

## Вплив інтеркалювання кобальтом на властивості шаруватих кристалів $\text{In}_2\text{Se}_3$

В.Б. Болецьк<sup>1,\*</sup>, А.Д. Шевченко<sup>2</sup>, З.Р. Кудринський<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Інститут проблем матеріалознавства НАН України, Чернівецьке відділення,  
вул. І. Вільде, 5, 58001 Чернівці, Україна

<sup>2</sup> Інститут металофізики НАН України, бул. Академіка Вернадського, 36, 03680 Київ, Україна

(Одержано 26.06.2012; опубліковано online 29.10.2012)

Досліджено вплив інтеркалювання іонів  $\text{Co}^{2+}$  на властивості монокристалів  $\text{In}_2\text{Se}_3$ . Показано, що впровадження кобальту в  $\text{In}_2\text{Se}_3$  призводить до зменшення постійної ґратки перпендикулярно базовій площині кристалу, залишаючи при цьому незмінним структурний тип досліджуваних зразків. В інтеркалатах  $\text{Co}_{0.15}\text{In}_2\text{Se}_3$ , отриманих впровадженням кобальту в постійному магнітному полі, виявлено прояв феромагнетизму; залежність магнітного моменту кобальтових інтеркалатів  $\text{In}_2\text{Se}_3$  від напруженості магнітного поля має вигляд петлі гістерезису.

**Ключові слова:** Інтеркалювання, Кобальт,  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , Магнітне поле, Феромагнетизм.

PACS numbers: 61.43.Dq, 75.50.Pp, 75.60.Ej

### 1. ВСТУП

$\text{In}_2\text{Se}_3$  – напівпровідникова сполука, яка належить до групи кристалів типу  $A^3B^6$ , та кристалізується в шарувату структуру [1]. Особливістю сполук цього класу є яскраво виражена дефектність, тобто 1/3 катіонних позицій залишається вакантними, які, в принципі, хаотично розупорядковані. Для нього характерно велике число структурних модифікацій і складних низькотемпературних фаз [1, 2]. Крім того, шаруваті напівпровідники  $\text{In}_2\text{Se}_3$  являються так званими «інтеркалатними матеріалами» – сполуками, в кристалічну ґратку яких зворотнім чином можуть бути впроваджені чужорідні об'єкти: атоми, молекули і навіть фрагменти кристалічних ґраток інших матеріалів [3-5].

Актуальність дослідження інтеркальованих шаруватих напівпровідників визначається використанням їх в якості зручних модельних систем для вивчення вкладу термодинамічних функцій електронної підсистеми в загальні термодинамічні функції матеріалу та формування його фазової діаграми. Цьому сприяє можливість вибору в широких межах типу впроваджуваної домішки та варіювання величини її концентрації, зберігаючи при цьому кристалічну структуру базової сполуки, що дозволяє отримувати матеріали з «програмованими» властивостями.

Із розвитком наномагнетизму та спітроніки велику увагу приділяють дослідженням по інтеркалюванню шаруватих напівпровідників 3d-перехідними елементами, що відкриває додаткові можливості модифікації їх магнітних властивостей та створення квазідвовимірних магнетиків [6, 7]. Інтерес до напівпровідників з магнітними властивостями на основі шаруватих кристалів обумовлений їх сильною анізотропією та, як наслідок, можливістю неоднорідного розподілу домішки в кристалічній ґратці. Різні стани магнітної домішки можуть призводити до утворення феромагнітних доменів, що представляє зацікавленість для практичного застосування.

### 2. ОБ'ЄКТ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Монокристали  $\text{In}_2\text{Se}_3$  вирощували методом Бріджмена із стехіометричного розплаву при температурному градієнті на фронті кристалізації 15 град/см та швидкості росту 1 мм/год. Отримані матеріали володіють яскраво вираженою шаруватістю структури по всій довжині зливка. Проведений рентгенівський аналіз показав, що вони володіють структурою  $\alpha$ -фази, яка описується просторовою групою  $R\bar{3}m$  тригональної сингонії, параметри ґратки отриманих кристалів  $\text{In}_2\text{Se}_3$  становили  $a = 4,05 \text{ \AA}$ ,  $c = 28,771 \text{ \AA}$ , що добре узгоджується з відомими літературними даними [8, 9]. Крім того слід відмітити, що згідно [10]  $\alpha$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  володіє доменною структурою.

Інтеркалювання шаруватих кристалів  $\text{In}_2\text{Se}_3$  проведено електрохімічним методом з насиченого водного розчину  $\text{CoSO}_4$ . Процес інтеркаляції монокристалічних зразків  $\text{In}_2\text{Se}_3$  було реалізовано за допомогою методу «тягнутого» електричного поля [11] в гальваностатичному режимі невеликими струмами ( $\leq 0,4 \text{ mA/cm}^2$ ), для запобігання виділенню металу у вільному стані на зразках та електродах. Пропускаючи через електрохімічну комірку електричний струм необхідної величини, було впроваджено іони  $\text{Co}^{2+}$  в шаруватий кристал. Концентрацію введеної домішки  $x$  ( $0,01 \leq x \leq 0,15$ ;  $x$  – кількість впроваджених іонів кобальту на одну формульну одиницю кристалу) визначали за кількістю електрики, що пройшла через комірку, тобто контрольованими параметрами в процесі реакції інтеркаляції були густина електричного струму та тривалість процесу.

З метою визначення впливу постійного магнітного поля  $B$  на впровадження кобальту в  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , інтеркалювання проводили як у відсутності магнітного поля, так і при його накладанні перпендикулярно кристалографічній вісі  $\bar{c}$  кристалу. Магнітне поле створювали постійними неодимовими магнітами, величина магнітного поля в місці розташування

\* chimsp@ukrpost.ua

зразка становила 4 кЕ.

Контроль кристалічної структури вирощених кристалів проводився на установці ДРОН-3 в Cu-K $\alpha$ -випромінюванні. Для обробки отриманих дифрактограм використовували програмне забезпечення LATTEK-KARTA.

Магнітні характеристики інтеркалатів Co<sub>0,15</sub>In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> досліджували методом магнітометрії на вібраційному магнітометрі «Vibrating Magnetometer 7404 VSM» в магнітних полях, напруженістю до 3000 ерстед. Чутливість магнітометра складає  $\sim 10^{-7}$  EMU, що дозволяє проводити виміри магнітного моменту на зразках масою одиниці міліграм. Маса зразків Co<sub>0,15</sub>In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> визначалась з допомогою електронних мікроваг AB135-S/FACT з автокомпенсацією (чутливість  $10^{-5}$  г) та становила 0,11796 грам. Виміри магнітного моменту виконані вздовж та впоперек вісі  $\vec{c}$  кристала.

### 3. АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ

Дифрактограми чистого та інтеркальованого кобальтом ( $x_{Co} = 0,15$ ) монокристалів In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> приведено на рис. 1. Наявність відбивань 00 $l$  ( $l = 3, 6, 9, 12, 15, 18$ ) для зразків In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> та Co<sub>0,15</sub>In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> свідчать, що структурний тип та просторова група інтеркальованих зразків Co<sub>0,15</sub>In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> залишається без змін. Впровадження кобальту в In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> підтверджується уширенням дифракційних піків інтеркальованих зразків в порівнянні із чистою сполукою. Виміряні параметри елементарної комірки монокристалів Co<sub>0,15</sub>In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>  $a = 4,052$  Å,  $c = 28,727$  Å. Як бачимо, інтеркалювання Co в In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> призводить до зменшення постійної ґратки в напрямку кристаліграфічної вісі  $\vec{c}$  та незначній зміні постійної ґратки в площині шарів ( $\perp \vec{c}$ ). Така поведінка кристаліграфічних параметрів шаруватих напівпровідників характерна при їх інтеркалюванні 3d-перехідними елементами [12-14]. Враховуючи структуру та властивості досліджуваних матеріалів, даний факт можна пояснити як і в роботах [12, 14] гібридизацією p-станів Se, який знаходиться на межі п'ятишарового пакету ...Se-In-Se-In-Se..., з 3d-орбіталами атомів інтеркалянта (Co) і, як наслідок, утворення ковалентно-подібних зв'язків In-Co-In між впровадженим атомом та кристалічною матрицею In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Дані зв'язки проявляють стягуючу дію на кристалічні шари ґратки-матриці, що призводить до зменшення параметра  $c$ .

Шаруваті напівпровідникові кристали по своїм властивостям являються парамагнетиками. Інтеркалювання таких сполук атомами 3d перехідних металів, які володіють феромагнетизмом, може призвести до впливу не тільки на характер взаємодії носіїв заряду як у випадку впровадження іонів лужних металів [15, 16], а і до зміни магнітних властивостей самого кристала. Наявність слабого ван-дер-Ваальсівського зв'язку між шарами кристалічної ґратки сприяє локалізації впроваджуваних атомів в октаедричних та тетраедричних порожнинах міжшарового простору.

Крім того, на хід та характер впровадження феромагнітних атомів може впливати і постійне магнітне поле, в яке поміщається зразок в процесі

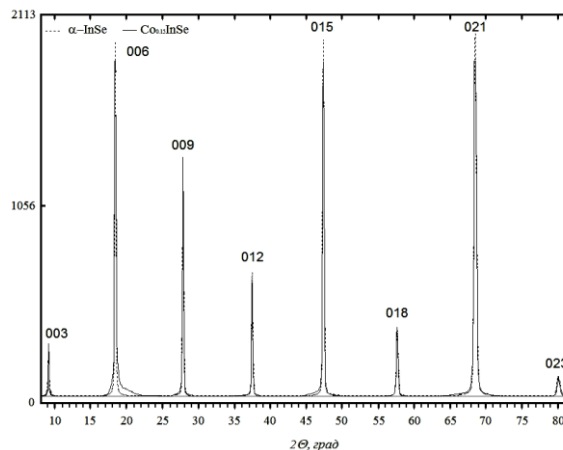


Рис. 1 – Дифрактограми зразків In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> та інтеркалатів Co<sub>0,15</sub>In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>

інтеркалювання. На рис. 2 представлено залежності питомого магнітного моменту для зразків Co<sub>0,15</sub>In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> інтеркальованих в магнітному полі, які мають форму гістерезисних петель [17]. Слід відмітити, що для зразків Co<sub>0,15</sub>In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> інтеркальованих без магнітного поля дані залежності не спостерігаються. Кристали In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, як всі шаруваті напівпровідники A<sup>3</sup>B<sup>6</sup>, являються анізотропними, тому вимірювання магнітного моменту були проведені в напрямках  $\parallel$  та  $\perp$  шарам. Як видно з рис. 2, характер залежності  $m = f(H)$ , отриманої вздовж шарів інтеркалянта Co<sub>0,15</sub>In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, типовий для феромагнітної взаємодії між атомами кобальту, а питомий магнітний момент насичення  $m_s = 0,043344$  emu/g, при напруженості магнітного поля  $H = 3000$  ерстед. У випадку вимірювань перпендикулярно площині шарів, поведінка  $m = f(H)$  відповідає феромагнітній взаємодії між шарами, а намагніченість становить  $m_s = 0,02146$  emu/g. Величина коерцитивної сили становить  $H_c = 122,82$  ерстед та  $H_c = 188,72$  ерстед відповідно вздовж та впоперек площині шарів зразків Co<sub>0,15</sub>In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, що характерно в обох випадках для магнітотвердих феромагнетиків.

Як вже згадувалось вище, наявність двох різних типів кристалічного зв'язку в шаруватих напівпровідниках сприяє тому, що інтеркальовані атоми можуть заповнювати тільки дві різні сукупності позицій

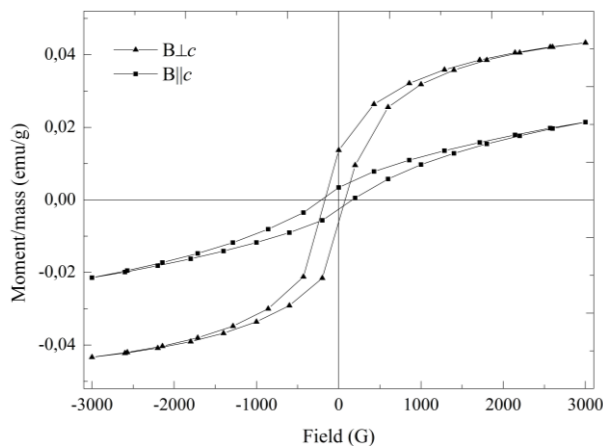


Рис. 2 – Залежності питомого магнітного моменту від напруженості магнітного поля для інтеркалатів Co<sub>0,15</sub>In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> отримані при напрямку поля вздовж та впоперек площині шарів

у ван-дер-Ваальсівському просторі – октаедричні та тетраедричні порожнини координовані халькогеном [18]. В нашому випадку енергетично вигідним є впровадження кобальту октаедричні порожнини міжшарового простору. Також слід врахувати, що існування різних дефектів, які порушують трансляційну симетрію кристала, ініціюють перерозподіл впроваджених атомів, а також обумовлені цим ефекти їх локалізації на даних дефектах з утворенням сукупності впроваджених атомів (кластерів). Накладання магнітного поля призводить до намагнічування атомів кобальту та їх впровадження під дією поля в структуру шару. Крім того, під дією поля може відбуватися взаємодія атомів кобальту напряму між собою в напрямку шарів та обмінної взаємодії через атом Se перпендикулярно площині шарів, аналогічно взаємодії між атомами в кристалах  $MnA^3B^6$  [19, 20]. Така взаємодія призводить до встановлення в межах кластерів Co магнітного порядку, який може охоплювати декілька шарів.

#### 4. ВИСНОВКИ

Електрохімічне впровадження атомів кобальту в шаруваті кристали  $In_2Se_3$  не призводить до зміни структурного типу кристалів та супроводжується зменшенням параметра кристалічної ґратки, в напрямку перпендикулярно базовій площині. Для інтеркалатів  $Co_{0.15}In_2Se_3$ , отриманих інтеркалюванням в постійному магнітному полі, спостерігається залежність магнітного моменту від напруженості магнітного поля, яка має форму петель гістерезису та відсутня у випадку впровадження кобальту в  $In_2Se_3$  без магнітного поля. Припускається, що даний факт обумовлений ферромагнітною обмінною взаємодією атомів кобальту та утворенням впорядкованих ферромагнітних кластерів Co.

### Влияние интеркалирования кобальтом на свойства слоистых кристаллов $In_2Se_3$

В.Б. Боledзюк<sup>1</sup>, А.Д. Шевченко<sup>2</sup>, З.Р. Кудринский<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Институт проблем материаловедения НАН Украины, Черновицкое отделение, ул. И Вильде, 5, 58001 Черновцы, Украина*

<sup>2</sup> *Институт металлофизики НАН Украины, бульвар Академика Вернадского, 36, 03680 Киев, Украина*

Исследовано влияние интеркалирования ионов  $Co^{2+}$  на свойства монокристаллов  $In_2Se_3$ . Показано, что внедрение кобальта в  $In_2Se_3$  приводит к уменьшению постоянной решетки в направлении перпендикулярном базовой плоскости кристалла, оставляя при этом неизменным структурный тип исследуемых образцов. В интеркалатах  $Co_{0.15}In_2Se_3$ , полученных внедрением кобальта в постоянном магнитном поле, обнаружено проявление ферромагнетизма; зависимость магнитного момента кобальтовых интеркалатов  $In_2Se_3$  от напряженности магнитного поля имеет вид петли гистерезиса.

**Ключевые слова:** интеркалирование, кобальт,  $In_2Se_3$ , магнитное поле, ферромагнетизм.

### Influence of Intercalation Cobalt on Properties of Layered Crystals $In_2Se_3$

V.B. Boledzyuk<sup>1</sup>, A.D. Shevchenko<sup>2</sup>, Z. R. Kudrynskiy<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Institute of Materials Science Problems NAS of Ukraine, Chernivtsi Department, 5, Iryna Vilde str., 58001 Chernivtsi, Ukraine*

<sup>2</sup> *Kurdyumov Institute of Metallophysics NAS of Ukraine, 36, bulv. Akademika Vernadskogo, 03680 Kiev, Ukraine*

Influence intercalation ions of  $Co^{2+}$  on properties of monocrystals  $In_2Se_3$  was investigated. It is shown that cobalt intercalation in  $In_2Se_3$  leads to decrease of a constant lattice in a direction perpendicular to a base plane of a crystal, leaving thus invariable structural type of investigated samples. A ferromagnetism was established in  $Co_{0.15}In_2Se_3$  intercalates, obtained by intercalation in a magnetic field. The dependence of the magnetic moment cobalt intercalates  $In_2Se_3$  on the strengths of the magnetic field has a view of a hysteresis loop.

**Keywords:** Intercalation, Cobalt,  $In_2Se_3$ , Magnetic Field, Ferromagnetism.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- З.С. Медведева, *Халькогениды элементов III-B подгруппы периодической системы* (Москва: Наука: 1968).
- G. Micocci, A. Tepore, R. Rella, P. Siciliano, *phys. status solidi a* **126**, 437 (1991).
- И.И. Григорчак, З.Д. Ковалюк, С.П. Юрценюк, *Изв. АН СССР. Сер. Неорган. матер.* **17** №3, 412 (1981).
- В.Б. Боledзюк, А.В. Заслонкін, З.Д. Ковалюк, М.М. Пирля, *УФЖ* **56** №4, 376 (2011) (V.B. Boledzyuk, A.V. Zaslonskin, Z.D. Kovalyuk, M.M. Pyrlya, *Ukr. J. Phys.* **56**, 376 (2011)).
- А.В. Заслонкін, З.Д. Ковалюк, И.В. Минтянский, *Неорган. матер.* **43** №12, 1415 (2007).

6. Б.П. Захарченя, В.Л. Корнев, *УФН* **175** №6, 629 (2005) (B.P.Zakharchenya, V.L. Korenev, *Phys. Usp.* **48**, 603 (2005)).
7. Ю.Г. Кусраев, *УФН* **180** №7, 759 (2010) (Yu.G. Kusrayev, *Phys. Usp.* **53**, 725 (2010)).
8. O. Kozo, Y. Murakami, Y. Tomiie, *J. Phys. Soc. Jap.* **21**, 1848 (1966).
9. N. Narita, S. Nagai, Sh. Saito, K. Nakaо, *J. Phys. Soc. Jap.* **64** No5, 1622 (1995).
10. J. van Landuyt, G. van Tendeloo, S. Amelinckx, *phys. status solidi a* **30**, 299 (1975).
11. З.Д. Ковалюк, М.Н. Пырля, А.И. Середюк, К.Д. Товстюк, *Изв. АН СССР. Неорган. матер.* **21** №10, 1652 (1985).
12. А.В. Куранов, В.Г. Плещев, А.Н. Титов, Н.В. Баранов, Л.С. Красавин, *ФТП* **42** №11, 2029 (2000) (A.V. Kuranov, V.G. Pleshchev, A.N. Titov, N.V. Baranov, L.S. Krasavin, *Phys. Solid State* **42**, 2089 (2000)).
13. И.М. Стахира, Н.К. Товстюк, В.Л. Фоменко, В.М. Цмоць, А.Н. Щупляк, *ФТП* **45** №10, 1308 (2011) (I.M. Stakhira, N.K. Tovstyuk, V.L. Fomenko, V.M. Tsmots, A.N. Shchupliak, *Semiconductors* **45**, 1258 (2011)).
14. З.Д. Ковалюк, В.Б. Боledзюк, В.В. Шевчик, В.М. Каминский, А.Д. Шевченко, *ФТП* **46** №8, 995 (2012) (Z.D. Kovalyuk, V.B. Boledzyuk, V.V. Shevchyk, V.M. Kaminskii, A.D. Shevchenko, *Semiconductors* **46**, 971 (2012)).
15. V.K. Lukuannyuk, S.P. Voronyuk, Z.D. Kovalyuk, *phys. status solidi b* **155**, 717 (1989).
16. Л.Н. Булаевский, *УФН* **116** №7, 449 (1975) (L.V. Bulaevskii, *Sov. Phys. Usp.* **18**, 514 (1975)).
17. С.В. Вонсовский, *Магнетизм* (Москва: Наука: 1971).
18. T. Hibma, *Intercalation Chemistry* (eds. M.S. Wittingham, A.J. Jacobsen) (London: Acad. Press: 1982).
19. В.В. Слынько, А.Г. Хандожко, З.Д. Ковалюк, А.В. Заслонкин, В.Е. Слынько, М. Arciszewska, W.D. Dobrowolski, *ФТП* **39** №7, 806 (2005) (V.V. Slyn'ko, A.G. Khandozhko, Z.D. Kovalyuk, A.V. Zaslونkin, V.E. Slyn'ko, M. Arciszewska, W.D. Dobrowolski, *Semiconductors* **39**, 772 (2005)).
20. T.M. Pekarek, M. Duffy, J. Garner, B.C. Crooker, I. Miotkowski, A.K. Ramdas, *J. Appl. Phys.* **87**, 6448 (2000).