



MD 4095 B1 2011.02.28

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat  
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) 4095<sup>(13)</sup> B1

(51) Int. Cl.: C30B 29/46 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi  
revocată în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. depozit: a 2010 0088  
(22) Data depozit: 2010.08.02

(45) Data publicării hotărârii de  
acordare a brevetului:  
2011.02.28, BOPI nr. 2/2011

(71) Solicitant: INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD

(72) Inventatori: ȚURCAN Vladimir, MD; DEISENHOFER Joachim, DE; KRUG VON NIDDA Hans-  
Albrecht, DE; LOIDL Alois, DE

(73) Titular: INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD

(74) Mandatar autorizat: ANISIMOVA Liudmila

(54) Procedeu de obținere a monocristalelor supraconductoare de calcogenizi de fier cu  
formula generală  $FeTe_{0,5}Se_{0,5}$

(57) Rezumat:

1

Invenția se referă la tehnologia materialelor supraconductoare, în particular la obținerea monocristalelor prin metoda cristalizării din topitură.

Procedeu de obținere a monocristalelor supraconductoare de calcogenuri de fier cu formula generală  $FeTe_{0,5}Se_{0,5}$  constă în aceea că preventiv materialele inițiale seleniul și telurul se purifică prin topirea zonală, iar granulele de fier se curăță mecanic, apoi se efectuează introducerea materialelor inițiale într-o fiolă vidată, topirea încărcăturii prin încălzire, menținerea încărcăturii topite la o temperatură, care depășește temperatura de topire a fazei componentelor cu cea mai înaltă temperatură de topire, cu răcirea și călirea ulterioară. Totodată, încălzirea încărcăturii se efectuează cu viteza de 2...5°C/min până la 600°C, se efectuează menținerea pe parcursul a 20...24 ore, apoi se efectuează încălzirea treptată cu pasul de 50°C cu viteza de 1°C/min și cu menținerea temperaturii între trepte pe parcursul a 8...10 ore până

2

la atingerea temperaturii de 1100°C, la care se menține topitura pe parcursul a 60...72 ore, apoi se răcește cu viteza de 2...60°C/oră până la temperatura de 420°C, la care materialul se omogenizează timp de 70...100 ore, după aceasta se efectuează călirea, amplasând fiola într-un lichid cu o temperatură care nu depășește 0°C. Pentru obținerea monocristalelor cu dimensiuni mai mari monocristalele obținute suplimentar se macină în atmosferă gazoasă, care nu conține oxigen și vapori de apă, se încălzesc într-o fiolă vidată cu viteza de 5°C/min până la temperatura de 1100°C, la care se menține topitura pe parcursul a 60...72 ore, apoi se răcește cu viteza de 2...60°C/oră până la temperatura de 420°C, la care materialul se omogenizează timp de 70...100 ore, după care se căleşte, amplasând fiola într-un lichid cu o temperatură care nu depășește 0°C.

Revendicări: 2

Figuri: 1

**(54) Process for the production of superconducting monocrystals of iron chalcogenides of general formula  $FeTe_{0.5}Se_{0.5}$**

**(57) Abstract:**

1

The invention relates to the technology of superconducting materials, in particular, to the production of monocrystals by the method of crystallization from melts.

The process for the production of superconducting monocrystals of iron chalcogenides of general formula  $FeTe_{0.5}Se_{0.5}$  consists in that preliminarily the initial materials selenium and tellurium are purified by zone melting, and iron pellets are subjected to mechanical cleaning, and then is performed the loading of initial materials into an evacuated vial, melting of the mixture by heating, exposure of the molten mixture at a temperature exceeding the temperature of component melting with the most refractory phase with subsequent cooling and quenching. At the same time, heating of mixture is carried out at a rate of  $2...5^{\circ}C$  up to  $600^{\circ}C$ , is exposed for 24 hours, then is performed the stepwise heating with the step of  $50^{\circ}C$  at a rate of  $1^{\circ}C/min$  and exposure between steps for 8...10

2

hours before reaching the temperature of  $1100^{\circ}C$ , at which is exposed the melt for 60...72 hours, then it is cooled at a rate of  $2...60^{\circ}C/hour$  up to a temperature of  $420^{\circ}C$ , at which the material is homogenized for 70...100 hours, and then it is carried out the quenching by placing the vial in a liquid at a temperature not exceeding  $0^{\circ}C$ . To obtain monocrystals of larger dimensions the additionally obtained monocrystals are milled in oxygen-free medium containing no water vapors, are heated into an evacuated vial at a rate of  $5^{\circ}C/min$  up to a temperature of  $1100^{\circ}C$ , at which the melt is kept for 60...72 hours, then it is cooled at a rate of  $2...60^{\circ}C/hour$  up to a temperature of  $420^{\circ}C$ , at which the material is homogenized for 70...100 hours, and then is quenched by placing the vial in a liquid with a temperature not exceeding  $0^{\circ}C$ .

Claims: 2

Fig.: 1

**(54) Способ получения сверхпроводящих монокристаллов халькогенидов железа общей формулы  $FeTe_{0.5}Se_{0.5}$**

**(57) Реферат:**

1

Изобретение относится к технологии сверхпроводящих материалов, в частности к получению монокристаллов методом кристаллизации из расплавов.

Способ получения сверхпроводящих монокристаллов халькогенидов железа общей формулы  $FeTe_{0.5}Se_{0.5}$  заключается в том, что предварительно исходные материалы селен и теллур подвергают очистке зонной плавкой, а гранулы железа подвергают механической очистке, затем выполняют загрузку исходных материалов в откачанную ампулу, расплавление шихты путем нагрева, выдержку расплавленной шихты при температуре превышающей температуру расплава наиболее тугоплавкой фазы компонентов с последующим охлаждением и закалкой. При этом, нагрев шихты проводят со скоростью  $2...5^{\circ}C/min$  до  $600^{\circ}C$ , выдерживают до 20...24 часов, затем осуществляют ступенчатый нагрев с шагом  $50^{\circ}C$  со скоростью  $1^{\circ}C/min$  и выдержкой между ступенями 8...10 часов до достижения

2

температуры  $1100^{\circ}C$ , при которой выдерживают расплав в течение 60...72 часов, затем его охлаждают со скоростью  $2...60^{\circ}C/час$  до температуры  $420^{\circ}C$ , при которой материал гомогенизируют в течение 70...100 часов, затем осуществляют закалку, помещая ампулу в жидкость с температурой не более  $0^{\circ}C$ . Для получения монокристаллов больших размеров полученные монокристаллы дополнительно измельчают в бескислородной среде, не содержащей водяных паров, нагревают в откачанной ампуле со скоростью  $5^{\circ}C/min$  до температуры  $1100^{\circ}C$ , при которой выдерживают расплав в течение 60...72 часов, затем его охлаждают со скоростью  $2...60^{\circ}C/час$  до температуры  $420^{\circ}C$ , при которой материал гомогенизируют в течение 70...100 часов, затем осуществляют закалку, помещая ампулу в жидкость с температурой не более  $0^{\circ}C$ .

П. формулы: 2

Фиг.: 1

## MD 4095 B1 2011.02.28

3

### Descriere:

Invenția se referă la domeniul tehnologiei materialelor supraconductoare, în particular la creșterea monocristalelor prin metoda cristalizării din topitură.

5 În calitate de cea mai apropiată soluție a fost luat procedeul care constă în aceea că prin cristalizarea spontană din topitură au fost crescute monocristale din soluția solidă cu compoziția  $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$  ( $x=0,61$ ) prin răcire de la temperatura de  $1070^\circ\text{C}$  până la temperatura camerei cu viteza de  $6^\circ\text{C/oră}$ . Au fost obținute monocristale având dimensiunile de  $5 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$ . Cristalele obținute au fost transferate într-o altă fiolă, după care ele au fost tratate timp de 240 ore la temperatura  $400^\circ\text{C}$ . Dezavantajele acestui procedeu sunt: lipsa supraconductibilității în volum și poluarea cu impurități oxidice [1].

10 Problema pe care o rezolvă invenția propusă constă în sporirea calității monocristalelor datorită ameliorării omogenității și înlăturării impurităților oxidice.

15 Problema se soluționează prin aceea că procedeul de obținere a monocristalelor supraconductoare a calcogenizilor de fier cu formula generală  $\text{FeTe}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$  constă în aceea că preventiv materialele inițiale seleniul și telurul se purifică prin topirea zonală, iar granulele de fier se curăță mecanic, apoi se efectuează introducerea materialelor inițiale într-o fiolă vidată, topirea încălzirii prin încălzire, menținerea încălzirii topite la o temperatură, care depășește temperatura de topire a fazei componentelor cu cea mai înaltă temperatură de topire, cu răcirea și călirea ulterioară. Totodată, încălzirea încălzirii se efectuează cu viteza de  $2 \dots 5^\circ\text{C/min}$  până la  $600^\circ\text{C}$ , se efectuează menținerea pe parcursul a 20...24 ore, apoi se efectuează încălzirea treptată cu pasul de  $50^\circ\text{C}$  cu viteza de  $1^\circ\text{C/min}$  și cu menținerea temperaturii între trepte pe parcursul a 8...10 ore până la atingerea temperaturii de  $1100^\circ\text{C}$ , la care se menține topitura pe parcursul a 60...72 ore, apoi se răcește cu viteza de  $2 \dots 60^\circ\text{C/oră}$  până la temperatura de  $420^\circ\text{C}$ , la care materialul se omogenizează timp de 70...100 ore, după aceasta se efectuează călirea, amplasând fiola într-un lichid cu o temperatură care nu depășește  $0^\circ\text{C}$ . Pentru obținerea monocristalelor cu dimensiuni mai mari monocristalele obținute suplimentar se macină în atmosferă gazoasă, care nu conține oxigen și vapori de apă, se încălzesc într-o fiolă vidată cu viteza de  $5^\circ\text{C/min}$  până la temperatura de  $1100^\circ\text{C}$ , la care se menține topitura pe parcursul a 60...72 ore, apoi se răcește cu viteza de  $2 \dots 60^\circ\text{C/oră}$  până la  $420^\circ\text{C}$ , la care materialul se omogenizează timp de 70...100 ore, după care se căleşte, amplasând fiola într-un lichid cu o temperatură care nu depășește  $0^\circ\text{C}$ .

20 Prin procedeul propus se obțin monocristale fără impurități oxidice cu conținutul fazei supraconductoare până la 98% cu temperatura critică de 14,2 K, care atinge valori maxime pentru aceste materiale.

35 Rezultatul tehnic al invenției constă în sporirea parametrilor supraconductibilității datorită înlăturării fazelor oxidice de impurități prin purificarea preliminară a materialelor inițiale.

Procedeul propus se desfășoară în modul următor.

40 Preliminar, materialele inițiale, seleniul și telurul, se purifică folosind metoda de topire zonală în gradientul vertical de temperaturi de  $5 \dots 10^\circ\text{C/mm}$  cu viteza de  $1 \dots 2 \text{ mm/oră}$ . Fierul elementar cu puritatea de 99,98% suplimentar se curăță de oxizii de pe suprafața granulelor. Materialele inițiale curățate și purificate se introduc într-o fiolă, care se videază până la presiunea de  $10^{-4} \text{ mbar}$ , se încăpsulează și se amplasează în cuptor, unde se efectuează topirea amestecului prin încălzire; încălzirea încălzirii se efectuează cu viteza de  $2 \dots 5^\circ\text{C/min}$  până la  $600^\circ\text{C}$ ; fiola se menține la această temperatură pe parcursul a 20...24 ore, apoi treptat se crește temperatura cu pasul de  $50^\circ\text{C}$  cu viteza de  $1^\circ\text{C/min}$  și cu menținerea temperaturii între trepte timp de 8...10 ore până la atingerea temperaturii, care depășește temperatura de topire maximă a componentelor; menținerea la această temperatură maximă pe parcursul a 60...72 ore, după care se efectuează răcirea topiturii cu viteza de  $2 \dots 60^\circ\text{C/oră}$  până la temperatura de  $420^\circ\text{C}$ ; la temperatura de  $420^\circ\text{C}$  materialul se omogenizează timp de 70...100 ore, apoi se efectuează călirea fiolei în mediul lichid cu temperatura, care nu depășește  $0^\circ\text{C}$ . Ca rezultat se obțin plăci monocristaline crescute de-a lungul planului alb.

50 Pentru obținerea monocristalelor cu dimensiuni mai mari, monocristalele obținute se macină în atmosferă gazoasă, care nu conține oxigen și vapori de apă, se introduc în fiole, care se încălzesc cu viteza de  $5^\circ\text{C/min}$  până la  $1100^\circ\text{C}$ , se mențin la această temperatură pe parcursul a 60...72 ore, apoi se efectuează răcirea topiturii cu viteza de  $2 \dots 60^\circ\text{C/oră}$  până la temperatura de  $420^\circ\text{C}$ ; la temperatura de  $420^\circ\text{C}$  materialul se omogenizează timp de 70...100 ore, după care se căleşte fiola în mediul lichid cu temperatura, care nu depășește  $0^\circ\text{C}$ .

## MD 4095 B1 2011.02.28

4

Exemple de realizare a procedurii

### *Exemplul 1*

Creșterea se efectuează în cuptoare de rezistență standard, dotate cu reglatoare de temperatură, care permit de a varia temperatura în diapazonul necesar cu exactitatea menținerii temperaturii de 1°C. Purificarea seleniului și telurului cu puritatea inițială de 99,999% se efectuează la temperaturile de 320 și, respectiv, 500°C folosind metoda de topire zonală în gradientul vertical de temperaturi de 5...10°C/mm cu viteza de 1...2 mm/oră. Materialele inițiale – seleniul și telurul, purificate în așa mod și fierul elementar cu puritatea inițială de 99,98%, care suplimentar se curăță de oxizii de pe suprafața granulelor, se cântăresc în proporție de Fe:Se:Te (35,10 : 24,81: 40,09)% mas. și se introduc într-o fiolă din cuarț cu pereți dubli, care se videază până la presiunea de  $10^{-4}$  mbar și se încapsulează. Fiola se amplasează în cuptor și se încălzește cu viteza de 3°C/min până la 600°C. Fiola se menține la temperatura aceasta timp de 24 de ore. Încălzirea ulterioară se efectuează în mod treptat cu pasul de 50°C cu viteza de 1°C/min și cu menținerea temperaturii între trepte timp de 10 ore. În acest mod se atinge temperatura de 1100°C. La această temperatură fiola cu materialul topit se menține timp de 72 ore. Răcirea topiturii se efectuează cu viteza de 60°C/oră până la temperatura de 420°C. La temperatura de 420°C materialul se menține 70 ore, după care se efectuează călirea în apă cu gheață. Monocristalele obținute după procedeul descris au parametrii sporiți după valoarea temperaturii de tranziție în starea supraconductoare și lărgimea acestei tranziții, nu conțin faze de impurități oxidice, care reduc parametrii supraconductibilității. Rezultatele cercetării proprietăților magnetice confirmă îmbunătățirea proprietăților monocristalelor, obținute după tehnologia propusă în comparație cu proprietățile monocristalelor, obținute fără purificarea materialelor inițiale (figura arată dependențele de temperatură a susceptibilității magnetice pentru monocristalele  $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$  (cu substituția  $x=0,5$ ), care demonstrează prioritatea parametrilor monocristalelor obținute după procedeul propus (1), în comparație cu cele pentru cristalele obținute folosind tehnologia tradițională fără purificarea materialelor inițiale (2 și 3).

### *Exemplul 2*

Monocristalele, obținute prin procedeul descris în exemplul 1, se macină în atmosferă gazoasă, care nu conține oxigen și vapori de apă, se introduc într-o fiolă cu pereți dubli, care se videază până la presiunea de  $10^{-4}$  mbar și se încapsulează. Fiola se plasează în cuptor și se încălzește cu viteza de 5°C/min până la 1100°C, se menține la această temperatură pe parcursul a 72 ore, după care se efectuează răcirea topiturii cu viteza de 60°C/oră până la temperatura de 420°C; la temperatura de 420°C materialul se omogenizează timp de 100 ore, apoi se efectuează călirea fiolei în apă cu gheață. Monocristalele obținute după exemplul 2 au dimensiuni mai mari în comparație cu cele obținute după exemplul 1.

## MD 4095 B1 2011.02.28

5

### (56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. T. Taen, Y. Tsuchiya, Y. Nakajima, T. Tamegai. Superconductivity at  $T_c \sim 14$  K in single-crystalline  $\text{FeTe}_{0.61}\text{Se}_{0.39}$ . Physical Review, B 80, 092502 (2009)

### (57) Revendicări:

1. Procedeu de obținere a monocristalelor supraconductoare a calcogenizilor de fier cu formula generală  $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ , care include introducerea materialelor inițiale: seleniului, telurului și granulelor de fier într-o fiolă vidată, topirea încărcăturii prin încălzire, menținerea încărcăturii topite la o temperatură, care depășește temperatura de topire a fazei componentelor cu cea mai înaltă temperatură de topire, răcirea ulterioară și călirea, **caracterizat prin aceea că** preventiv materialele inițiale seleniul și telurul se purifică prin topirea zonală, iar granulele de fier se curăță mecanic, apoi se efectuează încălzirea încărcăturii cu viteza de  $2 \dots 5^\circ\text{C}/\text{min}$  până la  $600^\circ\text{C}$ , menținerea pe parcursul a  $20 \dots 24$  ore, încălzirea treptată cu pasul de  $50^\circ\text{C}$  cu viteza de  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  cu menținerea între trepte pe parcursul a  $8 \dots 10$  ore până la atingerea temperaturii de  $1100^\circ\text{C}$ , la care se menține topitura pe parcursul a  $60 \dots 72$  ore, apoi se răcește cu viteza de  $2 \dots 60^\circ\text{C}/\text{oră}$  până la  $420^\circ\text{C}$ , la care materialul se omogenizează timp de  $70 \dots 100$  ore, după aceasta se efectuează călirea, amplasând fiola într-un lichid cu o temperatură care nu depășește  $0^\circ\text{C}$ .

2. Procedeu de obținere a monocristalelor supraconductoare a calcogenizilor de fier cu formula generală  $\text{FeTe}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$  conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** monocristalele obținute suplimentar se macină în atmosferă gazoasă, care nu conține oxigen și vapori de apă, se încălzesc într-o fiolă vidată cu viteza de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  până la temperatura de  $1100^\circ\text{C}$ , la care se menține topitura pe parcursul a  $60 \dots 72$  ore, apoi se răcește cu viteza de  $2 \dots 60^\circ\text{C}/\text{oră}$  până la temperatura de  $420^\circ\text{C}$ , la care materialul se omogenizează timp de  $70 \dots 100$  ore, după care se căleşte, amplasând fiola într-un lichid cu o temperatură care nu depășește  $0^\circ\text{C}$ .

**Șef Secție:**

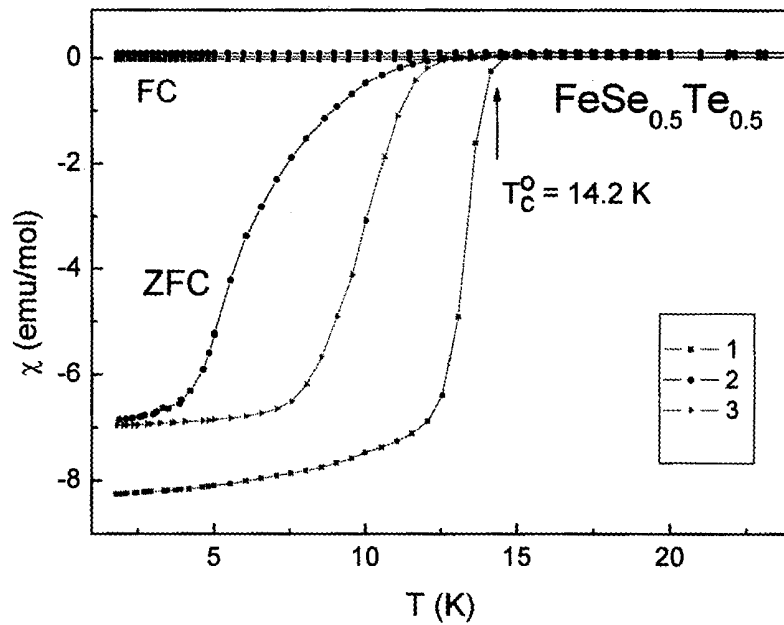
GROSU Petru

**Examinator:**

TIMONIN Alexandr

**Redactor:**

LOZOVANU Maria



## AGENTIA DE STAT PENTRU PROPRIETATEA INTELECTUALA A REPUBLICII MOLDOVA

## RAPORT DE DOCUMENTARE

I. Datele de identificare a cererii	
(21) Nr. depozit: a 2010 0088	(32) Data de prioritate recunoscută:
(22) Data depozit: 2010.08.02	Raport de documentare internațională: <input type="checkbox"/> da
(54) <b>Titlul: Procedeu de obținere a monocristalelor supraconductoare a soluțiilor solide a calcogenizilor de fier</b>	
(71) Solicitant: <b>INSTITUTUL DE FIZICĂ APLICATĂ AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD</b>	
(51) (Int.Cl): <b>Int. Cl.: C30B 29/46</b> (2006.01)	
II. Condiții de unitate a invenției:	<input checked="" type="checkbox"/> satisface <input type="checkbox"/> nu satisface
Note:	
III.Revencicări: claritatea, susținerea de descriere	
Note:	<input checked="" type="checkbox"/> satisface <input type="checkbox"/> nu satisface
IV. Colecții și Baze de date de brevete cercetate (denumirea, termeni caracteristici, ecuații de căutare)	
MD (Documentare Invenții (inclusiv cereri nepublicate)) Baza de date națională:1993-2010	
"Worldwide" (Espacenet) Baza de date: <a href="http://ep.espacenet.com">http://ep.espacenet.com</a> : 1976-2010	
EA, CIS (Eapatis) Baza de date: <a href="http://www.eapo.org/private/">http://www.eapo.org/private/</a> : 1996 -2010	
SU (nonpublic) – colecția de certificate de autor la BRTȘ: 1972-1991	
Termeni caracteristici:	
în limba română: «monocristale supraconductoare a calcogenizilor de fier»;	
în limba rusă: «сверхпроводящие монокристаллы халькогенидов железа» ;	
în limba engleză: „superconducting monocrystals of iron chalcogenides “.	
V. Baze de date și colecții de literatură nonbrevet cercetate	

VI. Documente considerate a fi relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si, unde este cazul, indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A, D, C	T. Taen, Y. Tsuchiya, Y. Nakajima, T. Tamegai. Superconductivity at $T_c \sim 14$ K in single-crystalline $\text{FeTe}_{0.61}\text{Se}_{0.39}$ . Physical Review, B 80, 092502 (2009)	1
A	RU2031983 C1 1995.03.27	1
<b>* categoriile speciale ale documentelor citate:</b>		
A – document care definește stadiul anterior general	T – document publicat după data depozitului sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidență principiul sau teoria pe care se bazează invenția	
X – document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă când documentul este luat în considerație de unul singur	E – document anterior dar publicat la data depozit național reglementar sau după aceasta dată	
Y – document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe documente de aceeași categorie	D – document menționat în descrierea cererii de brevet	
O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expoziție sau la orice alte mijloace de divulgare	C – document considerat ca cea mai apropiată soluție	
	& – document, care face parte din aceeași familie de brevete	
P - document publicat înainte de data de depozit, dar după data priorității invocate	L – document citat cu alte scopuri	
Data finalizării documentării: 2010.12.02		
Examinator TIMONIN Alexandr		