



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2019 00772**

(22) Data de depozit: **20/11/2019**

(41) Data publicării cererii:
30/04/2020 BOPI nr. **4/2020**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
FIZICA MATERIALELOR-INCDFM
BUCUREȘTI, STR.ATOMIȘTILOR NR.405A,
MĂGURELE, IF, RO**

(72) Inventatori:
• **CIUREA MAGDALENA LIDIA,
STR. EMIL GĂRLEANU, NR.9, BLOC A4,
SC.3, ET.1, AP.70, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **STĂVĂRACHE IONEL,
STR.FIZICIENILOR, NR.16, BLOC L3, SC.1,
ET.2, AP.18, MĂGURELE, IF, RO;**
• **LEPĂDATU ANA MARIA,
STR.CÂMPIA LIBERTĂȚII, NR.3,
BRAGADIRU, IF, RO;**
• **LAZANU SORINA, STR.PAȘCANI, NR.3,
BL.D6, SC.F, AP.56, S6, BUCUREȘTI, B,
RO;**
• **TOMA STOICA,
STR.SERGENT LATEA GHEORGHE,
NR.18, SC.B, ET.7, AP.9, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **FILM DE SiGeSn NANOCRISTALIN FOTOSENSIBIL
ÎN VIS - SWIR ȘI PROCEDEU DE REALIZARE A ACESTUIA**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un film format din nanocristale ale aliajului $(\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5})_{0,91}\text{Sn}_{0,09}$ cu proprietăți fotosensibile în intervalul 0,60...1,35 μm din VIS - SWIR, și la un procedeu de realizare a acestuia. Filmul conform invenției este depus pe un substrat de (100)Si de tip p, ce are o rezistivitate cuprinsă în intervalul 10...20 $\Omega\text{ cm}$, fiind format din nanocristale de $(\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5})_{0,91}\text{Sn}_{0,09}$ cu grosimea cuprinsă în intervalul 170...220 nm, având domeniul de fotosensibilitate extins de la 0,6 μm în VIS până la 1,35 μm în SWIR, și responsivitatea de 57...85 mA/W în domeniul lungimii de undă de 0,75...1,10 μm . Procedeu conform invenției are următoarele etape:

- curățarea plachetei substrat de Si în camera albă, prin ultrasonare timp de 15 min în acetonă, 15 min în propanol, și uscare în flux de N_2 de puritate 5N;
- depunerea prin pulverizare cu magnetron în atmosferă de Ar de puritate 6N și flux de 25 sccm, la o

presiune de lucru de 4 mTorr, a unui strat de SiGeSn, prin copulverizarea SiGe și Sn din două ținte de $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}$ și, respectiv, de Sn, în regim continuu, aplicând pe ținte puteri de 50, respectiv, 7 W DC;

c. efectuarea tratamentului termic rapid în atmosferă de Ar de puritate 6N, la o temperatură cuprinsă în intervalul 510...525°C, timp de 8...10 min, pentru formarea nanocristalelor de SiGeSn, și

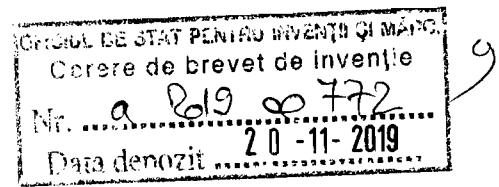
d. depunerea electrodului de ITO, de grosime cuprinsă în intervalul 70...80 nm, prin MS pe filmul de SiGeSn, și a electrodului de Al prin evaporare termică în vid, pe spatele substratului de Si, pentru măsurări de fotoresponsivitate.

Revendicări: 2

Figuri: 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:

FILM DE SiGeSn NANOCRISTALIN FOTOSENSIBIL IN VIS-SWIR SI PROCEDEU DE REALIZARE A ACESTUIA

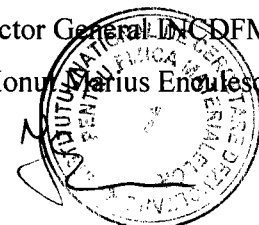
M.L. Ciurea, I. Stavarache, A.M. Lepadatu, S. Lazanu, T. Stoica

Prezenta invenție se referă la un material sub forma de film (strat subțire) format din nanocristale (NC) ale aliajului $(\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_{0.91}\text{Sn}_{0.09}$ cu proprietati fotosensibile in intervalul 0,60...1,35 μm din VIS-SWIR si la procedeul de realizare a acestuia, SWIR fiind domeniul de lungimi de unda scurte din infrarosu 1...3 μm .

S-a demonstrat ca prin alierea Ge cu Sn cu concentratie mare, de peste 8% in GeSn, se obtine un material cu banda interzisa directa, destinat aplicatiilor optoelectronice [D. Stange, S. Wirths, N. Von Den Driesch, G. Mussler, T. Stoica, Z. Ikonc, J. M. Hartmann, S. Mantl, D. Grutzmacher, D. Buca, ACS Photon. 2, 1539-1545 (2015); S. Dominici, H. Wen, F. Bertazzi, M. Goano, E. Bellotti, Opt. Express 24, 26363 (2016)]. Alierea Ge cu Sn conduce de asemenea la scaderea benzii interzise in raport cu cea a Ge si astfel aliajul GeSn este fotosensibil la lungimi de unda mai mari decat Ge. In prezent, in acest domeniu spectral sunt folositi detectori comerciali pe baza de compusi III-V, care sunt toxici pentru mediu. Principala dificultate in obtinerea filmelor de GeSn cu continut mare de Sn este legata de segregarea β -Sn, determinata de diferenta mare intre energiile de suprafata ale Ge si Sn si de solubilitatea slaba a Sn in Ge si anume 1% in aliajul de volum. In film, aliajul ternar SiGeSn realizat prin adaugarea Si este mai stabil din punct de vedere termic deoarece Si produce scaderea tensiunilor (strain) in jurul atomilor de Sn, reducand efectul de segregare a Sn, crescand stabilitatea termica

Epitaxia cu fascicolar molecular (MBE) a fost intens raportata in literatura ca metoda pentru obtinerea straturilor nanocristaline de SiGeSn pentru aplicatii in optoelectronica, exemple semnificative fiind referintele [C. Clausen, I. Fischer, D. Wellshaupt, F. Baerwolf, B. Tillack, G. Colson, M. Myronov, M. Oehme, J. Schulze, Semicond. Sci. Technol. 33, 124017 (2018); V Timofeev, A Nikiforov, A Yakimov, V Mashanov, I Loshkarev, A Bloshkin, V Kirienko, V Novikov and K Kareva, Semicond. Sci. Technol. 34, 014001 (2019); C. Clausen, I. Fischer, D. Weisshaupt, F. Baerwolf, B. Tillack, G. Colson, M.

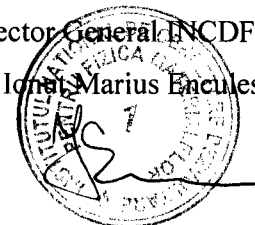
Director General INCDFM,
Dr. Ionuț Varius Enulescu



Myronov, M. Oehme, J. Schulze, *Semicond. Sci. Technol.* **33**, 124017 (2018); V A Timofeev, A.I Nikiforov, A.R Tuktamyshev, V.I Mashanov , I D Loshkarev, A A Bloshkin and A K Gutakovskii, *Nanotechnology* **29**, 154002 (2018)]. Mai multe grupuri raporteaza straturi de SiGeSn crescute prin pulverizare cu magnetron (MS), de exemplu [Y Zhang, J Zheng, Z Liu, C Xue, C Li, Y Zuo, B Cheng, Q Wang, *Jap. J. Appl. Phys.* **57**, 106504 (2018); S Wang, J Zheng, C Xue, C Li, Y Zuo, B Cheng, Q Wang, *Superlatt & Microstr.* **111**, 286 (2017)], unele dintre acestea fiind crescute epitaxial [J. Zheng, S. Wang, H. Cong, C.S. Fenrich, Z. Liu, C. Xue, C. Li, Y. Zuo, B. Cheng, J.S. Harris, Q. Wang, *Optics Lett.* **42**, 1608 (2017); J. Zheng, S. Wang, T. Zhou, Y. Zuo, B. Cheng, and Q. Wang, *Optical Mat. Express* **5**, 287 (2015)]. In literatura exista publicatii care se refera la imbunatatirea efectului laser in heterostructuri pe baza de GeSn si SiGeSn obtinute prin depunere chimica din faza de vapori (CVD), aceasta fiind o tehnica industriala intens studiata in vederea obtinerii de straturi epitaxiale de GeSn si SiGeSn pe suporti de Ge virtuali (c-Si cu strat tampon/buffer de Ge), exemple semnificative fiind articolele [T. Fujisawa, M. Arai, K. Saitoh, *Optics express* **27**, 2457 (2019); D. Stange, N von der Driesch, T. Zabel, F Armand-Pilon, D. Rainko, B. Marzban, P. Zaumseil, J.M. Hartmann, Z. Ilkonic, G. Capellini, S. Mantl, H. Sigg, J. Witzens, D. Gruetzmacher, D. Buca, *ACS Photonics* **5**, 4628 (2018); J. Margetis, Y. Zhou, W. Dou, P.C. Grant, B. Alharthi, W. Du, A. Wadsworth, Q. Guo, H. Tran, S. Ojo, G. Abernathy, A. Mosleh, S.A. Ghetmiri, G.B. Thompson, J. Liu, G. Sun, R. Soref, J. Tolle, B. Li, M. Mortazavi, S.-Q. Yu, *Appl. Phys. Lett.* **113**, 221104 (2018); R. Khazaka, E. Nolot, J. Aubin, J-M. Hartmann, *Semicond. Sci. Technol.* **33**, 124011 (2018)]. Metodele coloidale prezinta avantajul unui bun control al dimensiunii NC, dar incorporarea NC in straturile dispozitivelor prezinta dificultati. O alta metoda ieftina este metoda sol-gel, dar dificultatile sunt legate de producerea structurilor multistrat cu controlul grosimii si al dimensiunii NC [A.M. Lepadatu, I. Stavarache, T.F. Stoica, M.L. Ciurea, *Dig. J. Nanomater. Bios.* **6**, 67 (2011)].

Folosirea NC de SiGeSn este de interes datorita posibilitatii de a extinde controlat domeniul de fotosensibilitate in SWIR prin ajustarea dimensiunii si formei NC. Absorbția luminii in NC de SiGeSn este influentata de efectul de confinare cuantica care determina modificarea coeficientului de absorbtie optica, limita de absorbtie deplasandu-se catre energii mai mari odata cu scaderea dimensiunii NC. In plus, pentru prepararea lor se utilizeaza

Director General INCDFM,
Dr. Ionel Marius Enculescu



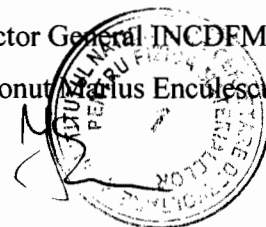
tehnici versatile, ieftine, ecologice si compatibile cu tehnologia Si. Ca urmare, SiGeSn nanocristalin este un competitor promitator in raport cu compusii III-V, folositi pe scara larga in prezent in aplicatii de optoelectronica in SWIR.

Brevetele de inventie publicate care se refera filme de SiGeSn au ca obiect prepararea filmelor, proprietatile de fotosensibilitate si aplicatiile in dispozitive optoelectronice. Dupa stiinta noastra nu exista brevete care se refera la SiGeSn nanocristalin.

Un numar de brevete raportate se refera la prepararea filmelor SiGeSn prin diferite metode. In brevetele **US 9,171,718 B2 / 2015** si **CN 103839789A / 2014** se descrie obtinerea prin CVD de straturi epitaxiale de SiGeSn cu suprafete curate pentru aplicatii de fotodetectori si respectiv depunerea prin CVD de straturi de SiGeSn pe arie selectata. O alta metoda de obtinere a filmelor de SiGeSn este implantarea Sn in SiGe, descrisa in brevetul **CN 106328502B / 2019**. In brevetul **US 9,331,200 B1 / 2016** se prezinta fabricarea unor structuri multistrat cu straturi epitaxiale. Noi dispozitive microelectronice, optice, laseri si detectori in infrarosu se obtin (brevetul **US 8,029,905 B2 / 2011**) prin depunerea CVD de straturi de $Ge_{1-x-y}Si_xSn_y$ cu $0,01 < y < 0,11$, si $0,26 < x < 0,35$ pe substrat de Si acoperit cu un strat tampon (buffer) de SiGe. Structurile obtinute sunt relaxate datorita stratului buffer de SiGe, depus direct pe Si. In brevetul **US 2017/012 1845 A1** se revendica obtinerea prin CVD a straturilor epitaxiale de GeSn/SiGeSn cu densitate mica de dislocatii ($< 6 \text{ cm}^{-2}$), cu structura de benzi directa, crescute la temperatura joasa, departe de echilibrul termodinamic, pe un strat buffer de Ge depus pe substratul de Si.

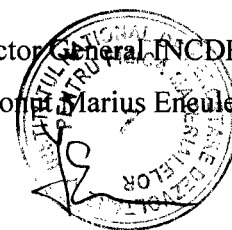
Alte brevete sunt dedicate folosirii acestor straturi in dispozitive electronice, fotonice si fotovoltaice pentru detectia si emisia de lumina. In brevetele **CN 103839827A / 2014** si **CN 103840005A / 2014** se descrie fabricarea prin depunere MS a unor *tranzistori MOSFET* si respectiv FinFET in care sursa si drena sunt fabricate din SiGeSn iar poarta din SiGe. In brevetul **CN 105070755A / 2015** se prezinta obtinerea unui tranzistor cu efect de camp cu tunelare in care sursa si drena sunt din SiGeSn iar canalul de GeSn. In prezent, un interes deosebit se acorda dezvoltarii de *laseri* pe baza de GeSn si SiGeSn pentru IR in domeniul de lungimi de unda corespunzator comunicatiilor. In brevetul **CN 107342535 B / 2019** se raporteaza obtinerea de laseri cu gropi cuantice pe baza de GeSn / SiGeSn. Mai multe brevete se refera la obtinerea de *fotodetectori* si de dispozitive cu gropi cuantice cu rol de modulare a lungimii de unda. Un astfel de dispozitiv se prezinta in brevetul **US 7,582,891 B2 / 2009** in

Director General INCDFM,
Dr. Ionut Marius Enculescu



care pentru modularea absorbtiei si a indicelui de refractie in infrarosu se propune folosirea de filme de GeSn depuse prin CVD direct pe substrat virtual de Si, peste care se depun straturi de SiGeSn cu diferite compozitii. Straturile de SiGeSn permit decuplarea ingineriei de reducere a strain-ului de cea de reducere a benzii interzise. Astfel, brevetul **US 7,582,891 B2 / 2009** se refera la producerea unor dispozitive fotonice bazate numai pe materiale din grupa a IV-a, de la laseri la fotodetectori, intr-un domeniu larg de lungimi de unda in infrarosu (1.4...1.9). In brevetul **US 2017/0155452 A1** se descrie un dispozitiv de modulare a lungimii de unda care contine un ghid de unda din SiGeSn. Brevetele **US 7,603,016 B1 / 2009** si **US 7,907,848 B1 / 2011** se concentreaza asupra realizarii unui aparat si a metodei de obtinere a acestuia, pentru comunicatii optice cu energie mica / bit transmis, pentru domeniul de lungimi de unda 1,5 – 2,0 μm . Aparatul contine o dioda laser, un dispozitiv de modulare a lungimii de unda si un detector care sunt integrate in tehnologie CMOS pe placheta de Si. Toate aceste dispozitive folosesc compusi binari de GeSn si SiGe sau ternari de SiGeSn. In brevetul **EP 2745330A1 / 2014**, pentru realizarea unui *dispozitiv fotovoltaic* se foloseste un film de tip n fie de GeSn fie de SiGeSn in contact cu un strat de GaAs dopat p. In brevetul **US 9,530,911 B2 / 2016** se prezinta, de asemenea, realizarea unei celule fotovoltaice cu eficienta ridicata pe baza de SiGeSn dispus intre doua straturi semiconductoare de banda interzisa mai larga. Exista insa foarte putine brevete privitoare la *fotodetectori cu SiGeSn*. De exemplu, brevetul **US 2012/0025212 A1** propune realizarea unei fotodiode cu strat activ de GeSn integrate direct pe Si de tip p+, fotosensibila pana la 1750 nm, acoperind intreaga banda de comunicatii optice. Brevetul **US 9,876,127 B2 / 2018** prezinta o structura speciala de fotodetector, cu doua regiuni care reflecta lumina si cu o regiune cu gropi cuantice de SiGeSn. In brevetul **JP 2015156430A / 2015** se revendica un fotodetector (dioda pin) cu straturi policristaline de SiGeSn avand banda interzisa directa, fotodetector sensibil in domeniul comunicatiilor optice, centrat pe 1.55 μm . Filmele policristaline se obtin din filme amorfe, depuse prin CVD, MBE sau MS si tratate termic in gaz inert. Mai multe brevete mentioneaza fabricarea de fotodiode pe baza de SiGeSn pentru aplicatii dedicate (**US 7,582,891 B2 / 2009**; **US 8,029,905 B2 / 2011**; **US 9,171,718 B2 / 2015**). Au fost de asemenea propuse *dispozitive optoelectronice multijonctiune*, una dintre jonctiuni fiind din aliaje ale elementelor din grupa a IV-a, ca de exemplu GeSn/SiGeSn (brevetul US

Director General INCDFM,
Dr. Ionut Marius Eneulescu



2017/0141256A1). Dupa depunere, structura multistrat este extrasa de pe substrat si depusa pe suport flexibil, obtinandu-se un dispozitiv fotovoltaic sau LED.

Filmul de SiGeSn conform prezentei inventii are urmatoarele avantaje in raport cu materialele similare raportate in literatura:

- NC de SiGeSn permit extinderea domeniului de fotosensibilitate in SWIR prin ajustarea dimensiunii si formei acestora:

- prin varierea indicilor de compozitie x si y ai $(\text{Si}_y\text{Ge}_{1-y})_{1-x}\text{Sn}_x$ se poate extinde in mod controlat fotosensibilitatea materialului in SWIR;

- folosirea metodei de depunere MS permite realizarea de straturi uniforme pe arie mare, costurile implicate fiind mici in raport cu metodele CVD si MBE.

In procedeul de realizare a materialului folosim procese tehnologice controlate.

Problema tehnica pe care o rezolva prezenta inventie este obtinerea unui film de SiGeSn nanocristalin (format din NC de SiGeSn), cu fotosensibilitate controlata in domeniul spectral 0,60...1,35 μm , avand ca aplicatie senzorii optici pentru VIS-SWIR.

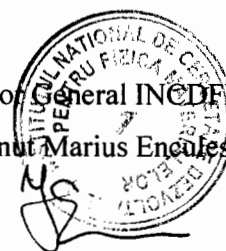
Figura atasata reprezinta:

- fig. 1, responsivitatea spectrala a filmului de $(\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_{0.91}\text{Sn}_{0.09}$ nanocristalin depus pe substrat de Si prin MS si ulterior tratat termic prin tratament termic rapid (RTA), masurata la temperatura camerei cu o lampa de 70 W.

In continuare se prezinta un exemplu de realizare a inventiei.

Plachetele de (100) Si de tip p, cu rezistivitate 10...20 Ωcm , se curata in camera alba prin ultrasonare timp de 15 min in acetona si apoi 15 min in propanol, dupa care se usuca in flux de N_2 de puritate 5N. Substratul de Si curatat se aseaza pe suportul de probe al echipamentului MS, care se roteste in timpul depunerii cu 10 rot/min pentru a asigura uniformitatea stratului depus. Se depune un strat de 170...220 nm grosime prin codepunerea $\text{Si}_{0.50}\text{Ge}_{0.50}$ si a Sn din 2 tinte diferite. Depunerea MS a filmului se realizeaza pe suport de Si mentinut la temperatura camerei, in atmosfera de Ar de puritate 6N si flux 25 sccm, presiunea de lucru fiind de 4 mTorr. Puterile aplicate pe tinte in timpul depunerii sunt de 50 W DC pe tinta de $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$ si de 7 W DC pe tinta de Sn. Straturile astfel obtinute au fost apoi tratate termic in instalatia RTA la temperatura de 510...525 $^\circ\text{C}$, timp 8...10 min, in atmosfera de Ar de puritate 6N. Pentru masurarea responsivitatii, pe filmul de SiGeSn (fata probei) se depune

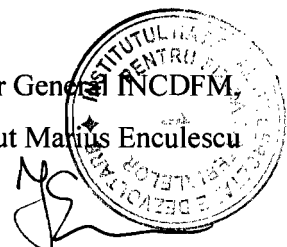
Director General INCDFM,
Dr. Ionut Marius Enculescu



prin MS un contact transparent de ITO de grosime 70...80 nm, iar pe spatele substratului de Si se depune un electrod de Al prin evaporare temica in vid.

Filmul conform inventiei are proprietati fotosensibile ilustrate in fig. 1, in care se prezinta responsivitatea spectrala a filmului de SiGeSn nanocristalin, masurata in urmatoarea configuratie: contact transparent de ITO / film de SiGeSn nanocristalin / substrat de Si / contact de Al. Masurarea s-a efectuat la temperatura camerei, folosind ca sursa de lumina o lampa de 70 W. Domeniul de fotosensibilitate se extinde din vizibil pana la 1,35 μm in SWIR, iar responsivitatea prezinta un palier in valoare de 57...85 mA/W in domeniul de lungimi de unda 0,75 – 1,10 μm .

Director General INCDFM,
Dr. Ionut Marius Enculescu



REVENDICARI

1. Film fotosensibil in SWIR, de $(\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5})_{0,91}\text{Sn}_{0,09}$ nanocristalin (format din NC de $(\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5})_{0,91}\text{Sn}_{0,09}$), cu grosimea de 170...220 nm, depus pe substrat de (100) Si de tip p, cu rezistivitatea 10...20 Ωcm , caracterizat prin aceea ca:

- domeniul de fotosensibilitate se extinde de la 0.6 μm in VIS pana la 1,35 μm in SWIR;
- responsivitatea este de 57...85 mA/W in domeniul de lungimi de unda 0,75...1,10 μm .

2. Procedeu de obtinere a filmului fotosensibil conform revendicarii 1, caracterizat prin aceea ca filmul se obtine in urmatoorii pasi tehnologici:

(i) curatarea plachetei substrat de Si in camera alba prin ultrasonare timp de 15 min in acetona, 15 min in propanol, si uscare in flux de N_2 de puritate 5N;

(ii) depunerea prin pulverizare cu magnetron in atmosfera de Ar de puritate 6N si flux de 25 sccm, la o presiune de lucru de 4 mTorr, a unui strat de SiGeSn, prin copulverizarea SiGe si Sn din 2 tinte de $\text{Si}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}$ si respectiv de Sn, in regim continuu, aplicand pe tinte puterile de 50, respectiv 7 W DC;

(iii) efectuarea tratamentului termic rapid in atmosfera de Ar (6N) la temperatura de 510...525 $^{\circ}\text{C}$, timp 8...10 min, pentru formarea NC de SiGeSn;

(iv) depunerea electrodului de ITO de grosime 70...80 nm prin MS pe filmul de SiGeSn si a electrodului de Al prin evaporare termica in vid pe spatele substratului de Si pentru masurari de fotoresponsivitate.

Director General INCDFM,
Dr. Ionut Marius Enculescu



2

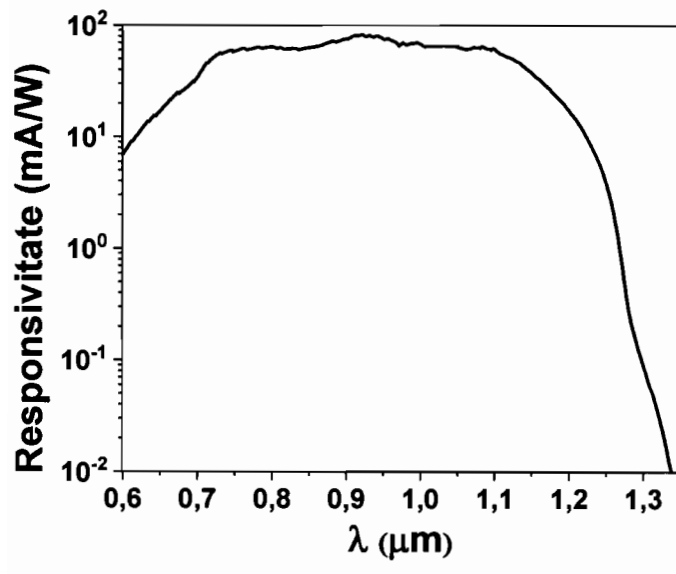


Fig. 1

Director General INCDFM,
Dr. Ionuț Marius Eneulescu

