

УКРАЇНА

UKRAINE



ПАТЕНТ

НА ВИНАХІД

№ 92817

СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ПОДВІЙНОГО ПЕРОВСКІТУ



Видано відповідно до Закону України "Про охорону прав на винаходи і корисні моделі".

Зареєстровано в Державному реєстрі патентів України на винаходи 10.12.2010.

Голова Державного департаменту інтелектуальної власності

М.В. Паладій



(19) UA

(51) МПК (2009)

G11B 11/00

H01F 1/00

C01G 39/00

C01G 49/00

C01F 11/00

C04B 35/01

C04B 35/495

(21) Номер заявки: а 2009 01690

(22) Дата подання заявки: 26.02.2009

(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 10.12.2010

(41) Дата публікації відомостей про заявку та номер бюлетеня: 10.09.2010, Бюл. № 17

(46) Дата публікації відомостей про видачу патенту та номер бюлетеня: 10.12.2010, Бюл. № 23

(72) Винахідники:

Крупа Микола Миколайович,
UA,Каланда Микола
Олександрович, UA

(73) Власник:

ІНСТИТУТ МАГНЕТИЗМУ
НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ
НАУК І МІНІСТЕРСТВА

ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ,

пр. Вернадського, 36-б, м. Київ-
142, 03142, Україна, UA

(54) Назва винаходу:

СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ПОДВІЙНОГО ПЕРОВСКІТУ $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$

(57) Формула винаходу:

Спосіб одержання подвійного перовскіту $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$, що включає в себе підготовку шихти шляхом змішування взятих у співвідношенні 1:1 суміші двох прекурсорів $SrFe_{3-x}$ і $SrMoO_4$, пресування таблеток при високому тиску, їх нагрівання і наступне повільне охолодження, який відрізняється тим, що перед змішуванням проводиться попереднє розмелювання прекурсорів $SrFe_{3-x}$ і $SrMoO_4$ на мікрочастинки, а синтез подвійного перовскіту із шихти здійснюється у вакуумі при температурі $T=1150$ °C в

присутності гетера, яким є чисте залізо з масою $M_{Fe} = \frac{\mu_{Fe} M_{Sr_2FeMoO_{6-\delta}}}{\mu_{Sr_2FeMoO_{6-\delta}}}$, де M_{Fe} і $M_{Sr_2FeMoO_{6-\delta}}$ - маса

заліза і маса подвійного перовскіту $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$, μ_{Fe} і $\mu_{Sr_2FeMoO_{6-\delta}}$ - грам-моль заліза і подвійного перовскіту $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$, причому режим синтезу включає циклічне швидке нагрівання до температури $T=1300$ °C і наступне повільне протягом 1 години охолодження знову до температури $T=1150$ °C.



УКРАЇНА

(19) UA (11) 92817 (13) C2

(51) МПК (2009)
G11B 11/00
H01F 1/00
C01G 39/00
C01G 49/00
C01F 11/00
C04B 35/01
C04B 35/495

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ПОДВІЙНОГО ПЕРОВСКІТУ $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$

1

2

(21) a200901690
(22) 26.02.2009
(24) 10.12.2010
(46) 10.12.2010, Бюл. № 23, 2010 р.
(72) КРУПА МИКОЛА МИКОЛАЙОВИЧ, КАЛАНДА
МИКОЛА ОЛЕКСАНДРОВИЧ
(73) ІНСТИТУТ МАГНЕТИЗМУ НАЦІОНАЛЬНОЇ
АКАДЕМІЇ НАУК І МІНІСТЕРСТВА ОСВІТИ І НАУ-
КИ УКРАЇНИ
(56) WO 02067341 A1 29.08.2002
US 6137395 A1 24.09.2000
CN 1885445 A 27.12.2006
(57) Спосіб одержання подвійного перовскіту
 $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$, що включає в себе підготовку шихти
шляхом змішування взятих у співвідношенні 1:1
суміші двох прекурсорів $SrFe_{3-x}$ і $SrMoO_4$, пресу-
вання таблеток при високому тиску, їх нагрівання і
наступне повільне охолодження, який відрізня-
ється тим, що перед змішуванням проводиться

попереднє розмелювання прекурсорів $SrFe_{3-x}$ і
 $SrMoO_4$ на мікрокристалічні частинки, а синтез
подвійного перовскіту із шихти здійснюється у ва-
куумі при температурі $T=1150$ °С в присутності
гетера, яким є чисте залізо з масою

$$M_{Fe} = \frac{\mu_{Fe} M_{Sr_2FeMoO_{6-\delta}}}{\mu_{Sr_2FeMoO_{6-\delta}}}, \quad \text{де } M_{Fe} \text{ і}$$

$M_{Sr_2FeMoO_{6-\delta}}$ - маса заліза і маса подвійного пе-
ровскіту $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$, μ_{Fe} і $\mu_{Sr_2FeMoO_{6-\delta}}$ - грам-
моль заліза і подвійного перовскіту $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$,
причому режим синтезу включає циклічне швидке
нагрівання до температури $T=1300$ °С і наступне
повільне протягом 1 години охолодження знову до
температури $T=1150$ °С.

Даний винахід відноситься до способів і мате-
ріалів нової галузі науки і техніки спінтроники, і мо-
же бути використаний в технології отримання но-
вого матеріалу з високим ступенем спінової
поляризації для виробництва інжекторів спінового
струму в спінових транзисторах і процесорах, в
датчиках магнітного поля і т.д. для запису обробки
і реєстрації інформації. Спінтроніка - це область
електроніки, в елементах якої використовується
можливість управління електричним струмом че-
рез спін електрона, і яка базується на здійсненні
переносу спінового струму (спін-спін-
поляризованого струму) між елементами електрон-
них пристроїв. Для роботи з спіновим струмом
потрібні пристрої для формування заданої орієн-
тації спінів електронів, а також елементи фільтра-
ції спінового струму. Тому однією з основних задач

спінтроники є пошук матеріалів з високою спіновою
поляризацією електронів.

Перспективними матеріалами з високим сту-
пенем спінової поляризації є так звані напівмета-
ли, до яких відносяться і оксиди перехідних мета-
лів зі структурою подвійного перовскіту. Ці магнітні
матеріали мають майже стовідсоткову поляризаці-
єю спінів електронів на поверхні Фермі і досить
високу температуру Кюрі (400-600 K), при порівня-
но невисокій коерцитивній силі.

Відомий спосіб одержання твердого розчину
подвійного перовскіту $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ (див. роботу
Min Huang, Zhi-Chun Xu. On the formation of double
perovskite Sr_2FeMoO_6 // Thin Solid Films. - V.450, pp.
324-328, 2004), який включає в себе підготовку
шихти стехіометричного складу, в яку входять ок-
сид заліза Fe_2O_3 марки (99.99 %, Cerac Inc., USA) і
оксид молибдену MoO_3 марки (99.5 %, Merck Inc.,

(13) C2

(11) 92817

(19) UA

Germany), і карбонат стронцію SrCO_3 марки (99 %, Ferak Inc., Germany), змішування її протягом 24 годин синтезу протягом 3 годин при температурі $T=1100\text{ }^\circ\text{C}$ в потоці суміші газів (5 % H_2 -95 % N_2) і швидкої сушки в мікрохвильовій установці.

Недоліком даного способу є фазова неоднорідність отриманих зразків із присутністю фази SrMo_4 локалізованої на границях між кристалічними зернами сполуки $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, що сильно знижує фізико-хімічні властивості отриманого продукту (низькі значення намагніченості і електричної провідності, невисока температура Кюрі), а також відсутність контролю над процесом відновлення зразків і катіонного впорядкування Fe^{3+} і Mo^{5+} ; що дає дуже низьку повторюваність в характеристиках отриманої сполуки і приводить до значних витрат інертних газів.

Найбільш близьким по технічній суті до нашого способу, вибраного як прототип, є спосіб одержання $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, який включає в себе підготовку шихти шляхом змішування протягом 24 годин взятих у співвідношенні 1:1 суміші двох прекурсорів: першого прекурсора SrFe_{3-x} , який отримувалася із стехіометричної суміші реагентів SrCO_3 і Fe_2O_3 шляхом синтезу протягом 4 годин при температурі $T=1000\text{ }^\circ\text{C}$ у відновлювальній суміші газів 5 % H_2 -95% N_2 , і другого прекурсора SrMoO_4 , який синтезувався із стехіометричної суміші дрібно помолотих реагентів SrCO_3 і MoO_3 , швидкої сушки шихти в мікрохвильовій сушильній установці, пресування таблеток діаметром 12 мм при високому тиску 100 МПа і нагріванні до температури $1200\text{ }^\circ\text{C}$ при швидкості політермічного нагрівання 10 град/хв .

Основні недоліки зазначеного способу є наявність кінетичних труднощів синтезу кінцевої фази, що обумовлено крупними зернами шихти. В результаті ми отримуємо велику хімічну неоднорідність кінцевого продукту з низьким значенням намагніченості, низькою температурою Кюрі, і поганою провідністю. Крім того тут також відсутній контроль над процесом відновлення зразків, що не дозволяє керувати концентрацією аніонних дефектів і тим самим знижує повторюваність процесу, приводить до високих витрат інертних газів, що значно знижує ефективність даного способу отримання $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ з заданими властивостями.

Технічною задачею, на розв'язання якої направлений даний винахід, є підвищення ефективності і надійності роботи, а також зменшення вартості відомого способу за рахунок забезпечення можливості проведення синтезу в умовах контролю над процесом насичення киснем $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, а також збільшення катіонного Fe^{3+} і Mo^{5+} упорядкування, що дозволяє поліпшити повторюваність фізичних характеристик, зменшити економічні витрати (витрати суміші газів 5 % H_2 -95 % N_2) і зменшити екологічно шкідливі викиди при синтезі подвійного перовскіту $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$.

Поставлене завдання вирішується за рахунок того, що у відомому способі, який включає в себе підготовку шихти шляхом змішування взятих у співвідношенні 1:1 суміші двох прекурсорів: першого прекурсора SrFe_{3-x} , який отримувалася із стехіометричної суміші реагентів SrCO_3 і Fe_2O_3 шляхом синтезу протягом 4 годин при температурі

$T=1000\text{ }^\circ\text{C}$ у відновлювальній суміші газів 5 % H_2 -95% N_2 , і другого прекурсора SrMoO_4 , який синтезувався із стехіометричної суміші дрібно помолотих реагентів SrCO_3 і MoO_3 , сушки шихти в мікрохвильовій сушильній установці, пресування таблеток діаметром при високому тиску і нагріванні до температури $1200\text{ }^\circ\text{C}$ перед змішуванням проводиться попереднє розмелювання прекурсорів SrFe_{3-x} і SrMoO_4 на мікрокристалічні частинки, а синтез подвійного перовскіту із шихти здійснюється у вакуумі при температурі $T=1150\text{ }^\circ\text{C}$ в присутності гетера, яким є чисте залізо з масою

$$M_{\text{Fe}} = \frac{\mu_{\text{Fe}} M_{\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}}}{\mu_{\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}}}, \text{ де } M_{\text{Fe}} \text{ і } M_{\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}} - \text{ маса}$$

заліза і маса подвійного перовскіту $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, μ_{Fe} і $\mu_{\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}}$ - грам-моль заліза і подвійного перовскіту $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, причому режим синтезу включає циклічне швидке нагрівання до температури $T=1300\text{ }^\circ\text{C}$ і наступне повільне на протязі до 1 години охолодження знову до температури $T=1150\text{ }^\circ\text{C}$.

Працює даний спосіб наступним чином, стехіометрична суміш реагентів SrCO_3 і Fe_2O_3 поміщається в спеціальну вакуумну камеру, відкачується до форвакууму, далі заповнюється сумішшю газів 5 % H_2 -95 % N_2 , нагрівається до температури $T=1000\text{ }^\circ\text{C}$ і витримується при такій температурі 4 години. Так ми отримуємо перший прекурсор SrFe_{3-x} . Другий прекурсор SrMoO_4 синтезується на повітрі протягом 150-20 годин при температурі біля $T=1000\text{ }^\circ\text{C}$. Далі проводиться попередній відпал, або його можна назвати сушкою прекурсорів, на повітрі при температурі меншій ніж $T=900\text{ }^\circ\text{C}$, розмелювання стехіометричної суміші цих двох прекурсорів до отримання мікрочастинок 1-30 мкм і їх перемішування, причому розмелювання і перемішування прекурсорів можна проводити одночасно, шляхом одночасного розмелювання суміші вібраційним або кульовим млином. З отриманої суміші пресуються при високому тиску біля 100 МПа таблетки, розмір яких вибирається на основі технологічних розмірів пресформи і камери, в якій проводиться завершальний синтез, а також з врахуванням необхідних розмірів зразків $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, які ми хочемо отримати. Спресовані таблетки поміщаються в спеціальну вакуумну камеру, в якій знаходиться гетер - чисте залізо, маса якого визначається зі відношення

$M_{\text{Fe}} = \mu_{\text{Fe}} M_{\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}} / \mu_{\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}}$, де M_{Fe} і $M_{\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}}$ - маса заліза і маса подвійного перовскіту $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, μ_{Fe} і $\mu_{\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}}$ - грам-моль заліза і подвійного перовскіту $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$. Далі ці таблетки нагрівають до температури $T=1150\text{ }^\circ\text{C}$. Після досягнення цієї температури проводять швидкий нагрів до температури $T=1300\text{ }^\circ\text{C}$ і повільне охолодження (протягом 1 години) до температури $T=1150\text{ }^\circ\text{C}$. Операцію нагріву повторюють протягом всього часу синтезу подвійного перовскіту $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ у цій камері. Загальний час синтезу складає 15-20 годин. Після цього синтезований продукт повільно охолоджують (не менше 5 годин) до кімнатної температури.

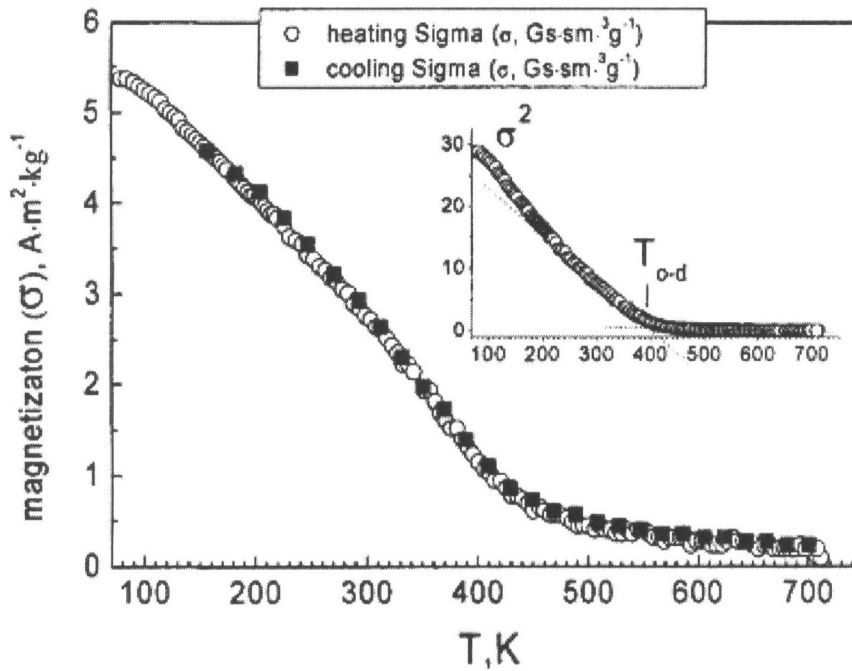
Швидкий нагрів від $T=1150\text{ }^\circ\text{C}$ до $T=1300\text{ }^\circ\text{C}$ з наступним охолодженням до $T=1150\text{ }^\circ\text{C}$ дозволяє

збільшити швидкість дифузії і тим самим збільшити швидкість синтезу і уникнути дисоціації сполуки $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ за рахунок того, що у камері встановлюється рівновага газова між поглинанням і виділенням кисню в системі фаза-гетер ($\text{Fe} \leftrightarrow \text{FeO}_{1+\delta}$) і тим самим забезпечується досить низький парціальний тиск кисню: 10^{-15} атмосфери при $T=1000^\circ\text{C}$ і біля 10^{-10} атмосфери при $T=1240^\circ\text{C}$. Після такої стрибкоподібної зміни температури за нашими даними рентгенівського структурного аналізу спостерігається структурне впорядкування катіонів

Fe^{3+} і Mo^{5+} , яке підвищує магнітні характеристики отриманої сполуки $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ (підвищення провідності і температури Кюрі вище $T=420\text{ K}$, а також звуження лінії феромагнітного резонансу).

Нами було проведена експериментальна перевірка описаного способу, яка показала його хорошу працездатність.

На Фіг. представлена температурна залежність намагніченості отриманої сполуки $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$.



Фіг. Температурна залежність намагніченості сполуки $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$, отриманої за нашим способом.