



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **124660** (13) **U**
(51) МПК (2018.01)
C01G 29/00
B82Y 25/00

МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: а 2017 09050	(72) Винахідник(и): Скобло Тамара Семенівна (UA), Кіріченко Валерій Григорович (UA), Сідашенко Олександр Іванович (UA), Коваленко Ольга Володимирівна (UA)
(22) Дата подання заявки: 12.09.2017	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 25.04.2018	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.04.2018, Бюл.№ 8	(73) Власник(и): Скобло Тамара Семенівна, вул. Кооперативна, 13/2, кв. 52, м. Харків-3, 61003 (UA)

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ КРИСТАЛІЧНОГО СТАНУ ПЛІВКОВОГО ПОКРИТТЯ ДЛЯ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ МАГНІТОВПОРЯДКОВАНОГО СТАНУ

(57) Реферат:

Спосіб одержання кристалічного нанопокриття з необхідним магнітним станом на основі гранату $\text{Bi}_{2,2}\text{Gd}_{0,8}\text{Fe}_{4,4}\text{Ga}_{0,6}\text{O}_{12}$, який досягається термообробкою (відпалом при 1070 К, витримкою не менш ніж 30 хв.) та наступною іонно-плазмовою імплантацією гелієм за параметрами: енергія 26 кеВ, потік $2,25 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$; це забезпечує зменшення дефектів кристалічного стану, а також зміну осі легкого намагнічення на рівні $\theta=90^\circ$ до нормалі поверхні.

UA 124660 U

Корисна модель належить до галузі приладів магнітооптики, які використовуються в різних галузях застосування, зокрема сенсорів (датчиків) та технічного, біологічного використання.

Відомий спосіб одержання полікристалічних плівкових покриттів, які складаються з ферит-гранатів, та включають у своєму вмісті Ві [1]. Спосіб передбачає виготовлення мішеней заданого вмісту компонентів, їх магнетронне розпилення на підкладку гадоліній-галієвого гранату з наступним його відпалом в атмосфері кисню протягом 1 год.

Недоліком такого способу є неможливість одержання нанорозмірних покриттів.

Відомо також спосіб одержання нанорозмірних покриттів ферит-гранатів на основі BiFeO_3 та $\text{R}_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$, які використовуються для магнітооптичних приладів обробки та зберігання інформації [2]. Спосіб включає підігрів підкладки з пластин титанату стронцію, яку обробляють іонами аргону, проводять розпилення мішені, а потім здійснюють відпал при $t=700-750^\circ\text{C}$ протягом 1 год. в атмосфері кисню. Такий спосіб використання підкладки з титанату стронцію з покриттям на основі Ві не забезпечує необхідну якість перехідного шару. Крім того, для одержання необхідної однорідної структури кристалізація не забезпечить цей інтервал температур відпалу покриття, який не буде забезпечувати досягнення необхідного кута для досягнення магнітовпорядкованого стану.

Найбільш близьким та прийнятий за прототип є спосіб [3], який дозволяє одержувати нанорозмірні покриття Ві-вмісних феритів-гранатів та включає виготовлення мішені заданого вмісту компонентів, обробку монокристалічної підкладки галієвого гранату іонами аргону, яку піддають при відпалі при $t=800-850^\circ\text{C}$, а далі проводять розпилення мішені плівковим покриттям при $t=700-750^\circ\text{C}$, $\tau=0,5-1,0$ годин.

Недоліком цього способу є низькі температури відпалу плівкового покриття, що не забезпечують перехід аморфного стану гранату $\text{Bi}_{2,2}\text{Gd}_{0,8}\text{Fe}_{4,4}\text{Ga}_{0,6}\text{O}_{12}$ з формуванням стабільної кристалічної структури, а також відсутність його послідуєної обробки іонною імплантацією гелієм (He^+) для зменшення дефектів та досягнення необхідних магнітних властивостей.

Задачею корисної моделі є розробка способу забезпечення однорідного кристалічного стану плівкового покриття з магнітовпорядкованим станом та зменшення дефектів.

Для забезпечення формування таких властивостей плівки вісмут-гадолінієвого фериту $\text{Bi}_{2,2}\text{Gd}_{0,8}\text{Fe}_{4,4}\text{Ga}_{0,6}\text{O}_{12}$ наносили методом вакуумного осадження при іонно-променевому розпиленні (ІПР) відповідної мішені, збагаченої до 25 % ізотопом ^{57}Fe , на підкладки галій-гадолінієвого гранату (ГГГ) орієнтації (111). Метод ІПР здійснювали шляхом формування пучка іонів аргону зі щільністю струму до 10 мА/см^2 та енергією 1-3 кеВ у вакуумній камері та направлення пучка на мішень матеріалу, що розпилюється. Перед нанесенням плівки на пластини ГГГ проводили іонно-термічну обробку (ІТО) підкладок, яка полягає в її опроміненні іонами кисню.

Розподіл гадолінію в підкладці ГГГ в початковому стані та після іонно-термічної обробки наведено в табл. 1. Іонно-термічна обробка сприяє істотному зниженню концентрації гадолінію в порівнянні, як з початковим, так й стехіометричними показниками.

Таблиця 1

Елемент	Стехіометричний склад, %	Іонно-термічна обробка, $T=570\text{ K}$, $t=0,5$ год.
Gd	15	9 ± 5
Ga	25	24 ± 5
O	60	67 ± 10

Зміну елементного складу ГГГ залежно від параметрів обробки наведено в табл. 1. Показано, що концентрація Gd зменшується на 60 %, Ga - не дифундує на поверхню ГГГ, а кисень на гранці накопичується до 12 %.

Плівки $\text{Bi}_{2,2}\text{Gd}_{0,8}\text{Fe}_{4,4}\text{Ga}_{0,6}\text{O}_{12}$ наносили при вакуумному осадженні методом ІПР на ГГГ з параметрами: $U=1-5\text{ кВ}$; $I=200\text{ мА}$; $t=1-3$ год. Після нанесення плівкові покриття знаходяться в аморфному стані. Подальший відпал підкладки впливає на початковий стан плівки: спектральні лінії стають більш вузькими в порівнянні з невідпаленою підкладкою й плівкою Bi-Gd-Fe-Ga-O, що відповідає менш дисперсному стану матеріалу.

Відпал плівок, що містять вісмут здійснювали при 1070 K в інтервалі часу 10 хв. - 10 год. Вже через 10 хв. відпалу змінюється дублет в спектрі розсіювання, який замінюється спектром магнітовпорядкованої фази.

Цей спектр відповідає наявності двох нееквівалентних атомів ^{57}Fe в кристалічній решітці, що характеризуються середніми значеннями магнітних полів на ядрах $H_1=(460+10)\text{ кЕ}$ та

$H_2=(460+10)$ кЕ. Ці поля можна віднести до октаедричних й тетраедричних положень відповідно. Збільшення тривалості відпалу до 10 год. приводить до появи трьох нееквівалентних положень атомів Fe в решітці півки, що призводить до інтенсивного зростання зерна в покритті.

Отримані в аморфному стані парамагнітні півки гексафериту можна перевести в магнітовпорядкований стан тільки шляхом оптимальних температурних параметрів додаткової обробки.

Зі співвідношення інтенсивностей і спектральних ліній магнітовпорядкованої фази оцінені середні значення кута θ , який слід оцінювати між нормаллю до поверхні півки й напрямком магнітного моменту атомів заліза, що збігається з напрямком осі легкого намагнічування.

Кут θ визначали за допомогою залежності:

$$\theta = \arccos \sqrt{(4 - 3\beta) / (4 + 3\beta)},$$

$$\text{де } \beta = \frac{I_2 + I_5}{I_1 + I_6},$$

I_1, I_2, I_5, I_6 - інтенсивності першої, другої, п'ятої та шостої спектральних ліній.

При збільшенні тривалості відпалу також спостерігається тенденція до зменшення кута θ . Відомо, що відхилення магнітного моменту Fe від нормалі до поверхні для ферит-гранатів за даними Мессбауерівської спектроскопії конверсійних електронів (МСКЕ) зменшується по глибині поверхневого шару та є очевидним наслідком дефектності поверхні.

Імплантація іонами H^+ , He^+ плівок магнітооптичних структур є завершальним етапом формування монокристалічних плівок. Після відпалу вони характеризуються кутом нахилу осі легкого намагнічування (ОЛН) до нормалі, до поверхні півки, рівним $\theta \approx 0^\circ$. Основною метою імплантації є поворот ОЛН в площину півки в поверхневому шарі для зменшення жорстких циліндричних магнітних доменів (ЦМД). При цьому значення кута θ змінюється від 0° до 90° .

Оптимальними параметрами забезпечення магнітовпорядкованого стану є: додаткова обробка покриття відпалом та імплантацією, при яких досягається кут $\theta = 90^\circ$.

В табл. 2 надаються результати, які характеризують зміну кута θ при різних параметрах обробки.

Таблиця 2

№	Зразок	θ , град
1	$Bi_{2,2}Gd_{0,8}Fe_{4,4}Ga_{0,6}O_{12}$	
	а) відпалена підкладка, відпал 1070 К, 2,5 год.	42
	б) невідпалена підкладка, відпал 1070 К, 2,5 год.	45
	в) невідпалена підкладка, відпал 1070 К, 5 год.	32
	г) невідпалена підкладка, відпал 1070 К, опромінення He, $E=0,6$ MeV, $\Phi=3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$	48
2	$Bi_{2,2}Gd_{0,8}Fe_{4,4}Ga_{0,6}O_{12}$	
	а) відпал 1070 К, 10 хв. + He^+ , $E=26$ кеВ $\Phi=1,5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$	90
	б) відпал 1070 К, 10 хв. + He^+ , $E=26$ кеВ $\Phi=2,25 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$	90

Важливим також є досягнення оптимальних параметрів осадження та структури плівок на підкладках ГГГ. З одержаних показників табл. 2 видно, що найбільш ефективною обробкою плівок покриттів для формування магнітовпорядкованої структури на основі Bi ($Bi_{2,2}Gd_{0,8}Fe_{4,4}Ga_{0,6}O_{12}$) є: відпал при $t=1070$ К та витримках, при яких вже досягається $\theta=90^\circ$.

Спосіб має наступні ознаки. Півки після нанесення є аморфними, відпал забезпечує їх кристалізацію в полікристалічні, дрібнодисперсні структури з великим числом дефектів. Попередній відпал підкладок практично не впливає на зміни значення кута θ для плівок $Bi_{2,2}Gd_{0,8}Fe_{4,4}Ga_{0,6}O_{12}$. Зі збільшенням тривалості відпалу плівок $Bi_{2,2}Gd_{0,8}Fe_{4,4}Ga_{0,6}O_{12}$ спостерігається тенденція до зменшення кута θ й поворотом їх зерна та зменшення дефектів.

Джерело інформації:

1. Старостин Ю.В., Николаев Е.Н., Лесин В.С., Кочетков В.В. и др. Напыление и параметры пленок ферритов-гранатов для магнитооптических дисков. Неорганические материалы. - 1993. Т. 32, № 7. - С. 988-991.

2. Патент Российской федерации № 2532187. Костишин В.Г., Панина Л.В., Морченко А.Т., Читанов Д.Н., Юданов Н.А., Адамцев А.Ю. "Способ получения наноразмерных пленок феррита". Бюл. № 30, 2014 г.

3. Патент Российской Федерации № 2532185. Костишин В.Г., Читанов Д.Н., Комлев А.С., Юданов Н.А., Трухан В.М., Шелковая Т.В. "Способ получения наноразмерных пленок Bi -содержащих ферритов-гранатов". Бюл. № 30, 2014 г.

5

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

1. Спосіб одержання кристалічного нанопокриття з необхідним магнітним станом на основі гранату $\text{Bi}_{2,2}\text{Gd}_{0,8}\text{Fe}_{4,4}\text{Ga}_{0,6}\text{O}_{12}$, який **відрізняється** тим, що після нанесення такого нанопокриття іонно-плазмовим методом він має аморфну структуру, після чого для досягнення його кристалічного стану з відповідними магнітними параметрами здійснюють термічну обробку з наступною іонною імплантацією.
2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що для забезпечення магнітопорядкованого стану термообробка складається з відпалу при температурі не нижче 1070 К з витримкою не менше ніж 30 хвилин.
3. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що після відпалу поверхня плівкового нанопокриття піддається іонній імплантації гелієм (He^+) за параметрами: енергія 26 кеВ, потік $2,25 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ для зменшення дефектів структурного стану та забезпечення зміни осі легкого намагнічення $\theta=90^\circ$ до нормалі поверхні.

Комп'ютерна верстка М. Мацело

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

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