



(51) МПК
C30B 9/04 (2006.01)
C30B 9/12 (2006.01)
C30B 29/22 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C30B 9/04 (2017.08); *C30B 9/12* (2017.08); *C30B 29/22* (2017.08); *Y10S 117/917* (2017.08); *C01P 2006/42* (2017.08)

(21)(22) Заявка: 2017117816, 22.05.2017

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
22.05.2017

Дата регистрации:
05.03.2018

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 22.05.2017

(45) Опубликовано: 05.03.2018 Бюл. № 7

Адрес для переписки:

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

(72) Автор(ы):

Мошкина Евгения Михайловна (RU),
 Бовина Ася Федоровна (RU),
 Еремин Евгений Владимирович (RU),
 Безматерных Леонард Николаевич (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: Петраковский Г.А. и др.,
 Магнитные свойства монокристаллов
 людвигитов Cu_2MBO_5 ($M = Fe^{3+}, Ga^{3+}$)
). "Физика твердого тела", 2009, т. 51, вып.
 10, стр.1958-1964. US 6489057 B1, 03.12.2002.
 SCHAEFER J. et al. Zur Kristallstruktur von
 $Cu_2M(BO_3)_2O_2$ ($M = Fe^{3+}, Ga^{3+}$),
 "ZAAC", 1995, Vol. 621, No. 4, pp. 571-575.

(54) Способ получения оксиборатов $Cu_2Mn^{3+}_{1-x}Ga_xBO_5$

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии получения новых магнитных материалов - оксиборатов $Cu_2Mn^{3+}_{1-x}Ga_xBO_5$ ($0 \leq x < 1$), включающих ионы переходных металлов, которые могут найти применение в химической промышленности, развитии магнитных информационных технологий, создании магнитных датчиков. Способ получения оксиборатов $Cu_2Mn^{3+}_{1-x}Ga_xBO_5$ ($0 \leq x < 1$) из раствора-расплава включает последовательное сплавление оксидов, взятых в стехиометрическом соотношении, дальнейшую гомогенизацию при нагревании с последующим охлаждением и

разрачиванием кристаллов при медленном охлаждении, при этом при сплавлении кристаллообразующие оксиды растворяют в расплаве смеси тримолибдата висмута $Bi_2Mo_3O_{12}$ и буры $Na_2B_4O_7$, взятых в молярном соотношении (0,7-1):1 в следующей последовательности: $Na_2B_4O_7$ - $Bi_2Mo_3O_{12}$ - B_2O_3 - Mn_2O_3 - Ga_2O_3 - CuO , гомогенизацию проводят при температуре 1000-1050°C в течение 2 ч, последующее охлаждение осуществляют со скоростью 100-120°C/час до температуры на 5-7°C ниже границы метастабильности, а медленное охлаждение при разрачивании ведут в течение 5-7 суток. Техническим результатом изобретения является

получение монокристаллов $\text{Cu}_2\text{Mn}^{3+}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_5$ ($0 \leq x < 1$) со спиновым моментом $S=2$, обладающих более высокими суммарным магнитным

моментом и температурой магнитного упорядочения, что расширяет возможности их применения, в том числе и в космической отрасли. 2 ил., 3 пр.

R U 2 6 4 6 4 2 9 C 1

R U 2 6 4 6 4 2 9 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C30B 9/04 (2006.01)
C30B 9/12 (2006.01)
C30B 29/22 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C30B 9/04 (2017.08); *C30B 9/12* (2017.08); *C30B 29/22* (2017.08); *Y10S 117/917* (2017.08); *C01P 2006/42* (2017.08)

(21)(22) Application: **2017117816, 22.05.2017**(24) Effective date for property rights:
22.05.2017Registration date:
05.03.2018

Priority:

(22) Date of filing: **22.05.2017**(45) Date of publication: **05.03.2018** Bull. № 7

Mail address:

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

(72) Inventor(s):

**Moshkina Evgeniya Mikhailovna (RU),
Bovina Asya Fedorovna (RU),
Eremin Evgenij Vladimirovich (RU),
Bezmaternykh Leonard Nikolaevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

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

(54) **METHOD OF OBTAINING $\text{Cu}_2\text{Mn}^{3+}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_5$ OXYBORATES**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry; technological processes.

SUBSTANCE: invention relates to the technology for producing novel magnetic materials – oxyborates $\text{Cu}_2\text{Mn}^{3+}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_5$ ($0 \leq x < 1$), which include ions of transition metals, which can be used in the chemical industry, development of magnetic information technology, design of magnetic sensors. Method of producing oxyborates $\text{Cu}_2\text{Mn}^{3+}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_5$ ($0 \leq x < 1$) from a solution-melt involves sequential fusion of oxides taken in a stoichiometric ratio, further homogenisation with heating followed by cooling and growth of crystals under slow cooling, wherein during fusion the crystal-forming oxides dissolve in the melt of a mixture of bismuth trimolybdate $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ and borax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, taken in molar ratio (0.7–1):1 in the

following sequence:
 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-CuO}$,
homogenisation is carried out at a temperature of 1,000–1,050 °C for 2 hours, subsequent cooling is carried out at a rate of 100–120 °C/hour to a temperature which is 5–7 °C below the metastability boundary, and slow cooling during growth is carried out for 5–7 days.

EFFECT: technical result of the invention is the production of single crystals $\text{Cu}_2\text{Mn}^{3+}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_5$ ($0 \leq x < 1$) with a spin moment $S=2$, having a higher total magnetic moment and a magnetic ordering temperature, which expands the possibilities of their application, including in the space industry.

1 cl, 2 dwg, 3 ex

Изобретение относится к разработке способа получения новых магнитных материалов - оксиборатов $\text{Cu}_2\text{Mn}^{3+}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_5$ ($0 \leq x < 1$), содержащих ионы переходных металлов, которые могут найти применение в химической промышленности, развитии магнитных информационных технологий, создании магнитных датчиков.

Известен способ выращивания из раствора-расплава оксибората Cu_2GaVO_5 [J.

Schaefer, K. Bluhm. Zur Kristallstruktur von $\text{Cu}_2\text{M}(\text{BO}_3)_2$ ($\text{M}=\text{Fe}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$) // Z. anorg. allg. Chem. - 1995. - V. 621. - P. 571-575]. В этом способе исходные материалы Ga_2O_3 и CuO в молярном соотношении 1:4 смешивали с безводным оксидом B_2O_3 , взятым с избытком относительно стехиометрии, и нагревали полученную смесь на воздухе при температуре 1050°C в плоском платиновом тигле 6 часов, а затем подвергали медленному охлаждению в течение 20 часов. Для удаления избытка оксида бора продукты реакции промывали теплой водой. Полученный таким образом продукт представляет собой зеленые прозрачные кристаллы в виде призм, размером до $0.25 \times 0.1 \times 0.1$ мм.

Недостатком этого способа является маленький размер полученных монокристаллов, обусловленный высокой вязкостью использованного растворителя.

Прототипом изобретения является способ выращивания оксибората Cu_2GaVO_5 из раствора-расплава [Г.А. Петраковский, Л.Н. Безматерных, Д.А. Великанов, А.М. Воротынов, О.А. Баюков, М. Schneider. Магнитные свойства монокристаллов людвицитов Cu_2MBO_5 ($\text{M}=\text{Fe}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$) // ФТТ. - 2009. - Т. 51 (10). - С. 1958-1964], согласно которому монокристаллы галлобората меди Cu_2GaVO_5 выращиваются из раствора-расплава, состав которого соответствует квазибинарной записи: 51.5 масс. % ($\text{B}_2\text{O}_3 + 0.283\text{Li}_2\text{O}$) + 48.5 масс. % ($\text{CuO} + \text{Ga}_2\text{O}_3$). Раствор-расплав готовили в платиновом тигле последовательным сплавлением при температуре 1000°C следующих реагентов: B_2O_3 - 52.1 г; Li_2CO_3 - 13.8 г (Li_2O - 5.6 г); CuO - 28.2 г; Ga_2O_3 - 14.1 г. Для полного растворения и гомогенизации раствор-расплав выдерживали при температуре 980°C в течение 24 часов. После этого в приготовленную зону раствора-расплава вводили кристаллодержатель и раствор-расплав охлаждали со скоростью $100^\circ\text{C}/\text{час}$ до температуры на $1-3^\circ\text{C}$ ниже границы метастабильности. Спонтанно зарождающиеся кристаллы разращивали при плавном снижении температуры со скоростью $1-3^\circ\text{C}/\text{сут.}$ За трое суток на кристаллодержателе выросли прозрачные зеленые кристаллы Cu_2GaVO_5 в форме призм размером до $2 \times 2 \times 15$ мм. Полученное соединение испытывает магнитный фазовый переход при температуре $T=3.4$ К, с магнитным моментом 5 emu/g в магнитном поле 60 кЭ при температуре $T=1.8$ К.

К недостаткам данного способа относятся низкая температура магнитного упорядочения и небольшой магнитный момент, обусловленные присутствием только одного сорта магнитных ионов Cu^{2+} , которые обладают низким спиновым моментом $S=1/2$. Данные недостатки существенно ограничивают возможности применения оксибората Cu_2GaVO_5 в качестве магнитного материала, в том числе для применения в космической отрасли в условиях низких температур.

Техническим результатом изобретения является разработка способа получения монокристаллов магнитных материалов - оксиборатов $\text{Cu}_2\text{Mn}^{3+}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_5$ ($0 \leq x < 1$), содержащих ионы марганца Mn^{3+} со спиновым моментом $S=2$, обладающих большим суммарным магнитным моментом и более высокой температурой магнитного

упорядочения.

Технический результат достигается тем, что в способе получения оксиборатов $\text{Cu}_2\text{Mn}^{3+}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_5$ ($0 \leq x < 1$) из раствора-расплава, включающем последовательное сплавление оксидов, взятых в стехиометрическом соотношении, дальнейшую гомогенизацию при нагревании с последующим охлаждением и разрачиванием кристаллов при медленном охлаждении, новым является то, что при сплавлении кристаллообразующие оксиды растворяют в расплаве смеси тримолибдата висмута $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ и буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, взятых в молярном соотношении (0,7-1):1 в следующей последовательности: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ - B_2O_3 - Mn_2O_3 - Ga_2O_3 - CuO , гомогенизацию проводят при температуре 1000-1050°C в течение 2 ч, последующее охлаждение осуществляют со скоростью 100-120°C/час до температуры на 5-7°C ниже границы метастабильности, а медленное охлаждение при разрачивании ведут в течение 5-7 суток.

Отличие заявляемого устройства от наиболее близкого аналога заключается в том, что при сплавлении кристаллообразующие оксиды растворяют в расплаве смеси тримолибдата висмута $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ и буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, взятых в молярном соотношении (0,7-1):1 в следующей последовательности: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ - B_2O_3 - Mn_2O_3 - Ga_2O_3 - CuO , гомогенизацию проводят при температуре 1000-1050°C в течение 2 ч, последующее охлаждение осуществляют со скоростью 100-120°C/час до температуры на 5-7°C ниже границы метастабильности, а медленное охлаждение при разрачивании ведут в течение 5-7 суток.

Таким образом, перечисленные выше отличительные от прототипа признаки позволяют сделать вывод о соответствии заявляемого технического решения критерию «новизна». Признаки, отличающие заявляемое техническое решение от прототипа, не выявлены в других технических решениях и, следовательно, обеспечивают заявляемому решению соответствие критерию «изобретательский уровень».

Массовая концентрация кристаллообразующих окислов (n% масс.)
 (100-n)% масс. ($\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12} + (0,7-1)\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) +
 n% масс. ($2\text{CuO} + (1-x)/2\text{Mn}_2\text{O}_3 + x/2\text{Ga}_2\text{O}_3 + 0,5\text{B}_2\text{O}_3$)

выбирается таким образом, чтобы температура насыщения не превышала 940÷960°C, при этом на стадии растворения и гомогенизации можно ограничиться температурой 1000-1050°C, что исключает неконтролируемые изменения состава раствора-расплава из-за селективного испарения компонентов.

Сплавление осуществляется в последовательности $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ - B_2O_3 - Mn_2O_3 - Ga_2O_3 - CuO .

После завершения стадии гомогенизации в раствор-расплав погружается кристаллодержатель, и температура понижается со скоростью 100÷120°C/час до температуры на 5-7 градусов ниже температуры насыщения, ниже границы метастабильности и далее по программе со скоростями 2-4°C/сут. Через 5-7 суток кристаллодержатель поднимается над раствором-расплавом, и выросшие на нем монокристаллы охлаждаются со скоростью 80-100°C/час. От остатков раствора-расплава выросшие монокристаллы освобождаются травлением в 20% водном растворе азотной кислоты при комнатной температуре.

Признаки, отличающие заявляемое решение от прототипа, не выявлены при изучении данной и смежных областей техники и, следовательно, обеспечивают заявляемому техническому решению соответствие критериям «новизна» и «изобретательский

уровень».

Пример 1: Шихту массой 98.72 г ($\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ - 51.66% масс., $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_7$ - 8.1% масс., CuO - 23.3% масс., Mn_2O_3 - 6.35% масс., Ga_2O_3 - 5.49% масс., V_2O_3 - 5.1% масс.) сплавляли в последовательности $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_7$ - $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ - V_2O_3 - Mn_2O_3 - Ga_2O_3 - CuO в платиновом тигле объемом 275 см^3 (стакан конусный платина Pt 99,9 100-11 ГОСТ 6563-75, $D=45$ мм; $d=25$ мм; $H=70$ мм) при температуре 1000°C . Концентрация кристаллообразующих окислов в растворе-расплаве $n=40.2\%$, температура насыщения раствора-расплава $T_{\text{нас.}}=940^\circ\text{C}$.

В течение 2 часов тигель выдерживали при температуре 1000°C для гомогенизации раствора-расплава. После завершения стадии гомогенизации в раствор-расплав погружался кристаллодержатель, температура понижалась со скоростью $120^\circ\text{C}/\text{час}$ до 935°C и далее по программе со скоростью $2^\circ\text{C}/\text{сут}$. Через 6 суток кристаллодержатель поднимался над раствором-расплавом, и выросшие на нем монокристаллы охлаждались со скоростью $100^\circ\text{C}/\text{час}$. От остатков раствора-расплава выросшие монокристаллы освобождались травлением в 20% водном растворе азотной кислоты при комнатной температуре.

Полученные образцы монокристаллов $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.55}\text{Ga}_{0.45}\text{VO}_5$ размером от $5 \times 1 \times 1$ до $16 \times 2 \times 1.5$ мм. Образцы однородны по составу и обладают структурой людвигита, пространственная группа $P12_1/c$. Температура магнитного упорядочения $T_N=11$ К, магнитный момент в магнитном поле 60 кЭ составил $9,1 \text{ emu/g}$ ($T=4,2$ К, H||c).

Пример 2: Шихту массой 90.46 г ($\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ - 56.38% масс., $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_7$ - 8.84% масс., CuO - 19.95% масс., Mn_2O_3 - 6.93% масс., Ga_2O_3 - 3.53% масс., V_2O_3 - 4.37% масс.) сплавляли в последовательности $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_7$ - $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ - V_2O_3 - Mn_2O_3 - Ga_2O_3 - CuO в платиновом тигле объемом 275 см^3 (стакан конусный платина Pt 99,9 100-11 ГОСТ 6563-75, $D=45$ мм; $d=25$ мм; $H=70$ мм) при температуре 1000°C . Концентрация кристаллообразующих окислов в растворе-расплаве $n=34.8\%$, температура насыщения раствора-расплава $T_{\text{нас.}}=905^\circ\text{C}$.

В течение 2 часов тигель выдерживали при температуре 1000°C для гомогенизации раствора-расплава. После завершения стадии гомогенизации в раствор-расплав погружался кристаллодержатель, температура понижалась со скоростью $120^\circ\text{C}/\text{час}$ до $T=900^\circ\text{C}$ и далее по программе со скоростью $2^\circ\text{C}/\text{сут}$. Через 5 суток кристаллодержатель поднимался над раствором-расплавом, и выросшие на нем монокристаллы охлаждались со скоростью $100^\circ\text{C}/\text{час}$. От остатков раствора-расплава выросшие монокристаллы освобождались травлением в 20% водном растворе азотной кислоты при комнатной температуре.

Полученные образцы монокристаллов $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{VO}_5$ размером от $5 \times 1 \times 1$ до $15 \times 2 \times 1.8$ мм. Образцы однородны по составу и обладают структурой людвигита, пространственная группа $P12_1/c$. Температура магнитного упорядочения $T_N=8$ К, магнитный момент в магнитном поле 60 кЭ составил 7 emu/g ($T=4,2$ К, H||c).

Пример 3: Шихту массой 86.37 г ($\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ - 59% масс., $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_7$ - 9.3% масс., CuO - 18.28% масс., Mn_2O_3 - 7.27% масс., Ga_2O_3 - 2.15% масс., V_2O_3 - 4% масс.) сплавляли в последовательности $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_7$ - $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ - V_2O_3 - Mn_2O_3 - Ga_2O_3 - CuO в платиновом тигле объемом 275 см^3 (стакан конусный платина Pt 99,9 100-11 ГОСТ 6563-75, $D=45$ мм; $d=25$ мм; $H=70$ мм) при температуре 1000°C . Концентрация кристаллообразующих окислов в растворе-расплаве $n=31.7\%$, температура насыщения раствора-расплава $T_{\text{нас.}}=888^\circ\text{C}$.

В течение 2 часов тигель выдерживали при температуре 1000°C для гомогенизации раствора-расплава. После завершения стадии гомогенизации в раствор-расплав погружался кристаллодержатель, температура понижалась со скоростью 120°C/час до T=883°C и далее по программе со скоростью 2°C/сут. Через 5 суток кристаллодержатель поднимался над раствором-расплавом, и выросшие на нем монокристаллы охлаждались со скоростью 100°C/час. От остатков раствора-расплава выросшие монокристаллы освобождались травлением в 20% водном растворе азотной кислоты при комнатной температуре.

Полученные образцы монокристаллов $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{VO}_5$ размером от 5×1×1 до 10×2×1.5 мм. Образцы однородны по составу и обладают структурой людовгита, пространственная группа $\text{P}12_1/\text{c}$. Температура магнитного упорядочения $T_N=16$ К, магнитный момент в магнитном поле 60 кЭ составил 9,6 emu/g ($T=4,2$ К, $\text{H}\parallel\text{c}$).

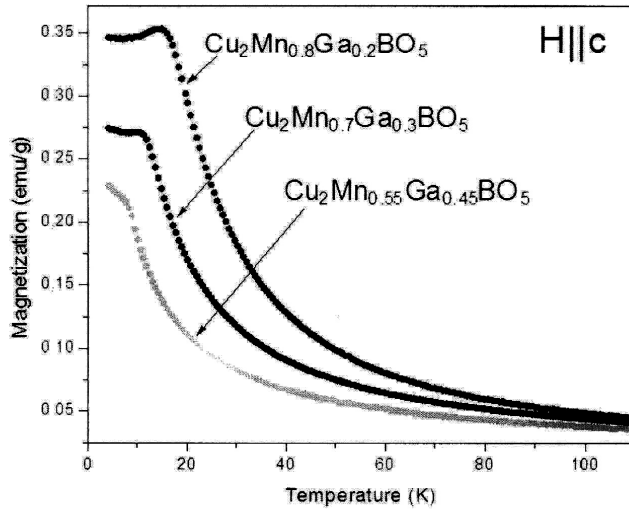
Полученные монокристаллы характеризуются температурными зависимостями намагниченности, полученными при охлаждении образца в магнитном поле $\text{H}=1$ кОе, при $\text{H}\parallel\text{c}$ (фиг. 1) и при $\text{H}\perp\text{c}$ (фиг. 2), отражающими увеличение магнитного момента и увеличение температуры магнитного упорядочения при увеличении содержания марганца в образце.

Способ получения оксиборатов $\text{Cu}_2\text{Mn}^{3+}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_5$ ($0\leq x<1$) позволяет получать магнитные материалы с большей температурой магнитного упорядочения и большим магнитным моментом в отличие от прототипа, что расширяет возможности их применения в качестве магнитных материалов, в том числе и в космической отрасли. Предложенный способ расширяет возможности синтеза магнитных материалов, включающих ионы переходных металлов.

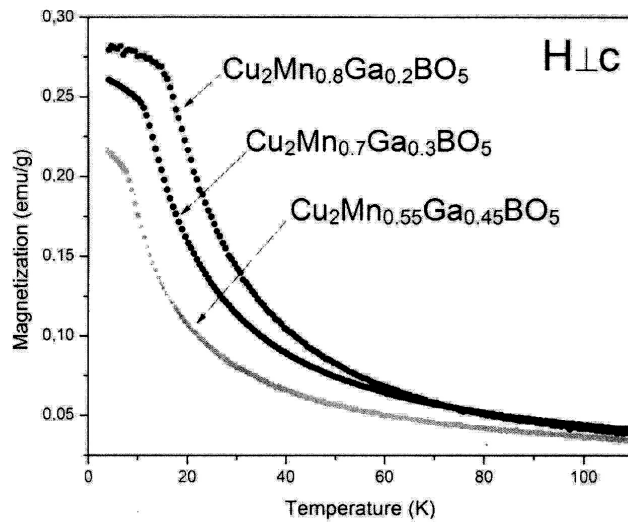
(57) Формула изобретения

Способ получения оксиборатов $\text{Cu}_2\text{Mn}^{3+}_{1-x}\text{Ga}_x\text{VO}_5$ ($0\leq x<1$) из раствора-расплава, включающий последовательное сплавление оксидов, взятых в стехиометрическом соотношении, дальнейшую гомогенизацию при нагревании с последующим охлаждением и разращиванием кристаллов при медленном охлаждении, отличающийся тем, что при сплавлении кристаллообразующие оксиды растворяют в расплаве смеси тримолибдата висмута $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ и буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, взятых в молярном соотношении (0,7-1):1 в следующей последовательности: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ - B_2O_3 - Mn_2O_3 - Ga_2O_3 - CuO , гомогенизацию проводят при температуре 1000-1050°C в течение 2 ч, последующее охлаждение осуществляют со скоростью 100-120°C/час до температуры на 5-7°C ниже границы метастабильности, а медленное охлаждение при разращивании ведут в течение 5-7 суток.

Способ получения оксидоратов
 $\text{Cu}_2\text{Mn}^{3+}_{1-x}\text{Ga}_x\text{BO}_5$



Фиг.1



Фиг.2