



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2018 00413**

(22) Data de depozit: **12/06/2018**

(41) Data publicării cererii:
29/03/2019 BOPI nr. 3/2019

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
FIZICA MATERIALELOR,
STR.ATOMIȘTILOR NR.105 BIS,
MĂGURELE, IF, RO**

(72) Inventatori:
• **STOICA TOMA,
STR.SERG.GHEORGHE LATEA NR.18,
BL.C37, SC.2, ET.7, AP.99, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **PALADE CĂTĂLIN, STR. URANUS
NR. 42E, BL. 6, ET. 1, AP. 4, SAT VİRTEJU,
MĂGURELE, IF, RO;**
• **SLAV ADRIAN, STR. VITEJESCU NR. 6,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **LEPADATU ANA-MARIA,
STR. CÂMPIA LIBERTĂȚII NR. 3,
BRAGADIRU, IF, RO**

(54) **STRUCTURĂ DE MEMORIE OPTOELECTRICĂ CU POARTĂ
FLOTANTĂ, DIN NANOCRISTALE DE GERMANIU,
ȘI PROCEDEU DE REALIZARE A ACESTEIA**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o structură de memorie optoelectronică, de tip capacitor cu poartă flotantă, din nanocristale de Ge, pentru detectarea și stocarea informației prin pulsuri electrice și optice, și la procedeul de realizare a acesteia. Structura propusă este de tip metal-oxid-semiconductor, în care oxidul folosit este HfO_2 , iar electrodul metalic de poartă este înlocuit cu un electrod de oxid transparent și conductor (TCO). Conform invenției, structura de capacitor cu memorie optoelectronică are în componență următoarele straturi depuse pe plachete de Si: TCO/oxid de control HfO_2 /poartă flotantă din nanocristale de Ge în HfO_2 /oxid tunel din HfO_2 /Si substrat. Procedeul de realizare conform invenției constă în depunerea de straturi prin pulverizare magnetron și tratamente termice ulterioare, pentru formarea de nanocristale de Ge, și îmbunătățirea proprietăților TCO. Structura conform invenției prezintă, în domeniul de energii de iluminare VIS-NIR de până la 1 mJ, sensibilitate de ordinul 110 mV/mJ.

Revendicări: 2
Figuri: 2

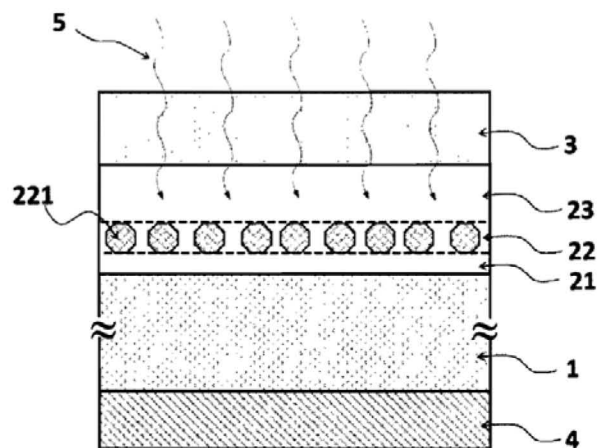


Fig. 1

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



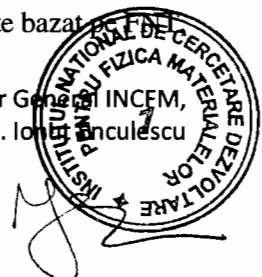
DESCRIEREA INVENȚIEI:

STRUCTURĂ DE MEMORIE OPTOELECTRICĂ CU POARTA FLOTANTĂ DIN NANOCRISTALE DE GERMANIU ȘI PROCEDEU DE REALIZARE A ACESTEIA

Stoica Toma, Cătălin Palade, Adrian Slav, Ana Maria Lepădătu

Prezenta invenție se referă la o structură de memorie nevolatilă de tip capacitor, pentru detectarea și stocarea de informație privind atât pulsuri electrice cât și optice și la procedeul de obținere a acesteia. Structura propusă este de tip metal-oxid-semiconductor (MOS) cu poartă flotantă formată din nanocristale (NC) de Ge în oxid (HfO_2), la care electrodul metalic de poartă este înlocuit cu un electrod transparent (oxid transparent conductor -TCO).

Memoriile nevolatice (sau semivolatice) cu poartă flotantă (NVM) au avut o evoluție îndelungată începând cu articolul din anul 1967 (Kahng, D., and Sze, S. M., *Bell Syst Tech J* (1967) 46, 1288). Structura ei constă în modificarea structurii tranzistorului MOS cu efect de câmp, având un strat cu rol de poartă flotantă, separat de semiconductor printr-un izolator subțire tunelabil și izolat față de electrodul metalic de poartă de deasupra printr-un alt strat oxidic. Poarta flotantă poate fi metalică sau realizată din semiconductor policristalin. Poarta flotantă poate fi încărcată cu sarcini electrice prin schimb de electroni cu substratul semiconductor. Două mecanisme de injecție de electroni în poarta flotantă au fost utilizate la memorarea informației în tranzistorii MOS cu poartă flotantă: injecție prin tunelare Fowler-Nordheim (FNT) în câmp electric prin aplicarea unei tensiuni pe electrodul de poartă și prin injecție de electroni fierbinți (CHE) la pulsuri de curenți mari prin canalul tranzistorului (William D. Brown, Joe E. Brewer: *Nonvolatile Semiconductor Memory Technology: A Comprehensive Guide to Understanding and Using NVSM Devices*. IEEE Press, 1997). Al doilea procedeu, CHE, deși are eficiență scăzută și consum mare de energie, are avantajul unui proces mai rapid decât în cazul FNT. (Skorobogatov S. (2005) *Data Remanence in Flash Memory Devices*. In: Rao J.R., Sunar B. (eds) *Cryptographic Hardware and Embedded Systems – CHES 2005*. CHES 2005. *Lecture Notes in Computer Science*, vol 3659. Springer, Berlin, Heidelberg). Evident, pentru memoria de tip capacitor cu poartă flotantă, doar procedeul FNT poate fi utilizat pentru scriere și ștergere. Un mod de ștergere a informației înmagazinate în NVM este cel de expunere la lumina ultra-violetă (UV). Acest procedeu este o ștergere globală a unei matrici de memorii. Un alt procedeu este bazat



prin care se poate șterge informația dintr-un singur nod. În procesul de ștergere cu UV a unei memorii cu poartă flotantă, un rol important îl are efectul fotoelectric la marginea electrodului metalic de poartă, acest proces de ștergere funcționând în cazul unei porți flotante continue (nu cu nanoparticule izolate). Prin ambele metode de ștergere a informației se produc însă defecte în stratul tunel responsabil pentru memorarea informației, reducând astfel duranța dispozitivului prin limitarea numărului de operații de scriere-ștergere (C. Zhao, C. Z. Zhao, S. Taylor and P. R. Chalker, *Materials* 7, 5117 (2014)). De aceea este necesară găsirea de metode de ștergere-scriere a informației mai puțin invazive, precum cea care face obiectul acestei aplicații de brevet, prin combinarea de stres electric de tensiuni aplicate moderate, cu iluminare cu lumină în domeniul vizibil-infraroșu apropiat (VIS-NIR).

O deficiență a memoriei cu poartă flotantă formată dintr-un strat continu (metalic sau semiconductor policristalin) este aceea ca un singur defect local poate scurcircuita întregul element de memorie. Acest lucru a fost eliminat prin înlocuirea stratului de poartă flotantă cu un strat conținând nanocristale, fie metalice fie semiconductoare, izolate între ele. Astfel, chiar dacă nu toate NC rămân încărcate, memoria încă mai păstrează informație înmagazinată (S. Tiwari, F. Rana, K. Chan, H. Hanafi, C. Wei, and D. Buchanan, *IEEE Int. Electron Devices Meeting Tech. Dig.*, p. 521 (1995); T.R. Oldham, M. Suhail, P. Kuhn, E. Prinz, H. S. Kim, and K. A. LaBel, *IEEE Trans Nucl. Sci.*, 52, 2366 (2005)). Pentru memorii pe bază de NC de Si și Ge, proprietăți precum scrierea rapidă și timp de retenție îndelungat au putut fi demonstrate (A. Bennett, A. Chelly, A. Karsenty, I. Gadasi, Z. Priel, Y. Mandelbaum, T. Lu, I. Shlimak, and Z. Zalevskya, *J. of Nanophotonics* 10, 036001 (2016)). Procesul de încărcare cu sarcină a NC semiconductoare este influențat și de efectul cuantic de confinare a purtătorilor, care modifică limitele benzilor de valență și de conducție în funcție de dimensiunea NC, și în consecință probabilitatea de tunelare a purtătorilor (E. G. Barbagiovanni, D. J. Lockwood, P. J. Simpson, L. V. Goncharova, *Appl. Phys. Rev.*, 1, 11302 (2014)). În plus, la nanocristale apare fenomenul de blocadă Coulomb, după încărcarea cu un electron a unui NC, încărcarea cu un al doilea electron necesită o energie mai mare. Astfel, depinzând de dimensiunea și uniformitatea NC, precum și de temperatura de lucru, dispozitivul de memorie poate avea mai multe niveluri de încărcare a NC suficient de separate pentru funcționare într-o logică multiplă, crescând astfel densitatea informației (S. Tiwari, F. Rana, H. Hanafi, A. Hartstein, E. F. Crabbe, and K. Chan, *Appl. Phys. Lett.* 68, 1377 (1996)). O formulă simplificată ce poate fi folosită pentru evaluarea sarcinii înmagazinate în NC este propusă în lucrarea S. Tiwari et al. citată mai sus. Ea corespunde unei dependențe

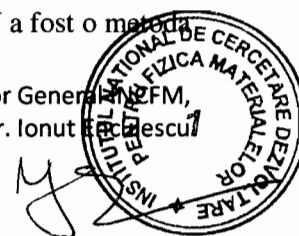


lineare a sarcinii trapate q într-un singur NC, de tensiunea de bandă plată V_{fb} , factorul de proporționalitate depinzând de denistatea pe suprafață a NC, de grosimea straturilor și de permitivitățile dielectrice ale acestor straturi. Valoarea lui V_{fb} corespunde tensiunii electrice aplicate pe electrodul de poartă la care câmpul electric în stratul tunel este zero, sarcina indusă în regiunea suprafeței suportului de Si fiind nulă. Variația ΔV_{fb} definește variația de sarcină pe NC în urma proceselor de scriere sau ștergere ce induc efect de histerezis în curba capacității în funcție de tensiunea de poartă (C-V). Această variație poate caracteriza și influența iluminării asupra stării memoriei, așa cum se prezintă în această cerere de brevet.

Pentru producerea de NC de Si și Ge au fost folosite diverse tehnici precum: depuneri prin pulverizare magnetron (MSD), implantare de ioni, depunere fizică de vapori, pulverizare laser, depunere chimică din vapori (CVD), sau prin plasmă – CVD (D. Lehninger, J. Beyer, and J. Heitmann, *Phys. Status Solidi A* **215**, 1701028 (2018); M.L. Ciurea and A.M. Lepadatu, *Dig. J. Nanomater. Bios.*, **10**, 59 (2015)). În comparație cu NC de Si, cele de Ge oferă diverse avantaje, printre care cel al unui buget termic scăzut la formarea lor (T.-C. Changa, F.-Y. Jiana, S.-C. Chenc, and Y.-T. Tsai, *Materials Today* **14**, 608 (2011)). Pentru memoriile cu performanțe ridicate, în special bună retenție, NC trebuie să fie bine izolate electric între ele (A.M. Lepadatu, C. Palade, A. Slav, A.V. Maraloiu, S. Lazanu, T. Stoica, C. Logofatu, V.S. Teodorescu and M.L. Ciurea, *Nanotechnology*, **28**, 175707 (2017)). Controlul numărului de NC per element de memorie este de asemenea important în cazul reducerii dimensiunii dispozitivului. Acest lucru s-a putut realiza prin creșteri selective de SiGe pe arii foarte mici urmate de oxidare selectivă de Si (L. Vescan, T. Stoica, B. Hollaender, A. Nassiopoulou, A. Olzierski, I. Raptis and E. Sutter, *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 3517 (2003); T. Stoica and E. Sutter, *Nanotechnology*, **17**, 4912 (2006); FORUM FIB, EU FP5-IST project, http://cordis.europa.eu/project/rcn/57788_en.html).

Memoriile cu poartă flotantă cu NC raportate în literatură sunt de obicei bazate pe NC din Si sau Ge în SiO_2 . Cele cu NC de Ge în SiO_2 au avantajul bugetului termic mai mic la formare, așa cum s-a arătat mai sus, dar și un timp de retenție de goluri mai lung decât pentru electroni (M. Kanoun, C. Busseret, A. Poncet, A. Souifi, T. Baron, E. Gautier, *Solid-State Electronics* **50**, 1310 (2006)). Utilizarea în locul SiO_2 a unui izolator cu constantă dielectrică mare precum HfO_2 permite o grosime echivalentă de oxid mai mică, lucru important pentru FET de dimensiuni reduse (P. Punchaipetch, Y. Uraoka, T. Fuyuki, A. Tomyo, E. Takahashi, T. Hayashi, A. Sano, and S. Horii, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 093502 (2006)).

Încă de la începuturile memoriilor nevolatile, expunerea la lumină UV a fost o metoda



de ștergere a informației scrise prin pulsuri electrice, în cazul unei porți flotante continue. Au existat și studii privind interacția UV cu memorii pe bază de nanocristale. Astfel, la un capacitor cu NC distribuite în tot stratul oxidului de poartă, iluminarea UV poate induce comutări rapide ale capacității (M. Yang, T. P. Chen, L. Ding, Y. Liu, F. R. Zhu, and S. Fung, *App. Phys. Lett.* **95**, 091111 (2009)). Așa cum s-a mai arătat, iluminarea în UV poate induce defecte reducând duranța memoriei, astfel încât este de dorit o iluminare cu fotoni de energie mai mică. Efectele de generare de fotopurtatori care pot contribui la funcționarea unei memorii optoelectrice pot avea loc în NC, sau/și în suportul semiconductor. Transferul de sarcină între NC și suportul de Si poate fi activat și prin fotoconducție în cazul unor oxizi de constantă dielectrică mare și bandă interzisă mai redusă, precum TiO₂. Fotoconducția straturilor de Ge NC în TiO₂ poate fi substanțial crescută prin efect de câmp indus de suportul semiconductor (A.-M. Lepadatu, A. Slav, C. Palade, I. Dascalescu, M. Enculescu, S. Iftimie, S. Lazanu, V. S. Teodorescu, M. L. Ciurea, and T. Stoica, *Scientific Reports* **8**, 4898 (2018)). Structuri de capacitori cu Ge NC distribuite în stratul izolator de SiO₂ funcționând ca fotodetectori de frecvență de iluminare mare au fost de asemenea concepute (A. Bennett, A. Chelly, A. Karsenty, I. Gadasi, Z. Priel, Y. Mandelbaum, T. Luc, I. Shlimak, and Z. Zalevskya, *J. of Nanophotonics* **10**, 036001 (2016)). Sunt puține publicații ce se ocupă de influența luminii asupra curbei de histerezis a memoriei cu poartă flotantă din NC, în special la dispozitive de memorie pe bază de straturi organice (H. Wang, Z. Ji, L. Shang, Y. Chen, M. Han, X. Liu, Y. Peng, M. Liu, *Organic Electronics* **12**, 1236 (2011); X. Gao, C.-H. Liu, X.-J. She, Q.-L. Li, J. Liu, S.-D. Wang, *Organic Electronics* **15**, 2486 (2014); J. Ying, J. Han, L. Xiang, W. Wang, W. Xie, *Current Applied Physics* **15**, 770 (2015)). Masurători de fotocapacitate sunt folosite în general la caracterizarea stărilor de interfață (spre exemplu M.H.Weng, S.Barker, R. Mahapatra, B.J.D. Furnival, N.G. Wright, A.B. Horsfall, *Materials Science Forum* **679-680**, 350 (2011)). La memorii cu nanocristale de Ni, ștergerea la tensiuni scăzute este crescută prin prezența luminii vizibile (J.T. Li, L.C. Liu, P.H. Ke, J.S. Chen and J.S. Jeng, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49**, 115104 (2016)). Efectul iluminării asupra curbei de histerezis a fost demonstrat în cazul memoriei pe bază de Si NC în SiO₂ (S. Chatbouri a, M. Troudi, A. Fargi, A. Kalboussi, A. Souifi, *Superlattices Microstruct.* **94**, 93 (2016)), precum și la Ge NC în HfO₂ (C. Palade, A. Slav, A.M. Lepadatu, S. Lazanu, M.L. Ciurea and T. Stoica, *IEEE Conference Publications: 2017 International Semiconductor Conference (CAS)*, **87** (2017)).

Așa cum s-a arătat mai sus, istoria memoriilor cu poartă flotantă începe în



publicația lui Kahng și Sze, și de atunci au fost publicate o serie întreagă de brevete de invenție pe această temă. Ideea de a înlocui poarta flotantă cu un strat de NC propusă în 1995 de S. Tiwari et al. a fost patentată mai târziu în 1999 (US005937295A/1999/ W. Chen, Th.P. Smith, S. Tiwari Nano-Structure Memory Device). A urmat o serie de patente descriind metode de realizare a NC semiconductoare ca poartă flotantă în memorii nevolatile (US006090666A/2000/ T. Ueda; K. Nakamura, Y. Fukushima, Method for Fabricating Semiconductor Nanocrystal and Semiconductor Memory Device using the Semiconductor Nanocrystal; US006060743A/2000/N. Sugiyama; T. Tezuka, R. Katoh, A. Kurobe, T. Tanamoto, Semiconductor Memory Device Having Multilayer Group IV Nanocrystal, Quantum Dot Floating Gate and Method of Manufacturing the Same; US6656792B2/2003/ W. K. Choi, W. K. Chim, V. Ng, L. Chan, Nanocrystal Flash Memory Device and Manufacturing Method Therefor; US007045851B2/2006/ C.T. Black, K.W. Guarini, Nonvolatile Memory Device using Semiconductor Nanocrystals and Method of Forming Same; US 2006O166435A1/2006/L.W. Teo, S.S. Nagarao, E.K.B. Quek, D.K. Sohn, Synthesis of Ge Nanocrystal Memory Cell and Using a Block Layer to Control Oxidation Kinetics). Au fost brevetate și metode de fabricare de memorii cu poartă flotantă pe bază de NC realizată cu tehnica de creștere de nanofire precum și folosirea de matrici izolatoare cu constantă dielectrică mare (US20070029600A1/2007/ G.M. Cohen, Nanowire Based Non-Volatile Floating-Gate Memory; US20130062684A1/2013/ S. Ding, H. Gou, S. W. Zhang, Gate Stack Structure and Fabricating Method used for Semiconductor Flash Memory Device). Brevet de invenție privind fabricarea de memorii cu Ge NC cu poartă flotantă din Ge NC în SiO₂, (nr. 131074 B1, publicat RO-BOPI sect. invenții nr. 4/2018 din data 30.04.2018, STRUCTURĂ DE CAPACITOR PENTRU MEMORIE NEVOLATILĂ PE BAZĂ DE NANOCRISTALE DE GERMANIU IMERSATE ÎN DIOXID DE SILICIU), precum și cerere de brevet privind memorii cu Ge NC în izolatori de constantă dielectrică mare - HfO₂ (RO131968-A0/2017, cu titlul MATRICE CAPACITIVA PENTRU MEMORIE NEVOLATILA, BAZATA PE NANOCRISTALE DE GERMANIU IMERSATE IN DIOXID DE HAFNIU, SI PROCEDEU DE REALIZARE A ACESTEIA) au fost elaborate de către membrii grupului din care face parte și echipa de redactare a prezentei cereri de brevet de invenție.

Efectul iluminării asupra memoriilor cu poartă flotantă continuă din Si a constituit subiectul unor brevete de invenție privind iluminarea în VIS-NIR sau în UV (US3950738/1976/ Y. Hayashi, K. Nagai, Y. Tarui, Semi-Conductor Non-Volatile Optical



Memory Device; US005401991A/1995/ Y. Imura, Optically Erasable Nonvolatile Semiconductor Memory). Au fost brevetate și diverse structuri de memorie sensibile la lumină, bazate pe semiconductori III-V (**US4905063/1990/ F. Beltram, F. Capasso, R. J. Malik, N.J. Shah, Floating Gate Memories; US6147901/2000/ H. Sakata, Y. Nagao, Y. Matsushima, Semiconductor Memory Operating Electrically and Optically, Retaining Information Without Power Supply).**

Sunt puține patente privind influența luminii asupra memoriilor *pe bază de NC*. O structură complexă brevetată, de straturi în care generarea fotovoltaică este înmagazinată în NC ca apoi să poată fi descărcată (**US20060268493A1/2006/ T. Miyasaka, T. Murakami, Photochargeable Layered Capacitor Comprising Photovoltaic Electrode Unit and Layered Capacitor Unit**) se refera mai mult la generarea și stocarea de energie decât la efecte de memorie. Există un patent de memorie cu poartă flotantă pe bază de NC cu o structură asemănătoare celei ce face obiectul acestei cereri de brevet, la care starea de încărcare controlată electric este însă detectată optic prin reflexia luminii (**US20060268493A1/2006/ T. Miyasaka, T. Murakami, Photochargeable Layered Capacitor Comprising Photovoltaic Electrode Unit and Layered Capacitor Unit**).

Prezenta propunere de brevet de invenție se referă la o structură de memorie capacitor cu poartă flotantă din Ge NC care să fie sensibilă atât la pulsuri electrice cât și de lumină. Structura constă în următoarea secvență de straturi depuse prin metoda MSD pe plachetă de Si: electrod transparent de poartă TCO/ oxid de control HfO₂/ poartă flotantă din Ge NC în HfO₂/ strat tunel din HfO₂/Si substrat. Al doilea electrod al capacitorului este metalic și este depus pe spatele plachetei de Si. Structura poate fi ulterior integrată, spre exemplu, cu ghiduri de undă pentru monitorizarea diverselor evenimente de iluminare, sau poate fi integrată într-o matrice de memorat imagini. Structura de memorie optoelectrică propusă oferă mai multe avantaje în comparație cu alte posibile structuri de memorii cu poartă flotantă:

- poarta flotantă este realizată din Ge NC bine izolate între ele, ceea ce conferă o stabilitate mare a sarcinii stocate în NC și posibilitatea de a forma structuri de condensatori individuali; poarta flotantă este formată dintr-un singur strat de Ge NC bine izolate între ele, dar cu densitate mare (**A.M. Lepadatu, C. Palade, A. Slav, A.V. Maraloiu, S. Lazanu, T. Stoica, C. Logofatu, V.S. Teodorescu and M.L. Ciurea, Nanotechnology, 28, 175707 (2017)**), care să absoarbă lumina ca într-un mediu efectiv GeNC/HfO₂ generând fotopurtători în Ge NC ce pot contribui la modificarea stării de memorie;
- grosimea mică a stratului unic de Ge NC oferă o absorbție moderată a luminii în



lumina transmisă prin el generând fotopurtători și în suportul de Si care participă substanțial la procesele de transfer de sarcină;

- Ge NC într-un singur strat oferă o precisă distanțare față de suport, și astfel procesul de încărcare-descărcare cu sarcină electrică este bine controlat;
- folosirea în structura capacitorului a unui oxid de constantă dielectrică mare, HfO_2 , corespunde unei amplificări a câmpului electric de injecție de sarcină, permițând astfel funcționarea dispozitivului la tensiuni reduse și reducerea dimensiunii dispozitivului;
- utilizarea unui electrod transparent de poartă din TCO oferă o transparență ridicată în VIS-NIR, având totuși o conductanță metalică.

Procesele de memorare se bazează pe transfer de sarcini electrice (electroni) între suportul de Si și Ge NC prin stratul tunel, la el participând purtătorii de sarcină de întuneric, precum și fotopurtătorii generați prin iluminare. Procesul de încărcare-descărcare datorat efectului foto în suportul de Si este mult sensibilizat de foto-generarea de purtători minoritari în suport (electroni în cazul p-Si) și de fotopurtătorii de sens opus în Ge NC. Caracteristica C-V a capacitorului relevă o tranziție de la capacitate mare în regim de acumulare de purtători majoritari la suprafața suportului, la capacități mai mici când se induce în suport o zonă de sărăcire la suprafață. Tensiunea la care se face tranziția reprezintă tensiunea de bandă plată V_{fb} , care depinde linear de starea de încărcare a NC.

Problema tehnică pe care o rezolvă prezenta invenție este: detectarea și memorarea pulsurilor de lumină, răspunsul fiind dependent de pulsul anterior de scriere electrică sau electric asistat de lumină; reducerea prin iluminare a timpului sau/și a tensiunii de scriere cu câmp electric

Conform invenției, dispozitivul se realizează în mai mulți pași tehnologici:

depunerea MSD pe suporturi de Si a celor trei straturi izolatoare de HfO_2 conținând stratul intermediar de poartă flotantă sub formă de aliaj de Ge și HfO_2 , suportii de Si fiind în prealabil curățat cu procedeul standard RCA, în urma căruia s-a îndepărtat oxidul nativ; tratamente termice RTA pentru formarea de Ge NC în HfO_2 ca poartă flotantă; depunerea de electrod transparent TCO prin MSD de oxid de indiu dopat cu staniu (ITO); depunere de electrod de Al pe spatele plachetei de Si, cu îndepărtarea în prealabil a oxidului nativ.

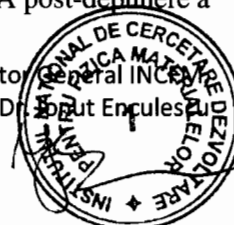


Descrierea figurilor

Fig. 1 Schema unei secțiuni prin structura capacitorului de memorie optoelectrică având un electrod transparent la lumină VIS-NIR, peste o structură de trei straturi de HfO₂ incluzând poarta flotantă cu NC de Ge, structura fiind depusă pe suport de Si prevăzut pe spate cu electrod de Al.

Fig. 2 Variația tensiunii de bandă plată V_{fb} în funcție de puterea integrată a pulsurilor de lumină aplicate memoriei capacitor, în urma scrierii cu două valori ale tensiunii de poartă.

Prezentăm în continuare un *exemplu de realizare a invenției de capacitor cu memorie optoelectrică* folosind depuneri MSD (**Fig.1**). S-au folosit plachete de Si (1) dopate p cu rezistivitate de 5...15 Ω cm. Plachetele au fost curățate în prealabil folosind o tehnică standard de curățare a Si (RCA), constând în cufundarea lor într-o soluție de acid sulfuric H₂SO₄ și apă oxigenată H₂O₂ în proporție de 2:1, la temperatura de ~60 °C, timp de 10 min, urmând spălarea în apă deionizată (DI). În final placheta este introdusă în soluție de acid fluorhidric HF 2% în apă DI, timp de 20 s pentru îndepărtarea oxidului nativ de Si. Este din nou spălată în apă DI și uscată prin suflare cu N₂. Plachetele astfel curățate sunt pasivate cu hidrogen împotriva oxidării în aer, pentru un timp relativ scurt, interval în care ele sunt introduse în incinta de depunere MSD. Urmează depunerea straturilor de oxizi ale capacitorului prin MSD folosind ținte separate. Vidul de bază în instalație este de ~10⁻⁷ mbar, depunerea de straturi realizându-se prin MSD în atmosferă de Ar la presiune de 4...6 mbar. Depunerea de HfO₂ s-a realizat în plasmă de radiofrecvență (RF 13.56 MHz) din țintă de HfO₂, iar cea de Ge s-a realizat în plasmă DC din țintă de Ge. S-a depus inițial stratul tunel din HfO₂ (21) de grosime nominală de 5...8 nm, cu o rată de depunere de 1.0...1.5 nm/min. A urmat depunerea stratului de poartă flotantă (22) de grosime de 5...10 nm, prin co-depunere de Ge și HfO₂, cu rate de depunere ajustate astfel încât să se obțină o concentrație volumică de 57...70% Ge în HfO₂. S-a depus apoi stratul de oxid de control (23) de HfO₂ de grosime 20...70 nm. Tratamentul termic RTA post-depunere a



fost realizat în atmosferă de Ar la 620...650 °C timp de 6...10 min. S-a realizat astfel formarea unui singur strat de NC de Ge (221) de diametre în jur de 6...7 nm, bine izolate între ele. Urmează depunerea de electrod transparent (3) prin MSD de strat de ITO, de grosime în jur de 100 nm și rezistivitate mai mica de 50 Ω /pătrat și transmisie optică de peste 50 %. Cel de al doilea electrod (4) s-a realizat din Al evaporat termic pe spatele plachetei de Si, de grosime 50...150 nm, după ce în prealabil a fost îndepărtat stratul de oxid nativ în soluție de HF, urmat de cufundare în apă DI și uscare cu flux de N₂.

Experimentele privind efectul iluminării (5) asupra scrierii și ștergerii memoriei optoelectrice astfel realizate au fost efectuate folosind lumina unei lămpi cu filament de wolfram, cu intensități de iluminare de 1...20 mW/cm². Au fost aplicate pulsuri de lumină urmărindu-se modificările produse de lumină asupra tensiunii de bandă plată V_{fb} . Pentru acest caz particular de memorie, dependența tensiunii V_{fb} de puterea luminoasă integrată aplicată unui capacitor de arie 1 mm² este arată în Fig.2, pentru două stări ale memoriei: de după relaxare la tensiune zero (61); și în urma programării la -2 V (62). Variația cu expunerea la lumină a tensiunii V_{fb} este mai puternică la memoria în starea de după programare la tensiune negativă, unde o pantă de 110 mV/mJ a fost obținută sub 1 mJ, având tendința de saturare la peste 2 mJ.



REVENDICĂRI

1) Structură de capacitor cu memorie optoelectrică cu poartă flotantă formată din NC de Ge în HfO_2 , având următoarele părți componente, ordinea lor pornind de la suprafața iluminată:

- strat transparent conductor TCO (3) cu rezistivitate mai mică de $50 \Omega/\text{pătrat}$ și transmisie optică de peste 50% în domeniul VIS-NIR;
- strat oxid de control (23) de HfO_2 , de grosime 20...70 nm, obținut prin depunere MSD;
- strat de poartă flotantă de grosime 5...10 nm, obținut prin depunere MSD de aliaj de Ge și HfO_2 în proporție volumică de 57...70% și tratat RTA după realizarea depunerilor MSD, pentru formare de NC (221) de diametre comparabile cu grosimea stratului de poartă (22);
- strat tunelabil de HfO_2 de 5...8 nm grosime (21), obținut prin depunere MSD de HfO_2 ;
- suport de Si (1) cu rezistivitate în domeniul 5...15 Ωcm ;
- strat de Al (4) ca electrod pe spatele plachetei de Si, grosime 50...150 nm,

și caracterizată prin aceea că prezintă variații ale tensiunii de bandă plată de ordinul 110 mV/mJ la iluminări cu lumină în domeniul VIS-NIR de sub 1 mJ.

2) Procedeu de realizare a unui capacitor cu memorie optoelectrică conform revendicării 1, având următoarea secvență de procese tehnologice:

- curățarea plachetei de Si (1) în soluție de acid sulfuric și apă oxigenată în proporție de 2:1, 10 min la 60 °C, și îndepărtarea oxidului nativ prin cufundare în soluție 2% acid fluorhidric în apă;
- depunerea prin pulverizare magnetron în atmosferă de Ar la presiune de 4...6 mbar, a unei secvențe de trei straturi de: i) HfO_2 (21) cu rată de depunere de 1.0...1.5 nm/min; ii) strat co-depus de Ge și HfO_2 (22) iii) strat de HfO_2 (23);
- tratament termic RTA la temperaturi de 620...650 °C pentru formare de NC de Ge de diametre comparabile cu grosimea stratului de poartă;
- depunere de electrod transparent TCO (3) prin pulverizare magnetron din țintă de ITO și tratament termic ulterior;
- depunere de electrod de Al (4) pe spatele plachetei de Si, prin evaporare termică în vid, după ce în prealabil a fost îndepărtat oxidul nativ.



FIGURI

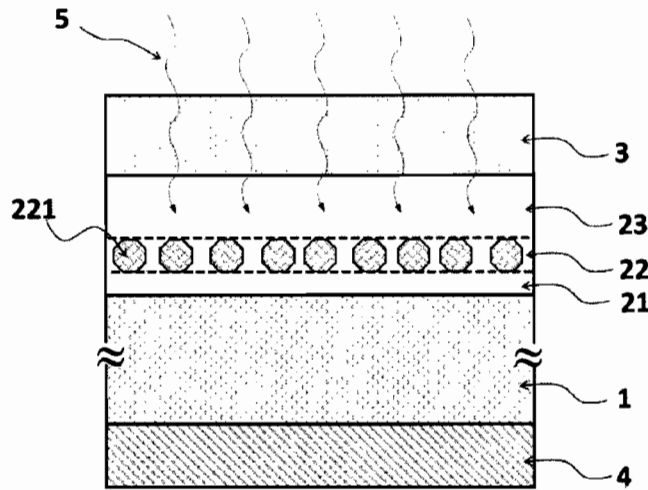


Fig. 1

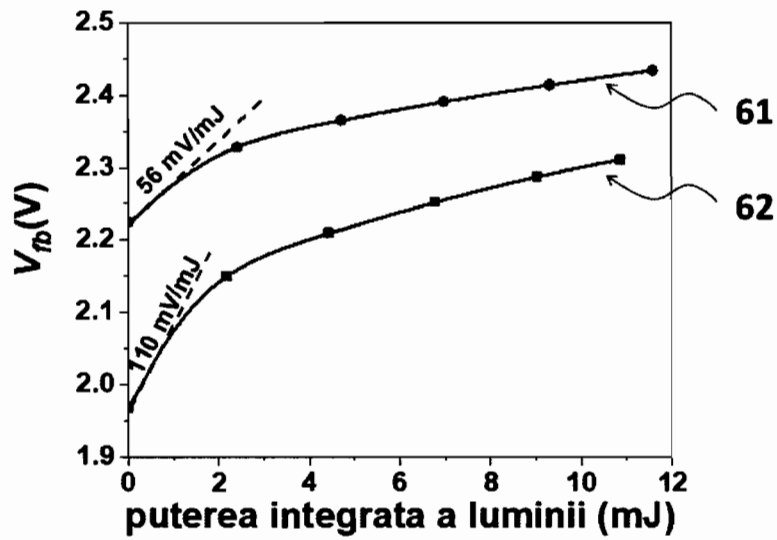


Fig. 2