



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2015 00098**

(22) Data de depozit: **11/02/2015**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/10/2018** BOPI nr. **10/2018**

(41) Data publicării cererii:
30/08/2016 BOPI nr. **8/2016**

(73) Titular:
• **UNIVERSITATEA TEHNICĂ DIN
CLUJ-NAPOCA, STR. MEMORANDUMULUI
NR.28, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO**

(72) Inventatori:
• **NĂSUI MIRCEA, STR. FRUNZIȘULUI
NR. 108, AP. 20, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**
• **PETRIȘOR TRAIAN,
STR. CONSTANTIN NOICA NR. 10, AP. 26,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**
• **MOȘ RAMONA BIANCA, STR. MICĂ
NR. 6, APAHIDA, CJ, RO;**
• **MESAROȘ AMALIA,
STR. ALEXANDRU VLĂHUȚĂ NR. 7, AP. 43,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**
• **GABOR MIHAI SEBASTIAN,
STR. PLOPILOR NR. 20, AP. 26,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**

• **CIONTEA LELIA, STR. PĂDURII NR. 17,
AP. 12, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO;**
• **PETRIȘOR TRAIAN, STR. SATURN
NR. 16, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**'NĂSUI MIRCEA, "FILME EPITAXIALE
OBȚINUTE PRIN METODE CHIMICE
UTILIZATE ÎN ARHITECTURI
SUPRACONDUCTOARE PE BAZĂ DE
ZBa₂Cu₃O_{7-x} - MANGANIȚI DE LANTAN
DOPAȚI CU STRONȚIU La_{0,7}Sr_{0,3}MnO₃
(LSMO) CU ROL DE STRAT TAMPON",
TEZĂ DE DOCTORAT, CAP. 3,
UNIVERSITATEA TEHNICĂ DIN
CLUJ NAPOCA, FACULTATEA
DE INGINERIA MATERIALELOR
ȘI A MEDIULUI, 2011;
GB 1365328**

(54) **METODĂ CHIMICĂ DE OBȚINERE A FILMELOR EPITAXIALE
DE MANGANIT DE LANTAN DOPAT CU STRONȚIU
La_{0,66}Sr_{0,33}MnO₃ (LSMO)**



Invenția se referă la o metodă chimică de depunere a filmelor epitaxiale de manganit de lantan dopat cu stronțiu $\text{La}_{0,66}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$ (LSMO), utilizând ca soluție precursoră de depunere săruri de tip acetilacetonat și acetat.

În ultimii ani, sinteza compușilor cu valori mari ale magnetorezistivității la temperatura ambiantă a constituit obiectivul principal al multor cercetări științifice. Descoperirea efectului de magnetorezistență gigant (GMR) [S. Jin, T. H. Tiefel, M. Mc. Cormack, R. A. Fastnacht, R. Ramesh, and L. H. Chen, "*Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive La-Ca-Mn-O films*," *Science*, vol. 264, pp. 413-415, 1994; A. P. Ramirez, "*Colossal magnetoresistance*", *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 9, pp. 8171-8199, 1997] a determinat creșterea interesului pentru studiul oxizilor de metale tranziționale care prezintă numere de oxidare multiple, în special pentru oxizii dubli cu structură de tip perovskit. Studiile teoretice au arătat că acest efect provine din împrăștierea anizotropică a electronilor datorită interacțiunii spin - orbită [E. Dagotto, T. Hotta, and A. Moreo, "*Colossal magnetoresistance materials: the key role of phase separation*", *Physics Reports*, vol. 344, pp. 1-153, 2001]. Aceasta a atras după sine introducerea de către Zener - "*Interaction between the d-Shells in the Transition Metals II*", *Physical Review*, vol. 82(3), p. 403, 1951 a mecanismului de dublu schimb care se bazează pe medierea unei interacțiuni feromagnetice de schimb de către electronul e_g între doi ioni de mangan (Mn^{3+} -O- Mn^{4+}). Din acest motiv, efectul GMR prezintă interes din punct de vedere practic, mai ales în aplicații din domeniul senzorilor de câmp magnetic și al capetelor de citire a informației înregistrate pe suport magnetic (hard disk). Mai mult decât atât, filmele epitaxiale de LSMO pot fi utilizate ca unic strat tampon conductor în structurile supraconductoare de YBCO [A. Hassini, A. Pomar, J. Gutierrez, M. Coli, N. Roma, C. Moreno, A. Ruyter, T. Puig, and X. Obradors, "*Atomically flat MOD $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ buffer layers for high critical current $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ TFA films*", *Supercond. Sci. Technol*, vol. 20, pp. S230-S238, 2007].

La ora actuală, manganitii de lantan dopați cu ioni divalenți, $\text{La}_x\text{A}_{1-x}\text{MnO}_3$ (A = Sr, Ca, Ba etc.), sunt intens studiați. Acești compuși sunt soluții solide între $(\text{La}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3^{2-})_x$ și $(\text{R}^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3^{2-})_{1-x}$ [P. W. Anderson and H. Hasegawa, "*Considerations on Double Exchange*", *Physical Review*, vol. 100, p. 675, 1955].

Filmele subțiri de calitate, epitaxiale sau policristaline, în funcție de aplicație, se pot obține prin metode fizice sau chimice [D. P. Norton, "*Synthesis and properties of epitaxial electronic oxide thin-film materials*", *Materials Science and Engineering R*, vol. 43, pp. 139-247, 2004; S. Y. Yang, W. L. Kuang, Y. Liou, W. S. Tse, S. F. Lee, and Y. D. Yao, "*Growth and characterization of $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ films on various substrates*", *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* vol. 268, pp. 326-331, 2004; S. M. Liu, X. B. Zhu, J. Yang, W. H. Song, J. M. Dai, and Y. P. Sun, "*The effect of grain boundary on the properties of $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ thin films prepared by chemical solution deposition*", *Ceramics International*, vol. 32, pp. 157-162, 2006].

Metodele chimice din soluție (Chemical Solution Deposition - CSD) au evoluat spectaculos în ultimii ani pentru aplicații semnificative la depunerea de filme subțiri epitaxiale, în special pentru elaborarea materialelor ceramice funcționale avansate, cum sunt feroelectricii, supraconductorii și materialele cu aplicații în magnetoelectronică. Acest fapt se datorează versatilității compoziționale și faptului că sunt ieftine, accesibile și ușor de controlat. În plus, acestea asigură omogenitatea soluției precursoră la nivel atomic, atunci când se are în vedere obținerea unui compus complex, cu viteze de depunere relativ mari, cu posibilitatea transpunerii la scară pilot.

Până în momentul de față, există în literatură o serie de rezultate experimentale care confirmă posibilitatea obținerii filmelor subțiri de $\text{La}_{0,66}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$ (LSMO) prin metode chimice. Recent s-a încercat obținerea de filme subțiri de LSMO prin depunere din jet de cerneală. Astfel, în vederea obținerii de filme subțiri de LSMO, soluția precursoră a fost preparată pornind de la acetatii de Mn, La și Sr dizolvați în apă și stabiliți cu acid aminoacetic și acid etilendiaminotetraacetic. Astfel, soluțiile obținute au fost amestecate în raportul stoichiometric 0,7:0,3:1 pentru a obține o concentrație finală în ioni metalici de 0,05 M. O altă metodă de obținere a filmelor de LSMO utilizând tot acetati ca precursori a fost elaborată în lucrarea H. Jian, Z. Zhang, Y. Wang, X. Tang, J. Yang, L. Hu, L. Chen, X. Zhu, and Y. Sun, **"Preparation of $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_y$ (16 x 64) thin films by chemical solution deposition: Dual epitaxy and possible spinodal growth"**, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 561, pp. 95-100, 2013 și constă în dizolvarea acetatilor în acid propionic, sub agitare timp de 10 h, pentru a se obține o soluție omogenă, iar metoda prezentată în lucrarea A. Mishra, A. Dutta, S. Samaddar, and A. K. Gupta, **"Wet chemical deposition of single crystalline epitaxial manganite thin films with atomically flat surface"**, *Thin Solid Films*, vol. 534, pp. 67-69, 2013 constă în dizolvarea acetatilor într-un amestec de apă deionizată și acid acetic, sub agitare magnetică și încălzire până la temperatura de 70°C.

Pentru prepararea filmelor de LSMO s-au utilizat și reactivi de tip azotați metalici $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ și $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Azotații au fost dizolvați în apă, iar ca agent de chelatizare acidul citric a fost înlocuit cu acid oxalic.

Problema tehnică pe care urmărește să o rezolve invenția constă în obținerea filmelor epitaxiale de manganit de lantan dopat cu stronțiu $\text{La}_{0,66}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$ printr-o metodă simplă și reproductibilă.

Pentru obținerea filmelor subțiri epitaxiale de LSMO, conform invenției, se prepară soluția precursoră folosind ca surse de metal acetilacetonati de lantan și mangan, și acetatul de stronțiu în raportul stoichiometric corespunzător ionilor metalici La:Sr:Mn de 0,66:0,33:1. Acești reactivi sunt greu solubili în alcoolii (metanol - CH_3OH , etanol - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 2-propanol - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OHCH}_3$ etc.) și alți solvenți organici, cum ar fi toluen ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$), hexan (C_6H_{14}) sau acetilacetonă ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$), dar se dizolvă ușor în acizi carboxilici (acid acetic - CH_3COOH , acid propionic - $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$). Acidul propionic a fost utilizat pentru dizolvarea derivaților organici ai metalelor, deoarece prezintă un chimism relativ simplu, astfel încât să nu existe pericolul unor reacții suplimentare care trebuie luate în considerare atunci când se studiază descompunerea și cristalizarea acestor complecși. În plus, acidul propionic poate fi distilat la o temperatură și presiune relativ joasă (40°C, 40 mbar), astfel încât să se poată obține o soluție precursoră cu bune proprietăți pentru centrifugare, respectiv cu un grad de udare adecvat în raport cu substratul utilizat.

Avantajele acestei metode chimice de obținere a filmelor epitaxiale de LSMO sunt date de simplitate și reproductibilitate. Toate acestea datorită gradului ridicat de omogenizare la nivel atomic a cationilor constituenți, reducând astfel distanța de difuzie, cu consecințe directe asupra scăderii temperaturii la care are loc descompunerea speciilor chimice. Transpunerea la scară industrială a acestei metode este fezabilă datorită costului scăzut al echipamentelor utilizate.

În continuare, este prezentat un exemplu de realizare a filmelor epitaxiale de LSMO, utilizând precursori de tip propionat.

S-au preparat soluții de La prin dizolvarea pe baia de ultrasunete a 2,79 mmol de acetilacetonat de lantan, $\text{La}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ și, respectiv, a 4,24 mmol acetilacetonat de mangan, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ într-un volum de 15 ml de acid propionic. Pentru soluția de stronțiu s-au folosit 1,39 mmol de acetat de stronțiu $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (99,9%),

dispersat în 5 ml metanol, CH_3OH . În dispersia astfel preparată s-au adăugat sub agitare 5 ml de acid propionic, $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ și, în final, 1,2 ml hidroxid de amoniu (NH_4OH), până la limpezirea completă a soluției. Cele trei soluții s-au amestecat într-un pahar Berzelius și s-au omogenizat pe baia de ultrasunete timp de aproximativ 10 min. Soluția a fost concentrată prin distilarea sub vid a acetonei (la 55°C și 455 mbar), a metanolului (la 55°C și 268 mbar) și a apei (la 65°C și 33 mbar) la un volum de aproximativ 5 ml. S-au obținut soluții precursore cu concentrație cuprinsă între 1...2 M, stabile timp de 6...7 luni.

Soluția precursore astfel preparată are o concentrație și o viscozitate optime pentru depunerea filmelor subțiri epitaxiale de LSMO, care permit obținerea unor grosimi a filmelor de aproximativ 500 nm.

În cazul acetilacetonatilor de lantan și mangan care s-au dizolvat separat într-un volum de 10...20 ml de acid propionic, această cantitate este necesară pentru a obține o soluție limpede fără alte impurități nedizolvate. Este foarte important să se obțină o soluție limpede pentru etapa următoare de preparare. În cazul acetatului de stronțiu care s-a dizolvat în 3...8 ml metanol, 3...5 ml de acid propionic și 1...1,5 ml hidroxid de amoniu, aceste cantități de solvent sunt necesare pentru o dizolvare completă a sării de stronțiu.

Pentru a obține filme epitaxiale de LSMO, soluția precursore a fost depusă prin centrifugare pe substraturi monocristaline de SrTiO_3 (STO) la turații de 4000 rot/min timp de 60 s. Pentru cristalizare și creștere orientată (epitaxială) a filmelor de LSMO, filmele crude au fost supuse unui tratament termic într-o singură etapă, în aer conform diagramei prezentate în fig. 1. Până la temperatura de 500°C , viteza de încălzire a fost de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, iar până la temperatura de 1100°C , viteza de încălzire a fost de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Filmele au fost menținute la această temperatură de 1100°C timp de 2 h, după care au fost răcite la temperatura camerei cu o viteză de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. S-a optat pentru o viteză mică de încălzire până la temperatura de 500°C , pentru ca descompunerea gelului precursor să se realizeze lent, fără a genera fisuri și porozitate în film.

Caracterizarea structurală a filmelor tratate în aer la temperatură de 1100°C s-a efectuat prin difracție de raze X de înaltă rezoluție (HR-XRD). Difractograma θ - 2θ (fig. 2) pentru filmul de LSMO crescut pe STO prezintă numai maximele corespunzătoare planelor (001), indicând faptul că filmele prezintă un grad avansat de orientare (epitaxie). Acest fapt se datorează, în principal, compatibilității cristaline a LSMO cu substratul de STO și aplicarea unui tratament termic adecvat.

Din imaginile de microscopie electronică de baleiaj (SEM) prezentate în fig. 3 se poate observa că la temperatura de creștere a filmului de 1100°C , filmele prezintă o coalescență foarte bună, cristalitele având o geometrie bine definită, ce indică o creștere a gradului de cristalizare a filmului.

Din măsurătorile de magnetizare în funcție de temperatură, în intervalul de 4...400 K, pentru filmele tratate termic între 1100°C (fig. 4), se poate observa o tranziție din faza feromagnetică în faza paramagnetică. Tot din măsurătorile de magnetizare $M(T)$, prin extrapolare liniară în jurul punctului de inflexiune determinat din derivata curbei de magnetizare, s-a calculat temperatura Curie de 355,5 K. Teoretic, această temperatură coincide cu temperatura Curie de tranziție de la faza feromagnetică la cea paramagnetică.

În concluzie, s-a demonstrat posibilitatea realizării filmelor epitaxiale de LSMO utilizând metoda depunerii chimice din soluție CSD (Chemical Solution Deposition), folosind ca reactivi acetilacetonati de lantan și mangan și acetat de stronțiu. Obținerea filmelor epitaxiale de LSMO s-a realizat prin optimizarea tratamentului termic (temperatură, atmosferă, viteză de creștere).

1. Metodă chimică de obținere a filmelor epitaxiale de manganit de lantan dopat cu stronțiu $\text{La}_{0,66}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$, **caracterizată prin aceea că** va cuprinde următoarele etape: 3
 - prepararea unei soluții precursorare folosind soluții de acetilacetonă de lantan, mangan și acetat de stronțiu, într-un raport stoichiometric corespunzător ionilor metalici La: Sr: Mn de 0,66:0,33:1; 5
 - concentrarea soluției precursorare obținută prin eliminarea solventului, prin distilarea sub vid a acetonei la 455 mbar, a metanolului la 268 mbar și a apei la 33 mbar obținându-se soluția de acoperire; 7
 - depunerea soluției de acoperire prin centrifugare pe substraturi de SrTiO_3 , la turații de 3000...4000 rot/min, urmată de tratament termic într-o singură etapă, cu o viteză de încălzire de 5°C/min, până la temperatura de 500°C, și cu o viteză de încălzire 10°C/min, până la temperatura de 1100°C, cu un timp de menținere de 2 h, după care se răcește la temperatura camerei cu o viteză de 10°C/min, rezultând filmele epitaxiale de manganit de lantan. 11
2. Metodă chimică de obținere a filmelor epitaxiale de manganit de lantan dopat cu stronțiu conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** acetilacetonă s-au dizolvat separat într-un volum de 10...20 ml de acid propionic, iar acetatul de stronțiu s-a dizolvat în 3...8 ml metanol, 3...5 ml de acid propionic și 1...1,5 ml hidroxid de amoniu. 13

(51) Int.Cl.

C01G 45/12 (2006.01),

C23C 18/08 (2006.01),

H01L 21/02 (2006.01)

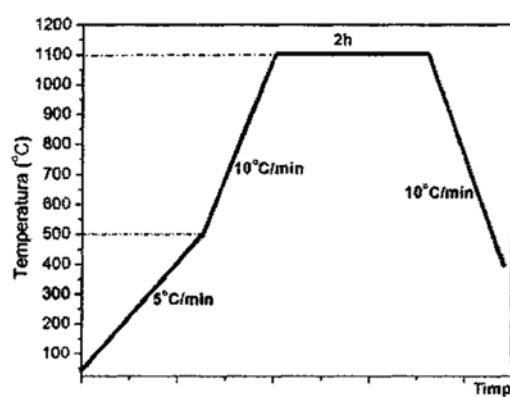


Fig. 1

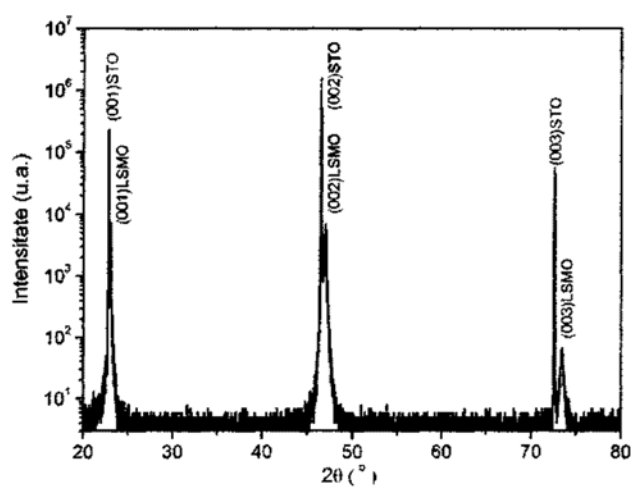


Fig. 2

(51) Int.Cl.

C01G 45/12 (2006.01),

C23C 18/08 (2006.01),

H01L 21/02 (2006.01)

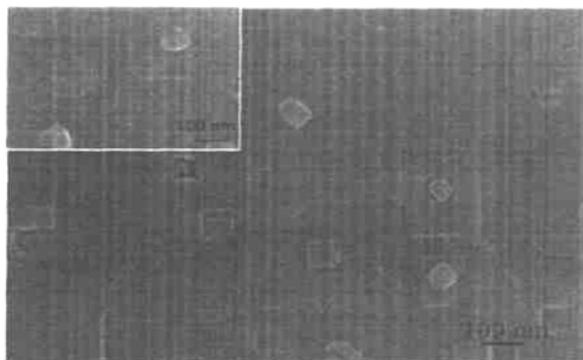


Fig. 3

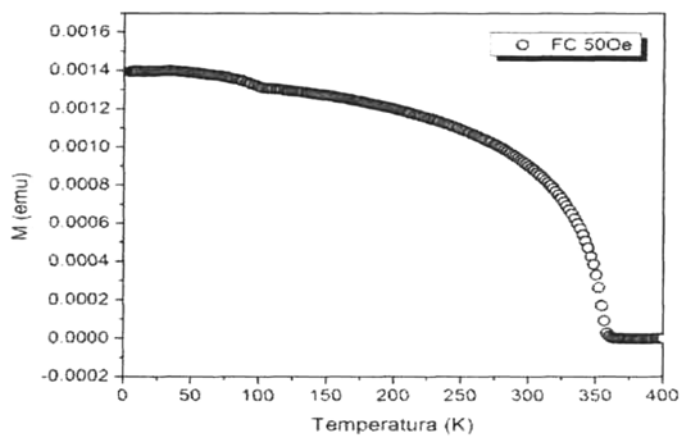


Fig. 4



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
 Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
 sub comanda nr. 493/2018