



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

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

(22) Data de depozit: **28.07.2011**

(41) Data publicării cererii:
30.04.2013 BOPI nr. **4/2013**

(71) Solicitant:
• 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.22A,
BL.II/30, SC.A, ET. 10, AP.43, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;
• NEAMȚU JENICA, ȘOS.COLENTINA
NR.26, BL.64, SC.C2, ET.6, AP.224,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;
• GEORGESCU GABRIELA, STR.SIBIU
NR.2, BL.OD1, SC.2, ET.4, AP.56,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(54) PROCEDEU DE OBȚINERE A NANOPARTICULELOR SEMICONDUCTOARE OXIDICE FEROMAGNETICE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere, la temperatura camerei, a materialelor realizate din nanoparticule semiconductoare oxidice, feromagnetice, de forma $Zn_{1-x}MT_xO$, unde metalele tranzitionale MT pot fi Fe sau Ni, materialele fiind folosite pentru dispozitivele electronice multifuncționale spintronice, optoelectronice și optice. Procedeu conform invenției cuprinde următoarele etape: dizolvarea acetatului de zinc $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ în 50...100 ml dimetilformamidă, sub agitare continuă la temperatura camerei, dizolvarea azotatului de fier $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ sau azotatului de nichel $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, fiecare în câte 200...300 ml apă distilată, cu agitare continuă la temperatura camerei, adăugarea, cu agitare continuă, a soluției apoase de azotat de fier sau azotat de nichel în soluția omogenă

de acetat de zinc, la un raport molar $Zn/MT = (1-x)/x$, unde $x = 0,03, 0,05$ sau $0,1$, încălzirea amestecului celor două soluții de acetat de zinc și azotat de fier sau azotat de nichel, cu agitare continuă timp de 15...30 min la temperatura de 50...80°C, adăugarea, cu agitare continuă, în soluția caldă, preparată, a mono-etanolaminei MNE și realizarea unui raport molar $Zn/MT/MNE = (1-x)/x/0,04$, încălzirea soluției astfel preparate în reflux la 50...80°C, timp de 4...6 h, până la gelifiere, și uscarea gelului format la temperatura camerei timp de 18...24 h, și tratarea termică a acestuia în aer, la 550...700°C, timp de 2...3 h.

Revendicări: 1



Procedeu de obtinere a nanoparticulelor semiconductoare oxidice feromagnetice

Prezenta inventie se refera la un procedeu de obtinere a (materialului) nanoparticulelor semiconductoare oxidice feromagnetice, la temperatura camerei $Zn_{1-x}MT_xO$ (sub forma de nanopulberi cristaline de ZnO dopat cu metale tranzitionale, $MT = Fe, Ni$) pentru aplicatii in dispozitive electronice multifunctionale pe baza de spin (spintronice), optoelectronice si optice.

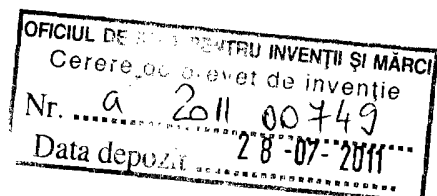
Sunt cunoscute procedee de obtinere a semiconductorilor feromagnetici GaAs, InAs, sau ZnSe dopati cu Mn care prezinta dezavantajul ca temperatura Curie scazuta a acestora ii fac impracticci pentru aplicatii in spintronica.

Un alt procedeu cunoscut de obtinere a semiconductorilor feromagnetici (semiconductori cu dilutie magnetica) este acela al sistemelor ternare (aliaje ternare) de tipul $A^{II}_{1-x}Mn_xB^{VI}$ (unde $A = Cd, Hg$ iar $B = Te, Se$). Acestia prezentau interes datorita naturii ternare care face posibila modelarea constantei de retea si a parametrilor benzii interzise dar prezinta urmatoarele dezavantaje:

- materii prime toxice,
- procedeu costisitor si poluant pentru mediu inconjurator,
- cresterea cristalelor dificila,
- temperatura Curie sub temperatura camerei, motiv pentru care nu sunt potrivite pentru aplicatii in spintronica.

Problema tehnica pe care o rezolva inventia consta in realizarea unui procedeu tehnologic care sa permita obtinerea unui material sub forma de nanoparticule semiconductoare oxidice feromagnetice la temperatura camerei de tipul $Zn_{1-x}MT_xO$ ($MT=Fe, Ni$).

Procedeu de obtinere a nanoparticulelor semiconductoare oxidice feromagnetice, la temperatura camerei, conform inventiei, inlatura dezavantajele de mai sus prin aceea ca este realizat din urmatoarele etape: dizolvarea acetatului de zinc $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ in 50-100 ml **dimetilformamida** $(CH_3)_2CHNO$ (DMF) sub agitare continua la temperatura camerei; dizolvarea



azotatului de fier $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ sau azotat de nichel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ fiecare in cate 200-300 ml apa distilata sub agitare continua la temperatura camerei; adaugarea cu agitare continua a solutiilor apoase de azotat de fier sau azotat de nichel in solutia de acetat de zinc la un raport molar Zn/MT ($\text{MT} = \text{Fe}, \text{Ni}$) = $(1-x)/x$ (unde $x = 0.03; 0.05; 0.1$); incalzirea amestecului celor doua solutii de acetat de zinc si azotat de fier sau azotat de nichel cu agitare continua timp de 15-30 minute, la temperatura de $50 - 80^\circ\text{C}$; adaugarea cu agitare continua in solutia calda preparata ($50 - 80^\circ\text{C}$) a **monoetanolaminei (MNE)** si realizarea unui raport molar $\text{Zn}/\text{MT}/\text{MNE} = (1-x)/x/0.04$; incalzirea solutiei preparate in reflux la $50 - 80^\circ\text{C}$, timp de **4-6 ore** pana la gelifiere; gelul astfel format este uscat la temperatura camerei timp de 18-24 ore si apoi tratat termic in aer la **$550-700^\circ\text{C}$** timp de **2-3 ore**.

Procedeul conform inventiei prezinta urmatoarele avantaje:

- controlul eficient al compozitiei si omogenitate mai bună a materiilor prime;
- lipsa formării de faze secundare;
- usor si rapid de realizat;
- temperaturi de procesare scazute;
- consum energetic mai redus;
- diminuarea poluării mediului înconjurător;
- materii prime accesibile si netoxice;
- preturi de cost reduse;
- obținerea de nanoparticule semiconductoare oxidice feromagnetice la temperatura camerei;
- materialul sub forma de nanoparticule semiconductoare oxidice feromagnetice conform procedeului mentionat este netoxic.

Inventia este prezentata in continuare prin doua exemple de aplicare a procedeului de obtinere, in legatura cu figura 1 care reprezinta fluxul tehnologic pentru realizare a unor nanoparticule oxidice feromagnetice de tipul $\text{Zn}_{1-x}\text{MT}_x\text{O}$ ($\text{MT}=\text{Fe}, \text{Ni}$).

Exemplul 1

Procedeul de obtinere a nanoparticulelor semiconductoare oxidice feromagnetice la temperatura camerei de tipul $Zn_{1-x}MT_xO$ ($MT=Fe, Ni$), conform inventiei, se realizeaza astfel: acetatul de zinc este dizolvat in 50-100 ml dimetilformamida (DMF) si azotatul de fier sau azotatul de nichel este dizolvat fiecare in cate 200-300 ml apa distilata cu agitare continua la temperatura camerei. In solutia omogena de acetat de zinc, se adauga solutia apoasa 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 continua si incalzire timp de 15-30 minute, la temperatura de 50-80°C. In amestecul solutiilor calde de acetat de zinc si azotat de fier sau azotat de nichel se adauga cu agitare continua **monoetanolamina (MNE)**, realizandu-se raportul molar **$Zn/MT/MNE = (1-x)/x/0.04$** . Solutia astfel preparata este incalzita in reflux la temperatura de 50-80°C, timp de 4-6 ore pana la gelifiere. Gelul format este uscat la temperatura camerei timp de 18-24 ore si tratat termic in aer la 550-700°C timp de 2-3 ore.

Exemplul 2

Procedeul de obtinere a nanoparticulelor semiconductoare oxidice feromagnetice la temperatura camerei de tipul $Zn_{1-x}MT_xO$ ($MT=Fe, Ni$) se realizeaza astfel: acetatul de zinc este dizolvat in 50 ml dimetilformamida (DMF) si azotatul de fier sau azotatul de nichel este dizolvat fiecare in cate 200 ml apa distilata, cu agitare continua la temperatura camerei. In solutia omogena de acetat de zinc se adauga solutia apoasa 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 continua si incalzire timp de 15 minute, la temperatura de 50°C. In amestecul solutiilor calde de acetat de zinc si azotat de fier sau azotat de nichel, se adauga cu agitare continua monoetanolamina (MNE), realizandu-se raportul molar **$Zn/MT/MNE = (1-x)/x/0.04$** . Solutia preparata este incalzita in reflux la temperatura de 50°C, timp de 4 ore pana la gelifiere. Gelul format este uscat la temperatura camerei timp de 18 ore si tratat termic in aer la 550°C timp de 2 ore.

Parametrii utilizati in procedeul de obtinere a nanoparticulelor

semiconductoare oxidice feromagnetice la temperatura camerei de tipul $Zn_{1-x}MT_xO$ ($MT=Fe, Ni$), asociati cu caracteristicile acestora sunt prezentate in tabelul 1.

Tabelul 1

Nr. crt	Natura probei	Temperatura de refluxare ($^{\circ}C$)	Timp refluxare (h)	Temp trat. termic ($^{\circ}C$)	Dimensiune medie a cristalitului (nm)	Analiza cristalografica (structura)	Analiza UV-VIS (eV)	Determinari magnetice	
								Hc (Oe)	Ms(emu/g)
1	$Zn_{1-x}MT_xO$ $MT= Fe, Ni$	50-80	4-6	550-700	20 - 47	Wurtzit	3.24-3,43	100 - 135	0.012-0.14

Procedeul conform inventiei prevede folosirea ca materie prima a acetatului de zinc, azotatului de fier, azotatului de nichel si a monoetanolamnei.

Nanoparticulele (materialul) semiconductoare oxidice feromagnetice conform inventiei, are aplicatii in spintronica si se obtine prin metoda sol-gel.

Nanoparticulele semiconductoare oxidice feromagnetice de tipul $Zn_{1-x}MT_xO$ ($MT=Fe, Ni$) sunt caracterizate prin difractie de raze X, spectre UV-Vis in reflexie si determinari magnetice.

Nanoparticulele semiconductoare oxidice feromagnetice pe baza de ZnO dopat cu Fe sau Ni obtinute conform inventiei prin metoda sol-gel prezinta o retea cristalina de tip wurtzit, dimensiunea medie de cristalit = 20-47 nm, o banda de energie interzisa de 3.24-3.43 eV si sunt feromagnetice la temperatura camerei ($H_c = 100-135$ Oe si $M_s = 0.012-0.14$ emu/g).

Procedeul de obtinere a (materialului) nanoparticulelor semiconductoare oxidice feromagnetice, conform inventiei are aplicatii la dispozitivele spintronice care exploateaza atat sarcina cat si spinul electronic pentru a realiza in acelasi timp, procesarea si stocarea informatiei.

Dispozitivele electronice multifunctionale pe baza de spin la care se aplica inventia), in comparatie cu dispozitivele conventionale pe baza de sarcina electrica prezinta urmatoarele avantaje:

- viteza mare de procesare a datelor
- ne-volatilitate
- densitati de integrare mai mari.

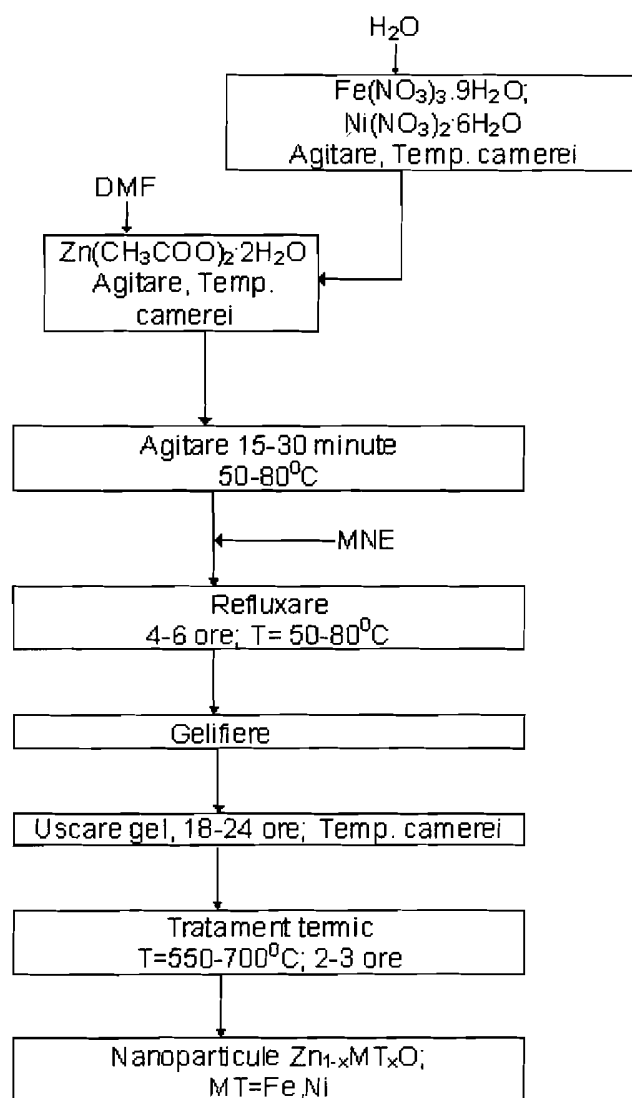


Fig. 1

Revendicare

Procedeul de obtinere a nanoparticulelor semiconductoare oxidice feromagnetice, caracterizat prin aceea ca este realizat din urmatoarele etape: dizolvarea acetatului de zinc in 50-100 ml dimetilformamida(DMF) si a azotatului de fier sau azotatului de nichel fiecare in cate 200-300 ml apa distilata cu agitare continua la temperatura camerei; adaugarea in solutia omogena de acetat de zinc a solutiei apoase 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 continua si incalzire timp de 15-30 minute, la temperatura de 50-80°C; adaugarea sub agitare continua in amestecul solutiilor calde de acetat de zinc si azotat de fier sau azotat de nichel a monoetanolaminei (MNE) si realizarea unui raport molar **$Zn/MT/MNE = (1-x)/x/0.04$** ; incalzirea solutiei astfel preparate in reflux la 50-80°C, timp de 4-6 ore pana la gelifiere; uscarea gelului format la temperatura camerei timp de 18-24 ore si tratarea termica a acestuia in aer la 550-700°C timp de 2-3 ore.