



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2022 00646**

(22) Data de depozit: **18/10/2022**

(41) Data publicării cererii:
30/04/2024 BOPI nr. **4/2024**

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

(72) Inventatori:
• **SLAV ADRIAN, STR. VITEJESCU NR. 6,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **STOICA TOMA, STR. SERGENT LĂȚEA
GHEORGHE, NR.18, SC.B, ET.7, AP.9,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **DĂSCĂLESCU IOANA- MARIA,
STR.ORADEA, NR.46, ET.2, AP.3,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **PALADE CĂTĂLIN, STR. URANUS
NR. 42E, BL. 6, ET. 1, AP. 4, SAT VİRTEJU,
MĂGURELE, IF, RO;**
• **LUNGU GEORGE ADRIAN, STR. ILEANA
COSÂNZEANA NR.10, BL.P7, SC.2, ET.3,
AP.41, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **PROCEDEU DE OBTINERE A UNUI FILM SUBȚIRE DE GeSn
PASIVAT CU FOTOSENSIBILITATE CRESCUTĂ ÎN SWIR**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere, prin pulverizare cu magnetron, a unui film subțire pe bază de nanocristale de Ge_xSn_{1-x} pasivate cu hidrogen, cu concentrație de Sn dincolo de pragul de miscibilitate în Ge și având fotosensibilitate crescută în domeniul spectral al lungimilor de undă scurte din infraroșu (SWIR). Procedeu conform invenției cuprinde:
- curățarea plachetei de siliciu utilizată ca substrat prin spălare în baie cu ultrasunete timp de 20 de minute în acetonă și 20 de minute în izopropanol, urmată de uscarea în flux de N_2 ;
- tratarea termică în vid înalt a plachetei de siliciu prin încălzire radiativă la $200^\circ C$ timp de 5 minute;
- depunerea prin co-pulverizare cu magnetron din ținte de Sn și Ge în atmosferă de H_2 diluat în Ar, în raport volumic de 3:7, astfel încât să se obțină o

concentrație de 12% Sn, substratul de siliciu fiind încălzit la $200^\circ C$ pe toată durata depunerii, iar timpul de depunere fiind de 180 de minute;

- hidrogenarea GeSn care se face în timpul depunerii prin înglobarea în structura a hidrogenului atomic obținut prin disocierea în plasmă a H_2 prezent în atmosfera de lucru;

- depunerea prin evaporare termică în vid a unui electrod semitransparent de Au și a unui electrod de Al pe spatele plachetei, după îndepărtarea SiO_2 nativ prin curățare cu acid fluorhidric 2%, pentru măsurători de responsivitate.

Revendicări: 1
Figuri: 1



| |
|--|
| OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI |
| Cerere de brevet de invenție |
| Nr. a 2022 0646 |
| Data depozit 1.8.10.2022 |

RO 138128 A2

24

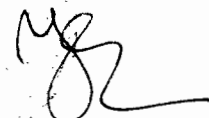
DESCRIEREA INVENȚIEI:

**PROCEDEU DE OBTINERE A UNUI FILM SUBȚIRE DE GeSn PASIVAT
CU FOTOSENSIBILITATE CRESCUTĂ ÎN SWIR****Adrian Slav, Toma Stoica, Ioana-Maria Dăscălescu,****Cătălin Palade, George-Adrian Lungu**

Invenția se referă la un procedeu de realizare sub formă de film subțire a unui material semiconductor din grupa a IV-a, respectiv aliaj Ge_xSn_{1-x} nanocristalin pasivat cu hidrogen, având fotosensibilitate ridicată în domeniul spectral SWIR (lungimi de undă scurte din infraroșu) în intervalul 1,25 – 1,75 μm .

Proprietățile semiconductoare ale aliajului Ge_xSn_{1-x} și posibilitatea teoretică de ajustare a benzii interzise și tranziția ei la banda interzisă directă au fost prezise în literatura științifică de specialitate cu mult timp în urmă [Jenkins D., Dow J., Phys. Rev. B 36, 7994–8000 (1987)] și apoi demonstrate experimental [Gang He and Harry A. Atwater Phys. Rev. Lett. 79, 1937 (1997)]. Relativ recent a fost demonstrat că pentru o concentrație >8% Sn se poate obține un material de bună calitate cristalină cu bandă interzisă directă cu aplicații în optoelectronică, împlinindu-se un deziderat, acela de a obține un material din grupa siliciului care să emita și să detecteze eficient lumina [S. Wirths, R. Geiger, N. von den Driesch, G. Mussler, T. Stoica, S. Mantl, Z. Ikonc, M. Luysberg, S. Chiussi, J. M. Hartmann, H. Sigg, J. Faist, D. Buca and D. Grützmacher, Nature Photonics, 9 (2015); D. Stange, S. Wirths, N. Von Den Driesch, G. Mussler, T. Stoica, Z. Ikonc, J. M. Hartmann, S. Mantl, D. Grutzmacher, D. Buca, ACS Photon. 2, 1539-1545 (2015); S. Dominici, H. Wen, F. Bertazzi, M. Goano, E. Bellotti, Opt. Express 24, 26363 (2016)]. Creșterea concentrației de Sn peste 8% în structuri relaxate de GeSn fără stres are ca efect tranziția de la banda interzisă indirectă a Ge la banda interzisă directă a GeSn, crescând astfel probabilitatea de tranziție optică bandă-bandă și implicit îmbunătățirea fotodectției și a emisiei de lumină. Prin alierea Ge cu Sn se produce și o reducere a lărgimii benzii interzise. Acest lucru conduce la o extindere a fotosensibilității aliajului GeSn la lungimi de undă mai mari comparativ cu Ge, domeniu acoperit în prezent de

Director General INCDFM,
Dr. Ionut Mărius Enculescu



fotodetectori fabricați pe bază de compuși semiconductori din grupele III-V, a căror tehnologie este poluantă.

O prima dificultate în realizarea de filme de GeSn cu fotosensibilitate dincolo de limita Ge este cauzată de miscibilitatea redusă a Sn în structura cristalină a Ge (<1%), care conduce la fenomenul de segregare a Sn în afara structurii cristaline a GeSn. Acest lucru face ca producerea acestui material la concentrații mari de Sn în stare metastabilă să reprezinte o provocare, diverse metode de fabricare fiind tot mai intens studiate. O a doua dificultate majoră este reprezentată de apariția defectelor structurale în nanocristalele de GeSn care au drept consecință deteriorarea proprietăților fotoelectrice. Aceste procese apar în timpul depunerii sau în timpul tratamentelor termice, iar pentru a le evita se folosesc diverse metode. Dintre cele mai utilizate metode de depunere menționăm Epitaxia din Fascicul Molecular (MBE), Depunerea Chimică din fază de Vaporii (CVD) sau Depunerea Chimică din fază de Vaporii cu descărcare în Plasmă (PECVD).

O metodă versatilă cu largă aplicabilitate practică este cea a depunerilor prin pulverizare cu magnetron (MS). Se pot obține prin MS straturi amorfe de GeSn de concentrații într-un domeniu larg de valori, dar pentru a crește fotosensibilitatea este nevoie de a induce cristalizarea sau nanocristalizarea lor, fie direct la depunere prin ajustarea parametrilor de depunere, fie post depunere prin tratamente termice în atmosferă controlată. Extinderea fotosensibilității în astfel de straturi este dată de modularea concentrației de Sn în nanocristalele de GeSn astfel încât să obținem un semiconductor cu bandă interzisă directă, dar nu se pot evita defectele structurale, în special la interfețele între nanocristale, defecte ce constituie centri de captură a fotopurtătorilor. Propunerea acestui brevet de invenție este de a se folosi hidrogenarea aliajului de Ge_xSn_{1-x} , fiind cunoscut efectul de pasivare realizat de alierea cu hidrogenul în cazul unui material foarte studiat și cu importanță mare în producția de fotovoltaice, respectiv siliciu amorf hidrogenat (a-Si:H) și, mai recent, germaniu amorf hidrogenat (a-Ge:H). Prin hidrogenarea aliajului de GeSn se obține pasivarea defectelor structurale nedorite și, astfel, se extinde domeniul SWIR în care aceste structuri prezintă responsivitate spectrală sporită.

În literatura științifică de specialitate s-au publicat numeroase articole în care se investighează filme hidrogenate pornind de la a-Si:H și a-Ge:H până la GeSn:H ca de exemplu: C. Frigeri, L. Nasi, M. Serényi, A. Csik, Z. Erdélyi, D.L. Beke, Superlattices and

Director General INCDFM,
Dr. Ionut Marius Enculescu



Microstructures 45, 475 (2009); Ch.-Y. Tsao, P. Campbell, D. Song, M.A. Green, J. of Crystal Growth 312, 2647 (2010); X. Zhanga, A. Cuevasa, B. Demaurex, S. De Wolf, Energy Procedia 55, 865 (2014); H. Johll, M. Samuel, R. Y. Koo, H. C. Kang, Y.-C. Yeo, E. S. Tok, J. Applied Physics 117, 205302 (2015); W. Dou, B. Alharthi, P. C. Grant, J. M. Grant, A. Mosleh, H. Tran, W. Du, M. Mortazavi, B. Li, H. Naseem, S.-Q. Yu, Optical Materials Express 8, 3221 (2018); B. Claflin, G. J. Grzybowski, M. E. Ware, S. Zollner, A. M. Kiefer, Frontiers in Materials 7, 44 (2020); T. de Vrijer, K. Roodenburg, F. Saitta, T. Blackstone, G. Limodio, A. H.M. Smets, Applied Materials Today 27 (2022) 101450; Chambouleyron and F. C. Marques, J. Applied Physics 65, 1591 (1989); W. Paul and D. A. Anderson, Solar Energy Materials 5, 229 (1981).

Brevetele de invenție publicate care se referă la filme fotosensibile de GeSn au, în general, ca obiect prepararea de filme epitaxiale de GeSn prin metode de depunere din fază de vapori care utilizează diverși precursori de Ge și Sn, precum și filme de SiGeSn cu proprietăți de fotosensibilitate și aplicații în optoelectronică [US 8,921,207 B2/2014; US 2019 / 0013199 A1; US 9,812,599 B2/2017; US 2012/0025212 A1].

US 8,921,207 B2/2014 se referă la metode de depunere din vapori de filme conductoare ce conțin Sn și Ge. Deși în procesul de depunere poate să apară H₂, acesta nu este încorporat în stratul conductor, ci apare în precursori sau gazul purtător.

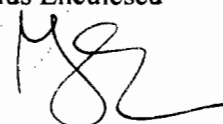
US 2019 / 0013199 A1 se referă la formarea de straturi epitaxiale SiGeSn prin CVD și structuri de dispozitive cu acest aliaj care, desi include precursori hidrogenați, hidrogenul nu este inclus în strat.

US 9,812,599 B2/2017 descrie o metodă de formare a unui material semiconductor amorf pentru dispozitive fotovoltaice, implicând siliciu amorf hidrogenat și tratamente în deuteriu pentru înlocuirea unor legături Si-H.

US 2012/0025212 A1 se referă la o fotodiodă al carei raspuns în infraroșu este extins până la 1.75 μm prin folosirea de Ge_{0.98}Sn_{0.02} fabricat prin CVD.

Problema tehnică pe care o rezolvă prezenta invenție constă în fabricarea unei **structuri de GeSn** cu proprietăți **fotoconductoare** în domeniul **SWIR 1,25 – 1,75 μm** folosind depunerea prin metoda **pulverizării cu magnetron** și obținerea pasivării defectelor structurale prin **hidrogenare în plasmă**. Realizarea unor astfel de structuri semiconductoare prezintă două

Director General INCDFM,
Dr. Ionut Marius Enculescu



limitări tehnologice importante. Prima limitare este dată de dificultatea de a fabrica filme de GeSn cu fotosensibilitate dincolo de limita Ge cauzată de miscibilitatea redusă a Sn în structura cristalină a Ge (<1%), care conduce la fenomenul de segregare a Sn în afara structurii cristaline a GeSn. O a doua limitare importantă este reprezentată de apariția defectelor structurale în nanocristalele de GeSn, care au drept consecință deteriorarea proprietăților fotoelectrice. Aceste procese apar în timpul depunerii sau al tratamentelor termice, iar pentru a le evita se folosesc metode de depunere precum MBE, CVD sau PECVD, dificil de controlat tehnologic și cu costuri financiare/de timp semnificative.

Extinderea fotosensibilității este dată de modularea **concentrației de Sn în nanocristalele de GeSn**, astfel încât să obținem un semiconductor cu bandă interzisă directă, cât și de **concentrația de defecte** ce constituie centri de captură a purtătorilor. Prin hidrogenarea aliajului de $\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x}$ se obține pasivarea defectelor structurale nedorite și, astfel, se extinde domeniul SWIR în care aceste structuri prezintă responsivitate spectrală. **Procedeeul tehnologic propus oferă un control facil și cu costuri reduse al parametrilor de material.**

Invenția propusă rezolvă problema obținerii unei structuri semiconductoare de GeSn cu fotosensibilitate în domeniul lungimilor de undă 1,25 – 1,75 μm , cu aplicație în optoelectronică pentru senzori optici în SWIR. Aceasta prezintă următoarele avantaje comparativ cu rezultatele similare raportate în literatura științifică sau în brevete de invenție:

- procedeeul de fabricare prin MS permite obținerea unor straturi uniforme d.p.d.v. al compoziției și al grosimii pe suprafețe mari, iar costurile sunt mici în raport cu alte metode de depunere;

- procesele tehnologice implicate în realizarea straturilor semiconductoare de GeSn sunt ușor de controlat;

- parametrii de material, precum concentrația de Sn și dimensiunea nanocristalelor de GeSn, sunt ușor de variat prin procedeeul propus și, astfel, se controlează fotosensibilitatea materialului în domeniul SWIR;

În continuare este prezentat modul de realizare al invenției. Filmele fotoconductoare sunt depuse pe substrat de p-Si(100) cu rezistivitate 7 – 14 Ωcm , care se curăță prin ultrasonare timp de 20 min. în acetonă și apoi în isopropanol. După spălare, substraturile sunt uscate în flux de N_2 de puritate 5N și sunt introduse în sasu de stocare (*load-lock*) al instalației de depunere,

Director General INCDFM,
Dr. Ionut Marius Enculescu



unde sunt supuse unui nou proces de curățare prin încălzire radiativă în vid de 10^{-5} Torr la 200 °C timp de 5 min. pentru eliminarea resturilor de contaminanți organici și pentru degazarea suprafeței. După finalizarea procesului de curățare, plachetele de Si sunt transferate în camera de depunere în care s-a menținut în prealabil un vid de 5×10^{-7} Torr minim 120 min. După ce s-a făcut transferul în camera de depunere, se mai menține încă 60 min. nivelul de vid. Depunerea se face pe substraturi încălzite la 200 °C din două ținte separate de Ge și Sn în modurile radiofrecvență (RF), respectiv curent continuu (DC), la presiunea de 4 mTorr în atmosferă de H₂ (5N) diluat în Ar (6N), în raport de 3:7 sccm și flux total de 25 sccm, pe tot parcursul procesului tehnologic. Suportul de probe al echipamentului MS pe care sunt așezate substraturile de Si se rotește în timpul depunerii cu 15 – 20 rot/min. pentru a se obține uniformitatea stratului depus. Timpul total de depunere a fost de 180 min. pentru care se obține o grosime de ~200 nm pentru $P_{Ge} = 30W$ (Ge - depunere în RF 13.5 MHz) și $I_{Sn} = 5 mA$ (Sn - depunere în DC). Pentru măsurările de responsivitate se depun pe filmul de GeSn, prin evaporare termică, contacte semitransparente din Au de grosime 15 – 20 nm (transmisie >40% în domeniul SWIR), iar pe spatele suportului de Si se depune un contact de Al după curățarea SiO₂ nativ cu soluție de acid fluorhidric 2%.

Filmul de GeSn hidrogenat obținut conform descrierii este evaluat d.p.d.v. al fotosensibilității prin măsurarea responsivității spectrale în domeniul lungimilor de undă 1,2 – 1,8 μm ilustrată în **Figura 1**. Măsurarea s-a făcut la 300 K folosind un lanț de măsură format din sursă de lumină de 200W modulată, monocromator dotat cu filtre interferențiale, sursă de tensiune stabilizată și lock-in pentru măsurarea semnalului. Se obține o extindere a fotosensibilității până la 1,75 μm în domeniul SWIR.

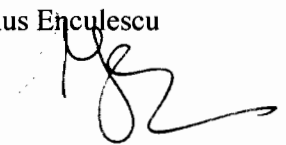
Director General INCDFM,
Dr. Ionut Marius Enculescu



REVENDICĂRI

Procedeu de obținere a unei structuri tip strat subțire de GeSn hidrogenat din aliaj nanocristalin $\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x}$ fotosensibil în spectrul SWIR, cu $x = 0,88$ și grosimea de 200 nm, depus pe substrat de Si de tip p cu orientarea (100) și rezistivitate de 7...14 Ωcm , caracterizat prin aceea că, aliajul $\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x}$ este de tip $\text{Ge}_{0.88}\text{Sn}_{0.12}:\text{H}$ depus prin pulverizare cu magnetron și hidrogenat în atmosferă de H_2 diluat în Ar în raport volumic 3:7. Acesta cuprinde următoarele etape caracterizate prin curățarea în camera albă a plachetei de Si utilizate ca substrat prin spălare în baie cu ultrasunete timp de 20 min. în acetona și 20 min. în izopropanol, urmată de uscare în flux de N_2 (5N); tratare termică în vid înalt ($P = 10^{-5}$ Torr) a plachetei de Si prin încălzire radiativă la 200 °C timp de 5 min.; depunere prin co-pulverizare cu magnetron din ținte de Sn și Ge folosind modul DC (curent continuu) pentru Sn, cu $I_{\text{Sn}}=5$ mA, și modul RF (radiofrecvență, 13.5MHz) pentru Ge, cu $P_{\text{Ge}}= 30\text{W}$, în atmosferă de H_2 (5N) diluat în Ar (6N) în raport volumic 3:7 și flux total de 25 sccm, la presiunea de lucru de 4 mTorr, astfel încât să se obțină o concentrație 12% Sn. Substratul de Si este încălzit la 200 °C pe toată durata depunerii, iar timpul de depunere este de 180 min.; hidrogenarea este făcută în timpul depunerii prin înglobarea în structura GeSn de hidrogen atomic obținut prin disocierea în plasmă a hidrogenului molecular prezent în atmosfera de lucru; depunere prin evaporare termică în vid a unui electrod semitransparent de Au cu grosime de 15 – 20 nm și a unui electrod de Al pe spatele plachetei, depus după îndepărtarea SiO_2 nativ prin curățare cu acid fluorhidric 2%, pentru măsurări de responsivitate.

Director General INCDFM,
Dr. Ionut Marius Enculescu



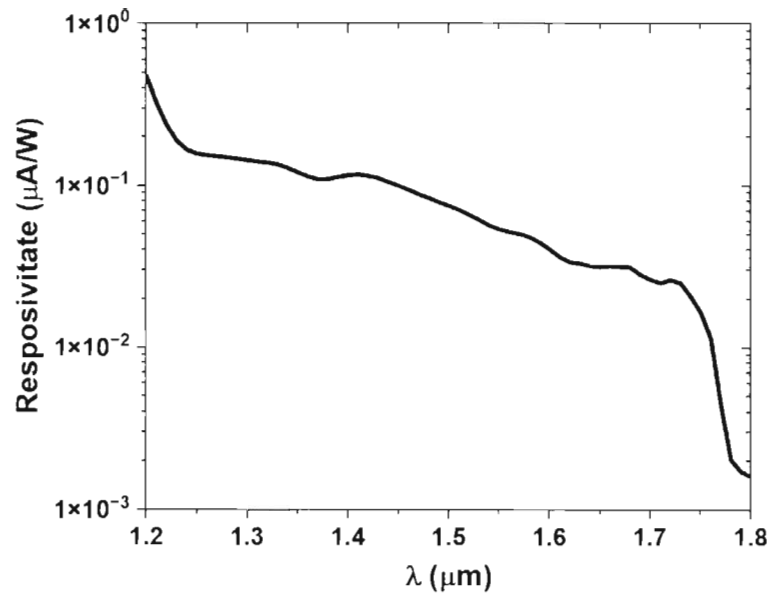


Figura 1

Director General INCDFM,
Dr. Ionut Marius Enculescu