



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2013 00934

(22) Data de depozit: 28.11.2013

(41) Data publicării cererii:
30.07.2015 BOPI nr. 7/2015

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
OPTOELECTRONICĂ - INOE 2000,
STR.ATOMIȘTILOR NR.409, MĂGURELE,
IF, RO

(72) Inventatori:
• RUSU MĂDĂLIN ION,
STR. PRELUNGIREA GHENCEA NR. 53,
BL. F2, SC. C, ET. 3, AP. 126, BRAGADIRU,
IF, RO;

• BAȘCHIR LAURENȚIU-AURELIAN,
STR. FETEȘTI NR. 54-56, BL. 1, AP. 1,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
• TENCIU DANIEL, STR.TELIȚA NR.14,
BL.52A, AP.10, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B,
RO;
• SAVASTRU DAN, STR.IANI BUZOIANI
NR.3, BL.16, SC.A, AP.2, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;
• GRIGORESCU CRISTIANA-
EUGENIA-ANA, STR. BRÂNDUȘILOR
NR. 6, BL.V70, SC. 4, ET. 3, AP. 60,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A FILMELOR SUBȚIRI DE
ZnSnSb₂ ȘI MnGe_xSb_y(x=0, 5-1, 0;y=1, 5-2, 2) DOPATE CU
METALE DE TRANZIȚIE PRIN DEPUNERE CU LASER
PULSAT (PLD)**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a filmelor subțiri de ZnSnSb₂ și MnGe_xSb_y, dopate cu metale de tranziție, prin depunere cu laser pulsant, destinate tehnologiei semiconductorilor magnetici diluați, cu aplicații în domeniul surselor de energie, al microelectronicii, spintronicii, optoelectronicii, tehnologiei informației. Procedeu conform invenției constă din ablarea cu laser cu excimeri a unor ținte din compuși ternari sau ablarea alternativă a unor ținte din compuși binari constitutivi ai ternarilor, cu un număr de pulsuri corespunzător unei grosimi de film predeterminate, integrând la un moment dat un film foarte subțire, obținut prin ablarea unor ținte de metale de tranziție (Co sau Fe) pentru dopaj, succesiunea secvențelor conducând la depunerea de structuri multistrat de 3...20 filme individuale, pe substraturi

semiconductoare sau izolatoare aflate la temperaturi de 200...700°C, depunerea având loc la o fluență de 1...5 J/cm² și o presiune de lucru de 10⁻¹...10⁻⁷ Torr, fiind urmată de un tratament termic la temperatura substratului, cu durata de 30...180 min, urmat de scăderea temperaturii cu o viteză de 1...5°C/min, până la temperatura camerei, depunerea și tratamentul termic desfășurându-se în atmosferă controlată, rezultatul fiind filme omogene din compușii ternari menționați anterior, cu grosimi de 20...400 nm, în funcție de numărul de pulsuri laser, cu stoechiometrie și proprietăți optice, electrice, magnetice, reproductibile și temperaturi Curie de 320...640°K.

Revendicări: 3



Invenția se referă la un procedeu de obținere a filmelor subțiri de $ZnSnSb_2$ și $MnGe_xSb_y$ ($x=0.5-1.0$; $y=1.5-2.2$) dopate cu metale de tranziție prin depunere cu laser pulsant (PLD) destinate tehnologiei de semiconductori magnetici diluați (SMD), cu aplicații în domeniile surselor de energie, microelectronicii, spintronicii, optoelectronicii, tehnologiei informației.

Extinderea aplicațiilor necesită, pe deoparte, temperaturi Curie superioare temperaturii camerei și o gamă mai largă de semiconductori magnetici diluați, incluzând, de exemplu, compusi ternari II-IV-V₂ dopați cu elemente feromagnetice (de exemplu Fe, Co), și pe de altă parte, miniaturizarea dispozitivelor, utilizând de exemplu filme subțiri.

Sunt cunoscute mai multe procedee tehnologice de preparare a compusului II-IV-V₂ $ZnSnSb_2$, sub forma de material policristalin de volum prin tehnici variate cum ar fi Traveling Heater Method THM, Bridgman [N. Yamamoto, Ternary and Multinary Compounds for the 21st Century, IPAP Books 1(2001)], cristalizare directă din topitura [N. K. Sato et al, J. Appl. Phys, 89, 7027 (2001), S. Orlova et al., Cryst. Res. Technol. 37, 540 (2002)], reacție în stare solidă [A. Ashida et al., Ternary and Multinary Compounds for the 21st Century, IPAP Books 1(2001)].

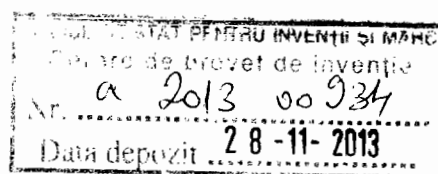
Nu este cunoscut niciun procedeu de obținere a filmelor de $ZnSnSb_2$ și de $MnGe_xSb_y$ ($x=0.5-1.0$; $y=1.5-2.2$), nedopate sau dopate cu metale de tranziție. Singura mențiune cu privire la un compus $MnGeSb_2$ se găsește în brevetul (US 6.990.261 B2/2006), fără specificarea „material de volum” sau „film”. Dezavantajele procedeelor menționate anterior constau în imposibilitatea de a adapta materialul de volum la cerințele dispozitivelor care utilizează filme subțiri, costurile ridicate, imposibilitatea de a contribui la miniaturizarea dispozitivelor.

Scopul invenției este obținerea filmelor de $ZnSnSb_2$ și de $MnGe_xSb_y$ ($x=0.5-1.0$; $y=1.5-2.2$) dopate cu Fe sau Co, cu stoechiometrie controlată, cu grosimi controlate și proprietăți reproductibile înlocuind dezavantajele menționate mai sus.

Problema pe care o rezolvă invenția este de a realiza un procedeu care să asigure obținerea

filmelor de $ZnSnSb_2$ și de $MnGe_xSb_y$ ($x=0.5-1.0$; $y=1.5-2.2$) dopate cu Fe sau Co prin depunere cu laser pulsant, având stoechiometrie, grosimi și proprietăți controlate și reproductibile.

Procedeu de obținere a filmelor subțiri de $ZnSnSb_2$ și $MnGe_xSb_y$ ($x=0.5-1.0$; $y=1.5-2.2$) dopate cu metale de tranziție prin depunere cu laser pulsant (pld) conform invenției, constă în ablația cu laser cu excimeri a unor tinte (material masiv) din compusii ternari respectivi sau ablația alternativă a unor tinte din compusii binari (material masiv) constitutivi ai ternarilor,



cu un numar de pulsuri corespunzator unei grosimi de film predeterminate, integrand la un moment dat un film foarte subtire obtinut prin ablarea unor tinte elementale de metale de tranzitie (Co sau Fe) pentru dopaj, succesiunea secventelor conducand la depunerea de structuri multistrat de 3...20 filme individuale, pe substrat semiconductor sau izolator aflate la temperaturi de $200^0 \dots 700^0\text{C}$, depunerea avand loc la o fluență de $1\dots 5 \text{ J/cm}^2$ si o presiune de lucru de $10^{-1} - 10^{-7}$ Torr, fiind urmata de un tratament termic la temperatura substratului cu durate de 30...180min, urmand coborarea temperaturii cu o viteza de $1\dots 5^0\text{C/min}$ pana la temperatura camerei, depunerea si tratamentul termic desfasurandu-se în atmosferă controlată (vid sau gaz inert), rezultatul fiind filme omogene din compusii ternari mentionati anterior, cu grosimi de 20...400nm in functie de numarul de pulsuri laser, cu stoechiometrie si proprietati optice, electrice, magnetice, reproductibile si temperaturi Curie de 320...640K.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- Permite **obținerea filmelor de ZnSnSb_2** si de MnGe_xSb_y . ($x=0.5-1.0$; $y=1.5-2.2$), nedopate sau dopate cu metale de tranzitie (Co, Fe)
- Permite utilizarea materialului de volum, ternar sau binar, ca tinte pentru ablatie si depunere cu laser pulsant
- Este economic, deoarece durata procesului este relativ scurta si se pot obtine mai multe filme simultan
- Este eficient, permitand reproducerea stoechiometriei tintelor in filmele depuse si conducand astfel la reproductibilitatea grosimilor, proprietatilor electrice, optice, magnetice, etc.
- Permite obtinerea de filme omogene din compusii ternari mentionati anterior, cu grosimi de 20...400nm si temperaturi Curie de 320...640K.
- Se pot obtine structuri multistrat pe substrat semiconductor sau izolator

Se dau în continuare doua exemple de realizare a invenției,

Exemplul 1. Pentru aplicarea procedului conform inventiei plecand de la tinte ternare se asaza tinta ternara cu stoechiometria dorita (ZnSnSb_2 si de MnGe_xSb_y . ($x=0.5-1.0$; $y=1.5-2.2$), nedopata, si tinte din elementele de dopaj (Co, respectiv Fe) in caruselul din incinta unei instalatii de depunere cu laser pulsant (PLD), unde cu ajutorul unui laser cu excimeri KrF ($\lambda=248 \text{ nm}$, $\tau=15-25 \text{ ns}$ și o rată de repetiție $1\dots 10 \text{ Hz}$), o fluență de $1\dots 5 \text{ J/cm}^2$, se ablateaza tinta generandu-se o plasmă care contine elementele din ținta, la presiuni în interiorul incintei de $10^{-1} \dots 10^{-7}$ Torr, la temperaturi ale substratelor pe care se face depunerea de $200^0 \dots 700^0\text{C}$, care aderă la suprafața substratului, numarul de pulsuri laser alternand 5000...10000 pulsuri

pe tinta ternara, 1000...3000 pulsuri pe tinta de dopaj, cu repetarea secventei pe tinta ternara marind numarul de pulsuri la 10000...30000 si pastrand ablarea tinteii/tintelor de dopaj o singura secventa, continuand cu un tratament termic la temperatura substratului cu durate de 30...180min, urmand coborarea temperaturii cu o viteza de 1...5°C/min pana la temperatura camerei.

Exemplul 2. Pentru aplicarea procedeului conform inventiei plecand de la tinte binare se asaza tintele binare cu stoechiometria dorita ZnSb si SnSb sau MnSb si GeSb impreuna cu tintele de dopaj din Fe sau Co in caruselul din incinta unei instalatii de depunere cu laser pulsant (PLD), unde cu ajutorul unui laser cu excimeri KrF ($\lambda=248$ nm, $\tau=15-25$ ns și o rată de repetiție 1...10 Hz), o fluență de 1...5J/cm², se ableaza alternativ tintele binare respective alternand 5000....10000 pulsuri pe fiecare tinta intr-un numar de secvente de 2..4, urmand ablarea tintelor de dopaj cu 1000...3000 pulsuri, repetand apoi 2...4 secvente de 5000....10000 pulsuri pe fiecare tinta binara, cu substratele mentinute la temperaturi de 200^o ... 700^oC, continuand cu un tratament termic la temperatura substratului cu durate de 30...180min, urmand coborarea temperaturii cu o viteza de 1...5°C/min pana la temperatura camerei.

REVENDICĂRI

1. Procedeu de obținere a filmelor subțiri de $ZnSnSb_2$ și $MnGe_x Sb_y$ ($x=0.5-1.0$; $y=1.5-2.2$) dopate cu metale de tranziție prin depunere cu laser pulsant (pld), caracterizat prin aceea ca tinte (material masiv) din compusii ternari respectivi sunt ablate cu laser cu excimeri o fluență de $1...5J/cm^2$, se ablate tinta generandu-se o plasmă care contine elementele din ținta. la presiuni în interiorul incintei de $10^{-1} ... 10^{-7}$ Torr, la temperaturi ale substratelor pe care se face depunerea de $200^0 ... 700^0C$, care aderă la suprafața substratului, numarul de pulsuri laser alternand 5000...10000 pulsuri pe tinta ternara, 1000...3000 pulsuri pe tinta de dopaj, cu repetarea secvenței pe tinta ternara marind numarul de pulsuri la 10000...30000 si pastrand ablarea tinte/tintelor de dopaj o singura secventa, continuand cu un tratament termic la temperatura substratului cu durate de 30...180min, urmand coborarea temperaturii cu o viteza de $1...5^0C/min$ pana la temperatura camerei.

2. Procedeu de la revendicarea 1, caracterizat prin aceea ca se asaza tinte binare cu stoechiometria dorita $ZnSb$ si $SnSb$ sau $MnSb$ si $GeSb$ impreuna cu tinte de dopaj din Fe sau Co in caruselul din incinta unei instalatii de depunere cu laser pulsant (PLD), unde cu ajutorul unui laser cu excimeri KrF ($\lambda=248$ nm, $\tau=15-25$ ns și o rată de repetiție $1...10$ Hz), o fluență de $1...5J/cm^2$, se ablate alternativ tinte binare respective alternand 5000...10000 pulsuri pe fiecare tinta intr-un numar de secvente de 2...4, urmand ablarea tintelor de dopaj cu 1000...3000 pulsuri, repetand apoi 2...4 secvente de 5000...10000 pulsuri pe fiecare tinta binara, cu substratele mentinute la temperaturi de $200^0 ... 700^0C$, continuand cu un tratament termic la temperatura substratului cu durate de 30...180min, urmand coborarea temperaturii cu o viteza de $1...5^0C/min$ pana la temperatura camerei.

3. Filme omogene din compusii ternari de $ZnSnSb_2$ și $MnGe_x Sb_y$ ($x=0.5-1.0$; $y=1.5-2.2$) dopate cu metale de tranziție (Co sau Fe), pe substrato semiconductoare sau izolatoare, cu grosimi de 20...400nm in functie de numarul de pulsuri laser, cu stoechiometrie si proprietati optice, electrice, magnetice, reproductibile si temperaturi Curie de 320...640K.