

(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2020 00668**

(22) Data de depozit: **26/10/2020**

(41) Data publicării cererii:
29/04/2022 BOPI nr. 4/2022

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

(72) Inventatori:
• STAVARACHE IONEL,
STR. FIZICIENILOR NR. 17, BL. L3, ET. 2,
AP. 18, MĂGURELE, IF, RO;
• CIUREA LIDIA MAGDALENA,
STR. EMIL GARLEANU NR. 9, BL. A4,
SC. 3, ET. 1, AP. 70, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO

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

(54) **FOTODETECTOR DE BANDĂ LARGĂ PE BAZĂ DE
NANOPARTICULE DE GERMANIU ÎNGLOBATE ÎN NITRURA
DE SILICIU**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un fotodetector de bandă largă pe bază de nanoparticule de Ge înglobate în nitrura de siliciu Si_3N_4 și la un procedeu de realizare a acestuia, fotodetectorul fiind utilizat ca strat fotosensibil, pornind de la vizibil până în infraroșu apropiat (**Vis - NIR**), în sistemele de comunicații cu fibră optică, în siguranță și securitate, în controlul proceselor tehnologice, în astronomie, în industria militară sau ca senzor de mediu. Fotodetectorul conform invenției este constituit dintr-un suport (1) de Si pe care s-a depus un strat (2) fotosensibil pe bază de nanoparticule de Ge înglobate în nitrură de siliciu și un contact (3) transparent de ITO, iar pe partea opusă a stratului (1) s-a depus electrodul (4) de Al, fotodetectorul având următoarea configurație Al/n-Si/NP Ge în Si_3N_4 /ITO. Procedeu conform invenției constă în spălarea suportilor (1) de Si, în camera albă, prin ultrasonare la temperatura camerei timp de 20 minute în acetonă, urmată de spălare în propanol alte 20 minute, uscarea suportilor (1) în flux de N_2 , așezarea suportilor (1) pe suportul echipamentului MS și introducerea acestora în camera de încărcare/transfer, iar când vidul atinge cel puțin valoarea de 10^{-6} Torr suportii (1) sunt supuși unui proces de desorbție a apei de la suprafața siliciului timp de 2 minute la temperatura de 200°C , iar după răcirea lentă sub 70°C , suportii (1) sunt transferați în incinta pentru depuneri sub vid înalt 1×10^{-7} Torr, țintele de Ge și respectiv de Si_3N_4 sunt curățate prin bombardament cu ioni de Ar (6N) minim 40 minute și depunerea simultană începe după atin-

gerea temperaturii de 500°C , uniformitatea ridicată a filmelor depuse fiind asigurată prin diametrul țintelor de 3 inch, configurația confocală a magnetronelor și prin rotirea cu 5 rot/min. a suportului de probe în timpul depunerii.

Revendicări inițiale: 1
Revendicări amendate: 2
Figuri: 3

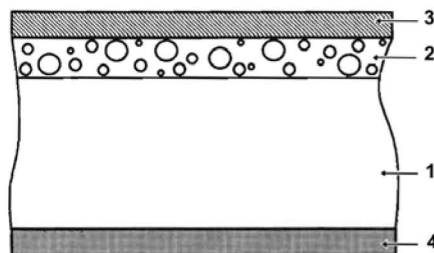


Fig. 1



DESCRIEREA INVENȚIEI:

FOTODETECTOR DE BANDA LARGA PE BAZA DE NANOPARTICULE DE GERMANIU INGLOBATE IN NITRURA DE SILICIU

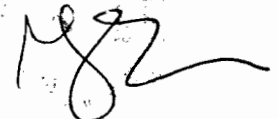
I. Stavarache, M.L. Ciurea

Invenția descrisă în continuare se referă la realizarea unui fotodetector de bandă largă pe baza de nanoparticule (NP) de germaniu (Ge) în nitrura de siliciu (Si_3N_4) numit în continuare stratul fotosensibil și având următoarea configurație Al/n-Si/ NP Ge în Si_3N_4 /ITO (oxid de indiu și staniu) cu fotosensibilitate ridicată pornind din vizibil până în infraroșu apropiat (Vis – NIR) și anume de la 400 nm până la 1450 nm. Acest tip de structură poate fi folosit în sisteme de comunicații cu fibră optică, siguranță și securitate, controlul proceselor tehnologice, sensor de mediu, astronomie sau în industria militară.

Formarea NP de Ge (sub formă amorfă, clusteri și/sau nanocristale) în Si_3N_4 se realizează *in-situ* într-un singur proces tehnologic încălzind substratul pe tot parcursul depunerii la temperaturi mult mai joase în raport cu temperaturile folosite în procedeul clasic (cu două procese tehnologice) realizat prin tratamente termice după procesul de depunere. Prin această abordare procedeul tehnologic de realizare a structurilor fotosensibile este mult simplificat ceea ce reprezintă un avantaj important prin reducerea costurilor și timpului de realizare. Există și alte avantaje cum ar fi obținerea unei distribuții spațiale mai uniforme de NP de Ge în Si_3N_4 , diminuarea pierderilor de Ge prin utilizarea matricii de Si_3N_4 dar și reducerea formării de suboxizi de Ge (GeO_x cu $0 < x < 1$ și GeO -volatil) ce se formează în urma tratamentelor termice efectuate la temperaturi ridicate. Toate aceste avantaje conduc la obținerea într-un singur proces tehnologic a unui fotodetector de bandă largă cu fotosensibilitate ridicată în Vis-NIR, în domeniul menționat.

Controlul largimii domeniului spectral de sensibilitate în dispozitivele pentru fotodetectori implică găsirea de soluții tehnologice noi de înlocuire a straturilor continue pe baza de NP ca de exemplu Si, Ge, SiGe, SiGeSn, etc cu straturi formate din NP în diverse matrici dielectrice. Îmbunătățirea performanțelor fotodetectorului este dată de efectul de confinare cuantică în cazul clusterilor și nanocristalelor, care în funcție de dimensiunea NP modifică valoarea benzii interzise

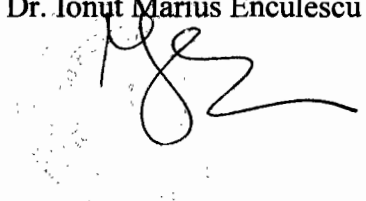
Director General INCDFM,
Dr. Ionuț Marius Enculescu



dar si de efectul starilor create la interfata NP cu matrice dielectrica [I.D. Avdeev, A.V. Belolipetsky, N.N. Ha, M.O. Nestoklon, I.N. Yassievich, J. Appl. Phys. 127 (2020) 114301; C. Y. Chien, W. T. Lai, Y. J. Chang, C. C. Wang, M. H. Kuo, P. W. Li, Nanoscale 6 (2014) 5303; S. K. Ray, S. Maikap, W. Banerjee, S. Das, J. Phys. D: Appl. Phys. 46 (2013) 153001; O. Wolf, I. Balberg, O. Millo, Thin Solid Films 574 (2015) 184–188; S. Siontas, H. Wang, D. Li, A. Zaslavsky, D. Pacifici, Appl. Phys. Lett. 113 (2018) 181101; A. Slav, C. Palade, C. Logofatu, I. Dascalescu, A.M. Lepadatu, I. Stavarache, F. Comanescu, S. Iftimie, S. Antohe, S. Lazanu, V.S. Teodorescu, D. Buca, M.L. Ciurea, M. Braic, T. Stoica, ACS Appl. Nano Mater. 2 (2019) 3626–3635].

Structurile fotosensibile pe baza de NP, asa cum sunt prezentate in literatura de specialitate prezinta caracteristici/proprietati superioare precum consum redus de energie, viteza de raspuns ridicata, fiabilitate mare si cost scazut de productie. Toate aceste avantaje conduc la reducerea continua a dimensiunii dispozitivelor si la dezvoltarea continua a pietei dipozitivelor semiconductoare [S. Siontas, P. Liu, A. Zaslavsky, D. Pacifici, Appl. Phys. Lett. 109 (2016) 053508; Chong Li, Shihong Qin, Ben Li, Kai Bao, Jiale Su, Optical and Quantum Electronics, 51 (2019) 219]. Cerintele pietei de consum de reducere a dimensiunii noilor dispozitive corelata cu depasirea limitarilor legate de scurgeri/scapari prin dielectrici, compatibilitatea cu tehnologia actuala si procesarea CMOS (complementary metal-oxide-semiconductor) dar si largirea domeniului de sensibilitate spectrala catre NIR reprezinta criteriul cel mai important pentru care structurile formate din NP de Ge in matrice dielectrica de Si_3N_4 reprezinta concurentul convenabil pentru inlocuirea si/sau optimizarea structurilor fotosensibile pe baza de Si folosite in prezent [C. Chakraborty, C. Bose, Journal of Advanced Dielectrics 6(1) (2016) 1650001; W. Little, A. Karatutlu, D. Bolmatov, K. Trachenko, A.V. Sapelkin, G. Cibin, R. Taylor, F. Mosselmans, A.J. Dent, G. Mountjoy, Sci. Rep. 4 (2014) 7372; Ming-Hao Kuo, Po-Yu Hong, Ping-Che Liu, Meng-Chun Lee, Horng-Chih Lin, Tom George, Pei-Wen Li, Optics Express 25(21) (2017) 25467-25476; I. Stavarache, P. Prepelita, I. Lalau, O. Cojocaru, V.S. Teodorescu, M.L. Ciurea, CAS proceedings (2019) 225-228, IEEE Catalog Number: CFP19CAS-USB, ISBN: 978-1-7281-1887-1; Kang-Ping Peng, Tsung Lin Huang, T. George, Horng-Chih Lin, Pei-Wen Li, Nanotechnol. 30 (2019) 405201; G. Kim, H. Park, J. Joo, K.A.-S. Jang, M.-J. Kwack, S. Kim, I.G. Kim, J.H. Oh, S.A. Kim, J. Park, S. Kim, Sci. Rep. 5 (2015) 11329; C. Bittencourt, C. Ewels, A.V. Krashenninnikov, Beilstein J. Nanotechnol. 6 (2015)


Director General INCDFM,
Dr. Ionut Marius Enculescu



1708; I. Stavarache, V.A. Maraloiu, P. Prepelita, G. Iordache, Beilstein J. Nanotechnol. 7 (2016) 1492–1500; P. Chaisakul, N. Koompai, P. Limsuwan, AIP Advances 8 (2018) 115318; S. Siontas, Dongfang Li, H. Wang, A. V. P. S. Aravind, A. Zaslavsky, D. Pacifici, Mat. Sci. Semicon. Proc. 92 (2019) 19-27].

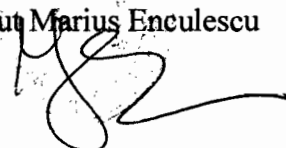
Revistele de specialitate contin numeroase studii despre: (i) reducerea temperaturii de tratament necesare cristalizarii NP (600 – 900 °C in cazul NP de Ge fata de ~1100 °C necesar pentru cristalizarea NP de Si) in conditii controlate de atmosfera si presiune prin tratarea termica a structurilor dupa procesul de depunere [R. Demoulin, D. Muller, D. Mathiot, P. Pareige, E. Talbot, Phys. Status Solidi RRL 14 (2020) 2000107; I. Stavarache, A.M. Lepadatu, T. Stoica, M.L. Ciurea, Appl. Surf. Sci. 285P (2013) 175] si la (ii) realizarea de materiale cu benzi interzise ajustabile in functie de dimensiunea NP, inasa ramane o problema deschisa realizarea de structuri cu dimensiune si forma a NP prestabilite. Conform publicatiilor de specialitate, noile studii efectuate pentru ajustarea fina a dimensiunii si formei NP duc la o mai buna intelegere a efectelor provocate de confinarea cuantica asupra proprietatilor optice si electrice ale structurilor si prin urmare la o determinare cat mai exacta a eficientei lor. Dimensiunea si densitatea NP de Ge reprezinta principalii factori care determina comportamentul electric si raspunsul spectral in structurile pe baza de NP de Ge [S. Lee, S. Huang, G. Conibeer, M. Green, Appl. Surf. Sci. 290 (2014) 167–171; V. Dhyani, G. Ahmad, N. Kumar, S. Das, IEEE Transactions on Electron Devices 67(2) (2020) 558 - 565; S. Cosentino, E. S. Ozen, R. Raciti, A. M. Mio, G. Nicotra, F. Simone, I. Crupi, R. Turan, A. Terrasi, A. Aydinli, S. Mirabella, J. Appl. Phys. 115 (2014) 043103]. Comportamentul optoelectric al structurilor este influentat si de natura si caracteristicile dielectricului in care NP sunt inglobate [D. Lehninger, J. Beyer, J. Heitmann, Phys. Status Solidi A 215 (2018) 1701028; N. Nekić, I. Šarić, K. Salamon, L. Basioli, J. Sancho-Parramon, J. Grenzer, R. Hübner, S. Bernstorff, M. Petravić, M. Micetić, Nanotechnology 30 (2019) 335601], de starile de suprafata/interfata [J. Dasović, P. Dubček, I. Pucić, S. Bernstorff, N. Radić, B. Pivac, Applied Surface Science 414 (2017) 1-7; H.G. Shih, G.C. Allen, Jr.B.G. Potter, Nanotechnology 23 (2012) 075203], de starea cristalina sau amorfa a structurii [A. Giri, J.L. Braun, P.E. Hopkins, J. Appl. Phys. 119 (2016) 235305; R. Guerra, S. Ossicini, Phys. Rev. B 81 (2010) 245307], dar si de morfologia structurii care poate fi planara sau multistrat [B. Pivac, P. Dubček, J. Dasović, H. Zorc, S. Bernstorff, J.

Director General INCDFM,
Dr. Ionut Marius Enculescu



Zavašnik, M.H. Wue, B. Vlahovic, Vacuum 179 (2020) 109508]. Dupa cum rezulta din cele prezentate mai sus, mecanismele opto-electrice si de absorbtie nu pot fi explicate tinand cont numai de dimensiunea NP de Ge, aceste structuri fiind deosebit de complexe si ca urmare sunt influentate de foarte multi factori. Realizarea structurilor fotosensibile pe baza de NP de Ge se poate face fie prin depunerea unui strat de Ge intre doua straturi din dielectricul dorit (Ex: Si_3N_4 , Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , HfO_2 , ZrO_2 etc) [S. Seidel, L. Rebohle, S. Prucnal, D. Lehninger, R. Hübner, V. Klemm, W. Skorupa, J. Heitmann, Thin Solid Films 645 (2018) 124-128; N. Nekić, I. Šarić, K. Salamon, L. Basioli, J. Sancho-Parramon, J. Grenzer, R. Hübner, S. Bernstorff, M. Petravić, M. Micetić, Nanotechnology 30 (2019) 335601; E. Agocs, Z. Zolnai, A.K. Rossall, J.A. van den Berg, B. Fodor, D. Lehninger, L. Khomenkova, S. Ponomaryov, O. Gudymenko, V. Yukhymchuk, B. Kalas, J. Heitmann, P. Petrik, Appl. Surf. Sci. 421 (2017) 283–288; C.Y. Chien, W.T. Lai, Y.J. Chang, C.C. Wang, M.H. Kuo, P.W. Li, Nanoscale 6 (2014) 5303; A. Nayaka, S. Bhunia, Journal of Experimental Nanoscience 9 (2014) 463], fie prin depunerea simultana a Ge si a dielectricului folosit ca matrice prin diferite metode tehnologice de depunere precum depunerea chimica in stare de vapori sau asistata de plasma (PE-CVD) [C.-C. Wang, P.-H. Liao, M.-H. Kuo, T. George, P.-W. Li, Nanoscale Res. Lett. 8 (2013) 192; M.H. Kuo, C.C. Wang, W.T. Lai, Tom George, P.W. Li, Appl. Phys. Lett. 101 (2012) 223107], sol-gel [M.L. Ciurea, A.M. Lepadatu, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures 10 (1) (2015) 59 - 87], implantare [S. Mirzaei, F. Kremer, R. Feng, C.J. Glover, D.J. Sprouster, J. Appl. Phys. 121 (2017) 105702; S.K. Ray, S. Maikap, W. Banerjee, S. Das, J. Phys. D: Appl. Phys. 46 (2013) 153001; Y. Park, C.C.S. Chan, B.P.L. Reid, L. Nuttall, R.A. Taylor, Nam-Suk Lee, Young Mi Lee, Scientific Reports 6 (2016) 25449], epitaxie in fascicul molecular (MBE) [S.S. Sarkar, A.K. Katiyar, A. Sarkar, A. Dhar, A. Rudra, R.K. Khatri, S.K. Rayac, Appl. Surf. Sci., 437 (2018) 144-151] sau prin pulverizare catodica cu magnetron (MS) [N. Nekić, I. Šarić, K. Salamon, L. Basioli, J. Sancho-Parramon, J. Grenzer, R. Hübner, S. Bernstorff, M. Petravić, M. Micetić, Nanotechnology 30 (2019) 335601; V. Dhyani, G. Ahmad, N. Kumar, S. Das, IEEE Transactions on Electron Devices 67(2) (2020) 558 - 565]. Cele mai multe abordari pentru obtinerea de nanostructuri de inalta calitate pe baza de NP de Ge necesita, pentru nanocrystalizarea Ge, tratamente termice in conditii controlate efectuate dupa procesul de depunere [C.Y. Chien, W.T. Lai, Y.J. Chang, C.C. Wang, M.H. Kuo, P.W. Li, Nanoscale 6 (2014) 5303].

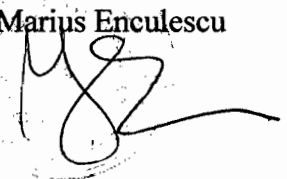
Director General INCDFM,
Dr. Ionut Marius Enculescu



Chiar daca temperatura de cristalizare a NP de Ge este mai scazuta in comparatie cu cea de cristalizare a NP de Si, obtinerea de NP de Ge cristaline este mult mai complicata datorita fenomenului de difuzie rapida a Ge in matricea dielectrica. Acest lucru conduce la formarea de suboxizi (GeO_x , $x \leq 2$) cu diferite grade de stabilitate termodinamica precum GeO (gaz) care este volatil. Aceasta pierdere de Ge la temperaturi ridicate are ca efect scaderea concentratiei de Ge in matricea dielectrica, concentratie de defecte mult mai ridicata si aparitia unor tensiuni mecanice destul de mari datorata diferentei dintre coeficientii de dilatare ai materialelor (Ex: Ge in Si_3N_4 ; Ge in SiO_2) [R. Bahariqushchi, R. Raciti, A.E. Kasapoğlu, E. Gür, M. Sezen, E. Kalay, S. Mirabella, A. Aydinli, Nanotechnology 29 (2018) 185704; D. Lehninger, J. Beyer, J. Heitmann, Phys. Status Solidi A 2015 (2018) 1701028; I. Stavarache, A.M. Lepadatu, V.S. Teodorescu, A.C. Galca, M.L. Ciurea, Appl. Surf. Sci. 309 (2014) 168; D. Barba, R.S. Cai, J. Demarche, Y.Q. Wang, G. Terwagne, F. Rosei, F. Martin, G.G. Ross, Applied Physics Letters 104 (2014) 111901; I. Stavarache, V.S. Teodorescu, P. Prepelita, C. Logofatu, M.L. Ciurea, Scientific Reports 9 (2019) 10286; I. Stavarache, C. Logofatu, M.T. Sultan, A. Manolescu, H.G. Svavarsson, V.S. Teodorescu, M.L. Ciurea, Scientific Reports 10 (2020) 3252]. Problemele mai sus mentionate pot fi depasite prin depuneri la temperaturi mult mai scazute prin incalzirea substratului si controland indeaproape temperatura substratului. Tratamanetele termice efectuate la temperaturi ridicate utilizate in procedeul tehnologic clasic si efectuat dupa depunerea filmelor impiedica realizarea structurilor pe suportii cu cost redus precum suportii flexibili ori sticla si conduce la cost mai mare de fabricatie.

Brevetele de inventie existente pe structuri fotosensibile sunt obtinute din straturi continue de Ge sau SiGe sau SiGeSn, ultimele doua cu diferite compozitii, depuse pe plachete de Si. Brevetul **WO 058319 A3 / 2017** revendica modul de realizare a unui fotodetector pe baza de SiGe cu ghiduri de unda. Compozitia de Ge din dispozitivul revendicat este de 25 - 35 at% iar grosimea filmului este de 300 nm. Brevetul **US 10,217,881 B2 / 2019** prezinta modul de realizare a unui photodetector pe baza de SiGe realizat fara dopaj si fara realizarea contactelor metalice pe Ge. Desi procesul de realizare este unul simplu, dispozitivul are performante remarcabile precum responsivitate de 1.24 A/W ce corespunde unei eficiente cuantice de 99.2 %. Senzorii de imagine reprezinta o alta categorie de fotodetectori pe baza de Ge. Acestia pot fi realizati prin crestere epitaxiala de SiGe cum este descris in brevetul **US 8,076,197 B2 / 2011** ori strat de SiGe intre un strat de Si tensionat

Director General INCDFM,
Dr. Ionut Marius Enculescu



ca in brevetele **US 9,461,079 B2 / 2016** ori **US 7,872,284 B2 / 2011**. Costurile de obtinere a acestor dispozitive sunt destul de ridicate prin multitudinea de etape tehnologice necesare, metodele scumpe utilizate (ALD, CVD) si prin tratamente termice la temperaturi ridicate (800 °C – 1100 °C). De asemenea, astfel de dispozitive sunt realizate prin doparea cu B la concentratii cuprinse intre $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ si aproximativ $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, iar concentratia de Ge variaza de la 0 % la 50 %. Brevetul **US 2017/0162743 A1** descrie realizarea unui fotodetector de Ge cu sursa de dopaj de tip SOI. Dispozitivul utilizeaza un strat de blocare de Si_3N_4 iar compozitia Ge ajunge pana la 99 % in filmul de SiGe. Tratamentele termice RTA sunt efectuate la temperaturi intre 900 °C si 1100 °C.

Noutatea acestei inventii consta in obtinerea unui fotodetector de banda larga pe baza de NP de Ge (cristaline si/sau amorfe) imersate in Si_3N_4 , intr-o singura etapa tehnologica prin pulverizare catodica cu magnetron pe substrat incalzit la 500 °C, fotodetectorul avand sensibilitate ridicata intr-un interval larg din Vis pana in NIR si anume 400 nm ... 1450 nm, responsivitate mai mare de 1 A/W in intervalul 695...1170 nm si raportul fotocurent/curent de intuneric mai mare de 10^4 la polarizare inversa de -1 V.

Fotodetectorul de banda larga prezentat in aceasta inventie are mai multe avantaje in comparatie cu cercetarile publicate in literatura de specialitate sau realizate in brevetele de inventie, si anume:

- filmul cu fotosensibilitate ridicata format din NP de Ge imersate in Si_3N_4 se obtine direct prin depunerea simultana de Ge si Si_3N_4 pe substrat incalzit, aceasta abordare conduce la formarea NP de Ge amorfe si/sau cristaline intr-un singur proces tehnologic;
- prin aceasta abordare se obtin NP de Ge in matricea de Si_3N_4 la temperaturi scazute;
- astfel pot fi controlate procesele de difuzie rapida a Ge si respectiv de formare a NP de Ge (segregare) in matricea de Si_3N_4 ;
- pentru obtinerea structurii cu fotosensibilitate ridicata utilizam MS ca metoda de depunere ceea ce garanteaza fabricarea de filme cu uniformitate ridicata pe arie mare la costuri mici de fabricatie in raport cu alte metode (PLD, PECVD, MBE ori implantare).

Astfel aceasta inventie rezolva problema tehnica privind fabricarea unei structurii cu sensibilitate spectrala ridicata in care stratul fotosensibil format din NP de Ge cu densitate mare,

Director General INCDFM,
Dr. Ionut Marius Enculescu



imersate in Si_3N_4 se realizeaza prin depunerea simultana de Ge si Si_3N_4 , pe substrat incalzit in timpul depunerii, in conditii tehnologice controlate. Din descrierea inventiei se observa ca structura fotosensibila in configuratia Al/ n-Si/ NP Ge in Si_3N_4 / ITO este obtinuta folosind un procedeu simplu cu costuri de fabricatie scazute. Structura este obtinuta prin depunerea de Ge si Si_3N_4 pe suport incalzit nefiind necesare tratamente termice ulterioare.

Sustinerea grafica a inventiei este facuta prin figurile atasate: ♦ fig. 1, structura fotosensibila de forma Al/ n-Si/ NP Ge in Si_3N_4 / ITO in care (i) stratul fotosensibil de NP de Ge in Si_3N_4 (reper 2) este obtinut intr-o singura etapa tehnologica prin incalzirea substratului in timpul depunerii MS (*in-situ*); (ii) contactul transparent de ITO (reper 3) depus prin MS; (iii) electrodul de Al (reper 4) de pe spatele plachetei de Si (reper 1) depus prin MS; ♦ fig. 2, curbe experimentale curent – tensiune ($I - V$) efectuate in intuneric si prin iluminare cu lumina integrala pe structura fotosensibila Al/ n-Si/ NP Ge in Si_3N_4 / ITO, din fig. 1; ♦ fig. 3, dependenta spectrala ($I - \lambda$) obtinuta pe structura fotosensibila de tipul Al/ n-Si/ NP Ge in Si_3N_4 / ITO, prezentata schematic in fig. 1.

In cele ce urmeaza este descris un exemplu de realizare a inventiei. Fabricarea structurii fotosensibile a fost facuta pe plachete de Si de tip n, cu rezistivitate in domeniul 5...7 Ωcm avand orientare (100).

Inainte de a incepe depunerea, suportii de Si (reper 1) au fost spalati in camera alba prin ultrasonare la temperatura camerei timp de 20 min in acetona urmat de propanol alte 20 min. Dupa procesul de ultrasonare plachetele de Si sunt uscate in flux de N_2 . Dupa spalare si uscare, suportii de Si sunt asezati pe suportul de probe al echipamentului MS si sunt introduse in camera de incarcare/transfer (load lock). Cand vidul in camera de incarcare/transfer atinge cel putin valoarea 10^{-6} Torr suportii de Si sunt supusi unui proces de desorbctie a apei de la suprafata Si, timp de 2 minute la temperatura de 200 °C. Dupa racirea lenta (sub 70 °C), plachetele sunt transferate in incinta pentru depuneri (aflata la vid inalt 1×10^{-7} Torr). Inaintea depunerii, tintele de Ge si respectiv Si_3N_4 sunt curatate prin bombardament cu ioni de Ar (6N) cel putin 40 min. Uniformitatea ridicata a filmelor depuse este asigurata prin diametrul tintelor (3 inch), configuratia confocala a magnetroanelor si prin rotirea (5 rot/min) suportului de probe in timpul depunerii. Suportii de Si sunt incalziti la temperatura dorita (500 °C) si abia dupa stabilizarea temperaturii incepe depunerea.

Director General INCDFM,
Dr. Ionut Marius Enculescu

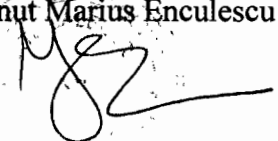


Filmul de NP de Ge in Si_3N_4 (reper 2) se obtine prin depunerea simultana a celor doua materiale (Ge si Si_3N_4) prin MS cu parametrii controlati (putere aplicata, flux de gaz, presiune de lucru).

Concentratia dorita de Ge in matricea de Si_3N_4 , Ge: Si_3N_4 este de 50:50 %vol la depunere si se obtine prin utilizarea urmatoarelor parametrii de depunere de 4 mTorr presiune de lucru, flux de 30 sccm de Ar de puritate 6N. Depunerea de Ge se face prin pulverizare MS in regim de curent continuu prin aplicarea unei puteri de 18 W pe tinta de Ge in schimb Si_3N_4 a fost depus in regim de radio frecventa (RF) prin aplicarea unei puteri de 100 W pe tinta de Si_3N_4 . Utilizand acesti parametrii se obtine un film format din NP de Ge in Si_3N_4 de grosime 350 nm, in care dimensiunea medie a NP de Ge este de 3 – 5 nm. Matricea de Si_3N_4 ramane amorfa la sfarsitul procesului tehnologic de depunere. Peste stratul fotosensibil format din NP de Ge in Si_3N_4 au fost depuse prin MS in regim RF contacte transparente de ITO (reper 3). Contactele transparente sunt obtinute prin aplicarea unei puteri de 50 W pe tinta de ITO, la temperatura camerei, presiune de lucru de 4 mtorr mentinuta de un flux de Ar (40 sccm) si O_2 (2 sccm). Ultima parte a structurii fotosensibile o reprezinta depunerea contactului metalic de Al (reper 4) pe spatele structurii, in vid (4 mTorr), prin MS, rezultand structura cu urmatoarea configuratie Al/ n-Si/ NP Ge in Si_3N_4 / ITO.

Potrivit inventiei, structura descrisa prezinta fotosensibilitate ridicata (are proprietati fotoconductive) asa cum se poate observa in fig. 2, in care sunt prezentate caracteristicile $I - V$ obtinute la intuneric si prin iluminarea structurii utilizand o lampa cu incandescenta astfel incat puterea luminoasa incidenta pe fotodetector este de 20 mW. Masurarile au fost efectuate in intervalul de tensiuni $-1 \div +1$ V (pas 0.05 V/ 30 de secunde), in care se evidentiaza o crestere a fotocurentului la polarizare inversa mai mare de 10^4 ori fata de curentul de intuneric. De asemenea, fotosensibilitatea structurii din fig. 1 (Al/ n-Si/ NP Ge in Si_3N_4 / ITO) este pusa in evidenta prin masurarea dependentei spectrale si este prezentata in fig.3. Acest fotodetector are sensibilitate ridicata in intervalul 400 nm ... 1450 nm, la polarizare inversa de -1V. In fig.3 se observa ca sensibilitatea incepe sa creasca de la ~ 1700 nm ceea ce sugereaza posibilitatea obtinerii unui fotodetector cu sensibilitate relativ ridicata pentru lungimi de unda mai mari de 1450 nm in domeniul de lungimi de unde scurte din infrarosu (SWIR). Este de remarcat ca procedeul de obtinere a acestui detector, intr-o singura etapa tehnologica, este simplu, avantajos si ieftin in raport cu alte procedee de obtinere.

Director General INCDFM,
Dr. Ionut Marius Enculescu

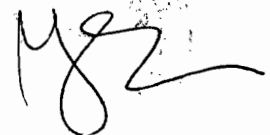


REVENDICARE

Fotodetector de banda larga in configuratia Al/ n-Si/ NP Ge in Si_3N_4 / ITO in care stratul fotosensibil este format din nanoparticule de Ge amorfe si/sau cristaline avand concentratia de 50 %vol, inglobate in matrice de Si_3N_4

caracterizat prin aceea ca are sensibilitate spectrala intr-un interval larg din Vis-NIR 400 nm...1450 nm, are responsivitate mai mare de 1 A/W in intervalul 695...1170 nm, are raportul fotocurent/curent de intuneric mai mare de 10^4 la polarizare inversa de -1 V si se obtine intr-o singura etapa tehnologica prin depunerea simultana de Ge si Si_3N_4 pe substrat incalzit la 500 °C, prin pulverizare cu magnetron.

Director General INCDFM,
Dr. Ionut Marius Enculescu



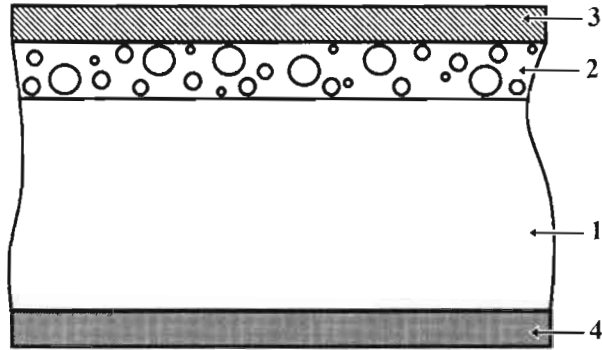


Fig. 1

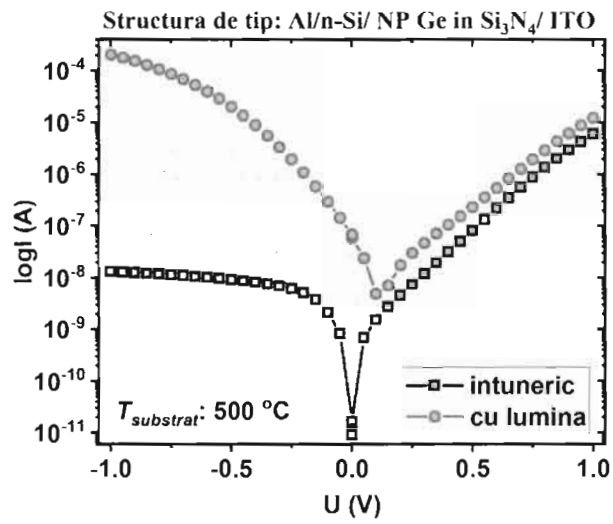


Fig. 2

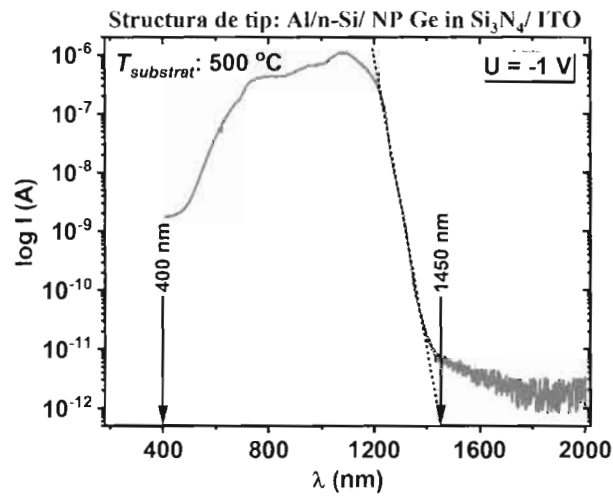


Fig. 3

Director General INCDFM,
Dr. Ionut Marius Enculescu

DESCRIEREA INVENȚIEI:

FOTODETECTOR DE BANDĂ LARGĂ PE BAZĂ DE NANOPARTICULE DE GERMANIU ÎNGLOBATE ÎN NITRURĂ DE SILICIU ȘI LA UN PROCEDEU DE OBȚINERE A ACESTUIA

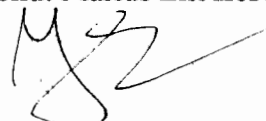
I. Stavarache, M.L. Ciurea

Invenția descrisă în continuare se referă la realizarea unui fotodetector de bandă largă pe bază de nanoparticule (NP) de germaniu (Ge) în nitrură de siliciu (Si_3N_4) numit în continuare stratul fotosensibil și având următoarea configurație Al/n-Si/ NP Ge în Si_3N_4 /ITO (oxid de indiu și staniu) cu fotosensibilitate ridicată pornind din vizibil până în infraroșu apropiat (Vis – NIR) și anume de la 400 nm până la 1450 nm. Acest tip de structură poate fi folosit în sisteme de comunicații cu fibră optică, siguranța și securitate, controlul proceselor tehnologice, senzor de mediu, astronomie sau în industria militară.

Formarea NP de Ge (sub forma amorfă, clusteri și/sau nanocristale) în Si_3N_4 se realizează *in-situ* într-un singur proces tehnologic încălzind substratul pe tot parcursul depunerii la temperaturi mult mai joase în raport cu temperaturile folosite în procedeul clasic (cu două procese tehnologice) realizat prin tratamente termice după procesul de depunere. Prin această abordare procedeul tehnologic de realizare a structurilor fotosensibile este mult simplificat ceea ce reprezintă un avantaj important prin reducerea costurilor și timpului de realizare. Există și alte avantaje cum ar fi obținerea unei distribuții spațiale mai uniforme de NP de Ge în Si_3N_4 , diminuarea pierderilor de Ge prin utilizarea matricei de Si_3N_4 dar și reducerea formării de suboxizi de Ge (GeO_x cu $0 < x < 1$ și GeO -volatil) ce se formează în urma tratamentelor termice efectuate la temperaturi ridicate. Toate aceste avantaje conduc la obținerea într-un singur proces tehnologic a unui fotodetector de bandă largă cu fotosensibilitate ridicată în Vis-NIR, în domeniul menționat.

Controlul lărgimii domeniului spectral de sensibilitate în dispozitivele pentru fotodetectori implică găsirea de soluții tehnologice noi de înlocuire a straturilor continue pe bază de NP ca de exemplu Si, Ge, SiGe, SiGeSn, etc cu straturi formate din NP în diverse matrici dielectrice. Îmbunătățirea performanțelor fotodetectorului este data de efectul de confinare cuantică în cazul

Director General INCDFM,
Dr. Ionut Marius Enculescu



clusterilor și nanocristalelor, care în funcție de dimensiunea NP modifică valoarea benzii interzise dar și de efectul stărilor create la interfața NP cu matrice dielectrică [I.D. Avdeev, A.V. Belolipetsky, N.N. Ha, M.O. Nestoklon, I.N. Yassievich, J. Appl. Phys. 127 (2020) 114301; C. Y. Chien, W. T. Lai, Y. J. Chang, C. C. Wang, M. H. Kuo, P. W. Li, Nanoscale 6 (2014) 5303; S. K. Ray, S. Maikap, W. Banerjee, S. Das, J. Phys. D: Appl. Phys. 46 (2013) 153001; O. Wolf, I. Balberg, O. Millo, Thin Solid Films 574 (2015) 184–188; S. Siontas, H. Wang, D. Li, A. Zaslavsky, D. Pacifici, Appl. Phys. Lett. 113 (2018) 181101; A. Slav, C. Palade, C. Logofatu, I. Dascalescu, A.M. Lepadatu, I. Stavarache, F. Comanescu, S. Ifimie, S. Antohe, S. Lazanu, V.S. Teodorescu, D. Buca, M.L. Ciurea, M. Braic, T. Stoica, ACS Appl. Nano Mater. 2 (2019) 3626–3635].

Structurile fotosensibile pe bază de NP, așa cum sunt prezentate în literatura de specialitate prezintă caracteristici/proprietăți superioare precum consum redus de energie, viteză de răspuns ridicată, fiabilitate mare și cost scăzut de producție. Toate aceste avantaje conduc la reducerea continuă a dimensiunii dispozitivelor și la dezvoltarea continuă a pieței dispozitivelor semiconductoare [S. Siontas, P. Liu, A. Zaslavsky, D. Pacifici, Appl. Phys. Lett. 109 (2016) 053508; Chong Li, Shihong Qin, Ben Li, Kai Bao, Jiale Su, Optical and Quantum Electronics, 51 (2019) 219]. Cerințele pieței de consum de reducere a dimensiunii noilor dispozitive corelată cu depășirea limitărilor legate de scurgeri/scăpări prin dielectrici, compatibilitatea cu tehnologia actuală și procesarea CMOS (complementary metal-oxide-semiconductor) dar și lărgirea domeniului de sensibilitate spectrală către NIR reprezintă criteriul cel mai important pentru care structurile formate din NP de Ge în matrice dielectrică de Si_3N_4 reprezintă concurentul convenabil pentru înlocuirea și/sau optimizarea structurilor fotosensibile pe bază de Si folosite în prezent [C. Chakraborty, C. Bose, Journal of Advanced Dielectrics 6(1) (2016) 1650001; W. Little, A. Karatutlu, D. Bolmatov, K. Trachenko, A.V. Sapelkin, G. Cibin, R. Taylor, F. Mosselmans, A.J. Dent, G. Mountjoy, Sci. Rep. 4 (2014) 7372; Ming-Hao Kuo, Po-Yu Hong, Ping-Che Liu, Meng-Chun Lee, Horng-Chih Lin, Tom George, Pei-Wen Li, Optics Express 25(21) (2017) 25467-25476; I. Stavarache, P. Prepelita, I. Lalau, O. Cojocar, V.S. Teodorescu, M.L. Ciurea, CAS proceedings (2019) 225-228, IEEE Catalog Number: CFP19CAS-USB, ISBN: 978-1-7281-1887-1; Kang-Ping Peng, Tsung Lin Huang, T. George, Horng-Chih Lin, Pei-Wen Li, Nanotechnol. 30 (2019) 405201; G. Kim, H. Park, J. Joo, K.A.-S. Jang, M.-J. Kwack, S. Kim, I.G. Kim, J.H. Oh, S.A. Kim, J. Park, S. Kim, Sci. Rep.


Director General INCDFM,
Dr. Ionut Marius Enculescu



5 (2015) 11329; C. Bittencourt, C. Ewels, A.V. Krashennnikov, Beilstein J. Nanotechnol. 6 (2015) 1708; I. Stavarache, V.A. Maraloiu, P. Prepelita, G. Iordache, Beilstein J. Nanotechnol. 7 (2016) 1492–1500; P. Chaisakul, N. Koompai, P. Limsuwan, AIP Advances 8 (2018) 115318; S. Siontas, Dongfang Li, H. Wang, A. V. P. S. Aravind, A. Zaslavsky, D. Pacifici, Mat. Sci. Semicon. Proc. 92 (2019) 19-27].

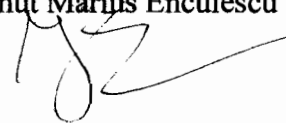
Revistele de specialitate conțin numeroase studii despre: (i) reducerea temperaturii de tratament necesare cristalizării NP (600 – 900 °C în cazul NP de Ge față de ~1100 °C necesar pentru cristalizarea NP de Si) în condiții controlate de atmosferă și presiune prin tratarea termică a structurilor după procesul de depunere [R. Demoulin, D. Muller, D. Mathiot, P. Pareige, E. Talbot, Phys. Status Solidi RRL 14 (2020) 2000107; I. Stavarache, A.M. Lepadatu, T. Stoica, M.L. Ciurea, Appl. Surf. Sci. 285P (2013) 175] și la (ii) realizarea de materiale cu benzi interzise ajustabile în funcție de dimensiunea NP, însă rămâne o problemă deschisă realizarea de structuri cu dimensiune și formă a NP prestabilite. Conform publicațiilor de specialitate, noile studii efectuate pentru ajustarea fina a dimensiunii și formei NP duc la o mai bună înțelegere a efectelor provocate de confinarea cuantica asupra proprietăților optice și electrice ale structurilor și prin urmare la o determinare cât mai exactă a eficienței lor. Dimensiunea și densitatea NP de Ge reprezintă principalii factori care determină comportamentul electric și răspunsul spectral în structurile pe bază de NP de Ge [S. Lee, S. Huang, G. Conibeer, M. Green, Appl. Surf. Sci. 290 (2014) 167–171; V. Dhyani, G. Ahmad, N. Kumar, S. Das, IEEE Transactions on Electron Devices 67(2) (2020) 558 - 565; S. Cosentino, E. S. Ozen, R. Raciti, A. M. Mio, G. Nicotra, F. Simone, I. Crupi, R. Turan, A. Terrasi, A. Aydinli, S. Mirabella, J. Appl. Phys. 115 (2014) 043103]. Comportamentul optoelectric al structurilor este influențat și de natura și caracteristicile dielectricului în care NP sunt înglobate [D. Lehninger, J. Beyer, J. Heitmann, Phys. Status Solidi A 215 (2018) 1701028; N. Nekić, I. Šarić, K. Salamon, L. Basioli, J. Sancho-Parramon, J. Grenzer, R. Hübner, S. Bernstorff, M. Petravić, M. Micetić, Nanotechnology 30 (2019) 335601], de stările de suprafața/interfața [J. Dasović, P. Dubček, I. Pucić, S. Bernstorff, N. Radić, B. Pivac, Applied Surface Science 414 (2017) 1-7; H.G. Shih, G.C. Allen, Jr.B.G. Potter, Nanotechnology 23 (2012) 075203], de starea cristalină sau amorfă a structurii [A. Giri, J.L. Braun, P.E. Hopkins, J. Appl. Phys. 119 (2016) 235305; R. Guerra, S. Ossicini, Phys. Rev. B 81 (2010) 245307], dar și de morfologia structurii

Director General INCDFM,
 Dr. Ionuț Marius Enculescu



care poate fi planară sau multistrat [B. Pivac, P. Dubček, J. Dasović, H. Zorc, S. Bernstorff, J. Zavašnik, M.H. Wue, B. Vlahovic, Vacuum 179 (2020) 109508]. După cum rezultă din cele prezentate mai sus, mecanismele opto-electrice și de absorbție nu pot fi explicate ținând cont numai de dimensiunea NP de Ge, aceste structuri fiind deosebit de complexe și ca urmare sunt influențate de foarte mulți factori. Realizarea structurilor fotosensibile pe bază de NP de Ge se poate face fie prin depunerea unui strat de Ge între două straturi din dielectricul dorit (Ex: Si₃N₄, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, HfO₂, ZrO₂ etc) [S. Seidel, L. Rebohle, S. Prucnal, D. Lehninger, R. Hübner, V. Klemm, W. Skorupa, J. Heitmann, Thin Solid Films 645 (2018) 124-128; N. Nekić, I. Šarić, K. Salamon, L. Basioli, J. Sancho-Parramon, J. Grenzer, R. Hübner, S. Bernstorff, M. Petravić, M. Micetić, Nanotechnology 30 (2019) 335601; E. Agocs, Z. Zolnai, A.K. Rossall, J.A. van den Berg, B. Fodor, D. Lehninger, L. Khomenkova, S. Ponomaryov, O. Gudymenko, V. Yukhymchuk, B. Kalas, J. Heitmann, P. Petrik, Appl. Surf. Sci. 421 (2017) 283-288; C.Y. Chien, W.T. Lai, Y.J. Chang, C.C. Wang, M.H. Kuo, P.W. Li, Nanoscale 6 (2014) 5303; A. Nayaka, S. Bhunia, Journal of Experimental Nanoscience 9 (2014) 463], fie prin depunerea simultană a Ge și a dielectricului folosit ca matrice prin diferite metode tehnologice de depunere precum depunerea chimică în stare de vapori sau asistată de plasmă (PE-CVD) [C.-C. Wang, P.-H. Liao, M.-H. Kuo, T. George, P.-W. Li, Nanoscale Res. Lett. 8 (2013) 192; M.H. Kuo, C.C. Wang, W.T. Lai, Tom George, P.W. Li, Appl. Phys. Lett. 101 (2012) 223107], sol-gel [M.L. Ciurea, A.M. Lepadatu, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures 10 (1) (2015) 59 - 87], implantare [S. Mirzaei, F. Kremer, R. Feng, C.J. Glover, D.J. Sprouster, J. Appl. Phys. 121 (2017) 105702; S.K. Ray, S. Maikap, W. Banerjee, S. Das, J. Phys. D: Appl. Phys. 46 (2013) 153001; Y. Park, C.C.S. Chan, B.P.L. Reid, L. Nuttall, R.A. Taylor, Nam-Suk Lee, Young Mi Lee, Scientific Reports 6 (2016) 25449], epitaxie în fascicul molecular (MBE) [S.S. Sarkar, A.K. Katiyar, A. Sarkar, A. Dhar, A. Rudra, R.K. Khatri, S.K. Rayac, Appl. Surf. Sci., 437 (2018) 144-151] sau prin pulverizare catodică cu magnetron (MS) [N. Nekić, I. Šarić, K. Salamon, L. Basioli, J. Sancho-Parramon, J. Grenzer, R. Hübner, S. Bernstorff, M. Petravić, M. Micetić, Nanotechnology 30 (2019) 335601; V. Dhyani, G. Ahmad, N. Kumar, S. Das, IEEE Transactions on Electron Devices 67(2) (2020) 558 - 565]. Cele mai multe abordări pentru obținerea de nanostructuri de înaltă calitate pe bază de NP de Ge necesită, pentru

Director General INCDFM,
Dr. Ionut Marius Enculescu

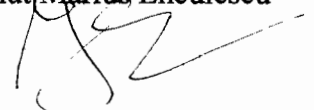


nanocristalizarea Ge, tratamente termice în condiții controlate efectuate după procesul de depunere [C.Y. Chien, W.T. Lai, Y.J. Chang, C.C. Wang, M.H. Kuo, P.W. Li, Nanoscale 6 (2014) 5303].

Chiar dacă temperatura de cristalizare a NP de Ge este mai scăzută în comparație cu cea de cristalizare a NP de Si, obținerea de NP de Ge cristaline este mult mai complicată datorită fenomenului de difuzie rapidă a Ge în matricea dielectrică. Acest lucru conduce la formarea de suboxizi (GeO_x , $x \leq 2$) cu diferite grade de stabilitate termodinamică precum GeO (gaz) care este volatil. Această pierdere de Ge la temperaturi ridicate are ca efect scăderea concentrației de Ge în matricea dielectrică, concentrație de defecte mult mai ridicată și apariția unor tensiuni mecanice destul de mari datorată diferenței dintre coeficienții de dilatare ai materialelor (Ex: Ge în Si_3N_4 ; Ge în SiO_2) [R. Bahariqushchi, R. Raciti, A.E. Kasapoğlu, E. Gür, M. Sezen, E. Kalay, S. Mirabella, A. Aydinli, Nanotechnology 29 (2018) 185704; D. Lehninger, J. Beyer, J. Heitmann, Phys. Status Solidi A 2015 (2018) 1701028; I. Stavarache, A.M. Lepadatu, V.S. Teodorescu, A.C. Galca, M.L. Ciurea, Appl. Surf. Sci. 309 (2014) 168; D. Barba, R.S. Cai, J. Demarche, Y.Q. Wang, G. Terwagne, F. Rosei, F. Martin, G.G. Ross, Applied Physics Letters 104 (2014) 111901; I. Stavarache, V.S. Teodorescu, P. Prepelita, C. Logofatu, M.L. Ciurea, Scientific Reports 9 (2019) 10286; I. Stavarache, C. Logofatu, M.T. Sultan, A. Manolescu, H.G. Svavarsson, V.S. Teodorescu, M.L. Ciurea, Scientific Reports 10 (2020) 3252]. Problemele mai sus menționate pot fi depășite prin depuneri la temperaturi mult mai scăzute prin încălzirea substratului și controlând îndeaproape temperatura substratului. Tratamentele termice efectuate la temperaturi ridicate utilizate în procedeul tehnologic clasic și efectuat după depunerea filmelor împiedică realizarea structurilor pe suporturi cu cost redus precum suportii flexibili ori sticlă și conduce la cost mai mare de fabricație.

Brevetele de invenție existente pe structuri fotosensibile sunt obținute din straturi continue de Ge sau SiGe sau SiGeSn, ultimele doua cu diferite compoziții, depuse pe plachete de Si. Brevetul **WO 058319 A3 / 2017** revendica modul de realizare a unui fotodetector pe baza de SiGe cu ghiduri de unda. Compoziția de Ge din dispozitivul revendicat este de 25 - 35 at% iar grosimea filmului este de 300 nm. Brevetul **US 10,217,881 B2 / 2019** prezintă modul de realizare a unui photodetector pe baza de SiGe realizat fără dopaj și fără realizarea contactelor metalice pe Ge. Deși procesul de realizare este unul simplu, dispozitivul are performante remarcabile precum responsivitate de 1.24 A/W ce corespunde unei eficiențe cuantice de 99.2 %. Senzorii de imagine reprezintă o alta

Director General INCDFM,
Dr. Ionut Marius Enculescu




categorie de fotodetectori pe baza de Ge. Aceștia pot fi realizați prin creștere epitelială de SiGe cum este descris în brevetul **US 8,076,197 B2 / 2011** ori strat de SiGe între un strat de Si tensionat ca în brevetele **US 9,461,079 B2 / 2016** ori **US 7,872,284 B2 / 2011**. Costurile de obținere a acestor dispozitive sunt destul de ridicate prin multitudinea de etape tehnologice necesare, metodele scumpe utilizate (ALD, CVD) și prin tratamente termice la temperaturi ridicate (800 °C – 1100 °C). De asemenea, astfel de dispozitive sunt realizate prin doparea cu B la concentrații cuprinse între $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ și aproximativ $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, iar concentrația de Ge variază de la 0 % la 50 %. Brevetul **US 2017/0162743 A1** descrie realizarea unui fotodetector de Ge cu sursă de dopaj de tip SOI. Dispozitivul utilizează un strat de blocare de Si_3N_4 iar compoziția Ge ajunge până la 99 % în filmul de SiGe. Tratamentele termice RTA sunt efectuate la temperaturi între 900 °C și 1100 °C.

Noutatea acestei invenții constă în obținerea unui fotodetector de bandă largă pe bază de NP de Ge (cristaline și/sau amorfe) imersate în Si_3N_4 , într-o singură etapă tehnologică prin pulverizare catodică cu magnetron pe substrat încălzit la 500 °C, fotodetectorul având sensibilitate ridicată într-un interval larg din Vis până în NIR și anume 400 nm ... 1450 nm, responsivitate mai mare de 1 A/W în intervalul 695...1170 nm și raportul fotocurent/curent de întuneric mai mare de 10^4 la polarizare inversă de -1 V.

Fotodetectorul de bandă largă prezentat în această invenție are mai multe avantaje în comparație cu cercetările publicate în literatura de specialitate sau realizate în brevetele de invenție, și anume:

- filmul cu fotosensibilitate ridicată format din NP de Ge imersate în Si_3N_4 se obține direct prin depunerea simultană de Ge și Si_3N_4 pe substrat încălzit, această abordare conduce la formarea NP de Ge amorfe și/sau cristaline într-un singur proces tehnologic;
- prin această abordare se obțin NP de Ge în matricea de Si_3N_4 la temperaturi scăzute;
- astfel pot fi controlate procesele de difuzie rapidă a Ge și respectiv de formare a NP de Ge (segregare) în matricea de Si_3N_4 ;
- pentru obținerea structurii cu fotosensibilitate ridicată utilizăm MS ca metodă de depunere ceea ce garantează fabricarea de filme cu uniformitate ridicată pe arie mare la costuri mici de fabricație în raport cu alte metode (PLD, PECVD, MBE ori implantare).

Director General INCDFM,
Dr. Ionut Marius Enculescu



Astfel această invenție rezolvă problema tehnică privind fabricarea unei structuri cu sensibilitate spectrală ridicată în care stratul fotosensibil format din NP de Ge cu densitate mare, imersate în Si₃N₄ se realizează prin depunerea simultană de Ge și Si₃N₄, pe substrat încălzit în timpul depunerii, în condiții tehnologice controlate. Din descrierea invenției se observă ca structura fotosensibilă în configurația Al/ n-Si/ NP Ge în Si₃N₄/ ITO este obținută folosind un procedeu simplu cu costuri de fabricație scăzute. Structura este obținută prin depunerea de Ge și Si₃N₄ pe suport încălzit nefiind necesare tratamente termice ulterioare.

Susținerea grafică a invenției este făcută prin figurile atașate: ♦ fig. 1, structura fotosensibilă de forma Al/ n-Si/ NP Ge în Si₃N₄/ ITO în care (i) stratul fotosensibil de NP de Ge în Si₃N₄, reper 2, este obținut într-o singură etapă tehnologică prin încălzirea substratului în timpul depunerii MS (*in-situ*); (ii) contactul transparent de ITO, reper 3, depus prin MS; (iii) electrodul de Al, reper 4, de pe spatele plăchetei de Si, reper 1, depus prin MS; ♦ fig. 2, curbe experimentale curent – tensiune ($I - V$) efectuate în întuneric și prin iluminare cu lumină integrală pe structură fotosensibilă Al/ n-Si/ NP Ge în Si₃N₄/ ITO, din fig. 1; ♦ fig. 3, dependența spectrală ($I - \lambda$) obținută pe structură fotosensibilă de tipul Al/ n-Si/ NP Ge în Si₃N₄/ ITO, prezentată schematic în fig. 1.

În cele ce urmează este descris un exemplu de obținere a invenției. Fabricarea structurii fotosensibile a fost făcută pe plăchete de Si de tip n, cu rezistivitate în domeniul 5...7 Ωcm având orientare (100). Înainte de a începe depunerea, suportii de Si, reper 1, au fost spălați în camera albă prin ultrasonare la temperatura camerei timp de 20 min în acetonă urmat de propanol alte 20 min. După procesul de ultrasonare plăchetele de Si sunt uscate în flux de N₂. După spălare și uscare, suportii de Si sunt așezați pe suportul de probe al echipamentului MS și sunt introduse în camera de încărcare/transfer (load lock). Când vidul în camera de încărcare/transfer atinge cel puțin valoarea 10⁻⁶ Torr suportii de Si sunt supuși unui proces de desorbție a apei de la suprafața Si, timp de 2 minute la temperatura de 200 °C. După răcirea lentă (sub 70 °C), plăchetele sunt transferate în incintă pentru depuneri (aflată la vid înalt 1x10⁻⁷ Torr). Înaintea depunerii, țintele de Ge și respectiv Si₃N₄ sunt curățate prin bombardament cu ioni de Ar (6N) cel puțin 40 min. Uniformitatea ridicată a filmelor depuse este asigurată prin diametrul țintelor (3 inch), configurația confocală a magnetronelor și prin rotirea (5 rot/min) suportului de probe în timpul depunerii. Suportii de Si

Director General INCDFM,
 Dr. Ionut Marius Enculescu

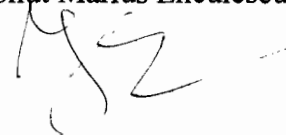


sunt încălziți la temperatura dorită (500 °C) și abia după stabilizarea temperaturii începe depunerea. Filmul de NP de Ge în Si_3N_4 , reper 2, se obține prin depunerea simultană a celor două materiale (Ge și Si_3N_4) prin MS cu parametrii controlați (putere aplicată, flux de gaz, presiune de lucru).

Concentrația dorită de Ge în matricea de Si_3N_4 , Ge: Si_3N_4 este de 50:50 %vol la depunere și se obține prin utilizarea următorilor parametrii de depunere de 4 mTorr presiune de lucru, flux de 30 sccm de Ar de puritate 6N. Depunerea de Ge se face prin pulverizare MS în regim de curent continuu prin aplicarea unei puteri de 18 W pe ținta de Ge în schimb Si_3N_4 a fost depus în regim de radio frecvență (RF) prin aplicarea unei puteri de 100 W pe ținta de Si_3N_4 . Utilizând acești parametrii se obține un film format din NP de Ge în Si_3N_4 de grosime 350 nm, în care dimensiunea medie a NP de Ge este de 3 – 5 nm. Matricea de Si_3N_4 rămâne amorfă la sfârșitul procesului tehnologic de depunere. Peste stratul fotosensibil format din NP de Ge în Si_3N_4 au fost depuse prin MS în regim RF contacte transparente de ITO, reper 3. Contactele transparente sunt obținute prin aplicarea unei puteri de 50 W pe ținta de ITO, la temperatura camerei, presiune de lucru de 4 mtorr menținută de un flux de Ar (40 sccm) și O_2 (2 sccm). Ultima parte a structurii fotosensibile o reprezintă depunerea contactului metalic de Al, reper 4, pe spatele structurii, în vid (4 mTorr), prin MS, rezultând structura cu următoarea configurație Al/ n-Si/ NP Ge în Si_3N_4 / ITO.

Potrivit invenției, structura descrisă prezintă fotosensibilitate ridicată (are proprietăți fotoconductive) așa cum se poate observa în fig. 2, în care sunt prezentate caracteristicile $I - V$ obținute la întuneric și prin iluminarea structurii utilizând o lampă cu incandescență astfel încât puterea luminoasă incidentă pe fotodetector este de 20 mW. Măsurările au fost efectuate în intervalul de tensiuni $-1 \div +1$ V (pas 0.05 V/ 30 de secunde), în care se evidențiază o creștere a fotocurentului la polarizare inversă mai mare de 10^4 ori față de curentul de întuneric. De asemenea, fotosensibilitatea structurii din fig. 1 (Al/ n-Si/ NP Ge în Si_3N_4 / ITO) este pusă în evidență prin măsurarea dependenței spectrale și este prezentată în fig.3. Acest fotodetector are sensibilitate ridicată în intervalul 400 nm ... 1450 nm, la polarizare inversă de -1V. În fig.3 se observă că sensibilitatea începe să crească de la ~1700 nm ceea ce sugerează posibilitatea obținerii unui fotodetector cu sensibilitate relativ ridicată pentru lungimi de undă mai mari de 1450 nm în domeniul de lungimi de unde scurte din infraroșu (SWIR). Este de remarcat că procedeul de

Director General INCDFM,
Dr. Ionuț Marius Enculescu



obținere a acestui detector, într-o singura etapa tehnologica, este simplu, avantajos și ieftin în raport cu alte procedee de obținere.

REVENDICARI

1) Fotodetector de bandă largă pe bază de nanoparticule de germaniu înglobate în nitrură de siliciu, **caracterizat prin aceea că**, este constituit din: suport (1) de Si pe care s-a depus un strat (2) fotosensibil pe bază de nanoparticule de Ge înglobate în nitrură de siliciu și un contact (3) transparent de ITO, iar pe partea opusă a stratului (1) s-a depus electrodul (4) de Al, fotodetectorul având configurația Al/ n-Si/ NP Ge in Si_3N_4 /ITO și fiind fotosensibil în intervalul spectral 400 nm...1450 nm cu responsivitate mai mare de 1A/W în intervalul 695...1170 nm.

2) Procedeu de obținere a fotodetectorului, caracterizat prin aceea că, are următoarele etape: spălarea suportilor (1) de Si, în camera albă, prin ultrasonare la temperatura camerei timp de 20 minute în acetonă, urmată de spălare în propanol alte 20 minute, uscarea suportilor(1) în flux de N_2 , așezarea suportilor(1) pe suportul echipamentului MS și introducerea acestora în camera de încărcare/transfer, iar când vidul atinge cel puțin valoarea de 10^{-6} Torr suportii (1) sunt supuși unui proces de desorbție a apei de la suprafața siliciului timp de 2 minute la temperatura de 200 °C, iar după răcirea lentă sub 70 °C, suportii (1) sunt transferați în incinta pentru depuneri sub vid înalt 1×10^{-7} Torr, țintele de Ge și respectiv de Si_3N_4 sunt curățate prin bombardament cu ioni de Ar(6N) minim 40 minute și depunerea simultană începe după atingerea temperaturii substratului de 500 °C cu parametrii care să asigure compoziția de 50:50 %vol pentru Ge: Si_3N_4 .

Director General INCDFM,
Dr. Ionut Marius Enculescu



obținere a acestui detector, într-o singura etapa tehnologica, este simplu, avantajos și ieftin în raport cu alte procedee de obținere.

REVENDICARI

1) Fotodetector de bandă largă pe bază de nanoparticule de germaniu înglobate în nitrură de siliciu, **caracterizat prin aceea ca**, este constituit din: suport (1) de Si pe care s-a depus un strat (2) fotosensibil pe bază de nanoparticule de Ge înglobate în nitrură de siliciu și un contact (3) transparent de ITO, iar pe partea opusă a stratului (1) s-a depus electrodul (4) de Al, fotodetectorul având configurația Al/ n-Si/ NP Ge în Si₃N₄ /ITO și fiind fotosensibil în intervalul spectral 400 nm...1450 nm cu responsivitate mai mare de 1A/W în intervalul 695...1170 nm.

2) Procedeu de obținere a fotodetectorului, caracterizat prin aceea că, are următoarele etape: spălarea suportilor (1) de Si, în camera albă, prin ultrasonare la temperatura camerei timp de 20 minute în acetonă, urmată de spălare în propanol alte 20 minute, uscarea suportilor(1) în flux de N₂, așezarea suportilor(1) pe suportul echipamentului MS și introducerea acestora în camera de încărcare/transfer, iar când vidul atinge cel puțin valoarea de 10⁻⁶ Torr suportii (1) sunt supuși unui proces de desorbție a apei de la suprafața siliciului timp de 2 minute la temperatura de 200 °C, iar după răcirea lentă sub 70 °C, suportii (1) sunt transferați în incinta pentru depuneri sub vid înalt 1x 10⁻⁷ Torr, țintele de Ge și respectiv de Si₃N₄ sunt curățate prin bombardament cu ioni de Ar(6N) minim 40 minute și depunerea simultană începe după atingerea temperaturii substratului de 500 °C cu parametrii care să asigure compoziția de 50:50 %vol pentru Ge:Si₃N₄.

Director General INCDFM,
Dr. Ionut Marius Enculescu

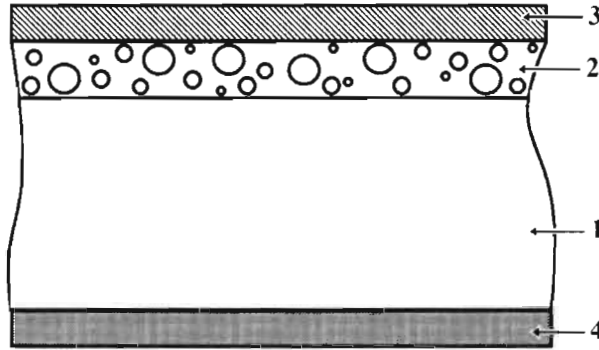


Fig. 1

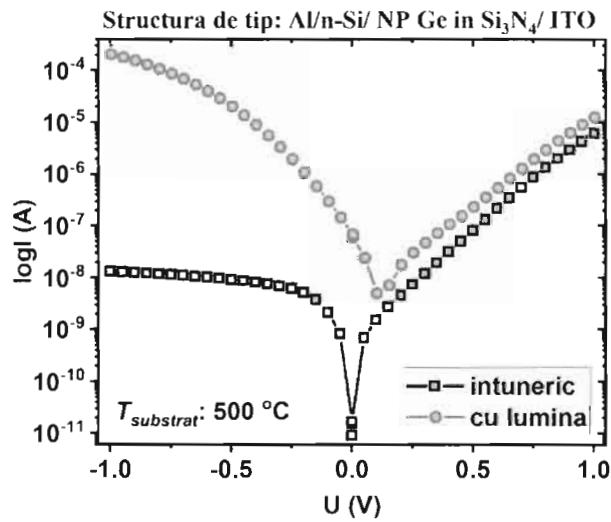


Fig. 2

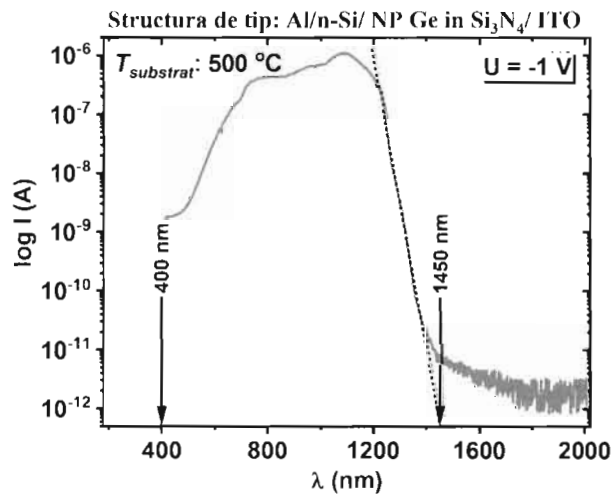


Fig. 3

Director General INCDFM,
 Dr. Ionut Marius Enculescu