



(11) **RO 130250 B1**

(51) Int.Cl.

**C22C 1/04** (2006.01);

**B22F 3/10** (2006.01);

**G02B 27/28** (2006.01)

(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2013 00907**

(22) Data de depozit: **27/11/2013**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/12/2018** BOPI nr. **12/2018**

(41) Data publicării cererii:  
**29/05/2015** BOPI nr. **5/2015**

(73) Titular:  
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
OPTOELECTRONICĂ - INOE 2000,**  
*STR. ATOMIȘTILOR NR.409, MĂGURELE,  
IF, RO*

(72) Inventatori:  
• **RUSU MĂDĂLIN ION,**  
*STR. PRELUNGIREA GHENCEA NR. 53,  
BL. F2, SC. C, ET. 3, AP. 126, BRAGADIRU,  
IF, RO;*

• **GRIGORESCU  
CRISTIANA-EUGENIA-ANA,**  
*STR. BRÂNDUȘILOR NR. 6, BL.V70, SC. 4,  
ET. 3, AP. 60, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,  
RO*

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**M. I. RUSU, R. SĂVĂSTRU, D. SĂVĂSTRU,  
D. TENCIU ET. AL., "PULSED LASER  
DEPOSITION OF (Co, Fe)-DOPED ZnSnSb  
AND MnGeSb THIN FILMS ON SILICON",  
APPLIED SURFACE SCIENCE, VOL.284,  
PP.950-955, P.951, 2013;  
US 2003/113053 A1; CN 101615634 A**

(54) **PROCEDEU DE PRODUCERE A UNUI MATERIAL  
POLICRISTALIN TIP  $MnGe_xSb_y$  DOPAT CU Co SAU Fe**



# RO 130250 B1

1           Invenția se referă la un procedeu de preparare a unui material policristalin tip  
MnGe<sub>x</sub>Sb<sub>y</sub> dopat cu Co sau Fe, sub formă de pelete, acest material fiind destinat  
3 tehnologiei de semiconductori magnetici diluați (SMD), cu aplicații în spintronică,  
optoelectronică și tehnologia informației.

5           O problemă critică în dezvoltarea de dispozitive electronice, magneto-optice  
și spintronice rezultă din mecanismele care apar la nivelul interfețelor încorporate în  
7 structurile lor. De exemplu, diferențele mari dintre valorile rezistivității unui metal  
feromagnetic și ale unui semiconductor la interfața dintre ele diminuează injecția  
9 spinului polarizat și, de aceea, introducerea unei bariere tunel este esențială în astfel  
de sisteme. O interfață ideală într-un dispozitiv cu injecție de spin s-ar construi între  
11 doi semiconductori, dintre care unul ar trebui să formeze contacte feromagnetice,  
adică să fie un semiconductor magnetic diluat.

13           Stadiul actual al tehnologiei în DMS identifică progrese importante în  
dezvoltarea compușilor GaMnAs, InMnAs și GaMnN (III-Mn-V), ale căror temperaturi  
15 Curie ( $T_C$ ) au valori cel mult egale cu temperatura camerei.

Extinderea aplicațiilor necesită temperaturi Curie superioare temperaturii ca-  
17 merei, și o gamă mai largă de semiconductori magnetici diluați, incluzând, de exem-  
plu, compuși ternari II-IV-V<sub>2</sub> dopați cu elemente feromagnetice (de exemplu, Fe, Co).

19           Este important de menționat că, în astfel de sisteme cu proprietăți de interfață  
adaptabile, se pot îmbunătăți în mod semnificativ efectele magneto-rezistive sau  
21 eficiența injecției de spin.

Sunt cunoscute mai multe procedee tehnologice de preparare a unor compuși  
23 II-IV-V<sub>2</sub> ca, de exemplu, ZnSnSb<sub>2</sub>, sub formă de material policristalin, prin tehnici  
variate, cum ar fi Traveling Heater Method - THM, Bridgman (**N. Yammamoto,**  
25 **"Ternary and Multinary Compounds for the 21st Century", IPAP Books 1 (2001)**),  
cristalizare directă din topitură (**N. K. Sato et al, J. Appl. Phys, 89, 7027 (2001), S.**  
27 **Orlova et al., "Cryst. Res. Technol." 37, 540 (2002)**), reacție în stare solidă (**A.**  
29 **Ashida et al., "Ternary and Multinary Compounds for the 21st Century", IPAP**  
**Books 1(2001)**).

O mențiune privind compusul MnGeSb<sub>2</sub> se găsește în brevetul  
31 **US 6990261 B2/2006**, fără specificarea „material policristalin”. Dezavantajele  
procedeelor menționate anterior sunt costurile ridicate, imposibilitatea de a obține  
33 policristal cu dimensiuni mari (de exemplu, 20...30 mm diametru), nereproducti-  
bilitatea calităților materialului rezultat.

35           Este cunoscut un procedeu de producere a unui film policristalin tip  
Mn-Ge<sub>x</sub>-Sb<sub>y</sub> dopat cu Fe și Co, în particular, tip MnGe<sub>0.83</sub>-Sb<sub>2.08</sub>-Co<sub>0.25</sub> (**M.I.Rusu, et**  
37 **al., "Pulsed laser deposition of (Co, Fe)-doped ZnSnSb and MnGeSb thin films**  
**on silicon", Applied Surface Science Vol. 284, 1 November 2013, pp. 950-955**),  
39 filmul policristalin fiind realizat prin depunere cu laser pulsant pe substrat de siliciu, a  
elementelor obținute în urma ablației cu laserul pulsant a unor ținte obținute din pelete  
41 de MnSb, GeSb, Co sau Fe. Obținerea țintelor binare a decurs prin fazele de:  
cântărire de pulberi corespunzătoare producerii compușilor: Mn-Sb și Ge-Sb,  
43 amestecarea pulberilor într-o moară cu bile un timp precalculat, și la o viteză  
prestabilită ca optimă, presarea amestecurilor rezultate în pelete de 25 mm diametru  
45 și 4 mm grosime, la o presiune predeterminată, tratarea termică a peletelor în flux de  
argon la o temperatură de sinterizare a pulberilor, specifică acestor compuși de

# RO 130250 B1

aliere: GeSb (circa 400°C) și MnSb (circa 800°C), remăcinarea împreună a peletelor din cei doi binari în moară cu bile, pentru formarea compusului ternar, topirea și recristalizarea țintelor finale în creuzet de alumină cu capac, în flux de argon, la o temperatură specifică, un timp predeterminat. Țintele de MnGeSb astfel obținute, și țintele de Co și de Fe au fost ablate alternativ cu laser pulsant, pentru depunerea compușilor și elementelor ca succesiune de straturi pe substratul de Si, și formarea de strat policristalin tip Mn-Ge-Sb dopat cu Fe și Co (p. 951).

De asemenea, documentul **US 2003/113053 A1** dezvăluie posibilitatea producerii unui compus tip  $MnGeSb_2$ , iar documentul **CN 101615634 A** prezintă un monocristal tip  $Ge_{1-x}Mn_x$  magnetic și semiconductor, produs prin creștere epitaxială pe substrat de Ge dopat cu Sb.

Un obiectiv al invenției este de a obține un material policristalin  $MnGe_xSb_y$  ( $x = 0,5-1,0$ ;  $y = 1,5-2,2$ ) dopat cu Co sau cu Fe sub formă de pelete cu dimensiuni de 20...30 mm și proprietăți reproductibile, în mod economic, cu număr de faze minimal.

Procedeul conform invenției, de producere a unui material policristalin tip  $MnGe_xSb_y$  dopat cu Co sau Fe, cu  $x = 0,5 \div 1,0$ ;  $y = 1,5 \div 2,2$ , rezolvă această problemă tehnică prin aceea că este realizat prin fazele de: realizare a unui amestec de pulberi compus din: 5...10 g pulbere de Mn, 10...15 g pulbere de Ge, 30...35 g pulbere de Sb, 0,1...0,3 g pulbere de Co sau Fe, amestecarea pulberilor într-o moară cu bile timp de 100...300 min la o viteză de 400...500 rpm, amestecul rezultat fiind apoi presat în pelete de 10...30 mm diametru și 2...4 mm grosime la o presiune de 8...10 tf, tratarea termică a peletelor în flux de argon la  $T_1 = 1100...1200^\circ C$  timp de până la 150 min, remăcinarea peletelor tratate termic în moară cu bile, presarea pulberii rezultate în noi pelete, topirea peletelor finale în creuzet de alumină cu capac, în flux de argon, la o temperatură  $T_2 = 1100...1350^\circ C$  timp de până la 400 min și recristalizarea acestora.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- procedeul de obținere este simplu și oferă avantajul că produce un material masiv plecând de la amestecuri binare sau de la amestecuri ternare, în funcție de compozițiile finale dorite;

- permite obținerea unor materiale cu proprietăți reproductibile;

- permite obținerea unui material nou cu o gamă de compoziții controlabile, care lărgeste orizontul materialelor feromagnetice, și care poate fi testat în structurile dispozitivelor actuale;

- necesită costuri reduse;

- are randament ridicat;

- conduce la aplicații de mare interes, care pot contribui în mod semnificativ la stadiul actual al tehnologiei în semiconductori magnetici diluați (DMS).

Invenția este prezentată pe larg în continuare, prin două exemple de realizare a acesteia, în legătură și cu fig. 1...3, ce reprezintă:

- fig. 1, schema instalației pentru aplicarea procedurii;

- fig. 2, regimul termic pentru tratarea peletelor presate de  $MnGe_xSb_y$ ;

- fig. 3, regimul termic pentru obținerea peletelor policristaline de  $MnGe_xSb_y$  prin aplicarea procedurii conform invenției.

# RO 130250 B1

1            Existența familiilor de compuși disponibili permite o ajustare a proprietăților  
acestora și poate fi extinsă chiar atunci când se analizează aliajele din cadrul  
3            aceleiași familii.

             Problema pe care o rezolvă invenția este de a realiza un procedeu de obținere  
5            a materialului policristalin  $MnGe_xSb_y$  ( $x = 0,5-1,0$ ;  $y = 1,5-2,2$ ) dopat cu Co sau cu Fe  
sub formă de pelete cu dimensiuni 20...30 mm și proprietăți reproductibile.

             Procedeu de obținere a materialului policristalin  $MnGe_xSb_y$  ( $x = 0,5-1,0$ ;  
7             $y = 1,5-2,2$ ) dopat cu Co sau cu Fe sub formă de pelete cu dimensiuni 20...30 mm  
9            și proprietăți reproductibile constă în cântărirea pulberilor de elemente Mn, Ge, Sb,  
Co, Fe, în cantitățile și proporțiile corespunzătoare, de exemplu: 5...10 g pulbere de  
11           Mn, 10...15 g pulbere de Ge, 30...35 g pulbere de Sb, 0,1...0,3 g pulbere de Co sau  
Fe, amestecarea pulberilor în moară cu bile timp de 100...300 min cu o viteză de  
13           400...500 rpm, amestecul rezultat fiind apoi presat în pelete de 10...30 mm diametru  
și 2...4 mm grosime, la o presiune de 8...10 tf, tratarea termică a peletelor în  
15           flux/atmosferă de argon, utilizând un regim prestabilit cu diferite viteze de rampă și  
pantă, și cu un singur palier de temperatură, reluându-se apoi procesul de măcinare  
17           a peletelor astfel obținute, pentru optimizarea omogenizării aliajului și presarea în noi  
pelete, urmând o etapă de topire și recristalizare a ultimelor pelete în creuzete de  
19           alumina cu capac, în atmosferă de argon și utilizând un regim termic cu trei paliere  
pe rampă și o pantă.

## 21            **Exemplul 1**

             Pentru aplicarea procedurii conform invenției, plecând de la amestecuri  
23           ternare, se cântăresc: pulbere Mn 5...10 g, pulbere Ge 10...15 g, pulbere Sb  
30...35 g, pulbere Co sau Fe 0,1...0,3 g, se amestecă împreună într-o moară cu bile  
25           timp de 100...300 min la o viteză de 400...500 rpm. Amestecul rezultat se presează  
în pelete de 10...30 mm diametru și 2...4 mm grosime la o presiune de 8...10 tf, care  
27           se introduc apoi în instalația din fig. 1, și se tratează termic în flux de argon utilizând  
regimul din fig. 2 (încălzire cu o viteză de 15...20°C/min până la atingerea unui palier  
29           de 1100...1200°C, și răcire cu o viteză de 35...45°C/min).

             Peletele tratate termic se macină din nou în moara cu bile, pentru optimizarea  
31           omogenității, se presează pulberea rezultată în noi pelete, urmând o etapă de topire  
și recristalizare a ultimelor pelete în creuzete de alumina cu capac, introduse în  
33           instalația din fig. 1, în flux de argon, și utilizând regimul termic din fig. 3 (primul palier  
termic:  $T_a = 675\pm 795^\circ\text{C}$ , cu durată de 50...70 min, ridicarea temperaturii cu o viteză  
35           de 5...8°C/min, până la atingerea celui de-al doilea palier termic,  $T_b = 950\pm 1050^\circ\text{C}$ ,  
cu o durată de 50...70 min, continuând apoi ridicarea temperaturii cu 4...6°C/min,  
37           până la atingerea ultimului palier, la o temperatură de 1100...1300°C și durată de  
70...90 min, urmând apoi răcirea cu o viteză de 5...10°C/min, până la temperatura  
39           camerei).

# RO 130250 B1

## Exemplul 2

Pentru aplicarea procedurii conform invenției, pornind de la amestecuri binare, se produc, într-o primă etapă, amestecuri din pulberi de Mn-Ge, Ge-Sb și Mn-Sb, care se macină pe rând în moara cu bile (**Songlin, Dagula, O. Tegus, E. Bruck, F. R. de Boer, K. H. J. Buschow, "Journal of Alloys and Compounds" 337 (2002) 269**), la o viteză de rotație de 250...350 rpm, timp de 30...90 min. Amestecurile obținute sunt presate sub 10...16 tf în pelete (diametru de 20...25 mm și grosimea de 2...4 mm), și sunt sinterizate în instalația din fig. 1, în flux de argon, la temperaturi selectate din diagramele de fază binare corespunzătoare, utilizând un regim termic de tipul celui din fig. 2. Peletele obținute prin sinterizare sunt măcinate din nou, pentru a pregăti amestecuri de pulberi ternare cum ar fi: (GeSb) + (MnSb) la 400...500 rpm, timp de 200...300 min. Respectivetele amestecuri de pulberi sunt încărcate în creuzete de alumină cu capac, și sunt introduse apoi în instalația din fig. 1, urmând etapa de topire și recristalizare în flux de argon, aplicându-se regimul termic din fig. 3.

# RO 130250 B1

## Revendicări

1

3

1. Procedeu de producere a unui material policristalin tip  $MnGe_xSb_y$  dopat cu Co sau Fe, cu  $x = 0,5 \div 1,0$ ;  $y = 1,5 \div 2,2$ , realizat prin fazele de: dozare a unor pulberi de producere a compusului ternar  $Mn-Ge_x-Sb_y$ , amestecarea pulberilor într-o moară cu bile un timp precalculat, și la o viteză prestabilită ca optimă, presarea amestecului rezultat în pelete de 10...30 mm diametru și 2..4 mm grosime, la o presiune predeterminată, tratarea termică a peletelor în flux de argon, la o temperatură de sinterizare a pulberilor, remăcinarea peletelor tratate termic în moară cu bile, pentru formarea compusului ternar, formarea produsului final prin topirea pulberii obținute și recristalizare în creuzet de alumina cu capac, în flux de argon, la o temperatură specifică, un timp predeterminat, **caracterizat prin aceea că** amestecul de pulberi de producere a compusului ternar  $Mn-Ge_x-Sb_y$  este compus din 5...10 g pulbere de Mn, 10...15 g pulbere de Ge, 30...35 g pulbere de Sb, 0,1...0,3 g pulbere de Co sau Fe, amestecarea pulberilor în moara cu bile se face timp de 100...300 min la o viteză de 400...500 rpm, formarea peletelor are loc la o presiune de 8...10 tf, tratarea termică a peletelor în flux de argon este realizată la  $T_1 = 1100 \div 1200^\circ C$ , timp de până la 150 min, iar după remăcinarea peletelor este realizată presarea pulberii rezultate în noi pelete, care, după topire în creuzet, sunt recristalizate la o temperatură de 1100...1350°C timp de până la 400 min.

11

13

15

17

19

21

2. Procedeu de producere a unui material policristalin, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** regimul termic pentru sinterizarea peletelor de amestec din pulberi de Mn, Ge, Sb este realizat cu o viteză de încălzire de 15...20°C/min până la atingerea unui palier de 1100...1200°C, și cu o viteză de răcire de 35...45°C/min.

23

25

27

3. Procedeu de producere a unui material policristalin, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** regimul termic pentru topirea și recristalizarea în flux de argon a peletelor de amestec din pulberi de Mn, Ge, Sb este realizat cu o viteză de încălzire de 5...10°C/min, până la atingerea primului palier termic:  $T_a = 675 \div 795^\circ C$ , a cărui durată este de 50...70 min, urmând ridicarea temperaturii cu o viteză de 5...8°C/min, până la atingerea celui de-al doilea palier termic,  $T_b = 950 \div 1050^\circ C$ , cu o durată de 50...70 min, continuând apoi ridicarea temperaturii cu 4...6°C/min, până la atingerea ultimului palier, la o temperatură de 1100...1300°C și durată de 70...90 min, urmând apoi răcirea cu o viteză de 5...10°C/min, până la temperatura camerei.

29

31

33

35

# RO 130250 B1

(51) Int.Cl.  
**C22C 1/04** (2006.01);  
**B22F 3/10** (2006.01);  
**G02B 27/28** (2006.01)

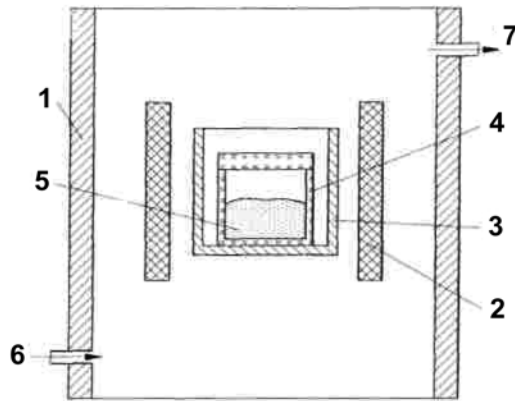


Fig. 1

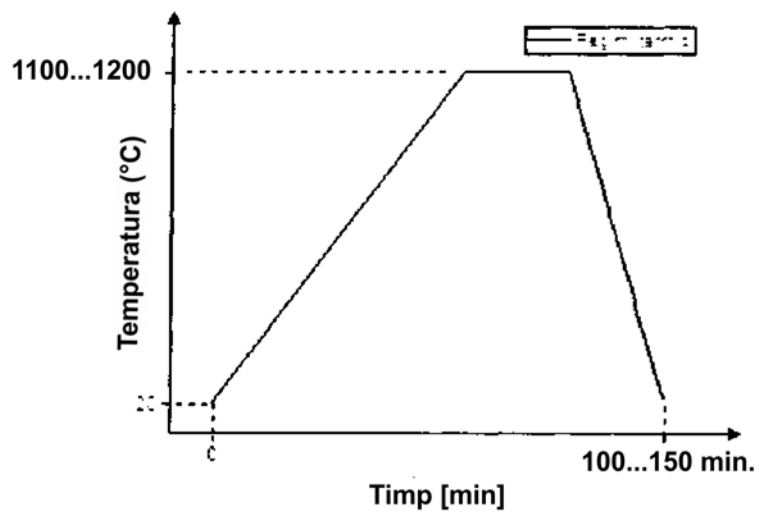


Fig. 2

(51) Int.Cl.  
**C22C 1/04** (2006.01);  
**B22F 3/10** (2006.01);  
**G02B 27/28** (2006.01)

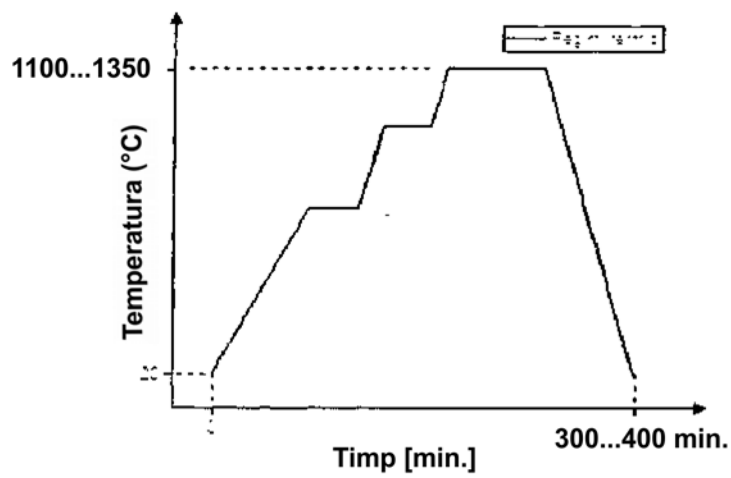


Fig. 3

