



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 00689**

(22) Data de depozit: **02.08.2010**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.07.2013** BOPI nr. 7/2013

(41) Data publicării cererii:  
**29.04.2011** BOPI nr. 4/2011

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

(72) Inventatori:  
• **GEORGESCU GABRIELA, STR.SIBIU  
NR.2, BL.OD 1, SC.2, ET.4, AP.56,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **NEAMȚU JENICA, ȘOS.COLENTINA  
NR.26, BL.64, SC.C 2, ET.6, AP.224,  
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **MĂLĂERU TEODORA,  
BD.ALEXANDRU OBREGIA NR. 22 A,  
BL.II/30, SC.A, ET.10, AP.43, SECTOR 4,  
BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **JITARU IOANA, STR.COLȚEI NR. 23,  
ET.2, AP.9, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**CN 101016164 A; CN 101698932 A**

(54) **PROCEDEU DE OBȚINERE A SEMICONDUCTORILOR  
OXIDICI CU DILUȚIE MAGNETICĂ**



# RO 126253 B1

1           Invenția se referă la un procedeu de obținere a semiconductorilor oxidici cu diluție  
magnetică  $Zn_{1-x}Co_xO$  sub formă de filme, care conțin atomi magnetici de metal tranzițional  
3 precum Co, într-o matrice piezoelectrică de ZnO, pentru aplicații în dispozitive spintronice,  
electronice, optoelectronice și optice.

5           Dispozitivele spintronice combină capacitatea de stocaj a spinului electronic cu cea  
de procesare a informației, posibilă datorită sarcinii electronului.

7           Sunt cunoscute procedee de obținere a semiconductorilor (utilizați în mod curent în  
circuitule integrate, tranzistori și laseri) fabricați din siliciu și arseniură de galiu GaAs, care  
9 prezintă, ca dezavantaje, faptul că nu au proprietăți magnetice, iar câmpurile magnetice, care  
ar trebui aplicate pentru a reorienta spinul electronic, sunt prea mari pentru a fi folosite în  
11 mod obișnuit.

13           De asemenea, sunt cunoscute procedee de obținere a semiconductorilor cu diluție  
magnetică (DMSs) din calcogenuri de Eu (EuS, EuSe, EuO) și calcogenuri spinelice ale Cr  
și Cd ( $CdCr_2Se_4$ ,  $CdCr_2S_4$ ). În acești semiconductori magnetici, interacțiile de schimb dintre  
15 electronii din banda semiconductorului și electronii localizați pe ionii magnetici conduc la  
deplasarea spre domeniul de frecvențe mici ale benzii interzise. Astfel de procedee folosesc  
17 materiale care prezintă o aranjare periodică a elementelor magnetice (spinilor electronici),  
însă au dezavantajul că au o structură cristalină foarte diferită de aceea a Si și, respectiv,  
19 a GaAs, creșterea cristalelor este dificilă și temperatura Curie are o valoare joasă, motiv  
pentru care acestea nu sunt potrivite pentru aplicații în spintronică.

21           Rezumatul brevetului **CN 101016164** descrie o metodă de dopare cu cobalt a unui  
semiconductor la temperatura camerei, într-un dispozitiv electronic semiconductor,  
23 cuprinzând următoarele etape: doparea în proporții prestabilite prin sinterizare a oxidului de  
zinc cu cobalt, prelucrarea pe cale umedă, uscare, măcinare, sinterizare, ardere în atmosferă  
25 inertă și hidrogen, rezultând un material semiconductor cu diluție magnetică pe bază de  $Zn_{1-x}Co_xO$ .  
De asemenea, brevetul **CN 101698932** se referă la o metodă pentru prepararea unui  
27 film de oxid de zinc dopat cu cobalt de tip P, utilizând, drept materii prime, oxid de zinc și  
oxid de cobalt, prelucrați prin măcinare, amestecare, sinterizare, măcinare, presare și  
29 sinterizare; filmul oxidic se realizează prin metoda de depune cu laser, filmul obținut  
prezentând o bună cristalizare și o suprafață netedă.

31           Problema tehnică, pe care o rezolvă invenția, constă în asocierea materiilor prime cu  
etapele și condițiile de lucru care să permită obținerea unui material sub formă de filme  
33 semiconductoare, oxidice, cu diluție magnetică de tipul  $Zn_{1-x}Co_xO$ , cu proprietăți îmbunătățite.

35           Procedeul de obținere a semiconductorilor oxidici, cu diluție magnetică, conform  
invenției, înlătură dezavantajele de mai sus, prin aceea că acesta constă în dizolvarea  
azotaților de zinc și de cobalt în apă distilată, într-un raport molar Zn/Co de  $(1-x)/x$ , în care  
37 x este ales dintre 0,04, 0,06, 0,1, urmată de încălzirea soluției la 40...50°C, adăugarea, în  
soluția caldă, sub agitare, timp de 30...60 min, a unor soluții apoase de polivinilpirolidonă și  
39 dextran, la un raport molar Zn/Co/polivinilpirolidonă/dextran de  $(1-x)/x/0,05/0,05$ , încălzirea  
la reflux, la 40...80°C, timp de 10...24 h, a soluției apoase, rezultată, până la formarea unui  
41 gel, reprezentând un sol omogen și stabil, din care, prin depunerea a trei straturi succesive  
pe substrat de  $SiO_2/Si$  sau pe substrat de sticlă optică, prin centrifugare cu o viteză de  
43 3000...4000 rpm, urmată de pretratament termic al filmelor la 90...100°C, timp de 30...60 min,  
și tratament termic la 600...850°C, timp de 30...120 min, în atmosferă de oxigen, se obțin  
45 filme subțiri de semiconductor oxidic cu diluție magnetică.

Procedeul conform invenției prezintă următoarele avantaje:

47           - controlul eficient al compoziției și omogenitate mai bună a materiilor prime, ceea ce  
are drept rezultat obținerea unor filme netoxice cu proprietăți speciale;

# RO 126253 B1

- lipsa formării de faze secundare;	1
- lipsa unor procese de cristalizare nedorite;	
- controlul microstructurii (suprafețe specifice mari), pori de dimensiuni mici;	3
- diminuarea pierderilor datorate proceselor de evaporare;	
- temperaturi de procesare scăzute.	5
Pe lângă avantajele referitoare la calitatea produsului, procedeul conform invenției prezintă și avantaje economice, cum ar fi consum energetic mai redus față de procedeele cunoscute, diminuarea poluării mediului înconjurător, materii prime accesibile și netoxice, prețuri de cost reduse.	7 9
Invenția este prezentată, în continuare, prin două exemple de aplicare a procedeeului de obținere, în legătură cu figura care reprezintă fluxul tehnologic pentru realizarea unor filme semiconductoare, oxidice, cu diluție magnetică de tipul $Zn_{1-x}Co_xO$ .	11
<b>Exemplul 1.</b> Procedeul de obținere a semiconductorilor oxidici cu diluție magnetică de tipul $Zn_{1-x}Co_xO$ , conform invenției, se realizează astfel: azotatul de cobalt și azotatul de zinc sunt dizolvate în 60...200 ml apă, la un raport molar $Zn/Co = (1-x)/x$ (unde $x = 0,04; 0,06; 0,1$ ), la temperatura de 40...50°C. În soluția caldă de săruri de cobalt și zinc, se adaugă, cu agitare continuă, timp de 30...60 min, o soluție apoasă de polivinilpirolidonă (PVP) și o soluție apoasă de dextran, realizându-se raportul molar $Zn/Co/PVP/dextran = (1-x)/x/0,05/0,05$ . Soluția apoasă, preparată, este încălzită în reflux la temperatura de 40...80°C, timp de 10...24 h, pentru a permite formarea gelului. Se obține un sol omogen și stabil de precursor de $Zn_{1-x}Co_xO$ , care este centrifugat cu viteza de 3000...4000 rot/min, în scopul obținerii filmelor semiconductoare, oxidice, cu diluție magnetică, de tipul $Zn_{1-x}Co_xO$ .	13 15 17 19 21
Din acest precursor, s-au realizat filme subțiri de semiconductor oxidic cu diluție magnetică: ZnO dopat cu Co pe substrat de $SiO_2/Si$ sau de sticlă optică, prin:	23
- depunerea succesivă (în trei straturi) a precursorului pe substratul de $SiO_2/Si$ sau de sticlă optică, prin spin-coating, cu o viteză de 3000 rot/min;	25
- pretratament termic la 90...100°C, timp de 30...60 min, a filmelor subțiri de ZnO dopat cu Co și tratament termic la 600...850°C, timp de 30 min...2 h, în atmosferă de oxigen.	27
<b>Exemplul 2.</b> Procedeul de obținere a semiconductorilor oxidici cu diluție magnetică de tipul $Zn_{1-x}Co_xO$ se realizează astfel: azotatul de cobalt și azotatul de zinc sunt dizolvate în 60 ml apă, la un raport molar $Zn/Co = (1-x)/x$ (unde $x = 0,04; 0,06; 0,1$ ), la temperatura de 40°C. În soluția caldă, de săruri de cobalt și zinc, se adaugă, cu agitare continuă timp de 50 min, o soluție apoasă de polivinilpirolidonă (PVP) și o soluție apoasă de dextran, realizându-se raportul molar $Zn/Co/PVP/dextran = (1-x)/x/0,05/0,05$ . Soluția apoasă, preparată, este încălzită în reflux, la temperatura de 60°C, timp de 18 h, pentru a permite formarea gelului. Se obține un sol omogen și stabil de precursor de $Zn_{1-x}Co_xO$ , care este centrifugat cu viteza de 3500...4000 rot/min, în scopul obținerii filmelor semiconductoare, oxidice, cu diluție magnetică, de tipul $Zn_{1-x}Co_xO$ .	29 31 33 35 37
Din acest precursor, s-au realizat filme subțiri de semiconductor oxidic cu diluție magnetică: ZnO dopat cu Co pe substrat de $SiO_2/Si$ sau de sticlă optică, prin:	39
- depunerea succesivă (în trei straturi) a precursorului pe substratul de $SiO_2/Si$ sau de sticlă optică, prin spin-coating, cu o viteză de 3500 rot/min;	41
- pretratament termic la 90°C, timp de 30 min, a filmelor subțiri de ZnO dopat cu Co, și tratament termic la 800°C, timp de 60 min, în atmosferă de oxigen.	43
Parametrii utilizați în procedeul de obținere a semiconductorilor oxidici cu diluție magnetică de tipul $Zn_{1-x}Co_xO$ , asociați cu caracteristicile acestora, sunt prezentați în tabelul de mai jos.	45 47

# RO 126253 B1

Tabel

Natura probei	Temp. trat. termic (°C)	Timp refluxare (h)	Dimens. medie a cristalitului (nm)	Analiza cristalografică (structura)	Analiza UV-VIS (eV)	Determinări magnetice	
						H <sub>C</sub> (Oe)	H <sub>sat</sub> (kOe)
Zr <sub>1-x</sub> CO <sub>x</sub> O	600...850	10...24	40...80	Wurtzit	33	50...100	>3

Procedeul conform invenției prevede folosirea, ca materie primă, a azotatului de cobalt, a azotatului de zinc, a polivinilpirolidonei și a dextranului.

Materialul semiconductor oxidic cu diluție magnetică, conform invenției, are aplicații în spintronică și se obține prin metoda sol-gel.

Filmele semiconductoare oxidice cu diluție magnetică de tipul Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O sunt caracterizate prin difracție de raze X, spectre UV-VIS în reflexie și determinări magnetice.

Semiconductorii oxidici cu diluție magnetică, pe bază de ZnO dopat cu cobalt, obținuți conform invenției, prin metoda sol-gel, prezintă o rețea cristalină de tip wurtzit, dimensiunea medie de cristalit = 40...80 nm, o bandă de energie interzisă de 3,3 eV și sunt feromagnetici la temperatura camerei (probele se saturează într-un câmp magnetic H<sub>sat</sub> > 3 kOe și ciclul histerezis este deschis (H<sub>C</sub> = 70 Oe)).

# RO 126253 B1

## Revendicare

1

Procedeu de obținere a semiconductorilor oxidici cu diluție magnetică de tip  $Zn_{1-x}Co_xO$ , **caracterizat prin aceea că** acesta constă în dizolvarea azotaților de zinc și de cobalt în apă distilată, într-un raport molar Zn/Co de  $(1-x)/x$ , în care  $x$  este ales dintre 0,04, 0,06, 0,1, urmată de încălzirea soluției la 40...50°C, adăugarea, în soluția caldă, sub agitare, timp de 30...60 min, a unor soluții apoase de polivinilpirolidonă și dextran, la un raport molar Zn/Co/polivinilpirolidonă/dextran de  $(1-x)/x/0,05/0,05$ , încălzirea la reflux la 40...80°C, timp de 10...24 h, a soluției apoase, rezultată, până la formarea unui gel, reprezentând un sol omogen și stabil, din care, prin depunerea a trei straturi succesive pe substrat de  $SiO_2/Si$  sau pe substrat de sticlă optică, prin centrifugare cu o viteză de 3000...4000 rpm, urmată de pretratament termic al filmelor la 90...100°C, timp de 30...60 min, și tratament termic la 600...850°C, timp de 30...120 min, în atmosferă de oxigen, se obțin filme subțiri de semiconductor oxidic cu diluție magnetică.

3

5

7

9

11

13

