



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013132048/03, 10.07.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
10.07.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 10.07.2013

(45) Опубликовано: 20.08.2014 Бюл. № 23

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: RU 2470897 C1, 27.12.2012. RU  
2445404 C2, 20.03.2012. WO 2005/009905 A1,  
03.02.2005. US 7211199 B2, 01.05.2007. JP 2005/  
239513 A, 08.09.2005

Адрес для переписки:

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

(72) Автор(ы):

Дрокина Тамара Васильевна (RU),  
Петраковский Герман Антонович (RU),  
Великанов Дмитрий Анатольевич (RU),  
Резина Елена Геннадьевна (RU),  
Молокеев Максим Сергеевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ  
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ им. Л.В. Киренского  
Сибирского отделения Российской академии  
наук (RU)

## (54) СПИН-СТЕКольНЫЙ МАГНИТНЫЙ МАТЕРИАЛ

(57) Реферат:

Изобретение относится к разработке новых магнитных материалов с магнитным состоянием спинового стекла и может найти применение в химической промышленности и электронной технике, в частности, для разработки моделей новых типов устройств магнитной памяти. Спин-стекольный магнитный материал TbFeTi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> включает железо, титан, кислород и тербий при следующем соотношении компонентов, мас. %: Tb - 37,61; Fe - 13,22; Ti - 22,66; O - 26,51. Способ

получения тербийсодержащего спин-стекольного материала включает приготовление шихты из оксидов Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и TiO<sub>2</sub>, формование таблеток и их спекание в четыре этапа, максимальная температура отжига составляет 1250°C. Техническим результатом изобретения является получение нового магнитного материала с состоянием спинового стекла, с отсутствием сильно поглощающих нейтроны элементов. 2 табл., 2 ил.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

*C04B 35/40* (2006.01)*C04B 35/462* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2013132048/03, 10.07.2013**(24) Effective date for property rights:  
**10.07.2013**

Priority:

(22) Date of filing: **10.07.2013**(45) Date of publication: **20.08.2014** Bull. № **23**

Mail address:

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

(72) Inventor(s):

**Drokina Tamara Vasil'evna (RU),  
Petrakovskij German Antonovich (RU),  
Velikanov Dmitrij Anatol'evich (RU),  
Rezina Elena Gennad'evna (RU),  
Molokeev Maksim Sergeevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**FEDERAL'NOE GOSUDARSTVENNOE  
BJuDZhetNOE UChREZhDENIE NAUKI  
INSTITUT FIZIKI im. L.V. Kirenskogo  
Sibirskogo otdelenija Rossijskoj akademii nauk  
(RU)****(54) SPIN-GLASS MAGNETIC MATERIAL**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: spin-glass magnetic material TbFeTi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> includes iron, titanium, oxygen and terbium with the following component ratio, wt %: Tb - 37.61; Fe - 13.22; Ti - 22.66; O - 26.51. The method of obtaining the terbium-containing spin-glass material includes the preparation of a charge from oxides Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub>, the formation of pills and their agglomeration in four stages, the maximal temperature of burning constitutes 1250°C.

EFFECT: obtaining a novel magnetic material with the condition of spin glass, with the absence of strongly neutron-absorbing elements.

2 tbl, 2 dwg

Изобретение относится к созданию новых магнитных материалов, а именно материалов с магнитным состоянием спинового стекла, которое характеризуется хаотичной фиксированной ориентацией спинов, и может найти применение в химической промышленности и электронной технике, в частности, для разработки моделей новых типов устройств магнитной памяти.

В связи с постоянным интересом к поиску новых материалов, перспективных для использования в различных областях техники, целенаправленное получение веществ с разнообразными магнитными свойствами и типами магнитного упорядочения является одной из актуальных задач физики конденсированного состояния. Разработка и создание магнитных материалов требует исследования их свойств. Среди методов исследования нейтронография дает однозначную информацию о магнитной структуре, о магнитных фазовых состояниях и их изменении. Преимущества нейтронографических методов исследования связаны со свойствами нейтронов, в частности, с наличием магнитного момента, что приводит к их рассеиванию, обусловленному взаимодействием не только с атомными ядрами, но и с имеющимися магнитные моменты электронными оболочками.

Известно четырехкомпонентное соединение  $GdFeTi_2O_7$  [Г.А. Петраковский, Т.В. Дрокина, Д.А. Великанов, О.А. Баюков, М.С. Молокеев, А.В. Карташев, А.Л. Шадрин, А.А. Мицук, ФТТ 54, 1701 (2012)], обладающее свойствами спинового стекла.

Этот материал из-за содержания элемента Gd поглощает нейтроны и имеет низкую намагниченность.

Наиболее близким аналогом, принятым за прототип, является самарийсодержащий спин-стекольный магнитный материал  $SmFeTi_2O_7$  [патент RU №2470897 C2, C04B 35/40 (2011)], содержащий железо, титан, кислород и редкоземельный элемент - самарий при следующем соотношении, ат. %: Fe - 9,09; Ti - 18,18; O - 63,64; Sm - 9,09.

В формировании магнитного состояния прототипа участвуют два вида магнитных ионов: редкоземельный ион  $Sm^{3+}$  и ион железа  $Fe^{3+}$ .

Недостатками известного технического решения являются высокое поглощение нейтронов и сравнительно низкая намагниченность. Высокое поглощение нейтронов обеспечивает входящий в состав соединения самарий (сечение захвата нейтронов 6800 барн), что затрудняет проведение нейтронографических исследований.

Техническим результатом изобретения является получение нового магнитного материала  $TbFeTi_2O_7$  с состоянием спинового стекла, с отсутствием элементов, сильно поглощающих нейтроны, и обладающего повышенной намагниченностью.

Режим температурной обработки в технологическом процессе изготовления тербийсодержащего спин-стекольного магнитного материала		
№ отжига	Температура отжига, °С	Длительность отжига, час.
1	1200	24
2	1200	16
	1250	8
3	1250	24
4	1250	24

Заявляемое техническое решение иллюстрируется следующим.

В табл.2 приведены содержание элементов, симметрия кристаллической решетки и параметры элементарной ячейки. Согласно результатам рентгеноструктурного анализа тербийсодержащий спин-стекольный магнитный материал имеет ромбическую кристаллическую структуру (пространственная группа  $Rcnb$ ).

На фиг.1 показана температурная зависимость магнитного момента заявляемого

соединения (охлаждение образца в магнитном поле  $H=0,05$  Т (FC) и без поля  $H=0$  Т (ZFC)). Как видно из рис.1, магнитный момент зависит от магнитной предыстории образца при температурах ниже температуры замерзания  $T_f=7$  К. Это является характерной особенностью магнитоупорядоченных веществ с магнитным состоянием спинового стекла.

На фиг.2 представлены температурные зависимости намагниченности заявляемого тербийсодержащего спин-стекольного магнитного материала и прототипа самарийсодержащего спин-стекольного магнитного материала (охлаждение образцов в магнитном поле  $H=0,05$  Т). Сравнительный анализ показывает, что намагниченность заявляемого технического решения выше, чем у прототипа.

Таблица 2

Содержание элементов в тербийсодержащем спин-стекольном магнитном материале и параметры элементарной ячейки

Содержание элементов, мас. %				Кристаллическая решетка	Параметры элементарной ячейки	Значения параметров элементарной ячейки
Tb	Fe	Ti	O			
37,61	13,22	22,66	26,51	Ромбическая, пространственная группа Rcnb	a, Å	9.8568(1)
					b, Å	13.5942(2)
					c, Å	7.3788(1)
					V, Å <sup>3</sup>	988.73(2)

Указанный технический результат достигается тем, что в спин-стекольном магнитном материале, включающем железо, титан, кислород и редкоземельный элемент, новым является то, что в качестве редкоземельного элемента содержится тербий при следующем соотношении мас. %:

Tb	37,61
Fe	13,22
Ti	22,66
O	26,51

Сопоставительный анализ с прототипом позволяет сделать вывод, что заявляемое изобретение отличается от известного составом, магнитными характеристиками (более высокой намагниченностью), низким сечением захвата нейтронов, допускающим проведение нейтронографических исследований. Таким образом, признаки, отличающие заявляемое решение от прототипа, не выявлены при изучении данной и смежных областей техники и, следовательно, обеспечивают заявленному техническому решению соответствие критериям "новизна" и "изобретательский уровень".

Замещение в составе известного технического решения самария на тербий позволяет устранить указанные недостатки прототипа. В формировании магнитного состояния участвуют два вида магнитных ионов: редкоземельный ион  $Tb^{3+}$  и ион железа  $Fe^{3+}$ . Заявляемый материал обладает магнитным состоянием спинового стекла, слабо поглощает нейтроны, сечение захвата нейтронов тербия составляет 44 барн (в сравнении самарий - 6800 барн). Кроме того, полученное соединение обладает более высокой по сравнению с соединением  $SmFeTi_2O_7$  намагниченностью.

Способ получения тербийсодержащего спин-стекольного магнитного материала представляет собой твердофазный синтез. В качестве исходных компонентов используются оксиды  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$  и  $Tb_2O_3$  при следующем соотношении, масс. %:

$Fe_2O_3$  - 18,90;  $TiO_2$  - 37,81;  $Tb_2O_3$  - 43,29.

Исходные соединения, составляющие шихту, перед развеской высушиваются в течение 6 часов при температуре 105°C, смешиваются и перетираются вручную пестиком в ступке с добавлением этилового спирта. Из приготовленной шихты с помощью пресс-

формы формируются таблетки под давлением около 10 кбар диаметром 10 мм и толщиной 1,5-2,0 мм. Таблетки помещают в алуновдвый тигель и отжигают в печи. Нагрев печи осуществляется со скоростью 150 град/час и регулируется программным регулятором. Температура в печи измеряется с помощью платино-родиевых термопар с точностью 0,1°C. Охлаждение печи происходит естественным путем. Отжиг производится в четыре этапа (табл.1). Максимальная температура отжига 1250°C. После завершения каждого этапа синтеза таблетки вновь перетираются, прессуются и снова помещаются в печь для последующего отжига.

Химический и фазовый состав полученных образцов контролируется методом рентгеноструктурного анализа, а также с помощью оптического микроскопа после каждого этапа синтеза.

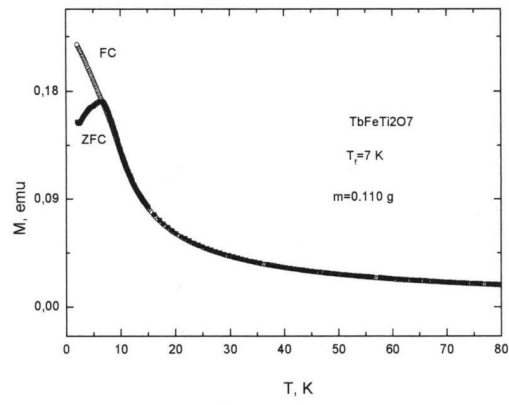
Таким образом, заявляемый материал, полученный из оксидов железа, титана, тербия, магнитная подсистема которого формируется ионами железа и тербия, обладает магнитным состоянием спинового стекла, а также содержит элемент Tb с низким сечением захвата нейтронов.

Новый магнитный материал, отвечающий формуле  $TbFe_{1-x}Ti_{2+x}O_7$  ( $x=0,005$ ), с одной стороны, расширяет класс магнитных соединений с магнитным состоянием спинового стекла, с другой стороны, исследовательские возможности изучения материалов в физике неупорядоченного состояния.

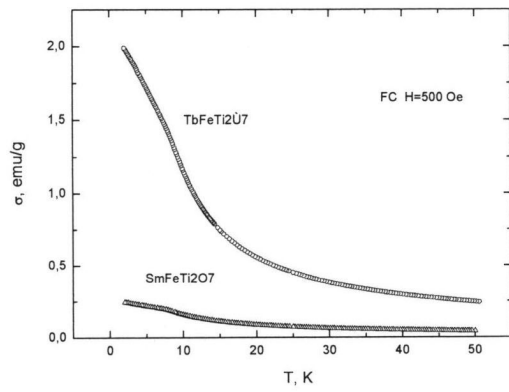
#### Формула изобретения

Спин-стекольный магнитный материал, включающий железо, титан, кислород и редкоземельный элемент, отличающийся тем, что в качестве редкоземельного элемента содержит тербий при следующем соотношении, мас. %:

Tb	37,61
Fe	13,22
Ti	22,66
O	26,51



Фиг. 1



Фиг. 2