

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

304 813

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:

C30B 19/02 (2006.01)
C30B 29/22 (2006.01)
C23C 14/08 (2006.01)
C01G 49/00 (2006.01)

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2012-919**
(22) Přihlášeno: **18.12.2012**
(40) Zveřejněno: **12.11.2014**
(Věstník č. 46/2014)
(47) Uděleno: **01.10.2014**
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: **12.11.2014**
(Věstník č. 46/2014)

(56) Relevantní dokumenty:
Josef Buršík a kol.: Oriented SrFe12O19 thin films prepared by chemical solution deposition, Journal of Solid State Chemistry 184, 11, listopad 2011, str. 3085-3094; J.C Faloh-Gandarilla a kol.: Magnetic properties of polycrystalline Sr-M and Pb-M hexaferrites thin films grown by pulsed laser deposition on Si/SiO2 substrates, Journal of Alloys and Compounds 369, 1-2, 28.4.2004, str. 195-197; Y. Hoshi a kol.: Alternate layer deposition method for the deposition of c-axis oriented hexagonal barium ferrite thin films, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 177-181, leden 1998, str. 241-242.
US 4624901; JP 2002308695 A; US 4189521.

(73) Majitel patentu:
Ústav anorganické chemie AV ČR, v.v.i., Řež u
Prahy, CZ
Univerzita Karlova v Praze, Matematicko-fyzikální
fakulta, Praha 2, CZ

(72) Původce:
Ing. Josef Buršík, CSc., Praha, CZ
doc. RNDr. Radomír Kužel, CSc., Praha, CZ

(54) Název vynálezu:
**Způsob přípravy orientovaných tenkých
vrstev hexagonálních feritů**

(57) Anotace:
Způsob přípravy orientovaných tenkých vrstev hexagonálních feritů typu Y na monokrystalických podložkách metodou depozice z kapalně fáze použitím solí, prekurzorů na bázi anorganických solí, solí organických kyselin, nebo alkoxidů ve vhodném rozpouštědle, kdy se před nanesením a krystalizací vrstvy hexagonálního feritu typu Y nanese na podložku SrTiO₃ (111) zárodečná vrstva hexagonálního feritu typu M o definované tloušťce, která řízenou krystalizací za daných podmínek teploty, času a rychlosti ohřevu prochází transformací z kontinuální vrstvy ve vrstvu diskontinuální, tvořenou navzájem izolovanými ostrůvky krystalické povahy, majícími epitaxní vztah ke struktuře podložky. Díky chemické podobnosti M fáze a feritové fáze Y a díky strukturní podobnosti M fáze a feritové fáze Y je umožněn vznik orientované vrstvy hexagonálního feritu typu Y.

CZ 304813 B6

Způsob přípravy orientovaných tenkých vrstev hexagonálních feritů

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu přípravy vrstev hexagonálních feritů metodou depozice z kapalně fáze na monokrystalických podložkách s užitím zárodečné vrstvy, jež umožňuje vznik orientované fáze.

Dosavadní stav techniky

Hexagonální ferity tvoří jak strukturně, tak z hlediska praktického použití významnou a rozsáhlou rodinu oxidů obsahujících jako hlavní kovový kation Fe^{3+} . Na základě struktury, která se obvykle popisuje sekvencí základních strukturních bloků (S blok $(\text{Me}^{2+}\text{Fe}_4\text{O}_8$, kde Me znamená divalentní kovový ion), R blok $[(\text{Ba},\text{Sr})\text{Fe}_6\text{O}_{11}]^{2-}$, a T blok $[(\text{Ba},\text{Sr})_2\text{Fe}_8\text{O}_{14}]$ [1]), jsou hexagonální ferity rozdělovány do několika skupin: typ M $[(\text{Ba},\text{Sr})\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}]$, prostorová grupa $\text{P6}_3/\text{mmc}$, typ W $[(\text{Ba},\text{Sr})\text{Me}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}]$, grupa g, $\text{P6}_3/\text{mmc}$, typ X $[(\text{Ba},\text{Sr})_2\text{Me}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}]$, grupa R-3m, typ Y $[(\text{Ba},\text{Sr})_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}]$, grupa R-3m, typ Z $[(\text{Ba},\text{Sr})_3\text{Me}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}]$, grupa $\text{P6}_3/\text{mmc}$ a typ U $[(\text{Ba},\text{Sr})_4\text{Me}_2\text{Fe}_{36}\text{O}_{60}]$, grupa R-3m [1]. Bylo patentováno jejich využití jako materiálu permanentních magnetů [2,3], magnetických záznamových médií [4,5], či mikrovlnných elementů v oblasti mobilní komunikace [6–10].

Multiferoické materiály jsou charakterizované koexistencí alespoň dvou typů feroických vlastností spontánně uspořádaných, jako jsou elektrická polarizace P, magnetizace M, či deformace σ [11]. Bylo prokázáno, že prostřednictvím vazeb mezi spontánně uspořádanými veličinami (charakterizované hodnotou koeficientu příslušného lineárního efektu) lze tato uspořádání navzájem manipulovat. Např. prostřednictvím jevu označovaného jako magnetoelektrický (ME) efekt (spočívající v indukci magnetické (elektrické) polarizace v materiálu pomocí vnějšího elektrického (magnetického) pole) je možno v materiálu se spontánně uspořádanou elektrickou polarizací a magnetizací (v magnetoelektrickém multiferoiku) ovlivňovat magnetické domény elektrickým polem nebo naopak feroelektrické domény magnetickým polem [8]. Např. v současnosti se musí u magnetických pamětí MRAM (Magnetic Random Access Memory) k zápisu používat vysokých proudových hustot, které součástky přehřívají, a to znemožňuje konstrukci MRAM s vysokou integrací. Pokud by se podařilo využít magnetoelektrické vazby v ME multiferoikách, bylo by možné snadno ovlivňovat magnetické domény vnějším elektrickým polem a dosáhnout zvýšení integrace. Teoreticky by bylo možné logickými obvody na bázi ME multiferoik nahradit současný systém dvoubitové počítačové logiky logikou čtyřbitovou (jak el. polarizace, tak i magnetizace s možnými stavy orientace $\uparrow$ a $\downarrow$). Největší očekávání na budoucí uplatnění ME multiferoik jsou tedy spojena s kontrolou magnetického stavu multiferoik prostřednictvím vnějšího elektrického pole použitelné v oblasti záznamových médií, detekování magnetického pole, založené na jevu „exchange bias coupling“ (též exchange anisotropy, ovlivňování magnetických vlastností vrstvy magneticky měkkého feromagnetika prostřednictvím magneticky tvrdého antiferomagnetika v fero/antiferomagnetických multivrstvách) a v technologiích využívající spinu elektronů k uchovávání, přenosu a zpracování informace – spintroniky [12].

Klíčovými požadavky na použitelnost ME multiferoik v těchto aplikacích je (i) dosažení pracovní teploty blízké pokojové teplotě a (ii) možnost implementace těchto materiálů ve formě tenkých vrstev do technologií standardně používaných v polovodičovém průmyslu (CMOS – technologie Complementary Metal–Oxide–Semiconductor). Jednou z metod přípravy tenkých vrstev používanou v polovodičovém průmyslu je depozice z kapalně fáze (Chemical Solution Deposition, CSD), používající jako výchozí systém chemický roztok prekurzorů kovů, které procesem sol–gel a následnou krystalizací vytvářejí oxidickou strukturu [13]. K polovině roku 2012 byl objeven magnetoelektrický jev pozorovatelný i za pokojové teploty u těchto hexagonálních feritů: $\text{SrCo}_2\text{Ti}_2\text{Fe}_8\text{O}_{19}$, $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$, $\text{BaSrAlCoZnFe}_{11}\text{O}_{22}$, $(\text{Ba},\text{Sr})_2\text{Zn}_2(\text{Fe},\text{Al})_{12}\text{O}_{22}$,

$\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$, $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$, $\text{Sr}_4\text{Co}_2\text{Fe}_{36}\text{O}_{60}$ [14]. Uvedené materiály byly vesměs studovány ve formě monokrystalů nebo slinuté keramiky.

K polovině roku 2012 byly publikovány pouze tři články popisující přípravu tenkých vrstev hexagonálních feritů jiného, než M typu (ve všech třech případech Y typu [15–17]). V práci [15] autoři připravili tenké vrstvy $\text{Ba}_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ metodou PLD na monokrystalických podložkách $\text{Al}_2\text{O}_3(001)$ s použitím ZnO jako zárodečné vrstvy. Vzhledem k rozdílné těkavosti Ba a Zn bylo nutno provést náročnou optimalizaci a kompenzovat ztráty Ba použitím terčů s chemickým složením odlišným od cílového. Následně obdrželi orientované vrstvy fáze Y, žádný přímý důkaz o existenci epitaxního vztahu nebyl podán. V práci [16] byla použita modifikovaná metoda „měkké“ chemie (nazvaná zde „polymeric precursor method“) vycházející z vodného roztoku anorganických solí a kyseliny citronové. Použitím depozice technikou dip-coating byly na podložkách z kovového stříbra připraveny tenké vrstvy $\text{Ba}_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ obsahující jako nečistotu magnetický spinel ZnFe_2O_4 . Vrstvy vykazovaly přednostní orientaci s osou c kolmou k rovině podložky, žádný důkaz o existenci epitaxního vztahu nebyl podán. Stejnou metodu titíž autoři použili v práci [17] na přípravu tenkých vrstev $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ na kovových podložkách (Ag, Au a Pt) metodou dip-coating. Žádný experimentální důkaz o existenci epitaxního vztahu připravených orientovaných vrstev nebyl podán, výsledky práce byly rovněž patentovány [18].

Za důležité faktory, na kterých závisí úspěšnost přípravy orientovaných/epitaxních vrstev jsou považovány [13]: (i) výběr materiálu podložky (s vhodnou tepelnou stabilitou, s vysokou chemickou stabilitou, s obdobnou krystalografickou strukturou a nízkou hodnotou mřížkového misfitu), (ii) nalezení podmínek depozice a krystalizace (teplota, doba, rychlost náběhu). Důvodem obtíží spojených s přípravou hexagonálních feritů vyšších typů ve formě tenkých vrstev jsou tyto tři negativní okolnosti: (i) je velmi obtížné získat komerční podložku se strukturou, symetrií a chemickým složením blízkým hexagonálním feritům; (ii) zatímco základní ferit typu M ($(\text{BaSr})\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$) začíná krystalovat již při teplotách kolem 500°C , krystalizace fází typu Y vyžaduje teploty vyšší než 1000°C . Při těchto teplotách jsou již změny v chemickém složení feritů ve formě tenkých vrstev nevyhnutelné z důvodu reakce mezi feritovou vrstvou a materiálem podložky. (iii) Vzhledem ke strukturní složitosti a někdy vysokému počtu kovových iontů ve struktuře ME feritu je optimalizace podmínek přípravy výchozí materie pro depozici tenkých vrstev velmi obtížná.

35 Podstata vynálezu

Uvedené problémy přípravy orientovaných vrstev hexagonálních feritů typu Y řeší navrhaný způsob jejich přípravy, který spočívá v tom, že

40 1/ jako podložky je použita monokrystalická podložka SrTiO_3 (ST) s orientací řezu plochy (111). Tento běžně dostupný materiál je vhodný z těchto důvodů:

(i) hodnota mřížkového misfitu (Δ mezi $\text{SrTiO}_3(111)$ a $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ fází je -6.1% počítáno podle vztahu:

$$45 \quad \Delta = (\sqrt{2}a(\text{substr}) - a(\text{ferit}) / \sqrt{2}a(\text{substr})) \times 100,$$

(ii) podobnosti symetrie (hexagonální symetrie podmřížek O^{2-} a Sr^{2+} iontů v rovině 111 struktury ST a O^{2-} iontů ve struktuře $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$), a

50 (iii) částečné chemické podobnosti (chemické obě struktury obsahují Sr^{2+} ionty).

2/ jako metody depozice je použita metoda depozice z kapalně fáze (CSD), vycházející s kapalného chemického roztoku vhodných prekurzorů kovů (dále solu) s následným tepelným zpracováním.

váním způsobujícím krystalizaci žádané oxidické fáze. Jako způsob nanášení solů může být použita kterákoliv z běžně technik používaných v CSD: dip-coating, spin-coating, spray-coating.

- 3/ jako první je nanášena vrstva feritu typu M se složení $(\text{BaSr})(\text{FeAl})_{12}\text{O}_{19}$, $(\text{BaSr})(\text{FeGa})_{12}\text{O}_{19}$, které jsou isostrukturní s $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, s výhodou se složením $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$. Složení M vrstvy (vyjádřeno parametrem x) je s výhodou voleno tak, aby poměr Ba : Sr v M vrstvě se shodoval s poměrem Ba : Sr v Y vrstvě. M vrstva (dále zárodečná vrstva) je nanášena za takových podmínek koncentrace kovů v solu a charakteristické rychlosti depozice (vyjádřené např. pro spin-coating jako otáčky za minutu – rpm), které umožňujících vznik vrstvy s ekvivalentní tloušťkou 5 až 50 nm, s výhodou 20 až 40 nm. Pojem ekvivalentní tloušťka je v tomto textu rozuměno tloušťce vrstvy M fáze změřené profilometrem na vzorku vytvořeném z deseti vrstev M fáze nanášených za podmínek přípravy zárodečné fáze a přepočítané na tloušťku jedné vrstvy. Např. hodnot ekvivalentní tloušťky zárodečné vrstvy mezi 20 až 40 nm připravené ze solu podle příkladu 2 (alkoxidová cesta) je dosaženo za podmínek koncentrace Fe 0,25 až 0,5 mol/dm³ a rychlosti otáčení spin-coateru 3000 rpm.

Zárodečná vrstva plní v navrženém způsobu přípravy orientovaných vrstev hexagonálních feritů úlohu chemické bariéry a strukturního vzoru, a to díky

- a. podstatně nižší teplotě krystalizace M fáze vzhledem k Y fázi ($t_{\text{cryst(M)}} \sim 450^\circ\text{C}$, $t_{\text{cryst(Y)}} \sim 1100^\circ\text{C}$) dochází ke vzniku epitaxní vrstvy M feritu bez patrných změn v jejím chemickém složení vlivem např. reakce s podložkou
- b. podobnosti chemického složení M feritu (např. $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) s ferity typu Y slouží jako chemická bariéra zamezující změnám v chemickém složení Y fáze, ke kterým může docházet z důvodu reakce mezi svrchní feritovou vrstvou a materiálem podložky ST
- c. strukturní podobnosti M feritu s ferity typu Y usnadňuje krystalizaci Y fáze
- d. hodnotám mřížkového misfitu Δ mezi strukturou $\text{SrTiO}_3(111)$ a strukturou M fáze ($\Delta_{\text{ST-M}} = -6.1\%$) a mezi strukturami M a Y feritu ($\Delta_{\text{M-Y}} = 0.45\%$) tvoří vhodný strukturní vzor a usnadňuje vznik orientované fáze Y feritu

- 4/ následně je stejnou technikou nanášena vrstva solu se složením odpovídajícím některému z feritu typu Y, který může mít složení fáze vykazující magnetoelektrický jev (viz výše, dále jen „vrstva ME feritu“) umožňující vznik vrstvy o tloušťce 50 až 100 nm, která vysušením, pyrolýzou a krystalizací vytváří souvislou vrstvu feritu. Tento krok se s výhodou provádí opakovaně s cílem připravit vrstvu o žádané tloušťce

- 5/ po každém cyklu nanášení, řízeného vysušení a pyrolýzy se krystalizace feritové fáze provádí způsobem prudkého ohřevu na teplotu 1100°C po dobu několika minut. Po posledním cyklu se provádí krystalizace stejným způsobem po dobu několika desítek minut.

- Jako výchozí prekurzory lze s výhodou použít tyto skupiny látek: alkoxidy přechodných kovů a kovů alkalických zemin, ethyhexanoáty přechodných kovů a kovů alkalických zemin, β -diketonáty přechodných kovů a kovů alkalických zemin, octany kovů alkalických, dusičnany a chloridy přechodných kovů, vždy rozpuštěných ve vhodných rozpouštědlech.

- Jako vhodné rozpouštědlo pro systém prekurzorů tvořený alkoxidy a/nebo ethyhexanoáty přechodných kovů a kovů alkalických zemin lze s výhodou použít alkoholy a/nebo etheralkoholy s nižší a/nebo střední délkou uhlíkového řetězce (C_2 až C_5).

- Jako modifikátoru v případě solů tvořených v převážné míře alkoxidy přechodných kovů a kovů alkalických zemin lze s výhodou použít monoethanolaminu, diethanolaminu, triethanolaminu, nebo acetylacetonu přidaném v žádaném množství.

Jako vhodné rozpouštědlo pro systém prekurzorů tvořený dusičnany a chloridy kovů lze s výhodou použít jednoduchý vícemocný alkohol (např. ethylenglykol, propandiol, butandiol) ve směsi s vodou a jednoduchým alkoholem.

5

Krystalizace feritové fáze je s výhodou dosaženo vložení pyrolyzovaného vzorku vrstvy do konvenční laboratorní pece předehřáté na požadovanou teplotu, nebo použití zařízení pro prudký kontrolovaný ohřev: RTA (Rapid Thermal Annealing).

10

Metodu AFM (Atomic Force Microscopy) bylo zjištěno, že nanesením zárodečné vrstvy a její krystalizací výše popsaným způsobem dochází k rozpadu původně souvislé pyrolyzované vrstvy za vzniku struktury izolovaných ostrůvků/krytalitů, jak je dokumentováno na obr. 1. Tyto ostrůvky jsou tvořeny izolovanými krystalitami hexagonálního tvaru a mají specifickou krystalografickou orientaci vzhledem k podložce s osou c fáze $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ kolmou k rovině podložky, jak bylo prokázáno v [23].

15

Metodami difrakce rentgenových paprsků (XRD) bylo zjištěno, že nanesením vrstvy ME feritu a její krystalizací výše popsaným způsobem dochází ke vzniku silné přednostní orientace Y fáze, kterou lze popsat vztahem $(00L)_Y // (111)_{\text{ST}} [100]_Y // [2-1-1]_{\text{ST}}$ nebo $[100]_Y // [11-2]_{\text{ST}}$ (viz též na obr. 2, 3, 4). Měřením magnetických vlastností vrstvy ST/M/Y (na obr. 5) byla potvrzena silná anizotropie krystalografické orientace. Při vhodné (nízké) tloušťce zárodečné vrstvy bylo jak měřením magnetických vlastností, tak i difrakčními metodami prokázáno, že její obsah v konečném materiálu je pod mezí detekce.

20

K výhodám způsobu přípravy orientovaných vrstev hexagonálních feritů dle vynálezu patří především

25

a. možnost jednoduchým způsobem vyvolat růst orientované vrstvy hexagonálního feritu typu Y na monokrystalických podložkách $\text{SrTiO}_3(111)$

30

b. technologická jednoduchost spočívající v nízkých investičních nákladech na nanášecí zařízení, v použití dostupných výchozích látek, v možnosti nanášet vrstvy v otevřené atmosféře

c. variabilita spočívající v možnosti snadné kontroly procesních parametrů významných pro vznik vrstev (stechiometrické složení, hydrodynamické parametry solu, scénář tepelného zpracování), a v možnosti velmi rychlé adaptace metody na modifikování postupu u již známých, nebo vývoj přípravy v budoucnosti nově objevených ME feritů

35

d. adaptibilita CSD k metodám přípravy tenkých vrstev používaných v technologiích integrovaných obvodů.

40

Literatura:

[1] H. P. J. Wijn, Chapter 10 in The Landolt–Boernstein Database, Group III Condensed Matter, Vol. 4b: Part B (eds. K. H. Hellwege, A. M. Hellwege, Springer, Verlag, Germany)) 547

45

[2] JP/2010061403, TDK CORP Japan

[3] JP/2002000996, NEOMAX CO LTD, Japan

[4] EP/1441332, FUJIFILM CORP, Japan

[5] EP/0962919, FUJI PHOTO FILM CO LTD, Japan

50

[6] WO/2012/103020, SKYWORKS SOLUTIONS, INC. USA

[7] WO/2012063913, TODA KOGYO CORPORATION Japan

[8] WO/2007/148438, Hitachi Metals, Ltd. Japan

- [9] WO/2006/064839, Hitachi Metals, Ltd. Japan
- [10] US/6623879, Toda Kogyo Corp., Japan
- [11] N. A. Spaldin a M. Fiebig: The renaissance of magnetoelectric multiferroics, *Science* 309, 391 (2005)
- 5 [12] R. Ramesh, N. A. Spaldin, Multiferroics: progress and prospects in thin films, *Nature Materials*, 6 (2007) 21
- [13] R. W. Schwartz, *Chem. Mater.* 9 (1997) 2325
- [14] T. Kimura, Magnetolectric hexaferrites, *Annu. rev. Condens. Matter. Phys.* 3 (2012) 93
- [15] H. Kim, J. S. Horwitz, et al., *J. Vac. Sci. Technol. A* 17, (1999) 3111
- 10 [16] T. Fujii, A. Harano, et al., *J. Mater. Res.* 16, (2001) 2471
- [17] K. Komatsu, M. Nakanishi et al., *J. Magn. Magn. Mater.* 272–276, (2004) e1831
- [18] US/7,141,311, Japan Science and Technology Agency (Saitama, JP); EP/1340716, JAPAN SCIENCE & TECH CORP, JP
- [19] F. F. Lange, *Science* 273, (1996) 903
- 15 [20] K. T. Miller, F. F. Lange, *J. Mater. Res.* 6 (1991) 2387
- [21] J. H. Kim, F. F. Lange, *J. Mater. Res.* 14 (1999) 1626
- [22] R. W. Schwarz, P. G. Clem, et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 (1999) 2359
- [23] J. Buršík, I. Drbohlav, et al., *J. Solid State Chem.* 84, (2011) 3085

20

Přehled obrázků na výkresech

25

Obr. 1: schéma konečného produktu – vrstva feritu Y na podložce $\text{SrTiO}_3(111)$ s nanosenou zárodečnou vrstvou feritu M.

30

Obr. 2: snímek skenu AFM měření a profilové skeny (příslušná poloha vyznačená barevnou čarou v AFM snímku) zárodečné vrstvy feritu M fáze ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) nanosené na podložce $\text{SrTiO}_3(111)$ metodou spin-coating a krystalované při teplotě 1100 °C prudkým ohřevem. Hodnoty r.m.s. (root-mean square) udávají efektivní hodnotu drsnosti povrchu. Je patrný rozpad původně kontinuální vrstvy na vrstvu diskontinuální, tvořenou ostrůvky krystalitů hexagonálního tvaru a rozměrových parametrů odvoditelných z profilového skenu.

35

Obr. 3: záznam difrakce rentgenových paprsků (XRD) metodou theta–theta skenu měřený na tenké vrstvě $\text{BaSrZnCoAlFe}_{11}\text{O}_{22}$, se zárodečnou vrstvou $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, nanosené na podložce $\text{SrTiO}_3(111)$ metodou spin-coating, a krystalované při 1100 °C. Data ukazují vysokou míru přednostní orientace fáze Y na podložce $\text{SrTiO}_3(111)$ – jsou patrné jen reflexe řádu 001.

40

Obr. 4: závislost šířky v polovině výšky maxima (FWHM, Full Width in the Half of Maximum) získané z difrakčních záznamů rentgenových paprsků omega skenů (rocking curves) měřených na rovinách 0027 na tenké vrstvě hexagonálního feritu $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ nanosené na podložce $\text{SrTiO}_3(111)$, se zárodečnou vrstvou $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. Data umožňují semikvantitativní vyhodnocení míry přednostní orientace. Ze závislosti je patrné, že optimální podmínky (maximální možná míra orientace Y fáze při minimální možné tloušťce zárodečné vrstvy M fáze) je asi 40 nm silná M fáze. Na vloženém obrázku je příklad omega křivky měřené na Y fázi na reflexi 0027 spolu s křivkou fitu experimentálních dat Gaussovou funkcí.

45

Obr. 5: záznam difrakce rentgenových paprsků (XRD) metodu phi skenu měřený na vrstvě hexagonálního feritu $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ nanosené na podložce $\text{SrTiO}_3(111)$, se zárodečnou vrstvou

SrFe₁₂O₁₉. Z koincidence poloh jednotlivých maxim zjištěných pro podložku a fáze M a Y je patrné, že feritové fáze jsou v epitaxním vztahu ke struktuře podložky, který lze popsat v notaci „ideální orientace“ (hkl)/(h'k'l'), [uvw]/[u'v'w'] následujícími vztahy: (001)_{M,Y}/(111)_{SrTiO₃}, [100]_{M,Y}/[2-1-1]_{SrTiO₃} a (001)_{M,Y}/(111)_{SrTiO₃}, [100]_{M,Y}/[11-2]_{SrTiO₃}.

Obr. 6: záznam magnetických hysterezních křivek měřených za pokojové teploty na tenké vrstvě Ba₂Zn₂Fe₁₁O₂₂ nanesené na podložce SrTiO₃(111) se zárodečnou vrstvou BaFe₁₂O₁₉ v kolmé a podélné orientaci vnějšího magnetického pole. Z obrázku plyne výrazná magnetická anizotropie vrstvy Y feritu.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Zárodečná vrstva Sr(FeAl)₁₂O₁₉, ME vrstva Ba_{0,5}Sr_{1,5}Zn₂AlFe₁₁O₂₂, prekursor na bázi anorganických solí a/nebo solí organických kyselin.

1.A. Příprava zárodečné vrstvy:

0,00165 mol dusičnanu strontnatého, Sr(NO₃)₂, 0,01 dusičnanu hlinitého, Al(NO₃)₃·9H₂O a 0,01 dusičnanu železitého, Fe(NO₃)₃·9H₂O byly za stálého míchání a zahřívání na teplotu 75 °C rozpuštěny v asi 80 ml směsného rozpouštědla připraveného smícháním destilované vody, ethylen-glykolu a ethanolu v objemových poměrech (1 : 2 : 2) v Erlenmayerově nádobce o objemu 250 ml opatřené uzávěrem, po dobu asi 6 hodin. Po dokonalém rozpuštění byl objem roztoku doplněn na 100 ml výše uvedeným rozpouštědlem a uschován v uzavřené nádobě za laboratorní teploty. Sol byl pak pomocí injekční stříkačky opatřené PTFE filtrem s velikosti pórů 500 nm nanesen pomocí techniky spin-coating na podložku SrTiO₃(111). Byla použita rychlost otáček 3000 rpm po dobu 30 sec. Vzorek gelové vrstvy byl sušen při 110 °C po dobu 10 min v běžné laboratorní sušárně, a pak pyrolyzovaná na horké desce při teplotě 350 °C po dobu 5 až 10 minut. Pyrolyzovaný vzorek na lodičce z Al₂O₃ keramiky byl přímo vložen do laboratorní pece vyhřáté na 1100 °C a žihán při této teplotě po dobu 5 minut h. Konečné žihání probíhalo při teplotě 1100 °C po dobu 8 hodin. Veškeré kroky přípravy vrstvy probíhaly v otevřené atmosféře.

1.B. příprava ME vrstvy:

0,0017 mol octanu barnatého, BaCO₃, 0,0051 mol octanu strontnatého, SrCO₃, 0,0374 mol ethylhexanoátu železitého, (Fe(OOCCH(CH₂CH₃)CH₂CH₂CH₂CH₃))₃, 0,0034 mol ethylhexanoátu hlinitého, (Al(OOCCH(CH₂CH₃)CH₂CH₂CH₂CH₃))₃ a 0,0068 mol ethylhexanoátu zinečnatého, (Zn(OOCCH(CH₂CH₃)CH₂CH₂CH₂CH₃))₂ byly rozpuštěny v asi 80 ml směsného rozpouštědla připraveného smícháním isopropylalkoholu a kyseliny octové v objemovém poměru 1 : 1. K tomuto rozpouštědлу byl přidán jako modifikátor monoethanolamin (MEA) v množství 0,0068 mol (R_M = n(MEA)/n(Sr+Ba) = 2, n – počet mol). Rozpuštění bylo prováděno za stálého míchání při teplotě 40 °C v Erlenmayerově nádobce o objemu 250 ml opatřené uzávěrem po dobu 6 hodin. Po dokonalém rozpuštění byl objem roztoku doplněn na objem 100 ml výše uvedeným rozpouštědlem a uschován za laboratorní teploty v uzavřené nádobě. Sol byl pak pomocí injekční stříkačky opatřené PTFE filtrem s velikostí pórů 500 nm nanesen pomocí techniky spin-coating na podložku SrTiO₃(111) s nanesenou a zkrystalovanou zárodečnou vrstvou. Byla použita rychlost otáček 3000 rpm po dobu 30 sec. Vzorek gelové vrstvy byl sušen při 110 °C po dobu 10 min v laboratorní sušárně, a pak pyrolyzovaná na horké desce při teplotě 350 °C po dobu 5 až 10 minut. Pyrolyzovaný vzorek na lodičce z Al₂O₃ keramiky byl přímo vložen do laboratorní pece vyhřáté na 1100 °C a žihán při této teplotě po dobu 5 minut. Konečné žihání probíhalo při teplotě 1100 °C po dobu 8 hodin. Veškeré kroky přípravy vrstvy probíhaly v otevřené atmosféře.

Příklad 2

Zárodečná vrstva $(\text{BaSr})\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, ME vrstva $\text{BaSrZnCoAlFe}_{11}\text{O}_{22}$, prekursorů na bázi alkoxidů.

2.A. Příprava zárodečné vrstvy:

0,0017 molu methoxyethoxidu barnatého, $\text{Ba}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$, 0,0017 mol methoxyethoxidu strontnatého, $\text{Sr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$, 0,04 mol isobutoxidů železitých, $\text{Fe}(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$, byly za stálého míchání a zahřívání rozpuštěny v asi 80 ml absolutizovaného isobutanolu. Navažování a míchání prekursorů bylo prováděno v dry boxu pod ochrannou atmosférou sušeného dusíku. Rozpuštění bylo prováděno v Erlenmayerově nádobce o objemu 250 ml opatřené zpětným chladičem, pod ochrannou atmosférou sušeného dusíku, při teplotě 80 °C, po dobu 6 hodin. Po dokonalém rozpuštění a zchlazení roztoku na laboratorní teplotu byl do roztoku přidán jako modifikátor diethanolamin (DEA) v množství 0,043 mol ($R_M = n(\text{DEA})/n(\text{Sr}+\text{Ba}+\text{Fe}) = 1$, n – počet mol) a roztok byl zahříván a míchán po dobu 2 h při teplotě 80 °C. Po zchlazení byl roztok doplněn na celkový objem 100 ml absolutizovaným isobutanolem a uschováván v exsikátoru za laboratorní teploty, v 100ml nádobě opatřené zábrusovým uzávěrem. Veškeré operace míchání a odebírání solu probíhaly pod ochrannou atmosférou sušeného dusíku v dry-boxu. Sol byl pomocí injekční stříkačky opatřené PTFE filtrem s velikostí pórů 500 nm nanesen pomocí techniky spin-coating na podložku $\text{SrTiO}_3(111)$. Byla použita rychlost otáček 3000 rpm po dobu 30 sec. Vzorek gelové vrstvy byl sušen při 110 °C po dobu 10 min v sušárně, a pak pyrolyzován na předehřáté horké desce při teplotě 350 °C po dobu 5 až 10 minut. Pyrolyzovaný vzorek na lodičce z Al_2O_3 keramiky byl přímo vložen do laboratorní pece vyhřáté na 1100 °C a žhán při této teplotě po dobu 8 hodin.

2.B. Přípravy ME vrstvy:

0,005 mol methoxyethoxidu barnatého, $\text{Ba}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$, 0,005 mol methoxyethoxidu strontnatého, $\text{Sr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$, 0,005 mol isobutoxidů hlinitých, $\text{Al}(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$, 0,005 mol methoxyethoxidu kobaltnatého, $\text{Co}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$, 0,005 mol ethylhexanoátu zinečnatého, $(\text{Zn}(\text{OOCCH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$ a 0,055 mol isobutoxidů železitých, $\text{Fe}(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_3$, byly rozpuštěny v asi 80 ml absolutizovaného isobutanolu. Navažování a míchání prekursorů bylo prováděno v dry boxu pod ochrannou atmosférou sušeného dusíku. Rozpuštění bylo prováděno v Erlenmayerově nádobce o objemu 250 ml opatřené zpětným chladičem, pod ochrannou atmosférou v Erlenmayerově nádobce o objemu 250 ml opatřené zpětným chladičem, pod ochrannou atmosférou sušeného dusíku, při teplotě 80 °C, po dobu 6 hodin. Po dokonalém rozpuštění a zchlazení roztoku na laboratorní teplotu byl do roztoku přidán jako modifikátor diethanolamin (DEA) v množství 0,08 mol ($R_M = n(\text{DEA})/n(\text{Sr}+\text{Ba}+\text{Zn}+\text{Co}+\text{Fe}) = 1$, n – počet mol) a roztok byl zahříván a míchán po dobu 2 h při teplotě 80 °C. Po zchlazení byl roztok doplněn na celkový objem 100 ml absolutizovaným isobutanolem a uschováván v exsikátoru za laboratorní teploty, v 100ml nádobě opatřené zábrusovým uzávěrem. Operace míchání a odebírání solu do injekční stříkačky probíhaly pod ochrannou atmosférou sušeného dusíku v dry-boxu. Sol byl pak pomocí injekční stříkačky opatřené PTFE filtrem s velikostí pórů 500 nm nanesen pomocí techniky spin-coating na podložku $\text{SrTiO}_3(111)$ s nanesenou a zkrystalizovanou zárodečnou vrstvou. Byla použita rychlost otáček 3000 rpm po dobu 30 sec. Vzorek gelové vrstvy byl sušen při 110 °C po dobu 10 min v sušárně, a pak pyrolyzován na předehřáté horké desce při teplotě 350 °C po dobu 5 minut. Pyrolyzovaný vzorek na lodičce z Al_2O_3 keramiky byl přímo vložen do laboratorní pece vyhřáté na 1100 °C a žhán při této teplotě po dobu 5 minut. Tento cyklus depozice–sušení–pyrolýza–krystalizace byl opakován s cílem zvýšit konečnou tloušťku vrstvy $(\text{BaSr})(\text{ZnCo})\text{AlFe}_{11}\text{O}_{22}$. Typicky 10 cyklů postačilo k dosažení konečné tloušťky 1000 nm. Krystalizace po skončení posledního cyklu probíhala za teploty 1100 °C po dobu 4 hodin. Depozice, sušení a krystalizace vrstvy probíhaly v otevřené atmosféře.

Průmyslová využitelnost

Tento ekonomicky výhodný a technologicky jednoduchý způsob přípravy orientovaných tenkých vrstev hexagonálních feritů typu Y lze využít ve stávajících elektronických zařízeních využívajících elektromagnetické záření v oblasti radio-frekvencí 1 GHz až 300 GHz (GSM, satelitní komunikace a navigace, GPS, civilní a vojenská radarová technika), vyžadující elektricky nevodivé mikrovlnné materiály s nízkými dielektrickými ztrátami; nebo vedoucí k podstatnému zlepšení uvedených typů mikrovlnných zařízení v případě úspěšné implementace ME prvků do těchto zařízení díky možnosti duálního (elektrickým/magnetickým polem) ladění jejich výkonu.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob výroby orientovaných vrstev hexagonálních feritů, **vyznačující se tím**, že na monokrystalickou podložku z SrTiO_3 s orientací řezu (111) je nanesen sol, připravený z roztoku pro fázi typu M z anorganických či metalo-organických prekurzorů se složením kovových iontů odpovídajících stechiometrii $(\text{Me1})(\text{Me2})_{12}\text{O}_{19}$, přičemž Me1 sestává z Ba nebo Sr nebo Pb nebo jejich směsi, Me2 sestává z Fe nebo Al nebo Ga nebo jejich směsi a koncentrace Me2 v roztoku pro fázi typu M je 0,05 až 0,4 mol/l, gelová vrstva fáze typu M z naneseného solu je usušena, zpyrolyzována a následně vyžihána, na tuto získanou zkrystalizovanou zárodečnou vrstvu z feritové fáze typu M je nanesen sol z roztoku pro fázi typu Y z anorganických či metalo-organických prekurzorů se složením kovových iontů odpovídajících stechiometrii $(\text{Me1})_2(\text{Me3})_2(\text{Me2})_{12}\text{O}_{22}$, přičemž Me3 sestává ze Zn nebo Co nebo Fe nebo jejich směsi a koncentrace Me2 v roztoku pro fázi typu Y je 0,5 až 0,7 mol/l, gelová vrstva fáze typu Y z naneseného solu, na zkrystalizované zárodečné vrstvě z feritové fáze typu M, je usušena, zpyrolyzována a následně vyžihána, čímž je získána zkrystalizovaná vrstva feritové fáze typu Y.

2. Způsob výroby podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že roztok pro fázi typu M má složení kovových iontů odpovídající stechiometrii $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Me2Fe}_{11}\text{O}_{19}$, přičemž stechiometrický koeficient x může nabývat kteroukoliv hodnotu v intervalu od 0 do 1 včetně krajních hodnot.

3. Způsob výroby podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že roztok pro fázi typu Y má složení kovových iontů odpovídající stechiometrii $(\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x)(\text{Me3})_2\text{Me2Fe}_{11}\text{O}_{22}$, přičemž stechiometrický koeficient x může nabývat kteroukoliv hodnotu v intervalu od 0 do 1,5 včetně krajních hodnot.

4. Způsob výroby podle nároku 2, **vyznačující se tím**, že roztok pro fázi typu M má složení kovových iontů odpovídající stechiometrii $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$.

5. Způsob výroby podle nároku 3, **vyznačující se tím**, že roztok pro fázi typu Y má složení kovových iontů odpovídající stechiometrii $(\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x)\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$.

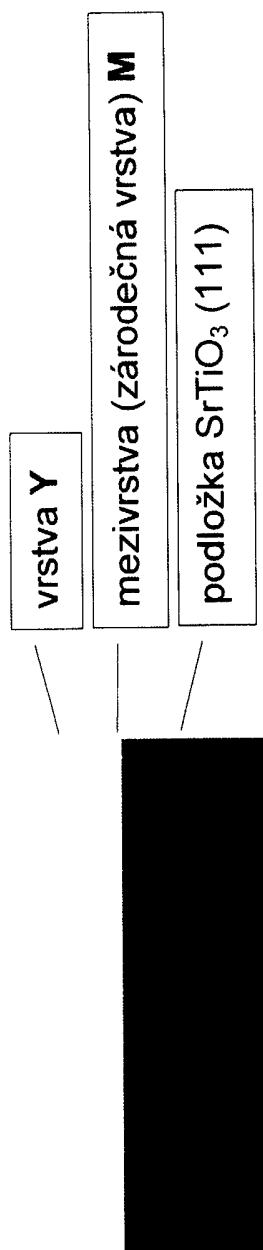
6. Způsob výroby podle nároku 1 nebo 2 nebo 3 nebo 4 nebo 5, **vyznačující se tím**, že koncentrace Me2 v roztoku pro fázi typu M je 0,1 až 0,2 mol/l.

7. Způsob výroby podle nároku 1 nebo 2 nebo 3 nebo 4 nebo 5 nebo 6, **vyznačující se tím**, že sol je nanesen technikou spin-coating nebo dip-coating nebo spray-coating.

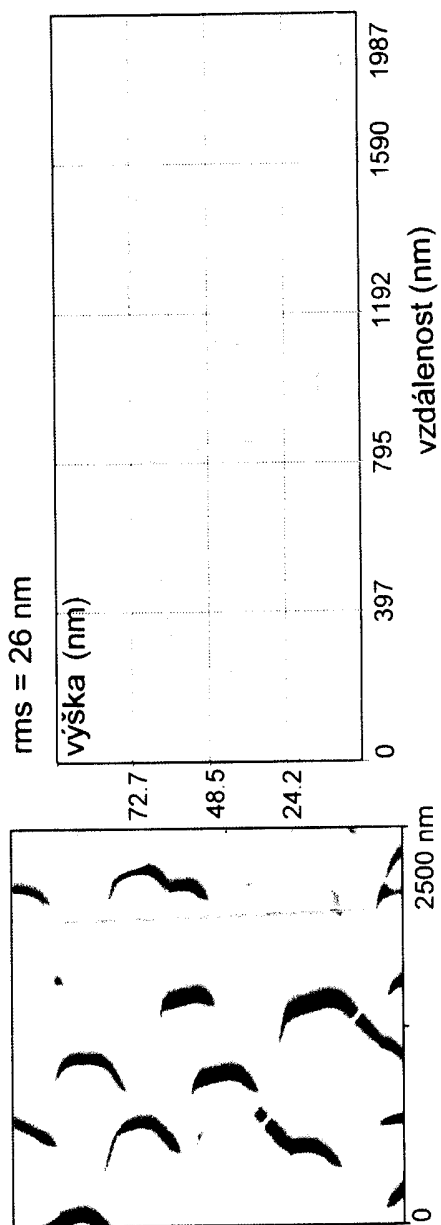
8. Způsob výroby podle nároku 7, **vyznačující se tím**, že sol je nanesen při 2000 až 3000 ot/min.

9. Způsob výroby podle nároku 1 nebo 2 nebo 3 nebo 4 nebo 5 nebo 6 nebo 7 nebo 8, **vyznačující se tím**, že nanesená gelová vrstva je sušena při 110 °C po dobu 10 min a následně je pyrolyzována při teplotě 350 až 450 °C po dobu 5 až 10 min.
- 5 10. Způsob výroby podle nároku 9, **vyznačující se tím**, že pyrolyzovaná vrstva fáze typu M je vystavena teplotě 1100 °C po dobu 1 až 24 hodin s prudkým nárůstem teploty asi 500 °C/minutu.
- 10 11. Způsob výroby podle nároku 10, **vyznačující se tím**, že pyrolyzovaná vrstva fáze typu M je vystavena teplotě 1100 °C po dobu 4 až 8 hodin.
- 15 12. Způsob výroby podle nároku 9 nebo 10 nebo 11, **vyznačující se tím**, že pyrolyzovaná vrstva fáze typu Y je vystavena teplotě 1100 °C po dobu 2 až 5 minut s prudkým nárůstem teploty asi 500 °C/minutu.
- 13 13. Způsob výroby podle nároku 9 nebo 10 nebo 11 nebo 12, **vyznačující se tím**, že poslední pyrolyzovaná vrstva fáze typu Y je vystavena teplotě 1100 °C po dobu 1 až 12 hodin.
- 20 14. Způsob výroby podle nároku 13, **vyznačující se tím**, že poslední pyrolyzovaná vrstva fáze typu Y je vystavena teplotě 1100 °C po dobu 2 až 6 hodin.

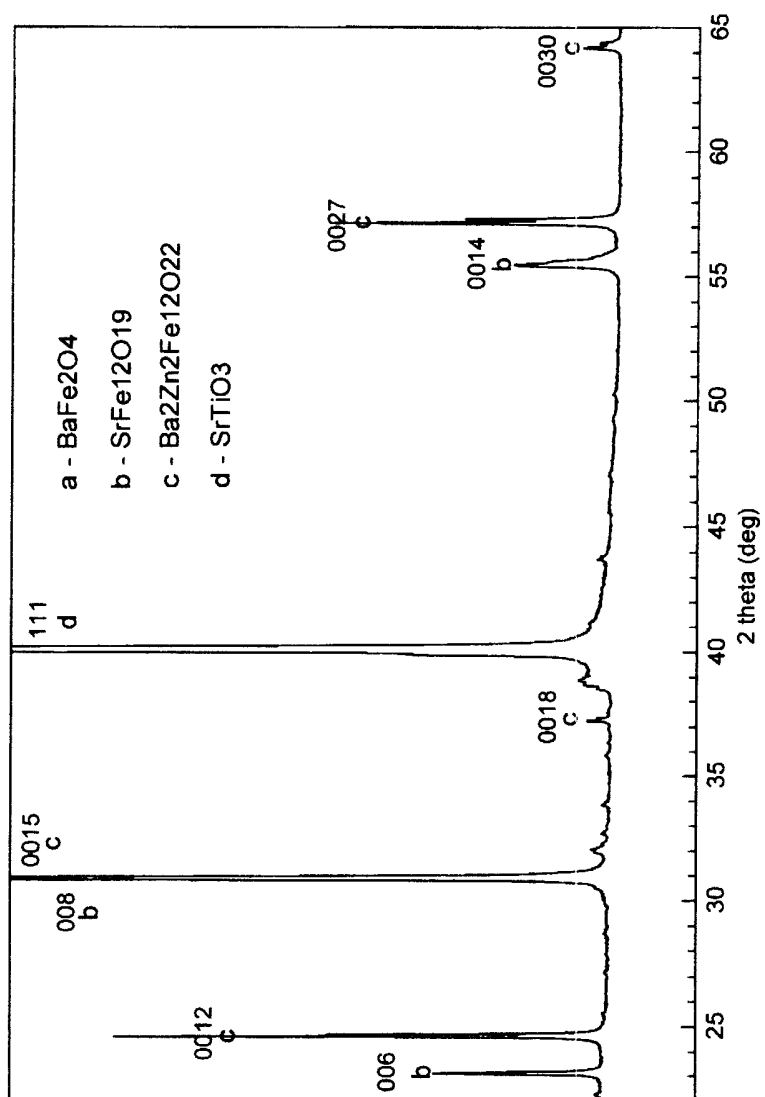
Výkresy, obrázky



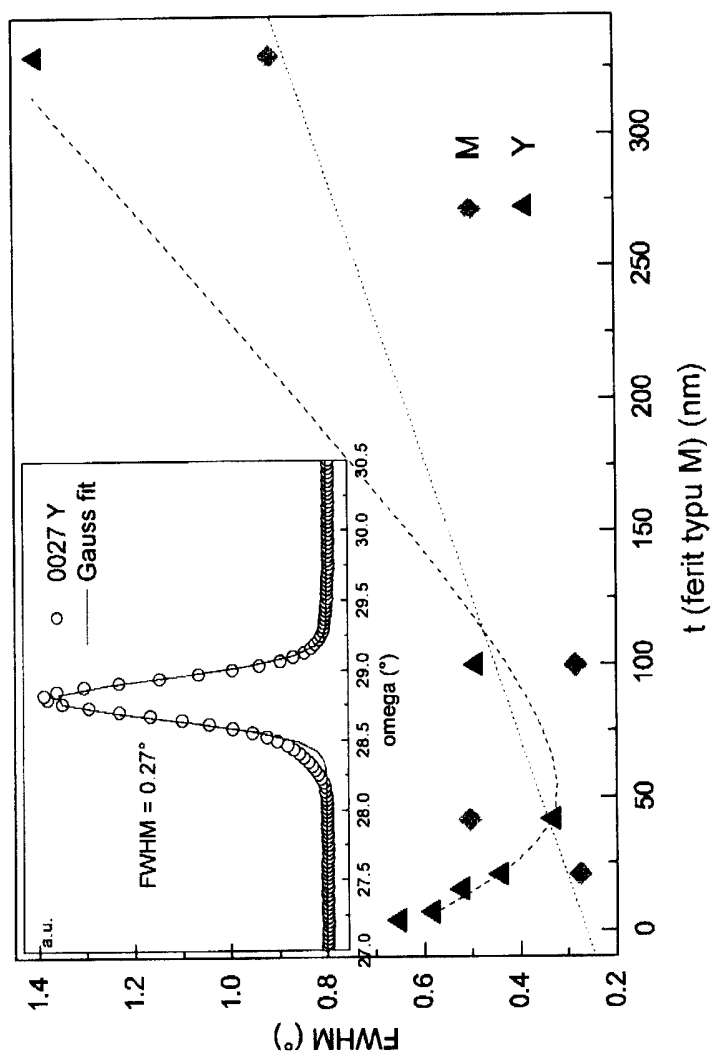
Obr.č. 1



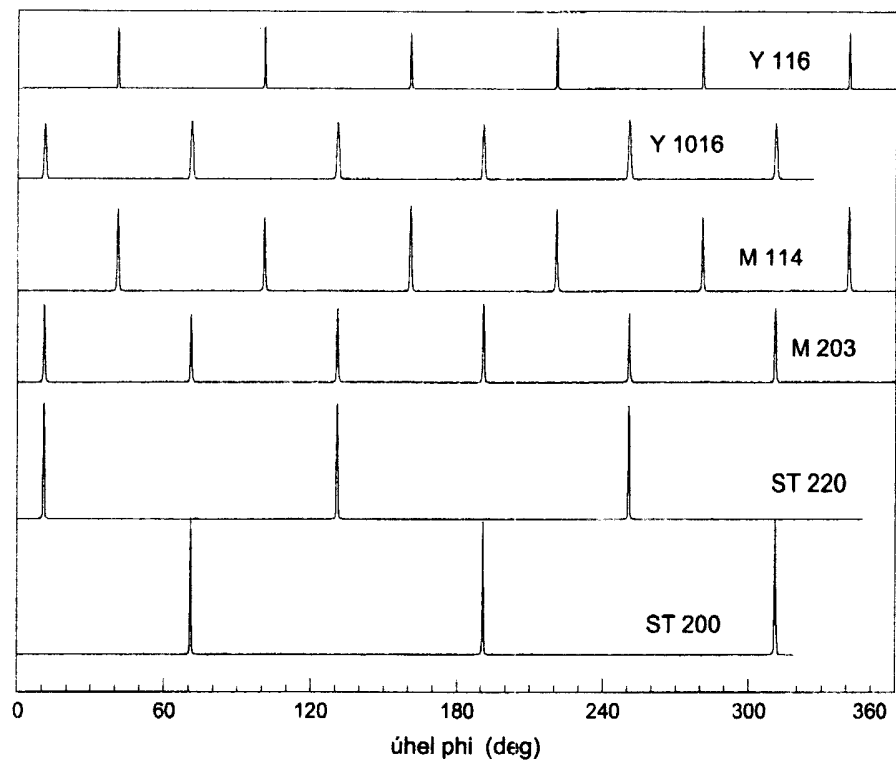
Obr.č. 2



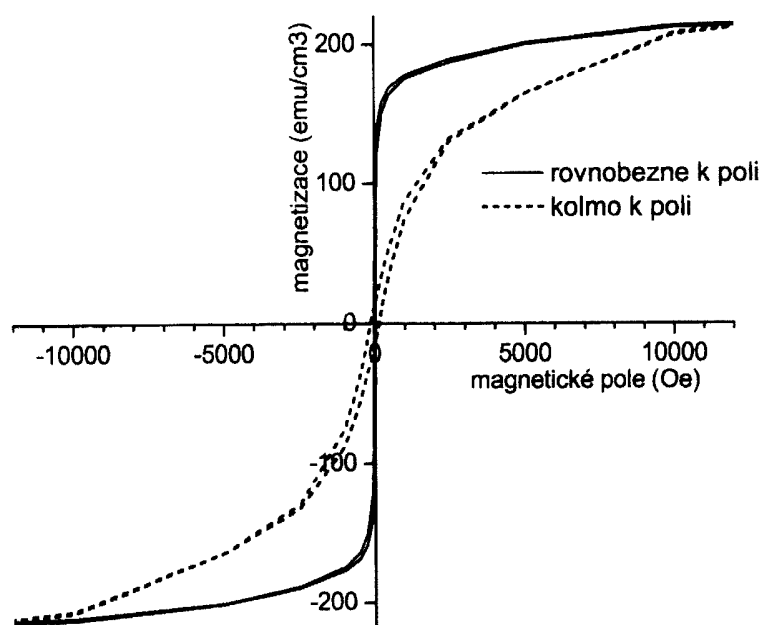
Obr.č. 3



Obr.č. 4



Obr.č.5



Obr.č.6

Konec dokumentu
