



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2012 00901**

(22) Data de depozit: **29.11.2012**

(41) Data publicării cererii:
30.06.2014 BOPI nr. **6/2014**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
METALE NEFEROASE ȘI RARE - IMNR,
BD.BIRUIŢEI NR.102, PANTELIMON, IF,
RO**

(72) Inventatori:
• **PITICESCU RADU ROBERT,
ȘOS. NICOLAE TITULESCU NR.155, BL.21,
SC.C, ET.2, AP.90, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **RUSTI CRISTINA FLORENTINA,
STR. MARIUS EMANOIL BUTEICA NR. 8,
BL. 62, AP. 37, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,
RO;**
• **PITICESCU ROXANA MIOARA,
ȘOS. NICOLAE TITULESCU NR. 155,
BL. 21, SC. C, ET. 2, AP. 90, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **POPESCU LAURA MĂDĂLINA,
STR. DELINEȘTI NR.4, BL.TD 45, AP.14,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **PROCEDEU HIDROTERMAL-ELECTROCHIMIC IN SITU DE
OBȚINERE A FILMELOR SUBȚIRI NANOSTRUCTURATE DIN
DIOXID DE TITAN DOPAT CU COBALT**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a filmelor subțiri nanostructurate, din dioxid de titan dopat cu cobalt. Procedeu conform invenției este bazat pe depunerea hidrotermal-electrochimică, într-o singură etapă, in situ, la temperaturi de 150...200°C, timp de 1...10 min, a filmelor subțiri nanostructurate, din dioxid

de titan dopat cu 0,5...10% cobalt, având distribuție omogenă a dopantului pe suprafața depunerii.

Revendicări: 2
Figuri: 3



Procedeu hidrotermal-electrochimic in situ de obtinere a filmelor subtiri nanostructurate din dioxid de titan dopat cu cobalt

Inventia se refera la un procedeu de obtinere a filmelor subtiri nanostructurate din dioxid de titan dopat cu cobalt bazat pe depunerea electrochimica in-situ a suspensiilor de pulberi nanostructurate dopate obtinute hidrotermal.

Oxizii semiconductori diluati pe baza de dioxid de titan dopat cu cobalt au devenit un material de interes cu un important potential de aplicatii in spintronica datorita proprietatilor sale feromagnetice [1, 2]. Pentru a fi utilizate in dispozitive, aceste materiale se utilizeaza de obicei sub forma de acoperiri si filme subtiri pe diferite substraturi. In acest scop au fost propuse diferite metode de obtinere a filmelor subtiri nanostructurate utilizand procese fizice sau chimice.

Astfel in [3] tinte ceramice de $\text{Co}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0.03, 0.05$ si 0.07) au fost preparate prin procedeu conventional prin reactii in stare solida pornind de la pulberi de TiO_2 anatase ($> 99.9\%$) si Co ($> 99.9\%$) macinate umed timp de 12 ore intr-o moara cu bila utilizand alcool ca solvent si presarea izostatica la rece a tintelor la o presiune de 98 MPa. Tintele cu dimensiuni de 5 mm grosime si 25 mm in diametru au fost sinterizate la 1450°C timp de 6 ore. Filmele de $\text{Co}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ($0.03 \leq x \leq 0.07$) au fost crescute pe substraturi de $\text{Si}(100)$ si $\text{LaAlO}_3(100)$ prin ablatie laser pulsatorie (PLD) la presiuni de lucru de 0.13×10^{-5} ~ 0.13×10^{-6} MPa in atmosfera de oxigen ultrapur. Temperatura substratului a variat intre temperatura camerei si 700°C . Filmele depuse au fost tratate termic in atmosfera de oxigen la 800°C timp de 30 minute. Analiza prin difractie de raze X si microscopie electronica au evidentiat formarea unei structuri uniforme.

In [4] filme de $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ cu $x = 0.01$ - 0.07 si structura anatas sau rutil au fost depuse prin metoda PLD pe substrat monocristalin de LaAlO_3 , SrTiO_3 si Al_2O_3 . Filmele au prezentat la temperatura camerei un moment magnetic de $1.7 \mu_B/\text{Co}$ in faza anatas si $0.6 \mu_B/\text{Co}$ in faza rutil.

Acoperiri pe baza de oxid de cobalt si titan sub forma de filme cu unul sau mai multe straturi pentru utilizare ca strat capacitiv pe substrat de siliciu au fost obtinute prin metoda de depunere a straturilor atomice pe substrat de siliciu in scopul obtinerii unor dispozitive electronice [5].

Principalele dezavantaje ale acestor procedee sunt legate de aparatura complicata, necesitatea realizarii unui vid inaintat sau a unei atmosfere controlate si necesitatea de a sintetiza precursorul solid inainte de depunerea propriu zisa.

In [6] se descrie obtinerea unor filme de TiO_2 dopat cu Co prin procedeul sol-gel. Ca materii prime s-au utilizat $Ti(OC_4H_9)_4$ si $Co(CH_3CO_2)_2$ care au fost amestecate in etanol uscat corespunzator unui raport molar Co:Ti de 5:95 pana la 20:80. Pentru sabilizare s-au adaugat acid azotic si acetil-acetona. Solutia a fost amestecata viguros timp de 2 ore si apoi imbatranita timp de 24 h la temperatura camerei, obtinandu-se o solutie transparenta stabila in aer. Ca substrat s-a utilizat Si (0 0 1). Depunerea filmului pe substrat s-a facut prin metoda spin-coating in doua etape la viteze de rotatie de 500 rotatii/min timp de 10 s si respectiv 3000 rotatii/min timp de 30 s. Filmul umed a fost uscat timp de 10 min. la $100^\circ C$ intr-un cuptor. Controlul grosimii filmului a fos realizat prin repetarea procedurii de 4-8 ori, rezultand filme cu grosime pana la 600 nm. In final filmele au fost tratate 1 ora la $600^\circ C$ in aer. Principala problema pe care o ridica acest procedeu chimic este legata de utilizarea unor precursori organo-metalici toxici si care necesita stabilizarea lor in conditiile speciale.

Dupa cunostintele noastre nu exista nici o lucrare sau patent care descriu obtinerea filmelor de TiO_2 dopat cu Co prin acest procedeu. In [7] se descrie obtinerea hidrotermal - electrochimica in 2-3 etape a unor filme de hidroxiapatita orientata (HAP) pe substrat de paladiu cu aplicatii in aparate cu conductie ionica sau protonica.

Procedeul de depunere hidrotermal-electrochimica propus conform brevetului inlatura dezavantajele mentionate anterior prin aceea ca permite sinteza precursorului si depunerea filmului in-situ, intr-o singura etapa, la temperaturi joase, cu consum redus de materiale, obtinandu-se filme nanocristaline pe baza de dioxid de titan cu structura anatas dopat cu 0,5-10% greutate cobalt, distribuit omogen in reseaua cristalina pe intreaga suprafata a filmului.

Figura 1 prezinta curba crono-amperometrica la depunerea hidrotermal - electrochimica a filmului de dioxid de titan anatas dopat cu 2.5 % cobalt.

In figura 2 este prezentata curba de voltametrie ciclica la depunerea hidrotermal - electrochimica a filmului de dioxid de titan anatas dopat cu 2.5 % cobalt.

In figura 3 este prezentata micrografia SEM si analiza EDAX a filmului de dioxid de titan anatas dopat cu 2.5 % cobalt depus prin procedeul hidrotermal - electrochimic.

Se prezinta in continuare un exemplu de realizare a inventiei.

Obtinerea filmelor de dioxid de titan cu structura anatas dopat cu 2,5 % greutate cobalt a fost realizata intr-o autoclava de otel inoxidabil captusita cu un vas de teflon (de tip CORTEST INC., USA), prevazuta cu trei electrozi: electrod de lucru pe care a fost fixat substratul de

titan pe care se face depunerea, contra-electrodul confectionat din niobiu platinat si electrodul de referinta format dintr-un tub capilar de teflon in care se afla electrodul de argint/clorura de argint. Electrodul de lucru din titan a fost acoperit pe una din fete cu o rasina epoxidica pentru a realiza depunerea pe o singura fata a substratului. Materiile prime utilizate au fost solutie apoasa de oxiclorigura de titanil TiO_2Cl_2 si acetat de cobalt $[Co(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O]$. Cantitatile introduse au fost folosite pentru prepararea a 1000 ml de solutie. Solutia initiala de oxiclorigura de titanil Merck (105,47 ml), acetat de cobalt (99 % Chimopar) si apa distilata (100 ml) au fost amestecate intr-un pahar Berzelius prin agitare cu ajutorul unui agitator magnetic si au fost apoi adaugate prin picurare sub agitare intr-un alt pahar Berzelius in care se aflau 9 ml de KOH dizolvat in 500 ml apa distilata. Dupa 10 - 15 minute de agitate, pH-ul solutiei obtinute a fost ajustat la valoarea de 9,5 cu aproximativ 44 ml KOH. Pentru obtinerea unei suspensii stabile s-au adaugat 38 mL sare de sodiu a acidului poli-acrilic (PAAS 0.0435M) si 200 ml etanol. Suspensia astfel obtinuta a fost supusa tratamentului hidrotermal - electrochimic la temperaturi cuprinse intre 150 - 200°C timp de 1 - 10 minute la presiune autogena, la valori de potential de lucru de 1000-1500 mV .

Dupa depunere, electrozii au fos scosi din autoclava iar electrodul de titan a fost spalata cu apa distilata si uscat in etuva la 105°C pana la greutate constanta. Morfologia filmului si distributia Co a fost analizata prin microscopie electronica de transmisie cuplata cu analiza de dispersie EDAX.

Bibliografie

- [1] A.K. Pradhan, D. Hunter, B.D. Hunter, J.B. Dadson, K. Zhang, R.R. Rakhimov, "Oxide-based diluteferromagnetic semiconductors: ZnMnO and Co-TiO₂", *J. Appl. Phys.*, 2006, 99, 08 M 108-1-3.
- [2] N.N. Hai, N.T. Khoi, P.V. Vinh, "Preparation and magnetic properties of TiO₂ doped with V, Mn, Co, La", *J. Phys. Conf. Series*, 2009, 187, 1-8
- [3] M. Bibes, M. Bowen, A. Barthélémy, A. Anane, K. Bouzouane, C. Carretero, E. Jacquet and J.-P. Contour, Growth and characterization of TiO₂ as a barrier for spin-polarized tunneling, *Appl. Phys. Letters*, 2003, 82 (19)
- [4] P.A. Kennedy, R.J. Xin, Yan Parker, Investigation of the cobalt distribution in the room temperature ferromagnet TiO₂:Co, *J. Appl. Physics*, 2003, 93(10), 7864-7866
- [5] - Patent US 2012/0074487 A1 din 29 martie 2012
- [6- L.F. Liu, J.F. Kang, Y. Wang, H. Tang, L.G. Kong, L. Sun, X. Zhang, R.Q. Han, The influence of hydrogen annealing on magnetism of Co-doped TiO₂ films prepared by sol-gel method, *J. Magnetism and Magnetic Materials* 308 (2007), 85-89]
- [7] US patent 7943269 B din 17 mai 2011.

Revendicari

1. Procedeu de depunere in-situ hidrotermal-electrochimica prin voltametrie ciclica pe substrat de titan a filmelor nanocristaline de dioxid de titan cu structura anatas dopat cu 0.5 - 10 % cobalt, avand distributie omogena a dopantului pe suprafata depunerii, la temperaturi de 150-200 °C timp de 1-10 min.
2. Procedeu de depunere in-situ hidrotermal-electrochimica prin crono-amperometrie, pe substrat de titan a filmelor nanocristaline de dioxid de titan cu structura anatas dopat cu 0.5 - 10 % cobalt, avand distributie omogena a dopantului pe suprafata depunerii.

Figuri

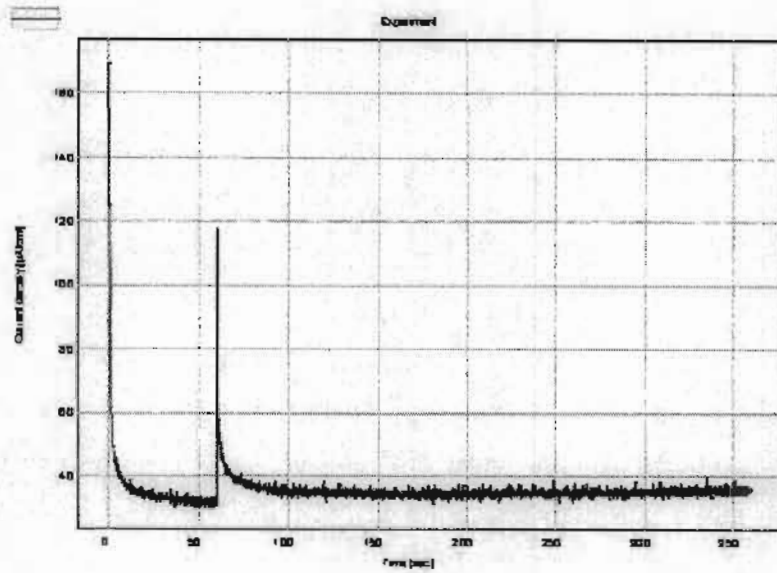


Figura 1. Curba crono-amperometrica la depunerea hidrotermal - electrochimica a filmului de dioxid de titan anatas dopat cu 2.5 % cobalt

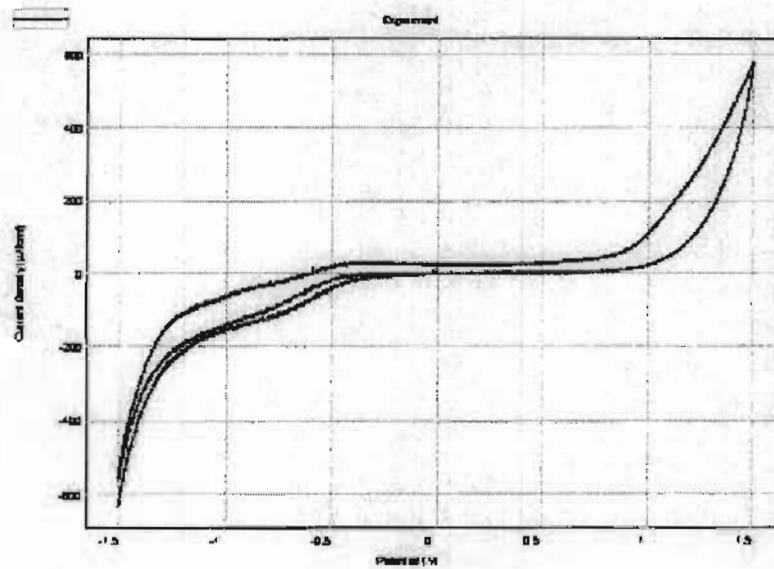


Figura 2. Curba de voltametrie ciclica la depunerea hidrotermal - electrochimica a filmului de dioxid de titan anatas dopat cu 2.5 % cobalt

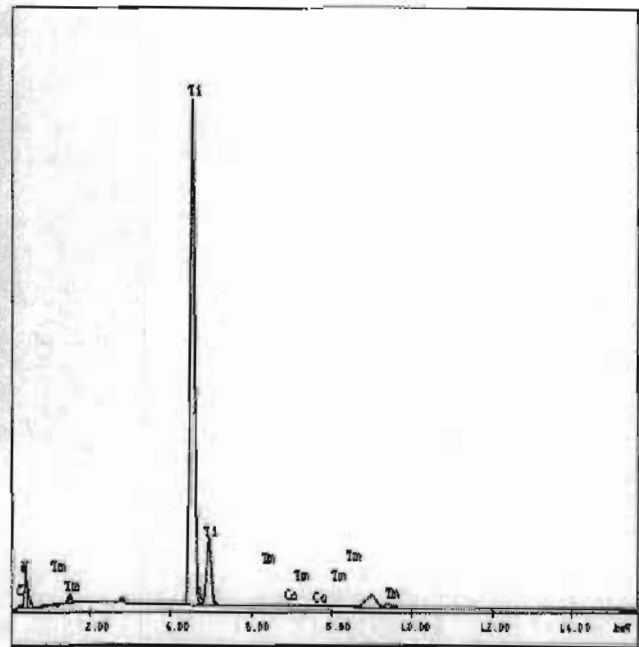


Figura 3. Micrografia SEM si analiza EDAX a filmului de dioxid de titan anatas dopat cu 2.5 % cobalt depus prin procedeul hidrotermal - electrochimic