



(51) МПК

*C01G 3/12* (2006.01)*C01G 37/00* (2006.01)*C01G 31/00* (2006.01)*G11B 5/39* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2006107363/15, 09.03.2006

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
09.03.2006

(43) Дата публикации заявки: 20.09.2007

(45) Опубликовано: 20.05.2008 Бюл. № 14

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: RU 2256618 C1, 20.07.2005. CN 1409416  
A, 09.04.2003. CN 1347855 A, 08.05.2002. JP  
2005101441 A, 14.04.2005. НАГАЕВ Э.Л.  
Манганиты лантана и другие магнитные  
проводники с гигантским  
магнитосопротивлением. - Успехи физических  
наук, 1996, т.166, №8, с.833-857.

Адрес для переписки:

660036, г.Красноярск, Академгородок, Институт  
физики СО РАН, патентный отдел

(72) Автор(ы):

Абрамова Галина Михайловна (RU),  
Петраковский Герман Антонович (RU),  
Киселев Николай Иванович (RU),  
Альмухаметов Рафаил Фазыльевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Институт физики им. Л.В. Киренского  
Сибирского отделения РАН (RU)

(54) МАГНИТНЫЙ ВАНАДИЕВЫЙ ДИСУЛЬФИД ХРОМА-МЕДИ С ГИГАНТСКИМ  
МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЕМ

(57) Реферат:

Изобретение относится к разработке новых  
сульфидных соединений с особыми  
магнитоэлектрическими свойствами, которые могут  
быть использованы в микроэлектронике.  
Магнитный ванадиевый дисульфид хрома-меди с  
гигантским магнитосопротивлением включает серу,

ванадий, хром и медь при следующем соотношении  
компонентов, атом. %: ванадий 0,1-3,4, хром 13,6-  
16,9, медь 16-17, сера 66-67. Изобретение  
позволяет получить вещество, обладающее  
высоким значением намагниченности и гигантским  
отрицательным магнитосопротивлением в  
диапазоне температур 77-160 К, 2 табл., 2 ил.

RU 2 324 656 C 2

RU 2 324 656 C 2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

**C01G 3/12** (2006.01)**C01G 37/00** (2006.01)**C01G 31/00** (2006.01)**G11B 5/39** (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2006107363/15, 09.03.2006**(24) Effective date for property rights: **09.03.2006**(43) Application published: **20.09.2007**(45) Date of publication: **20.05.2008 Bull. 14**

Mail address:

**660036, g.Krasnojarsk, Akademgorodok,  
Institut fiziki SO RAN, patentnyj otdel**

(72) Inventor(s):

**Abramova Galina Mikhajlovna (RU),  
Petrakovskij German Antonovich (RU),  
Kiselev Nikolaj Ivanovich (RU),  
Al'mukhametov Rafail Fazyl'janovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Institut fiziki im. L.V. Kirenskogo  
Sibirskogo otdelenija RAN (RU)**

(54) **MAGNETIC VANADIUM DISULPHIDE OF CHROMIUM-COPPER WITH GIGANTIC MAGNETIC RESISTANCE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: scope of invention is development of new sulphide compounds with specific magnetic and electric properties for use in microelectronics. Magnetic vanadium disulphide of chromium-copper with gigantic magnetic resistance includes sulphur, vanadium, chrome and copper

with the following component ratio, atomic %: vanadium 0.1-3.4, chrome 13.6-16.9, copper 16-17, and sulphur 66-67.

EFFECT: obtained substance possesses high intensity of magnetism and gigantic negative magnetic resistance.

2 tbl, 2 dwg

Изобретение относится к разработке новых сульфидных соединений с гигантским магнитосопротивлением (с особыми магнитоэлектрическими свойствами), которые могут быть использованы для нужд микроэлектроники.

Известны оксидные соединения марганца типа  $La_{1-x}A_xMnO_3$  ( $A=Ca, Sr, Pb$  и т.д.;  $0 < x \leq 0,4$ ) и способы их получения [Нагаев Э.Л. Манганиты лантана и другие магнитные полупроводники с гигантским магнитосопротивлением [УФН. - 1996. - Т.166, №8. - С.796-857], которые имеют кристаллическую структуру перовскита, являются полупроводниками и претерпевают при температуре перехода ферромагнетик-парамагнетик в области  $T \sim 180 \div 200$  К эффект гигантского магнитосопротивления (ГМС), лежащий в основе микроэлектронных устройств. Данные вещества в виде порошков готовились методом осаждения из растворов, затем порошки прессовали при комнатной температуре и отжигали в токе кислорода при  $1200^\circ\text{C}$  в течение 12 часов.

Недостатком указанных веществ является высокая стоимость входящих в их состав редкоземельных элементов и реализация эффекта ГМС в узком температурном интервале вблизи температуры магнитного перехода.

Известны также катион-замещенные сульфиды европия с гранецентрированной кубической решеткой [Метфессель З., Маттис Д. Магнитные полупроводники. М.: Мир. 1972 - 405 с], которые в интервале температур 4,2-40 К являются ферромагнитными полупроводниками и претерпевают эффект гигантского магнитосопротивления (ГМС) при температуре перехода ферромагнетик-парамагнетик в области  $T=40$  К. Недостатком сульфидов европия является присутствие редкоземельных элементов в составе сульфида и низкие значения температуры, при которой имеет место гигантское магнитосопротивление.

Наиболее близким к заявляемому изобретению по технической сущности является ферромагнитный железомарганцевый сульфид  $Fe_xMn_{1-x}S$  [патент РФ №2256618. Бюл. №20 от 20.07.2005, (прототип)], содержащий компоненты при следующем соотношении, атом. %: Fe - 12,5-20; Mn 30-37,5 и S - 50 и имеющий кубическую структуру NaCl-типа (фиг.1а).

Недостатком известного ферромагнитного железомарганцевого сульфида является высокое содержание (50 атом.% от общего атомного веса вещества 100 атом.%) дорогостоящих металлов (железо, марганец), трехмерная кристаллическая структура вещества (кубическая решетка NaCl-типа). При катионном замещении в кристаллической структуре этих соединений атомы замещения располагаются хаотически в узлах трехмерной решетки.

Техническим результатом данного изобретения является получение дешевых ванадиевых дисульфидов хрома и меди с гигантским магнитосопротивлением.

Технический результат достигается тем, что магнитный ванадиевый дисульфид хрома-меди с гигантским магнитосопротивлением, включающий серу, дополнительно содержит ванадий, хром и медь при следующем соотношении компонентов, атом. %:

Ванадий	0,1-3,4
Хром	13,6-16,9
Медь	16-17
Сера	66-67.

Магнитный ванадиевый дисульфид хрома-меди получен на основе дешевого дисульфида хрома-меди, относящегося к интеркалированным слоистым веществам, содержит 33-34 атом.% металлов от общего атомного веса вещества и отличается от прототипа качественным и количественным содержанием химических элементов.

На фиг.1 представлены схемы кристаллической структуры для прототипа (а) и магнитного ванадиевого дисульфида хрома-меди (b). На фиг.1b: 1 - S, 2 - Cr, 3 - Cu, 4 - вакансия. На фиг.2а представлена кривая намагничивания магнитного ванадиевого дисульфида хрома-меди с составом II (табл.1) в полях до 20 кЭ при температуре 77 К, она нелинейная, имеет полевой гистерезис и свидетельствует о том, что синтезированное вещество при температуре 77 К является ферромагнетиком.

На фиг.2b представлены температурные зависимости магнитосопротивления.

Для экспериментальной проверки заявляемого вещества были подготовлены три состава, которые приведены в таблице 1, в атомных %. В состав шихты ванадиевых дисульфидов хрома-меди  $CuV_xCr_{1-x}S_2$  в качестве исходных компонент входили электролитические мелкодисперсные порошки хрома (чистоты 99,999%), ванадия (чистоты 99,99%), меди (чистоты 99,99%) и серы (чистоты 99,999%).

Состав	V	Cr	Cu	S
I	0,1%	16,9%	17%	66%
II	1,7%	15,3%	16,5%	66,5%
III	3,4%	13,6%	16%	67%

Компоненты брались в соответствующих количествах (таблица 1), просушивались и помещались в кварцевые ампулы. Ампулы с шихтой вакуумировались до остаточного давления  $10^{-3}$  мм рт.ст. и затем запаивались при помощи кислородной горелки. Вакуумированные ампулы помещались в стакан из нержавеющей стали, в котором находилась окись алюминия. Затем ампулы подвергались медленному нагреву в вертикальной электропечи с силовыми нагревателями со скоростью  $40^{\circ}C$  в час до температуры  $960^{\circ}C$ . При  $960^{\circ}C$  ампулы выдерживались в течение 7 дней, затем охлаждались с печью. Скорость нагрева и охлаждения задавалась и контролировалась с помощью терморегулятора с программным управлением.

В результате синтеза получались вещества в виде плотных слитков, которые растирались в агатовой ступке до мелкодисперсного порошка для достижения гомогенности вещества. Из полученного порошка при помощи специальной прессформы прессовались бруски в виде параллелепипедов размерами  $10 \times 3 \times 5$  мм<sup>3</sup>, которые вновь помещали в кварцевые ампулы специальной формы, затем откачивались, запаивались и отжигались при  $1000^{\circ}C$  в течение недели. Скорость нагрева ампул при отжиге  $40^{\circ}/\text{час}$ . Полученные образцы были однородными по составу и использовались для измерений.

Из фиг.1, 2 и таблицы 2, где представлены физические характеристики исследуемых образцов, следует, что заявляемое вещество обладает высоким значением намагниченности и гигантским отрицательным магнитосопротивлением в диапазоне температур 77-160 К с максимальным развитием ГМС при температурах 110 К (-60%) в  $H=7$  кЭ, 77 К (-40%) при  $H=7$  кЭ. Магнитосопротивление определено по формуле

$$\delta_H^{\text{ex}} = \frac{\rho(H \neq 0) - \rho(H=0)}{\rho(H \neq 0)} \cdot 100\%,$$

где  $\rho(H=0)$  - электросопротивление в нулевом магнитном поле,  $\rho(H \neq 0)$  - электросопротивление в заданном магнитном поле.

$CuV_xCr_{1-x}S_2$	a, Å c, Å	$\sigma$ , Гс.см <sup>3</sup> /г $T=T_N$ , $H=50$ Э	$E_a$ , эВ	$t_N$ , К	$\delta_H$ , % ( $H=7$ кЭ, $T=77$ К)
I	3.48 18.705	$310 \cdot 10^{-5}$	0.12	40	35%
II	3.47 18.66	$205 \cdot 10^{-3}$	0.07	20	-60%
III	3.463 18.644	$290 \cdot 10^{-5}$	0.06	4,5	0

где a, Å и c, Å - параметры кристаллической решетки;  
 $\sigma$ , Гс.см<sup>3</sup>/г - намагниченность;  
 $E_a$ , эВ - энергия активации;  
 $T_N$ , К - температура Нееля;  
 $\delta_H$ , % - магнитосопротивление.

Использование заявляемого изобретения позволит:

- разрабатывать элементы микроэлектроники на основе эффекта ГМС;
- сократить финансовые затраты на изготовление материалов с ГМС;
- разрабатывать элементы микроэлектроники на основе слоистых интеркалированных структур.

5

Формула изобретения

Магнитный ванадиевый дисульфид хрома-меди с гигантским магнитосопротивлением, включающий серу, отличающийся тем, что дополнительно содержит ванадий, хром и медь при следующем соотношении компонентов, ат. %:

10

Ванадий	0,1-3,4
Хром	13,6-16,9
Медь	16-17
Сера	66-67

15

20

25

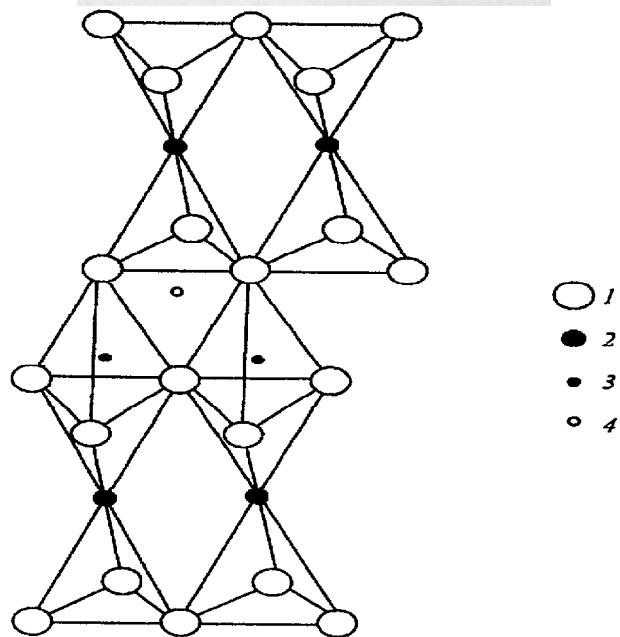
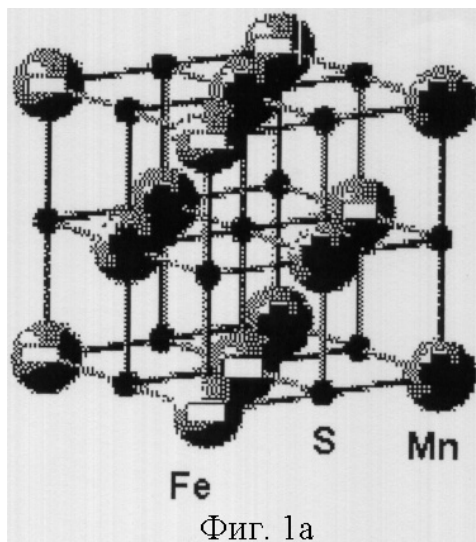
30

35

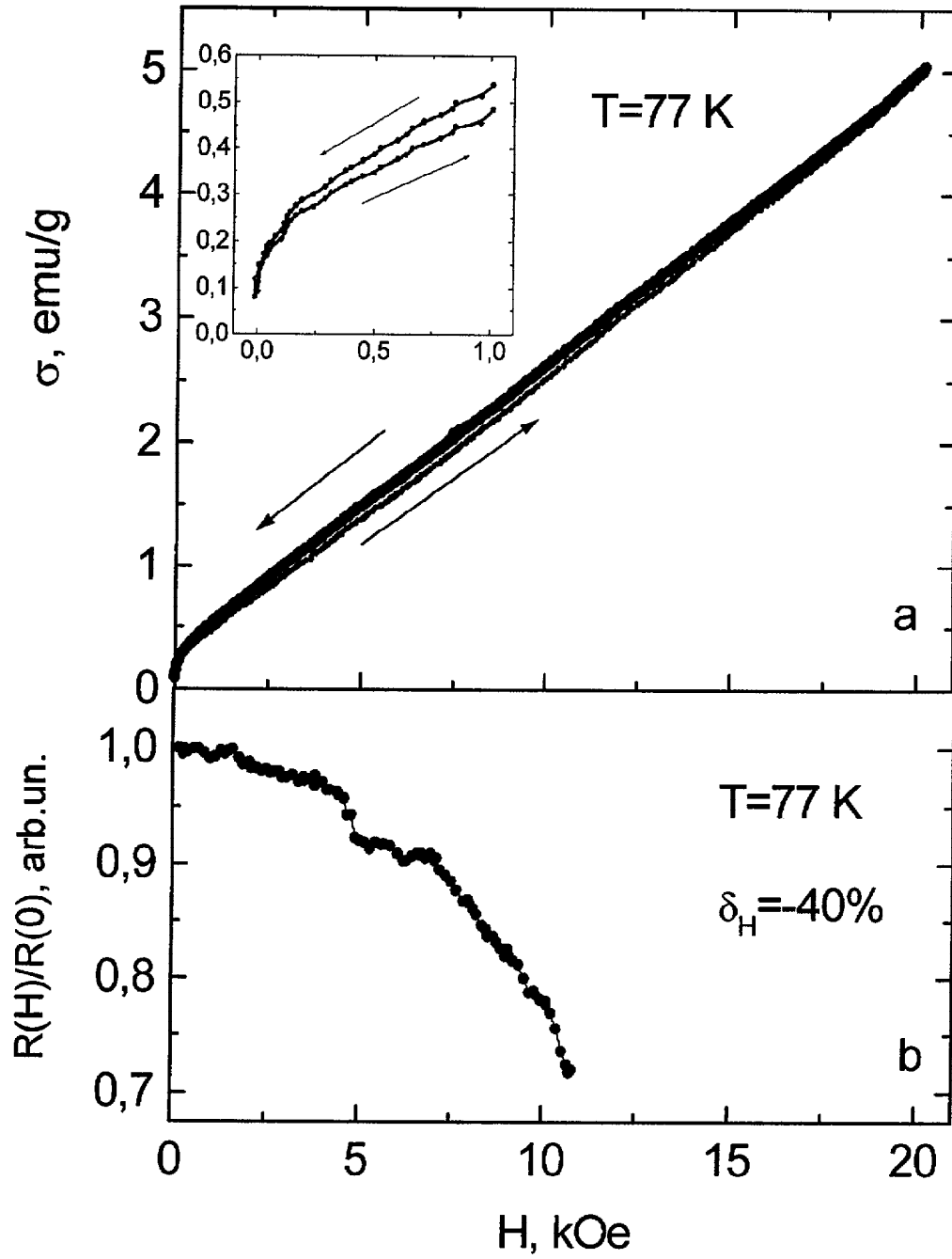
40

45

50



Фиг. 1б



Фиг. 2