



(51) МПК
C01G 49/12 (2006.01)
C01G 45/00 (2006.01)
C01G 1/12 (2006.01)
C30B 29/46 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2010103195/05, 01.02.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 01.02.2010

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 01.02.2010

(43) Дата публикации заявки: 10.08.2011 Бюл. № 22

(45) Опубликовано: 10.12.2011 Бюл. № 34

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2256618 C1, 20.07.2005. RU 2107110 C1, 20.03.1998. US 6185079 B1, 06.02.2001. US 6340533 B1, 22.01.2002. WO 2000025326 A1, 04.05.2000. JP 2005101441 A, 14.04.2005.

Адрес для переписки:

660036, г.Красноярск, Академгородок, 50,
 стр. 38, СО РАН, патентный отдел

(72) Автор(ы):

**Абрамова Галина Михайловна (RU),
 Петраковский Герман Антонович (RU),
 Соколов Владимир Васильевич (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Учреждение Российской академии наук
 Институт физики им. Л.В. Киренского
 Сибирского отделения РАН (RU)**

(54) МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ ЖЕЛЕЗОМАНГАНЦЕВЫЙ СУЛЬФИД С КОЛОССАЛЬНОЙ МАГНИТОСТРИКЦИЕЙ

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано в микроэлектронике при создании магнитоотрицательных материалов.

Монокристаллический железоманганцевый сульфид $Fe_xMn_{1-x}S$, в котором $x=0,18; 0,27; 0,29$, с колоссальной магнитоотрицательностью, включает железо, марганец и серу при следующем соотношении компонентов,

соответственно, мас. %: железо - 11,53; 17,28; 18,55; марганец - 36,78; 36,75; 36,74; сера - 51,69; 45,97; 44,71. Изобретение позволяет получить монокристаллический железоманганцевый сульфид, обладающий скачкообразным изменением магнитной восприимчивости в области магнитного перехода и магнитоотрицательностью, изменяющей знак при изменении температуры. 4 ил., 2 табл.

RU 2 4 3 5 7 3 4 C 2

RU 2 4 3 5 7 3 4 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C01G 49/12 (2006.01)
C01G 45/00 (2006.01)
C01G 1/12 (2006.01)
C30B 29/46 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2010103195/05, 01.02.2010**

(24) Effective date for property rights:
01.02.2010

Priority:

(22) Date of filing: **01.02.2010**

(43) Application published: **10.08.2011 Bull. 22**

(45) Date of publication: **10.12.2011 Bull. 34**

Mail address:

**660036, g.Krasnojarsk, Akademgorodok, 50, str.
38, SO RAN, patentnyj otdel**

(72) Inventor(s):

**Abramova Galina Mikhajlovna (RU),
Petrakovskij German Antonovich (RU),
Sokolov Vladimir Vasil'evich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Uchrezhdenie Rossijskoj akademii nauk Institut
fiziki im. L.V. Kirenskogo Sibirskogo otdelenija
RAN (RU)**

(54) MONOCRYSTALLINE GIANT MAGNETOSTRICTIVE IRON-MANGANESE SULPHIDE

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention can be used in microelectronics when designing magnetostrictive materials. The monocrystalline giant magnetostrictive iron-manganese sulphide $Fe_xMn_{1-x}S$, in which $x=0.18; 0.27; 0.29$, contains iron, manganese and sulphur, with the following ratio of components,

respectively, wt %: iron - 11.53; 17.28; 18.55; manganese - 36.78; 36.75; 36.74; sulphur - 51.69; 45.97; 44.71.

EFFECT: invention enables to obtain monocrystalline iron-manganese sulphide having abrupt change of magnetic susceptibility in the region of magnetic transition and magnetostriction whose sign varies with temperature.

4 dwg, 2 tbl

R U 2 4 3 5 7 3 4 C 2

R U 2 4 3 5 7 3 4 C 2

Изобретение относится к новым сульфидным соединениям, которые могут быть использованы для нужд микроэлектроники, в частности к созданию магнитострикционных материалов.

Известны редкоземельные соединения $TbFe_2$, $DyFe_2$, $SmFe_2$ [Белов К.П. Магнитострикционные явления и их технические приложения. М., Наука, 1987; Магнитострикционные явления, материалы с гигантской магнитострикцией, СОЖ, №3, 112 (1998)] с величиной магнитострикции $\lambda \geq 2.5 \times 10^{-3}$, которые можно использовать в качестве магнитострикционных преобразователей в информационных системах [А.С. №1757428 (СССР), МКИ G01B 17/00, опубл. 30.02.92. Бюл. №32]. Недостатком этих соединений является ограниченная область температур (низкие температуры, ниже 20-50К).

Известны оксидные редкоземельные соединения марганца типа $La_{1-x}A_xMnO_3$ ($A = Ca, Sr, Pb$ и т.д.; $0 < X \leq 0.4$) [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 $T \sim 180 \div 200K$ эффект гигантской магнитострикции (ГМСТ) до $(2 \div 6) \times 10^{-4}$ в магнитном поле 200 кЭ [А.М. Кадомцева и др. Аномалии теплового расширения и магнитострикции при фазовых переходах в монокристаллах $La_{1-x}SrxMnO_3$, ФТТ, т.42, в.6, 1077-1082 (2000)]. Недостатком указанных веществ является высокая стоимость входящих в их состав редкоземельных элементов.

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. Данное вещество в виде поликристаллов синтезируется из чистых элементов в вакуумированных кварцевых ампулах при 900-1000°C в течение 10 дней.

Недостатком известного поликристаллического ферромагнитного железомарганцевого сульфида $Fe_xMn_{1-x}S$ является дорогостоящая технология его получения из чистых элементов, использующая кварцевые ампулы, включающая длительную высокотемпературную выдержку (до 10 дней при 960-1000°C), допускающая возможность образования сопутствующих магнитных фаз моносulfида железа, а также отсутствие колоссальной магнитострикции.

Техническим результатом изобретения является получение нового монокристаллического железомарганцевого сульфида, обладающего колоссальной магнитострикцией.

Технический результат достигается тем, что монокристаллический железомарганцевый сульфид $Fe_xMn_{1-x}S$, в котором $x=0,18; 0,27; 0,29$, с колоссальной магнитострикцией, включает железо, марганец и серу, при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Железо	11,53; 17,28; 18,55;
Марганец	36,78; 36,75; 36,74;
Сера	51,69; 45,97; 44,71.

Монокристаллический железомарганцевый сульфид $Fe_xMn_{1-x}S$ с колоссальной магнитострикцией получается путем сульфидизации рассчитанных смесей оксидов металла или оксида марганца и металлического железа (Fe, FeO, Fe_2O_3, MnO_2) в

горизонтальном кварцевом реакторе с последующей кристаллизацией сульфида из расплава и отличается от прототипа количественным содержанием химических элементов, качественным состоянием микроструктуры (монокристаллы), скачкообразным поведением намагниченности в области магнитного перехода и наличием колоссальной магнитострикции.

На фиг.1 показана типичная лауэграмма монокристалла $Fe_xMn_{1-x}S$.

На фиг.2 представлен типичный мессбауэровский спектр железомарганцевого сульфида $Fe_xMn_{1-x}S$ при 300 К.

На фиг.3а представлены типичные температурные зависимости магнитной восприимчивости монокристаллов $Fe_xMn_{1-x}S$.

На фиг.3б представлены типичные температурные зависимости магнитострикции.

На фиг.4 представлены зависимости магнитострикции от магнитного поля.

Для получения монокристаллических железомарганцевых сульфидов $Fe_xMn_{1-x}S$ с колоссальной магнитострикцией были подготовлены три состава шихты (в пересчете на чистые элементы), которые приведены в таблице 1.

Таблица 1			
Состав	Fe, %	S, %	Mn, %
I $Fe_{0,18}Mn_{0,82}S$	11,53	51,69	36,78
II $Fe_{0,27}Mn_{0,73}S$	17,28	45,97	36,75
III $Fe_{0,29}Mn_{0,71}S$	18,55	44,71	36,74

Исходными компонентами шихты являлись мелкодисперсные порошки Fe, FeO, Fe_2O_3 , MnO_3 . Для синтеза монокристаллов $Fe_xMn_{1-x}S$ первоначально были

синтезированы порошковые сульфиды, которые получены путем сульфидизации рассчитанных смесей оксидов металла или оксида марганца и металлического железа (Fe, FeO, Fe_2O_3 , MnO_2) в горизонтальном кварцевом реакторе с

использованием в качестве контейнера стеклоуглеродных лодочек. Нагрев смесей оксидов металлов осуществлялся до 700-800°C с помощью кварцевых галогенных ламп. В качестве сульфидирующих агентов использовались газообразные продукты термолиты роданида аммония, инертным газом-носителем служил гелий. Процесс

сульфидизации осуществлялся в течение 16 часов. В процессе синтеза образцы несколько раз подвергали перетиранию с целью гомогенизации. Проверка полноты сульфидирования образцов контролировалась их взвешиванием и рентгенофазовым анализом. Кристаллизация полученных порошковых сульфидов $Fe_xMn_{1-x}S$ выполнена

из расплава в инертной среде в стеклоуглеродных контейнерах с использованием индукционного нагрева протягиванием контейнера через одновитковый индуктор со

скоростью 5-10 мм/час. Общее время, необходимое для осуществления полного технологического процесса выращивания кристаллов, составляет 6 часов.

В результате процесса кристаллизации из расплава выращены блочные монокристаллы $Fe_xMn_{1-x}S$, размерами до 10×10×15 мм. Типичная для кубической фазы

моносulfида марганца лауэграмма монокристалла $Fe_xMn_{1-x}S$ показана на фиг.1. На фиг.2 представлен типичный мессбауэровский спектр железомарганцевого сульфида $Fe_xMn_{1-x}S$ при 300 К, который свидетельствуют о парамагнитном состоянии синтезированных веществ. Монокристаллические сульфиды $Fe_xMn_{1-x}S$ претерпевают

магнитный переход в области 180К ($x=0.18$)-200 К ($x=0.29$), который сопровождается скачком магнитной восприимчивости (фиг.3а), что существенно отличается от поведения магнитных свойств монокристалла моносulfида марганца и прототипа.

На фиг.3б и 4 представлены температурные зависимости магнитострикции. Из

фиг.3б и 4 и таблицы 2, где представлены физические характеристики синтезированных монокристаллов $Fe_xMn_{1-x}S$, следует, что заявляемое вещество, магнитоотрицательный монокристаллический железомарганцевый сульфид $Fe_xMn_{1-x}S$, обладает высоким значением магнитоотрицательности в диапазоне температур 5-200К в магнитных полях до 120 кЭ.

Таблица №2

$Fe_xMn_{1-x}S$	a, Å	σ , Гс·см ³ /г T=T _N , H=100 Э	T _N , К	$\lambda=\Delta I/I, 10^{-6}$ (H=120 кЭ)		
				5К	100К	200К
I $Fe_{0,18}Mn_{0,82}S$	5,19	0.061	176	270	-250	70
II $Fe_{0,27}Mn_{0,73}S$	5,174	0.011	185	275	-243	63
III $Fe_{0,29}Mn_{0,71}S$	5,167	0.017	198	200	-190	50

где a, Å - параметр кристаллической решетки;

σ , Гс·см³/г - намагниченность;

T_N, К - температура Нееля;

$\lambda=\Delta I/I$ - магнитоотрицательность.

Использование заявляемого изобретения позволяет:

- разрабатывать элементы микроэлектроники на основе эффекта колоссальной магнитоотрицательности;

- сократить финансовые затраты на изготовление магнитоотрицательных материалов;

- разрабатывать элементы микроэлектроники на основе монокристаллических сульфидных соединений, синтезированных на основе моносульфида марганца.

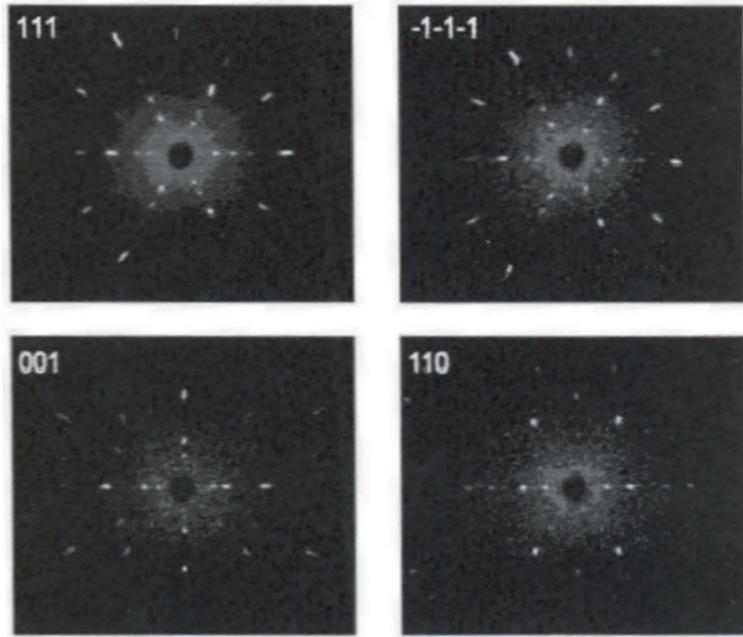
Формула изобретения

Монокристаллический железомарганцевый сульфид $Fe_xMn_{1-x}S$, в котором x=0,18; 0,27; 0,29, с колоссальной магнитоотрицательностью, включающий железо, марганец и серу при следующем соотношении компонентов, мас. %:

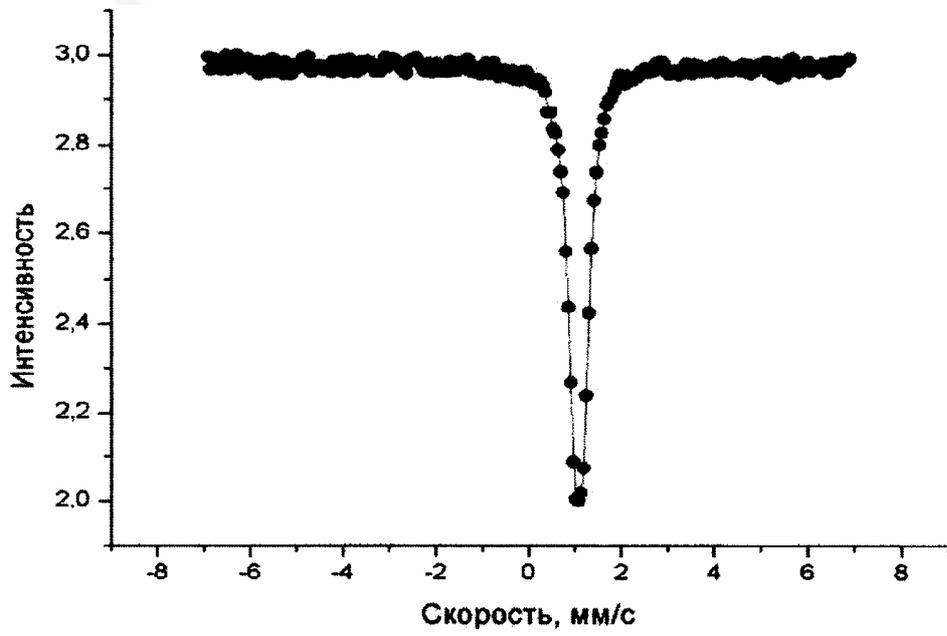
Железо 11,53; 17,28; 18,55

Марганец 36,78; 36,75; 36,74

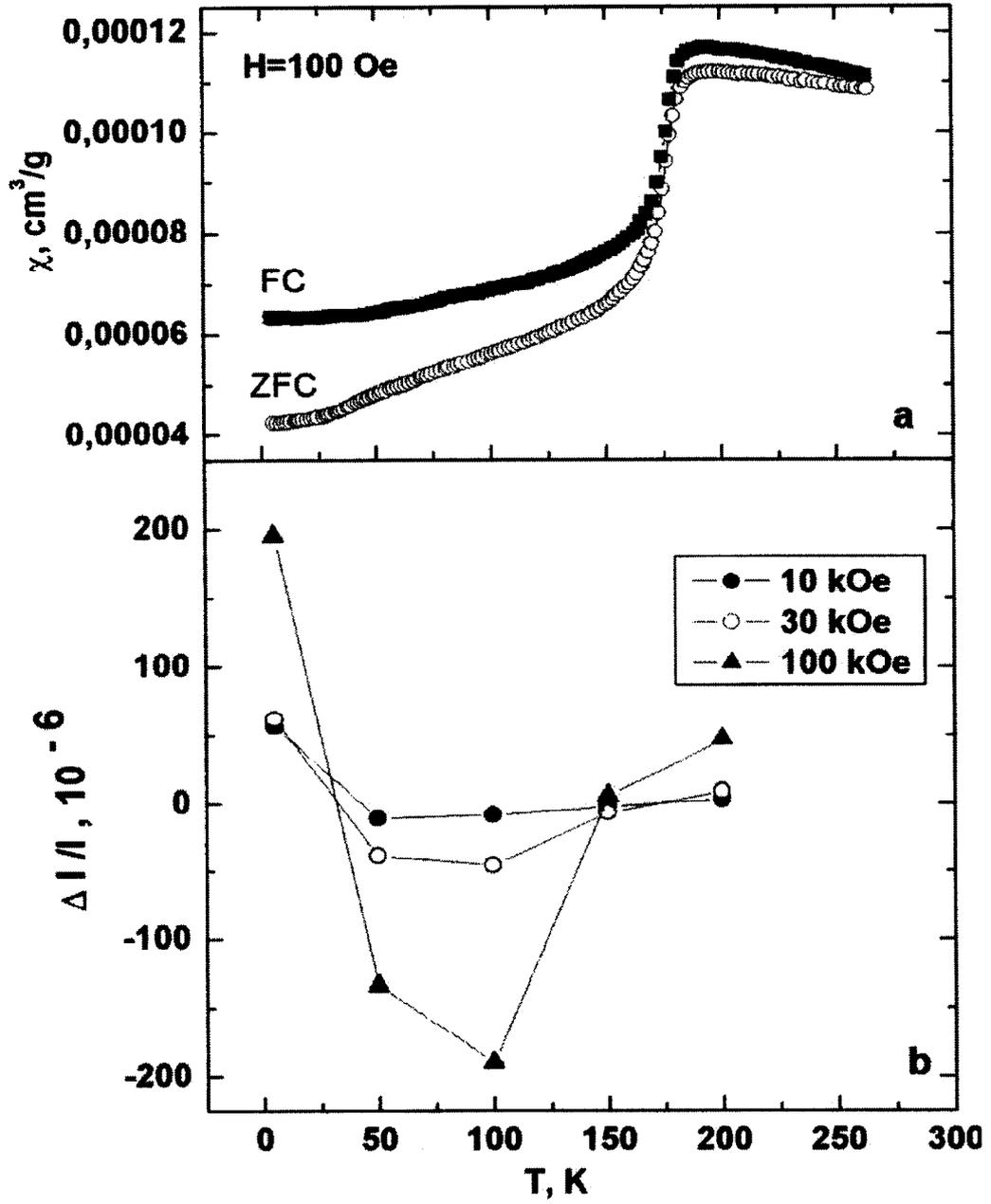
Сера 51,69; 45,97; 44,71



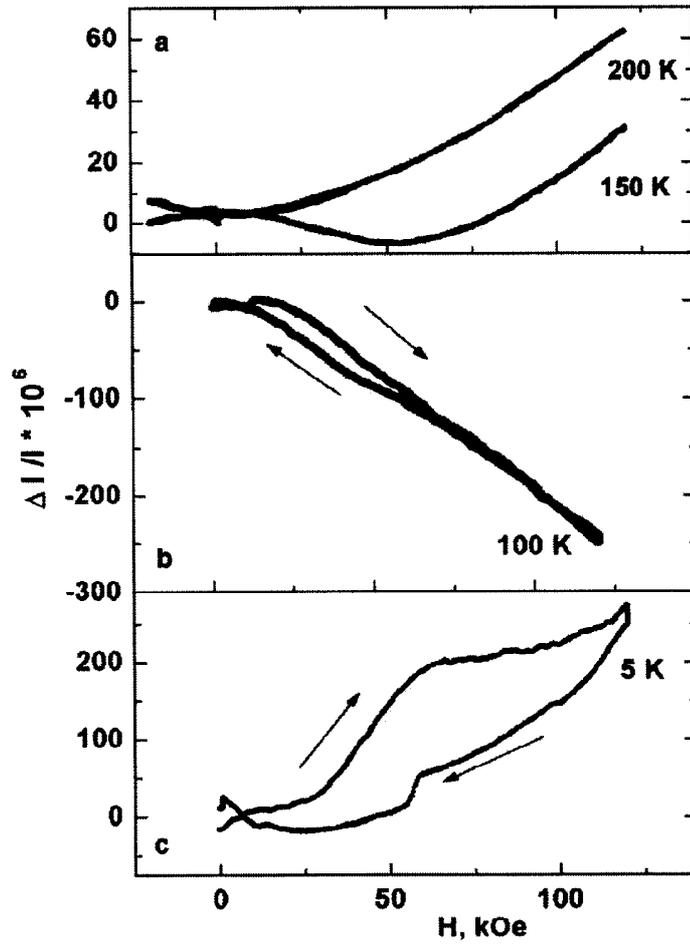
Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3



Фиг. 4