11.30

(54) Ultraviolet radiation photodetector**(57) Abstract:**

1

The invention relates to photoelectric devices for selective reception of optical radiation in the ultraviolet (UV) range of the spectrum, made on the basis of structures, formed by oxide films with a wide energy range.

The ultraviolet radiation photodetector comprises a semiconductor substrate, on which is deposited an incident radiation absorbing active layer, an ohmic contact and/or a

2

Schottky barrier, deposited on the surface of the active layer. At the same time, the active layer consists of two components, an absorbing film with the composition $Zn_{1-x_1}Mg_{x_1}O$ and a transparent film with the composition $Zn_{1-x_2}Mg_{x_2}O$, where x_1 and x_2 are as defined in the description of the invention.

Claims: 1

Fig.: 7

(54) Фотоприемник ультрафиолетового излучения**(57) Реферат:**

1

Изобретение относится к фотоэлектрическим устройствам для селективного приема оптического излучения в ультрафиолетовом (УФ) диапазоне спектра, выполненных на основе структур, образованных оксидными пленками с широким диапазоном энергий.

Фотоприемник ультрафиолетового излучения включает полупроводниковую подложку, на которую нанесен активный

2

слой поглощения падающего излучения, омический контакт и/или барьер Шоттки, нанесенный на поверхность активного слоя. При этом активный слой состоит из двух компонентов, поглощающей пленки с составом $Zn_{1-x_1}Mg_{x_1}O$ и прозрачной пленки с составом $Zn_{1-x_2}Mg_{x_2}O$, где x_1 и x_2 определены в описании изобретения.

П. формулы: 1

Фиг.: 7

Descriere:

5 Invenția se referă la dispozitive fotoelectrice de recepție selectivă a radiației optice în domeniul ultraviolet (UV) al spectrului, confecționat în baza structurilor formate din filme oxidice cu bandă energetică largă.

Domeniul UV al spectrului optic este divizat în următoarele subdomenii: subdomeniul UV-A 400...320 nm, UV-B 320...280 nm, UV-C 280...200 nm, care corespund domeniilor bactericide, fapt ce are o importanță majoră în detectarea și dozimetria radiației optice la tratamentul antibacterian.

Este cunoscut un fotoreceptor de radiație UV în baza structurii cu p-n joncțiune $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$. Compusul $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ este un material semiconductor cu bandă interzisă largă de 3,4...6,2 eV și tranziții directe ce corespunde absorbției radiației UV în domeniul 365...200 nm. Fotodiada este constituită în baza structurii p-i-n ce include: un suport de safir, un strat bufer de AlN cu grosimea de 250 Å, un strat de n- $\text{Al}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{N}$ cu grosimea de 1,5 μm, un strat de i-GaN cu grosimea de 0,2 μm și un strat de p-GaN cu grosimea de 0,5 μm. Contactele ohmice sunt plasate pe stratul p-GaN și stratul n- $\text{Al}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{N}$. Iluminarea fotodiodei se efectuează prin suportul de safir. Curentul de întuneric a fotodiodei constituie mărimea de $\sim 10^{-8}$ A la tensiunea inversă de 60 V. Câmpul electric în regiunea golită de sarcini mobile în stratul i-GaN a fotodiodei constituie mărimea de 2×10^6 V/cm. Sensibilitatea spectrală maximă a fotodiodei constituie 10^{-1} A/W în domeniul spectral 308...380 nm [1].

Dezavantajele acestui fotoreceptor constau în tehnologia costisitoare de obținere a structurii de bază $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ prin metoda depunerii la temperatura de 1050°C din componente metalorganice, utilizând ca precursori – trimetilgaliu (TMG) ca sursă de galiu, trimetilaluminu ca sursă de aluminiu, și amoniac (NH_3) ca sursă de azot; densitatea înaltă a defectelor în stratul de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ și nitruiri ai grupului III. Doparea filmelor de GaN și $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ pentru obținerea conductibilității de tip n se realizează din sursa de SiH_4 , iar pentru obținerea conductibilității de tip p se aplică doparea cu compusul metalorganic bis-(ciclopentadienil) magneziu (bis-CPMg) cu tratarea termică ulterioară a structurii. Banda interzisă maximă a compusului $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, obținută prin metoda dată constituie valoarea de 4,8 eV (255 nm), accentuând că compusul cu compoziția $x > 0,42$ nu este reproductibil și este puțin studiat.

Este cunoscut un fotoreceptor selectiv la radiația UV în baza structurii cu bariera Schottky Me-AlGaN. Pe un suport de safir se depune epitaxial un strat bufer de AlGaN, care duce la diminuarea densității defectelor în stratul de absorbție $\text{Al}_{0,2}\text{Ga}_{0,8}\text{N}$. Pe suprafața stratului absorbant se depune contactul ohmic și bariera Schottky, formată de Ag. S-a constatat că grosimea stratului de Ag, care formează bariera Schottky cu AlGaN, influențează asupra selectivității fotoreceptorului, astfel că, pentru grosimea stratului de Ag de 15 nm, sensibilitatea fotodiodei se află în domeniul spectral de la 240 până la 350 nm cu valoarea maximă la 335 nm și semilățimea spectrală de 40 nm. Fotosensibilitatea diodei constituie 71 mA/W. Cu mărirea grosimii stratului de Ag la 150 nm se asigură selectivitatea maximă, cu diminuarea neesențială a sensibilității fotodiodei. Tot în referința dată se analizează caracteristicile fotodiodei, în baza structurii cu bariera Schottky Au-AlGaN, ce asigură o selectivitate ultraînaltă cu semilățimea spectrului de fotosensibilitate de 5..6 nm pentru domeniul spectral de 350...375 nm și sensibilitate de 140 mA/W prin aplicarea iluminării prin suport de safir [2].

Dezavantajul acestui fotoreceptor selectiv de radiație ultravioletă constă în costuri înalte ale structurilor în baza de AlGaN.

Este cunoscut un fotoreceptor, care este confecționat în baza filmelor oxidice de ZnMgO , obținute prin metoda depunerii laser pulsată (PLD). În baza filmului oxidic, cu compoziția $\text{Zn}_{0,34}\text{Mg}_{0,66}\text{O}$, a fost confecționat un fotoreceptor cu geometria planară de tip metal-semiconductor-metal (MSM). La aplicarea tensiunii inverse de 5 V, curentul de întuneric constituie cca 40 nA. La iluminare cu lumină cu lungimea de undă de $L=308$ nm și puterea de 0,1 pW, fotocurentul crește până la 124 μA la tensiunea aplicată de 5 V, indicând un fotorăspuns de 1,2 A/W. Maxima fotorăspunsului spectral la iluminare frontală pentru fotodiada în baza filmului cu compoziția $\text{Zn}_{0,34}\text{Mg}_{0,66}\text{O}$ este plasat la 308 nm. La modificarea compoziției filmului de absorbție $\text{Zn}_{0,68}\text{Mg}_{0,32}\text{O}/\text{SrTiO}_3/\text{Si}$ maxima fotosensibilității se deplasează la lungimea de undă de 225 nm [3].

Dezavantajele acestui procedeu constau în tehnologia costisitoare și complexitatea procedurii tehnologic de obținere a fotoreceptorului.

Cea mai apropiată soluție este un fotoreceptor, care este confecționat în baza filmelor oxidice de ZnMgO, obținute prin metoda depunerii din soluții chimice sol-gel prin pulverizare cu aerosoli sau prin centrifugare (spin coating), care este mai cost-efectivă decât metoda PLD. Acest fotoreceptor constă dintr-un film de $Zn_{1-x}Mg_xO$, depus pe un substrat de p-Si cu un contact

5 metalic, depus pe suprafața filmului de ZnO și un alt contact metalic depus pe suprafața substratului de p-Si. Valoarea compoziției x variază în diapazonul 0,1...0,4 [4].

Dezavantajul acestui fotoreceptor constă în faptul că stratul activ este compus dintr-un singur film de $Zn_{1-x}Mg_xO$, ceea ce rezultă în funcționarea fotoreceptorului în calitate de fotodiodă cu injecție la polarizare directă de până la 1 V, astfel împiedicând obținerea parametrilor înalți de

10 reactivitate, detectivitate și selectivitate.

Problema pe care o rezolvă invenția propusă constă în fabricarea prin metode cost-efective a unui fotoreceptor pentru detectarea selectivă a radiației ultraviolete cu parametri înalți de reactivitate, detectivitate și selectivitate.

Fotoreceptorul de radiație ultravioletă, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate mai sus, prin aceea că include un substrat semiconductor, pe care este depus, din soluții chimice sol-gel, un strat activ de absorbție a radiației incidente cu compoziția $Zn_{1-x}Mg_xO$ unde $x=0,1...0,4$, un contact ohmic și/sau o barieră Schottky, depusă pe suprafața stratului activ. Totodată, stratul activ este compus din două componente, un film de absorbție cu compoziția $Zn_{1-x_1}Mg_{x_1}O$ unde $0 < x_1 \leq 0,8$ și un film transparent cu compoziția $Zn_{1-x_2}Mg_{x_2}O$, unde x_2 asigură o bandă energetică

20 mai mare cu cel puțin 0,1 eV față de cea a filmului de absorbție cu compoziția x_1 .

Rezultatul invenției constă în asigurarea selectivității fotoreceptorului la radiația ultravioletă pentru subdomeniile spectrului optic A, B, C în funcție de compoziția filmului de absorbție $Zn_{1-x_1}Mg_{x_1}O$ prin crearea unui gradient al benzii interzise de cel puțin $3 \cdot 10^{-5}$ eV/cm în regiunea activă a detectorului, determinat de includerea în structura fotoreceptorului a filmului transparent de $Zn_{1-x_2}Mg_{x_2}O$ cu o diferență a benzii energetice față de filmul de absorbție. Această structură a fotoreceptorului asigură, de asemenea, fotosensibilitatea înaltă la radiația optică, determinată de funcționarea fotoreceptorului ca fotodiodă cu injecție la polarizare directă mai mare decât 1 V. Costul redus al tehnologiei este asigurat prin utilizarea metodei sol-gel de pulverizare cu aerosoli sau prin centrifugare.

30 Invenția se explică prin desenele din fig. 1-7, care reprezintă:

- fig. 1, structura fotoreceptorului cu bariera Schottky Ag- $Zn_{0,6}Mg_{0,4}O$ cu gradient al benzii interzise în regiunea activă a detectorului de radiație optică;

- fig. 2, relaxarea fotocurentului măsurat la 300 K în vid sub iradierea luminii de la lampa cu xenon DKSS-150 W;

35 - fig. 3, structura fotoreceptorului cu bariera Schottky Ag- $Zn_{0,65}Mg_{0,35}O$, cu gradient al benzii interzise în regiunea activă a detectorului de radiație optică;

- fig. 4, diagrama energetică a structurii indicate în fig. 3;

- fig. 5, fotorăspunsul detectorului, confecționat în baza structurii $Zn_{0,85}Mg_{0,15}O/Zn_{0,65}Mg_{0,35}O/p-Si$, măsurat la polarizare inversă de 5 V și excitare cu puterea de 63

40 mW;

- fig. 6, dependența benzii interzise determinată din relația $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$ în funcție de compoziția oxidului ZnMgO;

- fig. 7, caracteristica curent-tensiune a fotoreceptorului $Zn_{0,85}Mg_{0,15}O/Zn_{0,65}Mg_{0,35}O/p-Si$ la polarizare directă.

45 Exemple de realizare a invenției

Exemplul 1

Structura fotoreceptorului (fig. 1) conține substratul din siliciu cu conductibilitate de tip p , filme oxidice de ZnO și $Zn_{0,6}Mg_{0,4}O$, bariera Schottky Ag- $Zn_{0,6}Mg_{0,4}O$ și contactul ohmic Al-p-Si.

Film de absorbție este stratul de ZnO, iar film transparent este stratul de $n-Zn_{0,6}Mg_{0,4}O$. În

50 cazul dat, mărimea benzii interzise a ZnO constituie 3,36 eV, valoarea benzii interzise a stratului $n-Zn_{0,6}Mg_{0,4}O$ este aproximativ de 4,35 eV, astfel diferența dintre valorile benzilor interzise a straturilor este de 0,99 eV.

Exemplul 2

Structura fotoreceptorului (fig. 3) conține suportul din siliciu cu conductibilitate de tip p , filmul de absorbție $Zn_{0,85}Mg_{0,15}O$ și filmul transparent $Zn_{0,65}Mg_{0,35}O$, bariera Schottky Ag- $Zn_{0,65}Mg_{0,35}O$ și contactul ohmic Al-p-Si.

Utilizarea filmului transparent de $Zn_{0,65}Mg_{0,35}O$, cu banda energetică mai mare față de stratul precedent, în calitate de fereastră optică, și a filmului de absorbție a radiației protejat de filmul transparent, duce la diminuarea stărilor de suprafață a filmului de absorbție, și la micșorarea

pierderilor în urma recombinării purtătorilor de sarcină și, respectiv, la majorarea fotocurentului. Filmul transparent în structura fotoreceptorului mai are și rolul de a reduce esențial coeficientul de reflecție a radiației optice. Purtătorii de sarcină, generați de lumina incidentă, sunt divizați de câmpul electric intern al p-n joncțiunii. Fluxul de electroni este direcționat spre regiunea *n*, iar al golurilor - spre regiunea *p* a p-n joncțiunii, ajungând în rezultat la contactul ohmic sau la barieră. Gradientul benzii interzise, format în structura dată, facilitează mișcarea purtătorilor de sarcină ca urmare, a câmpului electric intern rezultat din gradientul compoziției oxidului ternar, iar maximul de sensibilitate a receptorului este determinat de compoziția filmului de absorbție.

În fig. 4 este prezentată diagrama energetică a structurii cu două straturi de compus oxidic cu compoziție diferită, formând un gradient al benzii interzise. Discontinuitatea în banda de valență a fost apreciată din relația: $\Delta E_c = |\chi_1 - \chi_2|$, $\Delta E_v = |E_{g1} - E_{g2}| - \Delta E_c$. Pentru structura prezentată în fig. 3 discontinuitatea în banda de valență și banda de conducție dintre suportul p-Si și stratul oxidic constituie 2,53 eV și 0,475 eV respectiv. Grosimea filmului de absorbție constituie 500...600 nm, grosimea filmului transparent are valoarea de 200...250 nm, respectiv mărimea benzii interzise a filmului de absorbție este de 3,65 eV, iar a filmului transparent - 4,14 eV, astfel diferența între benzile interzise ale straturilor constituie 0,49 eV.

După cum se poate vedea din fig. 5, fotorăspunsul în domeniul IR al spectrului optic lipsește, iar în domeniul vizibil al spectrului este neesențial, iar fotorăspunsul maxim este situat în domeniul UV al spectrului, ceea ce demonstrează selectivitatea fotoreceptorului.

Performanța fotodetectorilor a fost estimată prin calcularea valorilor a doi parametri: a fotorăspunsului (*R*) care este definit de expresia (1) și a detectivității (*D**) definită de expresia (2):

$$R = \frac{I_{photo} - I_{dark}}{P_{ill}} \quad (1) \quad D = \frac{R\sqrt{A}}{\sqrt{2eI_{dark}}} \quad (2)$$

unde I_{photo} este fotocurentul la iluminare, I_{dark} este curentul la întuneric iar P_{ill} este puterea radiației incidente.

Excitarea UV, polarizare inversă (5 V)

Suprafața spotului luminos pe suprafața detectorului era de 5 x 2.5 mm = 0.125 cm².

R = 2,2 mA/63 mW = 35 mA/W

$$D = \frac{0,035 * \sqrt{A}}{\sqrt{2 * 1,6 * 10^{-19} * 1,16 * 10^{-4}}} = \frac{0,035 * 0,35}{\sqrt{37 * 10^{-24}}} \approx 2 * 10^9 \text{ cm} * \text{Hz}^{\frac{1}{2}} * \text{W}^{-1}$$

Excitarea UV, polarizare directă (5 V)

R = 29 mA/63 mW = 460 mA/W

$$D = \frac{0,46 * \sqrt{A}}{\sqrt{2 * 1,6 * 10^{-19} * 9 * 10^{-4}}} = \frac{0,46 * 0,35}{\sqrt{2,88 * 10^{-22}}} \approx 1 * 10^{10} \text{ cm} * \text{Hz}^{\frac{1}{2}} * \text{W}^{-1}$$

Domeniul fotosensibilității receptorului se schimbă prin modificarea compoziției stratului de absorbție, după cum este indicat în fig. 6.

Dependența benzii interzise (fig. 6) determinată din relația $(\alpha\hbar\nu)^2 = f(\hbar\nu)$ în funcție de compoziția oxidului ZnMgO.

În fig. 7 este prezentată caracteristica curent-tensiune în coordonate dublu-logaritmice a fotoreceptorului Zn_{0,85}Mg_{0,15}O/Zn_{0,65}Mg_{0,35}O/p-Si la polarizare directă.

Aceste exemple demonstrează rezolvarea problemei tehnice. Fotoreceptorul este selectiv, funcționează ca fotodiodă cu injecție la polarizare directă de 5 V, mult mai mare decât polarizarea de funcționare de 1 V a prototipului. Raportul fotocurentului către curentul de întuneric a receptorului crește de la 2 până la 36 la creșterea polarizării directe de la 0.6 V până la 5 V (fig. 7).

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. Wei Yang, Thomas Nohava, Subash Krishnankutty, Robert Torreano, Scott Me Pherson and Holly Marsh / GaN/AlGaN UV Photodiode sand Phototransistors //SPIE, 1998, vol. 3287
2. С. А. Тарасоз, И. А. Ламкик, И. И. Михайлов, А. С. Евсеенксов, А. В. Соломонов / Селективные ультрафиолетовые фотоприемники на основе барьера Шоттки «металл-АЮаКк/Фотозлектроника, Успехи прикладной физики, 2016, том 4, № 5,стр. 480-484
3. Kewei Liu, Makoto Sakurai, Masakazu Aono / ZnMgO-based Photodetectors //Sensors 2010, 10 (9), 8604-8634
4. Morari Vadim, Pantazi Aida, Curmei Nicolai, Postolache Vitalie, Rusu Emil, Enachescu Marius, Tiginyanu Ion, Ursaki Veaceslav. Band tail state related photoluminescence and photoresponse of ZnMgO solid solution nanostructured films. Beilstein Journal of Nanotechnology, 2020.06.12 vol. 11, p. 899-910

(57) Revendicări:

Fotoreceptor de radiație ultravioletă, care include un substrat semiconductor, pe care este depus, din soluții chimice sol-gel, un strat activ de absorbție a radiației incidente cu compoziția $Zn_{1-x}Mg_xO$ unde $x=0,1\dots 0,4$, un contact ohmic și/sau o barieră Schottky, depusă pe suprafața stratului activ, **caracterizat prin aceea că** stratul activ este compus din două componente, un film de absorbție cu compoziția $Zn_{1-x_1}Mg_{x_1}O$ unde $0 < x_1 \leq 0,8$ și un film transparent cu compoziția $Zn_{1-x_2}Mg_{x_2}O$, unde x_2 asigură o bandă energetică mai mare cu cel puțin 0,1 eV față de cea a filmului de absorbție cu compoziția x_1 .

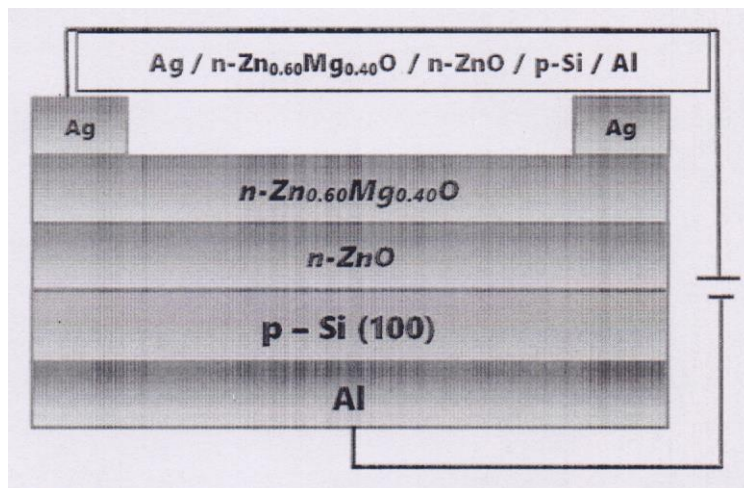


Fig. 1

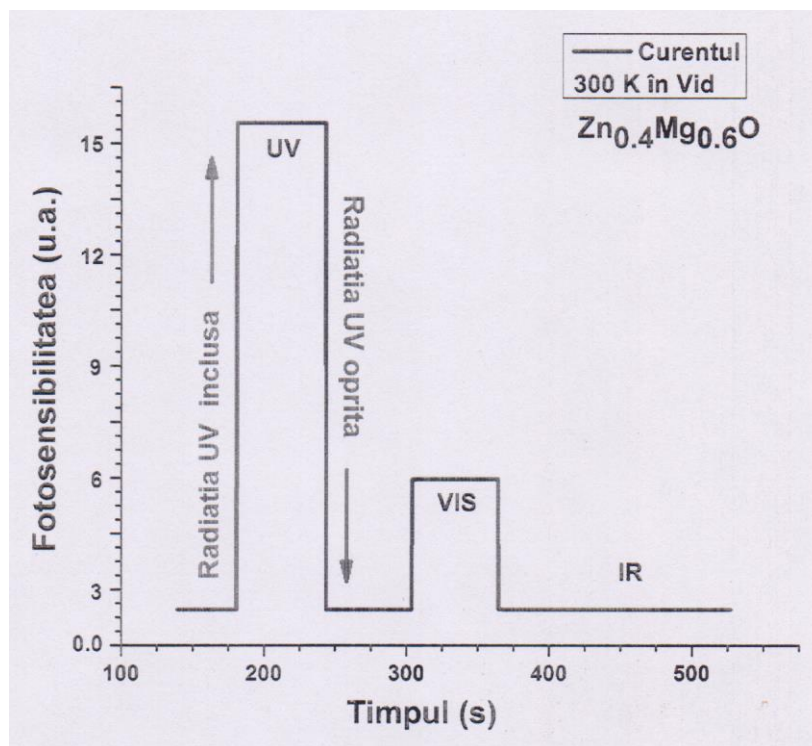


Fig. 2

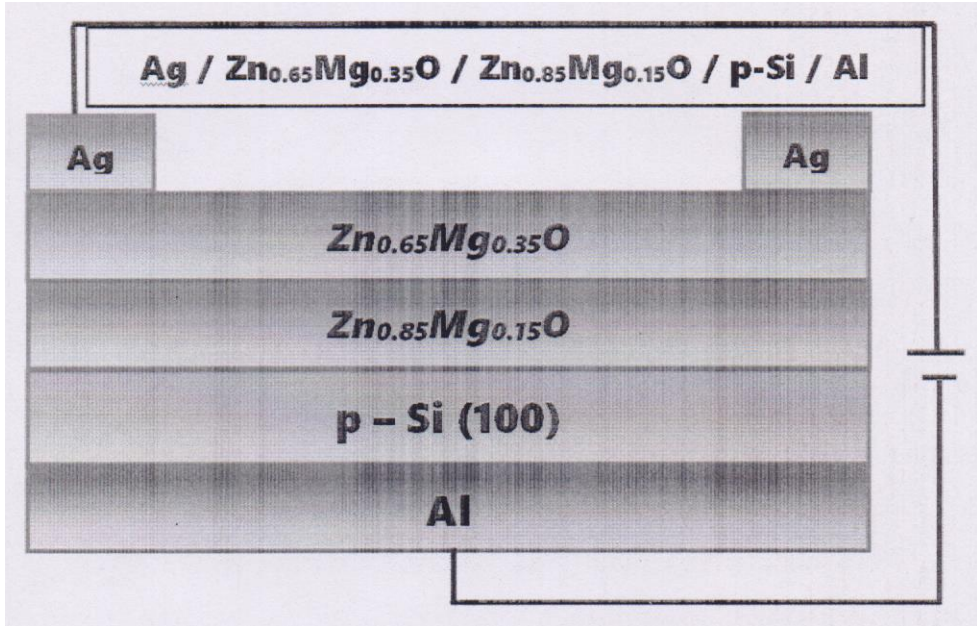


Fig. 3

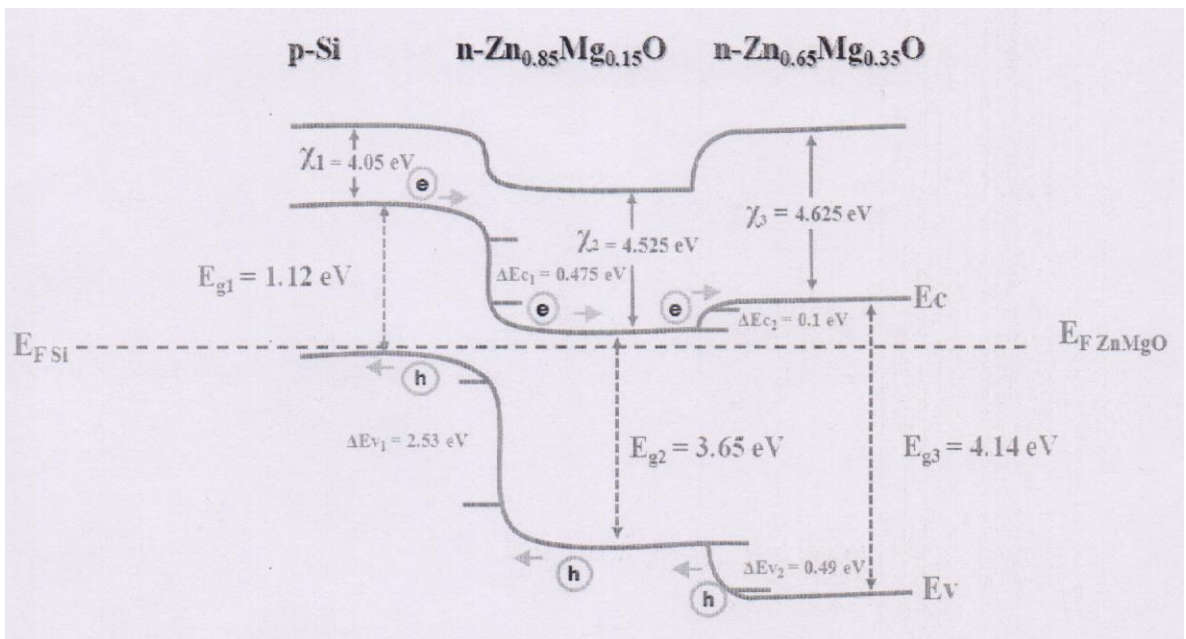


Fig. 4

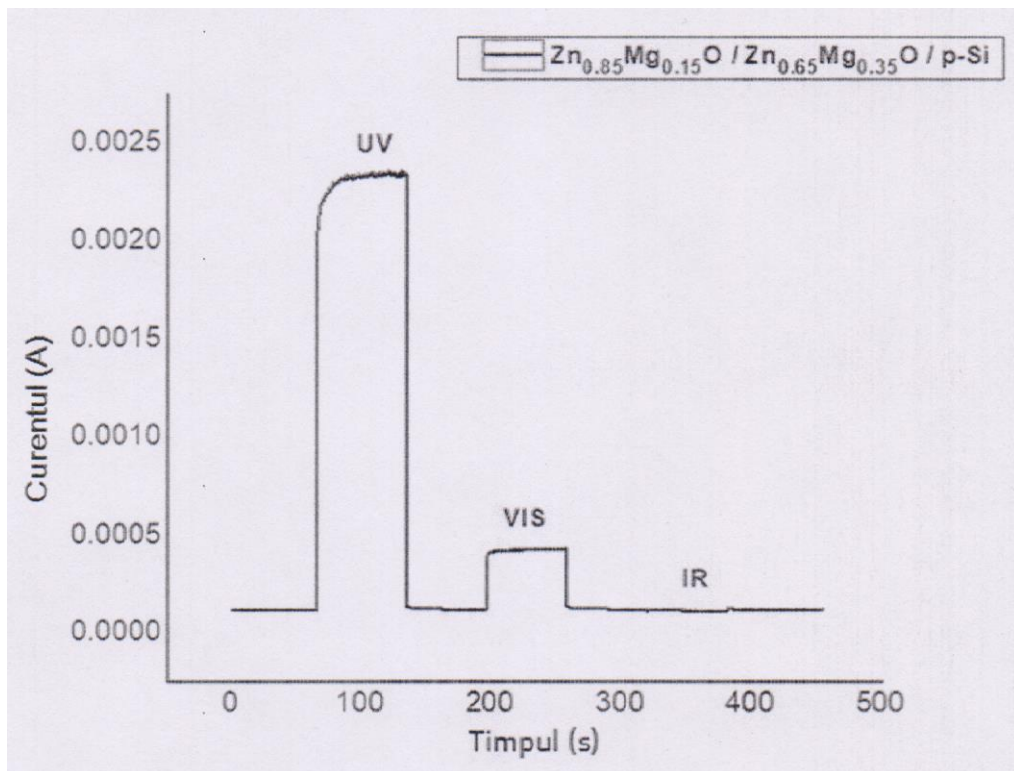


Fig. 5

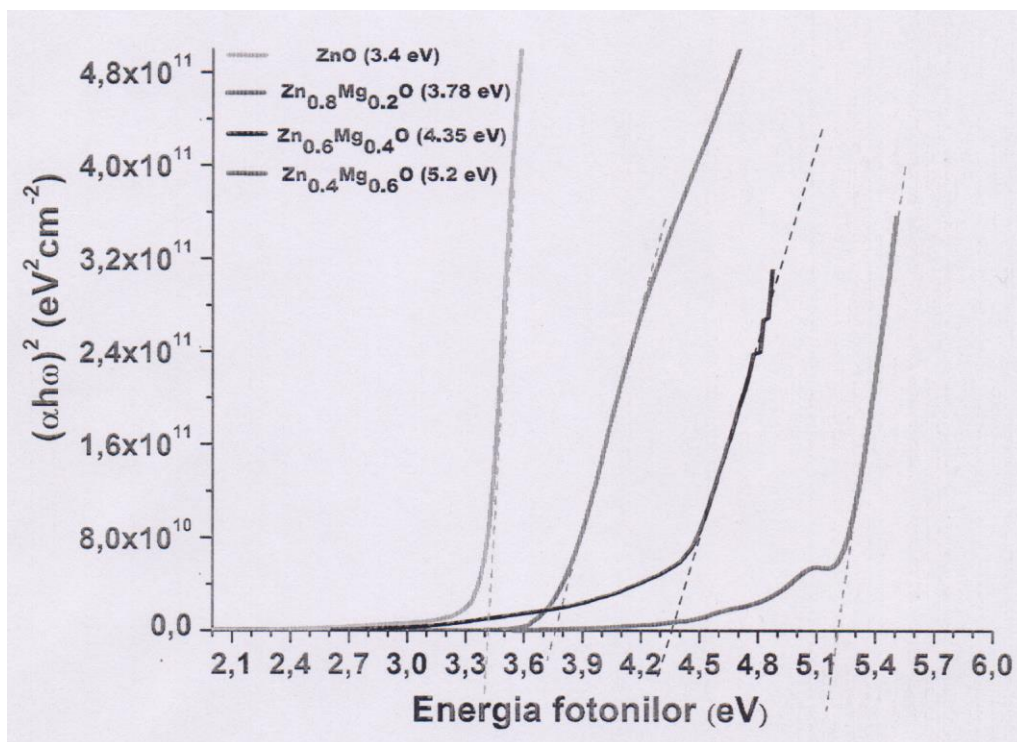


Fig. 6

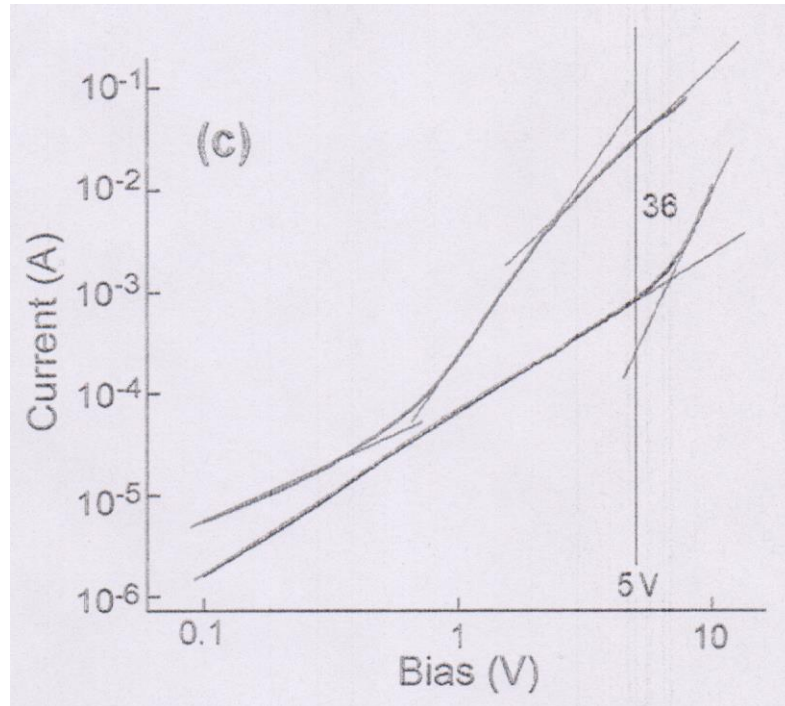


Fig. 7