



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2021 00193

(22) Data de depozit: 22/04/2021

(41) Data publicării cererii:
28/10/2022 BOPI nr. 10/2022

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

(72) Inventatori:
• PALADE CĂTĂLIN, STR. URANUS
NR. 42E, BL. 6, ET. 1, AP. 4, SAT VİRTEJU,
MĂGURELE, IF, RO;
• STĂVĂRACHE IONEL,
STR. FIZICIENILOR, NR.16, BLOC L3, SC.1,
ET.2, AP.18, MĂGURELE, IF, RO;
• SLAV ADRIAN, STR. VITEJESCU NR. 6,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;

• LEPĂDATU ANA-MARIA,
STR.CÂMPUL CU MACI, NR.8A,
MĂGURELE, IF, RO;
• DĂSCĂLESCU IOANA, STR.ORADEA,
NR.46, ET.2, AP.3, SECTOR 2,
BUCUREȘTI, B, RO;
• TOMA STOICA, STR.SERGEANT LATEA
GHEORGHE, NR.18, SC.B, ET.7, AP.9,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• CIUREA LIDIA MAGDALENA,
STR. EMIL GÂRLEANU NR. 9, BL. A4,
SC. 3, ET. 1, AP. 70, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO

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

(54) FILM DE GeSi-HfO₂ NANOSTRUCTURAT FOTOSENSIBIL
ÎN DOMENIUL FEREASTRĂ DE LUNGIMI DE UNDĂ
1200...1600 nm

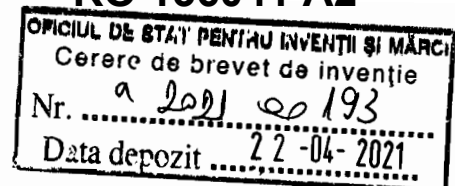
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unui film de GeSi - HfO₂ nanostructurat format din nanocristale din aliajul GeSi imersate în matrice nanostructurată din nanocristale de HfO₂, film care este depus pe substrat de Si oxidat și care are un înalt potențial aplicativ în optoelectronică la realizarea de senzori optici fotosensibili în domeniul fereastră de lungimi de undă cuprins între 1200...1600 nm din domeniul infraroșu. Procedeu de obținere conform invenției constă în codepunerea prin pulverizare cu magnetron a Ge, Si și HfO₂ pe un substrat de Si acoperit cu un strat de SiO₂ obținut prin oxidarea termică rapidă a Si în atmosferă de Ar 6N, nanostructurarea filmului, adică formarea de nanocris-

tale de GeSi imersate în matrice de HfO₂ nanostructurat, fiind realizată prin tratament termic rapid, electrozii de Al dispuși pe fața filmului sunt depuși prin evaporare termică, filmul devenind fotosensibil în domeniul fereastră de lungimi de undă cuprins între 1200...1600 nm din infraroșu, la temperatura de 100K, pentru o tensiune aplicată de 0,7 V.

Revendicări inițiale: 1
Revendicări amendate: 1
Figuri: 1





DESCRIEREA INVENȚIEI:

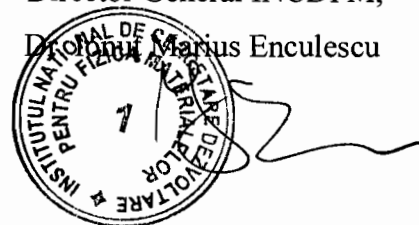
**FILM DE GeSi – HfO₂ NANOSTRUCTURAT FOTOSENSIBIL
ÎN DOMENIUL FEREASTRĂ DE LUNGIMI DE UNDĂ 1200...1600 nm**

**Catalin Palade, Ionel Stavarache, Adrian Slav, Ana-Maria Lepadatu, Ioana Dascalescu,
Toma Stoica, Magdalena Lidia Ciurea**

Prezenta invenție se referă la un film de GeSi – HfO₂ nanostructurat format din nanocristale (NC) din aliajul germaniu-siliciu (GeSi) imersate în matrice nanostructurată formată din NC de HfO₂, film care este depus pe substrat de Si oxidat și care este fotosensibil în domeniul fereastră de lungimi de undă 1200...1600 nm din domeniul infraroșu. Acest film de GeSi – HfO₂ nanostructurat are un înalt potențial aplicativ în optoelectronică (în realizarea de senzori optici în domeniul de lungimi de undă scurte, SWIR, din infraroșu) și în monitorizarea și protecția mediului.

În literatura de specialitate s-au publicat articole în care se arată că materialele care conțin NC de Si sau NC de Ge prezintă responsivități ridicate în VIS – NIR și prin urmare aceste materiale sunt foarte promițătoare pentru fabricarea de fotodetectori în domeniul extins VIS-NIR [S. Shi, A. Zaslavsky, D. Pacifici, Appl. Phys. Lett. **117**, 251105 (2020); V. Dhyani, G. Ahmad, N. Kumar, S. Das, IEEE Trans. Electron. Devices **67**, 558 (2020); D. Lehniger, J. Beyer, J. Heitmann, Phys. Status Solidi A **215**, 1701028 (2018); R. Bahariqushchi, R. Raciti, A. E. Kasapoglu, E. Gür, M. Sezen, E. Kalay, S. Mirabella, A. Aydinli, Nanotechnology **29**, 185704 (2018); N. T. Giang, N. D. Dung, L. T. Cong, T. Van Quang, N. N. Ha, J. Phys. Chem. Solids **93**, 121 (2016); S. K. Ray, S. Maikap, W. Banerjee, S. Das, J. Phys. D: Appl. Phys. **46**, 153001 (2013)]. Fotodetectorii pe bază de NC de Ge imersate în matrice de SiO₂ prezintă parametri fotoelectrici foarte buni și anume responsivități ridicate de 1 – 4 A/W și eficiență cuantică externă de ~700 %. De asemenea s-a raportat fabricarea de fotodetectori MOS pe bază de NC de Ge cu performanțe ridicate (responsivitate și timp de răspuns) [V. Dhyani, G. Ahmad, N. Kumar, S. Das, IEEE Trans. Electron.

Director General INCDFM,
D. Toma Marius Enculescu

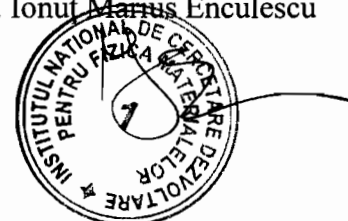


Devices **67**, 558 (2020); S. Shi, A. Zaslavsky, D. Pacifici, Appl. Phys. Lett. **117**, 251105 (2020); C.Y. Chien, W.T. Lai, Y.J. Chang, C.C. Wang, M.H. Kuo, P.W. Li, Nanoscale **6**, 5303 (2014)]. Este binecunoscut că Ge și Si sunt elemente complet miscibile în orice concentrație și ca urmare aliajul GeSi prezintă proprietățile fotoelectrice avantajoase ale Ge, dar are și avantajele oferite de tehnologia Si.

Pentru obținerea filmelor formate din NC de Ge sau de GeSi înglobate în matrice oxidică, cel mai utilizat oxid fiind SiO_2 se folosesc următoarele metode de depunere: pulverizarea cu magnetron (MS), această metodă fiind cea mai des utilizată așa după cum rezultă din articolele publicate în literatură [V. Dhyani, G. Ahmad, N. Kumar, S. Das, IEEE Trans. Electron. Devices **67**, 558 (2020); N. Nekić, I. Saric, K. Salamon, L. Basioli, J. Sancho-Parramon, J. Grenzer, R. Hubner, S. Bernstorff, M. Petravic, M. Micetic, Nanotechnology **30**, 335601 (2019); D. Lehninger, J. Beyer, J. Heitmann, Phys. Status Solidi A **215**, 1701028 (2018); N. T. Giang, L. T. Cong, N. D. Dung, T. V. Quang, N. N. Ha, J. Phys. Chem. Solids **93**, 121 (2016)]; depunerea chimică din fază de vapori (CVD) la presiune mică [M. Mederos, S.N.M. Mestanza, I. Doi, J.A. Diniz, Thin Solid Films **579**, 116 (2015); 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**, 043103, (2014); A. Rodríguez, T. Rodríguez, Á.C. Prieto, J. Jiménez, A. Kling, C. Ballesteros, J. Sangrador, J. Electron. Mater. **39**, 1194 (2010)]; evaporare în fascicul de electroni [T. Taha, Ch. K. Singha, S. Amirthapandiana, K.K. Madapu, A. Sagdeo, S. Ilango, T. Mathews, S. Dash, Mater. Sci. Semicond. Process. **80**, 31 (2018)].

Filmele obținute în urma depunerii sunt în general amorfe sau parțial cristalizate și în consecință acestea necesită să fie tratate termic pentru formarea NC de GeSi. Compoziția chimică a NC de GeSi și dimensiunea acestora sunt caracteristici ajustabile în funcție de proprietățile țintite [V. A. Volodin, A. G. Cherkov, A. Kh. Antonenko, M. Stoffel, H. Rinnert, M. Vergnat, Mater. Res. Express **4**, 075010 (2017); N. T. Giang, L. T. Cong, N. D. Dung, T. V. Quang, N. N. Ha, J. Phys. Chem. Solids **93**, 121 (2016); Y.-T. Ouyanga, C.-H. Sua, J.-Y. Changb, S.-L. Chenga, P.-C. Lina, J. Phys. Chem. Solids **93**, 121 (2016); Y.-T. Ouyanga, C.-H. Sua, J.-Y. Changb, S.-L. Chenga,

Director General INCDFM,
Dr. Ionuț Marius Enculescu



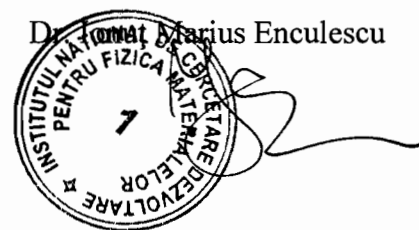
P.-C. Lina, A. T. Wua, Appl. Surf. Sci. **349**, 387 (2015); C.Y. Chien, W.T. Lai, Y.J. Chang, C.C. Wang, M.H. Kuo, P.W. Li, Nanoscale, **6**, 5303 (2014)].

Rezultate promițătoare pentru aplicații de fotoefecte s-au obținut pe materiale cu NC de Ge, de GeSi sau de GeSn înglobate în matrici oxidice de SiO₂ sau de TiO₂ obținute prin pulverizare cu magnetron (PM) [A.-M. Lepadatu, A. Slav, C. Palade, I. Dascalescu, M. Enculescu, S. Iftimie, S. Lazanu, V. S. Teodorescu, M. L. Ciurea, T. Stoica, Sci. Rep. **8**, 4898 (2018); A.-M. Lepadatu, C. Palade, A. Slav, O. Cojocaru, V.-A. Maraloiu, S. Iftimie, F. Comanescu, A. Dinescu, V.S. Teodorescu, T. Stoica, M.L. Ciurea, J. Phys. Chem. C **124**, 25043 (2020); C. Palade, I. Stavarache, T. Stoica, M.L. Ciurea, Sensors, **20**, 6395 (2020); I. Stavarache, C. Logofatu, M.T. Sultan, A. Manolescu, H.G. Svavarsson, V.S. Teodorescu, M.L. Ciurea, Sci. Rep. **10**, 3252 (2020); I. Stavarache, V.S. Teodorescu, P. Prepelita, C. Logofatu, M.L. Ciurea, Sci. Rep. **9**, 10286 (2019); M.T. Sultan, J.T. Gudmundsson, A. Manolescu, V.S. Teodorescu, M.L. Ciurea, H.G. Svavarsson, Nanotechnology **30** 365604 (2019); M.T. Sultan, A.V. Maraloiu, I. Stavarache, J.T. Gudmundsson, A. Manolescu, V.S. Teodorescu, M.L. Ciurea, H.G. Svavarsson, Beilstein J. Nanotechnol. **10**, 1873 (2019)].

Majoritatea brevetelor de invenție publicate se referă la fotodetectori pe bază de Ge sau GeSi, dar și la folosirea acestor materiale în fabricarea anumitor dispozitive microelectronice. Astfel, brevetul **US 20140312386-A1/2021** se referă la un dispozitiv optoelectronic care conține fotodiode (straturi componente din materiale diferite) pentru lungimi de undă diferite, unul din materialele folosite fiind Si_{1-x}Ge_x. Brevetul **US 6967112-B2/2005** se referă la o structură 3D de puncte cuantice de Ge pentru detecție în infraroșu (IR). Pentru aceasta se realizează un drum optic 3D din puncte cuantice realizat într-o singură depunere, pe un substrat de Si având o anumită orientare cristalografică, substrat anterior pregătit cu un relief de suprafață. Ca rezultat se obține o rețea 3D de puncte cuantice, precis poziționate, având dimensiune și distribuție controlate. Brevetul **US 0104089-A1/2005** se ocupă de realizarea unui senzor de imagine pentru IR apropiat, care are funcția de vedere atât pe timp de noapte, cât și pe timp de zi. Acest senzor se bazează pe tehnologia MOS sau CMOS și încorporează o fotodiodă pe bază de SiGe. În brevetul **US 6342720-B1/2002**

Director General INCDFM,

Dr. Ionuț Marius Enculescu



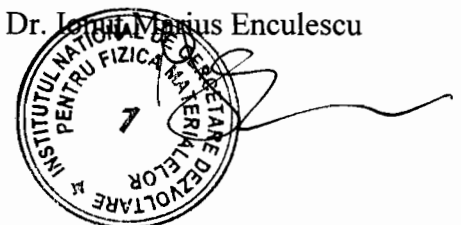
se descrie un fotodetector realizat cu ajutorul unei suprafețe de SiGe epitaxial sau cu ajutorul unei diode cu gropi cuantice. Acest dispozitiv este sensibil în intervale selectate de lungimi de undă (pentru $\lambda < 0,9 \mu\text{m}$ și pentru $1 \mu\text{m} < \lambda < 2 \mu\text{m}$) și este controlat de tensiunea electrică aplicată. Alte brevete care se referă la senzori optici pe bază de Ge sau SiGe sunt **US2 021020803-A1/2021**, **CN 112420857-A/2021** și **US7276749-B2/2007**, de exemplu în ultimul brevet este descris un senzor de imagine cu un strat de fotodiode de Ge microcristalin. Menționăm de asemenea **cererea de brevet de invenție RO nr a 2018 00875**, având titlul **STRUCTURĂ PE BAZĂ DE NANOCRISTALE DE GeSi ÎN TiO₂ PENTRU FOTODETECTORI ÎN VIS-NIR ȘI PROCEDEU DE REALIZARE A ACESTEIA**. De asemenea, s-au publicat brevete care se referă la prepararea de NC SiGe, ca de exemplu **US 8366826-B2/2013** (NC SiGe sub formă de pulbere), **US 2019375632-B2/2019** (NC SiGe cu formă potrivită pentru a fi folosite ca mediu de împrăștiere a luminii) și **US7341883-B2/2007** (creșterea de straturi epitaxiale de SiGe pe substrat de Al₂O₃ monocristalin cu structură hexagonală).

După cunoștința noastră, nu s-au publicat brevete de invenție care să se refere la filme de GeSi – HfO₂ nanostructurat și nici la structuri pe baza acestor filme.

Filmul de GeSi – HfO₂ nanostructurat format din NC de GeSi imersate în matricea nanostructurată formată din NC de HfO₂, depus pe substrat de Si oxidat conform prezentei invenții are avantaje semnificative față de filmele, structurile și dispozitivele raportate anterior în literatura de specialitate sau publicate în brevetele de invenție, după cum urmează:

- domeniul de sensibilitate spectrală în intervalul 1200...1600 nm al filmului GeSi – HfO₂ nanostructurat se realizează prin alegerea dimensiunii adecvate a NC de GeSi, precum și a compoziției aliajului GeSi;
- folosirea HfO₂ ca matrice asigură o densitate mică de defecte și o pasivare bună a NC de GeSi, evitând astfel formarea centrilor de recombinare neradiativă;
- filmul GeSi – HfO₂ nanostructurat se obține prin PM pe substrat de Si oxidat, care asigură obținerea de filme cu arie mare la costuri reduse, urmată de tratament termic rapid pentru nanostructurarea filmului;

Director General INCDFM,
Dr. Ionuț Marius Enculescu



- HfO₂ este în prezent un material standard în procesarea semiconducătorilor în microelectronică;

- filmul GeSi – HfO₂ nanostructurat conform prezentei invenții este o alternativă promițătoare, ieftină și ecologică la materialele din grupele II-VI și III-V care sunt scumpe, neprotectoare și neprietenoase cu mediul.

Pentru realizarea filmului GeSi – HfO₂ nanostructurat fotosensibil în domeniul conform invenției, se folosesc procese tehnologice specifice, standard pentru realizarea de filme fotosensibile.

Problema tehnică rezolvată de prezenta invenție constă în fabricarea unui film de GeSi – HfO₂ nanostructurat format din NC de GeSi imersate în matrice nanostructurată formată din NC de HfO₂ pe substrat de Si oxidat, fotosensibil în domeniul fereastră de lungimi de undă **1200 ... 1600 nm.**

Filmul fotosensibil de GeSi – HfO₂ nanostructurat conform invenției este fabricat folosind materiale ieftine, procese tehnologice simple și costuri reduse, acestea fiind: depunerea filmului GeSiHfO₂ amorf prin pulverizare cu magnetron pe substrat de Si oxidat, urmată de tratament termic rapid pentru nanostructurare, adică pentru formarea de NC de GeSi în matrice nanostructurată formată din NC de HfO₂.

Figura atașată reprezintă:

- fig. 1, dependența spectrală a fotocurentului măsurată la temperatura de 100K în regim de fotoconducție, la tensiunea de 0,7 V.

Prezentăm în continuare un exemplu de realizare a invenției. Filmul a fost fabricat pe substrat de Si de tip p, cu orientare (100) și rezistivitate 7...14 Ωcm.

Plachetele de Si se curăță în camera albă folosind procesare standard pentru microelectronică și anume: spălare în soluție Piranha (H₂SO₄ + H₂O₂ în proporție 3:1) la 65 °C; clătire în apă deionizată și ultrasonare în trei cicluri a 15 min fiecare. Placheta de Si curățată se oxidează, adică se crește SiO₂ cu grosime de 50...80 nm, în instalația de tratament termic rapid, în atmosferă de O₂ 6N, la temperatura de 950...1000 °C. Suportul de Si astfel procesat se introduce

Director General INCDFM,
Dr. ~~Enculescu~~ Enculescu



în echipamentul de pulverizare cu magnetron de vid înalt ($\sim 10^{-7}$ Torr) pentru depunerea filmului. În timpul depunerii, placheta de Si împreună cu suportul pe care este așezată se rotește (15 rot/min), pentru obținerea unui film uniform. Filmul amorf de GeSi – HfO₂ se obține prin co-depunere PM în atmosferă de Ar 6N, la o presiune de lucru de 4 mTorr, folosind ținte distincte de Ge, Si și HfO₂. Puterile aplicate pe ținte sunt următoarele: P_{Ge} = 15W DC, P_{Si} = 15W DC, P_{HfO₂} = 50W RF, iar grosimea stratului realizat este $d = 196$ nm. Filmul amorf de GeSi – HfO₂ proaspăt depus are compoziția Ge:Si:HfO₂ de 39:18:43. Pentru nanostructurarea filmului, proba se introduce în instalația de tratament termic rapid, unde se tratează la 520 °C, timp de 15 min în atmosferă de Ar 6N. Filmul obținut este format din NC de GeSi cu dimensiuni între 3...7 nm, înglobate în matrice de HfO₂ nanostructurat, formată din NC de HfO₂ cu dimensiuni între 14...25 nm.

Pentru evidențierea fotosensibilității filmului s-au depus electrozi de Al în geometrie coplanară, prin evaporare termică în vid ($1,9 \times 10^{-5}$ Torr), dimensiunile acestor electrozi fiind de 2×6 mm², iar distanța dintre electrozi de 5 mm.

Filmul de GeSi – HfO₂ nanostructurat conform invenției este fotosensibil în domeniul fereastră de lungimi de undă 1200 ... 1600 nm din IR, la temperatura de 100 K, pentru tensiunea aplicată de 0,7 V, așa după cum arată Figura 1.


Director General INCDFM,
Dr. Ionuț Mărinț Enculescu



REVENDICARE

1. Film de GeSi – HfO₂ nanostructurat, depus pe substrat de Si cu orientarea (100) și de rezistivitate 7...14 Ωcm acoperit cu un strat de SiO₂ cu grosime de 50...80 nm, peste care este depus prin pulverizare cu magnetron filmul amorf de GeSi – HfO₂ cu grosimea de 180...200 nm și compoziția Ge:Si: HfO₂ de 39:18:43 și care se nanostructurează, devenind un film format din NC de GeSi cu diametrul de 3...7 nm, înglobate în matrice de HfO₂ formată din NC de HfO₂ cu dimensiuni între 14...25 nm după tratament termic rapid la 520...550 °C, iar pe fața filmului sunt dispuși electrozii de Al în geometrie coplanară, având dimensiuni de 2 x 6 mm² și distanța dintre electrozi de 5 mm,
caracterizat prin aceea că este fotosensibil în domeniul fereastră de lungimi de undă 1200 ... 1600 nm din IR, la temperatura de 100 K, pentru tensiunea aplicată de 0,7 V.

Director General INCDFM,
Ionuț Marin Enculescu



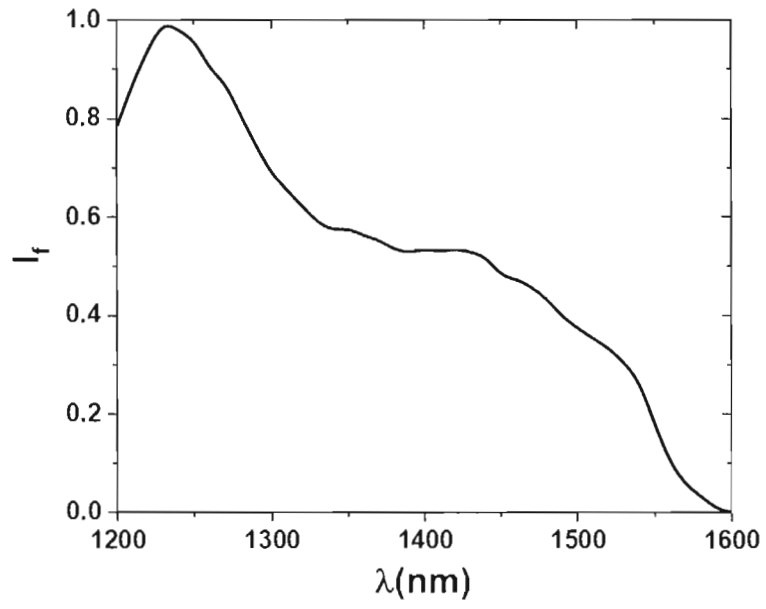
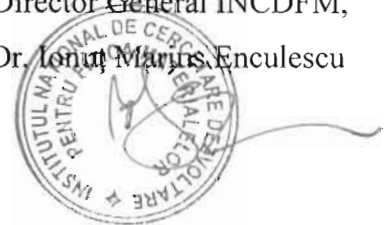


Fig 1.

Director General INCDFM,
Dr. Ionuț Marin Enculescu



DESCRIEREA INVENȚIEI:

**PROCEDEU DE OBTINERE A UNUI FILM DE GeSi – HfO₂ NANOSTRUCTURAT
FOTOSENSIBIL ÎN DOMENIUL FEREASTRĂ DE LUNGIMI DE UNDĂ 1200...1600 nm**

**Cătălin Palade, Ionel Stăvărache, Adrian Slav, Ana-Maria Lepădatu, Ioana Dăscălescu,
Toma Stoica, Magdalena Lidia Ciurea**

Prezenta invenție se referă la un film de GeSi – HfO₂ nanostructurat format din nanocristale (NC) din aliajul germaniu-siliciu (GeSi) imersate în matrice nanostructurată formată din NC de HfO₂, film care este depus pe substrat de Si oxidat și care este fotosensibil în domeniul fereastră de lungimi de undă 1200...1600 nm din domeniul infraroșu. Acest film de GeSi – HfO₂ nanostructurat are un înalt potențial aplicativ în optoelectronică (în realizarea de senzori optici în domeniul de lungimi de undă scurte, SWIR, din infraroșu) și în monitorizarea și protecția mediului.

În literatura de specialitate s-au publicat articole în care se arată că materialele care conțin NC de Si sau NC de Ge prezintă responsivități ridicate în VIS – NIR și prin urmare aceste materiale sunt foarte promițătoare pentru fabricarea de fotodetectori în domeniul extins VIS-NIR [S. Shi, A. Zaslavsky, D. Pacifici, Appl. Phys. Lett. **117**, 251105 (2020); V. Dhyani, G. Ahmad, N. Kumar, S. Das, IEEE Trans. Electron. Devices **67**, 558 (2020); D. Lehninger, J. Beyer, J. Heitmann, Phys. Status Solidi A **215**, 1701028 (2018); R. Bahariqushchi, R. Raciti, A. E. Kasapoglu, E. Gür, M. Sezen, E. Kalay, S. Mirabella, A. Aydinli, Nanotechnology **29**, 185704 (2018); N. T. Giang, N. D. Dung, L. T. Cong, T. Van Quang, N. N. Ha, J. Phys. Chem. Solids **93**, 121 (2016); S. K. Ray, S. Maikap, W. Banerjee, S. Das, J. Phys. D: Appl. Phys. **46**, 153001 (2013)]. Fotodetectorii pe bază de NC de Ge imersate în matrice de SiO₂ prezintă parametri fotoelectrici foarte buni și anume responsivități ridicate de 1 – 4 A/W și eficiență cuantică externă de ~700 %. De asemenea s-a raportat fabricarea de fotodetectori MOS pe bază de NC de Ge cu performanțe ridicate (responsivitate și timp de răspuns) [V. Dhyani, G. Ahmad, N. Kumar, S. Das, IEEE Trans. Electron.

Director General INCDFM,
Dr. Ionuț Marius Enculescu

Devices **67**, 558 (2020); S. Shi, A. Zaslavsky, D. Pacifici, Appl. Phys. Lett. **117**, 251105 (2020); C.Y. Chien, W.T. Lai, Y.J. Chang, C.C. Wang, M.H. Kuo, P.W. Li, Nanoscale **6**, 5303 (2014)]. Este binecunoscut că Ge și Si sunt elemente complet miscibile în orice concentrație și ca urmare aliajul GeSi prezintă proprietățile fotoelectrice avantajoase ale Ge, dar are și avantajele oferite de tehnologia Si.

Pentru obținerea filmelor formate din NC de Ge sau de GeSi înglobate în matrice oxidică, cel mai utilizat oxid fiind SiO₂ se folosesc următoarele metode de depunere: pulverizarea cu magnetron (MS), această metodă fiind cea mai des utilizată așa după cum rezultă din articolele publicate în literatură [V. Dhyani, G. Ahmad, N. Kumar, S. Das, IEEE Trans. Electron. Devices **67**, 558 (2020); N. Nekic, I. Saric, K. Salamon, L. Basioli, J. Sancho-Parramon, J. Grenzer, R. Hubner, S. Bernstorff, M. Petravac, M. Micetic, Nanotechnology **30**, 335601 (2019); D. Lehninger, J. Beyer, J. Heitmann, Phys. Status Solidi A **215**, 1701028 (2018); N. T. Giang, L. T. Cong, N. D. Dung, T. V. Quang, N. N. Ha, J. Phys. Chem. Solids **93**, 121 (2016)]; depunerea chimică din fază de vapori (CVD) la presiune mică [M. Mederos, S.N.M. Mestanza, I. Doi, J.A. Diniz, Thin Solid Films **579**, 116 (2015); 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**, 043103, (2014); A. Rodríguez, T. Rodríguez, Á.C. Prieto, J. Jiménez, A. Kling, C. Ballesteros, J. Sangrador, J. Electron. Mater. **39**, 1194 (2010)]; evaporare în fascicul de electroni [T. Taha, Ch. K. Singha, S. Amirthapandiana, K.K. Madapu, A. Sagdeo, S. Ilango, T. Mathews, S. Dash, Mater. Sci. Semicond. Process. **80**, 31 (2018)].

Filmele obținute în urma depunerii sunt în general amorfe sau parțial cristalizate și în consecință acestea necesită să fie tratate termic pentru formarea NC de GeSi. Compoziția chimică a NC de GeSi și dimensiunea acestora sunt caracteristici ajustabile în funcție de proprietățile țintite [V. A. Volodin, A. G. Cherkov, A. Kh. Antonenko, M. Stoffel, H. Rinnert, M. Vergnat, Mater. Res. Express **4**, 075010 (2017); N. T. Giang, L. T. Cong, N. D. Dung, T. V. Quang, N. N. Ha, J. Phys. Chem. Solids **93**, 121 (2016); Y.-T. Ouyanga, C.-H. Sua, J.-Y. Changb, S.-L. Chenga, P.-C. Lina, J. Phys. Chem. Solids **93**, 121 (2016); Y.-T. Ouyanga, C.-H. Sua, J.-Y. Changb, S.-L. Chenga,

Director General INCDFM,
 Dr. Ionuț Marius Enculescu



P.-C. Lina, A. T. Wua, Appl. Surf. Sci. **349**, 387 (2015); C.Y. Chien, W.T. Lai, Y.J. Chang, C.C. Wang, M.H. Kuo, P.W. Li, Nanoscale, **6**, 5303 (2014)].

Rezultate promițătoare pentru aplicații de fotoefecte s-au obținut pe materiale cu NC de Ge, de GeSi sau de GeSn înglobate în matrici oxidice de SiO₂ sau de TiO₂ obținute prin pulverizare cu magnetron (PM) [A.-M. Lepadatu, A. Slav, C. Palade, I. Dascalescu, M. Enculescu, S. Iftimie, S. Lazanu, V. S. Teodorescu, M. L. Ciurea, T. Stoica, Sci. Rep. **8**, 4898 (2018); A.-M. Lepadatu, C. Palade, A. Slav, O. Cojocar, V.-A. Maraloiu, S. Iftimie, F. Comanescu, A. Dinescu, V.S. Teodorescu, T. Stoica, M.L. Ciurea, J. Phys. Chem. C **124**, 25043 (2020); C. Palade, I. Stavarache, T. Stoica, M.L. Ciurea, Sensors, **20**, 6395 (2020); I. Stavarache, C. Logofatu, M.T. Sultan, A. Manolescu, H.G. Svavarsson, V.S. Teodorescu, M.L. Ciurea, Sci. Rep. **10**, 3252 (2020); I. Stavarache, V.S. Teodorescu, P. Prepelita, C. Logofatu, M.L. Ciurea, Sci. Rep. **9**, 10286 (2019); M.T. Sultan, J.T. Gudmundsson, A. Manolescu, V.S. Teodorescu, M.L. Ciurea, H.G. Svavarsson, Nanotechnology **30** 365604 (2019); M.T. Sultan, A.V. Maraloiu, I. Stavarache, J.T. Gudmundsson, A. Manolescu, V.S. Teodorescu, M.L. Ciurea, H.G. Svavarsson, Beilstein J. Nanotechnol. **10**, 1873 (2019)].

Majoritatea brevetelor de invenție publicate se referă la fotodetectori pe bază de Ge sau GeSi, dar și la folosirea acestor materiale în fabricarea anumitor dispozitive microelectronice. Astfel, brevetul **US 20140312386-A1/2021** se referă la un dispozitiv optoelectronic care conține fotodiode (straturi componente din materiale diferite) pentru lungimi de undă diferite, unul din materialele folosite fiind Si_{1-x}Ge_x. Brevetul **US 6967112-B2/2005** se referă la o structură 3D de puncte cuantice de Ge pentru detecție în infraroșu (IR). Pentru aceasta se realizează un drum optic 3D din puncte cuantice realizat într-o singură depunere, pe un substrat de Si având o anumită orientare cristalografică, substrat anterior pregătit cu un relief de suprafață. Ca rezultat se obține o rețea 3D de puncte cuantice, precis poziționate, având dimensiune și distribuție controlate. Brevetul **US 0104089-A1/2005** se ocupă de realizarea unui senzor de imagine pentru IR apropiat, care are funcția de vedere atât pe timp de noapte, cât și pe timp de zi. Acest senzor se bazează pe tehnologia MOS sau CMOS și încorporează o fotodiodă pe bază de SiGe. În brevetul **US 6342720-B1/2002**

Director General INCDFM,
 Dr. Ionuț Marius Enculescu



se descrie un fotodetector realizat cu ajutorul unei suprapuneri de SiGe epitaxial sau cu ajutorul unei diode cu gropi cuantice. Acest dispozitiv este sensibil în intervale selectate de lungimi de undă (pentru $\lambda < 0,9 \mu\text{m}$ și pentru $1 \mu\text{m} < \lambda < 2 \mu\text{m}$) și este controlat de tensiunea electrică aplicată. Alte brevete care se referă la senzori optici pe bază de Ge sau SiGe sunt **US2 021020803-A1/2021**, **CN 112420857-A/2021** și **US7276749-B2/2007**, de exemplu în ultimul brevet este descris un senzor de imagine cu un strat de fotodiode de Ge microcristalin. Menționăm de asemenea **cererea de brevet de invenție RO nr a 2018 00875**, având titlul **STRUCTURĂ PE BAZĂ DE NANOCRISTALE DE GeSi ÎN TiO₂ PENTRU FOTODETECTORI ÎN VIS-NIR ȘI PROCEDEU DE REALIZARE A ACESTEIA**. De asemenea, s-au publicat brevete care se referă la prepararea de NC SiGe, ca de exemplu **US 8366826-B2/2013** (NC SiGe sub formă de pulbere), **US 2019375632-B2/2019** (NC SiGe cu formă potrivită pentru a fi folosite ca mediu de împrăștiere a luminii) și **US7341883-B2/2007** (creșterea de straturi epitaxiale de SiGe pe substrat de Al₂O₃ monocristalin cu structură hexagonală).

După cunoștința noastră, nu s-au publicat brevete de invenție care să se refere la filme de GeSi – HfO₂ nanostructurat și nici la structuri pe baza acestor filme.

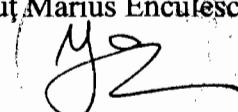
Filmul de GeSi – HfO₂ nanostructurat format din NC de GeSi imersate în matricea nanostructurată formată din NC de HfO₂, depus pe substrat de Si oxidat conform prezentei invenții are avantaje semnificative față de filmele, structurile și dispozitivele raportate anterior în literatura de specialitate sau publicate în brevetele de invenție, după cum urmează:

- domeniul de sensibilitate spectrală în intervalul 1200...1600 nm al filmului GeSi – HfO₂ nanostructurat se realizează prin alegerea dimensiunii adecvate a NC de GeSi, precum și a compoziției aliajului GeSi;

- folosirea HfO₂ ca matrice asigură o densitate mică de defecte și o pasivare bună a NC de GeSi, evitând astfel formarea centrilor de recombinare neradiativă;

- filmul GeSi – HfO₂ nanostructurat se obține prin PM pe substrat de Si oxidat, care asigură obținerea de filme cu arie mare la costuri reduse, urmată de tratament termic rapid pentru nanostructurarea filmului;

Director General INCDFM,
Dr. Ionuț Marius Enculescu



- HfO_2 este în prezent un material standard în procesarea semiconducătorilor în microelectronică;

- filmul $\text{GeSi} - \text{HfO}_2$ nanostructurat conform prezentei invenții este o alternativă promițătoare, ieftină și ecologică la materialele din grupele II-VI și III-V care sunt scumpe, neprotectoare și neprietenoase cu mediul.

Pentru realizarea filmului $\text{GeSi} - \text{HfO}_2$ nanostructurat fotosensibil în domeniul conform invenției, se folosesc procese tehnologice specifice, standard pentru realizarea de filme fotosensibile.

Problema tehnică rezolvată de prezenta invenție constă în fabricarea unui film de $\text{GeSi} - \text{HfO}_2$ nanostructurat format din NC de GeSi imersate în matrice nanostructurată formată din NC de HfO_2 pe substrat de Si oxidat, fotosensibil în domeniul fereastră de lungimi de undă **1200 ... 1600 nm.**

Filmul fotosensibil de $\text{GeSi} - \text{HfO}_2$ nanostructurat conform invenției este fabricat folosind materiale ieftine, procese tehnologice simple și costuri reduse, acestea fiind: depunerea filmului GeSiHfO_2 amorf prin pulverizare cu magnetron pe substrat de Si oxidat, urmată de tratament termic rapid pentru nanostructurare, adică pentru formarea de NC de GeSi în matrice nanostructurată formată din NC de HfO_2 .

Figura atașată reprezintă:

- fig. 1, dependența spectrală a fotocurentului măsurată la temperatura de 100K în regim de fotoconducție, la tensiunea de 0,7 V.

Prezentăm în continuare un exemplu de realizare a invenției. Filmul a fost fabricat pe substrat de Si de tip p, cu orientare (100) și rezistivitate 7...14 Ωcm .

Plachetele de Si se curăță în camera albă folosind procesare standard pentru microelectronică și anume: spălare în soluție Piranha ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ în proporție 3:1) la 65 °C; clătire în apă deionizată și ultrasonare în trei cicluri a 15 min fiecare. Placheta de Si curățată se oxidează, adică se crește SiO_2 cu grosime de 50...80 nm, în instalația de tratament termic rapid, în atmosferă de O_2 6N, la temperatura de 950...1000 °C. Suportul de Si astfel procesat se introduce

Director General INCDFM,
Dr. Ionuț Marius Enculescu



în echipamentul de pulverizare cu magnetron de vid înalt ($\sim 10^{-7}$ Torr) pentru depunerea filmului. În timpul depunerii, placheta de Si împreună cu suportul pe care este așezată se rotește (15 rot/min), pentru obținerea unui film uniform. Filmul amorf de GeSi – HfO₂ se obține prin co-depunere PM în atmosferă de Ar 6N, la o presiune de lucru de 4 mTorr, folosind ținte distincte de Ge, Si și HfO₂. Puterile aplicate pe ținte sunt următoarele: $P_{Ge} = 15W$ DC, $P_{Si} = 15W$ DC, $P_{HfO_2} = 50W$ RF, iar grosimea stratului realizat este $d = 196$ nm. Filmul amorf de GeSi – HfO₂ proaspăt depus are compoziția Ge:Si:HfO₂ de 39:18:43. Pentru nanostructurarea filmului, proba se introduce în instalația de tratament termic rapid, unde se tratează la 520 °C, timp de 15 min în atmosferă de Ar 6N. Filmul obținut este format din NC de GeSi cu dimensiuni între 3...7 nm, înglobate în matrice de HfO₂ nanostructurat, formată din NC de HfO₂ cu dimensiuni între 14...25 nm.

Pentru evidențierea fotosensibilității filmului s-au depus electrozi de Al în geometrie coplanară, prin evaporare termică în vid ($1,9 \times 10^{-5}$ Torr), dimensiunile acestor electrozi fiind de 2×6 mm², iar distanța dintre electrozi de 5 mm.

Filmul de GeSi – HfO₂ nanostructurat conform invenției este fotosensibil în domeniul fereastră de lungimi de undă 1200 ... 1600 nm din IR, la temperatura de 100 K, pentru tensiunea aplicată de 0,7 V, așa după cum arată Figura 1.

Director General INCDFM,
Dr. Ionuț Marius Enculescu



REVENDICARE

1. Procedeu de obținere a unui film de GeSi – HfO₂ nanostructurat, format din nanocristale de GeSi înglobate în matrice de HfO₂ nanostructurat, film depus pe substrat de Si cu orientarea (100) și de rezistivitate 7...14 Ωcm acoperit cu un strat de SiO₂ cu grosime de 50...80 nm, peste care se depun prin copulverizare cu magnetron Ge, Si și HfO₂, rezultând filmul amorf de GeSi – HfO₂ și care se nanostructurează, devenind un film format din NC de GeSi, înglobate în matrice de HfO₂ formată din NC de HfO₂ după tratament termic rapid, iar pe fața filmului sunt dispuși electrozii de Al în geometrie coplanară, având dimensiuni de 2 x 6 mm² și distanța dintre electrozi de 5 mm,

caracterizat prin aceea că filmul amorf de GeSi – HfO₂ rezultat după depunerea prin pulverizare cu magnetron are grosimea de 180...200 nm și compoziția Ge:Si:HfO₂ de 39:18:43, filmul nanostructurat obținut după tratamentul termic rapid la 520...550 °C este format din NC de GeSi cu diametrul de 3...7 nm, imersate în matricea formată din NC de HfO₂ cu dimensiuni între 14...25 nm, astfel încât filmul realizat conform procedurii de obținere este fotosensibil în domeniul fereastră de lungimi de undă 1200...1600 nm din infraroșu la temperatura de 100 K, pentru tensiunea aplicată de 0,7V.

Director General INCDFM,

Dr. Ionuț Marius Eneulescu



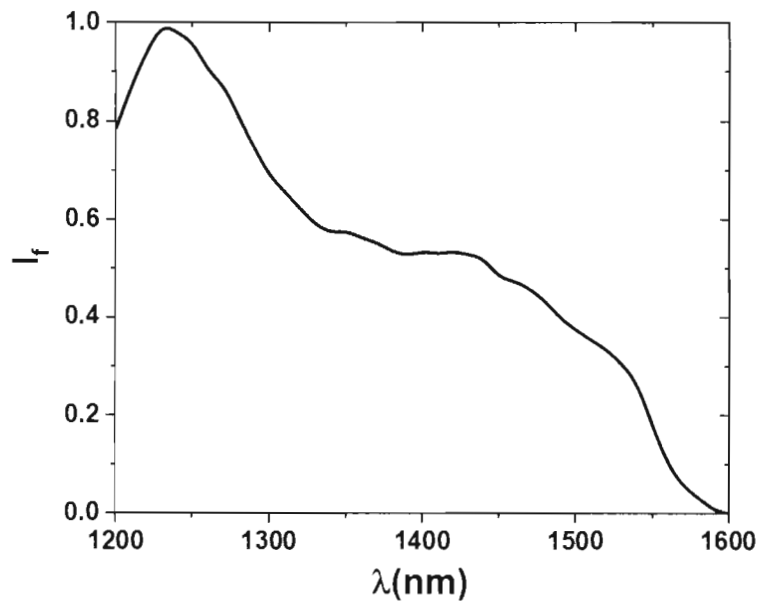


Fig 1.

Director General INCDFM,
Dr. Ionuț Marius Ene Hăscu

