



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00715

(22) Data de depozit: 08/11/2019

(41) Data publicării cererii:  
28/05/2021 BOPI nr. 5/2021

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE  
DEZVOLTARE PENTRU FIZICA  
MATERIALELOR (INCDFM),  
STR.ATOMIȘTILOR, NR.405A, CP.MG-7,  
MĂGURELE, IF, RO

(72) Inventatori:  
• HUȘANU MARIUS ADRIAN,  
STR. AMURGULUI NR. 23, BL. C9,  
POPEȘTI-LEORDENI, IF, RO;  
• POPESCU DANA GEORGETA,  
STR. MĂRGEANULUI NR. 18, BL. M37,  
AP. 8, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO

Această publicație include și modificările descrierii,  
revendicărilor și desenelor depuse conform art. 35  
alin. (20) din HG nr. 547/2008

(54) METODA DE PREPARARE A STRATURILOR CRISTALINE  
DE NICHEL

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă de preparare a straturilor subțiri și cristaline de Ni care poate fi utilizată în domeniul micro - electronicii, mai exact a memoriilor multiferice a căror funcționalitate este dată de controlul ordinii magnetice a interfeței prin intermediul stării feroelectrice a substratului. Metoda conform invenției constă în introducerea substratului, care este un oxid feroelectric respectiv titanatul de bariu  $BaTiO_3$ , într-o incintă vidată și încălzit timp de 10 minute la o temperatură cuprinsă între 250...300°C, sub o presiune cuprinsă între  $1 \times 10^{-8}$ ... $5 \times 10^{-10}$  mbar, urmată de răcirea graduală a substratului și reîncălzirea acestuia până la o temperatură cuprinsă între 250...300°C, concomitent cu depunerea de Ni inițiată prin evaporarea acestuia dintr-un evaporator cu bombardament electronic sau de o celulă de depunere Knudsen, la o rată de depunere de 0,2 Angstrom/minut, straturile subțiri astfel obținute având caracter monocristalin și orientare cristalină bine definită.

Revendicări inițiale: 2

Revendicări amendate: 3

Figuri: 2

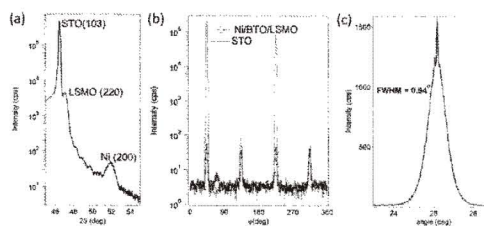
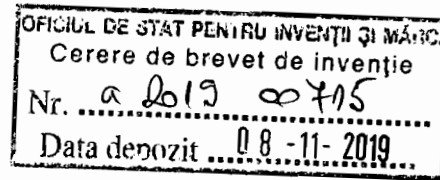


Fig. 2

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 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

### Metoda de preparare a straturilor cristaline de nichel

Invenția constă dintr-o metodă de preparare a straturilor subțiri de nichel (Ni), cristaline, folosind ca substrat titanatul de stronțiu ( $\text{SrTiO}_3$  - STO) sau titanatul de bariu ( $\text{BaTiO}_3$  - BTO) orientate după direcția cristalină (001). Grosimea straturilor de Ni în domeniul  $2 \times 10^{-9} \text{ m} - 10 \times 10^{-8} \text{ m}$  și rezultă în urma depunerii metalului dintr-un evaporator dedicat, aflat într-o incintă de depunere epitaxială în fascicul molecular păstrată la presiune joasă, în domeniul vidului ultra-înalt (aproximativ  $10^{-9}$  mbar). Metoda de preparare implică pașii următori:

1) introducerea substratului – oxizii STO sau BTO în incinta de preparare și aducerea sistemului la presiune joasă ( $10^{-10}$  mbar), 2) încălzirea succesivă a oxidului folosit ca substrat la  $300^\circ\text{C}$  pentru 10 minute, urmat de coborârea temperaturii substratului la temperatura camerei, 3) depunerea Ni din evaporator, cu o rată de depunere de  $0.2 \text{ \AA}/\text{minut}$  pe substratul menținut la o temperatură între  $250^\circ\text{C} - 300^\circ\text{C}$ , 4) reducerea graduală a temperaturii sistemului astfel obținut și extragerea din camera de preparare.

În decursul pasului (3), depunerea Ni pe substratul de oxid menținut la temperatură ridicată favorizează oxidarea primelor strate atomice de la interfața Ni/STO sau Ni/BTO, cu formarea unor oxizi de Ni cu valență intermediară între Ni metalic și NiO (vezi Figura 1). Acest strat de interfață are rolul de strat tampon pentru creșterea cristalină și orientată după aceeași direcție (001) ca a substratului de oxid folosit (Figura 1b).

Calitatea filmelor astfel preparate este comparabilă cu cea a monocristalelor preparate folosind tehnici convenționale de creșteri de cristale (vezi Figura 2c).

Director General INCDFM, Dr. Ionuț Enulescu

### Revendicari

1. Metoda de preparare a straturilor metalice de nichel **caracterizată prin aceea că** procesul de depunere, realizat folosind substraturi de oxizi:  $\text{SrTiO}_3$  și  $\text{BaTiO}_3$ , și temperaturi ale substratului între  $200^\circ\text{C}$  și  $300^\circ\text{C}$  în timpul depunerii, conduce la formarea de straturi metalice monocristaline de nichel.
2. Straturile subțiri obținute sunt **caracterizate prin aceea că** au orientare cristalină bine definită după direcția (001).

Director General INCDFM, Dr. Ionuț Enculescu



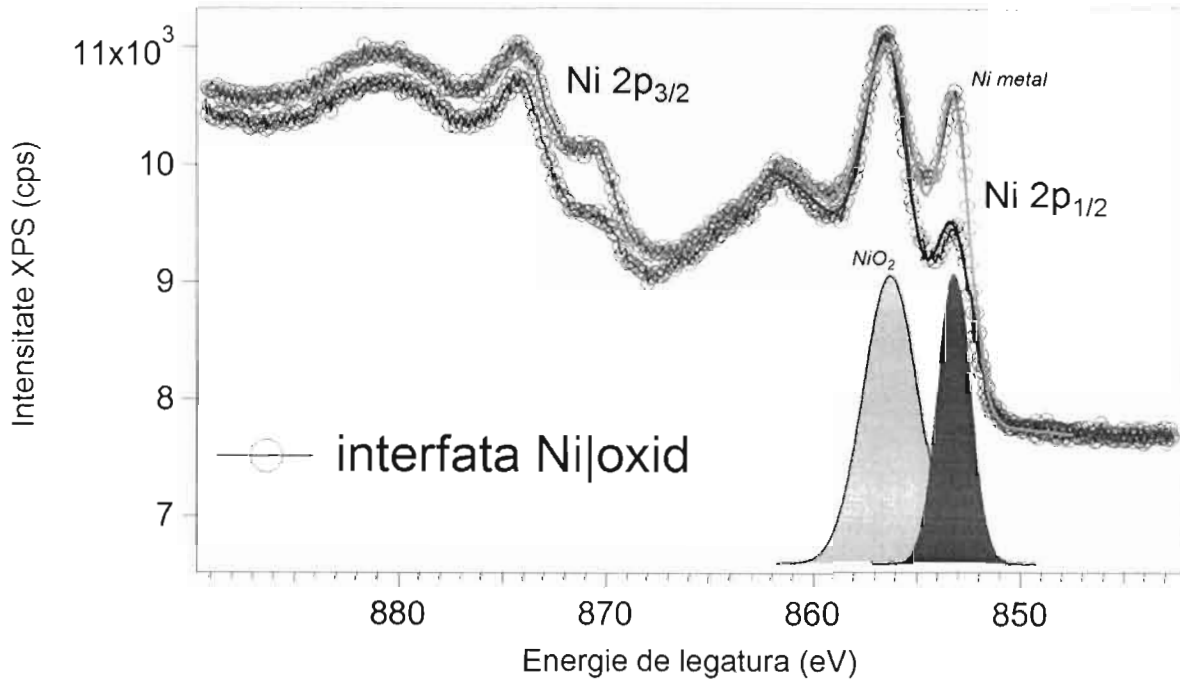


Figura 1

Director General INCDFM, Dr. Ionut Enculescu

Handwritten signature and official circular stamp of the Director General INCDFM, Dr. Ionut Enculescu.

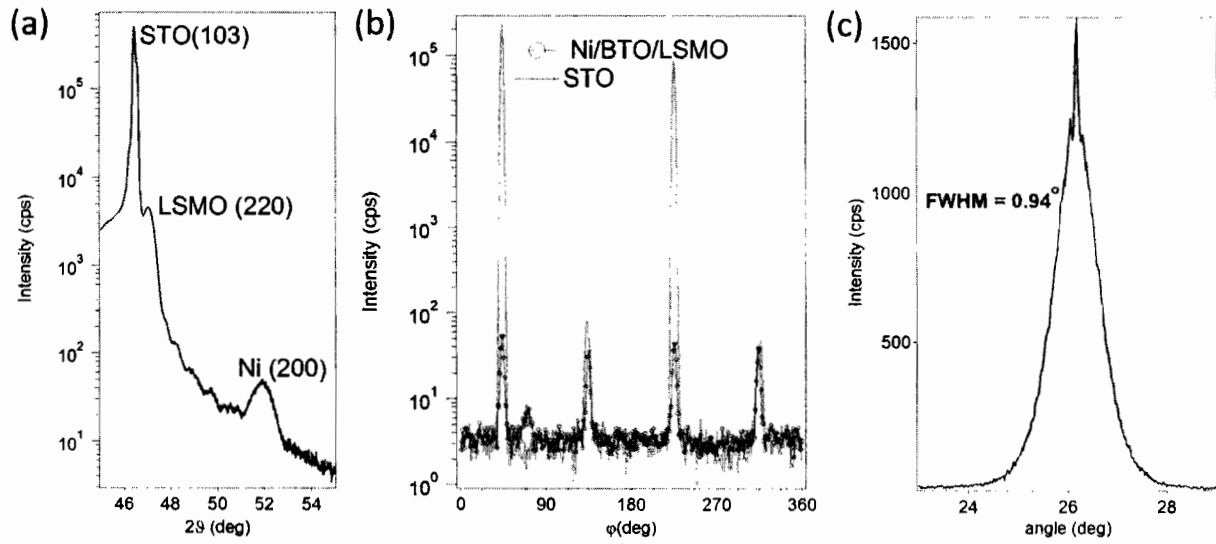


Figura 2

Director General INCDFM, Dr. Ionut Enculescu

A handwritten signature in black ink is written over a circular official stamp. The stamp contains text around its perimeter, including "INCDFM" and "ROMANIA".

## Descrierea Invenției

### Metoda de preparare a straturilor cristaline de nichel

Invenția se referă la o metodă pentru prepararea straturilor subțiri și cristaline de Ni cu utilizare în domeniul *micro-electronicii*, mai exact a *memoriilor multiferoice*, și funcționalitatea dată de controlul ordinii magnetice a interfeței prin intermediul stării feroelectrice a substratului.

Metoda elaborată permite integrarea sistemului Ni monocristalin depus pe substrat feroelectric în construcția de dispozitive cu stări de memorie multiplă [1], tranzistori de spin controlați prin intermediul tensiunii electrice [2-4] sau actuatori cu raspuns feroelectric controlat [5-7].

Având în vedere faptul că există relativ puține materiale care să combine în mod intrinsec diferite faze feroice (multiferoice intrinseci), putând menționa BiFeO<sub>3</sub>[8], BiMnO<sub>3</sub>[9], TbMnO<sub>3</sub>[10], TbMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>[11] or Ni<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>[12], *stadiul actual al dezvoltării tehnologice* presupune mai degrabă fabricarea materialelor și dispozitivelor ce implică cuplajul a cel puțin două grade de libertate feroice la interfațele dintre materiale diferite. Acest fapt presupune sinteza prin metode fizice sau chimice a sistemelor în care coexistă faze feroice diferite (feroelectric, feromagnetic, antiferomagnetic, piezoelectric), cuplajul acestora având loc în vecinătatea regiunii de interfață pe o grosime de aproximativ câteva straturi atomice.

Problemele tehnice cărora se adresează Invenția sunt legate de: A) miniaturizarea dispozitivelor către dimensiuni comparabile cu grosimile straturilor atomice, de ordinul nanometrilor ( $10^{-9}$  m). În prezent metodele de integrare a dispozitivelor electronice bazate pe tranzistori cu efect de câmp au dus la nașterea tehnologiilor ce permit miniaturizarea până la grosimi de 6-7 nm (tranzistori FinFET: C. Hu și colab., US6413802B1 (2000) și tranzistori cu efect de câmp cu poartă multiplă, MuGFET: Z. Cheng și colab. US7304336B2 (2004)) a elementelor constructive ale circuitelor electronice. B) Al doilea aspect vizat de Invenție se referă la minimizarea efectelor de degradare în timp a eficienței cuplajului dintre ordinea magnetică și cea feroelectrică, piezoelectrică sau electrostrictivă ce derivă din caracterul policristalin și/sau nanostructurat al materialelor. Aceste efecte au loc în vecinătatea peretilor nanoparticulelor, rezultând în scăderea performanțelor dispozitivelor bazate pe aceste sisteme.

Metoda noastră, stabilizând pe substratul dielectric sau feroelectric un strat atât ultrasubțire, comparabil cu dimensiunile țintite în aplicațiile din acest moment în electronica avansată, cât și monocristalin, ce permite evitarea neajunsurilor legate de existența particulelor nanometrice imersate sau depuse pe substrat conduce la îmbunătățire performanței dispozitivelor realizate folosind materiale preparate conform Metodei elaborate.

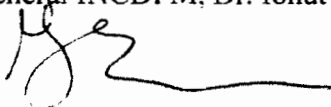
Procedeul este depunerea epitaxială

Invenția constă dintr-o metodă de preparare a straturilor subțiri de nichel (Ni), cristaline, folosind ca substrat titanatul de bariu (BaTiO<sub>3</sub> - BTO) orientat după direcția cristalină (001). Grosimea straturilor de Ni în domeniul  $2 \times 10^{-9} \text{ m} - 10 \times 10^{-8} \text{ m}$  și rezultă în urma depunerii metalului dintr-un evaporator dedicat, aflat într-o incintă de depunere epitaxială în fascicul molecular păstrată la presiune joasă, în domeniul vidului ultra-înalt (aproximativ  $10^{-9}$  mbar).

Metoda de preparare implică pașii următori:

1) introducerea substratului – titanatul de bariu, BTO depus în prealabil pe titanat de strontiu în incinta de preparare și aducerea sistemului la presiune joasă, în regiunea vidului ultra-înalt ( $10^{-10}$  mbar), 2) încălzirea succesivă a oxidului folosit ca substrat la 300°C pentru 10 minute, urmat de coborârea temperaturii substratului la temperatura camerei,

Director General INCDFM, Dr. Ionut Enculescu



3) depunerea Ni din evaporator, cu o rată de depunere de 0.2 Ångstrom/minut pe substratul menținut la o temperatură între 250°C – 300°C, 4) reducerea graduală a temperaturii sistemului astfel obținut și extragerea din camera de preparare.

În decursul pasului (3), depunerea Ni pe substratul de oxid menținut la temperatură ridicată favorizează oxidarea primelor strate atomice de la interfața Ni/STO sau Ni/BTO, cu formarea unor oxizi de Ni cu valență intermediară între Ni metalic și NiO (vezi Figura 1 ce prezintă spectrul de spectroscopie de fotoelectroni excitați cu raze X ce oferă informații despre starea chimică a stratului de Ni). Acest strat de interfață are rolul de strat tampon [13] pentru creșterea cristalină și orientată după aceeași direcție (001) ca a substratului de oxid folosit (Figura 1b). În plus, ordinea magnetică a stratului tampon reacționat la interfață este dependentă de starea feroelectrică a substratului, putând fi modificată prin reversarea direcției polarizării feroelectrice folosind tensiuni pozitive sau negative aplicate substratului [13].

Calitatea filmelor astfel preparate este comparabilă cu cea a monocristalelor preparate folosind tehnici convenționale de creșteri de cristale [14], conform difractogramelor de raze X din Figura 2c, cu mențiunea că folosind metode convenționale de creșteri de cristale (Bridgmann, Czochralski, etc) nu se pot obține grosimi atât de mici ca cele obținute folosind metoda prezentată.

Filmele subțiri monocristaline preparate prin această metodă constituie punctul de pornire în construirea de memorii multiferoice cu stări de memorie multiplă, care se obțin urmând un protocol tehnologic bine pus la punct ce implică litografierea circuitelor la dimensiuni de ordinul nanometrilor, permițând astfel o integrare de ordinul  $10^6$  porți logice pe  $\text{mm}^2$ .

#### Referințe:

1. D. Pantel, S. Goetze, D. Hesse, M. Alexe, Nat. Mater. 11, 289 (2012)
2. V. Garcia, M. Bibes, L. Bocher, S. Valencia, F. Kronast, A. Crassous, X. Moya, S. Enouz-Vedrenne, A. Gloter, D. Imhoff, C. Deranlot, N. D. Mathur, S. Fusil, K. Bouzehouane, A. Barthélémy, Science 327, 1106 (2010)
3. S. Sahoo, T. Kontos, J. Furer, C. Hoffmann, M. Gräber, A. Cottet, Christian Schönenberger, Nat. Phys. 1, 99-102 (2005)
4. C. Chappert, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, Nat. Mater. 6, 813-823 (2007)
5. J. Lou, D. Reed, C. Pettiford, M. Liu, P. Han, S. Dong, N. X. Sun, Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 262502
6. J. Lou, M. Liu, D. Reed, Y. Ren, N.X. Sun, Adv. Mater. 2009, 21, 4711-4715
7. Y. K. Fetisov, G. Srinivasan, Appl. Phys. Lett. 2006, 88, 143503
8. T. Zhao, A. Scholl, F. Zavaliche, K. Lee, M. Barry, A. Doran, M. P. Cruz, Y. H. Chu, C. Ederer, N. A. Spaldin, R. R. Das, D. M. Kim, S. H. Baek, C. B. Eom, R. Ramesh, Nat. Mater. 5, 823 (2006)
9. J. Y. Son, G. B. Kim, C. H. Kim, J. H. Cho, Appl. Phys. Lett. 84, 4971 (2004)
10. T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, Y. Tokura, Nature 426, 55 (2003)
11. N. Hur, S. Park, P. A. Sharma, J. S. Ahn, S. Guha, S-W. Cheong, Nature 429, 392 (2004)
12. G. Lawes, Phys. Rev. Lett. 95, 087205 (2005)
13. A. E. Bocirnea, Phys. Rev. Mater. 4, 034402 (2020)
14. J. W. Shin, Appl. Phys. Lett. 90, 261909 (2007)

Director General INCDFM, Dr. Ionut Enculescu



### Revendicari

1. Metodă de preparare a straturilor metalice de Ni **caracterizată prin aceea că**, are următoarele etape: substratul constând dintr-un oxid feroelectric – titanatul de bariu ( $\text{BaTiO}_3$ ) este introdus în prealabil într-o incintă de vid și încălzit la o temperatură cuprinsă între  $250^\circ\text{C}$  și  $300^\circ\text{C}$  timp de 10 minute, într-o presiune cuprinsă între  $1 \times 10^{-8}$  mbar și  $5 \times 10^{-10}$  mbar, urmată de răcirea graduală a substratului și încălzirea acestuia la temperatura de  $250^\circ\text{C}$  -  $300^\circ\text{C}$ . Concomitent, depunerea de Ni este inițiată prin evaporarea acestuia dintr-un evaporator cu bombardament electronic sau celula de depunere Knudsen la o rată de depunere de  $0.2 \text{ \AA}/\text{minut}$ .
2. Metodă **conform revendicării 1, caracterizată prin aceea că**, interfața reacționată Ni/substrat, sub forma unui oxid de Ni ( $\text{NiO}_x$ ) prezintă ordonare magnetică ce depinde de starea feroelectrică a substratului
3. Metodă **conform revendicării 1, caracterizată prin aceea că**, straturile subțiri obținute au caracter monocristalin precum și orientare cristalină bine definită

Director General INCDFM. Dr. Ionut Enculescu

