

РЭСПУБЛІКА БЕЛАРУСЬ



# ПАТЭНТ

НА ВЫНАХОДСТВА

№ 16374

Способ получения мишеней двойного перовскита  $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$

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 (ВУ)

Заяўка № а 20101562

Дата падачы: 2010.10.29

Зарэгістравана ў Дзяржаўным рэстры  
вынаходстваў:

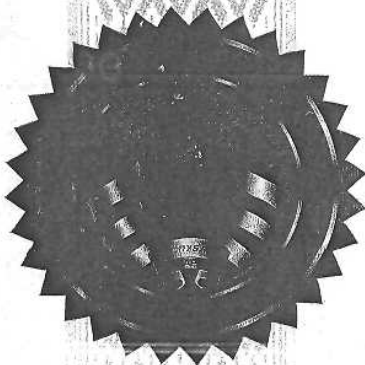
2012.06.12

Дата пачатку дзеяння:

2010.10.29

В.а. генеральнага дырэктара

Дз.І. Плядзвецкі



**ОПИСАНИЕ  
ИЗОБРЕТЕНИЯ  
К ПАТЕНТУ**  
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР  
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ  
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **16374**

(13) **С1**

(46) **2012.10.30**

(51) МПК

*C 04B 35/495* (2006.01)

*C 04B 35/26* (2006.01)

*C 23C 14/00* (2006.01)

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МИШЕНЕЙ ДВОЙНОГО ПЕРОВСКИТА**  
**Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6-δ</sub>**

(21) Номер заявки: а 20101562

(22) 2010.10.29

(43) 2012.06.30

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

(72) Автор: Каланда Николай Александрович (ВУ)

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

(56) FANG T.-T. et al. J. Mat. Science. - 2005. - V. 40. - P. 683-686.

ВУ 13073 С1, 2010.

ES 2189626 А1, 2003.

EP 0949694 А2, 1999.

WO 01/77024 А1.

US 4594209, 1986.

(57)

Способ получения мишени двойного перовскита Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6-δ</sub>, при котором готовят шихту для синтеза прекурсоров SrMoO<sub>3</sub> и SrFeO<sub>2,5</sub> из простых оксидов Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub> и карбоната стронция SrCO<sub>3</sub>, синтезируют прекурсоры в среде азота, полученные прекурсоры смешивают в стехиометрическом соотношении 1:1, добавляют пластификатор - парафин в соотношении 1:10, прессуют и отжигают при температуре 1420 К в течение 20 часов в среде азота.

Изобретение относится к микроэлектронной промышленности, в которой используются магниторезистивные пленки, в частности, со структурой двойного перовскита, и может быть использовано для создания сенсорных датчиков, спин-диодов, спин-транзисторов и др., базирующихся на эффекте гигантского магнитосопротивления и имеющих значительные преимущества перед обычными электронными приборами из-за использования ими спиновых характеристик материалов. Свойства получаемых магниторезистивных пленок Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6-δ</sub> во многом зависят от состояния мишени, с которой они напыляются. Плотность и однородное распределение пористости по объему мишени, фазовая гомогенность и ее электротранспортные свойства оказывают значительное влияние на структурное совершенство и физические характеристики пленок.

Известен способ получения мишеней двойного перовскита Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6-δ</sub> с использованием оксидов металлов Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub> и карбоната стронция SrCO<sub>3</sub>. Исходные реагенты в стехиометрическом соотношении смешивались, а затем подвергались предварительному отжигу при 1373 К в течение 10 ч в потоке аргона. Окончательный синтез мишеней, спрессованных в виде таблеток, осуществляли в потоке аргона при 1473 К в течение 20 ч [1].

Недостатками данного способа являются: наличие кинетических трудностей при синтезе ферромolibдата стронция из-за образования промежуточных продуктов реакции,

приводящее к химической неоднородности мишени, ее низкой плотности, высокого удельного электросопротивления, а отсутствие контроля над процессом восстановления мишени устраняет возможность управления значениями концентрации анионных дефектов в ней. Все эти недостатки, в своей совокупности, приводят к напылению из полученных мишеней нестехиометрических пленок и наличию в них побочных фаз  $\text{SrFeO}_{3-x}$  и  $\text{SrMoO}_4$  и, соответственно, к невоспроизводимости их физико-химических свойств.

Наиболее близким по технической сущности к заявляемому изобретению является способ получения мишени двойного перовскита  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6.8}$  из шихты, состоящей из смеси прекурсоров, взятых в стехиометрическом соотношении [2]. Высокочистые реагенты  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{MoO}_3$  были использованы для приготовления прекурсоров  $\text{SrFeO}_{3-x}$  и  $\text{SrMoO}_4$ . Прекурсор  $\text{SrFeO}_{3-x}$  приготовлен из стехиометрической смеси реагентов  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в результате синтеза при 1270 К в течение 4 ч в восстановительной среде 5 %  $\text{H}_2$  - 95 %  $\text{N}_2$ . Прекурсор  $\text{SrMoO}_4$  синтезировали после помола смеси реагентов  $\text{SrCO}_3$  и  $\text{MoO}_3$  в стехиометрическом соотношении. Двойной перовскит  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6.8}$  получали смешением прекурсоров  $\text{SrFeO}_{3-x}$  и  $\text{SrMoO}_4$  в соотношении 1:1 в течение 12 ч. Для избежания сегрегации частиц  $\text{SrFeO}_{3-x}$  и  $\text{SrMoO}_4$  полученная смесь быстро сушилась в микроволновой сушильной установке и прессовалась в таблетки диаметром 12 мм при 100 МПа. Для получения соединения  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6.8}$  окончательный синтез спрессованной таблетки диаметром 12 мм под давлением 100 Мпа осуществлялся в политермическом режиме при скорости нагрева 10 град/мин до 1470 К.

Недостатками указанного способа являются: низкая плотность мишени, приводящая из-за температурных нагрузок при многократном напылении пленок  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6.8}$  к появлению на ее поверхности сети микротрещин и, как следствие, к ее ломке, а также значительному ухудшению электрофизических характеристик напыляемых пленок. Кроме того, из-за разброса геометрического размера зерен  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6.8}$  мишени происходит неоднородное распыление ее химических элементов, приводящее к неоднородности ее поверхности, что способствует получению нестехиометрических пленок с присутствием фаз  $\text{SrFeO}_{3-x}$  и  $\text{SrMoO}_4$  на межзеренных границах и, соответственно, ухудшению и невоспроизводимости физических свойств пленок (низкие значения намагниченности, температуры Кюри, электропроводности и т.д.).

Задачами настоящего изобретения являются: увеличение плотности, фазовой гомогенности, обеспечение возможности проведения синтеза мишени в условиях контроля кислородного индекса двойного перовскита и, соответственно, улучшения воспроизводимости физических характеристик синтезируемых мишеней, а также увеличение ее электропроводности, уменьшение экономических затрат (расхода смеси газов 5 %  $\text{H}_2$  - 95 %  $\text{N}_2$ ) и экологически вредных выбросов при синтезе мишеней двойного перовскита.

Поставленная задача решается за счет того, что осуществляют приготовление шихты для синтеза прекурсоров  $\text{SrMoO}_3$  и  $\text{SrFeO}_{2.5}$  из простых оксидов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  и карбоната стронция  $\text{SrCO}_3$ , синтезируют прекурсоры в среде азота, полученные прекурсоры смешивают в стехиометрическом соотношении 1:1, добавляют пластификатор-парафин в пропорции 1:10, прессуют и отжигают при температуре 1420 К в течение 20 ч в среде азота.

Новым, по мнению авторов, является то, что в качестве прекурсоров используют соединения  $\text{SrMoO}_3$  и  $\text{SrFeO}_{2.5}$ , которые синтезируют в восстановительной среде, а затем смешивают, добавляя пластификатор-парафин в пропорции 1:10, прессуют и отжигают при температуре 1420 К в течение 20 ч в восстановительной среде, при этом в качестве восстановительной среды используют азот.

Сущность изобретения заключается в проведении синтеза в условиях контроля содержания кислорода в двойном перовските, в воспроизводимости физико-химических свойств мишени  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6.8}$ , в использовании мелкодисперсных прекурсоров для избежания кинетических трудностей при фазообразовании, увеличения плотности, электропроводности и равномерного распределения пористости по объему мишени и управления.

**Пример** выполнения способа получения двойного перовскита  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ .

Для достижения высокой плотности  $\rho \sim 0,95\rho_{\text{теор}}$ , однородности распределения химических элементов по объему мишени ( $d = 80$  мм и  $h = 7$  мм), обусловленного кинетическими трудностями из-за низкой диффузионной подвижности катионов  $\text{Mo}^{5+}$  и длительности их движения в реакционную зону фазообразования  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ , в качестве исходных реагентов использовали мелкозернистые прекурсоры  $\text{SrFeO}_{2,5}$  и  $\text{SrMoO}_3$  с контролируруемыми размерами зерен. Это обусловлено тем, что степень упаковки у мелкозернистого порошка выше, чем у полидисперсного с неконтролируемым размером зерен. При синтезе прекурсоров использовались реактивы  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  марки "ОСЧ". Термообработка образцов осуществлялась в резистивных термоустановках, в которых температура поддерживалась с помощью высокоточного регулятора температуры РИФ-101 и контролировалась Pt-Pt/Rh (10 %) термопарой с точностью  $\pm 0,5$  К. Предварительный отжиг прекурсоров  $\text{SrFeO}_{2,5}$  и  $\text{SrMoO}_3$  осуществляли в азоте при 1120 К и 1220 К соответственно в течение 18 ч. Для повышения гомогенизации шихты использовался вторичный помол в вибромельнице в течение 5 ч. Затем шихта прессовалась в таблетки диаметром 10 мм и толщиной 4-5 мм с усилиями 1-2 т/см<sup>2</sup>. Заключительный синтез соединения  $\text{SrFeO}_{2,5}$  осуществлялся в азоте при 1270 К, а  $\text{SrMoO}_3$  - в азоте при 1420 К с выдержкой в течение 15 ч с последующим охлаждением в режиме выключенной термоустановки. Выбор в качестве исходных реагентов смеси прекурсоров стехиометрического состава  $\text{SrMoO}_3 + \text{SrFeO}_{2,5}$ , а не смеси  $\text{SrMoO}_4 + \text{SrFeO}_{2,5}$  обусловлен анализом микроструктуры образцов  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ . Обнаружено, что средний диаметр зерна составляет  $\langle d \rangle = 5-8$  мкм и они не являются плотными (фиг. 1а). Наличие пористой структуры в этих образцах обусловлено, прежде всего, выделением кислорода при протекании реакции между реагентами согласно уравнению  $\text{SrFeO}_{2,5} + \text{SrMoO}_4 = \text{Sr}_2\text{FeMoO}_6 + 0,25\text{O}_2 \uparrow$ . Кроме того, синтез образцов в инертной среде азота не обеспечивал достаточных значений кислородных вакансий  $\delta = 0$ , и поэтому удельное электросопротивление мишени было высоким  $\rho = 800$  Ом·см. Данное обстоятельство способствует накоплению электрического заряда на поверхности мишени, что приводит к флуктуации параметров ионной плазмы при распылении мишени и невозможности контроля над процессом напыления пленок, что не обеспечивает необходимой воспроизводимости их физико-химических характеристик. Кроме того, негативно сказывается и связанный кислород, остающийся в структуре мишени, так как при распылении происходит разогрев ее поверхности до 800-1000 К, что стимулирует выделение кислорода из мишени и, как следствие, также приводит к нарушению параметров ионной плазмы.

На основании вышеуказанных данных для увеличения плотности, электропроводности, фазовой однородности мишеней  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  в качестве исходных реагентов выбирались прекурсоры  $\text{SrFeO}_{2,5}$  и  $\text{SrMoO}_3$ . В этом случае реакция синтеза двойного перовскита с поглощением кислорода записывается в виде:  $\text{SrFeO}_{2,5} + \text{SrMoO}_3 = \text{Sr}_2\text{FeMoO}_{5,8} + 0,16\text{O}_2 \uparrow$ .

Так как порошки феррита стронция ( $\text{SrFeO}_{2,5}$ ) и молибдата стронция ( $\text{SrMoO}_3$ ) являются низкотекучими и обладают слабой пластичностью, то при прессовании мишени использовали пластификатор - парафин в соотношении 1:10. Увеличение содержания парафина нежелательно в связи с уменьшением плотности мишени при ее синтезе. Уменьшение содержания парафина в шихте также нежелательно, так как пластичность шихты резко падает. 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 коробления отпрессованных с пластификатором мишеней при их нагревании производилась сушка. Поэтому подъем температуры для спекания шихты осуществлялся с выдержкой при 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 20 ч в среде азота с последующим охлаждением в режиме выключенной печи. Плотность мише-

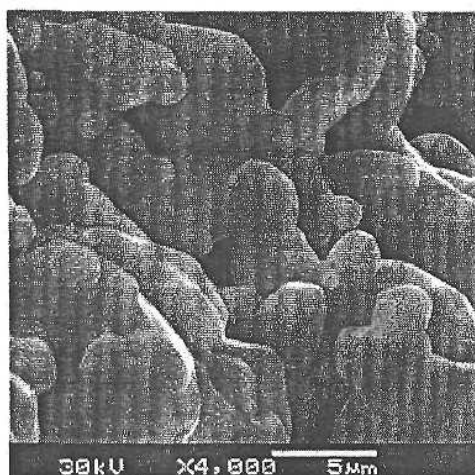
ни соответствовала  $0,95\rho_{\text{теор}}$  (фиг. 1б). При измерении электросопротивления ферромолибдата стронция с кислородным индексом  $\delta = 0,2$  установлено его резкое уменьшение до  $\rho = 6 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ . Данная температура синтеза мишени была выбрана в качестве оптимальной в связи с тем, что повышение температуры синтеза до 1500 К не увеличивало плотность мишени, тогда как содержание кислорода в ней повышалось. Синтезировать мишень при более низкой температуре (1370 К) также нежелательно в связи со значительным увеличением времени ее синтеза до 50 ч.

Преимуществом заявляемого изобретения по сравнению с известными является обеспечение возможности проведения синтеза мишеней  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ , в условиях контроля значениями кислородного индекса, увеличение фазовой однородности, улучшение электрофизических характеристик, уменьшение экономических затрат (расхода инертных газов (5 %  $\text{H}_2$  - 95 %  $\text{N}_2$ ), упрощения технологического оборудования и уменьшения экологически вредных выбросов.

Источники информации:

1. Di Troia A. and Larciprete R. Double perovskite  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  films: Growth, structure and magnetic behavior // Journal of Applied Physics. - No. 100. - 2006. - P. 0139071-0139075.
2. Tsang-Tse Fang, Jung-cheng Lin. Formation kinetics of  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  double perovskite // Journal of Materials Science. - No. 40. - 2005. - P. 683-686.

а



б

