



(51) МПК
C01G 45/00 (2006.01)
C01B 19/00 (2006.01)
G11B 5/39 (2006.01)
B82Y 25/00 (2011.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: **2010146625/05**, 16.11.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
16.11.2010

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: **16.11.2010**

(45) Опубликовано: **27.06.2012** Бюл. № 18

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **ЯНУШКЕВИЧ К.И., Твердые растворы монокалькогенидов 3d-металлов, Минск, Вараксин А.Н., 2009. RU 2256618 C1, 20.07.2005. RU 2324656 C2, 20.05.2008. US 20080265255 A1, 30.10.2008. US 5792718 A, 11.08.1998. CN 1409416 A, 09.04.2003.**

Адрес для переписки:

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

(72) Автор(ы):

**Романова Оксана Борисовна (RU),
 Аплеснин Сергей Степанович (RU),
 Янушкевич Казимир Иосифович (BY),
 Демиденко Ольга Фёдоровна (BY)**

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук (ИФ СО РАН) (RU)

(54) МАГНИТНЫЙ, ТЕЛЛУРСОДЕРЖАЩИЙ ХАЛЬКОГЕНИД МАРГАНЦА С ГИГАНТСКИМ МАГНИТОСОПРОТИВЛЕНИЕМ

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано в микроэлектронике. Магнитный теллуросодержащий халькогенид марганца с гигантским магнитосопротивлением $MnSe_{1-x}Te_x$, в котором $X=0,1; 0,2, 0,4$, включает марганец, селен и теллур при следующем соотношении компонентов соответственно,

масс. %: марганец 50, 50, 50; селен 45, 40, 30; теллур 5, 10, 20. Изобретение позволяет разрабатывать на основе теллуросодержащего халькогенида марганца элементы микроэлектроники, устойчивые к радиации и способные работать в экстремальных условиях, снизить затраты на изготовление материалов. 3 ил., 2 табл.

RU 2 454 370 C1

RU 2 454 370 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 454 370** (13) **C1**

(51) Int. Cl.
C01G 45/00 (2006.01)
C01B 19/00 (2006.01)
G11B 5/39 (2006.01)
B82Y 25/00 (2011.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2010146625/05, 16.11.2010**
(24) Effective date for property rights:
16.11.2010
Priority:
(22) Date of filing: **16.11.2010**
(45) Date of publication: **27.06.2012 Bull. 18**
Mail address:
**660036, g.Krasnojarsk, Akademgorodok, 50, str.38,
IF SO RAN, patentnyj otdel**

(72) Inventor(s):
**Romanova Oksana Borisovna (RU),
Aplesnin Sergej Stepanovich (RU),
Janushkevich Kazimir Iosifovich (BY),
Demidenko Ol'ga Fedorovna (BY)**
(73) Proprietor(s):
**Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
uchrezhdenie nauki Institut fiziki im. L.V.
Kirenskogo Sibirskogo otdelenija Rossijskoj
akademii nauk (IF SO RAN) (RU)**

(54) **MAGNETIC, TELLURIUM-CONTAINING MANGANESE CHALCOGENIDE WITH GIANT
MAGNETORESISTANCE**

(57) Abstract:
FIELD: chemistry.
SUBSTANCE: invention can be used in microelectronics. The magnetic tellurium-containing manganese chalcogenide with giant magnetoresistance $MnSe_{1-x}Te_x$, in which $X=0.1; 0.2, 0.4$, contains manganese, selenium and tellurium in the following ratio, wt %: manganese 50, 50, 50;

selenium 45, 40, 30; tellurium 5, 10, 20.
EFFECT: invention enables to design microelectronic components based on tellurium-containing manganese chalcogenide, which are resistant to radiation and capable of operating in extreme conditions, and reduce costs of producing materials.
3 dwg, 2 tbl

R U 2 4 5 4 3 7 0 C 1

R U 2 4 5 4 3 7 0 C 1

Изобретение относится к новым магнитным, теллурсодержащим халькогенидам марганца $MnSe_{1-x}Te_x$, обладающим гигантским магнитосопротивлением (т.е. с особыми магнитоэлектрическими свойствами). Создание таких соединений станет весьма привлекательным решением насущных задач сенсорной техники, магнитной памяти и микроэлектроники, в частности спинтроники, стремящейся соединить достоинства эргодонезависимой магнитной памяти и быстродействующих электрических систем обработки информации.

Известен селенид марганца $MnSe$ [С.С.Аплеснин, Л.И.Рябинкина, О.Б.Романова, Д.А.Балаев, О.Ф.Демиденко, К.И.Янушкевич, Н.С.Мирошниченко. Влияние орбитального упорядочения на транспортные и магнитные свойства $MnSe$ и $MnTe$. ФТТ, 2007, т.49, в.11, с.1984-1989] и способ его получения. В магнитном отношении это антиферромагнетик с температурой Нееля ~ 135 К. $MnSe$ обнаруживает структурный фазовый переход из кубической фазы в $NiAs$ структуру в области температур $248 \text{ K} < T < 266 \text{ K}$, а ниже этой температуры наблюдается сосуществование фаз в образце: фаза $NiAs$ составляет 30%, а остальные 70% образца находятся в кубической фазе. Температура магнитного фазового перехода, определенная по данным нейтронографических исследований, для $MnSe$ в кубической модификации равна $T_N = 135 \text{ K}$, а в гексагональной фазе $NiAs$ она совпадает с температурой структурного перехода $T_S = 272 \text{ K}$. Халькогениды марганца - полупроводники с р-типом проводимости, имеющие энергетическую щель в спектре одночастичных электронных возбуждений для $MnSe$ (2.0-2.5 эВ). На образцах $MnSe$ обнаружен эффект магнитосопротивления в магнитоупорядоченной кубической фазе. При приближении к температуре Нееля величина магнитосопротивления растет. Так, при $T = 100 \text{ K}$ в поле $H = 5 \text{ кЭ}$ эффект магнитосопротивления составляет -4.8%, а при $T = 113 \text{ K}$ величина $\delta_H = 14\%$.

Недостатком известного селенида марганца $MnSe$ является длительность и сложность синтеза, а также низкие значения магниторезистивного эффекта.

Известны также сильнолегированные полупроводники $EuSe$ с гранецентрированной кубической решеткой типа $NaCl$ [Shapira Y., Foner S., Oliveira N.F., Jr., Reed T.B. Resistivity and hall effect of $EuSe$ in fields up to 150 kOe. Phys. Rev.B., 1974, v.10, №11, p.4765-4780]. В халькогенидах европия эффект колоссального магнитосопротивления наблюдается в области низких температур 4.2 - 40 К величина этого эффекта достигает очень больших значений $\sim 10^{11}\%$.

Недостатком халькогенидов европия является присутствие дорогостоящих редкоземельных элементов в составе и низкие значения температуры, при которой имеет место гигантское магнитосопротивление.

Наиболее близкими по технической сущности к заявляемому изобретению являются твердые растворы халькогенидов переходных металлов $Me_xMn_{1-x}Se$ ($Me = Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni$), синтезированные на основе моноселенида марганца $MnSe$.

Рентгеноструктурный анализ показал, что все твердые растворы обладают кубической гранецентрированной структурой типа $NaCl$ [К.И.Янушкевич. Твердые растворы монохалькогенидов 3d-металлов. Минск: ГО НПЦ НАН Беларуси по материаловедению. 2009, 256 с.] (прототип), содержащий компоненты при следующем соотношении, ат. %: $Me - 2.5-20$; $Mn - 30-47.5$ и $Se - 50$. Твердые растворы имеют полупроводниковый р-тип проводимости и уменьшение величины электросопротивления с увеличением концентрации замещающего катиона.

Температурные измерения магнитной восприимчивости показали, что в твердых растворах с замещением марганца титаном, ванадием, кобальтом и никелем

сохраняется антиферромагнитное упорядочение ионов. В дополнение к исследованиям магнитных свойств проведены исследования магниторезистивного эффекта. Было выявлено, что внедрение катионов Cr и Fe приводит к усилению эффекта отрицательного магнитосопротивления при концентрациях $X \leq 0,1$ системы $\text{Cr}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Se}$ и концентрациях $X \leq 0,2$ в случае твердых растворов системы $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Se}$ и составляет ~6-12% соответственно.

Недостатком твердых растворов халькогенидов переходных металлов $\text{Me}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Se}$ ($\text{Me}=\text{3d}$) является небольшая величина магниторезистивного эффекта в узком температурном интервале.

Техническим результатом предлагаемого изобретения является получение новых магнитных, теллурсодержащих халькогенидов марганца $\text{MnSe}_{1-x}\text{Te}_x$, с кубической решеткой NaCl-типа и обладающих гигантским магнитосопротивлением.

Технический результат достигается тем, что в магнитном, теллурсодержащем халькогениде марганца $\text{MnSe}_{1-x}\text{Te}_x$, в котором $X=0,1; 0,2, 0,4$ с гигантским магнитосопротивлением, включающем марганец и селен, новым является то, что дополнительно содержит теллур при следующем соотношении компонентов, в масс. %:

Марганец	50; 50; 50
Селен	45; 40; 30
Теллур	5; 10; 20

Сравнение заявляемого технического решения с прототипом позволило установить соответствие его критерию «новизна». При изучении других известных технических решений в данной области техники признаки, отличающие заявляемое изобретение от прототипа, не были выявлены и потому они обеспечивают заявляемому техническому решению соответствие критерию «изобретательский уровень».

На фиг.1 представлены рефлексы рентгенограмм всех составов ($0,1 \leq X \leq 0,4$) в угловом диапазоне $20 \leq 2\theta \leq 90$.

На фиг.2 представлен гистерезис магнитной восприимчивости в интервале температур 80-350 К на зависимостях $1/\chi=f(T)$ у всех образцов.

На фиг.3 представлены температурные зависимости магнитосопротивления для состава I(b) и II(a).

Для экспериментальной проверки заявляемого вещества были подготовлены три состава, которые приведены в таблице 1 (представлены в масс. %):

Таблица 1			
Состав	Mn	Se	Te
I	50%	45%	5%
II	50%	40%	10%
III	50%	30%	20%

Синтез образцов системы $\text{MnSe}_{1-x}\text{Te}_x$ ($0,1 \leq X \leq 0,4$) с шагом по концентрации $X=0,1$ выполнен методом твердофазных реакций в электропечи вертикальной геометрии. Шихта образцов приготовлена из порошков: а) марганца электролитического, лепестки которого подвергались специальной очистке с использованием азотной кислоты и сушки в вакууме при наличии градиента температур, до их измельчения; б) селена и теллура марки ОСЧ. Соблюдена следующая последовательность при синтезе поликристаллических образцов методом твердофазных реакций в вакуумированных кварцевых ампулах:

1. Шихта для синтеза выдерживалась в течении 24 часов при температуре ~620 К.

2. Температура со скоростью ~40 градусов в час увеличена до ~1150 К и поддерживалась неизменной в течение 12 часов.

3. С такой же скоростью осуществлен разогрев до ~1220 К.

4. После двухчасовой выдержки при этой температуре следовала закалка в холодную воду.

5. Полученные рыхлые спеки шихты после спекания подвергались измельчению и перемешиванию.

6. Из порошков спеков шихты изготавливались таблетки диаметром 12 мм для гомогенизирующего отжига на протяжении трех часов при ~1220 К с последующей закалкой в холодную воду.

Полученные таким образом таблетки образцов системы $MnSe_{1-x}Te_x$ не содержат трещин по поверхности, имеют однородный темно-серый цвет. Изучение фазового состава и кристаллической структуры образцов системы $MnSe_{1-x}Te_x$ осуществлено при комнатной температуре в $Cu K_{\alpha}$ -излучении. Рентгенограммы порошков исследуемых составов получены в режиме измерений по точкам: время набора информации в точке $\tau=3$ секунды, шаг сканирования по углу $\Delta 2\theta=0,03^\circ$ градуса. Рефлексы рентгенограмм всех составов ($0,1 \leq X \leq 0,4$) в угловом диапазоне $20 \leq 2\theta \leq 90$, представленных на фиг.1, индицируются для кубической структуры пространственной группы $Fm\bar{3}m(225)$,

свойственной моноселениду марганца. Зависимость изменения величины параметра a образцов $MnSe_{1-x}Te_x$ от состава X представлена на фиг.1,с. Монотонно-линейное изменение $a=f(x)$ с увеличением содержания теллура позволяет сделать вывод о том, что в интервале концентраций $0 \leq X \leq 0,4$ в системе $MnSe_{1-x}Te_x$ существуют твердые растворы с элементарной ячейкой пространственной группы $Fm\bar{3}m(225)$.

Из представленных в таблице 2 физических характеристик системы $MnSe_{1-x}Te_x$ следует, что температура Нееля и парамагнитная температура Кюри у исследованных образцов уменьшается с ростом концентрации замещающего элемента. Подобным образом изменяется и величина магнитного момента. Гистерезис магнитной восприимчивости в интервале температур 80~350 К имеет место на зависимостях $1/\chi=f(T)$ у всех образцов, но наиболее ярко выражен для состава $MnSe_{0,8}Te_{0,2}$ (фиг.2).

На фиг.3 представлены температурные зависимости магнитосопротивления для состава I(b) и II(a), свидетельствующие о том, что в синтезированных веществах в области температур 110 К - 200 К наблюдается эффект гигантского отрицательного магнитосопротивления с максимальным развитием эффекта ГМС при температурах 140 К (-100%) для I состава и -6% для II в поле $H=10$ кЭ.

Магнитосопротивление определено по формуле:

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

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

Представленные на фиг.1-3 данные подтверждаются исследованиями физических свойств заявляемого вещества, прилагаемым к настоящей заявке.

Таблица 2					
$MnSe_{1-x}Te_x$	a, нм	T_N , К	θ_p	μ_{eff} , μ_B	δ_H , %
I	0.49	135	-350	5.50	-100%
II	0.54	130	-330	5.52	-6%
III	0.56	120	-275	5.13	-

где a , нм - параметр кристаллической решетки; T_N , К - температура Нееля; θ_p - парамагнитная температура Кюри; μ_{eff} , μ_B - эффективный магнитный момент; δ_H , % - магнитосопротивление.

Использование заявляемого изобретения позволит:

- разрабатывать элементы микроэлектроники (в качестве составляющих компонент сенсорной техники, магнитной памяти и т.д.) на основе эффекта ГМС для широкой области температур и магнитных полей;

- получить новые материалы, обладающие ГМС с использованием

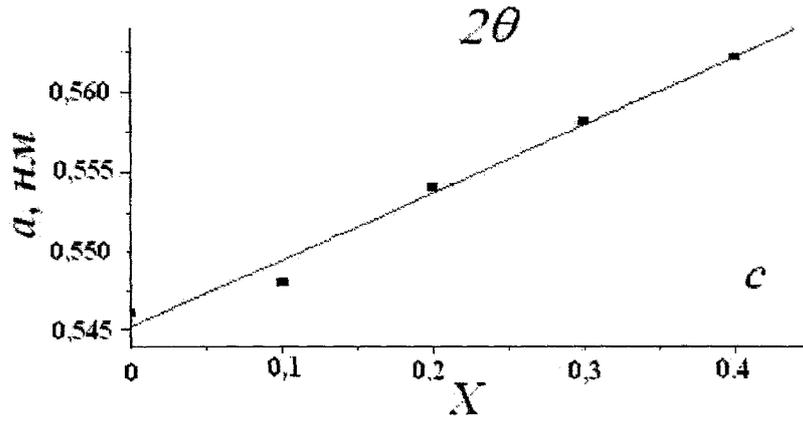
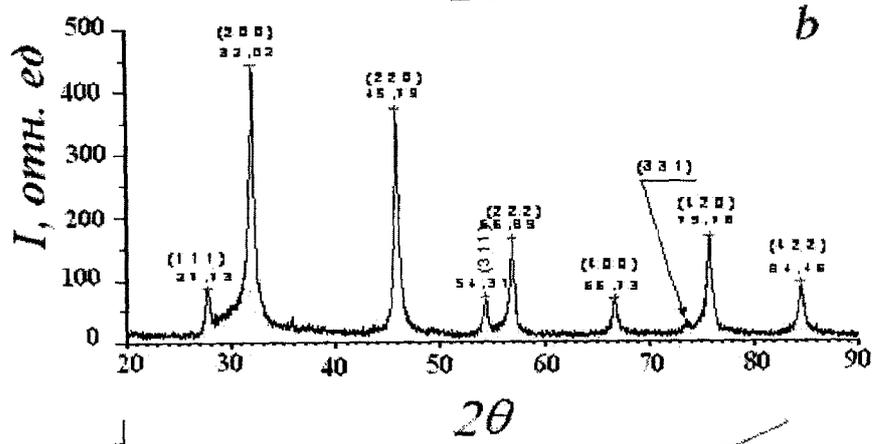
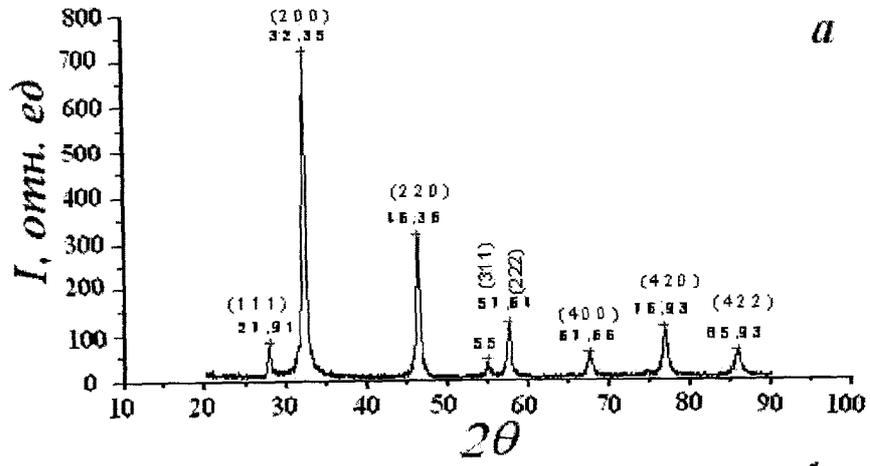
энергосберегающих методов синтеза, что позволит сократить финансовые затраты на изготовление материалов;

- разрабатывать элементы микроэлектроники на основе халькогенида марганца, устойчивые к радиации и способные работать в экстремальных условиях.

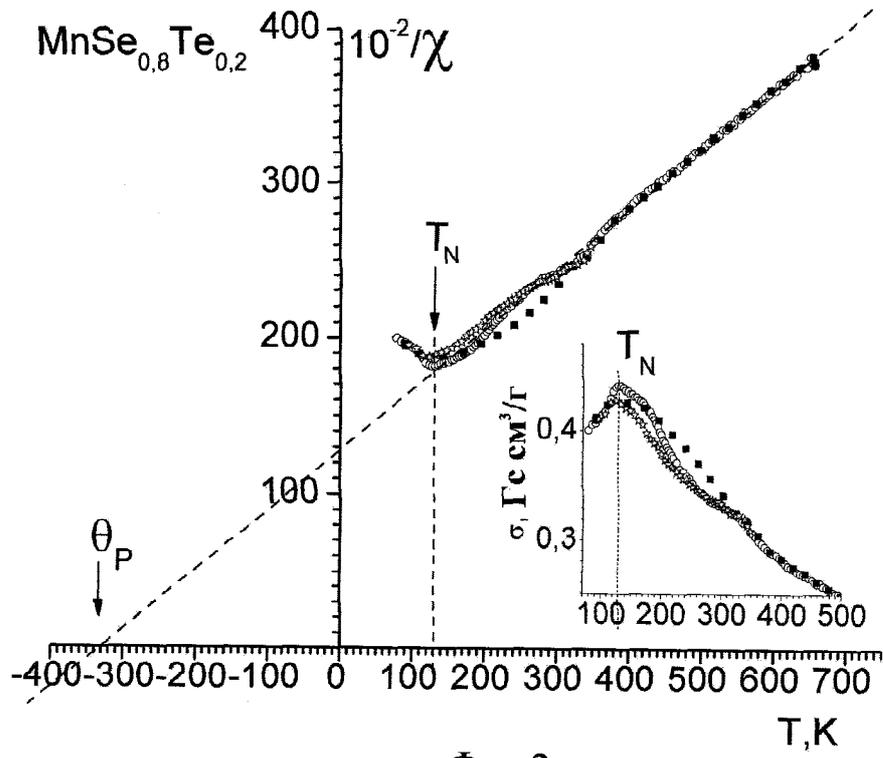
Формула изобретения

Магнитный, теллурсодержащий халькогенид марганца $MnSe_{1-x}Te_x$, в котором $X=0,1; 0,2, 0,4$ с гигантским магнитосопротивлением, включающий марганец и селен, отличающийся тем, что дополнительно содержит теллур при следующем соотношении компонентов, мас. %:

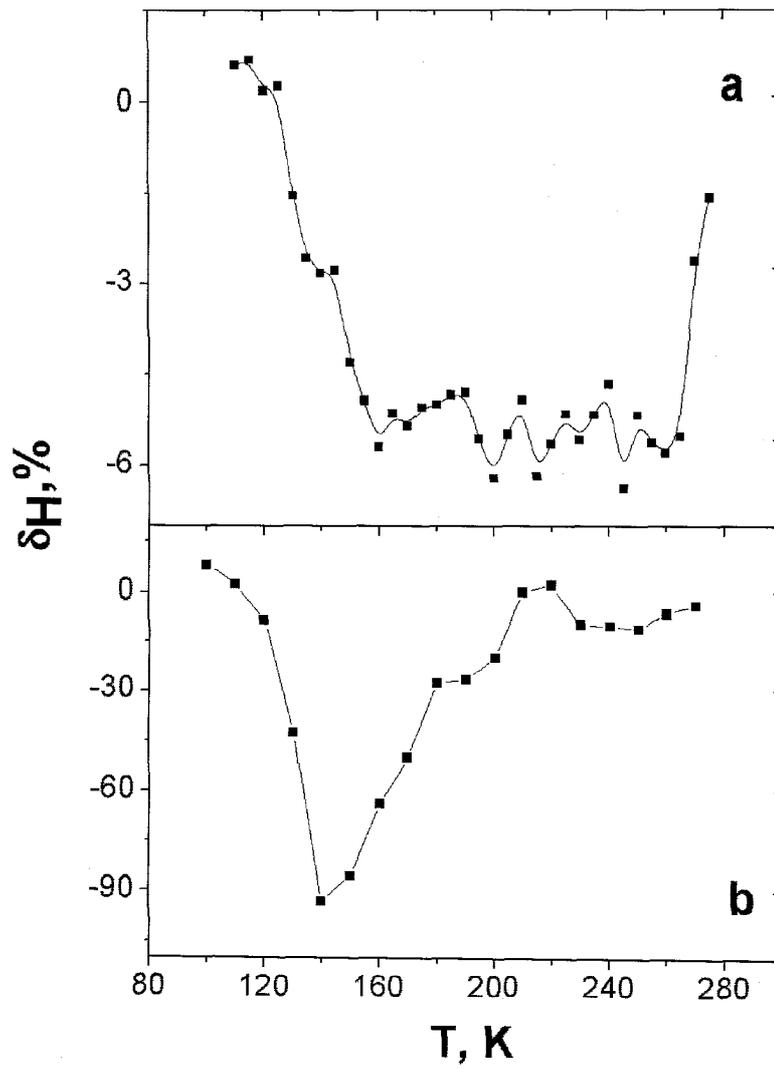
Марганец	50; 50; 50
Селен	45; 40; 30
Теллур	5; 10; 20



Фиг. 1



Фиг.2



Фиг.3