



МІНІСТЕРСТВО
ЕКОНОМІЧНОГО
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **118064** (13) **U**
(51) МПК
C30B 29/68 (2006.01)

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки:	u 2016 13390	(72) Винахідник(и):	Ковалюк Захар Дмитрович (UA), Болезнюк Володимир Богданович (UA)
(22) Дата подання заявки:	26.12.2016	(73) Власник(и):	ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА ім. І.М. ФРАНЦЕВИЧА, ЧЕРНІВЕЦЬКЕ ВІДДІЛЕННЯ, вул. І. Вільде, 5, м. Чернівці, 58001 (UA)
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель:	25.07.2017		
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	25.07.2017, Бюл.№ 14		

**(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ МАТЕРІАЛІВ З ФЕРОМАГНІТНИМИ
ВЛАСТИВОСТЯМИ ПРИ КІМНАТНІЙ ТЕМПЕРАТУРІ НА ОСНОВІ ШАРУВАТИХ КРИСТАЛІВ Bi_2Se_3 ,
 Bi_2Te_3**

(57) Реферат:

Заявлений спосіб одержання напівпровідникових матеріалів, які мають феромагнітні властивості при кімнатній температурі, базується на методі електрохімічного інтеркалювання іонів кобальту Co^{2+} у міжшаровий простір монокристалів шаруватих напівпровідників Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 . Процес впровадження іонів кобальту відбувається у зразки, які розташовані в постійному магнітному полі, направленому паралельно базовій площині кристалу та перпендикулярно напрямку електричного струму.

UA 118064 U

Корисна модель належить до технології одержання напівпровідникових матеріалів з феромагнітними властивостями при кімнатній температурі і може бути використана у напівпровідниковому та спінтронному приладобудуванні, а також як об'єкти дослідження процесів взаємодії напівпровідникових та магнітних систем.

Відомі способи отримання напівпровідникових інтеркалатних матеріалів [наприклад Товстюк К.Д. Полупроводниковое материаловедение. - К.: Наукова думка. 1984. - 264 с.: Григорчак І.І. Интеркаляция: здобутки, проблеми, перспективи ФХТТ. - 2001. - Т.2. № 1. - С. 7-55]. які дозволяють впроваджувати в шаруваті напівпровідники різноманітні елементи. Методом, взятим за основу запропонованого рішення і електрохімічне впровадження за допомогою "тягучого електричного поля" [Григорчак І. І... Ковалюк З.Д., Юрценюк С.П. Получение и свойства интеркалированных слоистых соединений типа $A^{III}B^{VI}$ // Изв. ЛИ СССР. Сер. Неорганич. матер. - 1981. - Т. 17, № 3. - С. 412-415], який полягає у впровадженні домішкових катіонів (аніонів) розрядом з електроліту на халькогенідний катод (Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3). Як електроліт використовується насичений водний розчин солі $CoSO_4$.

До недоліків даного методу належить обмеження на параметри режимів електрохімічною способом впровадження елементами тупи заліза, зумовлені їх невисоким потенціалом виділення (не звужує область регулювання потенціалами протекти, при яких неможлива металізація поверхні, чи входження ОН-комплексів). Крім цього відсутні дані про вплив магнітного поля на процес інтеркалювання та феромагнітні властивості напівпровідникових кристалів Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 , інтеркальованими елементами групи заліза.

В основу корисної моделі поставлена задача отримати напівпровідникові матеріали, які б мали феромагнітні властивості при кімнатній температурі.

Поставлена задача вирішується тим, що спосіб одержання напівпровідникових матеріалів із феромагнітними властивостями при кімнатній температурі базується на методі електрохімічного інтеркалювання іонів кобальту Co^{2+} у міжшаровий простір монокристалів шаруватих напівпровідників Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 , згідно з корисною моделлю, процес впровадження іонів кобальту відбувається у зразки, які розташовані в постійному магнітному полі, направленому паралельно базовій площині кристалу та перпендикулярно напрямку електричного струму. Згідно з корисною моделлю, вихідні зразки монокристалів Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 в процесі впровадження розміщують в градієнтному магнітному полі, що створюється постійними магнітами $Nd_2Fe_{14}B$, в місці розташування зразка (на межі розділу фаз) величина градієнта магнітного поля становить ≈ 0.7 Т/см, а його значення змінюється від 0,08 до 0,12 Т²/см. Спосіб забезпечує одержання напівпровідникових матеріалів з феромагнітними властивостями на основі шаруватих кристалів Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 , однорідно інтеркальованих по об'єму, що поєднують в собі напівпровідникові властивості з високими значеннями магнітних характеристик.

Використання запропонованого способу забезпечує одержання шаруватих напівпровідникових кристалів $Co_{0,15}Bi_2Se_3$, $Co_{0,15}Bi_2Te_3$ (х - кількість впроваджених атомів Со на одну формульну одиницю шаруватого кристалу) з вираженими феромагнітними властивостями при кімнатній температурі. Це пояснюється тим, що для сполук впровадження $Co_{0,15}Bi_2Se_3$, $Co_{0,15}Bi_2Te_3$, одержаних впровадженням у градієнтному магнітному полі, залежність питомого магнітного моменту від напруженості магнітного поля, виміряна вздовж та впоперек шарів $Co_{0,15}Bi_2Se_3$, $Co_{0,15}Bi_2Te_3$ має вигляд петлі гістерезису, на відміну від інтеркалатів $Co_{0,15}Bi_2Se_3$, $Co_{0,15}Bi_2Te_3$ одержаних без накладання магнітного поля, для яких подібна залежність на спостерігається.

Фіг. 1. Залежність питомого магнітного моменту від напруженості магнітного поля при температурі $T = 300$ К для кристалів $Co_{0,15}Bi_2Se_3$, інтеркальованих кобальтом в градієнтному магнітному полі: 1 - магнітне поле при вимірюванні направлено перпендикулярно осі \vec{c} шаруватого кристалу. 2 - магнітне поле при вимірюванні направлено паралельно осі \vec{c} .

Фіг. 2. Залежність питомого магнітного моменту від напруженості магнітного поля при температурі $T = 300$ К для кристалів $Co_{0,15}Bi_2Te_3$, інтеркальованих кобальтом в градієнтному магнітному полі: 1 - магнітне поле при вимірюванні направлено перпендикулярно осі \vec{c} шаруватого кристалу, 2 магнітне поле при вимірюванні направлено паралельно осі \vec{c} .

Процес одержання напівпровідникового матеріалу, згідно із запропонованим способом, починається із виготовлення та підбору вихідних зразків Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 . Монокристали Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 були вирощені методом Бріджмена із компонент в стехіометричному співвідношенні. Отримані кристали кристалізувались в шарувату структуру, шари якої перпендикулярні осі симетрії третього порядку та мають ромбоєдричну структуру з просторовою групою $D_{3d}^5(R3m)$. Параметри кристалічної ґратки склали відповідно для Bi_2Se_3 : $a=4,147$ Å, $c=28,681$ Å і Bi_2Te_3 :

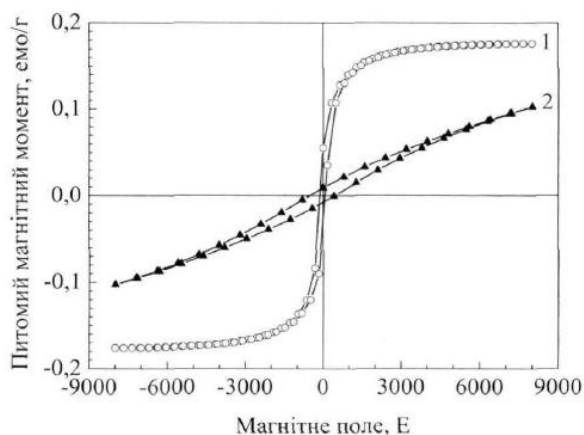
$a=4.3838\text{\AA}$, $c=30.487\text{\AA}$. Зразки для досліджень отримували з монокристалічних зливків простим сколюванням лезом скальпеля вздовж площини шарів (0001).

Ширина міжшарового простору монокристалів Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 більша за величину іонного радіусу кобальту (Co) $r_{\text{Co}}=0.82\text{\AA}$, що дозволяє реалізувати ефективне інтеркалювання зразків Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 без їх фізичного руйнування. Електрохімічна інтеркаляція кобальту здійснювалась методом "тягнучого електричного поля". Як електроліт використовували насичений водний розчин CoSO_4 . Для інтеркалювання використовували зразки Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 , розмірами $5\times 5\times 1\text{ мм}$. Оскільки d-елементи мають невисокий потенціал виділення, впровадження проводили в гальваностатичному режимі струмами, густина яких не перевищувала $0,4\text{ мА/см}^2$, що забезпечує відсутність осадження впроваджуваної домішки або її солей на зразках та електродах електрохімічної комірки. Під дією зовнішнього постійного електричного поля відбувалось впровадження іонів Co^{2+} в міжшаровий простір кристалів Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 . Режимми інтеркалювання задавались величиною густини струму j , концентрація інтеркалянта визначалась добутком jt (t - час інтеркалювання). Для інтеркалювання використовували зразки, сколені з однієї шайби, вплив концентрації впровадженого кобальту на властивості Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 визначався на одній і тій же групі зразків шляхом доінтеркаляції. Впровадження відбувалось в закритій електрохімічній комірці (тип) ЯСЕ-2 без захисної атмосфери при кімнатній температурі ($T=300\text{ K}$). Магнітні характеристики інтеркалатів $\text{Co}_{0.15}\text{Bi}_2\text{Se}_3$, $\text{Co}_{0.15}\text{Bi}_2\text{Te}_3$ визначали методом магнітометрії па вібраційному магнітометрі "Vibrating Magnetometer 7404 VSM" в магнітних полях, напруженістю до 3000 ерстед без захисної атмосфери при кімнатній температурі ($T=300\text{ K}$).

З метою визначення впливу постійного магнітного поля B та впровадження елементів групи заліза (Co) в шаруваті напівпровідники, інтеркалювання проводили як у відсутності магнітного поля, так і при його накладанні паралельно її перпендикулярно кристалографічній осі \bar{c} кристалу. Градієнтне магнітне поле створювали магнітами $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, відстані між якими становила 10 мм. Зразки Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 розташовували посередині між магнітами, перпендикулярно більшій площині останніх: в місці розташування зразка (на межі розділу фаз) величина градієнта магнітного поля становила $\approx 0,7\text{ Т/см}$, а його значення змінюється від 0,08 до $0,12\text{ Т}^2/\text{см}$. Дослідження залежностей питомою магнітного моменту від напруженості магнітного поля для інтеркалатів $\text{Co}_{0.15}\text{Bi}_2\text{Se}_3$ та $\text{Co}_{0.15}\text{Bi}_2\text{Te}_3$, отриманих електрохімічним інтеркалюванням в градієнтному магнітному полі, проілюстровані на фіг. 1-2 відповідно.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб одержання напівпровідникових матеріалів, які мають феромагнітні властивості при кімнатній температурі, що базується на методі електрохімічного інтеркалювання іонів кобальту Co^{2+} у міжшаровий простір монокристалів шаруватих напівпровідників Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 , який **відрізняється** тим, що процес впровадження іонів кобальту відбувається у зразки, які розташовані в постійному магнітному полі, направленому паралельно базовій площині кристалу та перпендикулярно напрямку електричного струму.



Фіг. 1

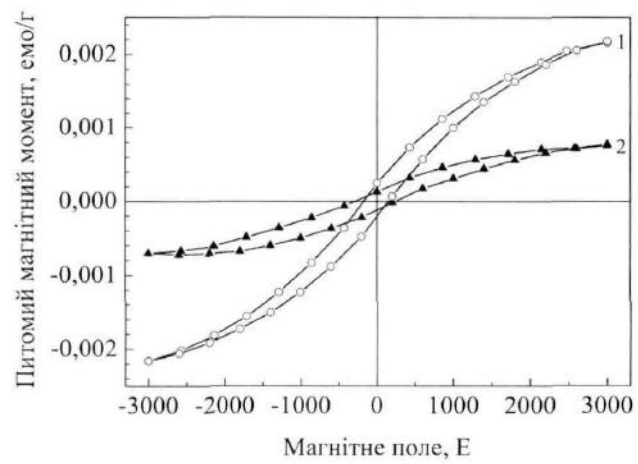


Fig. 2

Комп'ютерна верстка Г. Паяльніков

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601