



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 00749**

(22) Data de depozit: **28/07/2011**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/09/2016** BOPI nr. **9/2016**

(41) Data publicării cererii:

30/04/2013 BOPI nr. **4/2013**

(73) Titular:

• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
INGINERIE ELECTRICĂ ICPE - CA,
SPLAIUL UNIRII NR.313, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:

• **MĂLĂERU TEODORA,
BD.ALEXANDRU OBREGIA NR.22 A,
BL.II/30, SC.A, ET.10, AP.43, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **NEAMȚU JENICA, ȘOS.COLENTINA
NR.26, BL.64, SC.C 2, ET.6, AP.224,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **GEORGESCU GABRIELA, STR.SIBIU
NR.2, BL.OD 1, SC.2, ET.4, AP.56,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:

**L. SPANHEL, "COLLOIDAL ZnO
NANOSTRUCTURES AND FUNCTIONAL
COATINGS: A SURVEY", J. SOL-GEL SCI.
TECH, VOL. 39, PP. 7-24, 2006;
KR 20090011669 (A)**

(54)

PROCEDU DE OBTINERE A NANOPARTICULELOR SEMICONDUCTOARE OXIDICE FEROMAGNETICE

Examinator: **ing. ANDREI ANA**



Orice persoană are dreptul să formuleze în scris și motivat,
la OSIM, o cerere de revocare a brevetului de invenție, în
termen de 6 luni de la publicarea mențiunii hotărârii de
acordare a acesteia

Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere a nanoparticulelor semiconductoare oxidice feromagnetice, de tip $Zn_{1-x}MT_xO$ (sub formă de nanopulberi cristaline de ZnO dopat cu metale tranzitionale, MT = Fe, Ni), pentru aplicații în dispozitive electronice multifuncționale pe bază de spin (spintronice), optoelectronice și optice.

Este cunoscut faptul că acetatul de zinc formează, în prezența ionilor hidroxil, un complex care poate fi ușor transformat în oxid de zinc la temperaturi ridicate și reflux prelungit. Transformarea soluțiilor de acetat de zinc etanolic în nano oxid de zinc este posibilă prin trei metode:

1) descompunerea termică directă, la peste 200°C, fie în amine organice, fie în fază gazoasă;

2) încălzirea soluțiilor de acetat de zinc etanolic în alcooli sau polioli, fără utilizarea unei baze externe;

3) obținerea nanocoloizilor de oxid de zinc, la temperaturi scăzute, în prezența ionilor hidroxil (L. Spanhel, **Colloidal ZnO nanostructures and functional coatings: A survey, J. Sol-Gel Sci. Tech (2006) 39:7-24**).

De asemenea, brevetul **KR 20090011669 (A)** se referă la un procedeu de obținere a nanoparticulelor semiconductoare oxidice, care cuprinde dizolvarea pulberii metalice într-un solvent, urmată de prelucrarea amestecului și tratare termică pentru îndepărtarea solventului în atmosferă de oxigen și formarea oxidului metalic, metalul fiind unul dintre Zn, Sn, In, Sb, Cu, Cd, Ba, Pb și Ni.

Se mai cunosc procedee de obținere a semiconductorilor feromagnetici GaAs, InAs sau ZnSe dopați cu Mn, care prezintă dezavantajul că temperatura Curie scăzută a acestora îi fac nepractici pentru aplicații în spintronică.

Un alt procedeu cunoscut de obținere a semiconductorilor feromagnetici (semiconductori cu diluție magnetică) este acela al sistemelor ternare (aliaje ternare) de tipul $A^{II}_{1-x}Mn_xB^{VI}$ (unde A = Cd, Hg, iar B = Te, Se). Aceștia prezentau interes datorită naturii ternare care face posibilă modelarea constantei de rețea și a parametrilor benzii interzise, dar prezintă următoarele dezavantaje:

- materii prime toxice;
- procedeu costisitor și poluant pentru mediul înconjurător;
- creșterea cristalelor dificilă;
- temperatura Curie sub temperatura camerei, motiv pentru care nu sunt potrivite pentru aplicații în spintronică.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea, la temperatura camerei, a unui material sub formă de nanoparticule semiconductoare oxidice feromagnetice, de tipul $Zn_{1-x}MT_xO$, (MT = Fe, Ni).

Procedeul de obținere a nanoparticulelor semiconductoare oxidice feromagnetice, la temperatura camerei, conform invenției, înlătură dezavantajele de mai sus prin aceea că va cuprinde următoarele etape:

a) dizolvarea acetatului de zinc în dimetilformamidă, și a azotatului de fier sau nichel în apă distilată, la temperatura camerei, sub agitare continuă;

b) amestecarea celor două soluții obținute în etapa a) într-un raport molar Zn: MT de $(1-x):x$, unde MT este fier sau nichel și $x = 0,03; 0,05; 0,1$, sub agitare continuă și încălzire, timp de 15...30 min, la o temperatură de 50...80°C;

c) adăugarea de monoetanolamină în amestecul cald, obținut în etapa b), sub agitare continuă, până la obținerea unui raport molar Zn:MT:monoetanolamină = $(1-x):x:0,04$, urmată de încălzirea soluției obținute, la reflux, la o temperatură de 50...80°C, timp de 4...6 h, până la gelifiere;

d) uscarea gelului format, la temperatura camerei, timp de 18...24 h, urmată de tratare termică, în aer, la 550...700°C, timp de 2...3 h.	1
Procedeul conform invenției prezintă următoarele avantaje:	3
- controlul eficient al compoziției și omogenitate mai bună a materiilor prime;	5
- lipsa formării de faze secundare;	5
- ușor și rapid de realizat;	7
- temperaturi de procesare scăzute;	7
- consum energetic mai redus;	9
- diminuarea poluării mediului înconjurător;	9
- materii prime accesibile și netoxice;	11
- prețuri de cost reduse;	11
- obținerea de nanoparticule semiconductoare oxidice feromagnetice la temperatura camerei;	13
- materialul sub formă de nanoparticule semiconductoare oxidice feromagnetice, conform procedului menționat, este netoxic.	15
Se prezintă în continuare două exemple de realizare a procedului de obținere, în legătură cu figura ce reprezintă fluxul tehnologic pentru realizarea unor nanoparticule oxidice feromagnetice de tipul $Zn_{1-x}MT_xO$ (MT = Fe, Ni).	17
Exemplul 1	19
Procedeul de obținere a nanoparticulelor semiconductoare oxidice feromagnetice, la temperatura camerei, de tipul $Zn_{1-x}MT_xO$ (MT = Fe, Ni), conform invenției, s-a realizat astfel: acetatul de zinc s-a dizolvat în 50...100 ml dimetilformamidă (DMF), și azotatul de fier sau azotatul de nichel s-a dizolvat, fiecare, în câte 200...300 ml apă distilată, cu agitare continuă, la temperatura camerei. În soluția omogenă de acetat de zinc s-a adăugat soluția apoasă de azotat de fier, sau azotat de nichel, la un raport molar Zn/MT (MT = Fe, Ni) = $(1-x)/x$ (unde $x = 0,03; 0,05; 0,1$), cu agitare continuă și încălzire timp de 15...30 min, la temperatura de 50...80°C. În amestecul soluțiilor calde de acetat de zinc și azotat de fier, sau azotat de nichel, s-a adăugat, cu agitare continuă, monoetanolamina (MNE), realizându-se raportul molar Zn/MT/MNE = $(1-x)/x/0,04$. Soluția astfel preparată s-a încălzit în reflux, la temperatura de 50...80°C, timp de 4...6 h, până la gelifiere. Gelul format s-a uscat la temperatura camerei timp de 18...24 h, și s-a tratat termic, în aer, la 550...700°C, timp de 2...3 h.	21
Exemplul 2	31
Procedeul de obținere a nanoparticulelor semiconductoare oxidice feromagnetice la temperatura camerei, de tipul $Zn_{1-x}MT_xO$ (MT = Fe, Ni), s-a realizat astfel: acetatul de zinc s-a dizolvat în 50 ml dimetilformamidă (DMF), și azotatul de fier sau azotatul de nichel s-a dizolvat, fiecare, în câte 200 ml apă distilată, cu agitare continuă, la temperatura camerei. În soluția omogenă de acetat de zinc s-a adăugat soluția apoasă de azotat de fier sau de azotat de nichel, la un raport molar Zn/MT (MT = Fe, Ni) = $(1-x)/x$ (unde $x = 0,03; 0,05; 0,1$), cu agitare continuă și încălzire timp de 15 min, la temperatura de 50°C. În amestecul soluțiilor calde de acetat de zinc și azotat de fier, sau azotat de nichel, s-a adăugat, cu agitare continuă, monoetanolamina (MNE), realizându-se raportul molar Zn/MT/MNE = $(1-x)/x/0,04$. Soluția preparată s-a încălzit în reflux la temperatura de 50°C, timp de 4 h, până la gelifiere. Gelul format s-a uscat la temperatura camerei, timp de 18 h, și s-a tratat termic, în aer, la 550°C, timp de 2 h.	33
Parametrii utilizați în procedeul de obținere a nanoparticulelor semiconductoare oxidice feromagnetice la temperatura camerei, de tipul $Zn_{1-x}MT_xO$ (MT = Fe, Ni), asociați cu caracteristicile acestora, sunt prezentați în tabelul de mai jos.	35
	37
	39
	41
	43
	45
	47

Natura probei	Temperatura de refluxare (°C)	Timp de refluxare (h)	Temperatura trat. termic (°C)	Dimens. medie a cristali- tului (nm)	Analiza cristalog- rafică (struc- tura)	Analiza UV-VJS (eV)	Determinări magnetice	
							Hc (Oe)	Ms (emu/g)
Zn _{1-x} MT _x O MT= Fe, Ni	50-80	4-6	550-700	20-47	Wurtzit	3,24-3,43	100-135	0,012-0,14

Procedeul conform invenției prevede folosirea ca materie primă a acetatului de zinc, azotatului de fier, azotatului de nichel și a monoetanolaminei.

Nanoparticulele semiconductoare oxidice feromagnetice, conform invenției, au aplicații în spintronică și se obțin prin metoda sol-gel.

Nanoparticulele semiconductoare oxidice feromagnetice, de tipul Zn_{1-x}MT_xO (MT = Fe, Ni), sunt caracterizate prin difracție de raze X, spectre UV-Vis în reflexie și determinări magnetice.

Nanoparticulele semiconductoare oxidice feromagnetice, pe bază de ZnO dopat cu Fe sau Ni, obținute conform invenției, prin metoda sol-gel, prezintă o rețea cristalină de tip wurtzit, dimensiunea medie de cristalit = 20...47 nm, o bandă de energie interzisă de 3,24...3,43 eV, și sunt feromagnetice la temperatura camerei (Hc = 100...135 Oe și Ms = 0,012...0,14 emu/g).

Procedeul de obținere a (materialului) nanoparticulelor semiconductoare oxidice feromagnetice, conform invenției, are aplicații pentru dispozitivele spintronice care exploatează atât sarcina, cât și spinul electronic, pentru a realiza, în același timp, procesarea și stocarea informației.

Dispozitivele electronice multifuncționale pe bază de spin, la care se aplică invenția, în comparație cu dispozitivele convenționale, pe bază de sarcină electrică, prezintă următoarele avantaje:

- viteză mare de procesare a datelor;
- nevolatilitate;
- densități de integrare mai mari.

	1
Procedeu de obținere a nanoparticulelor semiconductoare, oxidice, feromagnetice, de tip $Zn_{1-x}MT_xO$, prin dizolvarea materiilor prime în solvenți, și tratarea acestora la reflux, pentru obținerea gelului, caracterizat prin aceea că va cuprinde următoarele etape:	3
a) dizolvarea acetatului de zinc în dimetilformamidă, și a azotatului de fier sau nichel în apă distilată, la temperatura camerei, sub agitare continuă;	5
b) amestecarea celor două soluții obținute în etapa a) într-un raport molar Zn: MT de $(1-x):x$, unde MT este fier sau nichel, și $x = 0,03; 0,05; 0,1$, sub agitare continuă și încălzire, timp de 15...30 min, la o temperatură de 50...80°C;	7
c) adăugarea de monoetanolamină în amestecul cald, obținut în etapa b), sub agitare continuă, până la obținerea unui raport molar Zn:MT:monoetanolamină = $(1-x):x:0,04$, urmată de încălzirea soluției obținute, la reflux, la o temperatură de 50...80°C, timp de 4...6 h, până la gelifiere;	9
d) uscarea gelului format, la temperatura camerei, timp de 18...24 h, urmată de tratare termică, în aer, la 550...700°C, timp de 2...3 h.	11
	13
	15

(51) Int.Cl.

B82B 3/00 (2006.01),**B82Y 30/00** (2011.01),**H01L 21/02** (2006.01)