

# *La radiazione ultravioletta e i rivelatori ottici di fiamma*

## **1.1 LA RADIAZIONE ULTRAVIOLETTA: CLASSIFICAZIONE, APPLICAZIONI E SORGENTI**

La radiazione ultravioletta (UVR) occupa la regione dello spettro con lunghezze d'onda comprese tra 400 e 10 nm (a cui corrisponde un intervallo di energia dei fotoni di 3,1 – 124 eV). Lo spettro UV è convenzionalmente diviso nelle seguenti regioni:

- |                         |     |           |    |
|-------------------------|-----|-----------|----|
| • Vicino ultravioletto  | NUV | 400 – 300 | nm |
| • Medio ultravioletto   | MUV | 300 – 200 | nm |
| • Lontano ultravioletto | FUV | 200 – 100 | nm |
| • Estremo ultravioletto | EUV | 100 – 10  | nm |

Un'ulteriore suddivisione dello spettro è la seguente:

- |                          |      |           |    |
|--------------------------|------|-----------|----|
| • Ultravioletto A        | UV-A | 400 – 320 | nm |
| • Ultravioletto B        | UV-B | 320 – 280 | nm |
| • Ultravioletto C        | UV-C | 280 – 200 | nm |
| • Ultravioletto da vuoto | VUV  | 200 – 10  | nm |

Durante i 200 anni dalla scoperta della radiazione ultravioletta (ad opera di W. Ritter e W.H. Wollaston nel 1801) si sono andati delineando i diversi campi di applicazione, quali ad esempio medicina, agricoltura, rivelazione di fiamme, biotecnologie, purificazione di acque e cibi, comunicazioni spaziali, monitoraggio dell'inquinamento, astronomia. Proprio in quest'ultimo campo, si scoprì presto che l'atmosfera terrestre poneva serie limitazioni allo studio della radiazione ultravioletta. Lo strato di ozono infatti assorbe la radiazione con lunghezze d'onda comprese tra 300 e 200 nm, mentre a lunghezze d'onda inferiori (200 – 110 nm) sono le molecole d'ossigeno ad assorbire la radiazione. Nella ricerca spettrografica compiuta in laboratorio si era dunque limitati a 200 nm, a meno di porre lo spettrografo in una camera da vuoto, e per questo motivo la radiazione con lunghezza d'onda inferiore a 200 nm prese il nome di ultravioletto da vuoto. Al di sotto dei 110 nm, la radiazione è assorbita da gas atomici e molecolari.

La sorgente naturale di radiazione UV è il sole. Di tutta l'energia proveniente dal sole che raggiunge la superficie della Terra, la componente UV è inferiore al 9% e non è uniforme in ogni punto della Terra, dipendendo, oltre che dalla latitudine, anche dal giorno dell'anno e dall'orario [1].

Altre sorgenti di radiazione UV sono ad esempio l'elettroluminescenza di atomi, molecole, ioni, liquidi e causata da elettroni altamente energetici accelerati da forti campi elettrici. L'elettroluminescenza di gas e vapori eccitati da elettroni è sfruttata nelle lampade ad arco, nelle quali, mediante elettrodi in cui scorre una forte corrente, viene fatta avvenire una scarica di un gas (usualmente gas nobile), producendo uno spettro continuo nelle regioni UV e visibile. Nella regione UV sono poi usati come sorgenti alcuni laser, quali laser ad argon (in continua, o ad impulsi) o ad eccimeri (ad impulsi), e alcuni LED (GaN).

## 1.2 CLASSIFICAZIONE DEI RIVELATORI UV

In generale i rivelatori si dividono in due categorie, i **fotorivelatori** e i **rivelatori termici**.

Nei primi i fotoni incidenti sono assorbiti all'interno del materiale per mezzo di interazione con gli elettroni e il segnale elettrico risultante dipende dalla lunghezza d'onda della radiazione. Nei rivelatori termici, invece, la radiazione viene assorbita e incrementa la temperatura del materiale. Il segnale d'uscita è osservato attraverso la variazione di un qualche parametro dipendente dalla temperatura (come la resistenza o la polarizzazione del materiale) e risulta indipendente dalla lunghezza d'onda. Nel campo UV sono usati più frequentemente i fotorivelatori, grazie all'elevata sensibilità e alla linearità di risposta con il flusso di fotoni.

Tra i fotorivelatori distinguiamo i rivelatori **fotoemissivi**, i rivelatori **fotoconduttivi** e i rivelatori **fotovoltaici**.

Nei primi il fotone impatta su un fotocatodo, il quale emette un fotoelettrone che viene accelerato all'interno di un tubo da vuoto da una tensione applicata tra il fotocatodo e un anodo polarizzato positivamente. Fluisce così una corrente dovuta ai fotoelettroni la quale è proporzionale all'intensità della radiazione incidente. Il campo di lunghezze d'onda rilevabili dipende dunque dal lavoro di estrazione del materiale costituente il fotocatodo. Gli elettroni emessi dal fotocatodo possono essere moltiplicati mediante un processo di emissione secondaria per produrre un gran numero di elettroni, a partire da un singolo fotoelettrone. Il fattore di moltiplicazione è chiamato guadagno del rivelatore e può essere molto elevato, dando così ai rivelatori fotoemissivi una grande sensibilità. Uno svantaggio di questi ultimi è comunque l'elevata tensione necessaria per il loro funzionamento, oltre alla fragilità e all'ingombro.

I rivelatori fotoconduttivi sono invece costituiti da un materiale semiconduttore che assorbe la radiazione producendo coppie elettrone-lacuna, facendo così diminuire la resistività del materiale, e in maniera proporzionale si ottiene un aumento della corrente.

Nei rivelatori fotovoltaici, invece, le coppie elettrone-lacuna fotogenerate nel semiconduttore vengono separate da un campo elettrico e danno così origine ad una corrente proporzionale all'intensità della radiazione incidente.

Entrambi i tipi di rivelatori a semiconduttore hanno come caratteristiche un ampio campo dinamico di funzionamento, alta efficienza quantica, eccellente linearità, basse correnti oscure, oltre che dimensioni ridotte con conseguente possibilità di integrazione.

### 1.3 CARATTERISTICHE E PARAMETRI DEI FOTORIVELATORI

Diversi sono i parametri descrittivi di un fotorivelatore, tra i quali sicuramente uno dei più importanti è la **responsivity**. La responsivity di corrente è il rapporto tra la corrente fotogenerata  $I_p$  e la potenza associata alla radiazione incidente  $P_{opt}$ , e si misura in A/W (in maniera analoga si definisce la responsivity di tensione). La responsivity di corrente è determinata dall'efficienza quantica  $\eta$  e dal guadagno fotoelettrico  $g$ , oltre che dal valore della lunghezza d'onda alla quale è calcolata. L'efficienza quantica descrive la qualità dell'accoppiamento tra il fotorivelatore e la radiazione da rivelare, ed è definita come il numero di coppie elettrone-lacuna generate per ogni fotone incidente. Il guadagno  $g$  è invece dato dal numero di portatori raccolti dagli elettrodi per ogni coppia fotogenerata, ed è una misura di come le coppie elettrone-lacuna sono utilizzate per generare la corrente di uscita. Si suppone che entrambi questi valori siano costanti su tutto il volume del dispositivo. La responsivity di corrente è pertanto data da

$$R_i = \frac{I_p}{P_{opt}} = \frac{\lambda q}{hc} \eta g \quad (1.1)$$

dove  $\lambda$  è la lunghezza d'onda,  $h$  la costante di Planck,  $c$  la velocità della luce e  $q$  la carica dell'elettrone.

Un'altra importante caratteristica di un rivelatore è la sua **sensibilità**, ovvero la capacità di rivelare segnali ottici di bassa intensità. Il limite sull'ampiezza del segnale da rivelare deriva dalla presenza del rumore, cioè da un'uscita del rivelatore completamente incorrelata dal segnale. La corrente dovuta al rumore, ovvero in assenza di illuminazione, prende il nome di **corrente oscura** o corrente al buio.

Ci sono fondamentalmente quattro sorgenti di rumore che possiamo distinguere nei fotorivelatori:

- Il **rumore termico**, o rumore di Johnson-Nyquist, associato alla resistenza  $R$  del rivelatore, dovuto alle collisioni dei portatori con il reticolo per effetto dell'agitazione termica. Il suo spettro di potenza è quello di un rumore bianco, ovvero costante per ogni frequenza, ed ha una espressione del tipo:

$$I_J^2 = \frac{4kT}{R} \Delta f \quad (1.2)$$

con  $k$  costante di Boltzmann,  $T$  temperatura assoluta e  $\Delta f$  ampiezza di banda.

- Il **rumore shot**, dovuto alle fluttuazioni casuali del numero di portatori, che alterano il normale flusso di corrente. La sua espressione generale è

$$I_S^2 = 2qI\Delta f \quad (1.3)$$

per un rivelatore fotovoltaico, e

$$I_S^2 = 4qgI\Delta f \quad (1.4)$$

per un fotoconduttore, dove  $I$  è la corrente che circola nel rivelatore.

- Il **rumore di generazione-ricombinazione**, dovuto alla generazione casuale di portatori per vibrazioni del cristallo e loro ricombinazione. Non ha un'espressione precisa, in quanto varia nei differenti tipi di rivelatori.
- Il **rumore flicker**, o rumore  $1/f$ , il quale prende il nome dal fatto che il suo spettro di potenza ha un andamento del tipo  $1/f$ . Rispetto agli altri tipi di rumore, la sua origine non è ben chiara e le due teorie più accreditate per spiegarne la provenienza sono: il modello di Hooge, che lo fa derivare da fluttuazioni della mobilità dei portatori, e il modello di McWhortel, basato sulla fluttuazione della densità dei portatori stessi. Tale rumore può essere espresso nella forma:

$$I_{1/f}^2 = \frac{KI^\alpha \Delta f}{f^\beta} \quad (1.5)$$

dove  $K$  è una costante di proporzionalità che dipende dal materiale utilizzato e dalla geometria del rivelatore,  $\alpha$  è una costante il cui valore è circa 2, e  $\beta$  è un'altra costante il cui valore è prossimo all'unità.

Si vedrà più avanti che nei diversi tipi di rivelatori, una o più sorgenti di rumore saranno prevalenti rispetto alle altre.

Un'indicazione sull'ampiezza del minimo segnale rivelabile (cioè sulla sensibilità) è data dal **noise equivalent power** (NEP), definito come la potenza associata ad una radiazione monocromatica (modulata da una sinusoide) che darebbe origine ad un'uscita con lo stesso valore quadratico medio del rumore in un rivelatore ideale senza rumore. E' utile ricordare che molte sorgenti di rumore producono quello che è conosciuto come rumore bianco, la cui potenza all'interno di una banda di frequenza  $\Delta f$  è proporzionale a  $\Delta f$  stesso. Poiché sia corrente che tensione sono proporzionali alla radice quadrata della potenza, corrente e tensione del rumore sono proporzionali a  $\Delta f^{1/2}$ . Se supponiamo che la potenza del rumore generato dal rivelatore sia proporzionale all'area  $A_{opt}$  del rivelatore stesso, allora corrente e tensione del rumore saranno proporzionali ad  $A_{opt}^{1/2}$ . Per tenere conto della banda di frequenza e dell'area del rivelatore si definisce il NEP specifico, come

$$NEP^* = \frac{NEP}{(A_{opt} \Delta f)^{1/2}} \quad (1.6)$$

L'inverso del valore di NEP è chiamato **detectivity**, mentre l'inverso del valore di  $NEP^*$  è chiamato **detectivity specifica** ( $\text{Hz}^{1/2} \text{ cm/W}$ )

$$D^* = \frac{(A_{opt} \Delta f)^{1/2}}{NEP} \quad (1.7)$$

La detectivity può essere espressa anche nel seguente modo:

$$D^* = \frac{R_i (A_{opt} \Delta f)^{1/2}}{I_n} \quad (1.8)$$

Un ultimo parametro di interesse nei rivelatori UV è il cosiddetto **rapporto di reiezione ultravioletto-visibile (UV/VIS)**, cioè il rapporto tra la responsivity calcolata ad una lunghezza d'onda nel campo UV (tipicamente alla lunghezza d'onda corrispondente al picco di responsivity) e la responsivity calcolata nel visibile (ad esempio all'inizio del campo del visibile, cioè a 400 nm). Come si vedrà più avanti parlando dei fotorivelatori solar-blind, tale parametro è di fondamentale importanza in alcune applicazioni per giudicare la qualità di un fotorivelatore.

#### 1.4 MATERIALI PER FOTORIVELATORI UV

Differenti materiali semiconduttori vengono utilizzati per fabbricare fotorivelatori per radiazione ultravioletta. Storicamente, lo sviluppo di rivelatori a semiconduttore con alta efficienza quantica nell'intero campo UV è stato ostacolato dal grande coefficiente di assorbimento della radiazione con elevata energia, che porta ad invecchiamento precoce dei dispositivi nella maggior parte dei materiali.

Questo effetto è particolarmente visibile nel caso del silicio, che grazie alla sua matura tecnologia è il più popolare semiconduttore usato per la realizzazione di fotorivelatori. Il silicio, a causa del basso valore dell'energy gap ( $E_g = 1,11$  eV), non è il materiale adatto per molte applicazioni UV, che richiedono il funzionamento in ambienti ostili, dovendo quindi i materiali essere chimicamente stabili e capaci di resistere ad alte temperature. Inoltre in alcuni casi è necessario rivelare solo la radiazione UV indipendentemente dalla presenza di luce visibile o infrarossa.

Queste necessità hanno portato allo sviluppo di rivelatori che fanno utilizzo di materiali a gap più ampia, includendo semiconduttori del gruppo IV (SiC, diamante), o nitridi III-V (GaN, AlN e composti ternari).

La tabella seguente mostra alcune proprietà dei materiali più comunemente usati nella rivelazione di radiazione UV [1][2]. Come si osserva dalla tabella il SiC ha proprietà interessanti per lo sviluppo di applicazioni UV, come gap elevata, alta conducibilità termica, elevata temperatura di fusione ed elevato campo di rottura. Inoltre la tecnologia di lavorazione ha raggiunto uno stadio avanzato.

Materiali più promettenti dal punto di vista delle prestazioni sono comunque i nitridi III-V. Oltre alle caratteristiche fisiche comparabili col SiC, essi hanno proprietà optoelettroniche superiori. Infatti posseggono una gap diretta, il che conferisce loro un maggior coefficiente di assorbimento e un maggior rapporto UV/VIS; inoltre avendo una minore costante dielettrica si ottiene una maggior velocità di risposta. Un ulteriore vantaggio è il forte legame chimico che si viene a formare tra l'azoto e gli elementi del III gruppo, con conseguente stabilità del composto e resistenza alla degradazione in conseguenza di assorbimento di forti radiazioni. Caratteristica importante dei composti ternari  $Al_xGa_{1-x}N$  è quella di poter variare la gap del materiale (e quindi scegliere la lunghezza d'onda a partire dalla quale il materiale inizia ad assorbire la radiazione) semplicemente variando la frazione molare  $x$  di alluminio nel composto.

	Si	GaAs	GaP	3C-SiC	GaN	AlN	InN	Diamante
<b>E<sub>g</sub> (eV)</b>	1,11	1,43	2,26	2,2	3,39	6,2	1,89	5,5
<b>Temperatura di fusione (K)</b>	1690	1510	1740	3100	2791	3487	2146	4370
<b>Mobilità elettroni (cm<sup>2</sup>/Vs)</b>	1400	8500	350	1000	1250	300	3200	2200
<b>Mobilità lacune (cm<sup>2</sup>/Vs)</b>	600	400	100	50	850	14	...	1600
<b>Campo elettrico di rottura (10<sup>7</sup> V/cm)</b>	3	6	10	20	26	20	...	100
<b>Conducibilità termica (W/cmK)</b>	1,5	0,5	1,1	3,2	1,3	3,2	0,8	20
<b>Velocità di saturazione degli elettroni (10<sup>7</sup> cm/s)</b>	1	2	1,25	2	2,5	1,4	2,5	2,7
<b>Costante dielettrica</b>	11,8	12,5	11,1	9,7	9	8,5	15,3	5,5

**Tabella 1.1.** Proprietà di diversi semiconduttori utilizzati nella rivelazione di radiazione UV (300 K).

Inoltre sono facilmente realizzabili eterostrutture insieme con GaN e AlN, il che è un vantaggio per la realizzazione di dispositivi con struttura più complessa.

Infine, il diamante è sicuramente il materiale con le caratteristiche più promettenti (E<sub>g</sub>, conducibilità termica, costante dielettrica) per la realizzazione di rivelatori robusti con ottimo rapporto UV/VIS (anche dell'ordine di 10<sup>6</sup>), ma a causa di limiti tecnologici è un materiale ancora poco utilizzato [2].

### 1.2.2 Noise equivalent power

The noise equivalent power (NEP) is the incident power on the detector generating a signal output equal to the rms noise output. Stated another way, the NEP is the signal level that produces a signal-to-noise ratio (SNR) of 1. It can be written in terms of responsivity as

$$\text{NEP} = \frac{V_n}{R_v} = \frac{I_n}{R_i}. \quad (1.3)$$

The unit of NEP is the watt.

The NEP is also quoted for a fixed reference bandwidth, which is often assumed to be 1 Hz. This “NEP per unit bandwidth” has a unit of watts per square root hertz ( $\text{W}/\text{Hz}^{1/2}$ ).

### 1.2.3 Detectivity

The detectivity  $D$  is the reciprocal of NEP:

$$D = \frac{1}{\text{NEP}}. \quad (1.4)$$

It was found by Jones<sup>13</sup> that for many detectors, the NEP is proportional to the square root of the detector signal that is proportional to the detector area,  $A_d$ . This means that both NEP and detectivity are functions of the electrical bandwidth and detector area, so a normalized detectivity  $D^*$  (or “ $D$ -star”) suggested by Jones<sup>13, 14</sup> is defined as

$$D^* = D(A_d \Delta f)^{1/2} = \frac{(A_d \Delta f)^{1/2}}{\text{NEP}}. \quad (1.5)$$

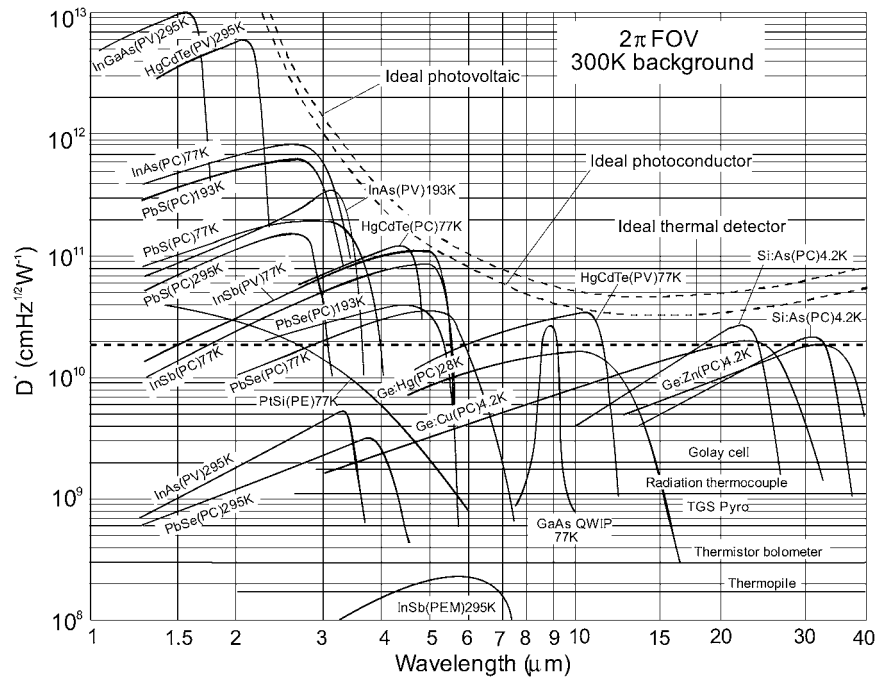
The importance of  $D^*$  is that this figure of merit permits a comparison of detectors that have different areas. Either a spectral or blackbody  $D^*$  can be defined in terms of the corresponding type of NEP.

Useful equivalent expressions to Eq. (1.5) include:

$$D^* = \frac{(A_d \Delta f)^{1/2}}{V_n} R_v = \frac{(A_d \Delta f)^{1/2}}{I_n} R_i = \frac{(A_d \Delta f)^{1/2}}{\Phi_e} (\text{SNR}), \quad (1.6)$$

where  $D^*$  is defined as the rms SNR in a 1-Hz bandwidth per unit rms incident radiant power per square root of detector area.  $D^*$  is expressed by the unit  $\text{cm Hz}^{1/2} \text{W}^{-1}$ , which also has been called a ‘‘Jones.’’

Spectral detectivity curves for a number of commercially available IR detectors are shown in Fig. 1.4. Interest has centered mainly on the wavelengths of the two atmospheric windows 3–5  $\mu\text{m}$  (middle wavelength infrared or MWIR) and 8–14  $\mu\text{m}$  (the LWIR region). Atmospheric transmission is the highest in the MWIR and LWIR bands, and the emissivity maximum of the objects at  $T \approx 300 \text{ K}$  is at the



**Figure 1.4** Comparison of the  $D^*$  of various commercially available IR detectors when operated at the indicated temperature. Chopping frequency is 1000 Hz for all detectors except the thermopile (10 Hz), thermocouple (10 Hz), thermistor bolometer (10 Hz), Golay cell (10 Hz), and pyroelectric detector (10 Hz). Each detector is assumed to view a hemispherical surrounding at a temperature of 300 K. Theoretical curves for the background-limited  $D^*$  (dashed lines) for the ideal photovoltaic and photoconductive detectors and for thermal detectors are also shown. Key: PC = photoconductive detector, PV = photovoltaic detector, PE = photoemissive detector, and PEM = photoelectromagnetic detector.



## Fotodiodi al silicio per l'UV

As a general rule silicon is used in p–n junction UV photodiodes. Silicon is introduced in industry and has been used in solar cells successfully. The commonly used methods of shallow Si p–n junction fabrication are diffusion and vapor-phase, liquid-phase and molecular beam epitaxy. The surface recombination velocity for Si is about  $10^4 \text{ cm s}^{-1}$ , and to decrease it Si–SiO<sub>2</sub> structures are used with an interface recombination velocity of  $1 \text{ cm s}^{-1}$  [52]. The drawing electric field may be created by non-uniform doping of the structures or variable-band layer formation.

There are three types of Si UV photodiodes: inversion layer type, p–n type and n–p type [52–61].

In the first type [60] a thin inverted n-Si layer occurs between p-Si substrate ( $p = \text{about } 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) and oxide layer grown in dry oxygen. The oxide also serves as an antireflection layer. The inversion layer diodes have a narrow linearity range of the  $I_p(\Phi)$  characteristic owing to the high sheet resistance of an inverted layer.

In [53] photodetectors based on p<sup>+</sup>–n structures were made; two junctions were produced for spectrum extension; the first was as shallow as 100 nm and the second was deeper ( $\approx 5000 \text{ nm}$ ). The n-Si ( $n = 4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) layer was epitaxially grown on p-Si ( $p = 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) substrate, and double B diffusion was carried out during 1 and 8 h. p–n photodiodes have a low stability owing to B migration from the Si surface into the oxide during the final thermal oxidation step. This process creates a built-in electric field perpendicular to the interface, greatly enhancing the carrier loss due to interface recombination.

n-p photodiodes are inherently more stable. The best structures [54, 55] have been obtained by using defect-free As (or P [61]) diffusion in float-zone p-Si ( $100 \Omega \text{ cm}$ ), formation of  $p^+$  and  $n^+$  guard rings and a passivating  $\text{SiO}_2$  antireflection coating with a thickness of  $\approx 60 \text{ nm}$ . The photodiodes exhibited a current responsivity of  $0.25 \text{ A W}^{-1}$  at  $410 \text{ nm}$  and indicated little or no change in responsivity during the prolonged baking ( $110^\circ\text{C}$ ,  $10^3\text{--}10^4 \text{ h}$ ).

Commercial Si photodetectors (tables 3 and 4) exhibit a wide spectral sensitivity interval from UV through visible and into the near-infrared part of spectrum with a high current responsivity amounting to  $0.1 \text{ A W}^{-1}$  and NEP approaching  $10^{-14} \text{ W Hz}^{-1/2}$  at  $200 \text{ nm}$  [28, 56–59]. Si photodetectors, arrays (up to  $4096 \times 4096$  elements) and matrix structures with an area of  $320 \text{ mm}^2$  have been fabricated by several companies: Hamamatsu Corp. (Hamamatsu City, Japan), EG & G Vactec (St. Louis, MO), Loral Fairchild Imaging System (Mulptax, CA), RCA Electrooptic Inc. (Quebec, Canada), Ford Aerospace Corp. (Newport Beach, CA), United Detector Technology (Hawthorne, CA), Rockwell Int. (Anaheim, CA), Advanced Photonics Inc. (Camarillo, CA), Centronics (New Addington, England), Boston Electronics Corp. (Brookline, MA) and others.

Si– $\text{SiO}_2$  structure manufacture is the most efficient method for increasing the efficiency of photodiodes in the UV region [52, 60] (figure 9). p–n structures made by a local epitaxy method had a quantum efficiency of 86% and dark current density of  $8 \times 10^{-12}\text{--}7 \times 10^{-10} \text{ A cm}^{-2}$ .

The peak of the spectral response of Si photodiodes is located in the IR spectral region (near  $900 \text{ nm}$ ) and therefore some luminophores are used which absorb UV radiation and emit visible or IR radiation [62, 63]:  $\text{C}_{24}\text{H}_{12}$  (absorption region  $\lambda_{ab} = 250\text{--}360 \text{ nm}$ , emission region  $\lambda_e = 500 \text{ nm}$ ),  $\text{ZnS}$  (92%) +  $\text{CdS}:\text{Cu}$  (8%), salicylate ( $\lambda_e = 370\text{--}500 \text{ nm}$ ) etc.

Si photodetectors have the two main disadvantages: high IR sensitivity, eliminated by filters with difficulty, and degradation when subjected to intensive UV radiation [64–67] (figure 10). Therefore GaAsP solid solutions, wide-gap semiconductors GaP, SiC [68–71], GaN [72, 74] and superlattice  $\text{Cd}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}/\text{ZnS}$  [73] have started to be used in photodetectors.

### Fotodiodi con strato d'inversione:

The problem in making silicon photodiodes with efficient sensitivity at UV- and blue-wavelengths is due to the fact that high-energy photons are absorbed within a very shallow layer near the surface. For example, the penetration depth in the 200–350 nm range is less than 10 nm [1]. Therefore, most of the photogenerated carriers may be lost by surface recombination. In diffused photodiodes additional losses arise from recombination at defect centers introduced during the high-concentration donor (or acceptor) diffusion processes.

In the present paper we describe photodiodes which employ the natural inversion layer which may occur on *p*-type silicon [2]. The fixed positive surface state charge  $Q_{ss}$ , which is inherent to thermally-oxidized silicon, induces a *n*-type inversion layer on lightly-doped *p*-type substrates [3]. Thus, a shallow *np*-junction is formed without any diffusion process. The configuration is shown in Fig. 1. The inversion layer is contacted via a  $n^+$ -diffusion ring. The diode also includes a  $p^+$ -diffusion which serves as guardring and terminates the inversion layer. The charge distribution in the system is shown in Fig. 2(a) [3]. The surface state charge  $Q_{ss}$  is situated in the oxide within 20 nm of the  $\text{SiO}_2$ -Si interface, and is stable, process-dependent, and highly predictable. At the silicon surface  $Q_{ss}$  induces the depletion layer charge  $Q_B$  and the charge  $Q_n$  in the inversion layer.

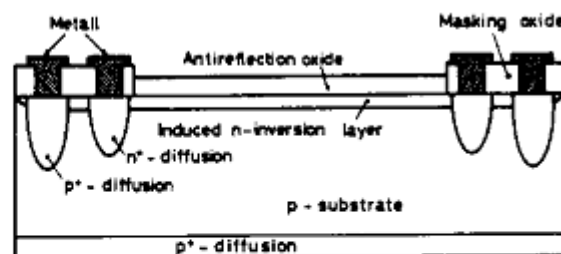


Fig. 1. Configuration for induced junction photodiode.

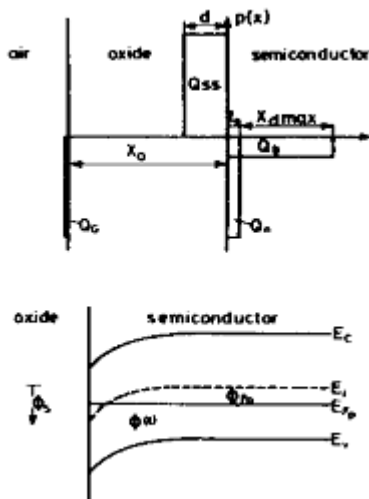


Fig. 2. (a) Charge distribution in the Si-SiO<sub>2</sub> system. (b) Energy band diagram at the silicon surface.

The induced junction implies high electric fields at the silicon surface and in the depletion layer, which aid the collection of photogenerated carriers with short penetration depth. Thus, the effect of high surface recombination is counteracted and an efficient photosensitivity is predicted at UV- and blue-wavelengths. Moreover, as the induced junction is not formed by any high temperature diffusion process, the UV/blue-photosensitivity is not impaired by additional recombination centers introduced into the crystal. One disadvantage is the high sheet resistance in the inversion layer which gives a rather slow response time, typically about 5  $\mu$ s.

# Rivelatori in AlGaN

## 1. INTEREST AND SPECIFICATIONS FOR (Al,Ga)N AS AN ACTIVE LAYER FOR UV DETECTION

### 1.1 (Al,Ga)N for UV Detection

Due to their use for blue LEDs and lasers, GaN based materials are gaining more and more importance and a great effort has been undertaken in order to improve their quality. As a result, nitrides can now be considered for many other applications such as high power-high frequency electronics and ultra-violet (UV) detection [1,2]. As a direct band gap III-V semiconductor, (Al,Ga)N is well suited for detecting light at energies higher than its band gap energy and providing a large rejection at lower energies. The band gap energy varying from 3.43 eV (GaN) to 6.2 eV (AlN), makes it possible to adjust the wavelength of absorption from 360 nm to 195 nm. In particular, we will focus on wavelengths of about 280 nm for which sunlight is absorbed by the ozone layer and never reaches the surface of the earth. Consequently, detectors sensitive in this range see only UV sources coming from the earth and are said to be solar blind.

Fundamentally (Al,Ga)N based devices suffer from difficulties such as a large activation energy required not only for magnesium *p* doping but also for *n* doping in high aluminum content alloys. For the same reasons, ohmic contacts are also difficult to achieve. On the contrary, this large barrier gives the opportunity to achieve high barrier Schottky contacts. This is a great advantage for obtaining of low dark current in Schottky based detectors. Finally the main difficulties come from the quasi absence of GaN or AlN substrates. Nitrides are traditionally grown on sapphire or SiC with a lattice and thermal expansion mismatch inducing strain, dislocations and cracks. In Section 2, we will discuss how to avoid cracks and to reduce the non-ideal features attributed to related electrical defects.

### 1.2 Specifications for UV Detection

UV is in the range of energy involved in chemical bonding. Thus, UV detection presents a great interest for combustion optimization, air contamination control, UVA/UVB medical control, and fire/flame detection and in particular solar blind detection. Most of these applications require stringent specifications because of the low fluxes to be measured. Indeed UV radiation is diffused by the Rayleigh mechanism especially when UV sources are far away in the atmosphere. As a consequence, dark current must be as small as possible in comparison to photocurrent. Moreover, as far as noise is con-

cerned, a low current would diminish the shot noise and the  $1/f$  noise, which are respectively proportional to current and current squared.

In this paper, we present (Al,Ga)N based detectors which are in competition with photomultipliers (PM) and silicon based charge coupled devices (CCD). PMs are not available in large array configuration, are fragile, and use a high bias. Large array CCDs are available with a huge detectivity and even with photon counting mode but only when cooled to reduce dark current. One of the advantages of (Al,Ga)N based detectors versus PM and CCD would be the intrinsic spectral selectivity between UV and visible. It prevents use of interference filters whose sensitivity to non-normal incidence is a drawback. In the case of (Al,Ga)N based detectors, such interference filters may be added to the intrinsic selectivity to obtain even larger rejection.

Obviously, we require from photodetectors a responsivity as large as possible. It means that gain (the ratio between electron pairs created per photon absorbed) may be close to one in the case of photovoltaic detectors and as large as possible in the case of photoconductor or phototransistor structures. Moreover, the proportionality between photocurrent and incident power (linearity), must be preserved. Concerning the response time, a short one may be expected due to the low capacitance and transit time of device [3]. Capacitance can be estimated to be lower than 0.1 pF for  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$  devices. Nevertheless, because of the need for large detectivity in imaging with low fluxes, a long integration time is necessary. Thus the time response is not so important and needs only be reasonably fast for imaging at several hundreds of hertz.

### 1.3 The Choice of Metal–Semiconductor–Metal Detectors

A first kind of semiconductor detectors is the photoconductor that may show a high internal gain defined as the ratio of lifetime of carriers to transit time between electrodes. As we will see in Section 1.5, the lifetime depends on density and occupancy of deep levels, so that non-ideal and uncontrolled behaviors may appear like, e.g. a non-linear dependency of the photocurrent on the incident power. Moreover, photoconductors present an intrinsic high dark current leading to  $1/f$  noise. Therefore, photoconductors are not suitable as flame detectors in terms of dark current, noise and detectivity.

(Al,Ga)N  $p-i-n$  photodiodes do not exhibit the above-mentioned drawbacks. The gain is limited to one, the current is low and the responsivity is linear. But  $p$ -type doping with high Al content is difficult to obtain. Some attempts to use  $p$ -GaN show that long wavelength contribution could be limited by convenient band diagram design [4]. Another difficulty is to make good ohmic contacts on such wide bandgap semiconductors even if they are

highly  $n$  doped. Generally, a high-temperature annealing cycle (700–900 °C) is necessary to make the contact ohmic. For this reason, together with the need for a good  $n$ -type conducting layer, good Schottky photodiodes are not so easy to achieve at high aluminum content.

Consequently, the situation is far more convenient for (Schottky) Metal–Semiconductor–(Schottky) Metal (MSM) detectors that don't need either doping or ohmic contacts. The only but important difficulty is a mismatch between the substrates and (Al,Ga)N layers. A MSM consists only of a photoabsorbing epitaxial layer with two interdigitated Schottky metal contacts deposited on the semiconductor surface. In this paper, we will focus on this planar technology whose simplicity contributes to robustness.

## **1.5 Non Ideal Features in MSM**

Due to dislocations or cracks, some layers may present defects that are electrically active and lead to traps or recombination centers. For MSM based on such material, the high quantity of defects and deep levels gives poor rectifying contacts. These levels give both channels across the junction and a bowing of the conduction band that diminish the depletion thickness at the Schottky barrier. Finally, this injection via trap-assisted tunneling corresponds to a photoconductive behavior. But, in photoconductors, responsivity depends on the lifetime of carriers. This lifetime has been linked in many ways to traps or deep levels [5,6,7,8]. It results in a strong nonlinearity of photoresponse versus absorbed optical flux. These spectra also present a sub-band-gap absorption and a reduced dynamics depending strongly on frequency when spectra are acquired with a chopped flux.



## RIVELATORI FOTOCONDUTTIVI

Un rivelatore fotoconduttivo (chiamato comunemente **fotoconduttore**) è essenzialmente un resistore sensibile alla radiazione luminosa, ovvero un dispositivo a semiconduttore la cui resistenza diminuisce con l'illuminazione. Il principio di funzionamento è rappresentato in figura.

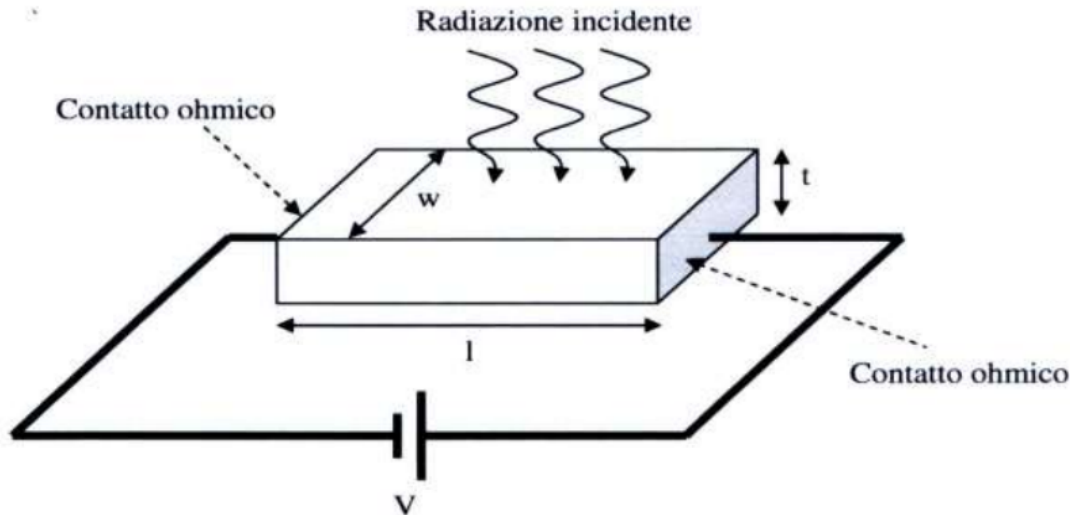


Figura 2.1. Geometria e principio di funzionamento di un fotoconduttore.

Un fotone con energia  $h\nu$  maggiore del gap  $E_g$  viene assorbito per produrre una coppia elettrone-lacuna; in questo modo aumenta la conducibilità e di conseguenza la corrente che scorre nel circuito esterno.

La responsivity è data da:

$$R_i = \frac{I_p}{P_{opt}} = \frac{\lambda q}{hc} \eta g \quad (2.1)$$

dove il guadagno fotoconduttivo  $g$  risulta:

$$g = \frac{\tau}{l^2 / \mu_e V} = \frac{\tau}{t_{tr}} \quad (2.2)$$

con  $\tau$  tempo di vita media dei portatori,  $\mu_e$  mobilità degli elettroni,  $l$  lunghezza del rivelatore,  $V$  tensione di polarizzazione e  $t_{tr} = l^2 / \mu_e V$  tempo di transito degli elettroni tra i contatti ohmici. Dall'espressione di  $g$  si vede che il suo valore può essere inferiore, uguale o superiore all'unità, e ciò dipende dal rapporto tra il tempo di vita media e il tempo di transito. Se  $\tau > t_{tr}$  vuol dire che una carica libera raccolta da un elettrodo è immediatamente rimpiazzata dall'iniezione di un'altra carica dall'elettrodo opposto, e dunque un portatore può continuare a circolare fino alla ricombinazione: ecco come si spiega il fenomeno del guadagno.

L'efficienza quantica è data da [4]:

$$\eta = \frac{\eta_0(1-r)[1-\exp(-t\alpha)]}{1-r\exp(-t\alpha)} \quad (2.3)$$

dove  $\eta_0$  è l'efficienza quantica interna (all'incirca unitaria, cioè quasi tutti i fotoni assorbiti contribuiscono al processo fotoconduttivo),  $r$  è il coefficiente di riflessione (supposto uguale per entrambe le superfici) e  $\alpha$  è il coefficiente di assorbimento. Solitamente i materiali utilizzati tendono ad essere fortemente assorbenti, dunque si può prendere in considerazione solo il termine di riflessione della superficie superiore. Si trova allora:

$$\eta \approx \eta_0(1-r) \approx 1-r \quad (2.4)$$

e utilizzando uno strato di rivestimento anti-riflesso si può fare in modo di rendere l'efficienza maggiore di 0,9.

Per quanto riguarda il rumore, nei fotoconduttori il rumore termico è trascurabile per effetto del campo elettrico applicato dall'esterno. Sono invece presenti il rumore shot e quello di generazione-ricombinazione con questa espressione [4]

$$I_{GR}^2 = \frac{4qI_g\Delta f}{1+(2\pi f)^2\tau^2} \quad (2.5)$$

con  $\tau$  tempo di vita medio dei portatori; il contributo del rumore shot è rilevante però solo a frequenze intermedie. A frequenze più basse si avverte invece il contributo del rumore  $1/f$ .

I primi fotoconduttori UV furono realizzati in CdS nel 1980 [1] e avevano uno spettro di risposta che andava da 250 a 500 nm, con picco di responsivity di 30 A/W e tensioni di alimentazione elevate (300 V).

Negli ultimi 15 anni si sono realizzati fotoconduttori utilizzando GaN o AlGaN. I primi sono solitamente realizzati accrescendo lo strato attivo mediante MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapour Deposition) su substrato di zaffiro e depositando successivamente i contatti metallici (Pt, Au, Al). La risposta spettrale è del tipo mostrato nella figura seguente [2]:

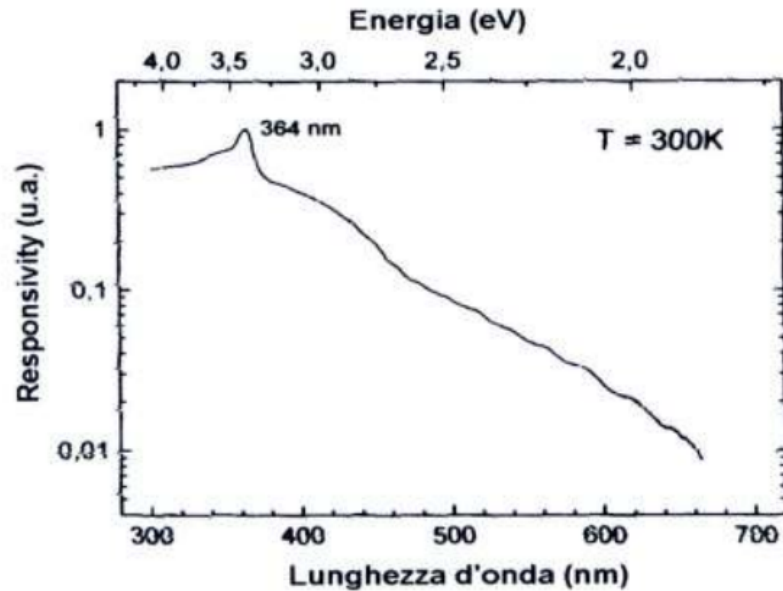
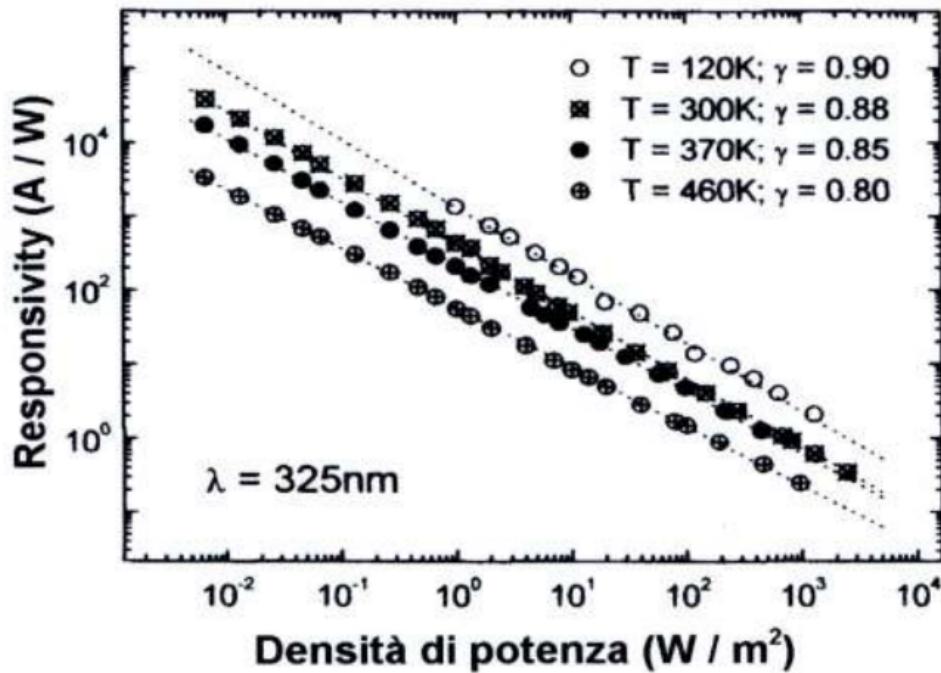


Figura 2.2. Responsivity di un fotoconduttore in GaN a temperatura ambiente.

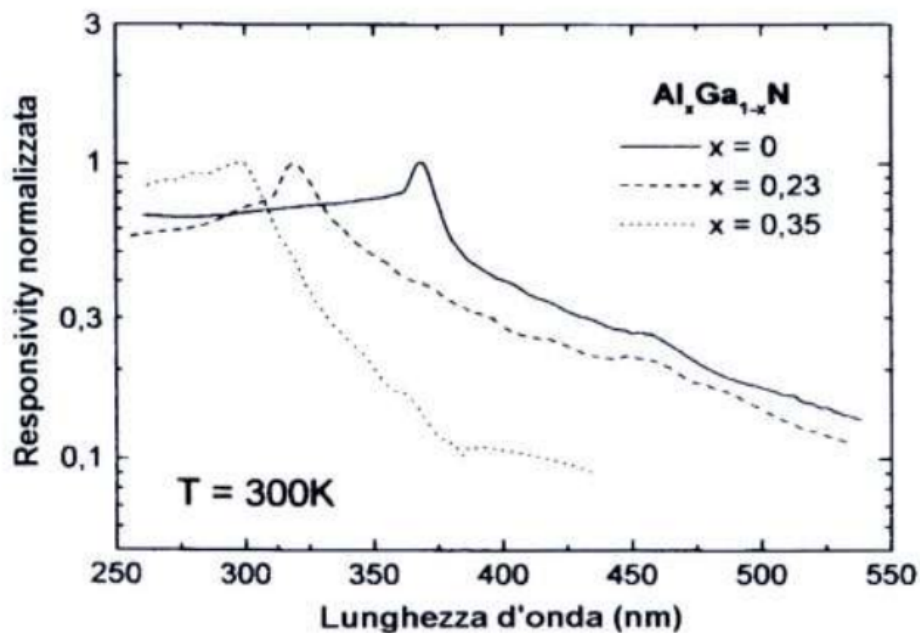
Si osservano un picco di responsivity attorno a 364 nm ed un basso rapporto UV/VIS. Misurando la responsivity stessa in funzione della potenza ottica incidente (figura 2.3), si è trovato un andamento proporzionale a  $P_{opt}^{-\gamma}$  dove  $\gamma$  è un numero compreso tra 0,6 e 0,9 (dipendente dalla temperatura) [2]. I valori di responsivity sono molto elevati, maggiori di 100 A/W con potenza incidente di  $1 \text{ W/m}^2$ , a cui corrisponde un guadagno  $g$  di circa 300.

Inoltre un difetto dei fotoconduttori UV è relativo alla **fotoconduttività persistente (PPC)**, ovvero un fenomeno per cui la fotocorrente rimane non nulla per un intervallo di tempo molto lungo dopo che è terminata l'esposizione alla luce [5]. La diminuzione della corrente è non-esponenziale. Per effetto di questo lento tempo di risposta, la responsivity assume un comportamento dipendente dalla frequenza di chopping del segnale luminoso. L'alto valore di responsivity, il comportamento non lineare con la potenza incidente e la PPC possono essere spiegati considerando la modulazione dell'area della regione di carica spaziale dovuta alla presenza di centri trappola causati da difetti superficiali o dislocazioni [6]. I fotoni con energia superiore alla gap generano coppie elettrone-lacuna, e queste lacune vengono intrappolate da questi difetti. I fotoni con energia inferiore invece ionizzano questi difetti, producendo una variazione della carica immagazzinata nel difetto stesso, dando così luogo ad una diminuzione della dimensione della regione di carica spaziale.



**Figura 2.3.** Variazione della responsivity di un fotoconduttore in GaN in funzione della potenza incidente, misurata a diverse temperature.

Ecco perché si ottiene un valore elevato di responsivity e la risposta non ha una brusca diminuzione al di sotto della gap. Ora, al cessare dell'illuminazione, gli elettroni tendono a ricombinarsi, ma per far questo devono superare la barriera di potenziale che li separa dal centro trappola. L'altezza di tale barriera dipende dalla concentrazione dei restanti portatori liberi, che va variando col tempo man mano che avviene la ricombinazione. Durante tale processo la dimensione della regione di carica spaziale aumenta lentamente, dando così luogo ad un comportamento non lineare.



**Figura 2.4.** Responsivity normalizzata di fotoconduttori realizzati in AlGaN con diverso contenuto di alluminio.

I rivelatori fotoconduttivi realizzati in  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  presentano solitamente uno strato intermedio di GaN o AlN tra lo strato attivo e il substrato, per ridurre il mismatch tra AlGaN e zaffiro. Le caratteristiche (alta responsivity, dipendenza non lineare dalla potenza, lentezza di risposta) sono identiche ai fotoconduttori realizzati in GaN, l'unica differenza è che è possibile far variare il picco di responsivity da 365 nm ( $x = 0$ ) a 200 nm ( $x = 1$ ). Un esempio è mostrato in figura 2.4.

## Considerazioni sul guadagno:

The gain in the device arises because the electron goes around the circuit several times before it can recombine with a photogenerated hole. Each time the electron goes through the circuit it contributes to the current as shown schematically in Fig. 10.11.

If  $\tau_p$  is large and  $t_{tr}$  is small, a very large gain can be produced. In Si based devices where  $\tau_p$  can be very large, gains of 1000 or more can be obtained. However, the improved gain comes at the expense of speed, since the speed is controlled by  $\tau_p$  and not  $t_{tr}$ . Thus the gain bandwidth product is essentially constant.

While the photoconductive *n-i-n* detector can produce a large gain, it suffers from the presence of a large dark current noise in the detector. As can be seen from Eqn. 10.29, even in dark the device can have a high conductivity and thus have a large dark current. In contrast, a reverse biased *p-n* or *p-i-n* diode has a very low dark current, thus allowing a large signal to noise ratio. Next we examine the photodiode detectors.

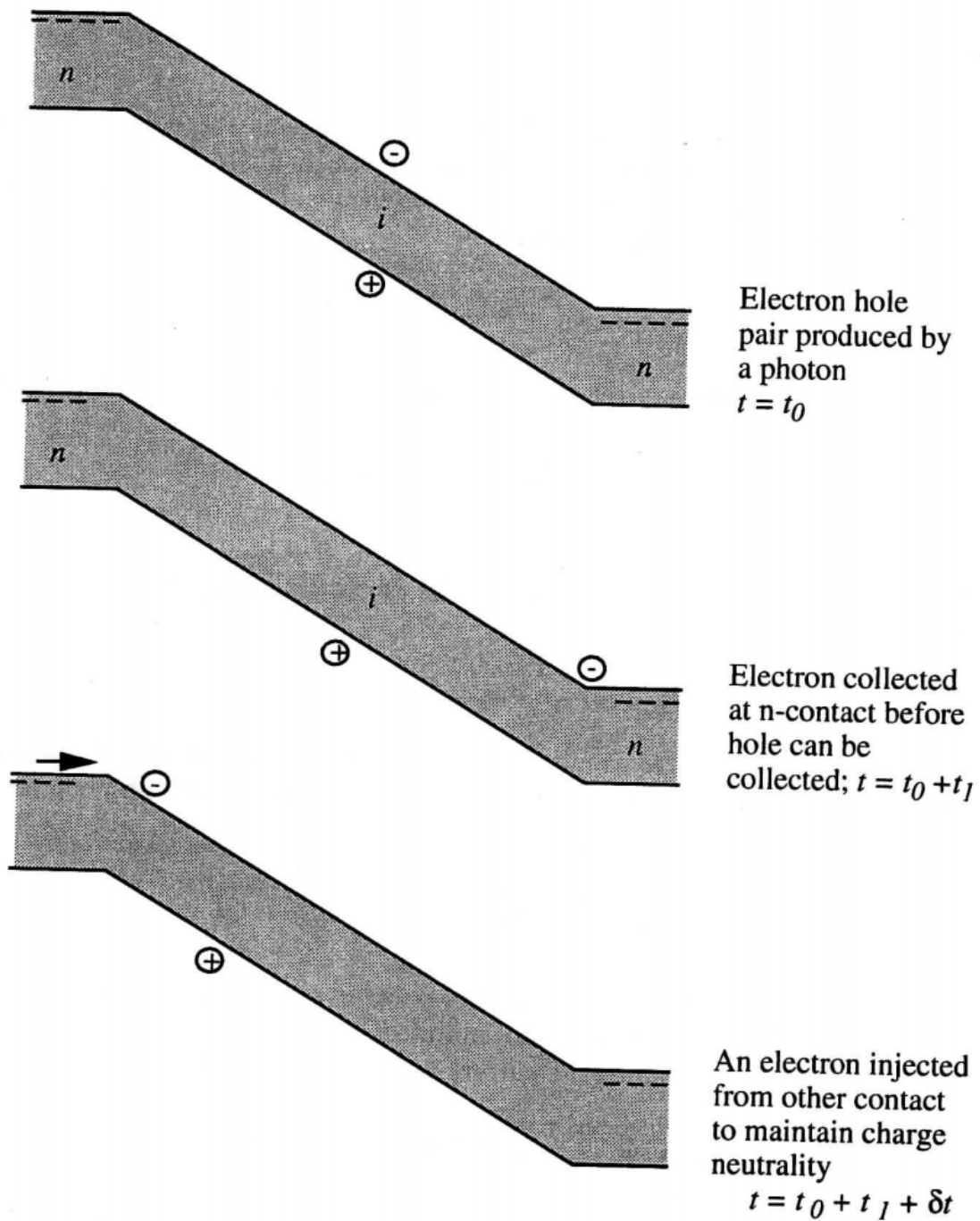


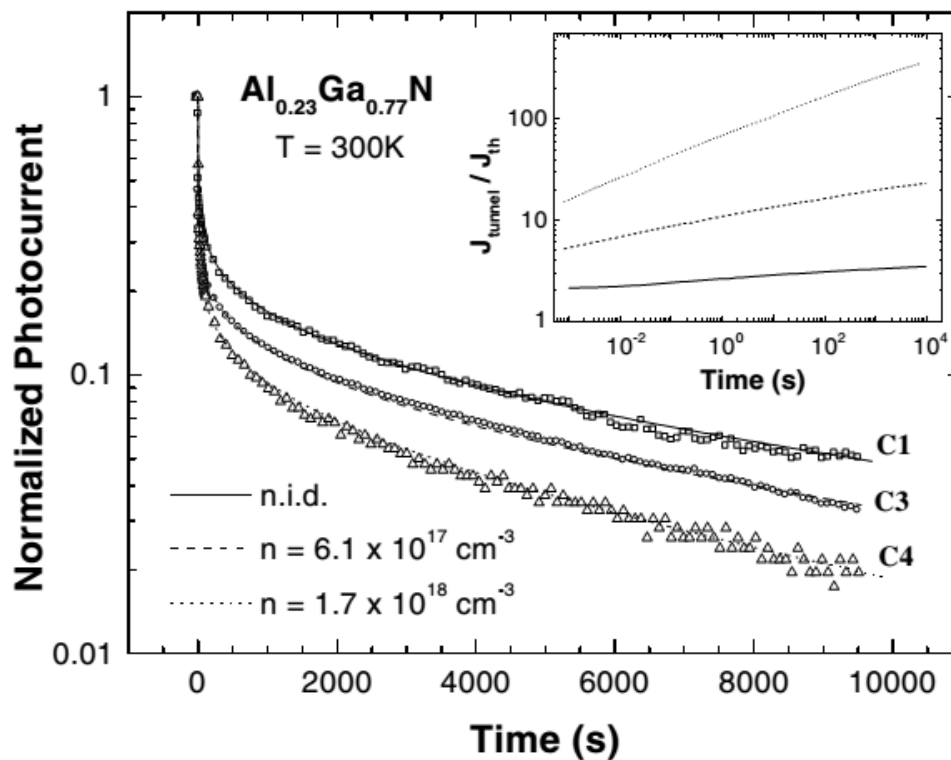
figure 10.11: A schematic picture of how gain is produced in an *n-i-n* detector due to several "round trips" an electron can make before the hole recombines either at the contact or with another electron in the semiconductor *i*-region.

## Problemi dei fotoconduttori UV:

### All samples present a significant

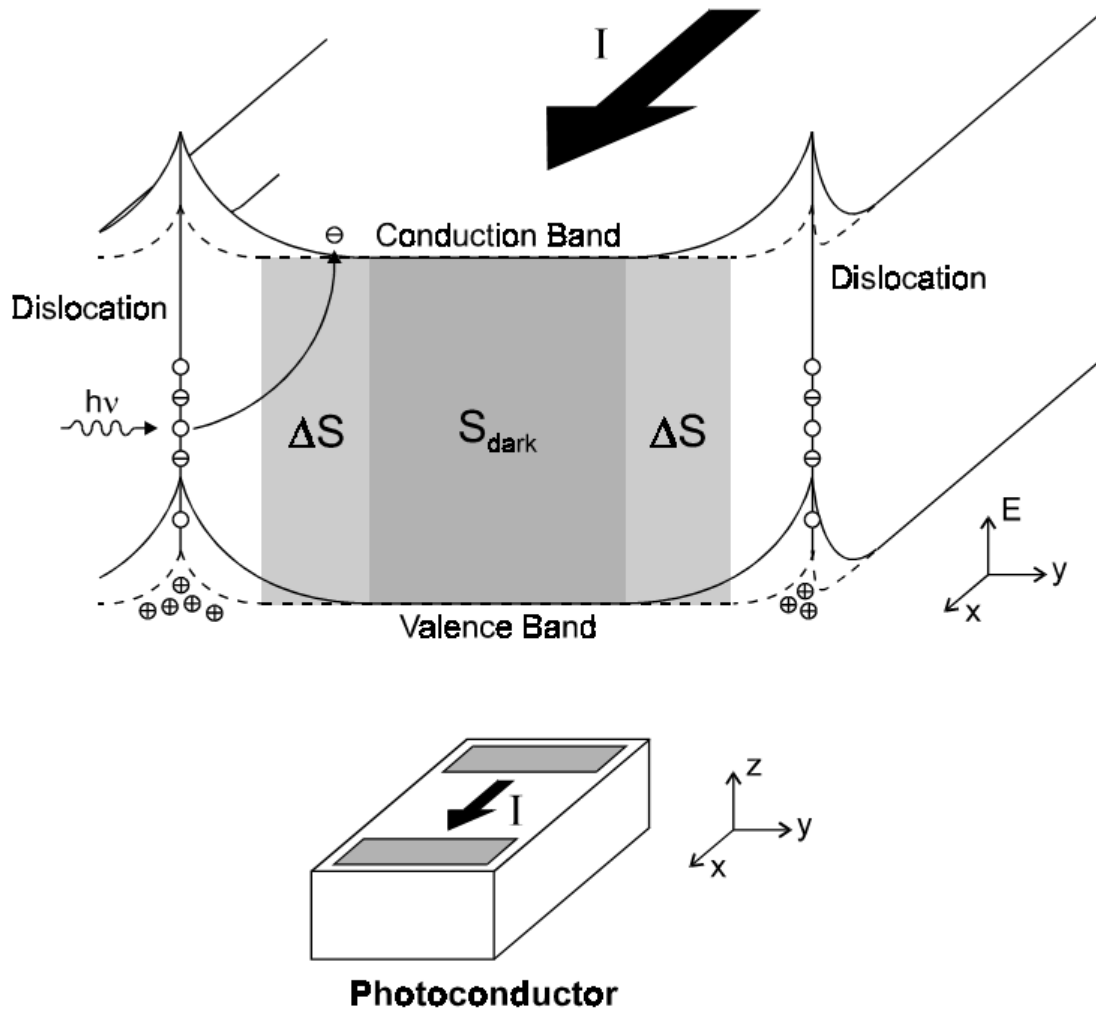
response below bandgap, and suffer from PPC effects [13]. Good visible-blind devices are not obtained so far. As shown in figure 4, the detectors show extremely slow and non-exponential transient responses, which are responsible for their frequency dependent ac responsivity. The importance of the tunnel recombination, which increases with time and dominates the response even in the undoped sample, is shown in the inset.

These results support the presence of a photoconductive gain mechanism. The standard model for such an effect is described in terms of a long hole trapping time that causes a minority recombination time much longer than the electron transit time [10]. Although this



**Figure 4.** Normalized photocurrent decays of  $\text{Al}_{0.23}\text{Ga}_{0.77}\text{N}$  photoconductors, after an excitation light pulse from an He–Cd laser, and their computer simulation. Inset: evolution of the tunnel:thermionic current ratio with time and Si doping (after [13]).

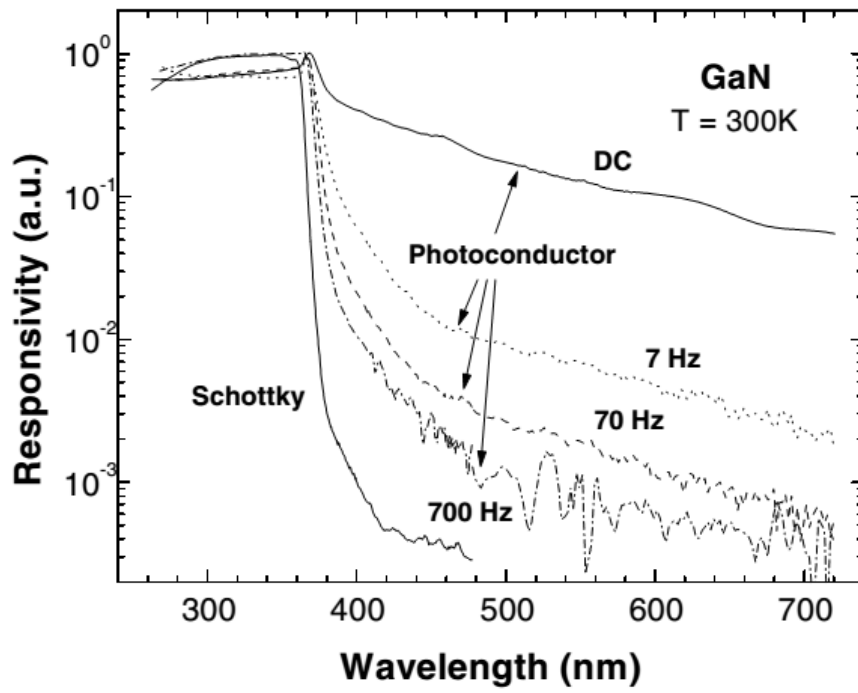
mechanism may explain some low frequency gain present in AlGaN photodetectors [15, 16], the characteristics of GaN photoconductors can be better understood by a modulation of the effective sample conduction section, due to the changes in the space charge regions generated by the dislocations, as described in [17, 18]. This model also explains the high photoconductor



**Figure 5.** Diagram of the energy bands in a section of the photoconductor perpendicular to the current flux. Dashed lines indicate the changes of band-bendings around dislocations and due to illumination (after [19]).

response below the bandgap. The levels responsible for visible absorption can be due either to point defects, such as dopants or vacancies, or to defects localized in lattice discontinuities (dislocations, grain boundaries and interfaces). If these defects are charged, they originate depletion regions around them, which reduce the effective conduction section of the device (figure 5). Under illumination, they are ionized, the net charge around the defects decreases, the associated space charge regions shrink and the effective conduction section of the device increases. This modulation of the effective conduction section may originate the PPC observed in this material below the gap. Thus, the defect-related space charge regions involved in the dc photocurrent mechanism cannot react as the chopper frequency increases. As shown in figure 6 for frequencies from 7 Hz to 700 Hz, the responsivity decreases markedly, its dependence on optical power tends to flatten and its below-the-gap response is lowered [19]. These results indicate that in characterizing photoconductive detectors, quantitative results depend on both materials parameters but also on the measurement details, explaining the dispersion of results found in the literature.



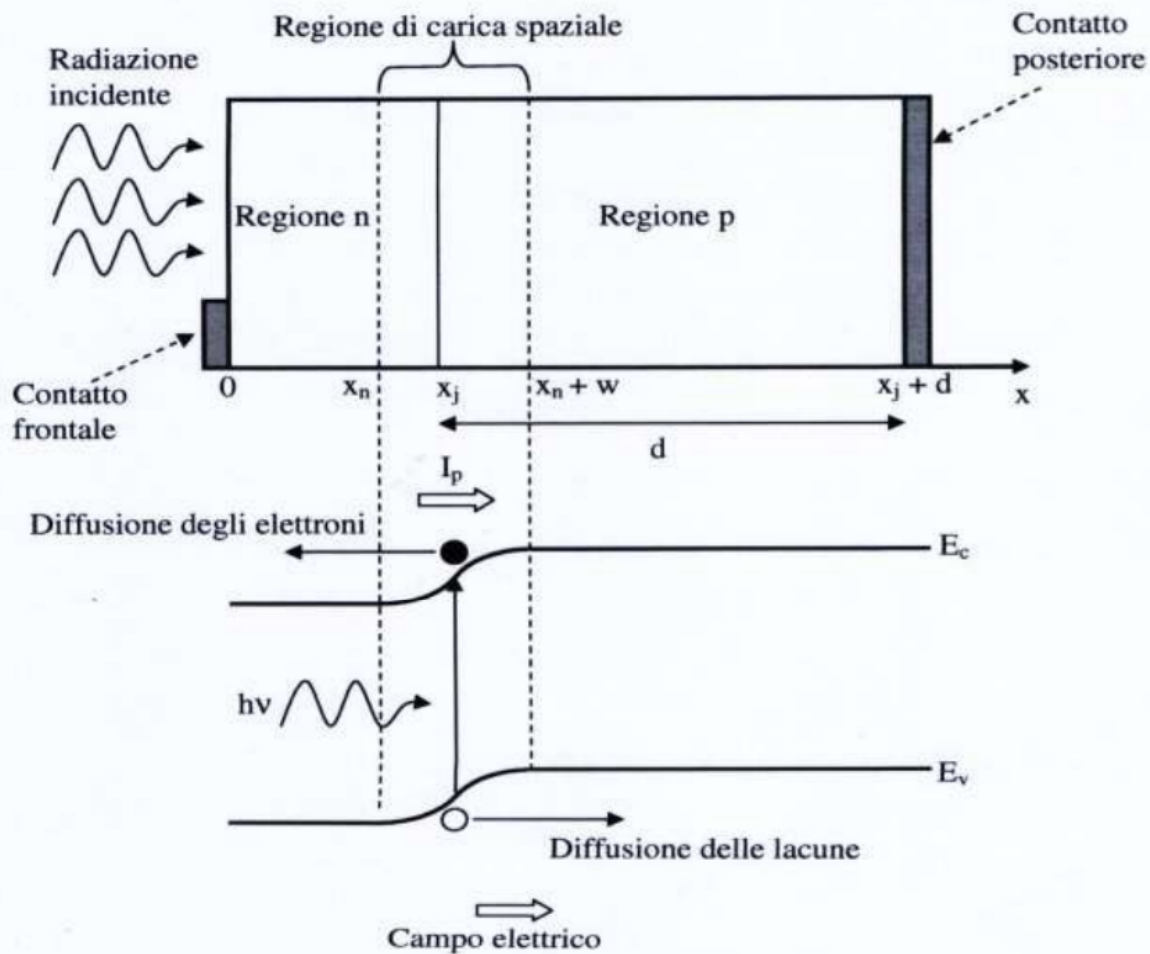


**Figure 6.** Normalized spectral response of a photoconductor measured with a lock-in technique and different chopping frequencies. The spectrum of a Schottky photodiode on the same sample is also shown for comparison (after [19]).

# Rivelatori p-n e p-i-n

## 2.2 RIVELATORI A GIUNZIONE p-n

L'esempio più comune di rivelatore fotovoltaico è la giunzione brusca p-n polarizzata inversamente, detta semplicemente **fotodiode**. Nella figura seguente è mostrato il principio di funzionamento dei fotodiode.



**Figura 2.7.** Geometria e diagramma a bande di un rivelatore a giunzione p-n.

I fotoni con energia superiore alla gap incidono sulla superficie frontale del dispositivo (in questo caso la regione n), generando coppie elettrone-lacuna su entrambi i lati della giunzione. Per diffusione, gli elettroni e le lacune generate a distanza inferiore alla lunghezza di diffusione dalla giunzione raggiungono la regione di carica spaziale, ove sono separate dal forte campo elettrico presente: i portori minoritari vengono accelerati fino a diventare maggioritari dall'altro lato della giunzione. In questo modo si viene a generare una fotocorrente che fa traslare la caratteristica corrente-tensione in direzione delle correnti negative, come mostrato in figura 2.8.

Generalmente nei fotodiode il guadagno  $g$  è uguale ad 1, pertanto la fotocorrente vale:

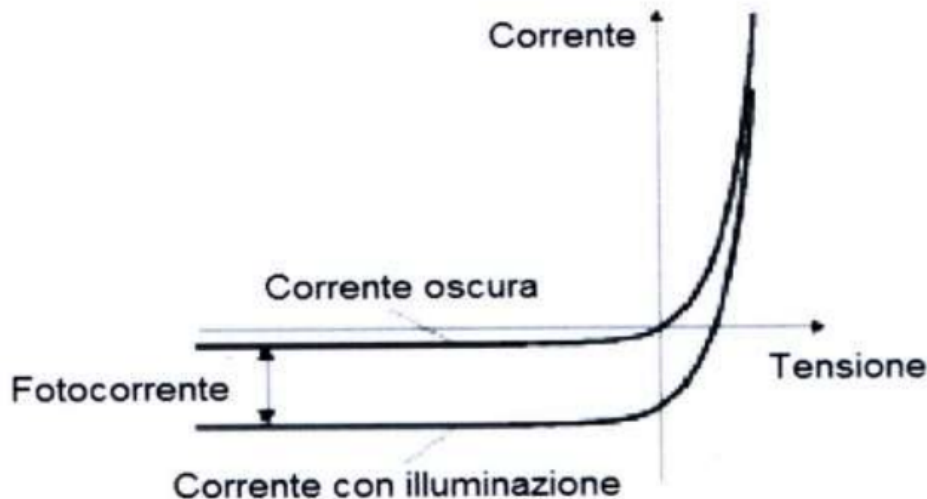


Figura 2.8. Caratteristica corrente-tensione di un fotodiode.

$$I_p = \eta q A \Phi \quad (2.6)$$

dove  $\Phi$  è il flusso di fotoni per unità di superficie ( $s^{-1}cm^{-2}$ ). La corrente totale si può allora scomporre in due componenti, una dipendente solamente dalla tensione (la corrente oscura  $I_o$ ) e l'altra dipendente solamente dalla radiazione incidente (cioè la fotocorrente  $I_p$ ).

$$I(V, \Phi) = I_o(V) - I_p(\Phi) \quad (2.7)$$

Nella rivelazione della radiazione, i fotodiode lavorano in un qualsiasi punto della caratteristica I-V. Solitamente vengono polarizzati inversamente in applicazioni ad alta frequenza per ridurre la costante di tempo RC dei dispositivi stessi.

Il meccanismo di trasporto fondamentale nei fotodiode p-n ideali è la **corrente di diffusione**, dovuta all'iniezione di elettroni dalla zona n alla zona p, e di lacune dalla zona p alla zona n. L'espressione della corrente in un diode limitato dalla diffusione è

$$I_D = I_{sat} \left[ \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] \quad (2.11)$$

con  $I_{sat}$  corrente inversa di saturazione.

Per ottenere un'alta efficienza quantica, è necessario che la regione della giunzione illuminata sia sufficientemente stretta così da permettere ai portatori generati di raggiungere la barriera di potenziale della giunzione per diffusione. Solitamente si realizzano i fotodiode in modo che la radiazione sia assorbita da una parte della giunzione, ad esempio la regione p nella figura; si realizzano quindi giunzioni con la regione di tipo n molto stretta. Considerando solo l'efficienza quantica interna (ovvero trascurando le perdite dovute alla riflessione superficiale della radiazione) e supponendo che il contatto posteriore abbia velocità di ricombinazione superficiale nulla e non rifletta la radiazione, si trova che, se lo spessore  $d$  della zona p è molto maggiore della lunghezza di diffusione dei portatori minoritari  $L_e$  (in questo caso elettroni), l'efficienza quantica è data da [4]

$$\eta(\lambda) = (1-r) \frac{\alpha(\lambda)L_e}{1 + \alpha(\lambda)L_e}$$

Alta efficienza quantica si ottiene quindi utilizzando uno strato anti-riflesso per minimizzare la riflessione superficiale e assicurandosi che il dispositivo sia più spesso della lunghezza di assorbimento.

Una teoria generale sul rumore nei fotodiodi applicabile in qualsiasi condizione di polarizzazione e che tenga conto di tutte le correnti di perdita, non è stata sviluppata. Il meccanismo intrinseco di rumore di un fotodiodo è comunque il rumore shot dovuto alla corrente che attraversa il diodo.

In assenza di polarizzazione si avverte il contributo del rumore termico. A frequenze basse ( $< 1$  kHz) domina il rumore flicker.

Il tempo di risposta è determinato dalla costante di tempo RC. La resistenza è dovuta al parallelo della resistenza differenziale del diodo con la somma della resistenza serie del diodo stesso e della resistenza di carico; la capacità è invece data dalla capacità di giunzione. Per ridurre  $\tau_{RC}$  si devono diminuire l'area di giunzione o le resistenze serie e di carico, oppure aumentare la tensione inversa di polarizzazione. Escluso quest'ultimo caso, le altre modifiche diminuiscono la detectivity, pertanto in applicazioni di alta frequenza i fotodiodi vengono polarizzati inversamente.

L'efficienza quantica di un fotodiodo p-n dipende dalla percentuale di fotoni assorbiti nella zona di carica spaziale, o ad una distanza minore della lunghezza di diffusione dalla giunzione; inoltre la velocità di risposta dipende dalla capacità di giunzione, che è inversamente proporzionale allo spessore  $w$  della zona svuotata. Sarebbe quindi auspicabile che un fotodiodo abbia una zona svuotata molto ampia. Per questo motivo si è realizzato il **fotodiodo p-i-n**, ovvero un fotodiodo nel quale la zona di carica spaziale viene definita dal processo di fabbricazione. Consiste in un diodo nel quale viene introdotta una regione priva di drogaggio (zona i) tra le regioni  $p^+$  ed  $n^+$ , e si progetta in modo che la zona svuotata coincida praticamente con la zona i, come mostrato in figura.

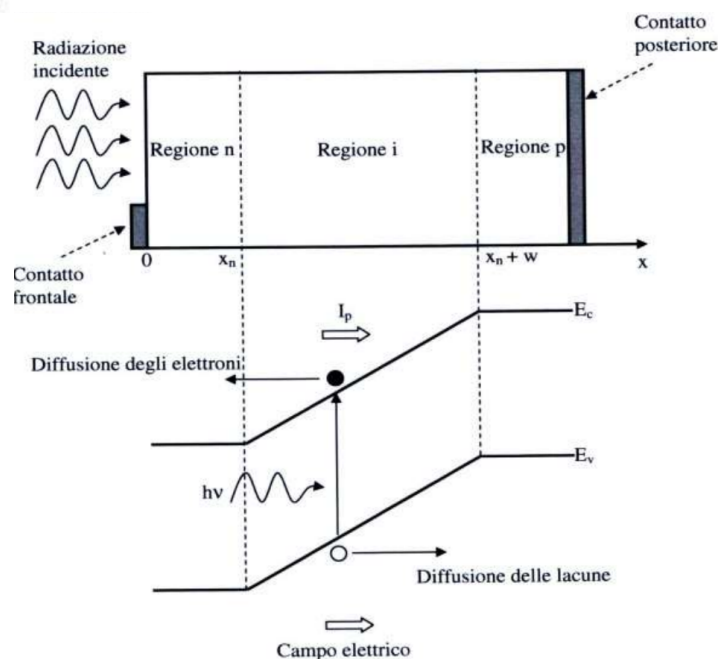


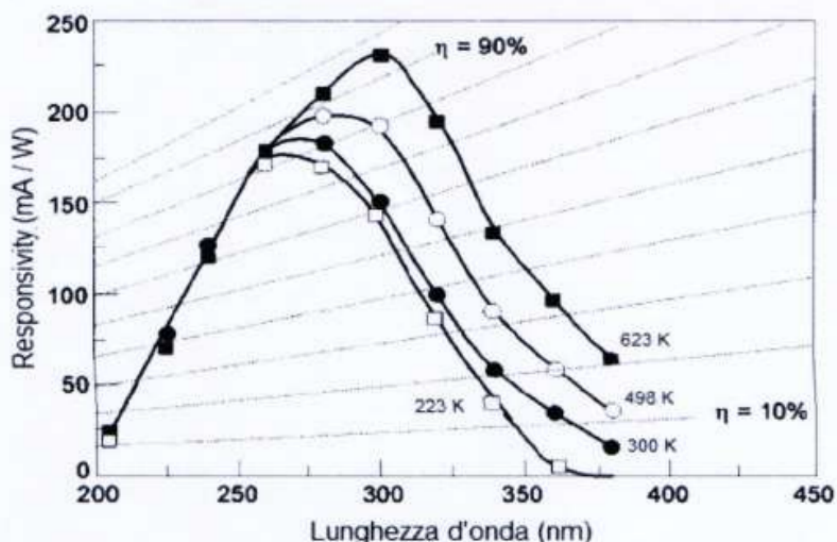
Figura 2.9. Geometria e diagramma a bande di un fotodiodo p-i-n.

Per definire il valore ottimo dello spessore  $w$  bisogna massimizzare la percentuale di fotoni assorbiti nella zona svuotata, e ciò comporta  $w \gg 1/\alpha$  (con  $\alpha$  coefficiente di assorbimento del materiale), e contemporaneamente minimizzare il tempo di risposta, ovvero scegliere un valore di  $w$  elevato per ottenere una capacità di giunzione piccola. D'altra parte, però, se la capacità di giunzione è troppo bassa,  $\tau_{RC}$  diventa paragonabile a  $\tau_{tr}$  che dipende direttamente da  $w$  stesso: è necessario quindi un compromesso tra queste due richieste contrastanti.

Quando il campo elettrico in un semiconduttore aumenta oltre un certo valore, i portatori guadagnano abbastanza energia (maggiore di  $E_g$ ) da potere eccitare coppie elettrone-lacuna per **ionizzazione da impatto**. Un **fotodiodo a valanga** (APD) lavora convertendo ogni fotone rivelato in una cascata di coppie di portatori liberi. Questi dispositivi sono dei fotodiodi polarizzati con grande tensione inversa, così il campo elettrico risulta molto intenso, i portatori vengono accelerati, acquistando abbastanza energia da eccitare nuove coppie per ionizzazione da impatto.

I primi fotodiodi p-n per applicazioni nel campo dell'ultravioletto furono realizzati in silicio, la cui tecnologia così ben affermata ne fa ancora oggi uno dei materiali più utilizzati in queste applicazioni. Costruire fotodiodi in silicio con alta efficienza quantica non risulta essere una cosa difficoltosa; il problema è invece fare in modo che tale efficienza venga mantenuta sotto continua irradiazione ultravioletta e per lunghi periodi di tempo. Inoltre i fotorivelatori in Si hanno altri due svantaggi, e cioè avere un alta responsivity nell'infrarosso, che viene eliminata con difficoltà da filtri, e l'essere insensibili a fotoni con lunghezza d'onda inferiore a 120 nm, a causa dello spesso strato antiriflesso di  $\text{SiO}_2$  presente sulla superficie.

A differenza del silicio, un semiconduttore a gap più ampia come il SiC risulta essere più interessante in applicazioni UV, in quanto caratterizzato da un più grande valore di tensione di rottura, una conducibilità termica più elevata e una temperatura di funzionamento della giunzione più alta. Ovviamente il rapporto UV/VIS risulta più elevato rispetto al Si, come si può notare nella figura 2.11, con picco di responsivity



**Figura 2.11.** Responsivity di un fotodiodo p-n realizzato in SiC misurata per diversi valori di temperatura.

variabile tra 268 e 299 nm, dipendente dalla temperatura [4].

Utilizzando invece GaN si è riusciti a realizzare giunzioni p-n illuminate dalla regione p [7], con valori di responsivity di 140 mA/W a 365 nm (figura 2.12), elevato rapporto UV/VIS e con una caratteristica importante, ovvero la linearità della risposta con la potenza incidente (come mostrato in figura 2.13).

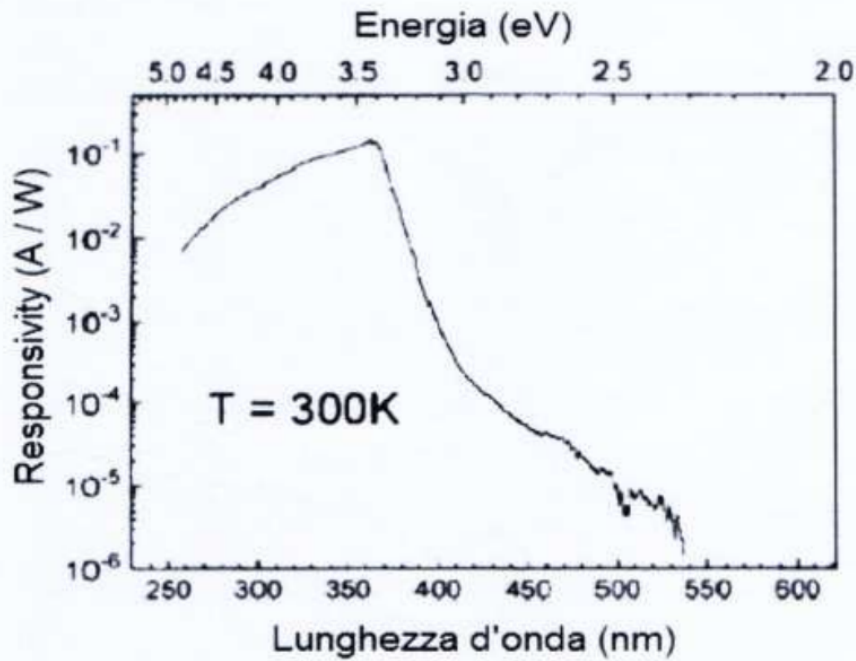


Figura 2.12. Responsivity di un fotodiode p-n realizzato in GaN a temperatura ambiente.

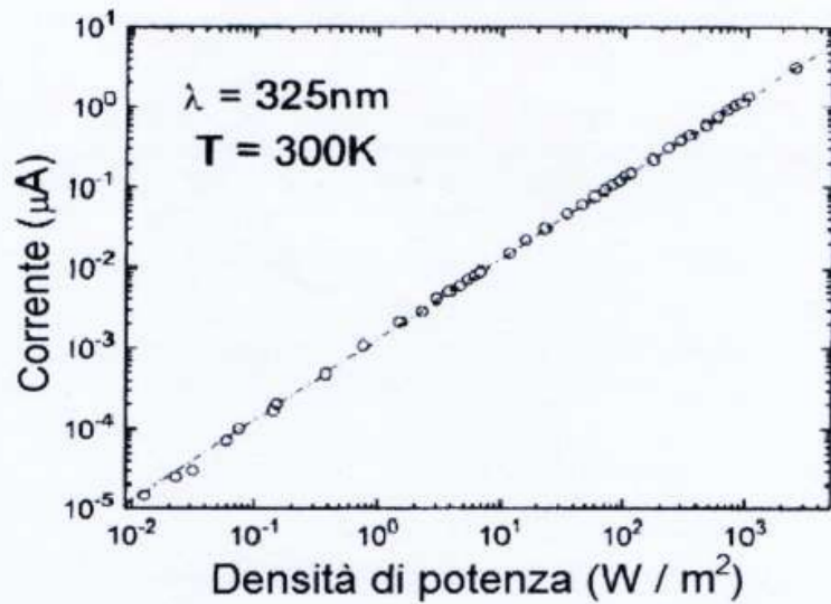
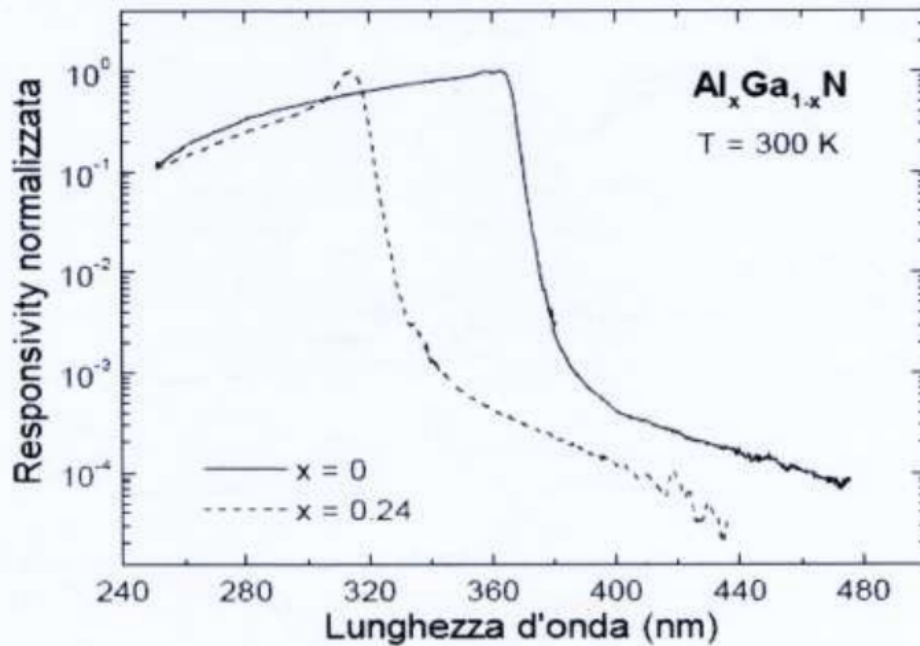


Figura 2.13. Andamento della fotocorrente di un fotodiode p-n in GaN in funzione della potenza incidente con lunghezza d'onda di 325 nm.

Si può notare dalla figura 2.12 una diminuzione della risposta a lunghezze d'onda inferiori alla gap, dovuta a perdite per diffusione nella regione p. Comportamento simile si è ottenuto con la realizzazione di fotodiode p-i-n.

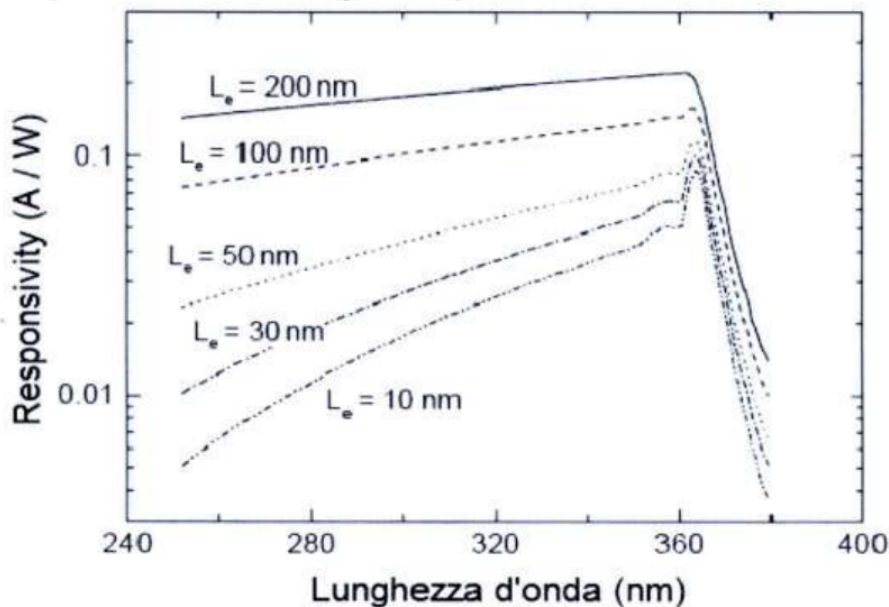


**Figura 2.14.** Responsivity normalizzata di fotodiodi p-i-n in AlGaIn con diverso contenuto di alluminio.

Analogamente, realizzando fotodiodi in AlGaIn si sono ottenute risposte lineari con la potenza, alta responsivity e rapporto UV/VIS maggiore di  $10^4$  [5], come mostrato in figura 2.14.

Talvolta si è notata una diminuzione della risposta per valori crescenti della frazione molare  $x$  dell'alluminio nel composto

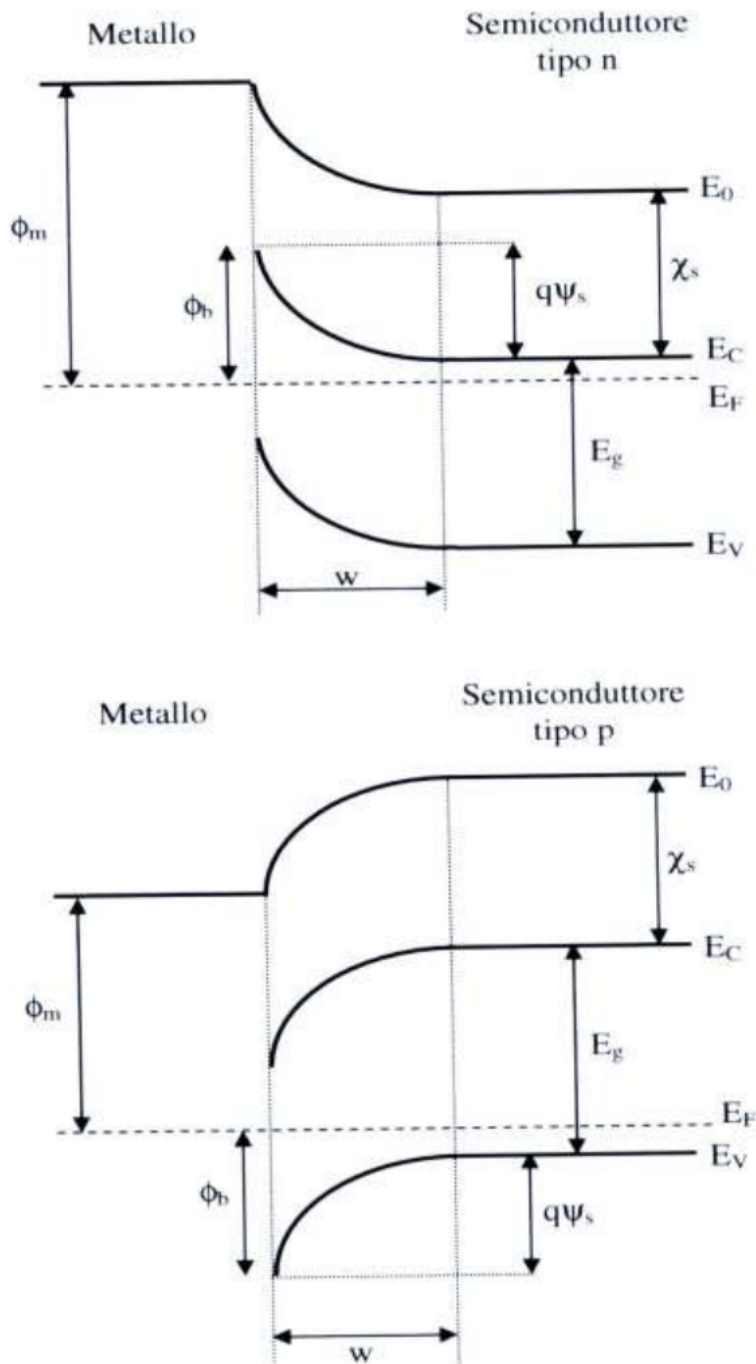
Questo perché, a causa della diminuzione della qualità del cristallo, viene a ridursi la lunghezza di diffusione dei portatori minoritari (gli elettroni nella regione p)  $L_e$ . Siccome i portatori fotogenerati vicino la superficie devono diffondere verso la giunzione per essere raccolti, se il valore di  $L_e$  è troppo piccolo, molti di essi si ricombinano prima di arrivare alla giunzione stessa, e tale effetto è più sentito per lunghezze d'onda minori, in quanto l'assorbimento superficiale è maggiore. In figura è mostrata la responsivity al variare di  $L_e$ .



**Figura 2.15.** Effetto della lunghezza di diffusione dei portatori minoritari (elettroni) nella regione p sulla responsivity di fotodiodi p-i-n realizzati in GaN.

## RIVELATORI A BARRIERA SCHOTTKY

I fotodiodi a barriera Schottky hanno trovato grandissima applicazione nella rivelazione di radiazione ultravioletta, e rispetto ai rivelatori a giunzione p-n presentano alcuni vantaggi, come semplicità di fabbricazione ed alta velocità di risposta. La formazione della barriera è mostrata nella figura 2.16. Quando il semiconduttore entra in contatto col metallo, i portatori si distribuiscono finché i livelli di Fermi di entrambi i materiali coincidono. La continuità del livello dell'energia del vuoto  $E_0$ , fa sì che venga prodotta una discontinuità dell'energia tra il livello di Fermi del metallo e la banda di



**Figura 2.16.** Diagramma a bande di un fotodiodo Schottky realizzato con semiconduttore di tipo n (in alto) e p (in basso).



conduzione del semiconduttore. Al di là della giunzione le bande del semiconduttore si curvano fino a recuperare l'andamento normale all'interno del materiale. Questa curvatura implica l'esistenza di un intenso campo elettrico in prossimità del metallo; questo campo elettrico spazza via i portatori maggioritari, generando una zona di carica spaziale, la cui ampiezza dipende dall'altezza della barriera  $\phi_b$  e dalla concentrazione e distribuzione del drogante. Secondo il modello di Schottky-Mott, il valore di  $\phi_b$  dipende solamente dal lavoro di estrazione del metallo  $\phi_m$  e dall'affinità elettronica del semiconduttore  $\chi_s$ , che si definiscono rispettivamente come le energie necessarie per portare un elettrone dal livello di Fermi nel metallo o dalla banda di conduzione nel semiconduttore fino al livello  $E_0$ .

Dalle figure si ricavano le espressioni dell'ampiezza della barriera, e cioè

$$\phi_{bn} = \phi_m - \chi_s \quad (2.21)$$

per un semiconduttore di tipo n, e

$$\phi_{bp} = E_g + \chi_s - \phi_m \quad (2.22)$$

per un semiconduttore di tipo p. Occorre dire che, nei casi pratici, l'altezza della barriera non segue queste semplici relazioni con  $\phi_m$ , a causa di stati che vengono a crearsi all'interfaccia metallo-semiconduttore, per effetto di cariche accumulate sulla superficie, o di reazioni chimiche tra i materiali.

Nei fotorivelatori Schottky, la fotocorrente è dovuta a due processi diversi, a seconda della lunghezza d'onda dei fotoni assorbiti. Il primo è la generazione di elettroni nel metallo e la loro iniezione nel semiconduttore, e si osserva con l'assorbimento di fotoni la cui energia è maggiore dell'ampiezza della barriera  $\phi_b$ , ma minore del gap  $E_g$ . Il secondo è la generazione di coppie elettrone-lacuna nel semiconduttore e la loro separazione per effetto del campo elettrico, e avviene quando  $h\nu > E_g$  (tale assorbimento può avvenire sia nella zona di carica spaziale di ampiezza  $w$ , che ad una distanza minore della lunghezza di diffusione da essa). Il secondo processo è più efficiente del primo e quindi si ottimizzano i fotodiodi Schottky per fare in modo che sia questo quello dominante: così il limite di lunghezza d'onda superiore dello spettro di risposta coincide con la gap del materiale.

Il trasporto delle cariche in una giunzione metallo-semiconduttore è dovuto principalmente ai portatori maggioritari, a differenza di quanto avviene nelle giunzioni p-n. Il meccanismo di trasporto principale è infatti l'emissione di elettroni dal semiconduttore al metallo al di sopra della barriera di potenziale.

La relazione corrente-tensione è:

$$I_E = I_{sat} \left[ \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right]$$

Il diodo Schottky è un dispositivo a guadagno unitario, per cui la responsivity risulta

$$R_i = \frac{I_p}{P_{opt}} = \frac{\lambda q}{hc} \eta \quad (2.27)$$

Il rumore è dovuto a tre componenti, ovvero il rumore termico, il rumore 1/f e il rumore shot.

A frequenze medie, il rumore dominante è quello shot, mentre a basse frequenze si avverte il contributo del rumore  $1/f$ . Il rumore termico risulta essere trascurabile rispetto alle altre sorgenti di rumore.

La risposta temporale del rivelatore Schottky è limitata solo dal tempo di carica del diodo, cioè dal prodotto  $RC$ , dove  $R$  è la somma della resistenza serie del dispositivo e della resistenza di carico, e  $C$  è la capacità di barriera, data da

$$C = A \sqrt{\frac{qN_D \epsilon}{2(\psi_s + V)}} \quad (2.29)$$

con  $V$  tensione inversa applicata e  $\psi_s$  barriera di potenziale tra l'interno del semiconduttore e la superficie, nota come curvatura della banda. Poiché la resistenza serie del diodo è indipendente dalla polarizzazione, con i fotodiodi Schottky è possibile ottenere una grande velocità di risposta aumentando la tensione inversa applicata.

Uno svantaggio di tali rivelatori è che essi hanno un comportamento fortemente dipendente dalla temperatura, e questo è un inconveniente importante per l'utilizzo nella rivelazione di fiamma: è necessario quindi prevedere un sistema di raffreddamento in questa applicazione.

Per molte applicazioni, i fotodiodi a barriera Schottky sono superiori ad altri tipi di rivelatori. Sono particolarmente promettenti come rivelatori calibrati, poiché sono relativamente insensibili a contaminazioni superficiali, mostrano un'elevata stabilità a radiazioni UV di elevata intensità e posseggono un'alta efficienza quantica. I rivelatori UV Schottky vengo realizzati utilizzando materiali diversi, tra cui semiconduttori a gap ampia come ZnO o diamante.

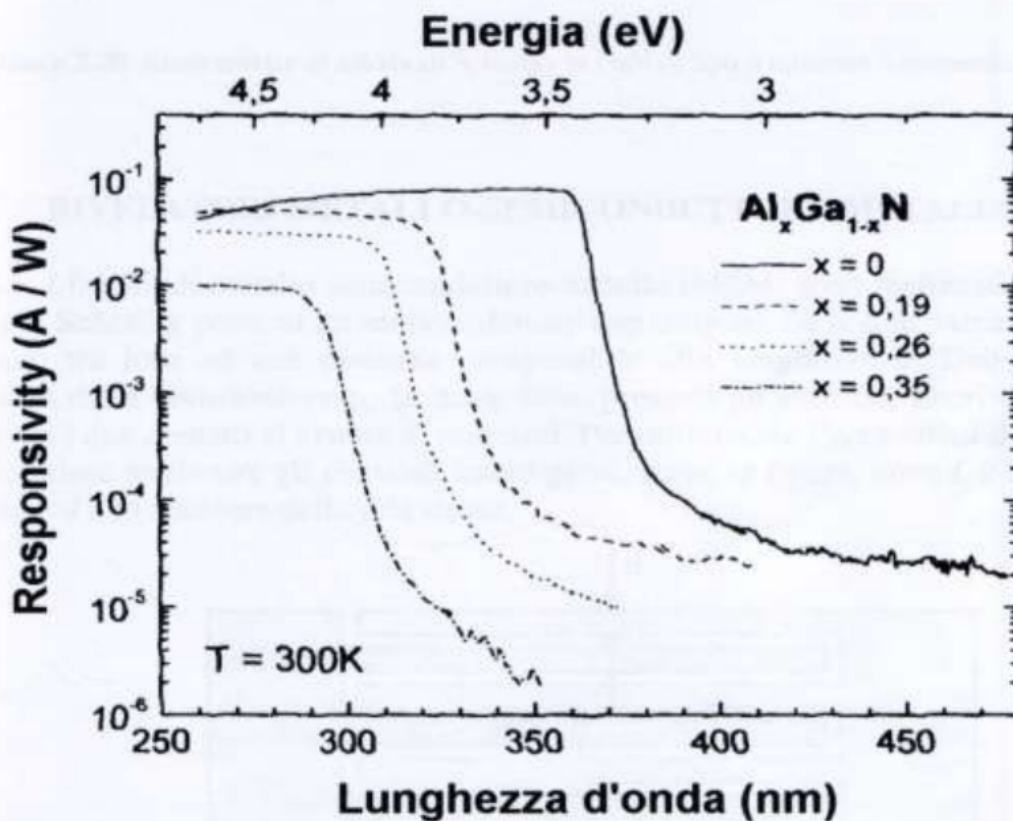
Altri materiali con caratteristiche interessanti per la realizzazione di fotodiodi Schottky per ultravioletto sono sicuramente il GaP e il GaAsP, dotati di una elevata efficienza quantica e di una stabilità prolungata con l'assorbimento continuo della radiazione. Tali rivelatori necessitano comunque di un eventuale filtraggio per il visibile, in quanto la loro risposta si estende oltre i 500 nm.

Analogamente ai fotodiodi p-n, il SiC viene utilizzato come materiale per realizzare rivelatori Schottky UV. Sono stati realizzati fotodiodi con drogaggio sia di tipo p che di tipo n, e utilizzando come metallo titanio [4]; molti mostrano un buon comportamento rettificante e basse correnti oscure e, in generale, quelli realizzati con semiconduttore di tipo p presentano una risposta più elevata rispetto a quelli di tipo n, poiché il campo elettrico interno risulta più elevato (quasi il doppio) nei primi rispetto ai secondi.

Grande interesse destano ovviamente GaN e AlGaN, grazie alla loro gap elevata. Sono stati realizzati fotodiodi Schottky utilizzando ad esempio GaN di tipo p con contatti in Ti e AlGaN di tipo n con contatti in Au [5][7]. In tutti i dispositivi la fotocorrente varia linearmente con la potenza, sia per lunghezze d'onda superiori che inferiori alla gap, indipendentemente dalle dimensioni, dal contenuto di alluminio e dal metallo utilizzato per realizzare il contatto Schottky. Come si nota dalla figura 2.19, la risposta dei fotodiodi in AlGaN di tipo n mostra un rapporto UV/VIS superiore a  $10^3$ , con lunghezza d'onda di taglio che diminuisce con l'aumentare del contenuto di Al e col diminuire della temperatura, a causa dell'aumento della gap. Inoltre la responsivity rimane approssimativamente costante per energie al di sopra della gap, al contrario di quanto accade con i fotodiodi p-n e p-i-n. Il fatto che la regione di carica spaziale sia localizzata all'interfaccia tra il semiconduttore e il metallo previene la diminuzione dell'efficienza quantica per lunghezze d'onda minori della gap tipica dei rivelatori a giunzione, dove i portatori fotogenerati dovevano diffondere nello strato superiore prima di giungere nella zona svuotata presso la giunzione. All'aumentare della

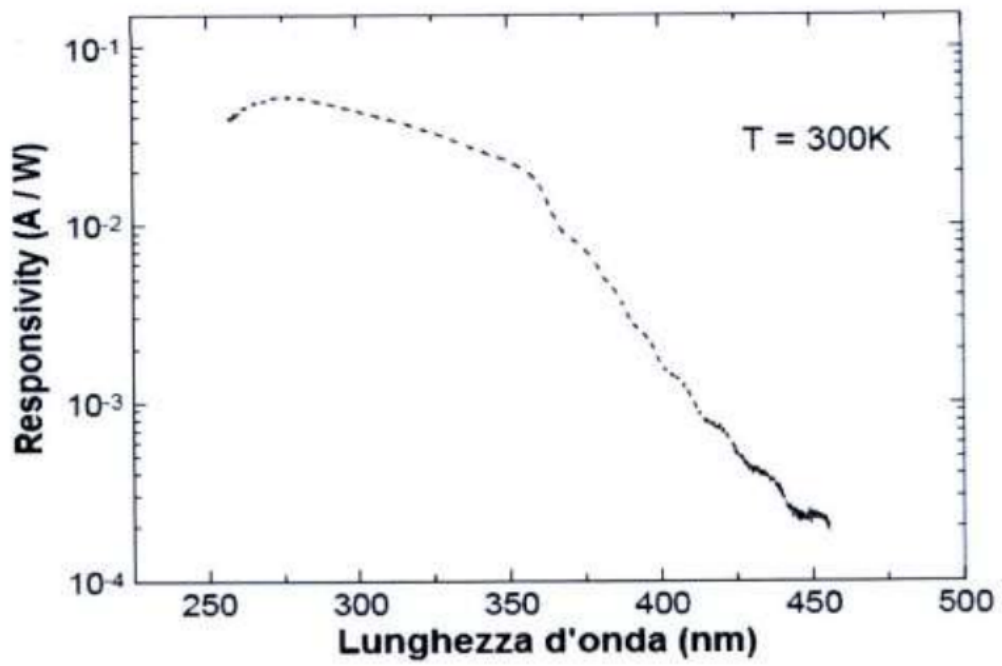
concentrazione di alluminio si osserva invece una diminuzione della responsivity.

Pure in tale caso, la responsivity dipende dalla lunghezza di diffusione dei portatori; quest'ultima, che dipende dal tempo di vita medio e dalla mobilità, diminuisce con l'aumento del contenuto di Al.



**Figura 2.19.** Responsivity di fotodiodi Schottky in AlGa<sub>x</sub>N di tipo n con diverso contenuto di alluminio a temperatura ambiente.

I fotodiodi Schottky fabbricati su GaN di tipo p presentano invece un contrasto UV/VIS di circa 100 (figura 2.20). La diminuzione esponenziale della responsivity per lunghezze d'onda superiori alla gap indica la presenza di una coda di stati che penetrano dalla banda di valenza nella banda proibita. Questa coda corrisponde ai livelli profondi causati dal drogante utilizzato, il Mg.



**Figura 2.20.** Responsivity di fotodiodi Schottky in GaN di tipo p misurata a temperatura ambiente.

# Fotodiodi MSM UV

## RIVELATORI METALLO-SEMICONDUCTTORE-METALLO

I fotodiodi metallo-semiconduttore-metallo (MSM) sono realizzati mediante due contatti Schottky posti su un semiconduttore non drogato. Se le due barriere Schottky si trovano tra loro ad una distanza paragonabile alla lunghezza di Debye (ovvero la distanza dalla giunzione entro la quale sono presenti gli elettroni liberi in eccesso), la zona tra i due contatti si svuota di portatori. Per ottimizzare l'area ottica del dispositivo, si preferisce realizzare gli elettrodi interdigitati, come in figura, dove  $L$  è la distanza tra le dita e  $d$  è lo spessore delle dita stesse.

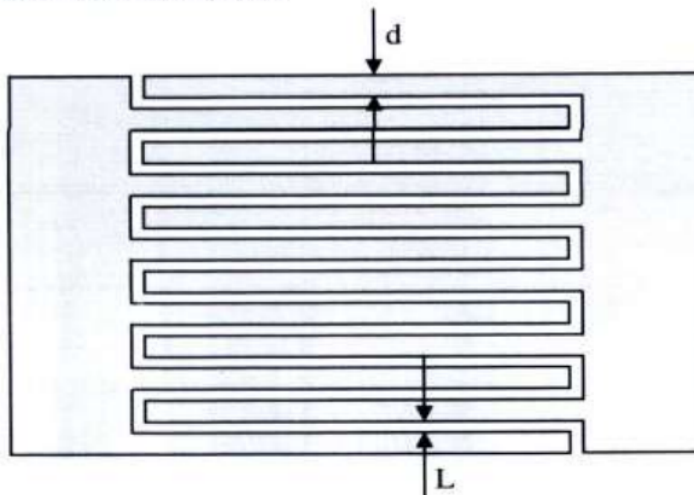


Figura 2.21. Geometria di un fotodiode MSM realizzato con elettrodi interdigitati.

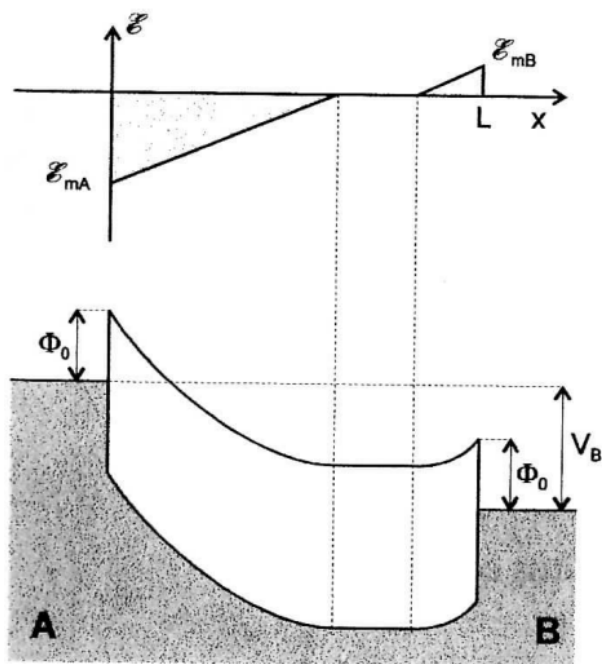
La struttura laterale planare permette di ottenere capacità molto basse, con conseguente ampiezza di banda elevata.

Applicando una tensione  $V_B$  tra gli elettrodi, uno dei contatti (A) viene polarizzato inversamente, l'altro (B) direttamente (figura 2.22 a). Aumentando la tensione di polarizzazione, la somma delle zone di carica spaziale associate alle barriere aumenta.

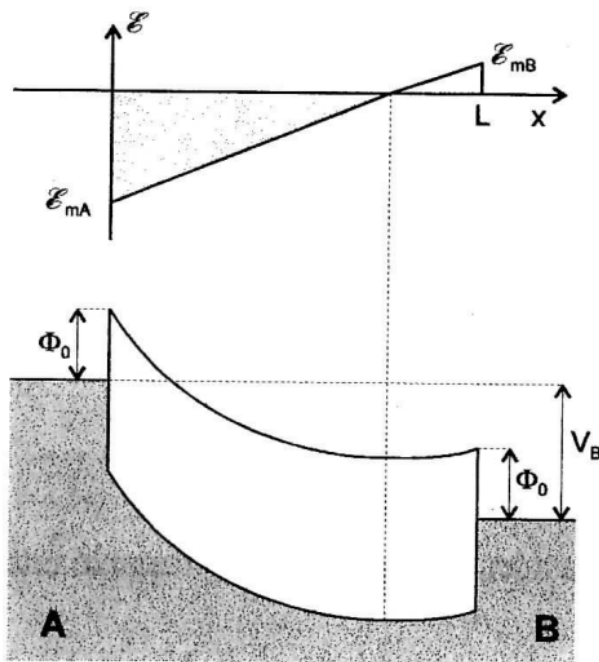
Arrivati ad un valore di tensione  $V_S$ , detta **tensione di svuotamento**, le zone di carica spaziale si espandono fino a coprire tutta la regione tra gli elettrodi, come in figura 2.22 b. Se si continua ad aumentare la tensione, si arriva ad un punto in cui il campo elettrico per  $x = L$  si annulla e le bande di energia si appiattiscono (figura 2.22 c). La tensione necessaria a raggiungere questa situazione prende il nome di **tensione di banda piatta**,  $V_{BP}$ . Per tensioni superiori a  $V_{BP}$ , le bande di energia si incurvano, come è mostrato in figura d, fino ad arrivare alla tensione di rottura del dispositivo.

Per tensioni superiori a  $V_{BP}$  (figura 2.22 d), l'altezza della barriera effettiva vista dalle lacune dalla parte del contatto B si riduce considerevolmente a causa del campo elettrico. In queste condizioni la corrente di emissione termoionica delle lacune può raggiungere valori comparabili, se non superiori, a quella degli elettroni.

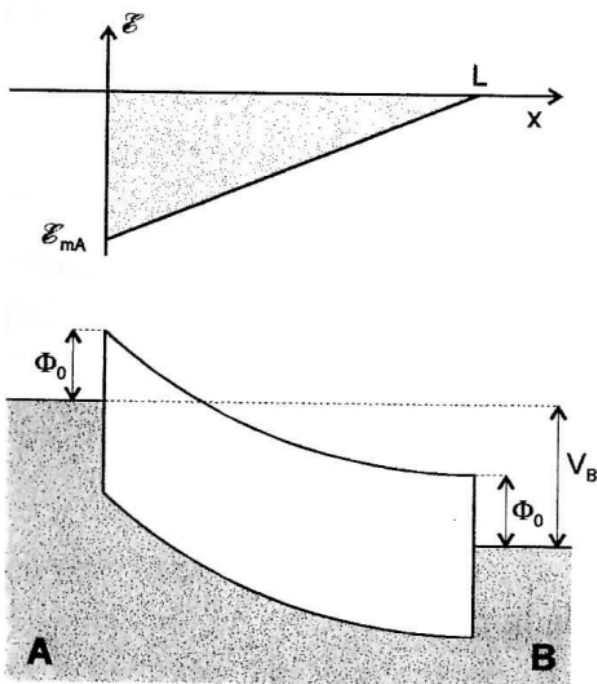
La corrente oscura dei fotodiode MSM è la somma delle correnti delle lacune e degli elettroni. Per tensioni di polarizzazione basse, l'iniezione di elettroni nel contatto polarizzato inversamente è il meccanismo di conduzione dominante. Quando aumenta la



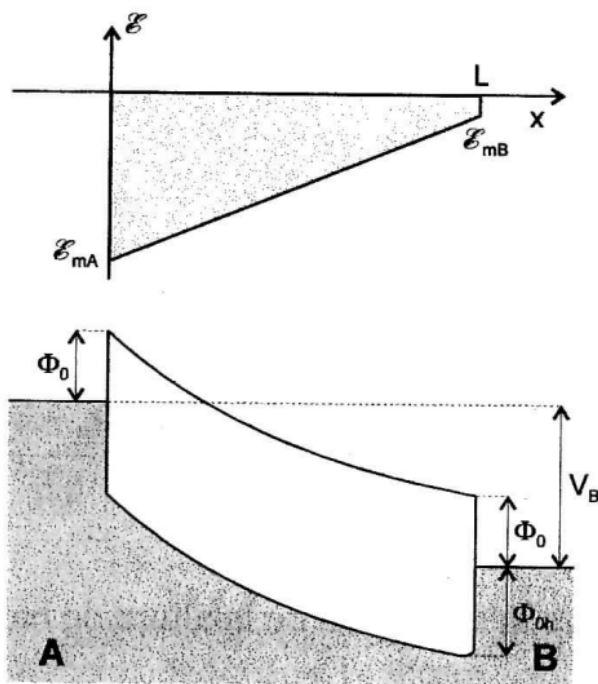
(a)



(b)



(c)



(d)

Diagramma a bande di un fotodiodo MSM simmetrico al variare della tensione di polarizzazione  $V_B$ : (a)  $V_B < V_S$ ; (b)  $V_B = V_S$ ; (c)  $V_B = V_{BP}$ ; (d)  $V_B > V_{BP}$ .

polarizzazione, interviene anche l'iniezione delle lacune nel contatto polarizzato direttamente. Infine, quando la zona tra gli elettrodi si svuota completamente, l'iniezione delle lacune diventa il meccanismo dominante. Il valore della corrente oscura è comunque basso, almeno per tensioni minori di  $V_{BP}$ .

In questi dispositivi non esiste il meccanismo del guadagno, dato che l'altezza delle barriere Schottky evita l'iniezione di portatori maggioritari. La fotocorrente è dovuta alle coppie elettrone-lacuna generate con l'assorbimento della radiazione, che vengono spazzate via dall'intenso campo elettrico presente tra gli elettrodi. Essa è data da:

$$I_p = \eta q A_{opt} \Phi \quad (2.42)$$

con  $\Phi$  flusso di fotoni. La responsivity vale

$$R_i = \frac{I_p}{P_{opt}} = \frac{\lambda q}{hc} \eta \quad (2.43)$$

Nei fotodiodi MSM reali, gli elettroni liberi possono attraversare le barriere Schottky per effetto tunnel, dando luogo a una corrente di perdita dei portatori maggioritari, che subisce lo stesso effetto di guadagno dei fotoconduttori. Questo guadagno deteriora seriamente il funzionamento del dispositivo a basse frequenze, rendendo probabile l'apparizione di fenomeni di persistenza (PPC). Inoltre i fotorivelatori MSM possono presentare fenomeni di valanga, se le tensioni di polarizzazione sono molto elevate.

Le sorgenti di rumore caratteristiche in questi rivelatori sono il rumore shot ad alta frequenza e il rumore flicker a bassa frequenza, entrambi dati dalle classiche relazioni.

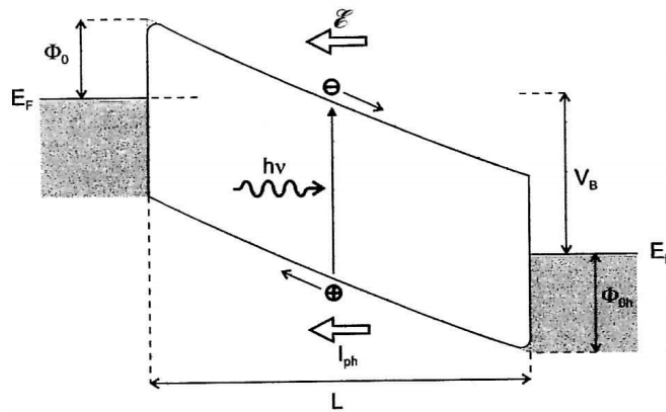
Il tempo di risposta dei fotodiodi MSM è affetto da diversi fattori, quali l'impedenza parassita associata alla struttura geometrica, gli effetti causati dall'elevato guadagno a bassa frequenza e la velocità di saturazione dei portatori fotogenerati, che limita il tempo di transito.

La velocità di risposta è limitata dal tempo necessario ai portatori per attraversare la distanza tra gli elettrodi, cioè il tempo di transito, il quale dipende dalla velocità di saturazione dei portatori

$$\tau_{tr} = \frac{L}{v_{sat}} \quad (2.45)$$

Una piccola annotazione va fatta a proposito dei fotodiodi MSM, e cioè che tali rivelatori presentano la stessa struttura dei fotoconduttori, l'unica differenza essendo la natura dei contatti: se essi sono perfettamente Schottky, otteniamo un rivelatore MSM, viceversa otteniamo un rivelatore fotoconduttivo. Inoltre, come abbiamo visto, anche nel caso di contatti Schottky si può assistere ad una transizione tra il comportamento fotovoltaico e quello fotoconduttivo, all'aumentare della tensione applicata. I fotodiodi MSM necessitano in ogni caso di una tensione inversa applicata, e le loro caratteristiche dipendono fortemente da essa, in quanto il volume della regione di svuotamento aumenta con l'incremento della tensione.

Rivelatori MSM sono stati realizzati sostanzialmente utilizzando materiali a gap ampia come GaN e AlGaN. Un esempio di rivelatore UV MSM realizzato in GaN su substrato di zaffiro ha la responsivity mostrata in figura [9].



1 . Efecto de la iluminación sobre un fotodiodo MSM polarizado.

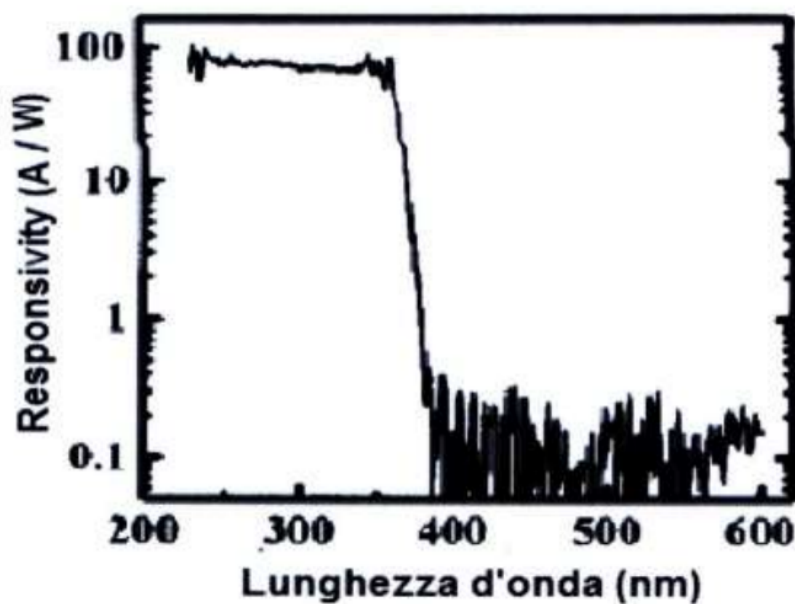


Figura 2.23. Responsivity di un fotodiodo MSM in GaN accresciuto su zaffiro.

Si osserva un rapporto UV/VIS di tre ordini di grandezza e, inoltre, l'alto valore della responsivity indica la presenza di guadagno interno.

Strutture di migliore qualità sono invece, ad esempio, quelle realizzate in AlGaIn su substrato di silicio e strato buffer di AlN o GaN, inserito per migliorare il mismatch tra il substrato e lo strato attivo. La responsivity presenta un rapporto di reiezione di quattro ordini di grandezza per tensioni maggiori di 5 V, e si mostra abbastanza piatta per lunghezze d'onda inferiori alla gap. Inoltre l'andamento della risposta è lineare con la potenza incidente, sia al di sopra che al di sotto della gap, e indipendente dalla polarizzazione. Questo andamento prova l'assenza del meccanismo di guadagno dominante nei fotoconduttori. In questi dispositivi, un drogaggio più basso permette di ottenere un aumento della dimensione delle regioni di carica spaziale attorno ai contatti (migliorando così la responsivity), oltre a diminuire la corrente oscura. Un tentativo di ridurre la concentrazione dei portatori consiste nel compensare il materiale per mezzo di drogaggio con Mg: si osserva così un aumento del rapporto UV/VIS fino a  $10^5$ , come mostrato in figura 2.24. Comunque la densità di Mg è un parametro critico, poiché un drogaggio pesante induce la presenza di livelli profondi associati al Mg, che deteriora le caratteristiche, come un taglio meno brusco e minor contrasto UV/VIS.



Questi rivelatori lavorano con illuminazione frontale, cioè la luce incidente arriva sui dispositivi dalla parte dello strato epitassiale, ove sono presenti gli elettrodi interdigitati. In alcune applicazioni, quali ad esempio nel caso di array di fotorivelatori, è necessario collegare un circuito elettronico di lettura direttamente dalla parte dello strato attivo, e allora si è pensato ad una illuminazione dalla parte posteriore (**back-illumination**). Nel caso dei rivelatori MSM, la back-illumination presenta il vantaggio

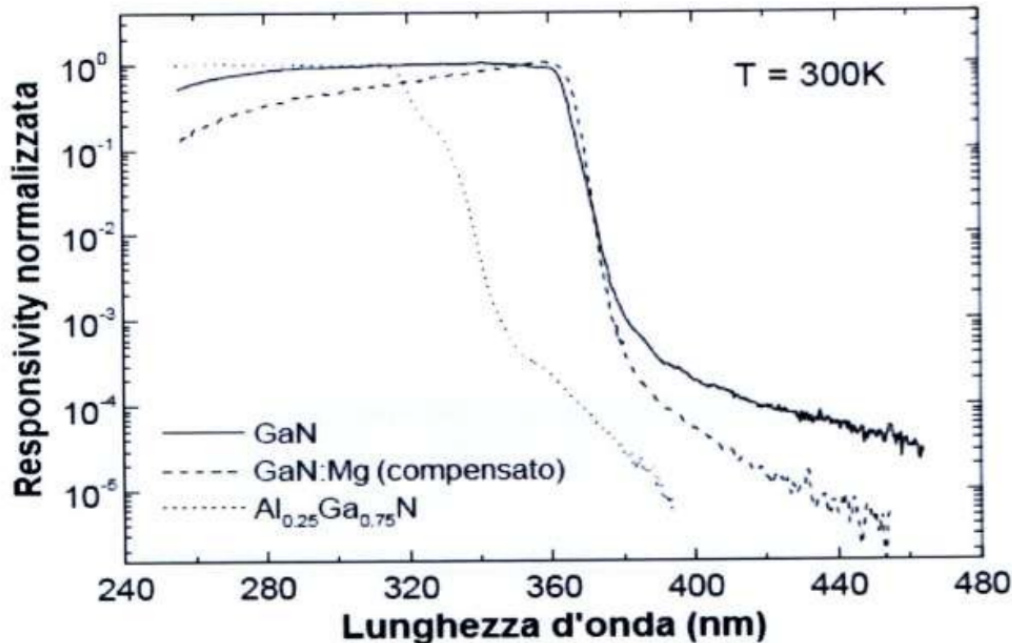
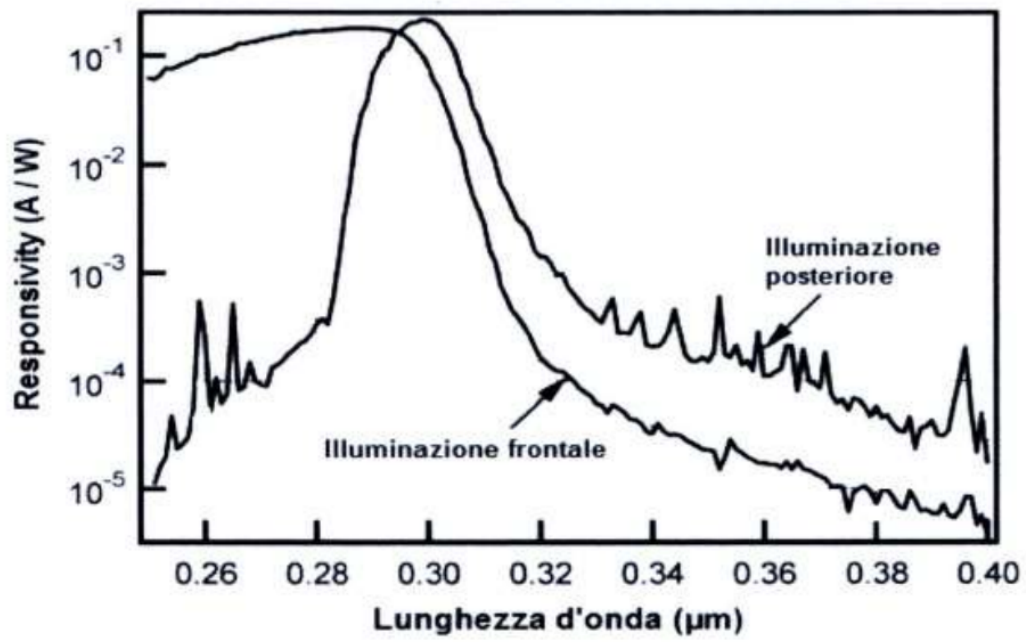


Figura 2.24. Responsivity normalizzata di fotodiodi MSM realizzati in GaN e in AlGa<sub>N</sub> misurata a temperatura ambiente.

di eliminare l'incidenza di una parte della radiazione sui contatti metallici, migliorando così l'efficienza. Poiché, però, la regione svuotata si trova all'interfaccia strato attivo/metallo (e cioè prossima alla superficie superiore), i fotoni incidenti dalla parte inferiore devono attraversare tutto il substrato e buona parte dello strato epitassiale prima di raggiungere la zona attiva, con possibilità di assorbimento; d'altra parte, lo strato epitassiale deve avere uno spessore di almeno 1  $\mu\text{m}$  al fine di ottenere una buona qualità cristallina. Per ridurre questo problema si utilizza un'eterostruttura nella quale uno strato di  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  detto **window layer** viene interposto tra il substrato e lo strato attivo realizzato in  $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ , con  $x > y$ . In questo modo pur rendendo possibile la realizzazione di uno strato attivo di buona qualità, si riduce l'assorbimento in una regione non voluta (in quanto il window layer è trasparente alla radiazione), migliorando la responsivity. Ovviamente per lunghezze d'onda decrescenti, inizierà poi ad assorbire proprio il window layer, dando origine così ad un andamento della responsivity che presenta valori elevati solo per un intervallo di lunghezze d'onda, comprese tra l'assorbimento del window layer e quello dello strato attivo. Inoltre, un difetto della back-illumination è che i fotoni non assorbiti dallo strato attivo (ovvero quelli con lunghezza d'onda superiore alla gap) incidono in parte sugli elettrodi; questi emettono portatori per effetto fotoelettrico interno, peggiorando dunque il contrasto UV/VIS in quanto la responsivity al di sopra della gap non diminuisce in maniera brusca. In figura 2.25 è presentato l'andamento della responsivity in un rivelatore di questo tipo (con  $x = 0,4$  e  $y = 0,3$ ) illuminato sia frontalmente che posteriormente [10]. Si nota nel secondo caso un aumento del valore di picco e una diminuzione del rapporto UV/VIS rispetto al primo.



**Figura 2.25.** Responsivity di un fotodiode MSM realizzato in AlGa<sub>0.3</sub>N (30 %) con window layer (40 %), polarizzato con una tensione di 20 V.

#### **4. AlInGaN-BASED PHOTODETECTORS IN BIOPHOTONICS APPLICATIONS**

In the two previous sections, a range of biophotonic applications for nitride UV and VIS detectors has been delineated: UV biological action studies, fluorescence from dyes and proteins as markers, photoluminescence from quantum dots, detection by fluorescence of hazardous species and contaminants, etc. All they impose different requirements on the photodetectors to be used. From the wavelength viewpoint, detection of chemicals and bio-species by fluorescence goes down to 250 nm or even lower, while in tagging techniques, damage issues advice not to go lower than 320 nm. Solar UV biological action studies should cover the whole UVA, UVB bands (280 nm). In the UVB range, AlGaN detectors have been reported with very good responsivity and noise characteristics. Let us also remember that fluorescence emission is usually made in the visible for marking applications. Other differences come from the detector frequency or time domain operation. Solar biological effects studies are made under quasi-dc conditions, being stability and reproducibility for long periods of time the main requirements. Besides, sensitivity is usually not a problem, the solar signal is not difficult to detect. On the other hand, fluorescence imaging and fluorescence detection of species require photodetectors working under ac conditions and a high sensitivity is needed. Time-domain fluorescence and fluorescence resonance energy transfer (FRET) have also revealed as very interesting techniques in biophotonics.

To consider detector structures for the above applications, let us summarize some issues about nitride UV photodetectors that would help to bind

their applications in biophotonics. Various detailed reviews on the developments of GaN UV photodetectors has been published recently [19]. Photoconductive,  $p-n$  junction,  $p-i-n$  devices, Schottky barrier (SB), metal–semiconductor–metal (MSM), metal–insulator–semiconductor structures (MIS), phototransistors, detector arrays, avalanche detectors, etc., have already been reported. UV imaging using AlGaIn arrays has also been clearly demonstrated. All these developments have been tightly linked with progresses in the quality of the AlGaIn materials, and with the development of reproducible processing technology.

The lack of appropriate substrates is a pending problem in the nitrides device effort. From the physics viewpoint, photodetectors work under very low currents and very low photon fluxes, usually, and they reflect even more pronouncedly some of the current problems in AlGaIn layer quality, mainly the presence of dislocations. In AlGaIn layers slow trapping processes are usually present at very low currents, giving rise to persistent photoconductivity effects (PPC). This PPC is not yet fully understood, and it may show up in AlGaIn photodetector devices, depending on their contact structure, materials quality and device operation. In fact, while junction photodiodes are fast with a good UV/VIS contrast and a linear operation, AlGaIn photoconductors are slow, have internal large gain, non-linear operation and a poorer UV/VIS contrast. A *hybrid behaviour* is found in many cases in photoconductive and MSM structures. Details of the metal contacts, free carrier concentration and dislocation density cause to have photodetectors where some significant photoconductive gain coexist with a reasonable speed and a good UV/VIS contrast. On the other hand, Schottky, MSM and  $p-n$  junction detectors may show photoconductive gain and deviations from linearity under reverse bias conditions, reflecting also processing and layer quality conditions [19]. The (InGaInAl)N detectors shown below are adequate to properly cover the UVA and the UVB region, to match any weighted action spectrum.

Fluorescence ac techniques require high sensitivity detectors. It is interesting to consider *gain mechanisms* in AlGaIn detectors. Two mechanisms have been studied, photoconductive gain and avalanche multiplication. Photoconductive gain is easy to achieve in AlGaIn photodetectors, although its control and reproducibility is poor. Photoconductors and MSM hybrid devices are thus adequate for fluorescence applications, although some external optical filter may be required to increase UV/VIS contrast. Avalanche multiplication requires further developments, and only small area devices have been reported.

In biological effects studies, erythema weighted detectors are widely used for solar UV monitoring. One of the reasons has been the availability of commercial solutions presently achieved by using low gap photodiodes (Si, GaAs, GaAsP), and a series of filters and phosphor coatings to be inserted in

the optical path (Fig. 12) trying to match the erythema weighting function (Fig. 13) [20]. All these elements make the sensor system bulky, less reliable, needing a temperature-controlled chamber, more expensive (although affordable) and prone to degradation. This technical solution for sun-burning UV detectors was already suggested in 1976.

Today, as shown in Fig. 13, by proper layer composition and shallow centers control, the erythema weight action is approximated by a single Al-GaN photodiode, with about 30% of Al composition, and no filters [20]. Note that a key region is the device response below the band edge. In this application, *not* the best AlGa<sub>x</sub>N epilayer has to be used. This is the most important point to insure spectral reproducibility in the erythema detector fabrication. A key nitride advantage is its *radiation hardness*. In solar monitoring, UV detectors receive a significant UVA and UVB dose that tend to degrade optical filters (solarization), as required in erythema radiometers shown in Fig. 12.

The stability and reproducibility requirements of erythema detectors are very stringent in the UVA region. Besides, there is a need for nitride-based UVA and VIS detectors. (In,Ga,Al)N quantum well-based (QW) photodetectors are being developed at ISOM in order to benefit from the larger absorption of QWs and from the compatibility with QW emitters. Figure 14 (b) shows the spectral responses of MOVPE QW photodetectors with detection edges in the blue and the UVA band, respectively. The layer structure shown in Fig. 14 (a) allows the emitter–detector integration in microarrays. The use of QW (In,Ga,Al)N photodetectors allows developing multidetector (multi-band) sensors, able to match *any spectral weighting function (action spectrum) needed for quantifying effects of UV radiation*.

In nitride-based high-sensitivity detectors for fluorescence applications, significant advances in materials quality and device processing have been produced. As reviewed in [19], small area MSM and *p-i-n* detectors with time responses in the 300 ps range have been reported, internal quantum efficiencies of 86% have been achieved, very low noise structures with detecti-

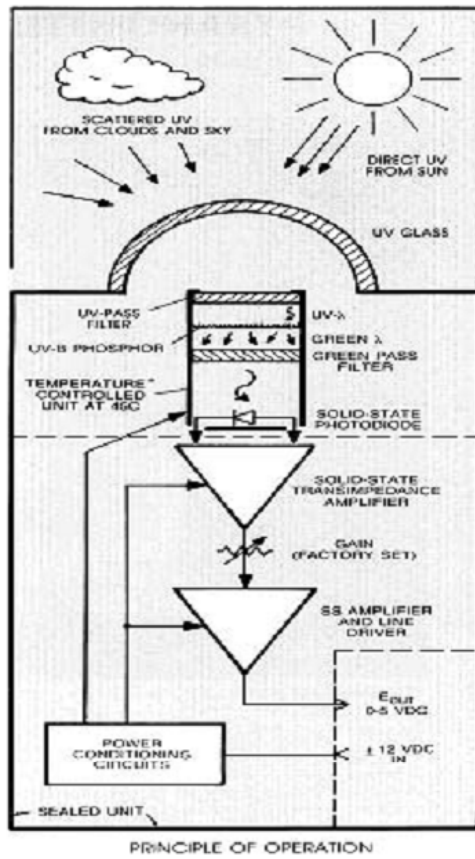


Figure 12. Optical filters and phosphorous layer required to achieve the erythema weighting action spectrum, due to the use of low bandgap semiconductor photodiodes [20].

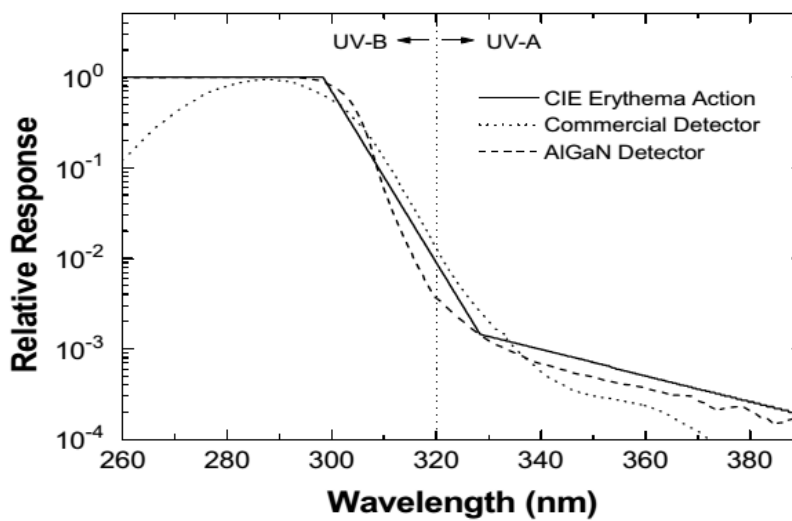


Figure 13. Erythema weighting action spectrum achieved with AlGaN photodetectors (Au semitransparent Schottky diodes), and no other optical component [21].

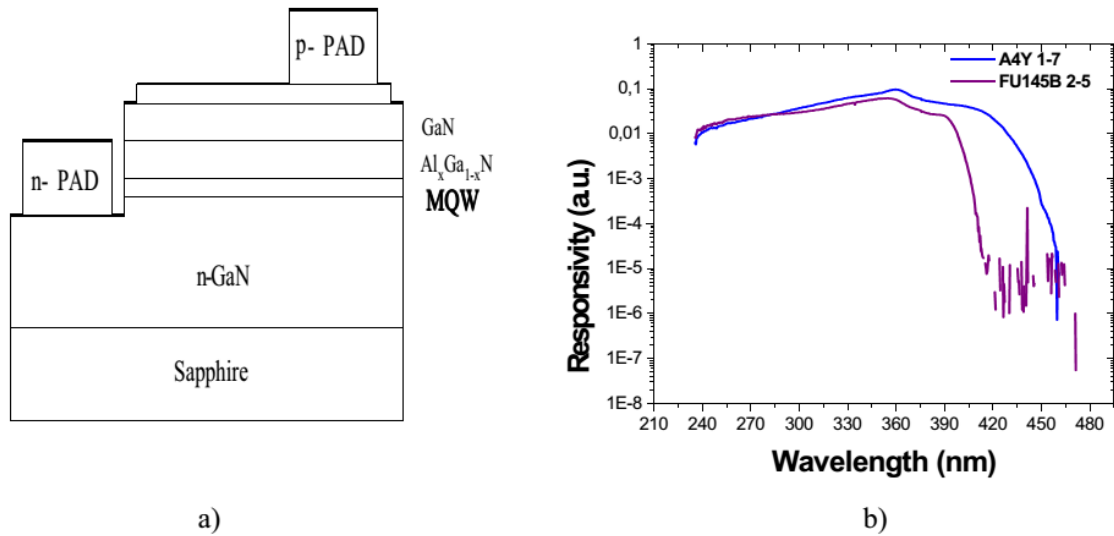


Figure 14. a) The generic structure of InGaN/AlGaIn MQW *p-i-n* diodes is shown. Three QWs have been mainly used. b) The spectral responsivity of devices, intended to have their detection edge in the blue region and at 400 nm, respectively.

vities in the  $10^{13} \text{ cm} \cdot \text{W}^{-1} \text{ Hz}^{1/2}$  range have been fabricated, and UV/visible contrasts between three and five orders of magnitude are today obtained in various laboratories. These devices are quite appropriate for biophotonics applications.

## **1.5 RIVELATORI DI FIAMMA**

In innumerevoli applicazioni industriali in cui si ha a che fare con la combustione, e dunque con le fiamme, il controllo di tale processo è indispensabile sia per ragioni di sicurezza (prevenzione d'incendi, rischio d'esplosioni, di intossicazioni, di inquinamento), sia per ragioni economiche (ottimizzazione dei parametri della combustione per risparmio energetico). Per controllare la presenza di fiamme è necessario utilizzare un rivelatore di fiamma. I rivelatori di fiamma hanno comunque diversi campi d'applicazione, oltre a quello propriamente industriale (fornaci): ad esempio in tutti quei luoghi ove si presume che un incendio possa svilupparsi in modo rapido (come nei magazzini di prodotti petroliferi, vernici, materiali plastici, alcoli, gas infiammabili, ecc.) oppure in ambiente domestico (caldaie, cucine a gas). Può inoltre



essere utilizzato nei motori per l'ottimizzazione dei parametri d'iniezione, o nel controllo di processi chimici.

Prima dell'avvento dei rivelatori di fiamma a semiconduttore, venivano utilizzati sostanzialmente tre tipi di rivelatori di fiamma: le **termocoppie**, i **rivelatori ionici di fiamma (FID)** e i **rivelatori a fototubo**.

Le termocoppie sono utilizzate in ambienti aperti (ad esempio nelle cucine) perché sono insensibili a deboli perturbazioni come correnti d'aria.

I FID sono costituiti da elettrodi disposti in modo da rivelare la corrente che passa attraverso il plasma della fiamma. Gli elettrodi devono rimanere esposti alla fiamma qualunque sia il regime di combustione; pertanto è necessaria una camera di combustione, per evitare uno spostamento della fiamma stessa, dovuto ad esempio ad una corrente d'aria. Inoltre i FID non possono operare per grandi variazioni delle dimensioni della fiamma. Infine, non potendo essere esposti a più di 600 °C gli elettrodi metallici, i FID non possono essere utilizzati per la rivelazione di grandi fiamme, e sono pertanto utilizzati maggiormente in ambiente domestico, oppure trovano grande utilizzo nella cromatografia dei gas.

I fototubi invece sono costituiti da un tubo contenente argon, da un fotocatodo che colpito dalle radiazioni UV provenienti dalla fiamma emette elettroni e da un anodo; gli elettroni provocano la scarica nel gas con conseguente passaggio di corrente. I fototubi possono così rivelare le fiamme a distanza e possono lavorare sia con fiamme deboli che più intense. Il difetto è però il precoce invecchiamento dovuto alla degradazione del fotocatodo per il bombardamento di radiazione UV, oltre al fatto che necessita di un sistema di raffreddamento e di tensioni di alimentazione elevate. Le applicazioni sono quindi sostanzialmente industriali.

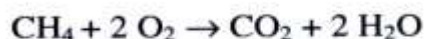
I rivelatori di fiamma a semiconduttore risultano essere invece di maggiore versatilità, durata e insensibilità alle variazioni, nonché di minore prezzo e dimensioni.

## 1.6 RIVELATORI OTTICI DI FIAMMA SOLAR-BLIND

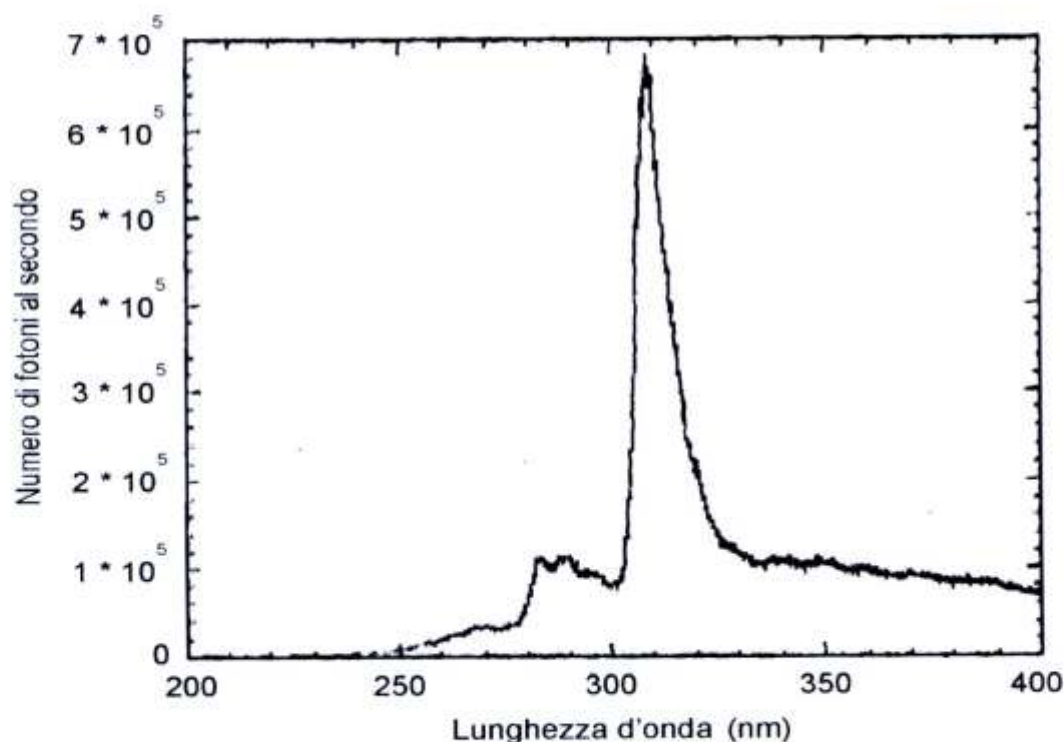
Il principio di base di un fotorivelatore di fiamma è rivelare la presenza di una fiamma grazie alle componenti UV con lunghezza d'onda inferiore a 280 nm presenti nella fiamma stessa. Ora, il rivelatore deve poter lavorare sia in ambienti chiusi, senza interferenza da parte di corpi portati ad alta temperatura, che in ambienti aperti, laddove vi sia presenza di radiazione proveniente dal sole o da sorgenti artificiali.

Recentemente il lavoro di ricerca sui rivelatori UV si è dunque concentrato sulla realizzazione dei cosiddetti rivelatori "**solar-blind**", ovvero rivelatori insensibili a fotoni con lunghezza d'onda superiore a 280 nm. Questi devono il loro nome al fatto che sono pochissimi i fotoni provenienti dal sole con lunghezza d'onda minore di 285 nm che raggiungono la Terra, a causa dell'assorbimento dell'atmosfera. Un rivelatore solar-blind pertanto rivela soltanto fotoni UV provenienti da una sorgente vicina, senza interferenze da parte del sole.

La figura 1.1 presenta lo spettro di una fiamma di premiscelamento aria/metano misurato tramite un conteggio di fotoni attraverso una fibra [3]. La distanza della fiamma è 200 mm e i flussi di aria e metano sono rispettivamente di 1769 ml/min e 168,5 ml/min. La reazione stechiometrica è:



e l'origine di questa specifica emissione è dovuta ai radicali  $\text{OH}^*$ ; pertanto tutte le fiamme in atmosfera di ossigeno aventi come combustibile un composto contenente idrogeno presenteranno una caratteristica di questo tipo. Oltre alla regione compresa tra 250 e 280 nm in cui non è presente radiazione solare, vi sono componenti dello spettro della fiamma a lunghezza d'onda superiori, laddove subentra anche l'emissione di componenti UV provenienti dal sole.



**Figura 1.1.** Spettro di una fiamma di premiscelamento aria/metano.

Per potere quantificare quale deve essere la risposta spettrale del rivelatore al fine di evitare false rivelazioni, occorre calcolare l'intensità dell'illuminazione proveniente dalla fiamma e rapportarla a quella del sole. A tale scopo dividiamo lo spettro in 4 regioni: la prima (A) con lunghezze d'onda comprese tra 250 e 280 nm, la seconda (B) tra 280 e 300 nm, la terza (C) tra 300 e 400 nm, la quarta (D) superiore a 400 nm. Integrando la curva nelle diverse regioni e tenendo in conto le perdite nel sistema di misura e il rendimento del fotomoltiplicatore, si trova una densità di potenza pari a  $1 \text{ nW/cm}^2$  nella regione A, a  $0,35 \text{ nW/cm}^2$  nella regione B e a  $15 \text{ nW/cm}^2$  nella regione C. Conoscendo l'emissione solare (inferiore a  $100 \text{ nW/cm}^2$  nella regione B, compresa tra  $0,4$  e  $1 \text{ mW}$  nella zona C e superiore a  $100 \text{ mW}$  nella zona D), è possibile calcolare il rapporto di reiezione per le diverse lunghezze d'onda. Si trova in sintesi che la reiezione deve essere di almeno 2 ordini di grandezza nella regione B, di almeno 4 – 5 ordini nella regione C e superiore a 6 ordini nel visibile. I risultati sono riepilogati nella tabella 1.2.

<b>Regione</b>	<b>A</b> <b>250&lt;<math>\lambda</math>&lt;280nm</b>	<b>B</b> <b>280&lt;<math>\lambda</math>&lt;300nm</b>	<b>C</b> <b>300&lt;<math>\lambda</math>&lt;400nm</b>	<b>D</b> <b><math>\lambda</math>&gt;400nm</b>
Illuminazione della fiamma	1 nW/cm <sup>2</sup>	0,35 nW/cm <sup>2</sup>	15 nW/cm <sup>2</sup>	
Illuminazione solare		<100 nW/cm <sup>2</sup>	0,4 - 1 mW/cm <sup>2</sup>	100 mW/cm <sup>2</sup>
Rapporto di reiezione necessario		2 ordini di grandezza	4 - 5 ordini di grandezza	6 - 8 ordini di grandezza

**Tabella 1.2.** Densità di potenza della fiamma e del sole nelle diverse regioni dello spettro.

Infine vengono presentati quelle che sono le caratteristiche richieste ad un rivelatore di fiamma sotto forma dei parametri dei fotorivelatori [3].

- Sensibilità: 10 pW/cm<sup>2</sup> ÷ 1 nW/cm<sup>2</sup>
- Superficie del rivelatore: 1 mm<sup>2</sup> ÷ 1 cm<sup>2</sup>
- NEP: 100 fW ÷ 1 nW
- Tempo d'integrazione: 20 ms ÷ 1 s
- Detectivity specifica: 10<sup>9</sup> Hz<sup>1/2</sup> cm/W ÷ 10<sup>13</sup> Hz<sup>1/2</sup> cm/W
- Segnale d'uscita: 10 pA ÷ 1 nA
- Responsivity: 10<sup>-2</sup> A/W ÷ 10<sup>4</sup> A/W