



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENTIE

(21) Nr. cerere: **a 2018 00875**

(22) Data de depozit: **07/11/2018**

(41) Data publicării cererii:
30/04/2019 BOPI nr. **4/2019**

(71) Solicitant:

• INSTITUTUL NATIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
FIZICA MATERIALELOR,
STR.ATOMIȘTILOR NR.105 BIS,
MĂGURELE, IF, RO

(72) Inventatori:

• CIUREA MAGDALENA LIDIA,
STR. EMIL GÂRLEANU, NR.9, BLOC A4,
SC.3, ET.1, AP.70, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;

• SLAV ADRIAN, STR. VITEJESCU NR. 6,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;
• PALADE CĂTĂLIN, STR. URANUS
NR. 42E, BL. 6, ET. 1, AP. 4, SAT VÎRTEJU,
MĂGURELE, IF, RO;
• LAZANU SORINA, STR. PAŞCANI NR. 3,
BL. D6, SC. F, ET. 2, AP. 56, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
• LEPAĐATU ANA MARIA, STR.CÂMPIA
LIBERTĂȚII, NR. 3, BRAGADIRU, IF, RO;
• STOICA TOMA,
STR. SERG. GHEORGHE LATEA NR.18,
BL.C37, SC.2, ET.7, AP.99, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO

(54) STRUCTURĂ PE BAZĂ DE NANOCRISTALE DE GeSi ÎN TiO₂ PENTRU FOTODETECTORI ÎN VIS-NIR ȘI PROCEDEU DE REALIZARE A ACESTEIA

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o structură pe bază de nanocristale de GeSi imersate în matrice de TiO₂, pentru fotodetectori în domeniul vizibil infraroșu apropiat VIS - NIR, și anume, Al/NC GeSi în TiO₂/SiO₂/Si substrat, și la un procedeu de obținere a acesteia. Stratul activ este format din nanocristale de GeSi imersate în TiO₂, iar electrozi sunt dispuși coplanar pe fața structurii. Structura pe bază de nanocristale de GeSi imersate în matrice de TiO₂, conform invenției, se obține folosind oxidarea termică rapidă a Si în atmosferă de Ar 6N,

pentru creșterea stratului de SiO₂, codepunerea prin pulverizare cu magnetron a Ge, Si și TiO₂ pe stratul de SiO₂, și tratament termic pentru nanocrystalizare, urmată de evaporare termică în vid a electrozilor de Al, structura având proprietăți de fotodetector, fiind fotosensibilă în domeniul 600...1220 nm la tensiunea aplicată de 1 V.

Revendicări: 2

Figuri: 2

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 inventie a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de inventie este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



9

| |
|---|
| OFICIUL DE STAT PENTRU INVENTII SI MARC |
| Cerere de brevet de inventie |
| Nr. a 2018 00 875 |
| Data depozit 09-11-2018 |

DESCRIEREA INVENTIEI:

STRUCTURĂ PE BAZĂ DE NANOCRISTALE DE GeSi ÎN TiO₂

PENTRU FOTODETECTORI ÎN VIS-NIR

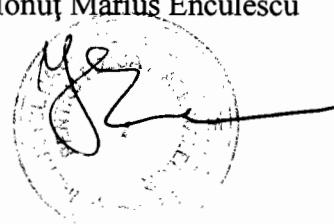
ȘI PROCEDEU DE REALIZARE A ACESTEIA

M.L. Ciurea, A. Slav, C. Palade, S. Lazanu, A.-M. Lepadatu, T. Stoica

Prezenta invenție se referă la o structură coplanară cu electrozi de Al, conținând un strat pe bază de nanocristale (NC) din aliajul germaniu-siliciu (GeSi) înglobate în dioxid de titan (TiO₂) și un strat de dioxid de siliciu (SiO₂), pe un substrat de Si, și anume *Al / GeSi-TiO₂ / SiO₂ / Si*, structură fotosensibilă în domeniul vizibil-infraroșu apropiat (VIS – NIR) și la procedeul de obținere a acesteia. Structura are aplicații legate de mediu, în particular pentru diferențierea între condițiile de alunecare pe asfaltul umed, înghețat și uscat, în vederea reducerii numărului de accidente.

În literatura de specialitate s-a arătat că materialele pe bază de NC de Ge și Si sunt foarte promițătoare pentru fotodetectori cu responsivități mari în VIS-NIR [J.-M. Shieh, Y.-F. Lai, W.-X. Ni, H.-C. Kuo, C.-Y. Fang, J.Y. Huang, c.-L. Pan, Appl. Phys. Lett. **90**, 051105 (2007); S.S. Tzeng and P.W. Li, Nanotechnology **19**, 235203 (2008); S. Cosentino, P. Liu, S.T. Le, S. Lee, D. Paine, A. Zaslavsky, D. Pacifici, S. Mirabella, M. Miritello, I. Crupi, and A. Terrasi, Appl. Phys. Lett. **98**, 221107 (2011); S.K. Ray, S. Maikap, W. Banerjee and S. Das, J. Phys. D: Appl. Phys. **46**, 153001 (2013)]. Folosirea NC de Ge înglobate în matrice de SiO₂ a condus la fabricarea de fotodetectori cu responsivitate de 1-4 A/W și eficiență cuantică externă de 700 %. S-a arătat de asemenea [C.Y. Chien, W.T. Lai, Y.J. Chang, C.C. Wang, M.H. Kuo and P.W. Li, Nanoscale **6**, 5303 (2014)] că se pot obține fotodetectori MOS cu NC de Ge, cu performanțe ridicate (responsivitate de 2.2 A/W, timp de răspuns de 5 ns). Materialul GeSi combină avantajele tehnologiei Si cu proprietățile avantajoase ale Ge, cele două elemente fiind complet miscibile în orice concentrație.

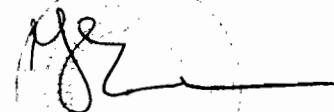
Director General INCDFM,
Dr. Ionuț Marius Enculescu



Cele mai folosite metode de obținere a NC de GeSi în matrice amorfă de SiO₂ sunt pulverizarea cu magnetron (MS) [S. Takeoka, K. Toshikiyo, M. Fujii, S. Hayashi, and K. Yamamoto, Phys. Rev. B **61**, 15988 (2000); Y.M. Yang, X.L. Wu, L.W. Yang, F. Kong, J. Cryst. Growth **291**, 358 (2006); N.A.P. Mogaddam, A. S. Alagoz, S. Yerci, R. Turan, S. Foss, and T.G. Finstad, J. Appl. Phys. **104**, 124309 (2008); M. Buljan, S.R.C. Pinto, R.J. Kashtiban, A.G. Rolo, A. Chahboun, U. Bangert, S. Levichev, V. Hol, M.J.M. Gomes, J. Appl. Phys. **106**, 084319 (2009)], depunerea chimică din fază de văpori (CVD) la presiune mică [A.Rodríguez, T. Rodríguez, Á.C. Prieto, J. Jiménez, A. Kling, C. Ballesteros, J. Sangrador, J. Electron. Mater. **39**, 1194 (2010)], și epitaxia cu fascicol molecular (MBE) [S. Das, R.K.Singha, K. Das, A. Dhar; S.K. Ray, J. Nanosci & Nanotechnol. **9**, 5484 (2009)], toate urmate de tratament termic pentru formarea NC de GeSi. Dimensiunea NC și conținutul de Ge pot fi variate după dorință pentru obținerea proprietăților optice țintite [S. Takeoka, K. Toshikiyo, M. Fujii, S. Hayashi, and K. Yamamoto, Phys. Rev. B **61**, 15988 (2000); C.Y. Chien, W.T. Lai, Y.J. Chang, C.C. Wang, M.H. Kuo and P.W. Li, Nanoscale, **6**, 5303 (2014)]. Ca matrice dielectrică în care se înglobează NC se poate folosi și Si₃N₄ [S. Takeoka, K. Toshikiyo, M. Fujii, S. Hayashi, and K. Yamamoto, Phys. Rev. B **61**, 15988 (2000); C.Y. Chien, W.T. Lai, Y.J. Chang, C.C. Wang, M.H. Kuo and P.W. Li, Nanoscale, **6**, 5303 (2014)]. Au fost raportate rezultate de interes pentru aplicații de fotoefecte pe materiale cu insule de Ge crescute prin MBE pe substrat de Si(001) [S.K. Ray, S. Das, R.K. Singha, S. Manna, A. Dhar, Nanosc. Res. Lett **6**, 224 (2011)], și pe materiale cu NC de Ge înglobate în matrice de TiO₂ obținute prin MS [A.-M. Lepadatu, A. Slav, C. Palade, I. Dascalescu, M. Enculescu, S. Iftimie, S. Lazanu, V. S. Teodorescu, M. L. Ciurea, T. Stoica, Sci. Rep. **8**, 4898 (2018)].

Brevetele de invenție se referă mai ales la fotodetectori care au în structură straturi continue de Ge sau GeSi cu diferite compoziții, integrate pe placete de Si. În brevetele US **7132656 B2 / 2006** și US **0136392 A1 / 2013** se prezintă fotodetectori cu ghid de undă pe bază de Ge sau GeSi în care purtătorii fotogenerați se deplasează perpendicular pe direcția de propagare a luminii, și astfel viteza de răspuns și eficiența cuantică pot fi îmbunătățite independent. Fotodetectori pe bază de straturi nanostructurate de GeSi fac obiectul brevetelor US **0230120 A1 / 2008** și US **0012221 A1 /**

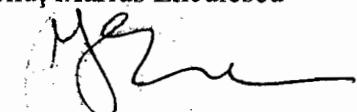
Director General INCDFM,
Dr. Ionuț Marius Enculescu



2011. Sunt raportați de asemenea fotodetectori pe bază de NC de Si sau Ge înglobate în oxizi. Astfel, în brevetul **US 0182668A1 / 2014** se prezintă procedeul de realizare a unui fotodetector cu NC de Ge de densitate mare, $10^{17} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, în care matricea oxidică este de SiO_2 , prepararea se face prin MS urmată de tratament termic la temperaturi sub 400°C , astfel obținându-se fotodetectori cu sensibilitate spectrală ridicată în domeniul $400 - 1100 \text{ nm}$, și responsivitate de 4 A/W. Extinderea acestui domeniu spectral se poate realiza și prin doparea la suprafață cu sulf a fotodetectorilor de Si, așa cum este prezentat în brevetul **US 0012221 A1 / 2011**, în care în domeniul $250 - 1050 \text{ nm}$ se obțin responsivități de peste 1A/W, iar la $3.5 \mu\text{m}$ responsivitatea este mai mare de 0.1 A/W. Menționăm de asemenea structura fotosensibilă pe bază de NC de Ge imersate în matrice de SiO_2 care face obiectul cererii de brevet nr. **A00069/9.02.2017**, **STRUCTURĂ FOTOSENSIBILĂ PE BAZĂ DE NANOCRISTALE DE GERMANIU IMERSATE ÎN DIOXID DE SILICIU PENTRU FOTODETECTORI ȘI PROCEDEUL DE REALIZARE A ACESTEIA**, în care materialul fotosensibil este realizat prin înglobarea NC de Ge în matrice de SiO_2 , iar structura este de tip sandviș.

Alte brevete de invenție se referă la celule solare pe bază de Ge, Si sau GeSi, sub formă de superrețele de Ge/Si, straturi nanostructurate sau NC înglobate în matrici dielectrice. Din prima categorie menționăm brevetele **US 6670544 B2 / 2003** și **FR 2818014 / 2002**. Obiectul brevetului **US 6670544 B2 / 2003** este o celulă solară de putere mare, depusă prin MBE sau CVD la presiune joasă care conține insule de Ge care se autoorganizează pe straturile continue de GeSi, rezultatul fiind o absorbție mai bună a radiației, și deci o eficiență crescută. O altă idee este creșterea eficienței folosind straturi cu absorbție în IR de GeSi și straturi cu absorbție în ultraviolet de ZnSe, așa cum se raportează în brevetul **US 0230120 A1 / 2008**. NC de Si, Ge sau GeSi pot fi înglobate în polimeri, pe această bază obținându-se heterostructuri cu bune proprietăți fotovoltaice - **brevetul US 0243959 / 2006**. NC pot avea structură „core-shell” cu miezul de Ge și învelișul de Si, sau invers; în brevetul **US 0018578 A1 / 2010**, acestea sunt înglobate într-o matrice, realizându-se materiale fotovoltaice. Menționăm de asemenea celule solare pe bază de nanofibre de Ge/Si, în care nanofibrele sunt aliniate vertical, fiecare nanofir având pe verticală structura a două diode pin de Ge

Director General INCDFM,
Dr. Ionuț Marius Enculescu



și Si, în care stratul de p-Si este adiacent stratului de n-Ge.

După cunoștința noastră, nu există brevete de invenție care se referă la structuri și dispozitive fotosensibile pe bază de NC ale elementelor din grupa a IV-a (Ge, Si sau GeSi) înglobate în TiO_2 .

Structura fotosensibilă pe bază de NC de GeSi înglobate în TiO_2 conform prezentei invenții are următoarele avantaje în raport cu structurile și dispozitivele raportate anterior în literatură sau în brevetele de invenție:

- domeniul de sensibilitate spectrală se allege prin variația dimensiunii NC de GeSi și a compoziției Ge_xSi_{1-x} ;
- folosirea aliajului GeSi în loc de Ge pentru formarea NC diminuează difuzia atomilor de Ge și în consecință formarea de NC este mai bine controlată;
- stratul activ se obține folosind metoda MS, care asigură realizarea de straturi uniforme pe arie mare, cu costuri mici de fabricație în raport cu MBE și CVD la presiune joasă.

În realizarea structurii fotosensibile pe bază de *NC de GeSi înglobate în TiO_2* conform invenției, utilizăm procese tehnologice controlate.

Problema tehnică pe care o rezolvă prezenta invenție se referă la realizarea unei structuri pe bază de NC de GeSi înglobate în matrice de TiO_2 , sensibilă în domeniul spectral $0,6 - 1,2 \mu m$, cu structură coplanară a electrozilor.

Structura fotosensibilă conform invenției are configurația *Al / NC de GeSi în TiO_2 / SiO_2 / Si substrat* și este fabricată printr-un procedeu simplu necesitând costuri reduse, și anume oxidare termică rapidă, depunere MS, tratament termic pentru nanostructurare și depunere de contacte metalice.

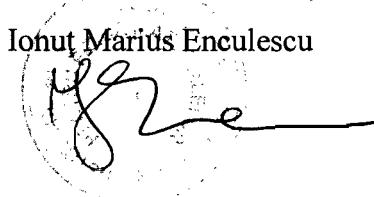
Figurile atașate reprezintă:

- fig. 1, structură fotosensibilă pentru fotodetector, *Al / NC GeSi în TiO_2 / SiO_2 / Si substrat*, în care stratul activ cu NC de GeSi în TiO_2 este realizat prin codepunere MS și tratament termic;
- fig. 2, dependența spectrală a photocurrentului măsurată la temperatura camerei la tensiunea de 1 V.

Prezentăm în continuare un exemplu de realizare a invenției. Structura a fost fabricată pe

Director General INCDFM,

Dr. Ionuț Marius Enculescu



plachete de Si de tip p, cu orientare (100), de rezistivitate 7...14 Ω cm. Plachetele de Si (reper 1) se curăță în camera albă după următoarea rețetă standard, în pașii succesivi realizându-se următoarele operații: scufundare în soluție Piranha $H_2SO_4 + H_2O_2$ în proporție 3:1, la 65 °C; spălare în apă deionizată și ultrasonare în trei cicluri a 15 min fiecare. Pe substratul de Si curățat se crește SiO_2 (reper 2) în instalația de oxidare termică rapidă, la temperatura de 950...1000 °C timp de 120...150 sec. Plachetele de Si cu stratul de SiO_2 crescut se aşează pe suportul de probe al echipamentului MS de vid înalt ($\sim 10^{-7}$ Torr). Pentru a asigura o uniformitate ridicată a stratului depus prin MS, suportul de probe se rotește în timpul depunerii cu 15 rot/min. În continuare, filmul amorf de GeSi-TiO₂ se realizează prin co-depunere MS de Ge, Si și TiO₂ din ținte separate, la puteri controlate, în atmosferă de Ar de puritate 6N, la o presiune de lucru de 4 mTorr. Stratul amorf de GeSi-TiO₂ se obține folosind MS în regim continuu pentru Ge și Si, aplicând pe ținta de Ge puterea 10...15 W și pe cea de Si puterea 35...45 W, iar depunerea de TiO₂ se realizează în regim de radio frecvență aplicând puterea de 70...90 W pe ținta de TiO₂. După depunere, placheta se introduce în instalația RTA, unde se tratează la 800 °C, timp de 600 sec. în atmosferă de Ar 6N, în scopul formării de NC de GeSi. Stratul activ (reper 3) conține după tratamentul RTA, NC de Ge_xSi_{1-x} cu diametrul mediu de 10...15 nm și compoziția $x=0,55$, înglobate în matrice de TiO₂ nanocrystalizat (10...20 nm diametru) sub formă de anatas. Stratul activ conține NC de GeSi cu compoziția de mai sus imersate în TiO₂, astfel încât stratul de NC GeSi-TiO₂ are compoziția GeSi:TiO₂ de 75:25.

Grosimile celor două straturi sunt următoarele: SiO_2 (reper 2) de 30...40 nm, strat activ (reper 3) de 110...140 nm. Urmează depunerea contactelor metalice sub formă de electrozi de Al în configurație coplanară (reper 4) pe fața structurii, folosind evaporarea termică în vid. Dimensiunile electrozilor de Al sunt 2 x 6 mm², iar distanța între electrozi este de 5 mm.

Structura conform invenției are proprietăți de fotodetector, așa după cum arată Figura 2, adică este fotosensibilă în domeniul 600...1220 nm la tensiunea aplicată de 1V.

Director General INCDFM,
Dr. Ionuț Marius Enculeșcu

REVENDICĂRI

1. Structură pe bază de NC de GeSi în TiO₂ pentru fotodetectori în VIS-NIR, având ca părți constitutive:

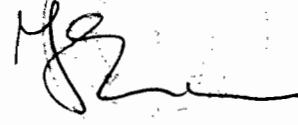
- placeta de Si substrat (1) cu orientarea (100) și de rezistivitate 7...14 Ωcm;
- strat de SiO₂ (2) de grosime 30...40 nm, poziționat pe placeta de Si (1);
- strat activ (3) format din NC de Ge_xSi_{1-x} cu diametrul de 10...15 nm și compoziția x = 0,55 înglobate în TiO₂, astfel încât stratul de NC GeSi-TiO₂ are compoziția GeSi:TiO₂ de 75:25 și grosimea de 110...140 nm, poziționat deasupra stratului de SiO₂ (2);
- electrozi de Al (4) pe fața structurii, deasupra stratului activ (3), de dimensiune 2 x 6 mm², cu distanță dintre electrozi de 5 mm,

caracterizată prin aceea că are proprietăți de fotodetector, fiind fotosensibilă în domeniul 600...1220 nm la tensiunea aplicată de 1V.

2. Procedeu de realizare a unei structuri pe bază de NC de GeSi în TiO₂ pentru fotodetectori în VIS-NIR, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că obținerea structurii se realizează în următorii pași tehnologici:

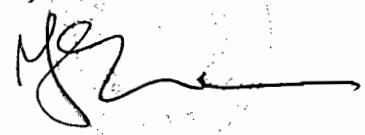
- curățarea placetei substrat de Si (1) în camera curată în soluție Piranha la 65 °C, ultrasonare 45 min în apă deionizată, înlăturarea oxidului nativ în soluție de HF 2%;
- creșterea unui strat de SiO₂ (2) prin oxidare termică rapidă la temperatura de 950...1000 °C timp de 120...150 sec;
- depunerea prin co-pulverizare cu magnetron în atmosferă de Ar la o presiune de lucru de 4 mTorr a Ge, Si și TiO₂, folosind MS în regim continuu pentru Ge și Si, puterea 10...15 W pe țintă de Ge, de 35...45 W pe cea de Si, și puterea de 70...90 W în regim de radio frecvență pe țintă de TiO₂;
- efectuarea unui tratament termic în atmosferă de Ar 6N la 800 °C, timp de 600 sec. pentru formarea stratului activ (3) cu nanocristale de GeSi imersate în matrice de TiO₂ nanocrystalin;

Director General INCDFM,
Dr. Ionuț Marius Enculescu



- depunerea prin evaporare termica în vid de contacte de Al pe fața structurii (4).

Director General INCDFM,
Dr. Ionuț Marius Enculescu



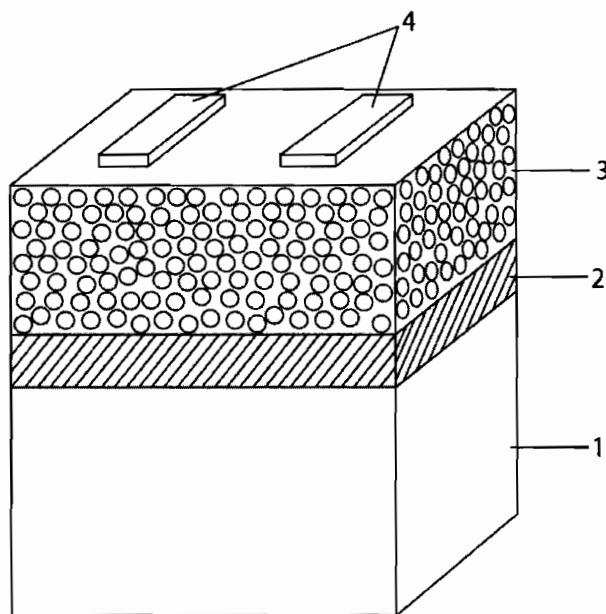


Fig. 1

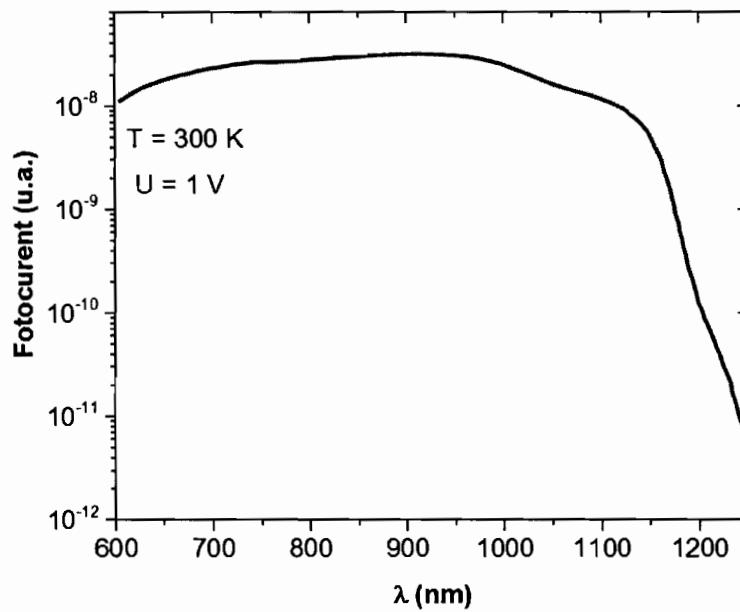


Fig. 2

Director General INCDFM,
Dr. Ionuț Marius Enculescu

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Ionuț Marius Enculescu".