



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **83428** (13) **U**
(51) МПК
H01F 1/032 (2006.01)

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2013 03333	(72) Винахідник(и): Білоус Анатолій Григорович (UA), Пашкова Олена Володимирівна (UA), Соловйова Катерина Дмитрівна (UA), Хоменко Борис Семенович (UA)
(22) Дата подання заявки: 19.03.2013	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 10.09.2013	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.09.2013, Бюл.№ 17	(73) Власник(и): Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, пр. Палладіна, 32/34, м. Київ-142, 03680 (UA)

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ ТОНКИХ ЩІЛЬНИХ ПЛІВОК ГЕКСАФЕРИТУ БАРІЮ М-ТИПУ

(57) Реферат:

Спосіб отримання тонких щільних плівок гексафериту барію М-типу включає розчинення азотнокислих солей заліза (III) та барію в лимонній кислоті з додаванням етиленгліколю, перемішування розчину, нанесення на підкладку з полікору отриманого гелю методом spin-coating, висушування, попередню термообробку кожного шару та кінцеву термообробку плівки.

UA 83428 U

Корисна модель належить до способу отримання феромагнітних плівок, які знаходять застосування як магнітне середовище у системах високощільного магнітного запису та збереження інформації [1-2], а також в різних НВЧ приладах [3-4].

Основними вимогами до якості магнітних плівок гексафериту барію (ГФБ) є:

- 5 - гладка поверхня плівки без тріщин та відколів;
- гомогенність (відсутність побічних немагнітних фаз);
- рівномірність розподілу компонентів (барію та заліза) в плівці;
- мінімальна товщина магнітного шару, при високій густині у ньому магнітних іонів Fe^{3+} ;
- низька собівартість синтезу плівок.

10 Відомо [5], що збільшення щільності запису досягається насамперед за рахунок зменшення ширини перехідної області між сусідніми "бітами" з антипаралельною орієнтацією магнітних моментів іонів Fe^{3+} , які знаходяться у площині магнітного шару. Зменшити ширину перехідної області можна шляхом зменшення товщини магнітного шару та збільшення величини коерцитивної сили H_c [5]. При цьому рівень магнітних властивостей плівки визначається

15 концентрацією магнітних іонів у шарі. Тому отримання тонких плівок з високою щільністю магнітного середовища є актуальною.

Відомий фізичний спосіб отримання тонких плівок ГФБ методом магнетронного розпилення

керамічної мішені з ГФБ (склад $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) у суміші газів аргону та кисню з подальшою

термообробкою напилених плівок при температурах 700-900 °C впродовж 1 год. [6] (аналог).

20 Основним недоліком цього методу є погана відтворюваність номінального хімічного складу та присутність побічних немагнітних фаз. Так, в [6] при розпиленні мішені $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ отримано плівку, склад якої характеризується наявністю двох фаз: ГФБ ($\text{BaO} \cdot 4,5\text{Fe}_2\text{O}_3$) та немагнітного монофериту барію BaFe_2O_4 . Зменшення концентрації заліза у плівці відносно номінального складу ($\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$) та присутність немагнітної фази суттєво знижує рівень магнітних

25 властивостей ГФБ. Крім цього плівки отримуються недостатньо щільними та гомогенними, а обладнання, що використовується, дуже дорого коштує.

Останнім часом відомим є хімічний спосіб отримання тонких плівок ГФБ методом золь-гель

технології, що відрізняється тим, що на підкладці різного типу (моно- або полікристалічні

підкладки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, сітал, скло, Si, SiO_2/Si та ін.) методом центрифугування (spin-coating)

30 наносять плівкоутворюючі розчини (ПУР), отримані золь-гель способом. Цей спосіб дозволяє отримати якісні плівки ГФБ без використання обладнання, що дорого коштує. Золь-гель метод

базується на процесах приготування золя, гелеутворенні та видаленні розчинника. При

синтезі однорідних плівок при низьких температурах важливо зберегти гомогенність вихідних

золь-гель систем при видаленні розчинника. При золь-гель синтезі ГФБ можливість порушення

35 гомогенності системи при термообробці ПУР при температурах 80-300 °C може бути значною. Це пов'язано з низькою розчинністю солей барію та більш низькою стійкістю хелатних

комплексів іонів Ba^{2+} у порівнянні з такими іонів Fe^{3+} , що призводить до виділення осадів солей

барію і, як наслідок, до утворення небажаних додаткових фаз та збільшення температури

синтезу ГФБ. Тому при синтезі плівок ГФБ концентрація барію лімітується в межах 0,05-0,08

40 моль/л. При цьому концентрація солей барію та заліза при синтезі ГФБ номінального складу $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ складає 0,65-1,04 моль/л відповідно. При такій низькій концентрації металів у ПУР

потрібне нанесення більшої кількості шарів, що збільшує енерго- та працезатрати та суттєво

знижує продуктивність.

Відомо золь-гель спосіб отримання плівок ГФБ, який включає розчинення солей $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ та

45 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ з мольним співвідношенням $\text{Fe}/\text{Ba}=11,4$ та концентрацією барію 0,1 моль/л в етиленгліколі (EG) при $T=80\text{ }^\circ\text{C}/4$ год. під вакуумом, та нанесення методом spin-coating

отриманого гелю на окислену кремнієву підкладку (5 шарів) з подальшою попередньою

термообробкою кожного шару при $T=250\text{ }^\circ\text{C}/5$ хв. та кінцевої термообробкою плівки при

$T=800\text{ }^\circ\text{C}/4$ год. і $1000\text{ }^\circ\text{C}/0,5$ год. [7] (аналог). Недоліком цього способу є присутність побічної

50 немагнітної фази гематиту ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), яка суттєво знижує величину намагніченості насичення M_s .

Найбільш близьким за технічним змістом та отриманими результатами до того, що

заявляється, є спосіб [8], який включає розчинення солей $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ та $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ зі

співвідношенням $\text{Fe}/\text{Ba}=6,5-12$ та концентрацією барію рівною 0,05 моль/л в етиленгліколі з

додаванням до отриманого розчину невеликої кількості лимонної кислоти, перемішування

55 розчинів при кімнатній температурі впродовж 2 год. та при підвищеній температурі впродовж 48

год., нанесення гелю (9-12 шарів для $\text{Fe}/\text{Ba}=6,5-12$ відповідно) на магнітокристалічну підкладку

Si (100) методом spin-costing, висушування $T=150\text{ }^\circ\text{C}/5$ хв. та попередню термообробку кожного

шару при $T=400\text{ }^\circ\text{C}/30$ хв. та кінцеву термообробку плівки при $T=800, 850$ та $900\text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 2

год. (прототип). Недоліком цього методу є присутність побічної немагнітної фази гематиту ($\alpha\text{-}$

Fe_2O_3) у всіх досліджуваних складах та необхідність нанесення на підкладку великої кількості ПУР в наслідок низької концентрації вихідних солей.

В основу корисної моделі поставлена задача збільшити гомогенність та щільність магнітної плівки та зменшити кількість нанесених шарів ПУР. Цього можна досягнути шляхом збільшення концентрації вихідних солей, підвищення термостабільності ПУР і оптимізації деструкції органічної складової ПУР.

Для вирішення поставленої задачі пропонується спосіб отримання тонких плівок ГФБ М-типу, який включає розчинення при кімнатній температурі солей $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ та $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ з мольним співвідношенням $\text{Fe}/\text{Ba}=12$ та концентрацією $\text{Ba}=0,24\text{--}0,3$ моль/л у лимонній кислоті, додавання до отриманого розчину етиленгліколю при співвідношенні $\text{CA}/\text{EG}=1/5$, нагрівання розчину до 80°C з витримкою в продовж 45 хв. (до в'язкості $\text{ПУР}=3,9\text{--}4$ сСТ), нанесення 4-5 шарів гелю (ПУР) на підкладку з полікору методом spin-coating, висушування при $T=150^\circ\text{C}/15$ хв., попередню термообробку при $T=450^\circ\text{C}/30$ хв. кожного шару та кінцеву термообробку при $T=800\text{--}900^\circ\text{C}/2$ год.

Запропонований спосіб відрізняється від відомого тим, що у прототипі розчинення солей $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ та $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ проводились в етиленгліколі (EG), а у способі, що заявляється, в лимонній кислоті (CA). Розчинення в CA призводить до утворення стабільних хелатних гетерометальних комплексів Ba^{2+} та Fe^{3+} . При розчиненні в EG (прототип) можуть утворюватися тільки комплекси Fe^{3+} , що вже на етапі розчинення призводить до розшарування ПУР при термообробці і відповідно до утворення багатофазного продукту. Крім цього у прототипі використовували розчини вихідних солей з низькою концентрацією металів (по Ba - 0,05 моль/л, по (Ba+Fe) - 0,65 моль/л), у способі, що заявляється, використовували розчини з підвищеною концентрацією (по Ba - 0,24-0,3 моль/л, по (Ba + Fe) - 3,12-3,9 моль/л). Це призводить до зменшення кількості нанесених шарів ПУР для отримання плівок певної товщини. У прототипі етиленгліколь використовується як розчинник солей, а у способі, що заявляється - як гелеутворюючий агент для контролю в'язкості ПУР. Це забезпечує збереження гомогенності ПУР з підвищеною концентрацією Ba та Fe при термообробці, що призводить до утворення 100 % ГФБ номінального складу та рівномірного розподілення компонентів в плівці.

У прототипі попередня термообробка плівок проходить при $T=400^\circ\text{C}$, у тому, що заявляється, при 450°C , при якій проходить повна деструкція органічної складової. Повне видалення газів при термолізі у м'яких умовах ($T=450^\circ\text{C}$) забезпечує підвищення щільності плівки при кінцевій термообробці при температурі $800\text{--}900^\circ\text{C}$.

Для отримання плівок способом, що заявляється, використовували наступні реактиви:

- Залізо (III) азотнокисле, 9 - водне, чда.
- Барій азотнокислий, чда.
- Лимонна кислота,
- Етиленгліколь,
- Аміак водний, чда
- Вода дистильована ДСТ 6709-72

Для реалізації способу, що заявляється, використовують стандартне устаткування: скловуглецева чаша, електроплитка з мішалкою та термостатом, аналітичні ваги (Kern 770), спін-коатер (brushless DC motor-26BC 6A 110.101), сушильна шафа, камерна електропіч типу КО-14.

Хімічний аналіз на вміст основної речовини - барію та заліза - проводили за відомими методиками [9, 10].

Рентгенофазовий аналіз проводили на дифрактометрі ДРОН - 4-07 ($\text{CuK}\alpha$ -випромінювання).

Мікроструктура плівок та їх товщина досліджувалися методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ), що працює при 20 кВ. Розподіл іонів барію та заліза в плівці досліджувався за допомогою енергодисперсійного рентгенівського аналізу (EDX) у поєднанні зі скануючою електронною мікроскопією (СЕМ).

Магнітні властивості плівок ГФБ визначали в магнітному полі 3 Тл на установці Quantum Design (QD) Magnetic Properties Measurements System MPMS.

Приклад 1

Для отримання плівки ГФБ ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) розчиняли 12,29 г лимонної кислоти (CA) в 10 мл дистильованої води, в отриманому розчині CA розчиняли 14,54 г $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ та 0,783 г $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. До отриманого розчину солей додавали 16,56 мл етиленгліколю (EG), після розмішування розчин нагрівали до 80°C і витримували при цій температурі при перемішуванні протягом 45 хв. до в'язкості (η) рівною 3,9-4,1 сСТ. Потім методом spin-coating отриманий гель наносили на підкладку ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) (4 шари). Кожний шар піддавали сушці при $T=150/5$ хв. і термолізу при $T=450^\circ\text{C}/30$ хв. Плівку піддавали термообробці при $T=00, 850$ та 900°C протягом 2 год. в камерній пічці. Умови отримання та властивості плівок представлені в таблиці.

Приклади 2-4

Робили аналогічно прикладу 1 за винятком того, що змінювали співвідношення CA/EG в межах 1/4-1/6. При співвідношенні 1/5 (приклад 1), що заявляється, поставлена задача виконується. При співвідношенні CA/EG=1/4 (приклад 2) спостерігається погана адгезія плівки до підкладки, що обумовлено низькою в'язкістю гелю. При співвідношенні CA/EG=1/4,5 (приклад 3) однофазний ГФБ в досліджуваному інтервалі температур (800-900 °C) не утворюється. Це може бути пов'язано зі зменшенням стабільності гелю (20 діб замість 25-ти) та, внаслідок цього, з порушенням гомогенності при термообробці. При співвідношенні CA/EG=1/6 (приклад 4) утворений ГФБ в досліджуваному інтервалі температур (800-900°C) є рентгеноаморфним, що може бути пов'язане з надлишком органічної складової гелю. В прикладах 2-4 поставлена задача не виконувалась.

Приклади 5-6

Робили аналогічно прикладу 1 за винятком того, що змінювали концентрації вихідних солей. При $C(\text{Ba}^{2+})=0,24$ моль/л (приклад 5) однофазний ГФБ фіксується на плівках (5 шарів). При концентрації $C(\text{Ba}^{2+})=0,32$ моль/л (приклад 6) утворюється гель не стабільний і розшаровується при нагріванні при $T=80$ °C. В прикладі 6 поставлена задача не виконується.

Приклади 7-8

Виконували аналогічно прикладу 1 за винятком того, що змінювали температуру попередньої термообробки (кожного шару) в інтервалі 400-500 °C протягом 30 хв. В досліджуваному інтервалі температур утворюється однофазний ГФБ, проте при температурі $T=400$ °C (приклад 7) товщина плівки на 50 нм більше товщини плівки у способі, що заявляється, що вказує на зменшення щільності плівки в прикладі 7. Практично однакова товщина плівок в прикладах 1 та 8 вказує на повний термоліз органіки при $T=450$ °C, що сприяє підвищенню щільності при кінцевій термообробці плівки (800-900°C).

Приклад 9 (прототип)

В прикладі 9 (таблиця) приведені дані, взяті з прототипу [8]. Як видно з таблиці в прототипі при співвідношенні Fe/Ba=12 ГФБ в інтервалі $T=800-900$ °C не утворюється, а при співвідношенні Fe/Ba=6,5 утворюється невелика кількість текстурованого (001) ГФБ з присутністю рентгеноаморфної фази немагнітної фази гематиту ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), який кристалізується при $T=900$ °C.

В порівнянні з прототипом у способі, що заявляється, вже при $T=800$ °C утворюється 100 % ГФБ номінального складу Fe/Ba=12, з рівномірним розподілом іонів Ba^{2+} та Fe^{3+} в плівці (фігура 1), з мікроструктурою в площині плівки у вигляді нанострижнів (фігура 2), аналогічною мікроструктурі плівки в прототипі.

Таким чином, запропонований спосіб забезпечує отримання тонких гомогенних (однофазних) плівок ГФБ М-типу з відносно високою щільністю.

Таблиця

Умови отримання плівок ГФБ М-типу

№	Концентрація ПУР			CA/EG	Стабільність гелю, доба	Кількість шарів в плівці	Температура попередньої термообробки, °C	Товщина плівки, нм*	Фазовий склад плівки			В'язкість гелю (η), сСТ	Досягнення мети
	Fe/Ba	$C(\text{Ba}^{2+})$, моль/л	$C(\text{Ba}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$, моль/л						800°C	850°C	900°C		
1	12	0,30	3,90	1/5	25	4	450	180	ГФБ (100 %)	ГФБ (100 %)	ГФБ (100 %)	4,02	+
2	12	0,30	3,90	1/4	12	погана адгезія	-	-	-	-	-	3,51	-
3	12	0,30	3,90	1/4,5	23	4	450	210	ГФБ + $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	ГФБ + $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	ГФБ (100 %)	3,90	-
4	12	0,30	3,90	1/5,5	26	4	450	225	р. а. **	р. а.	ГФБ + $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	4,52	-
5	12	0,30	3,90	1/5	25	4	400	230	ГФБ (100 %)	ГФБ (100 %)	ГФБ (100 %)	4,02	+
6	12	0,30	3,90	1/5	25	4	500	183	ГФБ (100 %)	ГФБ (100 %)	ГФБ (100 %)	4,02	+
7	12	0,24	3,12	1/5	24	5	450	200	ГФБ (100 %)	ГФБ (100 %)	ГФБ (100 %)	3,92	+
8	12	0,32	4,16	1/5	3	Розшарування гелю	-	-	-	-	-	4,32	-
9	12	0,05	0,65	-	-	-	-	-	-	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	-	-	-
Прото-тип	6,5	0,05	0,375	-	-	12	400	-	ГФБ + $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	ГФБ + $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	ГФБ + $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	-	-

* Товщина плівок після термообробки при $T=900$ °C/2 год.

** р. а. - рентгеноаморфний

Джерела інформації:

1. Koledintseva M.Y. Advances in Ceramics-Electric and Magnetic Ceramics, Bioceramics, Ceramics and Environment / M.Y. Koledintseva, A.E. Khanamirov, A.A. Kitaitsev-InTech., 2011.-550 p.
2. Pfeiffer H. Properties of barium ferrite powders formagnetic recording / H. Pfeiffer, R.W. Chantrell, P. Görnert [et. al.] // J. Magn. Magn. Mater.-2000. - V. 125. - P. 373-376.
3. Meshram M.R. Characterization of M-type barium hexagonal ferrite-based wide band microwave absorber / M.R. Meshram, N.K. Agarwal, B. Sinha, P.S. Misra // J. Magn. Magn. Mater.-2004. - V. 271. - P. 207-213.
4. Yusoff A.N. Electromagnetic and absorption properties of some microwave absorbers / A.N. Yusoff, M.H. Abdullah, S.H. Ahmed [et. al.] // J. Appl. Phys.-2002. - V. 92. - P. 876.
5. Губин С.П. Магнитные наночастицы: методы получения, строение, свойства / С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров, Г.Б. Хомутов, Г.Ю. Юрков // Успехи химии - 2005. - Т.74. - № 6. - С. 539-574.
6. Камзин А.С. Синтез и исследования тонких пленок гексагональных ферритов типа Ва-М / А.С. Камзин, Ф. Вей, З. Янг, Х. Лиу // Письма в ЖТФ - 2001. - Т. 28. - № 8. - С. 64-69.
7. Liu Wen-Tsang The effect of the vacuum extraction and the Fe/Ba ratio on the phase formation of barium ferrite thin film synthesized by sol-gel method / Wen-Tsang Liu, Jenn-Ming Wu // Mater. Chem. Phys.-2011. - V. 69. - P. 148-153.
8. Li Hui Preparation of barium ferrite films with high Fe/Ba ratio by sol-gel method / Hui Li, Jie Huang, Qingfeng Li, Xiaodong Su // J. Sol-gel Sci. Technol.-2009. - V. 52. - P. 309-314.
9. Бабко А.К., Пятницкий Н.В. Количественный анализ / Изд-во: М: Мир, 1968, с. 495.
10. Фрумина Н.С., Аналитическая химия элементов. Барий. / Фрумина Н.С., Горюнова С.Н. - М.: Наука, 1977.-199 с.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб отримання тонких щільних плівок гексафериту барію (ГФБ) М-типу, що включає розчинення азотнокислих солей заліза (III) та барію в лимонній кислоті (СА), додавання етиленгліколю (EG), перемішування розчину при $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 45 хв., нанесення на підкладку з полікору (4-5 шари) отриманого гелю методом spin-coating, висушування та попередню термообробку кожного шару та кінцеву термообробку плівки при $T=800-900\text{ }^{\circ}\text{C}$, який **відрізняється** тим, що з метою збільшення гомогенності, щільності магнітної плівки та зменшення кількості шарів при нанесенні гелю на підкладку розчинення солей з підвищеною концентрацією ($C(\text{Ba}^{2+})=0,24-0,30\text{ моль/л}$) проводили у лимонній кислоті (СА) з додаванням етиленгліколю при співвідношенні $\text{CA/EG}=1/5$, а попередню (пошарову) термообробку проводили при $T=450\text{ }^{\circ}\text{C}/30\text{ хв.}$

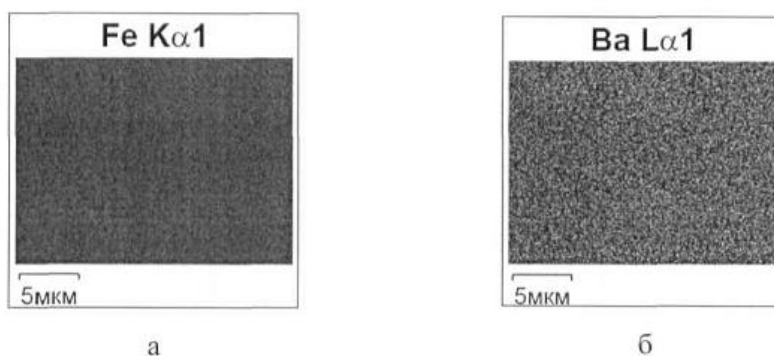


Fig. 1

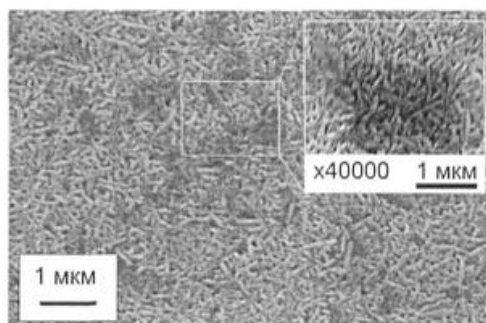


Fig. 2

Комп'ютерна верстка Л. Бурлак

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601