



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2022 00736

(22) Data de depozit: 16/11/2022

(41) Data publicării cererii:  
30/08/2023 BOPI nr. 8/2023

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

(72) Inventatori:  
• BESLEAGA STAN CRISTINA,  
CALEA 13 SEPTEMBRIE, NR.216, BL.V46,  
SC.1, ET.2, AP.12, SECTOR 5,  
BUCUREȘTI,B, RO;

• BOTEA MIHAELA, STR.BUJORILOR,  
NR.5, BL.B21, SC.2, ET.2, AP.20,  
MĂGURELE, IF, RO;  
• STAN GEORGE, CALEA 13 SEPTEMBRIE  
NR. 216, SC.1, BL. V46, ET. 2, AP. 12,  
SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;  
• PINTILIE LUCIAN, STR.ALUNIȘ NR.10,  
MĂGURELE, IF, RO

(54) METODĂ PENTRU CREȘTEREA PERFORMANȚELOR  
DISPOZITIVELOR PIROELECTRICE PE BAZĂ DE DIOXID  
DE HAFNIU

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă pentru creșterea performanțelor dispozitivelor piroelectrice realizate pe bază de oxid de hafniu. Metoda conform invenției constă în adăugarea în arhitectura unui dispozitiv piroelectric a unui strat intermediar de nitrură de aluminiu, astfel încât dispozitivul piroelectric rezultat va fi alcătuit dintr-un substrat de siliciu puternic dopat, de tip n, cu rol de electrod, acoperit cu un strat subțire de dioxid de siliciu, din stratul intermediar de nitrură de aluminiu, dintr-un strat subțire de dioxid de hafniu și dintr-un bi-strat de titan-aur cu rol de electrod superior.

Revendicări: 2  
Figuri: 4

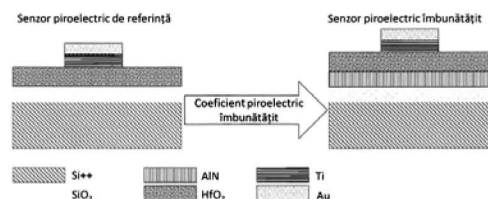


Fig. 1

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



## Metodă pentru creșterea performanțelor dispozitivelor piroelectrice pe bază de dioxid de hafniu

**Inventatori:** Cristina Besleagă Stan, Mihaela Botea, George Stan, Lucian Pintilie

### Descrierea invenției:

Invenția se referă la o metodă de a îmbunătăți semnificativ răspunsul piroelectric al detectorilor pe bază de dioxid oxid de hafniu ( $\text{HfO}_2$ ).

Este cunoscut că detectorii piroelectrici pe bază de titanatul de zirconat de plumb (PZT) sunt, în prezent, cei mai performanți [1].

Performanța dispozitivului piroelectric este cuantificată prin coeficientul piroelectric.

Este cunoscut din articolele: Min Hyuk Park și colab., C. Mart și colab., S. W. Smith și colab., C. Palade și colab. [2,3,4,5,6,7] valoarea coeficientul piroelectric raportat pentru dispozitivele cu strat subțire de  $\text{HfO}_2$  sunt de ordinul zecilor de  $\mu\text{C m}^{-2} \text{K}$ . Este cunoscut că performanța piroelectrică a dispozitivelor pe bază de  $\text{HfO}_2$  sunt inferioare celor pe bază de PZT. Este cunoscut din articolul A. Berenov și colab [8] că pentru dispozitivele cu strat subțire de PZT coeficientul piroelectric este de ordinul sutelor de  $\mu\text{C m}^{-2} \text{K}$ . Detectorii piroelectrici pe bază de  $\text{HfO}_2$  prezintă avantajul utilizării materialelor non-toxice, fiind promițători pentru înlocuirea detectorilor ce utilizează ca strat activ materiale neprietenoase cu mediul înconjurător precum PZT.

Scopul invenției este de a crește coeficientului piroelectric în dispozitivele pe bază de  $\text{HfO}_2$ . Creșterea coeficientului piroelectric în dispozitivele pe bază de  $\text{HfO}_2$ , conform invenției, este realizată prin adăugarea, în structura detectorului piroelectric, a unui strat de nitru de aluminiu

DIRECTOR GENERAL INCDFM, Dr. Ionuț ENCULESCU

Semnătura:



(AlN). Folosind această metodă, răspunsul piroelectric înregistrează o creștere de 16 ori în raport cu dispozitivul de referință, care nu prezintă stratul adițional de AlN.

Prezenta invenție este descrisă în continuare și în legătură cu figurile ce reprezintă:

Fig. 1 descrie o reprezentare schematică a structurii senzorului piroelectric pe bază de  $\text{HfO}_2$ .

Fig. 2 prezintă dependența semnalului piroelectric de frecvență atât pentru dispozitivul de referință (a) cât și pentru senzorul piroelectric cu strat suplimentar de AlN (b).

Fig. 3 prezintă schematic primul mecanism ce conduce la îmbunătățirea răspunsului piroelectric în dispozitivul care conține stratul adițional de AlN.

Fig. 4 prezintă schematic al doilea mecanism ce conduce la îmbunătățirea răspunsului piroelectric în dispozitivul care conține stratul adițional de AlN.

Senzorul piroelectric a fost obținut în felul următor: pe un substrat de siliciu puternic dopat, de tip n, acoperit cu un strat de 50 nm de dioxid de siliciu, a fost depus 1000 nm de AlN, prin pulverizare catodică în regim de radio-frecvență cu magnetron. Peste stratul de AlN, a fost depus 20 nm  $\text{HfO}_2$ , prin tehnica "Atomic Layer Deposition" cu injecție directă de lichid. Post-depunere, stratul de  $\text{HfO}_2$  a fost supus unui tratament termic la 600 °C, timp de 10 min, în atmosferă de azot, la presiune atmosferică. Stratul de  $\text{HfO}_2$  consistă din nano-particule având dimensiunea medie de 7 nm. Stratul de AlN prezintă o creștere columnară, fiind cristalizat în sistem hexagonal, puternic texturat pe direcția axiei c. Prin tehnici foto-litografice au fost gravați pe stratul de  $\text{HfO}_2$  electrozii bi-strat de titan și aur. Au fost fabricate două dispozitive: i) dispozitiv de referință,  $\text{Si}^{++}/\text{SiO}_2/\text{HfO}_2/\text{Ti}/\text{Au}$  și ii) dispozitiv cu performanțe îmbunătățite,  $\text{Si}^{++}/\text{SiO}_2/\text{AlN}/\text{HfO}_2/\text{Ti}/\text{Au}$ .

Semnalul piroelectric este caracterizat de coeficientul piroelectric care în cazul dispozitivului de referință,  $\text{Si}^{++}/\text{SiO}_2/\text{HfO}_2/\text{Ti}/\text{Au}$ , este de  $1 \mu\text{C m}^{-2}\text{K}^{-1}$ , iar în cazul dispozitivului

*DIRECTOR GENERAL INCDFM, Dr. Ionuț ENCULESCU*

Semnătura:



îmbunătățit prin adăugarea stratului de AlN este de  $1.7 \mu\text{C m}^{-2}\text{K}^{-1}$ . Așadar, răspunsul electric al dispozitivului cu AlN este îmbunătățit cu 70% în raport cu dispozitivul de referință, care nu prezintă AlN.

Creșterea coeficientului piroelectric are două cauze, descrise în textul de mai jos:

i) Atomii de oxigen din dioxidul de hafniu difuzează în stratul de nitrură de aluminiu [1], facilitând formarea de vacanțe de oxigen în stratul de dioxid de hafniu. Prezența vacanțelor de oxigen în stratul de dioxid de hafniu conduce la schimbarea configurației cristaline a acestuia, dintr-o fază cristalină nepolară în una polară, cu răspuns piroelectric [2].

ii) Nitrura de aluminiu este un material polar iar atunci când este pus în contact cu dioxidul de hafniu crează în volumul dioxidului de hafniu un câmp electric intern. Prezența câmpului electric intern favorizează tranziția de la o fază cristalină nepolară precum cea tetragonală la una polară precum cea ortogonală [2], care prezintă răspuns piroelectric.

#### Referințe:


[1] Sujoy K. Ghosh, Dipankar Mandal, Chapter Twenty-Two - Design strategy and innovation in piezo- and pyroelectric nanogenerators, Editors: Huaihe Song, Rajendran Venkatachalam, Tuan Anh Nguyen, Hao Bin Wu, Phuong Nguyen-Tri, In Micro and Nano Technologies, Nanobatteries and Nanogenerators, Elsevier, 2021, Pages 555-585; doi: 10.1016/B978-0-12-821548-7.00022-1.

[2] Min H. Park, Han J. Kim, Yu J. Kim, Taehwan Moon, Keum Do Kim, Cheol S. Hwang, Nano Energy 12 (2015) 131-140; doi: 10.1016/j.nanoen.2014.09.025.

[3] C. Mart, T. Kämpfe, S. Zybell, W. Weinreich, Applied Physics Letters 112 (2018) 052905; doi: 10.1063/1.5019308.

DIRECTOR GENERAL INCDFM, Dr. Ionuț ENCULESCU

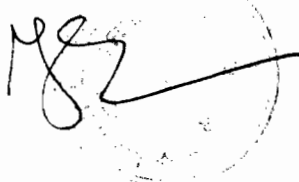
Semnătura:



- [4] S. W. Smith, A. R. Kitahara, M. A. Rodriguez, M. D. Henry, M. T. Brumbach, J. F. Ihlefeld, *Applied Physics Letters* 110 (2016) 072901; doi: 10.1063/1.4976519.
- [5] Sean W. Smith, M. David Henry, Michael T. Brumbach, Mark A. Rodriguez, Jon F. Ihlefeld, *Applied Physics Letters* 113 (2018) 182904; doi: 10.1063/1.5045635.
- [6] C. Mart, K. Kühne, T. Kämpfe, S. Zybell, W. Weinreich, *Applied Physics Letters* 114 (2019) 102903; doi: 10.1063/1.5089821.
- [7] Catalin Palade, Ana-Maria Lepadatu, Adrian Slav, Ovidiu Cojocaru, Alin Iuga, Valentin Adrian Maraloiu, Antoniu Moldovan, Maria Dinescu, Valentin Serban Teodorescu, Toma Stoica, Magdalena Lidia Ciurea, *Journal of Material Chemistry C* 9 (2021) 12353; doi: 10.1039/D1TC02921E.
- [8] A. Berenov, P. Petrov, B. Moffat, J. Phair, L. Allers, R. W. Whatmore, *APL Materials* 9 (2021) 0411108, doi: 10.1063/5.0039593.
- [9] Glen A. Slack, Leo J. Schowalter, Donald Morelli, Jaime A. Freitas Jr., *Journal of Crystal Growth* 264 (2002) 287-298; doi: 10.1016/s0022-0248(02)01753-0.
- [10] Milan Pešić, Christopher Künneth, Michael Hoffmann, Halid Mulaosmanovic, Stefan Müller, Evelyn T. Breyer, Uwe Schroeder, Alfred Kersch, Thomas Mikolajick & Stefan Slesazeck, *Journal of Computational Electronics* 16 (2017) 1236-1256; doi: 10.1007/s10825-017-1053-0.

*DIRECTOR GENERAL INCDFM, Dr. Ionuț ENCULESCU*

Semnătura:

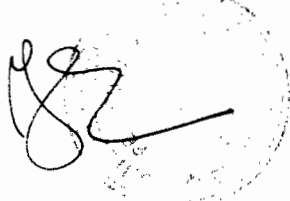


**Revendicări:**

1. O metodă prin care se obține o creștere a semnalului piroelectric pentru detectorii pe bază de  $\text{HfO}_2$ .
2. O metodă caracterizată prin aceea că utilizează adăugarea unui strat de nitridă de aluminiu intermediar, între stratul de  $\text{SiO}_2$  și stratul de  $\text{HfO}_2$ , în dispozitivul piroelectric.

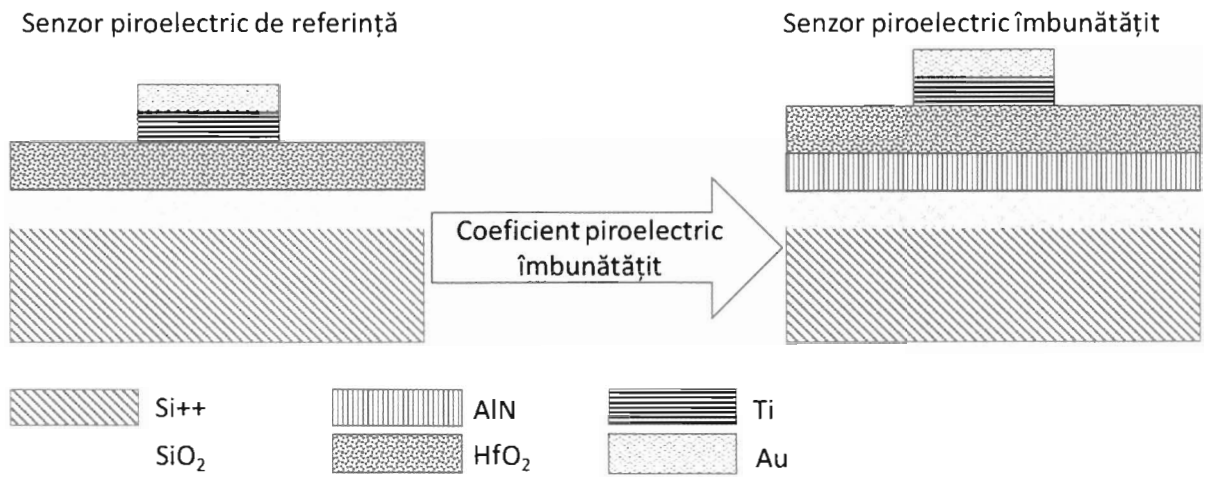
*DIRECTOR GENERAL INGDFM, Dr. Ionuț ENCULESCU*

Semnătura:

A handwritten signature in black ink, consisting of a stylized 'I' and 'E' followed by a horizontal line, is written over a faint circular stamp.

Figuri:

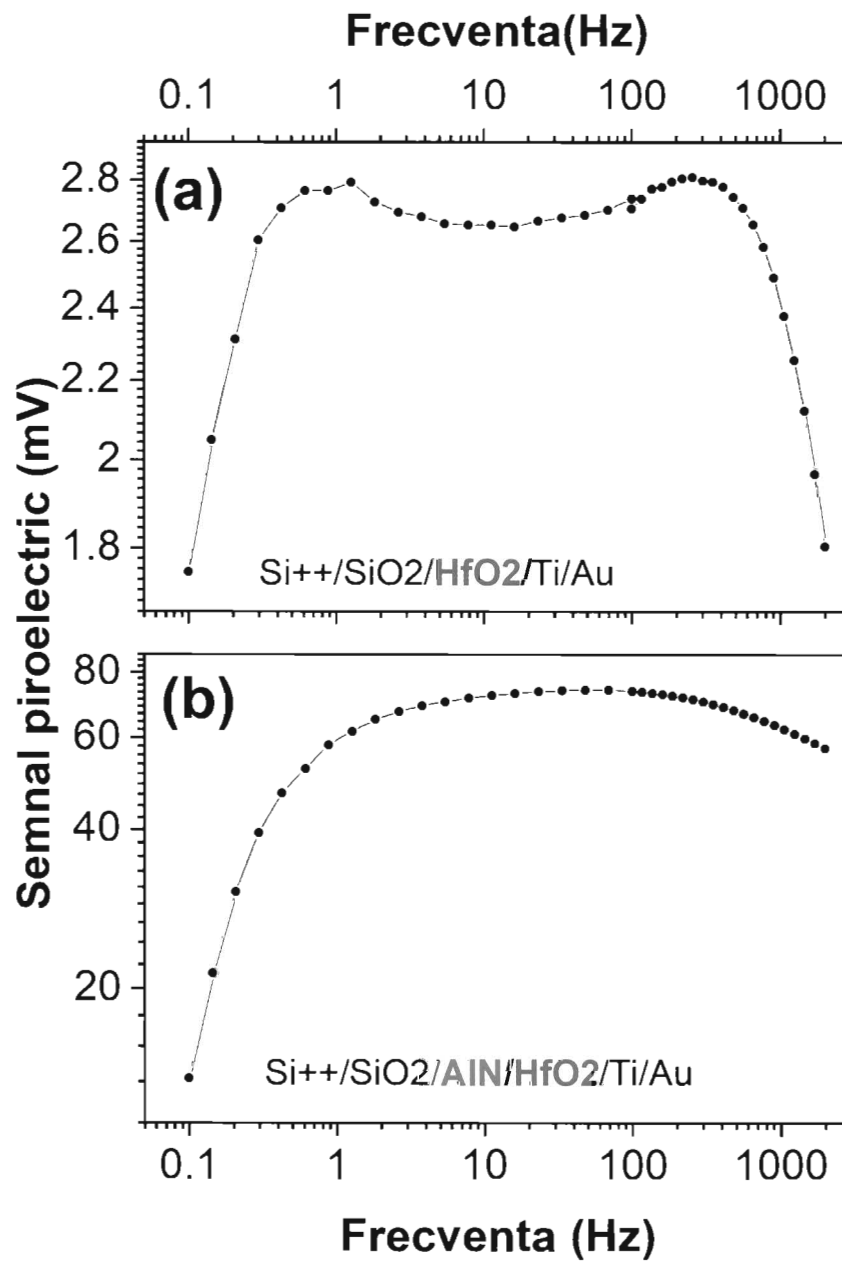
Fig. 1



DIRECTOR GENERAL INCDFM, Dr. Ionuț ENCULESCU

Semnătura:

Fig. 2

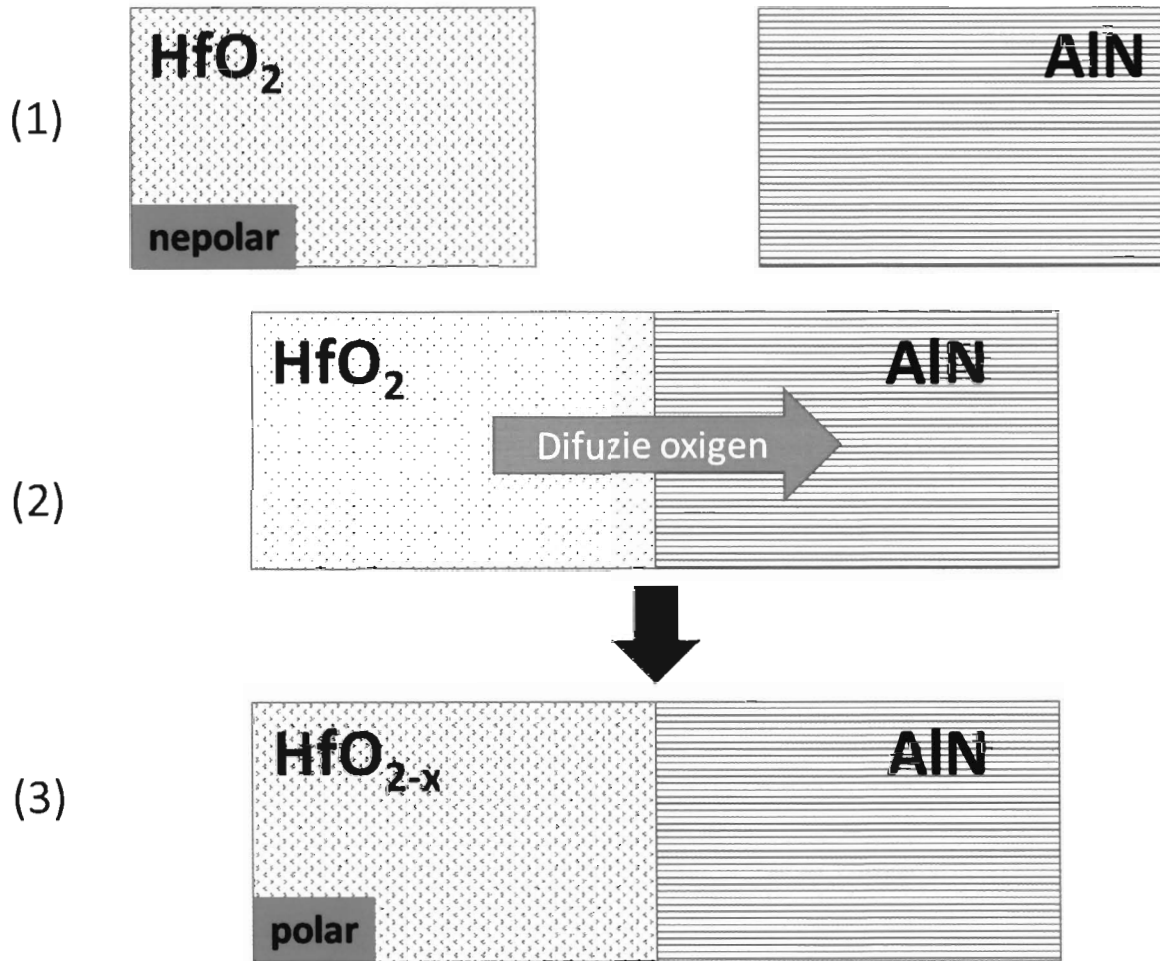


DIRECTOR GENERAL INCDFM, Dr. Ionuț ENCULESCU

Semnătura:



Fig. 3



DIRECTOR GENERAL INCDFM, Dr. Ionuț ENCULESCU

Semnătura:

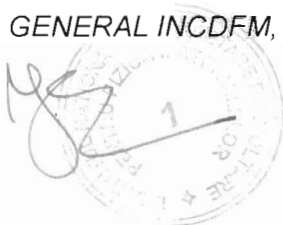
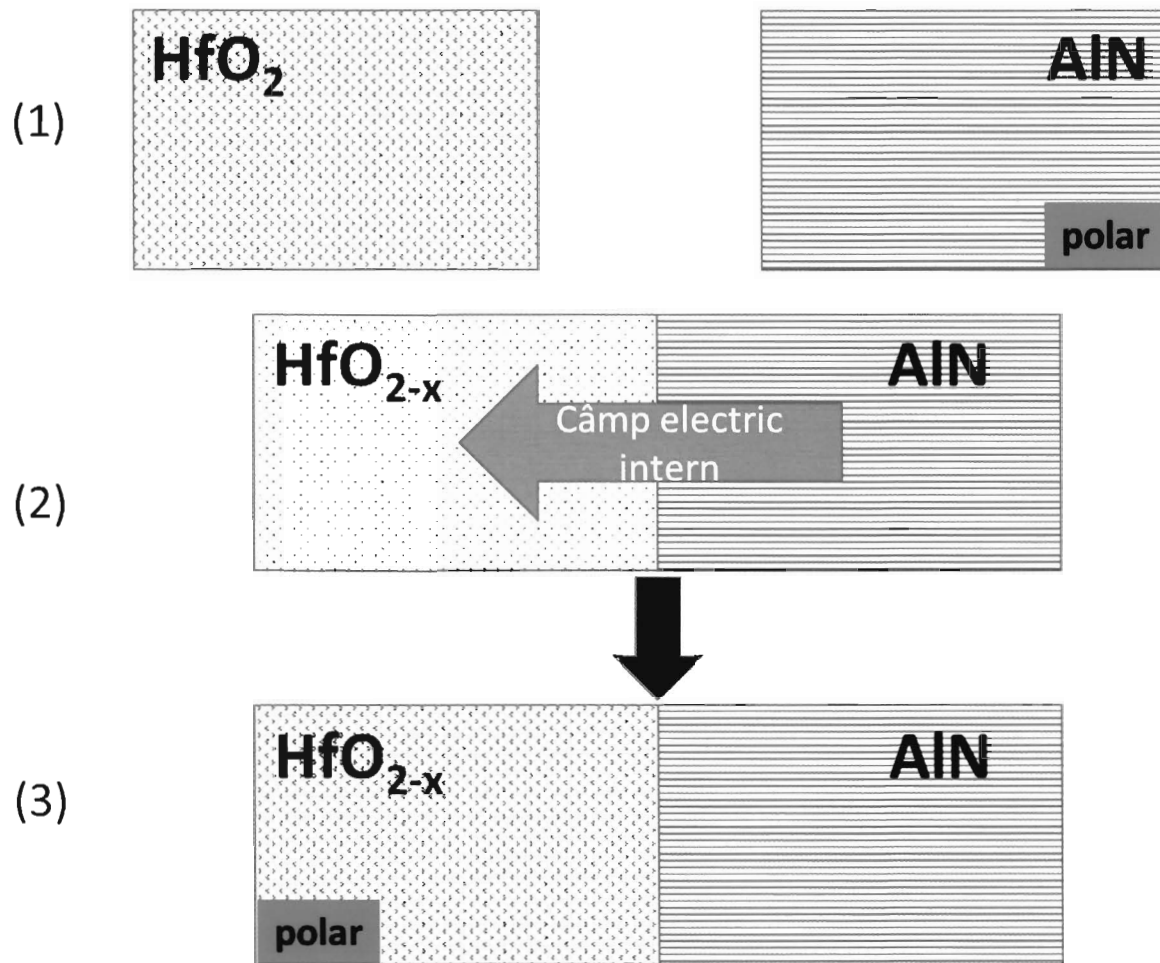


Fig. 4



DIRECTOR GENERAL INCDFM, Dr. Ionuț ENCULESCU

Semnătura:

