

РЭСПУБЛІКА БЕЛАРУСЬ



ПАТЭНТ

НА ВЫНАХОДСТВА

№ 13505

Способ получения тонкой пленки феррита стронция $\text{SrFeO}_{3.8}$

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):

Гурский Леонид Ильич; Голосов Дмитрий Анатольевич; Каланда
Николай Александрович (ВУ)

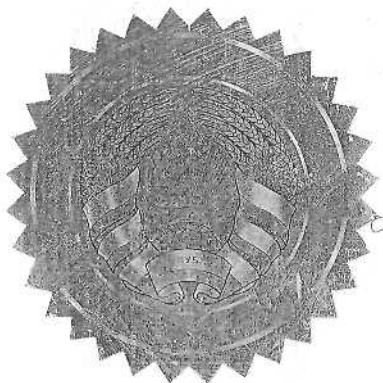
Заяўка № а 20081029 Дата падачы: 2008.08.01

Зарэгістравана ў Дзяржаўным рэестры
вынаходстваў: 2010.05.07

Дата пачатку дзеяння: 2008.08.01

Генеральны дырэктар

Л.І. Варанецкі



**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 13505

(13) С1

(46) 2010.08.30

(51) МПК (2009)
H 01F 41/14

(54)

**СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКОЙ ПЛЕНКИ
ФЕРРИТА СТРОНЦИЯ $SrFeO_{3-8}$**

(21) Номер заявки: а 20081029

(22) 2008.08.01

(43) 2010.04.30

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

(72) Авторы: Гурский Леонид Ильич; Голосов Дмитрий Анатольевич; Каланда Николай Александрович (ВУ)

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

(56) HIROYUKI YAMADA et al. Applied Physics Letters.- 2002.- V. 80.- No. 4.- P. 622-624.

ВУ 2324 С1, 1998.

SU 839405 А1, 1991.

JP 5263240 А, 1993.

JP 9194293 А, 1997.

CN 2734774 У, 2005.

КАЛАНДА Н.А. и др. Доклады БГУ-ИР.- 2006.- № 2(14).- С. 118-126.

Двухлучевой источник ионов для двойного ионно-лучевого распыления, 2007.01.05. Найдено на: http://www.icm.by/_private/developments/p273/index.html

(57)

Способ получения тонкой пленки феррита стронция $SrFeO_{3-8}$, включающий изготовление мишени состава $SrFeO_{3-8}$, распыление материала мишени и напыление пленки $SrFeO_{3-8}$ на подложку, отличающийся тем, что используют двухлучевой ионный источник, формирующий два независимых ионных пучка, одним из которых осуществляют предварительную ионную очистку подложки и мишени и ионное ассистирование, а вторым - реактивное ионно-лучевое распыление материала мишени, напыление пленки $SrFeO_{3-8}$ на подложку осуществляют в окислительной среде ионами кислорода с одновременной бомбардировкой ионами O_2^+ напыляемой пленки $SrFeO_{3-8}$.

Изобретение относится к твердотельной микро- и нанoeлектронике и может быть использовано для различного вида сенсоров, кислородных мембран, электродных материалов для высокотемпературных топливных элементов, катализаторов дожига выхлопных газов, а также в энергоустановках на основе возобновляемых видов энергии.

Известен способ получения тонких пленок феррита стронция ($SrFeO_{3-8}$) на кварцевой подложке методом лазерного напыления в инертной среде. В установке по напылению пленок $SrFeO_{3-8}$ использовался лазер Nd:YAG, работающий на третьей гармонике с длиной волны 355 нм, длительностью импульса порядка 5-7 нс и частотой повторения 10 Гц. Лазерный пучок диаметром в 2 мм фокусировался на поверхности мишени $SrFeO_{3-8}$ под углом 45°, которая находилась на вращающемся держателе в вакууме при $5,5 \cdot 10^{-4}$ Па с

различным остаточным давлением аргона. Пленка напылялась на кварцевую подложку, располагающуюся перпендикулярно мишени на расстоянии 16 мм. Для структурирования пленки и перевода части железа из Fe^{3+} в Fe^{4+} она дополнительно подвергалась отжигу при 670-770 К на воздухе в течение двух часов с последующим охлаждением до комнатной температуры [1].

Недостатками данного способа являются: зависимость процессов кристаллизации пленки от давления Ar, при котором осуществляется напыление пленки $SrFeO_{3-\delta}$, что затрудняет контроль над структурным совершенством пленок и соответственно воспроизводимостью их физико-химических свойств, трудность технического исполнения в виду сложности оптимизации параметров лазерного пучка (подбор количества импульсов, их мощности, а также распределение энергии по пучку), дополнительные отжиги пленок при 670-770 К на воздухе из-за их квазиаморфности.

Наиболее близким по технической сущности к заявляемому изобретению является способ получения тонких пленок феррита стронция с высоковалентным состоянием части катионов Fe^{4+} . Напыление пленок производилось с помощью лазерной установки из мишени $SrFeO_{2,8}$, полученной обычным твердофазным синтезом [2]. В этом случае пленки $SrFeO_{3-\delta}$ напылялись на монокристаллические подложки $SrTiO_3$ (STO) с параметром кристаллической решетки $a = 3,905 \text{ \AA}$ и ориентацией (001) в виду того, что наиболее близким по параметрам кристаллической решетки пленки является STO подложка. Это обусловлено тем, что состав нанесенных пленок не является строго стехиометричным - $SrFeO_3$, а в условиях восстановительной среды имеет значения кислородного индекса $SrFeO_{2,5}$ и в этом случае объем элементарной ячейки $SrFeO_{2,5}$ на 7 % больше, чем $SrFeO_3$. Поэтому для состава $SrFeO_{2,5}$, подложка STO более предпочтительна. Тем не менее на основании экспериментальных данных установлено, что для улучшения структурного совершенства, магнитных, магниторезистивных и других физико-химических характеристик пленок $SrFeO_{2,5}$ необходимо использовать дополнительные отжиги в газовой среде при температурах 1000-1100 К с 10 % содержанием озона. При этих температурах образуется высокотемпературная кубическая фаза, которая по своим параметрам ближе к подложке $(LaAlO_3)_{0,3}(SrAl_{0,5}Ta_{0,5}O_3)_{0,7}$.

Недостатками указанного способа являются:

Сложность технического исполнения при оптимизации параметров лазерного пучка и высокие экономические затраты, обусловленные необходимостью проведения дополнительных отжигов. Трудность контроля за структурообразованием пленок и соответственно воспроизводимостью их физико-химических свойств, из-за большой абсорбционной способности пленок на их поверхности присутствуют различные примеси и образуется неоднородность распределения кислорода по их толщине, а также зависимость процессов кристаллизации пленки от парциального давления инертных газов, при которых осуществляется напыление пленки.

Задачей настоящего изобретения является: упрощение и удешевление способа получения тонких пленок феррита стронция, обеспечение возможности проведения синтеза в условиях контроля процесса получения пленок $SrFeO_{3-\delta}$, улучшения их магнитных, магниторезистивных характеристик, уменьшение экономических затрат (отсутствие дополнительного отжига) и воспроизводимости физико-химических свойств пленок стронциевого граната.

Поставленная задача решается за счет того, что в способе получения тонкой пленки феррита стронция $SrFeO_{3-\delta}$, включающем изготовление мишени состава $SrFeO_{3-\delta}$, распыление материала мишени и напыление пленки $SrFeO_{3-\delta}$ на подложку.

Новым по мнению авторов является то, что для напыления пленок используют двухлучевой ионный источник, формирующий два независимых ионных пучка, одним из которых осуществляют предварительную ионную очистку подложки и мишени и ионное асистирувание, а вторым - реактивное ионно-лучевое распыление материала мишени, на-

пыление пленки $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ на подложку осуществляют в окислительной среде ионами кислорода с одновременной бомбардировкой ионами O_2^+ напыляемой пленки $\text{SrFeO}_{3-\delta}$.

Сущность изобретения заключается в упрощении и удешевлении способа получения тонких пленок феррита стронция, обеспечении возможности проведения синтеза в условиях контроля процесса получения пленок $\text{SrFeO}_{3-\delta}$, улучшении их магнитных, магниторезистивных характеристик, уменьшении экономических затрат (отсутствие дополнительного отжига) и воспроизводимости физико-химических свойств пленок стронциевого граната.

Пример выполнения способа получения структурно совершенных пленок стронциевого феррита.

Для приготовления мишеней состава $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ использовались реактивы Fe_2O_3 , SrCO_3 марки ОСЧ. Перемешивание и помол смеси исходных реагентов проводилось со спиртом в вибромельнице в течение 3 ч. Полученную смесь сушили при температуре 320 К до полного удаления спирта и прессовали под давлением 1-2 Т/см² в таблетки диаметром 8 мм и высотой 4 мм. Предварительный обжиг осуществлялся на воздухе при температуре 870 К в течение 18 ч. Кроме этого, нами использовался обжиг полифазной шихты состава $\text{SrFeO}_{3-\delta} + \text{FeO}_3 + 2\text{SrCO}_3$ в атмосфере аргона при 1070 К в течение 40 ч. Это обусловлено тем, что одним из факторов, сильно ускоряющих процессы спекания и гомогенизации, является дефектность структуры. Так, для увеличения степени химической активности реагентов в шихте увеличивали их дефектность за счет создания анионных вакансий. Для повышения гомогенизации шихты использовался вторичный сухой помол в вибромельнице в течение 2 ч. Затем из порошка прессовали мишени диаметром 85 мм и толщиной 10 мм с использованием пластификаторов и олеатов. Окончательный синтез мишени осуществляли при 1570 К в потоке кислорода в течение 3 ч с последующим охлаждением до комнатной температуры в режиме выключенной печи.

Для формирования пленок $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ использовался метод реактивного ионно-лучевого распыления. Технология напыления реализована с использованием 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 использовался поликор, который располагался на подложкодержателе на расстоянии 18 см от мишени при температурах 770-950 К. Перед напылением производилась очистка подложек ионным пучком, генерируемым ассистирующей ступенью ионного источника. Для этого камера вакуумной установки откачивалась 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. Тренировка мишени с целью устранения с поверхности мишени адсорбентов инородной природы осуществлялась в течение 20 мин. Особенностью представленной технологии является то, что мишень обладает достаточной электропроводностью, что позволило отказаться от использования накаливаемого нейтрализатора ионного пучка и практически исключить снижение скорости нанесения пленки при распылении мишени реактивным газом (O_2). Распыленный материал осаждался на подложки с одновременной бомбардировкой ионами ассистирующей ступени ионного источника. Использование одновременной ионной бомбардировки растущей пленки ионами O_2^+ позволяет активно управлять структурным качеством, подвижностью кислорода, электротранспортными и другими физико-химическими свойствами тонких пленок $\text{SrFeO}_{3-\delta}$.

Преимуществом заявляемого изобретения по сравнению с известными, является упрощение и удешевление способа получения тонких пленок феррита стронция, обеспечение возможности проведения синтеза в условиях контроля процесса получения пленок

BY 13505 C1 2010.08.30

SrFeO_{3-δ}, увеличение их структурного совершенства, уменьшение экономических затрат (отсутствие дополнительного отжига) и воспроизводимости физико-химических свойств пленок стронциевого граната.

Источники информации:

1. Zhongke Wanga, Takeshi Sasakia, Naoto Koshizakia*, James J. Tunneyb, Michael L. Postb Crystallized SrFeO films deposited by pulsed 3yx laser ablation without in-situ substrate heating // Thin Solid Films. - 437 (2003).- P. 95-100.

2. YAMADA Hiroyuki; KAWASAKI M., TOKURA Y. Epitaxial growth and valence control of strained perovskite SrFeO³ films// Applied physics letters 2002.- V. 80.- No. 4.- P. 622-624.