



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2018 00893**

(22) Data de depozit: **12/11/2018**

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

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU FIZICA MATERIALELOR (INCDFM), STR. ATOMIȘTILOR NR. 105 BIS, MĂGURELE, IF, RO;**
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU OPTOELECTRONICĂ - INOE 2000, STR.ATOMIȘTILOR NR.409, 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;**

• **BRAIC MARIANA, STR.TELIȚA NR.4, BL.66 B, AP.43, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **SLAV ADRIAN, STR. VITEJESCU NR. 6, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **KISS ADRIAN EMIL, STR.FIZICIENILOR NR.20, BL.N1, AP.5, MĂGURELE, IF, RO;**
• **PALADE CĂTĂLIN, STR. URANUS NR. 42E, BL. 6, ET. 1, AP. 4, SAT VİRTEJU, MĂGURELE, IF, RO;**
• **LAZANU SORINA, STR.PAȘCANI, NR.3, BL.D6, SC.F, AP.56, S6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **LEPĂDATU ANA MARIA, STR.CÂMPIA LIBERTĂȚII, NR.3, BRAGADIRU, IF, RO;**
• **CIUREA MAGDALENA LIDIA, STR. EMIL GĂRLEANU, NR.9, BLOC A4, SC.3, ET.1, AP.70, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **STRUCTURĂ FOTOSENSIBILĂ ÎN DOMENIUL SWIR, PE BAZĂ DE NANOCRISTALE DE GERMANIU ALIAT CU STANIU, ȘI PROCEDU DE REALIZARE A ACESTEIA**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o structură pe bază de nanocristale de GeSn imersate în matrice de SiO₂, pentru fotodetecție în domeniul lungimilor de unde scurte din infraroșu SWIR, și anume, ITO/NC GeSn în SiO₂/Si substrat/Al. Stratul activ este format din nanocristale de GeSn imersate în SiO₂, iar electrozii sunt dispuși în structură sandwich, pe fața structurii fiind un electrod transparent de ITO. Structura pe bază de nanocristale de GeSn imersate în matrice de SiO₂, conform invenției, se obține folosind codepunerea prin pulverizare

magnetron de Ge, Sn și SiO₂ pe substrat de Si, urmată de un tratament termic rapid, pentru nanocrystalizarea GeSn din stratul activ, peste care se depune prin MS electrodul transparent din ITO, iar în final se depune prin evaporare termică în vid și electrodul de Al pe spatele plachetei de Si, structura dobândind proprietăți de fotodetecție în domeniul SWIR 1,3...2,4 μm.

Revendicări: 2
Figuri: 2



**STRUCTURĂ FOTOSENSIBILĂ ÎN DOMENIUL SWIR, PE BAZĂ DE
NANOCRIȘTALE DE GERMANIU ALIAT CU STANIU ȘI PROCEDEU DE
REALIZARE A ACESTEIA**

T. Stoica, M. Braic, A. Slav, A. E. Kiss, C. Palade, S. Lazanu, A.-M. Lepădatu, M.L. Ciurea

Prezenta invenție se referă la o structură pe bază de nanocristale (NC) din germaniu aliat cu staniu (GeSn) înglobate în dioxid de siliciu (SiO_2) sensibilă în domeniul lungimilor de unde scurte din infraroșu (SWIR) 1 – 3 μm , pentru aplicații optoelectronice precum cele din domeniile biomedical, de mediu și securitate. Structura constă într-o heterojuncțiune a stratului de NC de GeSn cu suportul de Si, având electrodul de deasupra din oxid transparent conductor ITO și electrodul de pe spatele plăchetei de Si din Al (*ITO / NC de GeSn în SiO_2 / Si*). Structura este de interes deoarece extinde sensibilitatea dispozitivelor bazate pe Si și Ge la lungimi de unda mai mari, în domeniul SWIR, domeniu de infraroșu (IR) dominat în prezent pe piață de materiale poluante și incompatibile cu tehnologia siliciului, precum InGaAs și PbS.

În literatura de specialitate s-a arătat teoretic că alierea de Ge cu Sn peste 8 - 9 % Sn, poate conduce la un material cu bandă interzisă directă destinat aplicațiilor optoelectronice [D. Stange, S. Wirths, N. Von Den Driesch, G. Mussler, T. Stoica, Z. Ikonic, J. M. Hartmann, S. Mantl, D. Grützmacher, D. Buca, *ACS Photon.* 2, 1539–1545 (2015); S. Dominici, H. Wen, F. Bertazzi, M. Goano, E. Bellotti, *Opt. Express* 2016, 24, 26363–26381]. Se depășește astfel handicapul de la Ge și Si, semiconductori cu bandă interzisă indirectă, la care absorpția și emisia luminii la limita benzii interzise se face cu eficiență foarte scăzută. Prin alierea de Ge și Sn se obține și micșorarea benzii interzise, materialul GeSn putând extinde fotosensibilitatea de la Ge, la lungimi de undă mai mari în SWIR și chiar mai departe în infraroșu mediu (MIR). Pentru ca GeSn să joace un rol important în optoelectronică este nevoie ca el să fie produs în formă cristalină, fiind cunoscut faptul că în semiconductori amorfii densitatea foarte mare de defecte poate distruge proprietățile optoelectronice ale materialului. Având în vedere cele două calități ale aliajului de GeSn, cea de bandă interzisă directă și cea de sensibilitate în domeniul SWIR, precum și faptul că nu este toxic, acest material poate concura în aplicații optoelectronice în SWIR, cu cele utilizate în prezent la

Director General INOE 2000

Dr. Ing. Roxana Savastru



Director General INCDFM,

Dr. Ionuț Marius Enculescu



fotodetectorii comerciali în IR pe bază de PbS și PbSe, InAs, GaSb, InGaAs, conținând elemente ne-ecologice și incompatibile cu tehnologia siliciului. Dificultatea majoră în obținerea de aliaj GeSn este miscibilitatea scăzută a celor două elemente, la echilibru termodinamic aceasta fiind de doar 1% Sn. Sub formă de straturi subțiri metastabile, GeSn a putut fi obținut prin diverse metode, stabilitatea acestor straturi putând fi crescută până la 200 – 300 °C, pentru concentrații de Sn de până la 20% [J. Zheng, Z. Liu, C. Xue, C. Li, Y. Zuo, B. Cheng, Q. Wang, *J. Semicond.* 2018, 39, 061006; S. Zaima, O. Nakatsuka, N. Taoka, M. Kurosawa, W. Takeuchi, M. Sakashita, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2015, 16, 043502; S. Wirths, D. Buca, S. Mantl, *Prg. Crystal Growth and Char.Mat.* 2016, 62, 1–39; S. Dominici, H. Wen, F. Bertazzi, M. Goano, E. Bellotti, *Opt. Express* 2016, 24, 26363–26381.]. A fost raportată obținerea prin creșteri chimice din vapori (CVD) de filme epitaxiale de GeSn cu până la 14 % Sn, de foarte bună calitate cristalină, având banda interzisă redusă la 0.4 eV (~3 μm), folosind substrat de Si cristalin cu strat tampon de Ge [S. Wirths, A. T. Tiedemann, Z. Ikonik, P. Harrison, B. Hollaender, T. Stoica, G. Mussler, M. Myronov, J. M. Hartmann, D. Gruetzmacher, D. Buca, S. Mantl, *Appl. Phys. Lett.* 102, 192103 (2013); N. von den Driesch, D. Stange, S. Wirths, G. Mussler, B. Holländer, Z. Ikonik, J.M. Hartmann, T. Stoica, S. Mantl, D. Grützmacher, D. Buca, *Chem. Mater.* 2015, 27, 4693–4702.]. Metodele de obținere a filmelor epitaxiale de GeSn pe strat de Ge sau pe substrat de Si cu strat tampon de Ge folosesc diverse tehnici de depunere, precum CVD [P.C. Grant, J. Margetis, Y. Zhou, W. Dou, G. Abernathy, A. Kuchuk, W. Du, B. Li, J. Tolle, J. Liu, G. Sun, R.A. Soref, M. Mortazavi, S.-Q. Yu, *AIP Advances* 8, 025104 (2018); L. Jiang, C. Xu, J.D. Gallagher, R. Favaro, T. Aoki, J. Menéndez, John Kouvetakis, *Chem. Mater.* 26, 2522 (2014); A. Gassenq, F. Gencarelli, J. Van Campenhout, Y. Shimura, R. Loo, G. Narcy, B. Vincent, and G. Roelkens, *Optics Express* 20, 27297 (2012); R. Chen, S. Gupta, Y.C. Huang, Y.Huo, C.W. Rudy E. Sanchez, Y. Kim, T.I. Kamins, K.C. Saraswat, and J.S. Harris, *Nano Lett.* 14, 37 (2014)] și epitaxia din fascicul molecular (MBE) [N. Bhargava, M. Coppinger, J.C. Gupta, L. Wielunski, J. Kolodzey, *Appl. Phys. Lett.* 103, 041908 (2013); A.A. Tonkikh, C. Eisenschmidt, V.G. Talalaev, N.D. Zakharov, J. Schilling, G. Schmidt, P. Werner, *Appl. Phys. Lett.* 2013, 103, 032106; M. Oehme, K. Kosteki, M. Schmid, F. Oliveira, E. Kasper, J. Schulze, *Thin Solid Films* 2014, 557, 169–172.]

Director General INOE 2000

Dr. Ing. Roxana Savastru



Director General INCDFM,

Dr. Ionuț Marin Cănculescu



dar și prin pulverizare magnetron (MS) [C. Chang, H. Li, S.H. Huang, H.H. Cheng, G. Sun, R.A. Soref, *Appl. Phys. Lett.* **108**, 151101 (2016)].

Sensibilitatea spectrală a GeSn poate fi extinsă în domeniul spectral 1-3 μm prin creșterea concentrației de Sn, dar și prin folosirea confinării cuantice în superrețele și în nanocristale. GeSn nanocristalin prezintă în plus avantajul unei probabilități de recombinare radiativă crescute și al unui control suplimentar al benzii interzise prin varierea dimensiunii structurilor nano, precum și prin ingineria deformărilor elastice („strain”) în structuri multistrat. Astfel, au fost raportate NC de GeSn cu concentrații de până la 42 % Sn, obținute folosind tehnica coloidală [R.J.A Esteves, M.Q. Ho, I.U. Arachchige, *Chem. Mater.* **27**, 1559–1568 (2015); K. Ramasamy, P.G. Kotula, F. Fidler, M.T. Brumbach, J.M. Pietryga, S.A. Ivanov, *Chem. Mater.* **2015**, **27**, 4640-4649.], dar și prin MBE sau MS urmate de tratament termic rapid (RTA) [A.A. Tonkikh, N.D. Zakharov, A.A. Suvorova, C. Eisenschmidt, J. Schilling, P. Werner, *Cryst. Growth Des.* **14**, 1617–1622 (2014); H. Mahmodi, M.R. Hashim, U. Hashim, *Superlattices Microstruct.* **98**, 235-241(2016)]. Creșterea eficienței recombinării radiative și a fotoconducției în NC de GeSn se poate realiza prin reducerea centrilor de recombinare induși de defecte în și la suprafața NC, adică prin pasivarea NC, care poate fi realizată de exemplu prin înglobarea NC într-un oxid, așa cum s-a procedat cu NC de Si și Ge, și cum se descrie în această propunere de brevet de invenție în cazul GeSn. Hidrogenarea poate contribui de asemenea la pasivarea NC, așa cum se întâmplă în cazul straturilor microcristaline de a:Si:H folosite pe scară largă la celule solare.

Adăugarea de Si la aliajul de GeSn este dificil de realizat, datorită diferențelor mari de energie de suprafață și de solubilitate ale Si, Ge și Sn. În principal, tehnicile de creștere a filmelor de SiGeSn sunt aceleași ca la aliajul binar GeSn, [M. Bauer, C. Ritter, P. A. Crozier, J. Ren, J. Menendez, G. Wolf, J. Kouvetakis, *Appl. Phys. Lett.* **83**(11), 2163 (2003); J. Zheng, W. Suyuan, Z. Tianwei, Z. Yuhua, C. Buwen, W. Qiming, *Opt. Mat. Express* **5**, 287–294 (2015)]. Realizarea aliajelor ternare $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{Sn}_y$ ce au două grade de libertate compozițională este o provocare pentru lumea științifică datorită potențialului de a extinde domeniul dispozitivelor optoelectronice pe Si prin inginerie de bandă și de deformări elastice. Dispozitivele vizate sunt diode luminescente și diode laser, laseri în cascadă, ghiduri de undă, celule solare (în particular cu joncțiuni multiple), fotodiode

Director General INOE 2000

Dr. Ing. Roxana Savastru



Director General INCDFM,

Dr. Ionuț Marius Enculescu



și tranzistori. Straturile de $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{Sn}_y$ sunt importante în realizarea de structuri multistrat SiGeSn/GeSn , în principal ca straturi de barieră, ele prezentând în general o bandă interzisă indirectă, de valoare crescută.

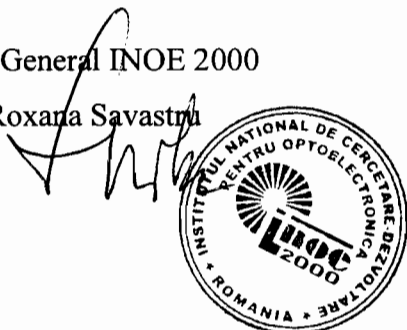
Brevetele de invenție raportează obținerea de materiale și dispozitive din sistemul SiGeSn pentru optoelectronică, care să fie o alternativă nepoluantă pentru dispozitivele comerciale din materiale III-V sau din sistemul PbS , și care să fie compatibile cu tehnologia Si . În brevetul **US5548128 A / 1995** se raportează o structură de fotodetector p-i-n cu gropi cuantice, compusă din straturi successive de GeSn cu indici de compoziție diferiți, cu deformări de întindere și compresie ce se compensează reciproc, pentru detecția luminii în domeniul 2-3 μm . Prin folosirea de CVD și tratamente termice adecvate, în brevetul **US7598513 B2 / 2009** s-au obținut straturi de SiGeSn de înaltă puritate. Realizarea structurilor multistrat cu NC, cu stabilitate chimică mare, precum și a unor NC cu structură core-shell în sistemul SiGeSn pentru diode luminescente face obiectul brevetului **US 0252209 A1 / 2008**. În brevetul **US 0077240 A1 / 2014** se propune creșterea epitaxială a unui reflector Bragg multistrat din SiGeSn pe substrat de Si sau Ge , care să împiedice absorbția luminii în substrat, de exemplu, în celule solare multijoncțiune.

În brevetele **US 6897471 B1 / 2005** și **US 7582891 B2 / 2009** se raportează realizarea prin CVD a unor structuri cu gropi cuantice de SiGe/SiGeSn pe substrat de Si (100) pe care a fost crescut un strat tampon de GeSn , pentru aplicații de laseri și fotodetectori. În brevetul **CN 106024922 B / 2017** este descrisă obținerea și funcționarea unui fototranzistor pe bază de GeSn , iar în brevetul **CN 105789347 B / 2017** se raportează un fototranzistor cu heterojoncțiuni, în care emitorul și colectorul sunt din SiGe , iar baza din GeSn . Fotodetectori pe bază de GeSn cu un domeniu spectral larg și eficiență cuantică ridicată fac obiectul brevetelor **CN 105895727B / 2017** și **CN 107611192A / 2018**. Fotodetectori cu structură p-i-n pe bază de GeSn fac obiectul aplicațiilor de brevet **CN 107658364A / 2018** și **CN 107871800A / 2018**, în care se folosește cristalizarea cu laser.

Folosirea NC înglobate în matrici dielectrice, precum și a nanofirelor, fac obiectul mai multor brevete, dintre care cităm **US 8427855 B2 / 2009** și **US 8089152 B2 / 2012**. 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**

Director General INOE 2000

Dr. Ing. Roxana Savastru



Director General INCDFM,

Dr. Ionuț Marinus Enculescu



NANOCRISTALE DE GERMANIU IMERSATE ÎN DIOXID DE SILICIU PENTRU FOTODETECTORI ȘI PROCEDURE DE REALIZARE A ACESTEIA, în care materialul fotosensibil este realizat prin înglobarea NC de Ge pur în matrice de SiO₂. Nu avem cunoștință de brevete care descriu material sau dispozitive fotosensibile pe bază de NC de GeSn sau de SiGeSn înglobate în oxizi.

Structura pe bază de NC de GeSn înglobate în SiO₂ conform prezentei invenții are următoarele avantaje în raport cu structurile și dispozitivele raportate anterior în literatură sau în brevetele de invenție:

- alegerea domeniului de sensibilitate spectrală prin variația dimensiunii NC de GeSn și a compoziției Ge_xSn_{1-x}, putând extinde fotosensibilitatea în domeniul SWIR până spre 3 μm;
- prin înglobarea NC de GeSn în matrice oxidică se realizează pasivarea NC la suprafața lor;
- stratul activ se obține folosind metoda MS, astfel încât este posibilă realizarea de straturi uniforme pe arie mare, cu costuri mici de fabricație în raport cu alte metode precum CVD și MBE;
- folosirea de H₂ în amestec cu Ar la depunerile MS constituie un factor de îmbunătățire a calității NC de GeSn.

În realizarea structurii pe bază de *NC de GeSn înglobate în SiO₂* pentru detecția în infraroșu, 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 GeSn înglobate în matrice de SiO₂, sensibilă în domeniul spectral extins în SWIR la 1,3...2,4 μm, domeniu de interes din punct de vedere aplicativ. Structura este foarte sensibilă și în domeniul VIS-NIR, dar acest lucru nu face obiectul prezentei propuneri de brevet, deoarece acest domeniu este acoperit cu succes de dispozitive comerciale pe baza de Ge și Si.

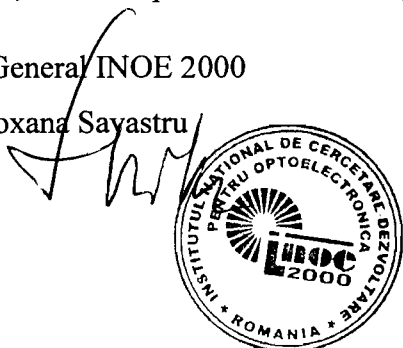
Structura fotosensibilă conform invenției are configurația *ITO / NC de GeSn în SiO₂ / Si substrat / Al* și este fabricată printr-un procedeu care presupune costuri reduse, și anume depunere MS, tratament termic pentru nanostructurare și depunere de contacte electrice.

Figurile atașate reprezintă:

- fig. 1, structură pentru fotodetector, *ITO / NC GeSn în SiO₂ / Si substrat / Al*, în care stratul

Director General INOE 2000

Dr. Ing. Roxana Savastru



Director General INCDFM,

Dr. Ionuț Marius Enculescu



activ cu NC de GeSn în SiO₂ este realizat prin codepunere MS și tratament RTA, stratul de ITO este depus prin MS, iar stratul de Al prin evaporare termică în vid;

- fig. 2, dependența spectrală a curentului fotovoltaic normat la puterea sursei monocromatice, măsurată la temperatura de 200 K.

Prezentăm în continuare un exemplu de realizare a invenției. Structura a fost fabricată pe plachete de Si de tip p, cu orientare (100), de rezistivitate 7...14 Ωcm. Plachetele de Si (reper 1) se curăță în camera albă după o rețetă standard RCA (cufundare 10 min în soluție Piranha H₂SO₄ + H₂O₂ 3:1, la 65 °C și spalare în apa DI). Plachetele de Si curățate se introduc în camera de depunere a echipamentului MS cu vid de baza înalt (~10⁻⁷ Torr). Suportul de probe se rotește în timpul depunerii pentru a asigura o uniformitate ridicată a stratului depus prin MS. Se realizează apoi filmul amorf de GeSn-SiO₂ prin co-depunere MS de Ge, Sn și SiO₂ din ținte separate, într-o atmosferă de Ar cu 5% H₂, ambele de puritate 6N, la o presiune de lucru de 4 mTorr. Stratul amorf de GeSn-SiO₂ se obține folosind MS cu excitare separată a plasmei la cele trei ținte, cu puteri diferite: plasma de radiofrecvență pentru Ge (26 W) și SiO₂ (100 W), și plasma în curent continuu pentru Sn (5 mA). Substratul este menținut în timpul depunerii la temperatura de 200 °C. Urmează tratamentul termic RTA la temperatura de 400 °C, timp de 30 sec. în atmosferă de Ar 6N, în scopul formării de NC de GeSn.

Stratul activ (reper 2) conține după tratamentul RTA, NC dense de GeSn, înglobate în matrice de SiO₂ amorf, și are grosimea de 200...300 nm. Compozițiile x și y ale stratului activ (Ge_{1-x}Sn_x)_{1-y}(SiO₂)_y sunt x = 15...18 % și y = 12...16 %.

Urmează depunerea contactelor: contactul de oxid transparent ITO pe fața structurii (reper 3), depus prin MS și contactul de Al pe spate (reper 4) depus prin evaporare termică în vid.

Structura conform invenției are proprietăți de fotodetecție în domeniul SWIR, așa după cum arată Figura 2, adică este fotosensibilă în domeniul 1,3...2,4 μm.

Director General INOE 2000

Dr. Ing. Roxana Savastru



Director General INCDFM,

Dr. Ionuț Marius Enculescu



REVENDICĂRI

1. Structură pe bază de NC de GeSn în SiO₂ pentru fotodeteție în SWIR, având ca părți componente:

- placheta de Si substrat (1) cu orientarea (100) și de rezistivitate 7...14 Ωcm;
- strat activ (2) format din NC de GeSn înglobate în SiO₂, cu indicii de compoziție ai stratului (Ge_{1-x}Sn_x)_{1-y}(SiO₂)_y de x = 15...18 % și y = 12...16 %;
- electrozi de ITO pe fata structurii, deasupra stratului activ (3) și de Al (4) pe spatele substratului de Si,

structură caracterizată prin aceea că are proprietăți de fotodeteție în domeniul 1,3...2,4 μm.

2. Procedeu de realizare a unei structuri pe bază de NC de GeSn în SiO₂ pentru fotodeteție în SWIR, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că obținerea structurii se realizează în următorii pași tehnologici:

- curățarea plachetei substrat de Si (1);
- depunerea prin co-pulverizare magnetron de Sn, Ge și SiO₂, într-o atmosferă de Ar cu 5% H₂ la o presiune de lucru de 4 mTorr, la o temperatura de 200 °C, folosind MS în regim continuu pentru Sn (curent 5 mA) și în radiofrecvență pentru Ge (putere 26 W) și SiO₂ (putere 100 W);
- efectuarea unui tratament RTA în atmosferă de Ar 6N la 400 °C, timp de 30 sec. pentru formarea stratului activ (3) cu nanocristale de GeSn imersate în mătice de SiO₂;
- depunerea prin MS a contactelor de ITO (3) pe fața structurii;
- depunerea prin evaporare termică în vid de contacte de Al (4) pe spatele structurii.

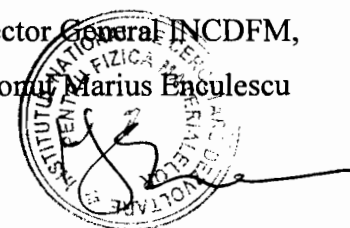
Director General INOE 2000

Dr. Ing. Roxana Savastru



Director General INCDFM,

Dr. Ionuț Marius Enculescu



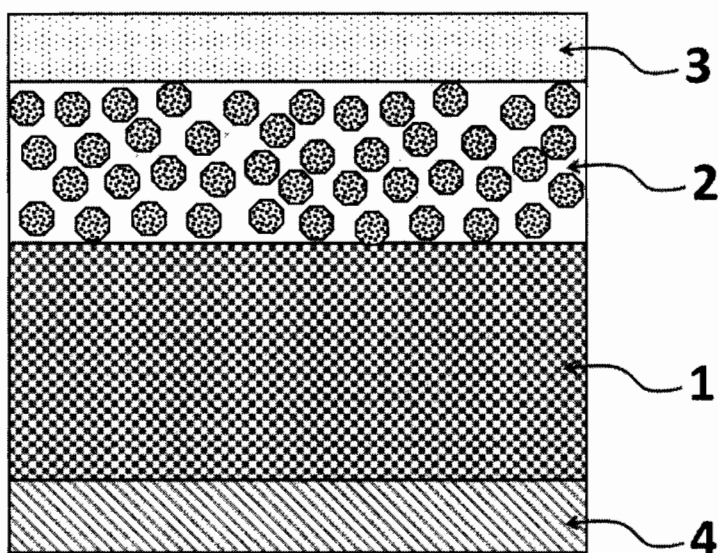


Fig. 1

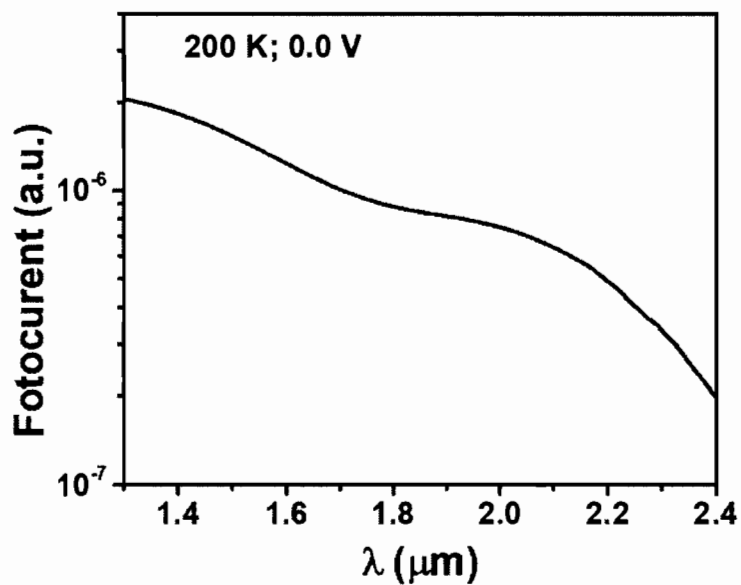


Fig. 2

Director General INOE 2000

Dr. Ing. Roxana Savastru



Director General INCDFM,

Dr. Ing. Marius Enculescu

