



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК  
C01G 45/00 (2022.08); C01G 1/12 (2022.08); C30B 29/10 (2022.08)

(21)(22) Заявка: 2022118786, 11.07.2022

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
11.07.2022

Дата регистрации:  
28.03.2023

Приоритет(ы):  
(22) Дата подачи заявки: 11.07.2022

(45) Опубликовано: 28.03.2023 Бюл. № 10

Адрес для переписки:  
660036, г. Красноярск, ул. Академгородок, 50.,  
Черепанова Любовь Ильинична

(72) Автор(ы):

Абрамова Галина Михайловна (RU),  
Фрейдман Александр Леонидович (RU),  
Соколов Владимир Васильевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное  
научное учреждение «Федеральный  
исследовательский центр "Красноярский  
научный центр Сибирского отделения  
Российской академии наук" (RU)

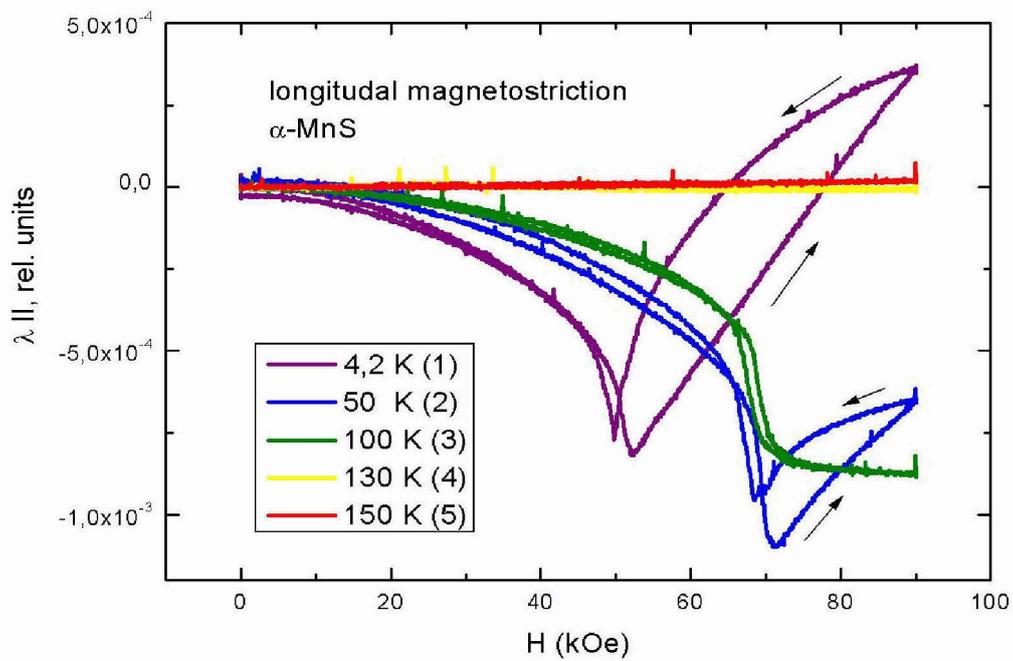
(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: AMIRA HANNACHI et al. Growth  
of manganese sulfide ( $\alpha$ -MnS) thin films by  
thermal vacuum evaporation: Structural,  
morphological and optical properties, Materials  
Chemistry and Physics, vol.181, 2016, p.326-332.  
ABRAMOVA G.M. et al. Magnetostriction of  
FexMn1 - xS (x = 0.27) Crystals, JETP Letters,  
2009, Vol. 90, No. 3, pp. 207-210.. ВОРОТЫНОВ  
А.М. (см. прод.)

(54) Альфа моносουλфид марганца с эффектом гигантской магнитострикции

(57) Реферат:

Изобретение относится к сульфидным соединениям с магнитострикционным эффектом, которые могут быть использованы для нужд микроэлектроники, сейсмографии и космической техники, в частности, к созданию многофункциональных магнитострикционных материалов. Магнитострикционный материал альфа моносулфид марганца с гигантской магнитострикцией включает марганец и серу при следующем соотношении компонентов, мас. %:

марганец 63,04, сера 36,96 или марганец 63,15, сера 36,85, или марганец 62,9, сера 37,1, при этом имеет кубическую кристаллическую структуру, пространственную группу Fm-3m(225), с объемом элементарной ячейки  $142,56 \text{ \AA}^3$ ,  $a_0=5,224 \text{ \AA}$ .  
Техническим результатом изобретения является получение нового альфа моносулфида марганца, обладающего гигантской магнитострикцией. 4 ил., 2 табл.



Фиг. 4

(56) (продолжение):

и др. Магнитный резонанс соединений  $MxMn_1 - xS$  ( $M = Cu, Cr$ ), Физика твердого тела, 2012, т.54, вып.11, с.2076-2079. RU 2435734 C2, 10.12.2011. RU 2629058 C1, 24.08.2017.

RU 2793017 C1

RU 2793017 C1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

*C01G 45/00* (2006.01)*C01G 1/12* (2006.01)*C30B 29/10* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

*C01G 45/00 (2022.08); C01G 1/12 (2022.08); C30B 29/10 (2022.08)*(21)(22) Application: **2022118786, 11.07.2022**(24) Effective date for property rights:  
**11.07.2022**Registration date:  
**28.03.2023**

Priority:

(22) Date of filing: **11.07.2022**(45) Date of publication: **28.03.2023** Bull. № 10

Mail address:

**660036, g. Krasnoyarsk, ul. Akademgorodok, 50.,  
Cherepanova Lyubov Ilinichna**

(72) Inventor(s):

**Abramova Galina Mikhailovna (RU),  
Freidman Aleksandr Leonidovich (RU),  
Sokolov Vladimir Vasilevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe biudzhethnoe  
nauchnoe uchrezhdenie «Federalnyi  
issledovatel'skii tsentr «Krasnoiarskii nauchnyi  
tsentr Sibirskogo otdeleniia Rossiiskoi akademii  
nauk» (RU)****(54) ALPHA MANGANESE MONOSULPHIDE WITH GIANT MAGNETOSTRICTION EFFECT**

(57) Abstract:

FIELD: microelectronics; seismography; space technology.

SUBSTANCE: sulphide compounds with a magnetostrictive effect. Invention can be used for the needs of microelectronics, seismography and space technology, in particular, for the creation of multifunctional magnetostrictive materials. Magnetostrictive material alpha manganese monosulphide with giant magnetostriction includes

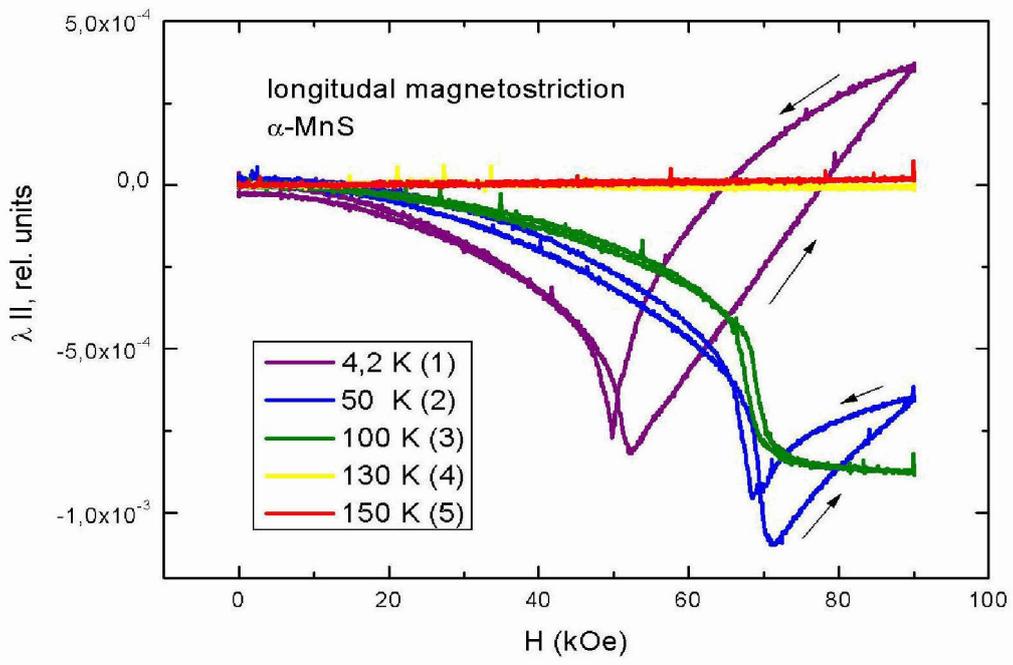
manganese and sulfur in the following ratio, wt. %: manganese 63.04, sulphur 36.96 or manganese 63.15, sulfur 36.85, or manganese 62.9, sulfur 37.1, while it has a cubic crystal structure, space group Fm-3m(225), with a unit cell volume  $142,56 \text{ \AA}^3$ ,  $a_0=5,224 \text{ \AA}$ .

EFFECT: new alpha manganese monosulphide with giant magnetostriction.

1 cl, 4 dwg, 2 tbl

RU 2 7 9 3 0 1 7 C 1

RU 2 7 9 3 0 1 7 C 1



Фиг. 4

Изобретение относится к сульфидным соединениям с магнитострикционным эффектом, которые могут быть использованы для нужд микроэлектроники, сейсмографии и космической техники, в частности, к созданию многофункциональных магнитострикционных материалов.

5 Известны редкоземельные соединения TbFe<sub>2</sub>, DyFe<sub>2</sub>, SmFe<sub>2</sub> [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, опубли. 30.02.92, Бюл. №32].

Недостатком этих соединений является ограниченная область температур (низкие температуры, ниже 20-50 К) и высокая стоимость редкоземельных материалов.

15 Известны оксидные редкоземельные соединения марганца типа La<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (A= Ca, Sr, Pb и т.д.; 0 < X ≤ 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 ~ 180 ÷ 200 К эффект гигантской магнитострикции (ГМСТ) до 20  $(2 \div 6) \times 10^{-4}$  в магнитном поле 200 кЭ [А.М. Кадомцева и др. Аномалии теплового расширения и магнитострикции при фазовых переходах в монокристаллах La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>, ФТТ, т.42, в.6, 1077-1082 (2000)].

Недостатком указанных веществ является высокая стоимость входящих в их состав редкоземельных элементов.

25 Наиболее близким к заявляемому изобретению по технической сущности является железомарганцевый сульфид Fe<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>S [патент РФ №2 435 734 C2, Бюл. № 34 от 10.12.2011 (прототип)], содержащий компоненты при следующем соотношении, атом. %: Fe - 11,5 – 18,55; Mn 36,78 - 36,7 и S - 51,6-44,71. Данное вещество в виде монокристаллов получается путем сульфидизации рассчитанных смесей окислов металла или оксида 30 марганца и металлического железа в горизонтальном кварцевом реакторе с последующей кристаллизацией сульфида из расплава.

Недостатком известного монокристаллического железомарганцевого сульфида Fe<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>S является сложная технология приготовления с участием плохо контролируемых компонентов Fe, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и низкие значения магнитострикции ( $\pm 250$ - 35  $270) \times 10^{-6}$  в магнитных полях до 120 кЭ.

Техническим результатом изобретения является получение нового альфа моносульфида марганца, обладающего гигантской магнитострикцией.

40 Технический результат достигается тем, что магнитострикционный материал альфа моносульфид марганца, с гигантской магнитострикцией, включает марганец и серу при следующем соотношении компонентов, мас. %: марганец 63,04, сера 36,96 или марганец 63,15, сера 36,85, или марганец 62,9, сера 37,1, при этом имеет кубическую кристаллическую структуру, пространственную группу Fm-3m(225), с объемом элементарной ячейки  $142,56 \text{ \AA}^3$ ,  $a_0 = 5,224 \text{ \AA}$ .

45 Перечисленные выше отличительные признаки позволяют сделать вывод о соответствии заявленного технического решения критерию «новизна».

Признаки, отличающие заявляемое техническое решение от прототипа, не выявлены в других технических решениях при изучении данных и смежных областей техники и,

следовательно, обеспечивают заявляемому решению соответствие критерию «изобретательский уровень».

Изобретение поясняется чертежами.

На фиг.1 показана типичная рентгенограмма и SEM – скан образцов альфа моносульфид марганца ( $\alpha$ -MnS).

На фиг.2 представлены типичные зависимости угла потерь (устанавливающего связь между фазами тока и напряжения на частотах от 20 Hz до 1 MHz) материала  $\alpha$ -MnS, наблюдаемые при  $H=0$  в интервале 4,2-300 K, и обратной магнитной восприимчивости, измеренной в магнитных полях от 500 Э до 50 кЭ.

На фиг.3 представлены типичные магнитополевые зависимости диэлектрической проницаемости материала  $\alpha$ -MnS при температурах 4,2-10 K в магнитных полях до 70 кЭ.

На фиг.4 представлены зависимости магнитострикции материала  $\alpha$ -MnS, наблюдаемые в магнитных полях до 90 кЭ в температурном диапазоне 4,2-150 K.

Для получения материала  $\alpha$ -MnS с гигантской магнитострикцией были подготовлены три состава шихты (в пересчете на чистые элементы) с содержанием:

мас. %:

Таблица 1	Состав	Mn	S
1	MnS	63,04	36,96
2	MnS	63,15	36,85
3	MnS	62,9	37,1

Для синтеза материала  $\alpha$ -MnS первоначально были синтезированы порошковые сульфиды, которые получены путем сульфидизации рассчитанных смесей мелкодисперсных порошков оксидов марганца  $MnO_2$ ,  $MnO_3$  в горизонтальном кварцевом реакторе с использованием в качестве контейнера стеклоуглеродных лодочек. Нагрев смесей оксидов марганца осуществлялся до 700-800°C с помощью кварцевых галогенных ламп. В качестве сульфидирующих агентов использовались газообразные продукты термолитиза 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. Исходный синтезированный порошок  $\alpha$ -MnS имел зеленый цвет, характерный для альфа фазы моносульфида марганца. Кристаллизация полученных порошковых сульфидов  $\alpha$ -MnS 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  $\alpha$ -MnS, размерами до 10×10×15 мм. Рентгенограмма, характерная для измельченного магнитострикционного материала  $\alpha$ -MnS показана на фиг.1. При 300 K магнитострикционный материал  $\alpha$ -MnS имеет кубическую кристаллическую структуру NaCl-типа (пространственная группа  $Fm-3m(225)$ ) с объемом элементарной ячейки  $142,56 \text{ \AA}^3$  ( $a_0=5,224 \text{ \AA}$ ).

Фазовый химический состав материала  $\alpha$ -MnS, определенный методом сканирующей электронной микроскопии SEM, соответствует среднему содержанию, ат. % S=50±0,5, Mn=50±0,5, какие либо магнитные примеси или окислы в материале отсутствуют.

На фиг. 2а представлены типичные зависимости угла потерь (устанавливающего связь между фазами тока и напряжения на частотах от 20 Hz до 2 MHz), наблюдаемые при  $H=0$  в интервале 4.2-300 K. Результаты свидетельствуют, что в области  $150 \pm 5$  K для  $f=20$  Hz в магнестрикционном материале  $\alpha$ -MnS реализуется переход диэлектрик – полупроводник, о чем свидетельствует сдвиг фаз на  $90^\circ$ . С ростом частоты область фазового перехода расширяется.

На фиг.2б представлены типичные температурные зависимости магнитной восприимчивости магнестрикционного материала  $\alpha$ -MnS. Ориентация приложенного магнитного поля  $H$  соответствует плоскостям типа (100) плоскопараллельного образца. Результаты свидетельствуют о наличии антиферромагнитного перехода при  $T_N = 150 \pm 2$  K для  $H=500$  Э и двух магнитных переходов  $T_S = 130 \pm 5$  K и  $T_N = 150 \pm 2$  K в магнитных полях  $H=30$  и  $50$  кЭ. Температуры магнитного перехода антиферромагнетик-парамагнетик соответствует температуре перехода диэлектрик-полупроводник.

На фиг.3 представлены типичные магнитолевые зависимости магнитоэлектрического коэффициента  $\alpha$ -MnS,  $(\epsilon'(H) - \epsilon'(0))/\epsilon'(0)$ , наблюдаемые при 4.2 K и 10 K в магнитных полях до 70 кЭ,  $\epsilon'$  – действительная часть диэлектрической проницаемости.

На фиг.4 представлены зависимости продольной магнестрикции материала  $\alpha$ -MnS от магнитного поля при разных температурах.

Магнестрикционные параметры материала  $\alpha$ -MnS представлены в Таблице 2.

Таблица 2. Магнестрикционные параметры материала  $\alpha$ -MnS:  $H_c$ -критическое магнитное поле переключения,  $\lambda_{II \max}$  – максимальное значение магнестрикции,  $H_S$  – магнитное поле переполюсации, при котором происходит смена знака магнестрикции.

T, K	$H_c$ , kOe	$\lambda_{II \max}$ , $10^{-6}$	$H_S$ , kOe
4,2	$50 \pm 5$	- 863	$78 \pm 2$
50	$69 \pm 2$	-1244	> 90
100	89	-888	-
130	$24 \pm 2$	+10	$50 \pm 5$
150	90	+19	-

Из фиг. 1-4 и таблицы 2 следует, что заявляемое вещество, магнестрикционный монокристаллический альфа моносulfид марганца  $\alpha$ -MnS, имеющий кубическую кристаллическую структуру NaCl-типа (пр.гр. Fm-3m(225)) с объемом элементарной ячейки  $142,56 \text{ \AA}^3$ , ( $a=5,224$  А) в диэлектрическом антиферромагнитном состоянии в диапазоне температур  $4,2 \div 100$  K обладает высоким значением магнестрикции, превышающим типичные величины магнестрикции прототипа в меньших магнитных полях (до 90 кЭ), а также возможностью управления знаком магнестрикции и поведением  $\lambda(H, T)$  посредством выбора рабочей температуры, при одновременном изменении диэлектрических параметров.

Использование заявляемого изобретения позволяет:

- разрабатывать элементы микро- и наноэлектроники на основе эффекта гигантской магнестрикции в разных технологических областях;
- сократить финансовые затраты на изготовление магнестрикционных устройств.

(57) Формула изобретения

Магнестрикционный материал альфа моносulfид марганца с гигантской

магнитострикцией, включающий марганец и серу при следующем соотношении компонентов, мас. %: марганец 63,04, сера 36,96, или марганец 63,15, сера 36,85, или марганец 62,9, сера 37,1, при этом имеет кубическую кристаллическую структуру, пространственную группу Fm-3m(225), с объемом элементарной ячейки  $142,56\text{\AA}^3$ ,  
5  $a_0=5,224\text{ \AA}$ .

10

15

20

25

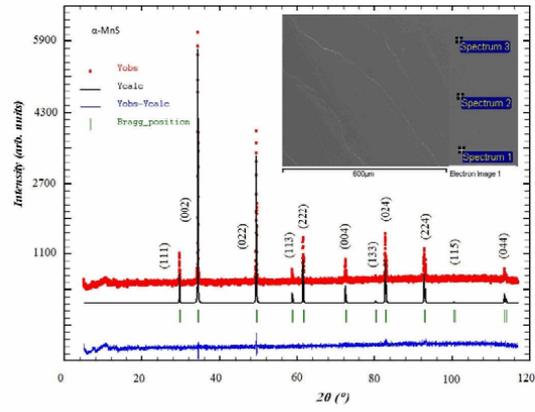
30

35

40

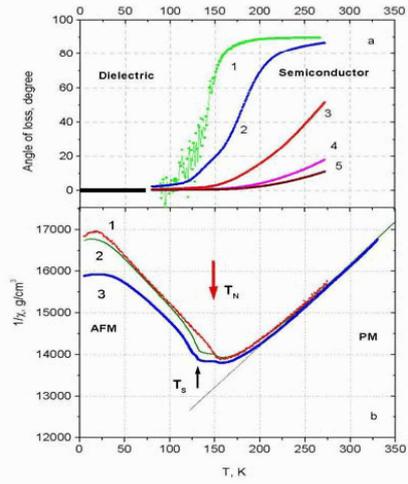
45

1

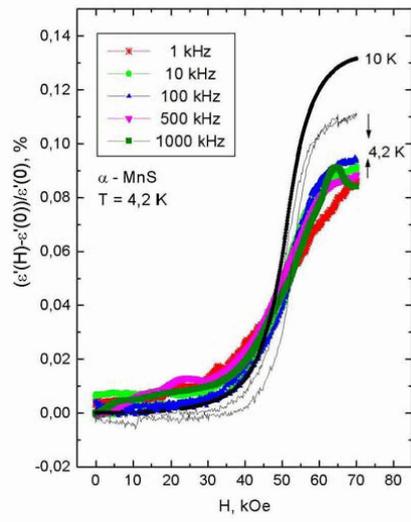


Фиг. 1

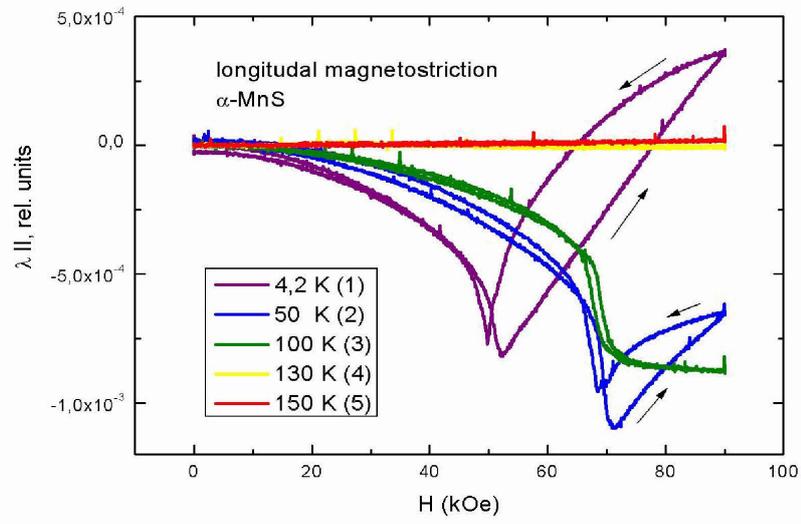
2



Фиг.2



Фиг. 3



Фиг. 4