



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК  
*B82B 3/00* (2006.01)  
*C23C 14/35* (2006.01)  
*C23C 14/58* (2006.01)  
*H01F 10/12* (2006.01)  
*H01F 41/18* (2006.01)  
*H01F 41/22* (2006.01)

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

*B82B 3/00* (2006.01); *C23C 14/35* (2006.01); *H01F 10/12* (2006.01); *H01F 41/18* (2006.01); *H01F 41/22* (2006.01)

(21)(22) Заявка: 2017128039, 04.08.2017

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
04.08.2017Дата регистрации:  
12.07.2018

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 04.08.2017

(45) Опубликовано: 12.07.2018 Бюл. № 20

Адрес для переписки:

660036, г. Красноярск, ул. Академгородок, 50,  
стр. 38, ИФ СО РАН, отдел патентной и  
изобретательской работы

(72) Автор(ы):

Волочаев Михаил Николаевич (RU),  
Мягков Виктор Григорьевич (RU),  
Жигалов Виктор Степанович (RU),  
Быкова Людмила Евгеньевна (RU),  
Тамбасов Игорь Анатольевич (RU),  
Мацынин Алексей Александрович (RU),  
Шестаков Николай Петрович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное  
научное учреждение "Федеральный  
исследовательский центр "Красноярский  
научный центр Сибирского отделения  
Российской академии наук" (ФИЦ КНЦ СО  
РАН, КНЦ СО РАН) (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: V.G. Myagkov, V.S. Zhigalov, L.E.  
Bykova and others. Thermite synthesis and  
characterization Co-ZrO<sub>2</sub> ferromagnetic  
nanocomposite thin films. - Journal of Alloys  
and Compounds, 2016, 665, с. 197-203. RU  
2522956 C2, 20.07.2014. SU 1499573 A1,  
07.03.1992. RU 2316613 C1, 10.02.2008. RU  
2210619 C2, 20.08.2003. RU 2532187 C1,  
27.10.2014. JP 2011138954 (см. прод.)

(54) Способ получения тонких магнитных наногранулированных пленок

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения тонких магнитных наногранулированных пленок. Способ включает последовательное осаждение на термостойкую подложку тонкой пленки оксида ферромагнитного металла и слоя металла-восстановителя при комнатной температуре с последующим вакуумным отжигом полученной двухслойной пленки. Слой оксида ферромагнитного металла наносят высокочастотным магнетронным распылением металлической кобальтовой мишени в атмосфере

из смеси газов, состоящей из 70% аргона и 30% кислорода при комнатной температуре. На полученный слой в качестве металла-восстановителя осаждают слой алюминия методом низкочастотного магнетронного распыления в атмосфере чистого, не менее 99,99%, аргона, после чего осуществляют вакуумный отжиг полученной двухслойной пленки при температуре 700°С. Технический результат заключается в упрощении технологии получения пленок, отсутствует агломерация магнитных

наногранул, обеспечении возможности синтеза пленок с магнитными наногранулами заданного размера от единиц до сотни нанометров с малой

дисперсностью магнитных наногранул. 2 ил., 1 пр.

(56) (продолжение):

А, 14.07.2011. JP 63103456 А, 09.05.1988. JP 8296032 А, 12.11.1996.

RU 2661160 C1

RU 2661160 C1



(51) Int. Cl.  
*B82B 3/00* (2006.01)  
*C23C 14/35* (2006.01)  
*C23C 14/58* (2006.01)  
*H01F 10/12* (2006.01)  
*H01F 41/18* (2006.01)  
*H01F 41/22* (2006.01)

**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

*B82B 3/00* (2006.01); *C23C 14/35* (2006.01); *H01F 10/12* (2006.01); *H01F 41/18* (2006.01); *H01F 41/22* (2006.01)

(21)(22) Application: **2017128039, 04.08.2017**(24) Effective date for property rights:  
**04.08.2017**Registration date:  
**12.07.2018**

Priority:

(22) Date of filing: **04.08.2017**(45) Date of publication: **12.07.2018** Bull. № 20

Mail address:

**660036, g. Krasnoyarsk, ul. Akademgorodok, 50, str.  
 38, IF SO RAN, otdel patentnoj i izobretatelskoj  
 raboty**

(72) Inventor(s):

**Volochaev Mikhail Nikolaevich (RU),  
 Myagkov Viktor Grigorevich (RU),  
 Zhigalov Viktor Stepanovich (RU),  
 Bykova Lyudmila Evgenevna (RU),  
 Tambasov Igor Anatolevich (RU),  
 Matsynin Aleksej Aleksandrovich (RU),  
 Shestakov Nikolaj Petrovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhethnoe  
 nauchnoe uchrezhdenie "Federalnyj  
 issledovatel'skij tsentr "Krasnojarskij nauchnyj  
 tsentr Sibirskogo otdeleniya Rossijskoj akademii  
 nauk" (FITS KNTS SO RAN, KNTS SO RAN)  
 (RU)**

**(54) METHOD FOR PRODUCING THIN MAGNETIC NANOGRANULAR FILMS**

(57) Abstract:

FIELD: technological processes.

SUBSTANCE: invention relates to a method for producing thin magnetic nanogranular films. Method comprises sequentially depositing a thin film of a ferromagnetic metal oxide onto a heat-resistant substrate and a layer of reducing metal at room temperature, followed by vacuum annealing of the resulting two-layer film. Layer of ferromagnetic metal oxide is applied by high-frequency magnetron sputtering of a metal cobalt target in the atmosphere from a mixture of gases consisting of 70 % argon and 30 % oxygen at room temperature. On the resulting layer, a layer of aluminum

is deposited as a reduction metal by the method of low-frequency magnetron sputtering in an atmosphere of pure, not less than 99.99 %, argon, after which vacuum annealing of the resulting two-layer film is carried out at a temperature of 700 °C.

EFFECT: technical result consists in simplifying the technology of film production, there is no agglomeration of magnetic nanogranules, providing the ability to synthesize films with magnetic nanogranules of a given size from one to hundreds of nanometers with a small dispersion of magnetic nanogranules.

1 cl, 2 dwg, 1 ex

Изобретение относится к технологиям получения тонкопленочных материалов, состоящих из наногранул ферромагнитного металла, внедренных в оксидную матрицу, и может применяться для разработки новых функциональных элементов в спинтронике, нанотехнологии, а также для создания элементов магнитной памяти и каталитически активных покрытий.

Известны различные способы получения магнитных наногранулированных (нанокомпозитных) тонких пленок, состоящих из магнитных наночастиц распределенных в немагнитной матрице.

Существует метод получения магнитных нанокомпозитных материалов путем осаждения на подложку изолированных кластеров магнитных наночастиц и покрытия кластеров изолирующим слоем [патент US 8273407 B2, МПК В05D 1/12, В05D 1/36, опубл. 25.09.2012].

Основным недостатком данного изобретения является сложность технологии, включающей в себя специальную трудоемкую подготовку подложек, а также использование методик химического и физического парофазного осаждения, приводящие к высокой себестоимости данного метода.

Известен способ получения наногранулированных магнитных пленок [патент US 7060374 B2, МПК H01F 10/00, H01F 10/32, опубл. 13.06.2006] методом одновременного магнетронного распыления металлической (например, Co, Fe, Ni) и оксидной керамической мишени (например, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO). При этом формируется наногранулированная пленка с размерами магнитных гранул до 10 нм и оксидной прослойкой 0,5-1,5 нм между ними.

К недостаткам изобретения можно отнести малый диапазон размеров получаемых наногранул и низкую термическую стабильность материала, проявляющуюся в агломерации наногранул при нагреве.

Наиболее близким аналогом, принятым за прототип, является способ получения тонких ферромагнитных пленок Co-ZrO<sub>2</sub> с помощью термитной реакции между осажденными на термостойкую подложку слоями оксида кобальта и циркония [V.G. Myagkov, V.S. Zhigalov, L.E. Bykova and others. Thermite synthesis and characterization Co-ZrO<sub>2</sub> ferromagnetic nanocomposite thin films. - Journal of Alloys and Compounds, 2016, 665, с.197-203.]. Недостатком этого способа является сложная технология получения пленки оксида ферромагнитного металла и его более низкая реакционная способность, связанная с большим размером зерна, образующимся при термическом окислении.

Задачей, на решение которой направлено изобретение, является разработка способа получения тонких магнитных наногранулированных пленок с заданным размером магнитных наногранул, равномерно распределенных в оксидной матрице.

Техническим результатом данного изобретения является способ получения тонких магнитных наногранулированных пленок, в котором упрощается технология получения пленок, отсутствует агломерация магнитных наногранул, существует возможность синтеза пленок с магнитными наногранулами заданного размера от единиц до сотни нанометров с малой дисперсностью магнитных наногранул.

Технический результат достигается тем, что в способе получения тонких магнитных наногранулированных пленок, включающем последовательное осаждение на термостойкую подложку тонкой пленки оксида ферромагнитного металла и слоя металла-восстановителя при комнатной температуре и последующий вакуумный отжиг полученной двухслойной пленки, новым является то, что слой оксида ферромагнитного металла наносят высокочастотным магнетронным распылением металлической

кобальтовой мишени в атмосфере смеси газов, состоящей из 70% аргона и 30% кислорода, при комнатной температуре, на полученный слой в качестве металла-восстановителя осаждают слой алюминия низкочастотным магнетронным распылением в атмосфере чистого, не менее 99,99%, аргона, после чего вакуумный отжиг полученной

5 двухслойной пленки выполняют при температуре 700°C.

Сопоставительный анализ с прототипом позволяет сделать вывод о том, что заявляемое изобретение отличается от известного тем, что слой оксида ферромагнитного металла наносят при комнатной температуре методом высокочастотного магнетронного распыления металлической кобальтовой мишени в атмосфере смеси газов, состоящей

10 из 70% аргона и 30% кислорода, и полученный двухслойный образец подвергается вакуумному отжигу при температуре 700°C.

Признаки, отличающие заявляемое решение от прототипа, обеспечивают заявляемому техническому решению соответствие критерию «новизна».

Признаки, отличающие заявляемое решение от прототипа, не выявлены при изучении

15 других известных технических решений в данной области техники и, следовательно, обеспечивают ему соответствие критерию «изобретательский уровень».

Изобретение поясняется фигурами. На фиг. 1 представлена микрофотография и гистограмма распределения размеров наногранул кобальта для пленки Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с толщиной исходного слоя Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 15 нм. На фиг. 2 - микрофотография и гистограмма

20 распределения размеров наногранул кобальта для пленки Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с толщиной исходного слоя Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 80 нм.

Сущность изобретения заключается в проведении металлотермической реакции в тонких двухслойных пленках, состоящих из слоя оксида ферромагнитного металла

25 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiO) и слоя металла-восстановителя (Al, Zr, In, Mg, Ti и др.), химически значительно более активного, чем восстанавливаемый металл, при повышенных температурах. Слой оксида ферромагнитного металла получают путем реактивного высокочастотного магнетронного распыления металлической мишени в смеси газов

30 аргон (70%) + кислород (30%) при комнатной температуре. Слой металла-восстановителя также осаждают методом магнетронного распыления, но в атмосфере чистого, не менее 99,99%, аргона при комнатной (или ниже) температуре для предотвращения преждевременного инициирования реакции между слоями. Соотношения толщин реагентов определяется стехиометрией химической реакции. Синтез

35 наногранулированных пленок осуществляется методом вакуумного отжига полученной двухслойной пленки при остаточном давлении в камере не ниже 10<sup>-6</sup> Торр и температуре, при которой восстанавливается максимально возможное количество ферромагнитного металла в виде наногранул. Для каждого типа магнитных наногранулированных пленок температура отжига T<sub>ОТЖ</sub> индивидуальна и подбирается экспериментально в процессе

40 исследования реакции (например, для пленок Fe-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> T<sub>ОТЖ</sub>=250°C, Fe-ZrO<sub>2</sub> T<sub>ОТЖ</sub>=500°C, Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> T<sub>ОТЖ</sub>=700°C). Время отжига составляет 60 минут. При этом размер магнитных наногранул, формирующихся при вакуумном отжиге, напрямую зависит от толщины исходного слоя оксида ферромагнитного металла. Варьируя толщину можно синтезировать наногранулированные пленки с размером магнитных

45 гранул от единиц до сотни нанометров.

Пример осуществления

Получение наногранулированных тонких магнитных пленок Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Тонкие пленки Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> изготавливались в следующей технологической

последовательности:

1) получение тонкой пленки оксида кобальта  $\text{Co}_3\text{O}_4$ : тонкая пленка  $\text{Co}_3\text{O}_4$  получается путем высокочастотного магнетронного распыления металлической кобальтовой мишени в смеси газов аргон (70%) + кислород (30%) при комнатной температуре, 5  
давлении газов в камере порядка  $3 \times 10^{-3}$  Торр, мощности 100 Вт и скорости напыления порядка 1,3-1,4 нм/мин. В качестве подложки может использоваться любой термостойкий материал, не вступающий в реакцию с материалами пленки (поликристаллический оксид алюминия, кварц, термостойкие стекла,  $\text{MgO}$ );

10 2) осаждение слоя алюминия поверх пленки  $\text{Co}_3\text{O}_4$  путем низкочастотного магнетронного распыления в атмосфере чистого (99,99%) аргона при комнатной температуре, давлении аргона в камере порядка  $3 \times 10^{-3}$  Торр, токе 0,1 А и скорости напыления порядка 7 нм/мин;

15 3) вакуумный отжиг полученной двухслойной пленки  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Al}$  при температуре  $700^\circ\text{C}$  в течение 60 минут при остаточном давлении в камере порядка  $10^{-6}$  Торр, необходимый для проведения термитной реакции:  $3\text{Co}_3\text{O}_4 + 8\text{Al} \rightarrow 9\text{Co} + 4\text{Al}_2\text{O}_3$ .

20 Полученные тонкие магнитные пленки, содержащие наногранулы кобальта, внедренные в матрицу из оксида алюминия изучались на просвечивающем электронном микроскопе HT-7700 Hitachi при ускоряющем напряжении 100 кэВ. На фиг. 1 видно, что полученный материал содержит наногранулы кобальта, средний размер которых 20 нм, на фиг. 2 - средний размер наногранул 150 нм. Частицы равномерно распределены в оксидной матрице.

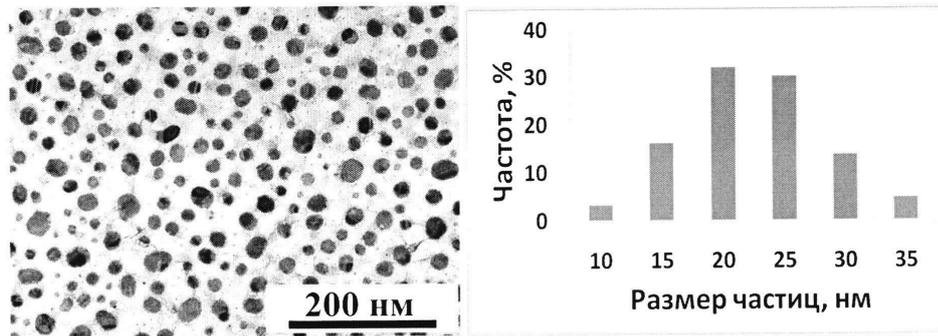
#### 25 (57) Формула изобретения

30 Способ получения тонких магнитных наногранулированных пленок, включающий последовательное осаждение на термостойкую подложку тонкой пленки оксида ферромагнитного металла и слоя металла-восстановителя при комнатной температуре и последующий вакуумный отжиг полученной двухслойной пленки, отличающийся тем, что слой оксида ферромагнитного металла наносят высокочастотным магнетронным распылением металлической кобальтовой мишени в атмосфере смеси газов, состоящей из 70% аргона и 30% кислорода, при комнатной температуре, на полученный слой в качестве металла-восстановителя осаждают слой алюминия низкочастотным магнетронным распылением в атмосфере чистого, не менее 99,99%, аргона, после чего 35  
вакуумный отжиг полученной двухслойной пленки выполняют при температуре  $700^\circ\text{C}$ .

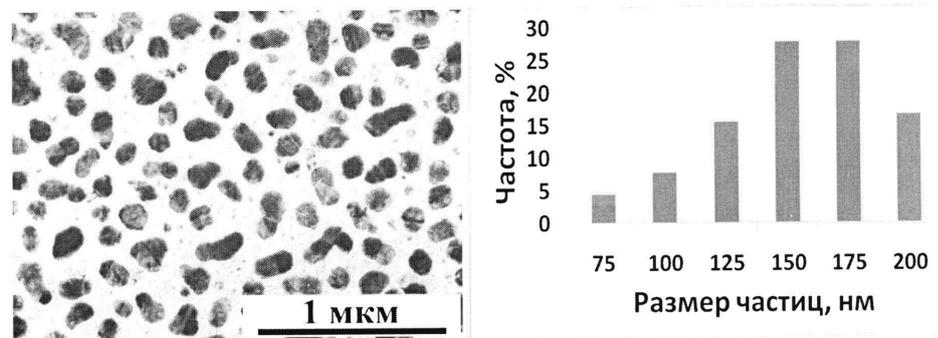
40

45

Способ получения тонких магнитных  
наногранулированных пленок



Фиг. 1.



Фиг. 2.