

РЭСПУБЛІКА БЕЛАРУСЬ



# ПАТЭНТ

НА ВЫНАХОДСТВА

№ 14627

Способ получения тонких пленок ферромолибдата стронция

выдадзены

Нацыянальным цэнтрам інтэлектуальнай уласнасці  
ў адпаведнасці з Законам Рэспублікі Беларусь  
«Аб патэнтах на вынаходствы, карысныя мадэлі, прамысловыя ўзоры»

Патэнтаўладальнік (патэнтаўладальнікі):

Государственное научно-производственное объединение "Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению" (ВУ)

Аўтар (аўтары):

Каланда Николай Александрович; Гурский Леонид Ильич; Телеш Евгений Владимирович (ВУ)

Заяўка № а 20100058

Дата падачы: 2010.01.19

Зарэгістравана ў Дзяржаўным рэстры  
вынаходстваў:

2011.04.05

Дата пачатку дзеяння:

2010.01.19

Генеральны дырэктар

Л.І. Варанецкі



**ОПИСАНИЕ  
ИЗОБРЕТЕНИЯ  
К ПАТЕНТУ**  
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ  
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **14627**

(13) **С1**

(46) **2011.08.30**

(51) МПК

*C 23C 14/46* (2006.01)

*H 01F 10/10* (2006.01)

*C 23C 14/08* (2006.01)

(54)

**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК  
ФЕРРОМОЛИБДАТА СТРОНЦИЯ**

(21) Номер заявки: а 20100058

(22) 2010.01.19

(71) Заявитель: Государственное научно-производственное объединение "Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению" (ВУ)

(72) Авторы: Каланда Николай Александрович; Гурский Леонид Ильич; Телеш Евгений Владимирович (ВУ)

(73) Патентообладатель: Государственное научно-производственное объединение "Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению" (ВУ)

(56) SANTISO J. et al. Surf. Interface Anal., 2002. - V. 33. - P. 676-680.  
JALILI H. et al. Phys. Rev. B. - 2009. - V. 79. - No. 17. - P. 174427.  
JP 2000156532 A, 2000.

(57)

Способ получения тонкой пленки ферромolibдата стронция  $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ , заключающийся в изготовлении мишени состава  $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$  и напылении в вакууме пленки  $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$  на подогреваемую монокристаллическую подложку  $SrTiO_3$ , отличающийся тем, что пленку напыляют на подложку  $SrTiO_3$  с ориентацией (001), напыление проводят в инертной среде аргона двухлучевым ионным источником, формирующим два независимых ионных пучка, один из которых для распыления материала мишени, а другой - для предварительной очистки подложки и мишени и бомбардировки катионами аргона напыляемой пленки  $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ .

Изобретение относится к твердотельной микро- и наноэлектронике и может быть использовано для сенсоров магнитного поля, электродных материалов, высокотемпературных топливных элементов, а также в элементах магнитной оперативной памяти MRAM.

Известен способ получения тонких пленок ферромolibдата стронция ( $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ ) на монокристаллической подложке MgO ориентации (001) методом лазерного напыления в инертной среде. Монокристаллическую подложку MgO (001) располагали над мишенью состава  $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$  на расстоянии 42 мм. Подложку подогревали инфракрасным излучением с тыльной стороны до 1070 К. Температуру контролировали термопарой и оптическим пирометром. Установка NanoPLD (PVD Products) по напылению пленок была оборудована эксимерным лазером Krf, работающим на длине волны  $\lambda = 248$  нм с максимальной мощностью пучка 600 мДж/импульс. Пленки  $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$  напыляли лазерным пучком с мощностью пучка 400 мДж/импульс и частотой повторения 10 Гц в вакууме при  $5,5 \cdot 10^{-7}$  Торр в течение 30 мин на подогреваемые подложки. Для получения требуемой структуры (двойного перовскита) пленок их дополнительно отжигали при 1070 К в потоке кислорода, протекающего со скоростью 2 см<sup>3</sup>/мин при  $pO_2 = 10$  мТорр в течение 40 мин с последующим отжигом при 1070 К в вакууме в течение 2 ч [1].

**ВУ 14627 С1 2011.08.30**

Недостатками данного способа являются: наличие посторонних включений в структуре пленки, ее неоднородность, приводящие к значительному ухудшению структурных характеристик, электротранспортных и магнитных свойств  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ , трудность технического исполнения напыления пленок, обусловленная дополнительными отжигами пленок, а также из-за сложности оптимизации параметров лазерного пучка (подбор количества импульсов, их мощности, а также распределение энергии по пучку), что затрудняет контроль над структурным совершенством пленок и соответственно воспроизводимостью их физико-химических свойств.

Наиболее близким по технической сущности к заявляемому изобретению является способ получения тонких пленок ферромолибдата стронция с помощью установки с использованием пульсирующего Nd:YAG-лазера, работающего на длине волны  $\lambda = 355$  нм с частотой повторения 10 Гц и плотностью энергии лазерного излучения  $\sim 2$  Дж/см<sup>2</sup>. Пленки  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  напыляли на монокристаллические подложки  $\text{SrTiO}_3$  с ориентацией (001) из стехиометрической керамической мишени  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ , полученной высокотемпературным твердофазным синтезом [2]. Расстояние от мишени до поверхности подложки составляло 40 мм. При данных условиях напыления скорость роста пленки составляла  $\sim 0,2$  Å на один лазерный импульс при температуре подложки  $\sim 950$  °С. Пленки были приготовлены при различных парциальных давлениях кислорода, находящихся в диапазоне  $p_{\text{O}_2} = 10^{-8}$ - $10^{-4}$  мбар.

Недостатками указанного способа являются сложность технического исполнения напыления пленок, обусловленная сложностью оптимизации параметров лазерного пучка (подбор количества импульсов, их мощности, а также распределение энергии по пучку), что затрудняет контроль над структурным совершенством пленок и соответственно воспроизводимостью их физико-химических свойств, отсутствие возможности проведения синтеза в условиях контроля процесса получения однородных и однофазных пленок  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  с целью улучшения их магнитных, магниторезистивных и структурных характеристик.

Задачей настоящего изобретения является упрощение и обеспечение возможности проведения синтеза в условиях контроля процесса получения однородных и однофазных пленок  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  для улучшения их магнитных, магниторезистивных и структурных характеристик, оптимизация режимов напыления тонких пленок ферромолибдата стронция для получения их воспроизводимых физико-химических свойств.

Поставленная задача решается за счет того, что при получении тонких пленок ферромолибдата стронция первоначально изготавливают однофазную мишень состава  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ , а затем напыляют в вакууме пленку  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  на подогреваемую монокристаллическую подложку  $\text{SrTiO}_3$  с ориентацией (001).

Новым, по мнению авторов, является то, что для напыления пленок использовали двухлучевой ионный источник, формирующий два независимых ионных пучка, один из которых служит для распыления материала мишени, а второй - для предварительной ионной очистки подложки и мишени, причем напыление пленок ферромолибдата стронция осуществляют в среде (Ar) ионами аргона с одновременной бомбардировкой  $\text{Ar}^+$  напыляемой пленки  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ .

Сущность изобретения заключается в проведении синтеза в условиях контроля процесса получения сплошных, однородных и однофазных пленок  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ , в воспроизводимости физико-химических свойств  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ , в использовании двух независимых ионных пучков, один из которых служит для распыления материала мишени, а второй - для предварительной ионной очистки подложки и мишени, причем напыление пленок ферромолибдата стронция осуществляют в среде (Ar) ионами аргона с одновременной бомбардировкой  $\text{Ar}^+$  напыляемой пленки  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ .

**Пример** выполнения способа получения структурно совершенных пленок ферромolibдата стронция.

Свойства получаемых магниторезистивных пленок  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-8}$  во многом зависят от состояния мишени, с которой они напыляются. Плотность, фазовая гомогенность и электротранспортные свойства мишени оказывают значительное влияние на структурное совершенство и физические характеристики пленок. Для приготовления мишеней состава  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-8}$  в качестве исходных реагентов использовали прекурсоры  $\text{SrMoO}_{3-x}$ ,  $\text{SrMoO}_{4-y}$ . Сложные оксиды-прекурсоры были получены обычным керамическим методом из оксидов  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и карбоната стронция  $\text{SrCO}_3$  марки "ОСЧ". Помол и перемешивание стехиометрической смеси исходных реагентов проводили в вибромельнице в спирту в течение 3 ч. Полученные смеси сушили при температуре 350 К и прессовали в таблетки. При синтезе прекурсоров  $\text{SrFeO}_{3-x}$  и  $\text{SrMoO}_{4-y}$  предварительный отжиг осуществляли на воздухе при 970 и 1070 К в течение 20 и 40 ч соответственно. Для повышения однородности оксидов использовали вторичный помол. Окончательный синтез при получении соединений  $\text{Sr}_2\text{FeO}_{3-x}$  и  $\text{SrMoO}_{4-y}$  осуществляли при 1270 К в течение 20 и 40 ч в аргоне с последующим охлаждением в режиме выключенной термоустановки. Микронного размера зерен прекурсоров ( $d_{\text{cp}} \sim 20$  мкм) достигали путем их длительного ( $\sim 24$  ч) вибропомола в спирту.

Наиболее плотные, без расслоения мишени получены при давлении прессования 3-5 Т/см<sup>2</sup> с применением олеатов, позволяющих уменьшать трение между пресс-формой и пуансоном, а также потери усилия пресса. Для предотвращения растрескивания или кобленирования отпрессованных с пластификатором мишеней при их нагревании производили сушку. Поэтому подъем температуры для спекания шихты осуществляли с выдержкой при 500-540 К в течение 3-4 ч. Скорость подъема температуры до 1420 К не превышала 100 К/ч. Изотермический отжиг при 1420 К был осуществлен в течение 50 ч в среде аргона с последующим охлаждением в режиме выключенной печи.

Для формирования пленок  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-8}$  использовали метод реактивного ионно-лучевого распыления. Технология напыления реализована с употреблением двухлучевого ионного источника на основе ускорителя с анодным слоем. Данный источник имеет две отдельные ступени генерации ионных пучков и формирует два независимых ионных пучка, один из которых служит для распыления материала мишени (распыляющая ступень), а второй - для предварительной ионной очистки подложек и ионного ассистирования (ассистирующая ступень).

В качестве подложек использовали монокристаллические пластины  $\text{SrTiO}_3$  с ориентацией (001), которые располагали на подложкодержателе на расстоянии 18 см от мишени при температурах 770-950 К. Перед напылением производили очистку подложек ионным пучком, генерируемым ассистирующей ступенью ионного источника. Для этого камеру вакуумной установки откачивали до остаточного давления  $10^{-3}$  Па. Время очистки, энергия ионов и ток разряда во всех экспериментах были постоянными и составляли соответственно 3 мин, 700 эВ, 40 мА. Тренировку мишени с целью устранения с поверхности адсорбентов инородной природы осуществляли в течение 20 мин. Особенностью представленной технологии является то, что мишень обладает достаточной электропроводностью, что позволило отказаться от использования накаливаемого нейтраллизатора ионного пучка и практически исключить снижение скорости нанесения пленки при распылении мишени реактивным газом (Ar). Распыленный материал осаждался на подложки с одновременной бомбардировкой ионами ассистирующей ступени ионного источника. Использование одновременной ионной бомбардировки растущей пленки катионами Ar позволяет активно управлять структурным совершенством и соответственно магниторезистивными и другими физико-химическими свойствами тонких пленок  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-8}$ .

Преимуществами заявляемого изобретения по сравнению с известными являются упрощение и удешевление способа получения тонких пленок ферромolibдата стронция,

обеспечение возможности проведения синтеза в условиях контроля процесса получения пленок  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ , увеличение их структурного совершенства и воспроизводимости физико-химических свойств пленок стронциевого граната.

## Список литературы:

1. Jalili H., Heinig N.F. and Leung K.T. X-ray photoemission study of  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  and  $\text{SrMoO}_4$  films epitaxially grown on  $\text{MgO}$  (001): Near-surface chemical-state composition analysis // Physical review B 79. - P. 174427, 2009.

2. Santiso J., Figueras A. and Fraxedas J. Thin films of  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  grown by pulsed laser deposition: preparation and characterization // Surface and interface analysis. - No. 33. - P. 676-680, 2002.