



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2010 00689

(22) Data de depozit: 02.08.2010

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

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE  
- DEZVOLTARE PENTRU INGINERIE  
ELECTRICĂ ICPE-C.A., SPLAIUL UNIRII  
NR. 313, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:  
• GEORGESCU GABRIELA, STR.SIBIU  
NR.2, BL.OD1, SC.2, ET.4, AP.56,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;

• NEAMȚU JENICA, ȘOS.COLENTINA  
NR.26, BL.64, SC.C2, ET.6, AP.224,  
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;  
• MĂLĂERU TEODORA,  
BD. ALEXANDRU OBREGIA NR.22A,  
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

(54) PROCEDU DE OBTINERE A SEMICONDUCTORILOR  
OXIDICI CU DILUȚIE MAGNETICĂ

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor semiconductori oxidici. Procedeu conform invenției constă din dizolvarea azotaților de Co și Zn, la un raport molar Zn/Co = (1-x)/x, unde x = 0,04, 0,06, 0,1, în apă distilată, soluția apoasă rezultată se încălzește la la 40...60°C, se adaugă soluții apoase de polivinil-pirolidonă și dextran, astfel încât să se obțină un raport molar Zn/Co/PVP/dextran = (1-x)/x/0,05/0,05, după care soluția rezultată se încălzește la 40...80°C, timp de 10...24 h, pentru a permite formarea gelului, în final rezultând un sol omogen și stabil de precursor de

Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O, din care se formează filme subțiri de semiconductor oxidic cu diluție magnetică, ZnO dopat cu Co, prin depunerea succesivă a trei straturi de precursor pe substratul de SiO<sub>2</sub>/Si sau de sticlă optică, având o viteză de 3000...4000 rpm, 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.

Revendicări: 1  
Figuri: 1



## Procedeu de obtinere a semiconductorilor oxidici cu dilutie magnetica

Prezenta inventie se refera la un procedeu de obtinere a (materialului) semiconductorilor oxidici cu dilutie magnetica  $Zn_{1-x}Co_xO$  (sub forma de film care contine atomi magnetici de metal tranzitional,  $M = Co$ , într-o matrice piezoelectrica de  $ZnO$ ) pentru aplicatii in dispozitive: spintronice, electronice, optoelectronice si optice.

Dispozitivele spintronice combina capacitatea de stocaj a spinului electronic cu cea de procesare a informatiei posibila datorita sarcinii electronului.

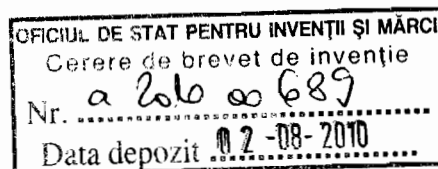
Sunt cunoscute procedee de obtinere a semiconductorilor (utilizati in mod curent in circuitele integrate, tranzistori si laseri) fabricati din siliciu  $Si$  si arseniura de galiu  $GaAs$  care prezinta urmatoarele dezavantaje:

- nu au proprietati magnetice;
- campurile magnetice care ar trebui aplicate pentru a reorienta spinul electronic sunt mari pentru a fi folosite in mod obisnuit.

Mai sunt cunoscute procedee de obtinere a semiconductorilor cu dilutie magnetica (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 interacțiunile de schimb dintre electronii din banda semiconductorului și electronii localizați pe ionii magnetici conduc la deplasarea spre domeniul de frecvențe mici a benzii interzise. Astfel de procedee folosesc materiale care prezintă o aranjare periodică a elementelor magnetice (spinilor electronici) inasa au dezavantajul ca:

- au o structură cristalină foarte diferită de aceea a  $Si$  și respectiv a  $GaAs$ ;
- creșterea cristalelor este dificilă ;
- temperatura Curie are o valoare joasă,

motiv pentru care acestea nu sunt potrivite pentru aplicații în spintronică.



Problema tehnica pe care o rezolva inventia consta in realizarea unui procedeu tehnologic care sa permita obtinerea unui material sub forma de filme semiconductoare oxidice cu dilutie magnetica de tipul  $Zn_{1-x}Co_xO$ .

Procedeeul de obtinere a semiconductorilor oxidici cu dilutie magnetica, conform inventiei, inlatura dezavantajele de mai sus prin aceea ca este realizat din urmatoarele etape: dizolvarea azotatilor  $Co(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  si  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$  în 60-200 ml apa distilata la un raport molar  $Zn / Co = (1-x) / x$  (unde  $x = 0.04; 0.06; 0.1$ ); incalzirea solutiei apoase de  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  si  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  la o temperatura de 40-50 °C; adaugarea, cu agitare continua timp de 30-60 minute, în solutia calda preparata (40-50°C) a unor solutii apoase de **polivinilpirolidonă (PVP)**, respectiv de **dextran** si realizarea unui raport molar  $Zn / Co / PVP / dextran = (1-x) / x / 0,05 / 0,05$ ; incalzirea în reflux la 40 - 80 °C, timp de 10 - 24 ore a solutiei apoase de azotat de cobalt, azotat de zinc, polivinilpirolidonă (PVP) si dextran, pentru a permite formarea gelului; astfel se obtine un sol omogen și stabil de precursor de  $Zn_{1-x}Co_xO$ ; din acest precursor se realizeaza filme subtiri de semiconductor oxidic cu dilutie magnetica, ZnO dopat cu Co, prin: depunerea succesiva (în trei straturi) a precursorului pe substratul de  $SiO_2/Si$  sau pe substratul de sticla optica, prin spin-coating, cu o viteza de 3000 – 4000 RPM; pretratament termic la 90-100°C timp de 30 – 60 minute a filmelor subtiri de ZnO dopat cu Co si tratament termic la 600 - 850 °C timp de 30 minute - 2 ore în atmosfera de oxigen.

Procedeeul conform inventiei prezinta urmatoarele avantaje:

- controlul eficient al compozitiei si omogenitate mai bună a materiilor prime;
- lipsa formării de faze secundare;
- lipsa unor procese de cristalizare nedorite;
- controlul microstructurii (suprafete specifice mari), pori de dimensiuni mici,
- usor si rapid de realizat;
- diminuarea pierderilor datorate proceselor de evaporare;
- temperaturi de procesare scazute;

- consum energetic mai redus;
- diminuarea poluării mediului înconjurător;
- materii prime accesibile și netoxice;
- preturi de cost reduse;
- obținerea de filme cu proprietăți speciale;
- materialul semiconductor oxidic diluat magnetic conform procedurii menționat este netoxic ;

Invenția este prezentată în continuare prin două exemple de aplicare a procedurii de obținere, în legătură cu figura 1 care reprezintă fluxul tehnologic pentru realizarea unor filme semiconductoare oxidice cu diluție magnetică de tipul  $Zn_{1-x}Co_xO$ .

#### Exemplul 1

Procedura 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 minute, 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 ore 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 RPM în scopul obținerii filmelor semiconductoare oxidice cu diluție magnetică de tipul  $Zn_{1-x}Co_xO$ .

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:

- 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 RPM;
- pretratament termic la 90-100 °C timp de 30 – 60 minute a filmelor subțiri de ZnO dopat cu Co și tratament termic la 600 - 850 °C timp de 30 minute – 2 ore în atmosfera de oxigen.

### Exemplul 2

Procedeul de obtinere a semiconductorilor oxidici cu dilutie magnetica de tipul  $Zn_{1-x}Co_xO$  se realizeaza astfel: azotatul de cobalt si azotatul de zinc sunt dizolvate in 60 ml apa, la un raport molar  $Zn / Co = (1-x) / x$  (unde  $x = 0.04; 0.06; 0.1$ ), la temperatura de  $40^\circ C$ . In solutia calda de saruri de cobalt si zinc se adauga, cu agitare continua timp de 50 minute, o solutie apoasa de polivinilpirolidonă (PVP) si o solutie apoasa de dextran, realizandu-se raportul molar  $Zn / Co / PVP / dextran = (1-x) / x / 0,05 / 0,05$ . Solutia apoasa preparata este incalzita in reflux la temperatura de  $60^\circ C$  timp de 18 ore pentru a permite formarea gelului. Se obtine un sol omogen și stabil de precursor de  $Zn_{1-x}Co_xO$  care este centrifugat cu viteza de 3500 RPM in scopul obtinerii filmelor semiconductoare oxidice cu dilutie magnetica de tipul  $Zn_{1-x}Co_xO$ .

Din acest precursor s-au realizat filme subtiri de semiconductor oxidic cu dilutie magnetica: ZnO dopat cu Co pe substrat de  $SiO_2/Si$  sau de sticla optica prin:

- depunerea succesiva (în trei straturi) a precursorului pe substratul de  $SiO_2/Si$  sau de sticla optica, prin spin-coating, cu o viteza de 3500 RPM;
- pretratament termic la  $90^\circ C$  timp de 30 minute a filmelor subtiri de ZnO dopat cu Co si tratament termic la  $800^\circ C$  timp de 60 minute în atmosfera de oxigen.

Parametrii utilizati in procedeul de obtinere al semiconductorilor oxidici cu dilutie magnetica de tipul  $Zn_{1-x}Co_xO$ , asociati cu caracteristicile acestora sunt prezentate in tabelul 1.

Tabelul 1

Nr. crt	Natura probei	Temp trat. termic ( $^\circ C$ )	Timp refluxare (h)	Dimens medie a cristalitului (nm)	Analiza cristalografica (structura)	Analiza UV-VIS (eV)	Determinari magnetice	
							Hc (Oe)	H <sub>sat</sub> (kOe)
1	$Zn_{1-x}Co_xO$	600-850	10-24	40 - 80	Wurtzit	3.3	50 -100	> 3

Procedeul conform inventiei prevede folosirea ca materie prima a azotatului de cobalt, a azotatului de zinc, a polivinilpirolidonei si a dextranului.

Materialul semiconductor oxidic cu dilutie magnetica, conform inventiei,

are aplicatii in spintronica si se obtine prin metoda sol-gel.

Filmele semiconductoare oxidice cu dilutie magnetica de tipul  $Zn_{1-x}Co_xO$  sunt caracterizate prin difractie de raze X, spectre UV-VIS in reflexie si determinari magnetice.

Semiconductorii oxidici cu dilutie magnetica pe baza de ZnO dopat cu cobalt obtinuti conform inventiei prin metoda sol-gel prezinta o retea cristalina de tip wurtzit, dimensiunea medie de cristalit = 40 - 80 nm, o banda de energie interzisă de 3.3 eV si sunt feromagnetice la temperatura camerei (probele se saturează într-un câmp magnetic  $H_{sat} > 3$  kOe și ciclul histerezis este desfăcut ( $H_c = 70$  Oe)).

## Revendicare

Procedeul de obtinere a semiconductorilor oxidici cu dilutie magnetica, caracterizat prin aceea ca este realizat din urmatoarele etape: dizolvarea azotatilor  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  si  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  în 60-200 ml apa distilata la un raport molar  $\text{Zn} / \text{Co} = (1-x) / x$  (unde  $x = 0.04; 0.06; 0.1$ ); incalzirea solutiei apoase de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  si  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  la o temperatura de  $40-50^\circ\text{C}$ ; adaugarea, cu agitare continua timp de 30-60 minute, în solutia calda preparata ( $40-50^\circ\text{C}$ ) a unor solutii apoase de **polivinilpirolidonă (PVP)**, respectiv **dextran** si realizarea unui raport molar  $\text{Zn} / \text{Co} / \text{PVP} / \text{dextran} = (1-x) / x / 0,05 / 0,05$ ; incalzirea în reflux la  $40 - 80^\circ\text{C}$ , timp de 10 - 24 ore a solutiei apoase de azotat de cobalt, azotat de zinc, polivinilpirolidonă (PVP) si dextran, pentru a permite formarea gelului; astfel se obtine un sol omogen și stabil de precursor de  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ; din acest precursor se realizeaza filme subtiri de semiconductor oxidic cu dilutie magnetica, ZnO dopat cu Co, prin: depunerea succesiva (în trei straturi) a precursorului pe substratul de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  sau pe substratul de sticla optica, prin spin-coating, cu o viteza de 3000 – 4000 RPM; pretratament termic la  $90-100^\circ\text{C}$  timp de 30 – 60 minute a filmelor subtiri de ZnO dopat cu Co si tratament termic la  $600 - 850^\circ\text{C}$  timp de 30 minute - 2 ore în atmosfera de oxigen.

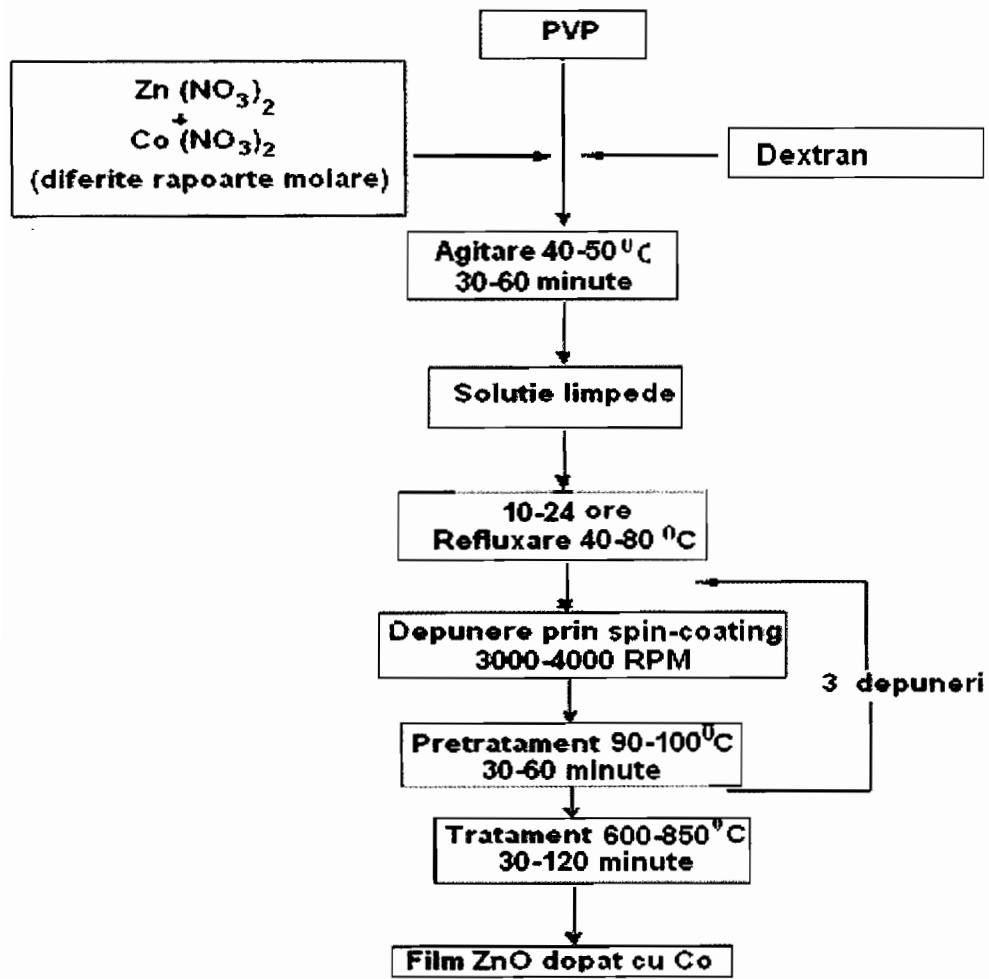


Fig 1