



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2013 00907

(22) Data de depozit: 27.11.2013

(41) Data publicării cererii:
29.05.2015 BOPI nr. 5/2015

(71) Solicitant:
• 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

(54) PROCEDEU DE PREPARARE A POLICRISTALULUI
 $MnGe_xSb_y$ ($x=0,5-1,0$; $y=1,5-2,2$) DOPAT CU Co SAU Fe

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de preparare a peletelor policristaline dintr-un aliaj de $MnGe_xSb_y$, unde $X = 0,5...1,0$ și $y = 1,5...2,2$, dopat cu Co sau Fe, acest sistem feromagnetic fiind folosit în procesul de fabricație a semiconductorilor magnetici diluați, cu aplicații în spintronică, optoelectronică și tehnologia informației. Procedeu conform invenției constă în cântărirea pulberilor de Mn, Ge, Sb, Co și Fe în cantitățile și proporțiile corespunzătoare, amestecarea lor în moara cu bile timp de 100...300 min, cu o viteză de rotație cuprinsă în intervalul 400...500 rot/min, presarea amestecului în pelete cu diametrul de 10...30 mm și 2...4 mm grosime, la o presiune de 8...10 t, tratarea termică într-o atmosferă de argon, utilizând un singur palier de temperatură și un regim prestabil, cu diferite viteze de rampă și pantă, după care se reia procesul de măcinare a peletelor astfel obținute, pentru optimizarea omogenizării aliajului și presarea unor noi pelete, urmată de o etapă de topire și recristalizare a ultimelor pelete în creuzete de alumina cu capac, în atmosferă de argon, utilizând un regim termic cu trei paliere pe rampă și o pantă.

Revendicări: 5
Figuri: 3

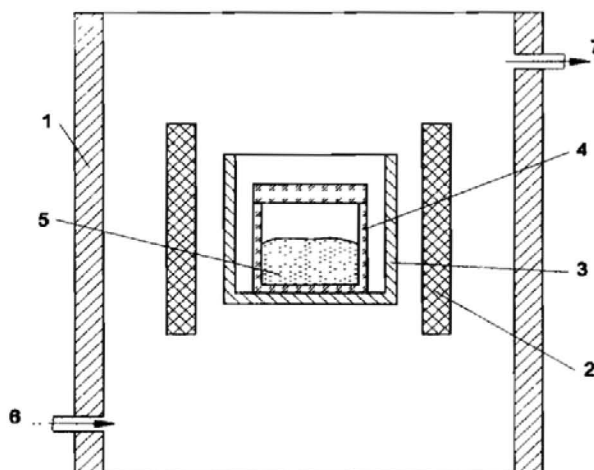


Fig. 1



Invenția se referă la un procedeu de preparare a peletelor policristaline de $MnGe_xSb_y$ ($x=0.5-1.0$; $y=1.5-2.2$) dopat cu Co sau Fe, acest sistem feromagnetic II-IV-V fiind destinat tehnologiei de semiconductori magnetici diluați (SMD), cu aplicații în spintronica, optoelectronica, tehnologia informației.

O problemă critică în dezvoltarea de dispozitive electronice, magneto-optice și spintronice rezultă din mecanismele care apar la nivelul interfețelor încorporate în structurile lor. De exemplu, diferențele mari dintre valorile rezistivității unui metal feromagnetic și a unui semiconductor la interfața dintre ele diminuează injecția 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 doi semiconductori dintre care unul ar trebui să formeze contacte feromagnetice, adică să fie un semiconductor magnetic diluat.

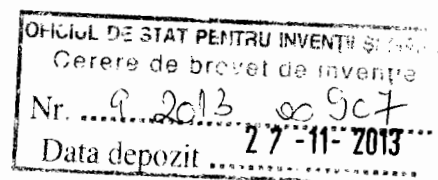
Stadiul actual al tehnologiei în DMS identifică progrese importante în dezvoltarea compușilor GaMnAs, InMnAs și GaMnN (III-Mn-V), ale caror temperaturi Curie (T_C) au valori cel mult egale cu temperatura camerei.

Extinderea aplicațiilor necesită temperaturi Curie superioare temperaturii camerei și o gamă mai largă de semiconductori magnetici diluați, incluzând, de exemplu, compuși ternari II-IV-V₂ dopați cu elemente feromagnetice (de exemplu Fe, Co).

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

Sunt cunoscute mai multe procedee tehnologice de preparare a unor compuși II-IV-V₂ ca de exemplu $ZnSnSb_2$, sub forma de material policristalin prin tehnici variate cum ar fi Traveling Heater Method THM, Bridgman [N. Yamamoto, Ternary and Multinary Compounds for the 21st Century, IPAP Books 1(2001)], cristalizare directă din topitura [N. K. Sato et al, J. Appl. Phys, 89, 7027 (2001), S. Orlova et al., Cryst. Res. Technol. 37, 540 (2002)], reacție în stare solidă [A. Ashida et al., Ternary and Multinary Compounds for the 21st Century, IPAP Books 1(2001)].

Nu este cunoscut niciun procedeu de obținere a policristalului $MnGe_xSb_y$ dopat cu Co sau Fe singura mențiune a compusului $MnGeSb_2$ gasindu-se în brevetul (US 6.990.261 B2/2006), fără specificarea „material policristalin”. Dezavantajele procedeelor menționate anterior sunt costurile ridicate, imposibilitatea de a obține policristal cu dimensiuni mari (de exemplu 20...30mm diametru), nereproductibilitatea calitatilor materialului rezultat.



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 forma de pelete cu dimensiuni 20...30mm și proprietăți reproductibile înălțurând dezavantajele menționate mai sus.

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

„Problema pe care o rezolvă invenția este de a realiza un procedeu de obținere a materialului policristalin $MnGe_xSb_y$ ($x=0.5-1.0$; $y=1.5-2.2$) dopat cu Co sau cu Fe sub forma de pelete cu dimensiuni 20...30mm și proprietăți reproductibile.

Procedeul de obținere a materialului policristalin $MnGe_xSb_y$ ($x=0.5-1.0$; $y=1.5-2.2$) dopat cu Co sau cu Fe sub forma de pelete cu dimensiuni 20...30mm și proprietăți reproductibile constă în cântărirea pulberilor de elemente Mn, Ge, Sb, Co, Fe, în cantitățile și proporțiile corespunzătoare, amestecarea lor în moara cu bile timp de 100...300 minute cu o viteză de 400-500 rpm, presarea amestecurilor în pelete de 10..30mm diametru și 2...4 mm grosime la o presiune de 8...10 t, tratarea termică în 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 macinare a peletelor astfel obținute pentru optimizarea omogenizării aliajului și presarea în noi pelete, urmând o etapă de topire și recristalizare a ultimelor peletelor în creuzete de alumina cu capac, în atmosfera de argon și utilizând un regim termic cu trei paliere pe rampă și o pantă.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- Procedeul de obținere este simplu și oferă avantajul că se poate prepara materialul 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 nu a mai fost studiat până în prezent, 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).

Se dau în continuare două exemple de realizare a invenției în legătură și cu figurile 1...3, care prezintă:

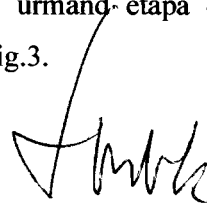
Fig. 1, Schema instalatiei pentru aplicarea procedeului.

Fig. 2, Regimul termic pentru tratarea peletelor presate de $MnGe_xSb_y$.

Fig. 3 Regimul termic pentru obtinerea peletelor policristaline de $MnGe_xSb_y$ prin aplicarea procedeului conform inventiei.

Exemplul 1. Pentru aplicarea procedeului conform inventiei plecand de la amestecuri ternare se cantaresc - 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 amesteca impreuna într-o moara cu bile timp de 100...300 minute la o viteză de 400-500 rpm. Amestecul rezultat se presează în pelete de 10..30mm diametru si 2-4 mm grosime la o presiune de 8...10 t., care se introduc apoi in instalatia din Fig.1 si se trateaza termic in flux de argon utilizand regimul din Fig. 2. Peletele tratate termic se macina din nou in moara cu bile pentru optimizarea omogenitatii, se preseaza pulberea rezultata in noi pelete, urmand o etapa de topire si recrystalizare a ultimelor pelete in creuzete de alumina cu capac, introduse in instalatia din Fig. 1, in flux de argon si utilizand regimul termic din Fig. 3.

Exemplul 2. Pentru aplicarea procedeului conform inventiei pornind de la amestecuri binare se produc intr-o prima etapa amestecuri din pulberi de Mn-Ge, Ge-Sb și Mn-Sb, care se macina pe rand in 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 minute. Amestecurile obținute sunt presate sub 10...16t în pelete (diametru de 20..25 mm și grosimea de 2...4 mm) și sinterizate în instalatia din Fig.1 in flux de argon la temperaturi selectate din diagramele de fază binare corespunzătoare,utilizand 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 alumina cu capac și introduse apoi în instalatia din Fig. 1, urmand etapa de topire si recrystalizare in flux de argon, aplicandu-se regimul termic din Fig.3.



REVENDICĂRI

1. Procedeu de preparare a peletelor policristaline de $MnGe_xSb_y$ ($x=0.5-1.0$; $y=1.5-2.2$) dopat cu Co sau Fe, pentru tehnologia de semiconductori magnetici diluați (SMD), cu aplicatii in spintronica, optoelectronica, tehnologia informatiei, caracterizat prin aceea ca se cantaresc - 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 amesteca impreuna într-o moara cu bile timp de 100...300 minute la o viteză de 400-500 rpm, amestecul rezultat fiind apoi presat în pelete de 10..30mm diametru si 2-4 mm grosime la o presiune de 8...10 t., care se introduc apoi in instalatia din Fig.1 si se trateaza termic in flux de argon utilizand regimul din Fig. 2, peletele tratate termic fiind macinate din nou in moara cu bile, pulberea rezultata fiind presata in noi pelete, urmand o etapa de topire si recristalizare a ultimelor peletelor in creuzete de alumina cu capac, introduse in instalatia din Fig. 1, in flux de argon si utilizand regimul termic din Fig. 3.

2. Procedeu de preparare a peletelor policristaline de $MnGe_xSb_y$ ($x=0.5-1.0$; $y=1.5-2.2$) dopat cu Co sau Fe, pentru tehnologia de semiconductori magnetici diluați (SMD), cu aplicatii in spintronica, optoelectronica, tehnologia informatiei, conform revendicarii 1., caracterizat prin aceea ca se porneste de la amestecuri binare care se produc intr-o prima etapa din pulberi de Mn-Ge, Ge-Sb și Mn-Sb, care se macina pe rand in moara cu bile la o viteză de rotație de 250...350 rpm, timp de 30...90 minute, amestecurile obținute fiind presate sub 10...16t în pelete (diametru 20..25 mm și grosime 2...4 mm) și sinterizate în instalatia din Fig.1 in flux de argon la temperaturi selectate din diagramele de fază binare corespunzătoare,utilizand un regim termic de tipul celui din Fig. 2, peletele obținute prin sinterizare fiind ulterior măcinate pentru a pregăti amestecuri de pulberi ternare cum ar fi: (GeSb) + (MnSb) la 400...500 rpm timp de 200...300 min, respectivele amestecuri de pulberi fiind apoi încărcate în creuzete de alumina cu capac și introduse în instalatia din Fig. 1, urmand etapa de topire si recristalizare in flux de argon, aplicand regimul termic din Fig.3.

3. Regim termic pentru sinterizarea peletelor de amestecuri binare sau ternare din pulberi de Mn, Ge, Sb, conform revendicarii 1, caracterizat prin aceea ca viteza de incalzire este de 15...20°C/min pana la atingerea unui palier de 1100...1200°C, iar viteza de racire de 35...45°C/min.

4. Regim termic pentru topirea si recristalizarea in flux de argon a peletelor de amestecuri binare sau ternare din pulberi de Mn, Ge, Sb, conform revendicarii 1, caracterizat prin aceea ca viteza de incalzire este de 5...10°C/min pana la atingerea primului palier a carui durata este de 50...70min, urmand ridicarea temperaturii cu o viteza de 5...8°C/min pana la

atingerea celui de-al doilea palier cu o durata de 50...70min, continuind apoi ridicarea temperaturii cu 4..6°C/min pana la atingerea ultimului palier, la o temperatura de 1100...1300°C si durata 70...90 min, urmand apoi racirea cu o viteza de 5...10°C/min pana la temperatura camerei.

5. Material policristalin $MnGe_xSb_y$ ($x=0.5-1.0$; $y=1.5-2.2$) dopat cu Co sau cu Fe sub forma de pelete cu dimensiuni 20...30mm si proprietati reproductibile obtinut prin procedeul caracterizat la revendicarea 1.



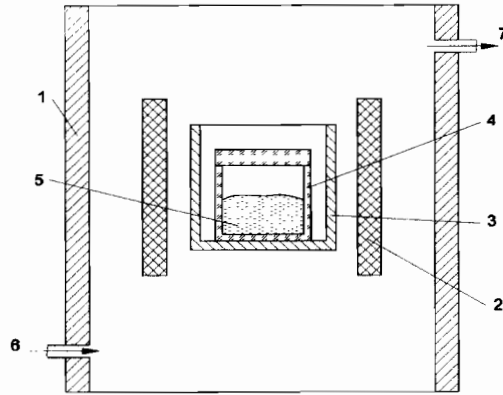


Fig. 1

1. Incinta inox cu manta de racire cu apa
2. Element incalzitor
3. Suport pentru creuzet
4. Creuzet din material refractar
5. Material de topit/recristalizat
6. Intrare gaz inert
7. Iesire gaz inert

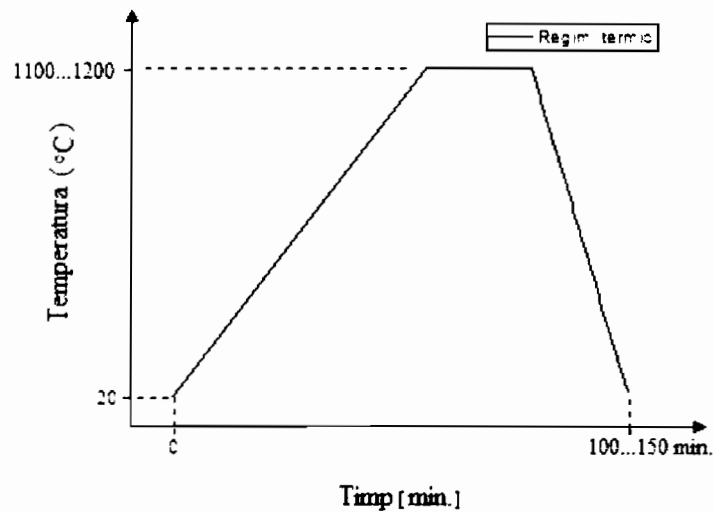


Fig. 2

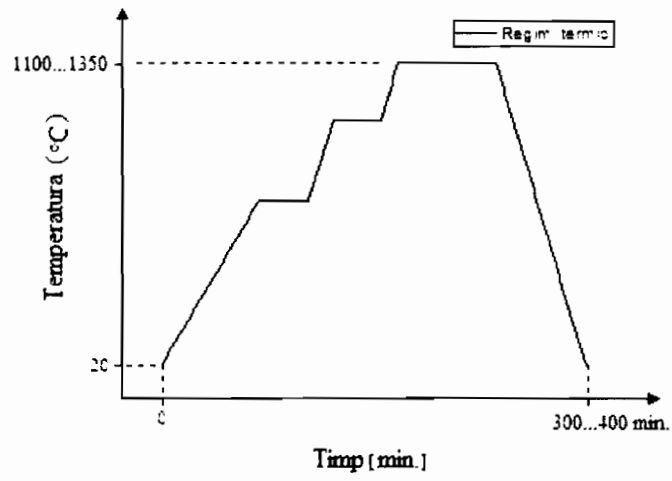


Fig. 3.