



(51) МПК

C30B 9/04 (2006.01)

C30B 9/12 (2006.01)

C30B 33/10 (2006.01)

C30B 29/22 (2006.01)

C01B 35/12 (2006.01)

H01F 1/01 (2006.01)

H01L 43/10 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C30B 9/04 (2018.08); C30B 9/12 (2018.08); C30B 33/10 (2018.08); C30B 29/22 (2018.08); C01B 35/12 (2018.08); H01F 1/01 (2018.08); Y10S 117/917 (2018.08); H01L 43/10 (2018.08); C01P 2002/60 (2018.08); C01P 2004/40 (2018.08); C01P 2006/42 (2018.08)

(21)(22) Заявка: 2018106566, 21.02.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
21.02.2018Дата регистрации:
25.12.2018

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 21.02.2018

(45) Опубликовано: 25.12.2018 Бюл. № 36

Адрес для переписки:

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

(72) Автор(ы):

 Платунов Михаил Сергеевич (RU),
 Казак Наталья Валерьевна (RU),
 Князев Юрий Владимирович (RU),
 Мошкина Евгения Михайловна (RU),
 Великанов Дмитрий Анатольевич (RU),
 Соловьев Леонид Александрович (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: RU 2526086 C1, 20.08.2014. RU
 2555719 C1, 10.07.2015. RU 2470897 C2,
 27.12.2012.

(54) Способ получения Mn-Fe-содержащего спин-стекольного магнитного материала

(57) Реферат:

Изобретение относится к области технологических процессов, связанных с получением нового магнитного материала с магнитным состоянием типа спинового стекла, и может найти применение при разработке моделей новых типов устройств современной электроники. Способ получения Mn-Fe-содержащего спин-стекольного материала включает высушивание соединений, составляющих шихту, при температуре 105°C в течение 6 часов, сплавление их в печи, приготовление растворов-расплавов в платиновом 100 см³ тигле при T=1100°C последовательным сплавлением смесей порошков Bi₂Mo₃O₁₂ и V₂O₃, затем в расплав вносят Mn₂O₃

и Fe₂O₃, последними порциями добавляют порошок Na₂CO₃, после выдержки раствора-расплава в течение 3 часов при T=1100°C температуру в печи быстро понижают до (Tнас - 10)°C и далее понижают медленно, со скоростью 3-4°C/сут, через 3-ое суток тигель извлекают из печи и раствор-расплав сливают, выросшие монокристаллы в виде черных призм отделяют от остатков раствор-расплава травлением в 20% растворе азотной кислоты. Техническим результатом изобретения является получение Mn-Fe-содержащего магнитного материала с состоянием спинового стекла, обладающего фазовой и химической однородностью. 1 ил., 2 табл., 1 пр.



(51) Int. Cl.
C30B 9/04 (2006.01)
C30B 9/12 (2006.01)
C30B 33/10 (2006.01)
C30B 29/22 (2006.01)
C01B 35/12 (2006.01)
H01F 1/01 (2006.01)
H01L 43/10 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

C30B 9/04 (2018.08); *C30B 9/12* (2018.08); *C30B 33/10* (2018.08); *C30B 29/22* (2018.08); *C01B 35/12* (2018.08); *H01F 1/01* (2018.08); *Y10S 117/917* (2018.08); *H01L 43/10* (2018.08); *C01P 2002/60* (2018.08); *C01P 2004/40* (2018.08); *C01P 2006/42* (2018.08)

(21)(22) Application: **2018106566, 21.02.2018**(24) Effective date for property rights:
21.02.2018Registration date:
25.12.2018

Priority:

(22) Date of filing: **21.02.2018**(45) Date of publication: **25.12.2018** Bull. № 36

Mail address:

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

(72) Inventor(s):

**Platunov Mikhail Sergeevich (RU),
 Kazak Natalya Valerevna (RU),
 Knyazev Yuriy Vladimirovich (RU),
 Moshkina Evgeniya Mikhailovna (RU),
 Velikanov Dmitrij Anatolevich (RU),
 Solovev Leonid Aleksandrovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe
 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 Mn-Fe-CONTAINING SPIN-GLASS MAGNETIC MATERIAL

(57) Abstract:

FIELD: technological processes.

SUBSTANCE: invention relates to the field of technological processes associated with obtaining a new magnetic material with a magnetic state such as a spin glass, and can find application in developing models of new types of modern electronics devices. Method of obtaining Mn-Fe-containing spin-glass material includes drying the compounds making up the mixture at a temperature of 105 °C for 6 hours, melting them in a furnace, preparing solutions-melts in platinum 100 cm³ crucible at T=1,100 °C successive fusion of mixtures of Bi₂Mo₃O₁₂ and B₂O₃ powders, then Mn₂O₃ and Fe₂O₃ are added to the melt, Na₂CO₃ powder is added

in the last portions, after holding the solution-melt for 3 hours at T=1,100 °C and the temperature in the furnace is quickly lowered to (T_{nas} - 10) °C and then lowered slowly, at a speed of 3-4 °C/day, after 3 days the crucible is removed from the furnace and the solution-melt is drained, the grown single crystals in the form of black prisms are separated from the remnants of the solution-melt by etching in 20 % nitric acid solution.

EFFECT: technical result of the invention is to obtain Mn-Fe-containing magnetic material with a spin glass state with phase and chemical homogeneity.

1 cl, 1 dwg, 2 tbl, 1 ex

Изобретение относится к области технологических процессов, связанных с получением нового магнитного материала с магнитным состоянием типа спинового стекла и может найти применение при разработке моделей новых типов устройств современной электроники.

5 Известен способ получения спин-стекольного материала $\text{HoFeTi}_2\text{O}_7$ методом твердотельной реакции [патент RU 2555719 C1, МПК C04B 35/40, опубл. 10.07.2015]. Недостатком материала, полученного данным способом является его поликристалличность.

10 Наиболее близким аналогом, принятым за прототип, является многокомпонентный спин-стекольный магнитный материал $\text{TbFeTi}_2\text{O}_7$ [патент RU 2526086 C1, МПК C04B 35/40, C04B 35/462, опубл. 20.08.14], который включает железо, титан, кислород и тербий в соотношениях мас. %: Tb-37,61; Fe - 13,22; Ti - 22,66; O - 26,51.

Способ получения этого спин-стекольного магнитного материала представляет собой твердофазный синтез в несколько этапов. В качестве исходных компонентов 15 используются оксиды Fe_2O_3 , TiO_2 и Tb_2O_3 . 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 алундовый тигель и отжигают в печи. Максимальная температура отжига составляет 1250°C . После завершения каждого 20 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. Недостатком данного способа 25 получения спин-стекольных материалов является невозможность получать качественные монокристаллы, что негативно сказывается на области их применения в устройствах твердотельной микроэлектроники.

Задачей, на решение которой направлено изобретение, является разработка способа получения Mn-Fe-содержащего спин-стекольного магнитного материала, качество которого допускает проведение ориентационных физических исследований.

30 Техническим результатом изобретения является способ получения Mn-Fe-содержащего магнитного материала с состоянием спинового стекла, обладающего фазовой и химической однородностью.

Технический результат достигается тем, что способ получения Mn-Fe-содержащего спин-стекольного материала включает высушивание соединений, составляющих шихту 35 при температуре 105°C в течение 6 часов, сплавление их в печи, новым является то, что растворы-расплавы готовят при $T=1100^\circ\text{C}$ последовательным сплавлением смесей порошков $\text{Vi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ и V_2O_3 , затем в расплав вносят Mn_2O_3 и Fe_2O_3 , последним добавляют порошок N_2CO_3 , после выдержки раствора-расплава в течение 3 часов при 40 $T=1100^\circ\text{C}$ температуру в печи быстро понижают до $(T_{\text{нас}} - 10)^\circ\text{C}$, и далее, медленно, со скоростью $3-4^\circ\text{C}/\text{сут}$, через 3-ое суток тигель извлекают из печи и раствор-расплав сливают, выросшие монокристаллы отделяют от остатков раствор-расплава травлением в 20% растворе азотной кислоты.

Сопоставительный анализ с прототипом позволяет сделать вывод о том, что заявляемое изобретение отличается от известного тем, что растворы-расплавы готовят 45 при $T=1100^\circ\text{C}$ последовательным сплавлением смесей порошков $\text{Vi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ и V_2O_3 , затем в расплав вносят Mn_2O_3 и Fe_2O_3 , последним добавляют порошок Na_2CO_3 , после выдержки раствора-расплава в течение 3 часов при $T=1100^\circ\text{C}$ температуру в печи быстро понижают до $(T_{\text{нас}} - 10)^\circ\text{C}$, и далее, медленно, со скоростью $3-4^\circ\text{C}/\text{сут}$, через

3-ое суток тигель извлекают из печи и раствор-расплав сливают, выросшие монокристаллы отделяют от остатков раствор-расплава травлением в 20% растворе азотной кислоты.

Признаки, отличающие заявляемое решение от прототипа, обеспечивают заявляемому техническому решению соответствие критерию «новизна».

Признаки, отличающие заявляемое решение от прототипа не выявлены при изучении других известных технических решений в данной области техники и, следовательно, обеспечивают ему соответствие критерию «изобретательский уровень».

Изобретение поясняется фигурой. На ней представлена температурная зависимость магнитного момента полученного материала в магнитном поле (FC) 500 Э и без поля (ZFC).

Сущность изобретения заключается в том, что спин-стекольный материал $Mn_{2-x}Fe_xOVO_3$ ($0 < x < 1$) образуется в результате спонтанной кристаллизации из растворов-расплавов с соотношением компонентов:

$$(100-n)\% \text{ масс. } (Bi_2Mo_3O_{12} + pB_2O_3 + 0.7Na_2O) + n\% \text{ масс. } (Mn_2O_3 + qFe_2O_3)$$

где n - кристаллообразующая концентрация оксида, соответствующая стехиометрии $Mn_{2-x}Fe_xOVO_3$ (для примера $x=0; 0.3, 0.5, 0.7$); p и q - отношения кристаллообразующего оксида к матрице.

Параметры кристаллизации варвикитов $Mn_{2-x}Fe_xOVO_3$
на примере трех замещений

Таблица 1

Целевая стехиометрия	p	q	$n, \%$	$T_{\text{sat}}, \text{ } ^\circ\text{C}$
$Mn_{1.7}Fe_{0.3}OVO_3$	2.21	0.08	24.6	925
$Mn_{1.5}Fe_{0.5}OVO_3$	2.61	0.16	25.5	880
$Mn_{1.3}Fe_{0.7}OVO_3$	2.87	0.24	26.5	875

Пример осуществления

1. Порошки $Bi_2Mo_3O_{12}$, B_2O_3 , Mn_2O_3 и Fe_2O_3 высушиваются при температуре 105°C

в

течение 6 часов.

2. Растворы-расплавы приготовлены в платиновом 100 см^3 тигле при $T=1100^\circ\text{C}$ последовательным сплавлением смесей порошков $Bi_2Mo_3O_{12}$ и B_2O_3 , затем в расплав вносят Mn_2O_3 и Fe_2O_3 , последним порциями добавлялся порошок Na_2CO_3 . Общая масса реактивов составляла $83 \div 90$ г. В таких растворах-расплавах высокотемпературной кристаллизующейся фазой, в достаточно широком температурном интервале (не менее 40°C), является варвикит $Mn_{2-x}Fe_xOVO_3$ ($0 < x < 1$). Температуры насыщения растворов-расплавов представлены в таблице 1. После выдержки раствора-расплава в течение 3 часов при $T=1100^\circ\text{C}$, температура в печи быстро понижалась до $(T_{\text{нас}} - 10)^\circ\text{C}$, и далее, медленно, со скоростью $3-4^\circ\text{C}/\text{сут}$. Через 3-ое суток тигель извлекался из печи и раствор-расплав сливался. Выросшие монокристаллы в виде черных призм длиной до 8 мм и поперечным размером до 0,4 мм отделялись от остатков раствор-расплава травлением в 20% растворе азотной кислоты.

Химический и фазовый состав материалов контролировался методами рентгеноструктурного анализа, а также с помощью оптического микроскопа после

каждого этапа синтеза.

В таблице 2 приведены содержание элементов, симметрия кристаллической решетки и параметры элементарной ячейки. Согласно результатам рентгеноструктурного анализа полученный Fe-Mn-содержащий спин-стекольный магнитный материал имеет ромбическую кристаллическую структуру (пространственная группа *Pnam*).

Соотношения Mn/Fe контролировались по экспериментальным скачкам спектров рентгеновского поглощения. Были получены следующие стехиометрические коэффициенты: $x=0.34$, 0.53 и 0.72 . Эти составы согласуются с предсказанными технологическими значениями с уточненными химическими формулами $Mn_{1.7}Fe_{0.3}O_{BO_3}$, $Mn_{1.5}Fe_{0.5}O_{BO_3}$ и $Mn_{1.3}Fe_{0.7}O_{BO_3}$.

Параметры кристаллической решётки $Mn_{2-x}Fe_xO_{BO_3}$.

Таблица 2

$Mn_{2-x}Fe_xO_{BO_3}$	Пространственная группа	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	β, grad	$V, \text{Å}^3$
$Mn_{1.66}Fe_{0.34}O_{BO_3}$	<i>Pnam</i>	9.344(5)	9.526(2)	3.2216(3)	90	286.76
$Mn_{1.47}Fe_{0.53}O_{BO_3}$	<i>Pnam</i>	9.368(1)	9.495(5)	3.2097(6)	90	285.50
$Mn_{1.28}Fe_{0.72}O_{BO_3}$	<i>Pnam</i>	9.393(1)	9.462(2)	3.2013(4)	90	284.52

Полученный материал $Mn_{2-x}Fe_xO_{BO_3}$ ($0 < x < 1$) обладает магнитным состоянием спинового стекла. Состояние спинового стекла в $Mn_{2-x}Fe_xO_{BO_3}$ ($0 < x < 1$) с температурами $T_{SG}=11, 14$ и 18 К подтверждают измерения температурной зависимости магнитного момента (фиг.), где показано, что намагниченность образца зависит от термической предыстории (охлаждение образца в магнитном поле (FC) 500 Э и без поля (ZFC), вставка к фиг. с температурной зависимостью переменной магнитной восприимчивости).

(57) Формула изобретения

Способ получения Mn-Fe-содержащего спин-стекольного магнитного материала, включающий высушивание соединений, составляющих шихту, при температуре 105°C в течение 6 часов, сплавление их в печи, отличающийся тем, что растворы-расплавы готовят при $T=1100^\circ\text{C}$ последовательным сплавлением смесей порошков $Vi_2Mo_3O_{12}$ и V_2O_3 , затем в расплав вносят Mn_2O_3 и Fe_2O_3 , последним добавляют порошок Na_2CO_3 , после выдержки раствора-расплава в течение 3 часов при $T=1100^\circ\text{C}$ температуру в печи быстро понижают до $(T_{нас}-10)^\circ\text{C}$, и далее, медленно, со скоростью $3-4^\circ\text{C}/\text{сут}$, через 3-ое суток тигель извлекают из печи и раствор-расплавы сливают, выросшие монокристаллы отделяют от остатков раствор-расплава травлением в 20% растворе азотной кислоты.

Способ получения Mn-Fe-содержащего
спин-стекольного магнитного материала

