



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **105345** (13) **C2**
(51) МПК
H01L 31/06 (2012.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

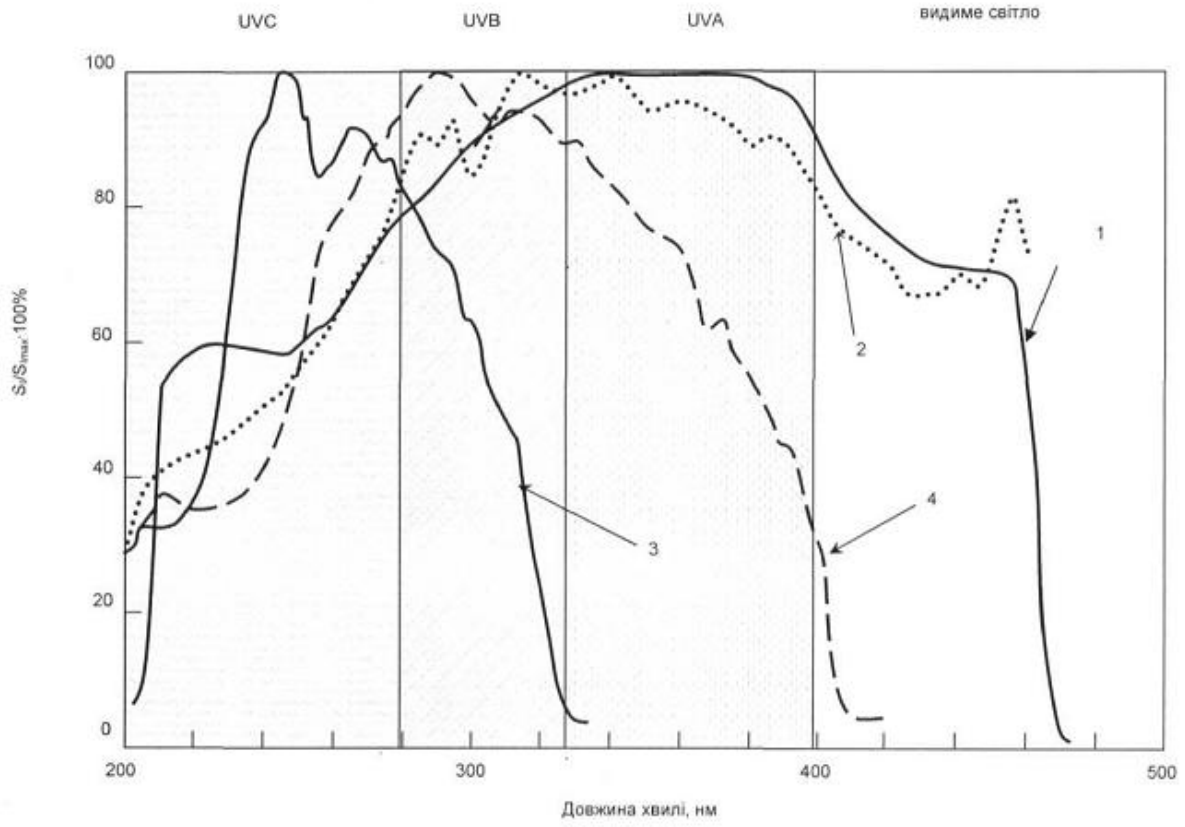
<p>(21) Номер заявки: а 2013 09899</p> <p>(22) Дата подання заявки: 09.08.2013</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 25.04.2014</p> <p>(41) Публікація відомостей про заяву: 25.11.2013, Бюл.№ 22</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.04.2014, Бюл.№ 8</p>	<p>(72) Винахідник(и): Старжинський Микола Григорович (UA), Гриньов Борис Вікторович (UA), Жуков Олександр Вікторович (UA), Зеня Ігор Михайлович (UA), Трубаєва Ольга Геннадіївна (UA), Бендеберя Геннадій Миколайович (UA), Сліпченко Микола Іванович (UA), Галат Олександр Борисович (UA)</p> <p>(73) Власник(и): ІНСТИТУТ СЦИНТИЛЯЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ, пр. Леніна, 60, м. Харків, 61001 (UA)</p> <p>(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: UA 48467 U; 25.03.2010 UA 94679 C2; 25.05.2011 UA 35326 U; 10.09.2008 UA 65566 U; 12.12.2011 UA 91576 C2; 10.08.2010 RU 2449421 C2; 20.05.2011 SU 1829804 A1; 27.11.1996 WO 2013116320 A2; 08.08.2013 EP 1017110 A1; 05.07.2000 US 2003/002001 A1; 30.01.2003</p>
---	---

(54) УФ-ФОТОДІОД З БАР'ЄРОМ ШОТТКІ

(57) Реферат:

Винахід належить до мікрофотоелектроніки. УФ-фотодіод з бар'єром Шотткі містить бар'єрний шар нікелю з ліцевої сторони підкладки, виконаний з твердого розчину сполук A^2B^6 , та шару індію із її зворотної сторони. При цьому підкладка виконана з твердого розчину сполук ZnS-ZnSe, яка додатково містить донорну домішку оксиду або халькогеніду металів при певному співвідношенні компонентів. При вмісті ZnSe 1-40 мол. % спектральна область чутливості УФ-фотодіода знаходиться в області 200-320 нм, при вмісті ZnSe 40-70 мол. % спектральна область чутливості УФ-фотодіода знаходиться в області 200-400 нм. Технічним результатом винаходу є створення менш трудомісткого при виготовленні УФ-фотодіода з бар'єром Шотткі з селективною чутливістю в області УФ випромінювання ($\lambda=200-400$ нм).

UA 105345 C2



Фіг.

Винахід належить до мікрофотоелектроніки, а саме до напівпровідникових фотодіодів, чутливих в ультрафіолетовому (УФ) діапазоні спектра, і може бути використаний для вимірювання та контролю інтенсивності та накопичення дози УФ-випромінювання.

5 Ультрафіолетове випромінювання (УФ) є одним з основних факторів, що впливають на здоров'я людини. Виходячи з фотобіологічної точки зору Міжнародна Комісія по випромінюванню (CIE) визначила основні області ультрафіолетового сонячного випромінювання: UV-A (315-400 нм), UV-B (280-315 нм) і UV-C (100-280 нм). Випромінювання в області UV-B частково поглинається шаром стратосферного озону, тоді як область UV-C поглинається цим шаром повністю. Область UV-B, через свою здатність руйнувати ДНК і інші макромолекули, асоціюють з раком шкіри. Створення УФ-діодів з селективної чутливістю до різних УФ-областях спектра, особливо до UV-B, залишається актуальним завданням.

Необхідно відзначити, що однією з умов, що висуваються до напівпровідникових кристалів на основі сполук A^2B^6 , використовуваних для підкладок, є наявність n-типу провідності.

15 Відомий УФ-фотодіод з бар'єром Шотткі [пат. України № 42429U, H01L 31/06] на основі селеніду цинку з напівпрозорим бар'єрним шаром нікелю з лицевої сторони ZnSe - підкладки та шаром індію із її зворотної сторони. При цьому бар'єрний шар нікелю товщиною не більше 10 нм, за даними авторів, пропускає 70 % випромінювання на довжині хвилі 400 нм і має додаткове потовщення, що є контактним шаром нікелю на лицевій стороні ZnSe - підкладки товщиною не менше 0,2 мкм (який забезпечує електричний контакт до бар'єрного шару), відстань між шарами нікелю і торцевою стороною кристала селеніду цинку складає не менше 20 10-50 мкм. Товщина шару індію на зворотному боці кристала складає 1-20 мкм для забезпечення другого контакту.

Максимальна фоточутливість - близько 0,1 А/Вт спостерігається на довжині хвилі 400 нм. При 250 нм фотодіод забезпечує фоточутливість не менше, ніж 0,06 А/Вт. Нелінійність енергетичної характеристики фотодіода в діапазоні 10-200 Вт/м не перевищує 2,0 %, що становить динамічний діапазон роботи фотодіода 10 2.

Однак при малих інтенсивностях УФ-випромінювання - до 10 Вт/м чутливість фотодіода різко зменшується. Крім того, для приведеного аналога спектр чутливості захоплює область видимого світла (Фіг., крива 1), що створює необхідність застосування додаткових світлофільтрів, які знизять інтегральну струмову чутливість УФ-детектора.

Відомий УФ-фотодіод з бар'єром Шотткі [пат. України № 48467U, H01L 31/06] на основі селеніду цинку з бар'єрним шаром нікелю з лицевої сторони ZnSe-підкладки та шаром індію із її зворотної сторони. На бар'єрному надтонкому нікелі виконаний додатковий просвітлюючий шар суміші двоокису олова (SnO_2) та окису індію (In_2O_3) або шар двоокису олова (SnO_2), легованого фтором. На периферії кристала сформовано додатковий контактний шар нікелю товщиною не менше 0,2 мкм для забезпечення електричного контакту до надтонкого бар'єрного шару нікелю. Відстань між шарами нікелю та торцевою частиною кристала селеніду цинку складає не менше 35 10-15 мкм. Товщина шару індію на зворотному боці кристала складає 1,0-20 мкм для забезпечення омичного електричного контакту.

Слід відзначити, що просвітлення може бути ефективним лише в області прозорості оксидів, тобто вище 350 нм. Це знижує ефективність використання цього фотодіода в діапазоні 200-300 нм.

Чутливість цього фотодіода на довжині хвилі 400 нм близько 0,11-0,12 А/Вт, а на довжині хвилі 250 нм не менше 0,07-0,08 А/Вт, динамічний діапазон становить 10^2 . Область струмової чутливості цього УФ-фотодіода охоплює діапазон 200-480 нм (Фіг., крива 2), отже потрібне застосування світлофільтрів.

Відомий УФ-фотодіод з бар'єром Шотткі [пат. України № 94679, H01L 31/06, H01L 31/0264] на основі селеніду цинку з бар'єрним шаром нікелю (або золота, або платини товщиною не більше $1 \cdot 10^{-5}$ мм) з лицевої сторони ZnSe-підкладки та шаром індію із її зворотної сторони. Додатковий шар з оксиду цинку товщиною $1 \cdot 10^{-5}$ - $2 \cdot 10^{-5}$ мм нанесено на ZnSe-підкладку та на торцеві сторони вказаної підкладки, а на бар'єрний шар нанесено по периметру контактний індієвий шар шириною 0,05-0,2 мм.

За рахунок оксидного шару відбувається більш ефективно поглинання фотонів УФ-випромінювання і розділення зарядів за рахунок того, що високоенергетичні фотони поглинаються на границі оксид-селенід цинку, що зменшує величину темного струму фотодіода і, в свою чергу, розширює динамічний діапазон чутливості до 10^{-3} , та підвищує чутливість в діапазоні 200-440 нм. Проте діапазон його чутливості захоплює небажану область видимого спектра.

Відомий УФ-фотодіод з бар'єром Шотткі [пат. України № 35326U, G01J1/42, G02B 5/02], з бар'єрним шаром нікелю з лицевої сторони підкладки та шаром індію із її зворотної сторони. Підкладка виконано з твердого розчину складу $ZnSe_{1-x}Te_x$, де $0,002 \leq x \leq 0,05$.

5 Твердий розчин, складу $ZnSe_{1-x}Te_x$, де $0,002 \leq x \leq 0,05$, має високу чутливість у області біологічно активного випромінювання, дозволяє вимірювати інтенсивність чи накопичену дозу випромінювання у А, В та С діапазонах.

Однак для виділення конкретної області спектра біологічно активного випромінювання необхідне застосування додаткових фільтрів певного діапазону, на бічні поверхні кожного з котрих необхідно нанесення шару дифузно відбиваючого покриття.

10 Всі відомі УФ-фотодіоди з бар'єром Шотткі є непротими конструкціями, вимагають для свого виготовлення додаткові трудовитрати.

В основу даного винаходу поставлено задачу створення менш трудомісткого при виготовленні УФ-фотодіода з бар'єром Шотткі з селективною чутливістю в області УФ випромінювання ($\lambda=200-400$ нм).

15 Як прототип нами вибрано останній з аналогів за кількістю спільних ознак.

Рішення поставленої задачі забезпечується тим, що в УФ-фотодіоді з бар'єром Шотткі, що містить бар'єрний шар нікелю з лицевої сторони підкладки, бар'єрний шар нікелю з лицевої сторони підкладки, виконаний з твердого розчину сполук A^2B^6 , та шаром індію із її зворотної сторони, згідно з винаходом, підкладка виконана з твердого розчину сполуки $ZnS-ZnSe$, яка додатково містить донорні домішки оксиду або халькогеніду металів, при наступному співвідношенні компонентів:

ZnSe	1-70 мол. %
оксид або халькогенід металу	$1 \cdot 10^{-1} - 1 \cdot 10^{-2}$ мол. %
ZnS	решта.

При вмісті ZnSe 1-40 мол. % спектральна область чутливості УФ-фотодіода знаходиться в області 200-320 нм, при вмісті ZnSe 40-70 мол. % $\lambda=200-400$ нм.

25 Використання як твердих розчинів сполуки $ZnS-ZnSe$ при вказаному співвідношенні з додатковою домішкою оксиду або халькогеніду, на відміну від аналогів, забезпечує високу щільність вільних носіїв заряду, тим самим збільшуючи робочий динамічний діапазон готового УФ-детектора і селективність його спектральної чутливості, що пов'язано з шириною забороненої зони, яка забезпечується концентрацією селеніду цинку в кристал-підкладці, без втрати струмової чутливості.

30 Як показали експерименти, введення донорних домішок оксиду або халькогеніду металу менш 10^{-2} мол. % призводить до збільшення питомого опору, пов'язаного з недостатньою концентрацією вільних носіїв у зоні провідності, з іншого боку при загальній концентрації домішок понад 10^{-1} мол. % відбувається випадання донорної домішки металу у вигляді окремої фази в об'ємі кристала, кристал при цьому має сильну зернисту полікристалічну структуру, що призводить до погіршення механічних властивостей кристала.

35 При концентрації домішки селеніду цинку більше 70 мол. % спектр чутливості готового УФ-фотодіода захоплює видиму область спектра. При концентраціях домішки селеніду цинку менше 1 мол. % спостерігається значне зниження абсолютної струмової чутливості, що може бути пов'язано з тим, що система $ZnS-ZnSe$ перестає існувати як твердий розчин тому, що домішка селеніду цинку випадає у вигляді окремих фракцій.

40 Як показали експерименти, спостерігається чітка селективна залежність спектральної області чутливості УФ-фотодіода від вмісту ZnSe в підкладці.

45 Так при вмісті ZnSe 1-40 мол. % спектральна область чутливості УФ-фотодіода знаходиться в області 200-320 нм (Фіг., крива 3), при вмісті ZnSe 40-70 мол. % $\lambda=200-400$ нм (креслення крива 4).

Пропонований УФ-фотодіод з бар'єром Шотткі має просту конструкцію, не вимагає ніяких світлофільтрів і додаткових трудовитрат на її виготовлення.

50 Отримані кристали мають електронну (n-типу) провідність, а також величину питомого опору $\rho \sim 2 \cdot 10^2$ Ом, що дозволяє використовувати даний матеріал як підкладку для фотодіодів з бар'єром Шотткі. Тип провідності і мале значення ρ пов'язано з тим, що оксиди або халькогеніди металів є донорами вільних електронів, тим самим, підвищують загальну щільність вільних носіїв заряду в кристалі.

У таблиці наведені приклади з різним вмістом заявлених компонентів, характеристики отриманих УФ-фотодіодів у порівнянні з аналогами.

На Фіг. представлені залежності струмової чутливості від довжини хвилі: криві 1 та 2 - для першого і другого аналогів, відповідно; крива 3 - для заявлюваного при концентрації ZnSe=1-40 мол. %, крива 4 - для заявлюваного при концентрації ZnSe=40-70 мол. %.

Таблиця

		Співвідношення компонентів ZnS:ZnSe (мол. %)	Тип додаткової домішки	Концентрація додаткової домішки (мол. %)	Спектральний діапазон чутливості (нм)	Динамічний діапазон
1	УФ-А	20:80	-	-	200-440	10 ¹
2		30:70	-	-	200-400	10 ¹
3		50:50	Al ₂ S ₃	10 ⁻²	200-330	10 ³
4	УФ-Б	60:40	Al ₂ S ₃	2*10 ⁻¹	200-320	10 ³
5		70:30	MnS	10 ⁻²	200-315	10 ³
6		80:20	In ₂ O ₃	0,5	200-310	10 ²
7		80:20	In ₂ O ₃	1*10 ⁻¹	200-310	10 ³
8		80:20	Al ₂ O ₃	5*10 ⁻¹	200-310	10 ³
9		80:20	Al ₂ O ₃	10 ⁻¹	200-310	10 ¹
10		99:1	In ₂ O ₃	5*10 ⁻¹	200-305	10 ³
11		99:0,8	In ₂ O ₃	5*10 ⁻¹	200-305	
12		№ 42429U	-	-	200-480	10 ²
13		№ 48467U	-	-	200-480	10 ²
14		№ 94679U	-	-	200-440	10 ³

5

Кристали для підкладки вирощують методом Бріджмена-Стокбаргера під тиском інертного газу в графітових тиглях. Вихідна шихта являє собою твердий розчин ZnS-ZnSe, в яку додають оксиди або халькогеніди металів в заявлених концентраціях. Отримані кристали розрізають на заготовки-підкладки товщиною розмірами 4×4×1 мм³. З лицьового боку вказаної підкладки наносять бар'єрний шар нікелю товщиною не більше 10⁻⁸ м, а на звороті - контактний індієвий шар.

10

Спектральна залежність струминної чутливості і динамічний діапазон вимірювалися при використанні КСВУ-2 (на основі монохроматора МДР-23 і лампи ДДС-30) і цифрового вольтметра В7-38.

15

Приклади з різним вмістом заявляючих компонентів наведені в таблиці

Таким чином, були одержані УФ-фотодіоди з бар'єром Шотткі на основі твердих розчинів ZnS-ZnSe з селективною спектральною чутливістю і динамічним діапазоном в межах 10²-10³.

Як впливає їх таблиці, рішення задачі забезпечується тільки в межах заявлених параметрів.

20

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. УФ-фотодіод з бар'єром Шотткі, що містить бар'єрний шар нікелю з лицьової сторони підкладки, виконаний з твердого розчину сполук А²В⁶, та шаром індію із її зворотної сторони, який **відрізняється** тим, що підкладка виконана з твердого розчину сполук ZnS-ZnSe, яка додатково містить донорну домішку оксиду або халькогеніду металів при наступному співвідношенні компонентів, мол. %:

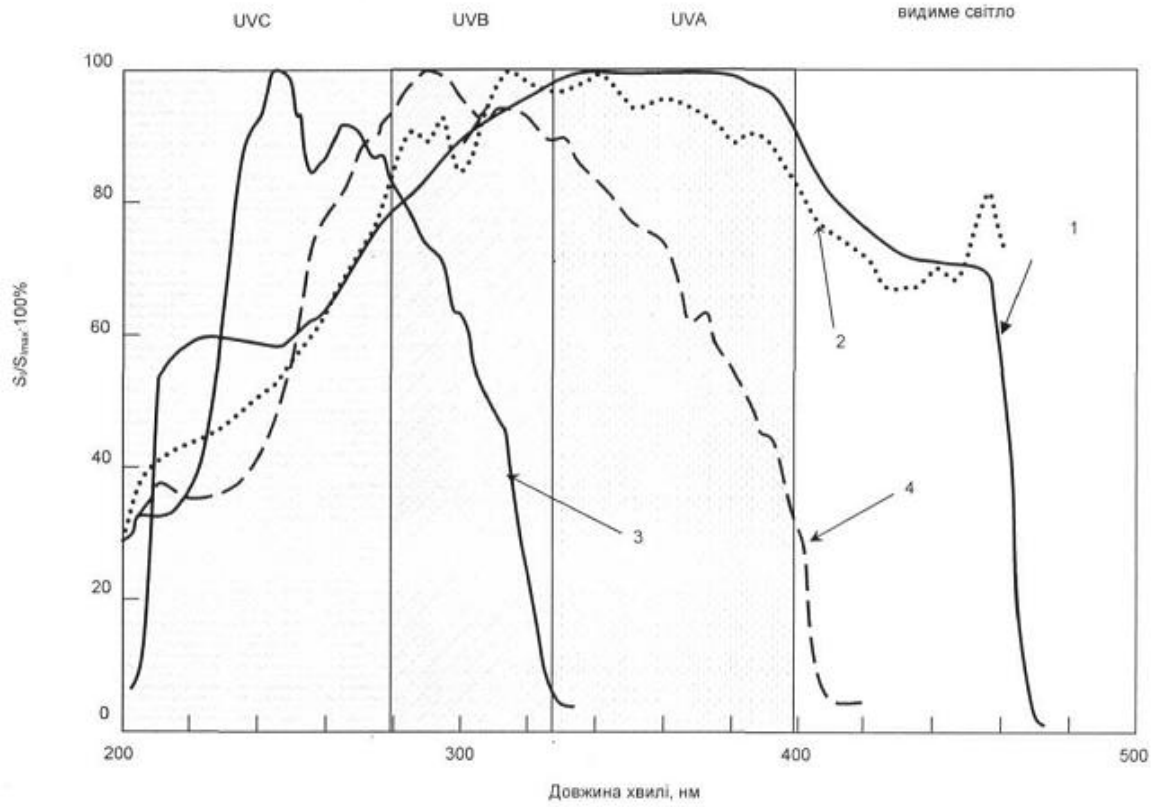
25

ZnSe 1-70
 оксид або халькогенід металу 1*10⁻¹-1*10⁻²
 ZnS решта.

2. УФ-фотодіод з бар'єром Шотткі, який **відрізняється** тим, що вміст ZnSe становить 1-40 мол. % для області 200-320 нм.

30

3. УФ-фотодіод з бар'єром Шотткі, який **відрізняється** тим, що вміст ZnSe становить 40-70 мол. % для області 200-400 нм.



Комп'ютерна верстка А. Крижанівський

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

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