



(11) RO 131325 A2

(51) Int.Cl.

C01G 45/12 (2006.01),

H01L 21/02 (2006.01),

C23C 18/08 (2006.01)

(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

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

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

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

(71) Solicitant:
• 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;

• MOŞ RAMONA BIANCA, STR. MICĂ
NR. 6, APAHIDA, CJ. RO;
• MESAROŞ 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

(54) **METODĂ CHIMICĂ DE OBȚINERE A FILMELOR
EPITAXIALE DE MANGANIT DE LANTAN DOPAT CU
STRONȚIU $\text{La}_{0,66}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$ (LSMO)**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă chimică de obținere a filmelor epitaxiale de manganit de lantan dopat cu strontiu $\text{La}_{0,66}\text{Sr}_{0,33}\text{MnO}_3$, utilizate în domeniul senzorilor de câmp magnetic. Metoda conform invenției constă în prepararea unei soluții precursoră din amestecarea unor surse de metal de tip acetilacetonat de lantan, mangan și acetat de strontiu, dizolvate separat în acid propionic; soluția precursoră rezultată este concentrată prin distilare sub vid până la o concentrație de 1...2 M, după care se depune prin centrifugare pe substraturi monocristaline de SrTiO_3 la turații de 4000

rot/min, timp de 60 s; în continuare, filmele crude sunt supuse unui tratamentul termic într-o singură etapă, în aer, cu o viteză de încălzire de 5°C/min, până la temperatura de 500°C, și o viteză de încălzire de 10°C/min, până la temperatura de 1100°C, cu timp de menținere 2 h, după care se răcesc la temperatura camerei, cu o viteză de 10°C/min, filmele rezultate având un grad avansat de orientare.

Revendicări: 2

Figuri: 4

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de inventie a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de inventie este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



RO 131325 A2

Metoda chimică de obținere a filmelor epitaxiale de manganit de lantan dopat cu stronțiu $\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ (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 precursoare de depunere săruri de tip acetilacetonați și acetați.

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) [1-2] 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 împărtăierea anizotropică a electronilor datorită interacțiunii spin – orbită [3]. Această descoperire a atras după sine introducerea de către Zener [4] a mecanismului de dublu schimb care se bazează pe medierea unei interacțiuni feromagnetic de schimb de către electronul e_g între doi ioni de mangan (Mn^{3+} -O- Mn^{4+}) [5]. 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 și unic strat tampon conductor în arhitecturile supraconductoare de YBCO [6].

La ora actuală manganiții de lantan dopați cu ioni divalenți, $\text{La}_x\text{A}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($\text{A}=\text{Sr, Ca, Ba, etc.}$) sunt intens studiați [1, 7]. Acești compuși sunt soluții solide între $(\text{La}^{3+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_3^{2-})_x$ și $(\text{R}^{2+}\text{Mn}^{4+}\text{O}_3^{2-})_{1-x}$ [5].

Filmele subțiri de calitate, epitaxiale sau policristaline în funcție de aplicație, se pot obține prin metode fizice sau chimice [8-10].

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 magnetoelectrică. Acest fapt se datorează versatilității compozitionale, sunt ieftine, accesibile, ușor de controlat. În plus, ele asigură

omogenitatea soluției precursoare la nivel atomic, atunci când se are în vedere obținerea unui compus complex, viteze de depunere relativ mari, cu posibilitatea transpunerii la scară pilot.

Până în momentul de față au fost raportate 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 [11]. Astfel, în vederea obținerii de filme subțiri de LSMO, soluția precursoare a fost preparată pornind de la acetații de Mn, La și Sr dizolvați în apă și stabilizați 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 0.05M. O alta metodă de obținere a filmelor de LSMO utilizând tot acetați ca și precursori a fost elaborată în [12] și [13]. Metoda [12] constă în dizolvarea acetaților în acid propionic, sub agitare timp de 10 ore pentru a se obține o soluție omogenă, iar metoda prezentată în [13] constă în dizolvarea acetaților într-un amestec de apă deionizată și acid acetic, sub agitare magnetică și încălzire până la temperatură 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 și agent de chelatizare acidul citric a fost înlocuit cu acid oxalic.

K. Jiang și colab. [14] au preparat filme de LSMO prin metoda citrat pornind de la azotați de lantan și stronțiu, iar azotatul de mangan a fost înlocuit cu oxalatul de mangan. Sărurile au fost dizolvate în apă, iar ca și agent de chelatizare s-a adăugat acid citric.

E. M. Dedlovskaya și colab. [15] au utilizat reactivi de tip Mn metalic, La_2O_3 și SrCO_3 . Aceștia au fost dizolvați separat într-o soluție de HNO_3 concentrat cu o cantitate minimă de apă distilată. Soluțiile de nitrați preparate în prealabil la o concentrație de $0.5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ au fost utilizate ca și soluții de plecare. În soluția stoichiometrică de nitrat s-a adăugat un amestec de acid citric (utilizat ca agent de complexare) și acrilamida N,N'-metilacrilamidă (utilizată ca agent de polimerizare). Soluția rezultată a fost omogenizată sub agitare în jur de o oră și apoi s-a evaporat lent.

Invenția de față își propune să dezvolte o nouă metodă de preparare a soluției precursoare în vederea obținerii filmelor subțiri epitaxiale de LSMO. Astfel, pentru prepararea soluției precursoare s-au folosit ca și surse de metal acetilacetonați 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 complecsi. 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 precursoare cu bune proprietăți pentru centrifugare, respectiv cu un grad de udare adecvat în raport cu substratul utilizat.

Realizarea filmelor epitaxiale de LSMO utilizând precursori de tip propionat

S-au preparat soluții individuale de La prin dizolvarea pe baia de ultrasunete a 2.79 mmoli de acetilacetonat de lantan, $\text{La}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, Alfa Aesar) și respectiv a 4.24 mmoli acetilacetonat de mangan, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (99.9%) într-un volum de 15 ml de acid propionic. Pentru soluția de stronțiu s-a folosit 1.39 mmoli 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-a 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) pînă 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 minute. Soluția a fost concentrată prin distilarea sub vid a acetonei (la 55°C și 455 barr), a metanolului (la 55°C și 268 barr) și a apei (la 65°C și 33 barr) la un volum de aproximativ 5 ml. S-au obținut soluții precursoare cu concentrație cuprinsă între 1-2 M stabile timp de 6-7 luni.

Soluția precursoare astfel preparată are o concentrație și vâscozitate optimă pentru depunerea filmelor subțiri epitaxiale de LSMO care permite obținerea unor grosimi a filmelor de aproximativ 500 nm.

Pentru a obține filme epitaxiale de LSMO, soluția precursoare a fost depusă prin centrifugare pe substraturi monocristaline de SrTiO_3 (STO) la turații de 4000 rot/min timp de 60 secunde. Pentru cristalizare și creștere orientată (epitaxială) a filmelor de LSMO, filmele crude a fost supuse unui tratament termic într-o singura etapă, în aer conform diagramei prezentată în figura 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 $10^\circ\text{C}/\text{min}$. La această temperatură de 1100°C

filmele au fost menținute timp de 2h după care au fost răcite la temperatura camerei cu o viteză de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. S-a optat pentru o viteză mică de încălzire până la temperatura de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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 $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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 (00l), 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 baleaj (SEM) prezentate în figura 3 se poate observa că la temperatura de creștere a filmului de $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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 temperatură 4-400 K, pentru filmele tratate termic între $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Fig. 4), se poate observa o tranziție din faza feromagnetică în faza paramagnetică. Tot din măsuratorile 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.

Avantajele acestei metode chimice de obținere a filmelor epitaxiale de LSMO sunt date de simplitate, versalitate 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 a echipamentelor utilizate.

În concluzie, în acest brevet s-a demonstrat posibilitatea realizării filmelor epitaxiale de LSMO utilizând metoda depunerii chimice din soluție CSD (Chemical Solution Deposition), folosind ca și reactivi acetilacetonați 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).

Metoda chimică de obținere a filmelor epitaxiale de manganit de lantan dopat cu strontiu $\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LSMO)

REVENDICĂRI:

1. Metoda chimică de obținere a filmelor epitaxiale de manganit de lantan dopat cu strontiu $\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LSMO), **caracterizată prin aceea că**, în scopul preparării unei soluții precursoare stabile s-au folosit ca și surse de metal, acetilacetonăți de lantan, mangan și acetatul de strontiu în raportul stoichiometric corespunzător ionilor metalici La:Sr:Mn de 0.66:0.33:1, acetilacetonății s-au dizolvat separat într-un volum de 10-20 ml de acid propionic, iar acetatul de strontiu s-a dizolvat în 3-8 ml metanol, 3-5 ml de acid propionic și 1-1.5 ml hidroxid de amoniu, astfel soluția precursoare s-a obținut prin amestecarea celor trei precursori, care a fost concentrată prin distilare sub vid a acetonei (~455 barr), a metanolului (~268 barr) și a apei (~33 barr).
2. Metodă chimică de obținere a filmelor epitaxiale de manganit de lantan dopat cu strontiu LSMO, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, în scopul obținerii filmelor subțiri epitaxiale de LSMO, soluția precursoare a fost depusă prin centrifugare pe substraturi monocristaline, la turații de 3000 - 4000 rot/min, și urmată de descompunerea termică a precursorilor-complecși de tip propionat realizată într-o fereastră îngustă de tratament termic complex care poate fi utilizată la obținerea de heterostructuri – arhitecturi oxidice multistrat multifuncționale care includ filme epitaxiale de LSMO.

Figuri aferente cererii de brevet:

Metoda chimică de obținere a filmelor epitaxiale de manganit de lantan dopat cu stronțiu

$\text{La}_{0.66}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ (LSMO)

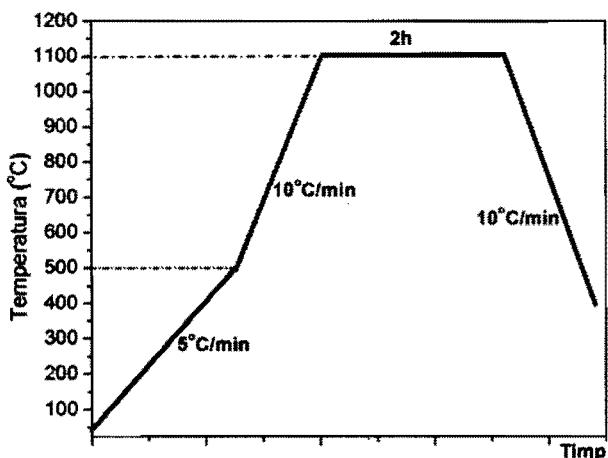


Figura 1. Diagrama de tratament termic pentru creșterea epitaxială a filmelor de LSMO.

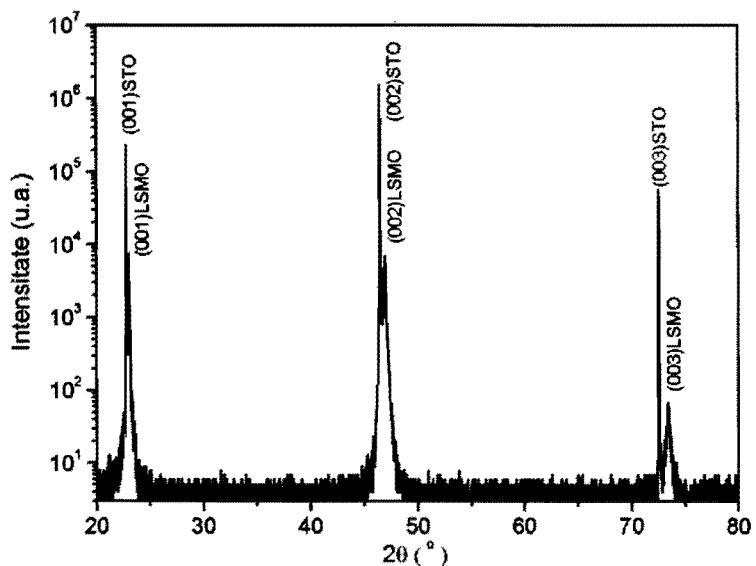


Figura 2. Difractograma de raze X a filmului de LSMO crescut epitaxial pe (100) STO, tratat termic la temperatura de 1100 °C.

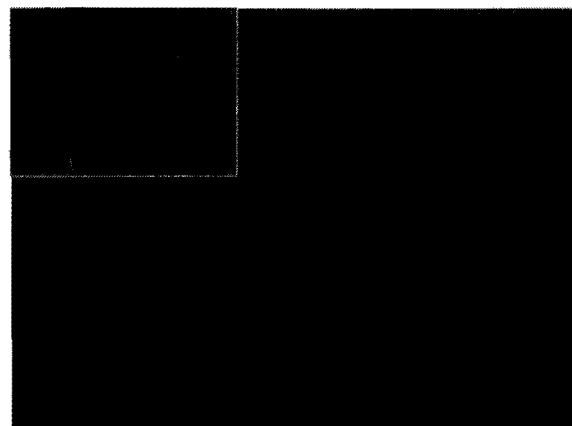


Figura 3. Imaginele SEM pentru filmul de LSMO/STO tratate în aer la temperatura de 1100 °C.
Insert: Mag: 500KX.

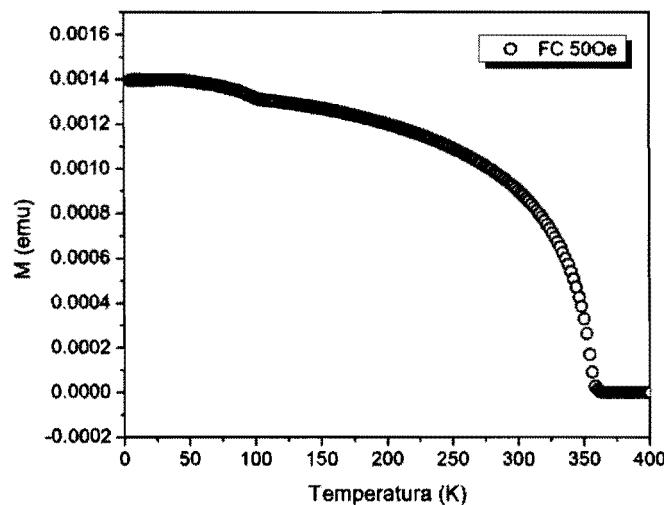


Figura 4. Variația magnetizării (M_{FC}) în funcție de temperatură obținute în camp magnetic static de 50 Oe.