

Феромагнетизм при кімнатній температурі в шаруватих напівпровідникових кристалах InTe, інтеркальованих кобальтом

В.Б. Боледзюк¹, З.Р. Кудринський^{1,*}, З.Д. Ковалюк¹, А.Д. Шевченко²

¹ Інститут проблем матеріалознавства імені І.М. Францевича Національної академії наук України, Чернівецьке відділення, вул. Трини Вільде, 5, 58001 Чернівці, Україна

² Інститут металофізики імені Г.В. Курдюмова Національної академії наук України, бульвар Академіка Вернадського, 36, 03680 Київ-142, Україна

(Одержано 16.11.2014; опубліковано online 25.03.2015)

Досліджено магнітні властивості шаруватих кристалів Co_xInTe , інтеркальованих кобальтом електрохімічним способом в постійному градієнтному магнітному полі, а також морфологію ван-дер-ваальсівських поверхонь шарів цих кристалів. Встановлено, що в досліджуваних інтеркалатах на ван-дер-ваальсівських площинах міжшарового простору відбувається формування кластерів домішки, які складаються з наночастинок кобальту. В досліджуваних інтеркалатах Co_xInTe при кімнатній температурі виявлено магнітні властивості, характерні для магнітотвердих феромагнітних матеріалів.

Ключові слова: Шаруваті кристали, InTe, Інтеркаляція, Феромагнетизм, Напівпровідники, Кобальт.

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

1. ВСТУП

Сучасний розвиток матеріалознавства вимагає розробки методів керованого синтезу бінарних напівпровідникових сполук із необхідною структурою, складом і, як наслідок, необхідними, наперед прогнозованими, електрофізичними властивостями. Шаруваті сполуки групи $A^{\text{III}}B^{\text{VI}}$ ($A - \text{In, Ga}$; $B - \text{Se, Te}$) знаходять застосування в різних галузях напівпровідникової техніки – пьезоелектроніці, детекторах інфрачервоного та радіаційного випромінювання, фоточутливих гетеропереходах, спінтроніці, твердо-тільних накопичувачах водню, тощо [1-8]. Варто також відмітити, що до кристалів цієї групи в останні декілька років спостерігається значний сплеск інтересу дослідників, пов'язаний з перспективами дослідження двовимірних (2D) напівпровідникових кристалів і створення 2D функціональних пристроїв на їх основі [9-13].

Окрім цього, дані сполуки за допомогою інтеркалювання здатні поглинати в себе та локалізувати в міжшаровому просторі атоми та іони різноманітних елементів [14,15], зберігаючи при цьому вихідну кристалічну структуру. Особливо актуальним є дослідження шаруватих напівпровідників, інтеркальованих магнітними елементами групи заліза (Fe, Co, Ni) [16-19]. Отримані сполуки-інтеркалянти поєднують в собі як напівпровідникові властивості, притаманні вихідним сполукам, так і магнітні властивості інтеркальованих домішок.

Монотелурид індію InTe кристалізується по типу TlSe, просторова група $I4/mcm$ [20]. Він займає особливе місце серед шаруватих напівпровідників $A^{\text{III}}B^{\text{VI}}$ завдяки більш складній кристаліграфічній структурі порівняно із іншими сполуками $A^{\text{III}}B^{\text{VI}}$. Іони In^{3+} тетраедрично скоординовані до іонів Te^{2+} формуючи ланцюжки $\text{InTe}_{4/2}$ типу SiS, тоді як іони In^+ утворюють восьмикратну тетрагональну антипризматичну координацію до іонів Te^{2-} . Хімічно відмінні іони In^{3+} та In^+ займають два різних кристаліграфічних положення

(рис. 1) та запобігають вільній передачі електронів від In^+ до In^{3+} . Дослідження монокристалів InTe в основному зосереджені на вивченні структурних [21, 22] та електричних властивостей [23, 24]. На даний час відсутні дані про дослідження інтеркалатів на основі телуриду індію.

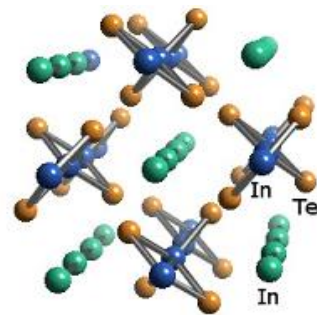


Рис. 1 – Кристалічна структура InTe. Кристаліграфічно відмінні атоми In^+ та In^{3+} зображені відповідно зеленими та синіми сферами. Атоми Te зображені жовтим кольором

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Відомо [20], що монотелурид індію кристалізується при температурі 969 K в тетрагональній сингонії, а при підвищенні температури та тиску переходить в кубічну модифікацію NaCl. Монокристалічні зливки InTe отримували методом Бріджмена із розчину стехіометричного складу. Стехіометрія отриманих кристалів, їх однофазність та однорідність контролювались рентгенографічним методом. Структурні характеристики отриманих кристалів становили $a = 8,455 \text{ \AA}$, $c = 7,136 \text{ \AA}$ (просторова група $I4/mcm$) та відповідають літературним даним [25]. Для експериментів використовували зразки розмірами $5 \times 5 \times 1 \text{ мм}^3$.

Інтеркалювання іонів Co^{2+} в міжшаровий простір InTe здійснювали електрохімічним методом в гальваностатичному режимі. Детально інтеркалювання 3-d

* kudrynskyi@gmail.com

перехідних металів в шаруваті напівпровідники $A^{III}B^{VI}$ описано в [17, 19]. Структурні дослідження отриманих інтеркалатів Co_xInTe ($x=0,1$) проводили методом атомно-силової мікроскопії (АСМ) з використанням мікроскопа Nanoscope IIIa Dimension 3000SPM. Радіус зонду становив не більше 10 нм, а всі вимірювання проводили *ex situ*. Магнітні характеристики інтеркалатів Co_xInTe досліджували методом магнітометрії на магнітометрі «Vibrating Magnetometer 7404 VSM» в магнітних полях, напруженістю до 3000 ерстед.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Проведений рентгеноструктурний аналіз отриманих інтеркалатів $Co_{0,1}InTe$ показав, що структурний тип та параметри ґратки інтеркальованих зразків $InTe$ залишаються незмінними. Даний факт характерний для шаруватих напівпровідників $A^{III}B^{VI}$ та дихалькогенідів TiX_2 (X-S, Se, Te), інтеркальованих магнітними домішками [16, 26, 27]. Така поведінка кристалографічних параметрів пояснюється конкуруючою дією гібридизації 3d-орбіталей атомів Co з p-станами Te (утворення «стягуючих» зв'язків Te-Co-Te) та відштовхування атомів Te.

Шаруваті кристали $InTe$ завдяки своїй структурі, характеризуються більш високою густиною дефектів на ван-дер-ваальсівських площинах міжшарового простору порівняно з іншими шаруватими кристалами, зокрема $InSe$ та $GaSe$. На даних дефектах в процесі електрохімічного інтеркалювання існує ймовірність адсорбції атомів чи молекул інтеркалянта та зародження острівків домішки на поверхні напівпровідника. За рахунок таких протяжних дефектів можливе утворення наноструктур інтеркалянта, які в свою чергу будуть впливати на властивості вихідних кристалів. На рис. 2 представлено АСМ-зображення внутрішніх поверхонь інтеркалатів $Co_{0,1}InTe$. Дані сполуки отримані інтеркалюванням в постійному магнітному полі величиною 4 кОе. На даному зображенні спостерігається велика кількість дрібних нанотворень висотою 10÷20 нм, які скупчені в кластери з латеральними розмірами 1÷2 мкм. Крім того, також спостерігаються окремі нанотворення пірамідальної форми (рис. 2, б, в). Їх висота становить близько 50÷100 нм, хоча існують поодинокі нановключення висотою більше 100 нм. Причиною появи таких різних нанотворень може бути стан ван-дер-ваальсівських поверхонь шаруватого кристалу. Ймовірно формуван-

ня скупчень інтеркалянта відбувається в місцях локалізації дефектів на ван-дер-ваальсівських площинах $InTe$, а утворення окремих нанотворень – в напустотах на поверхні шарів. На нашу думку зародження та формування кластерів кобальту в міжшаровому просторі $InTe$ відбувається за рахунок явища «самоорганізації» атомів інтеркалянта. Вирішальну роль в цьому процесі відіграє обмінна магнітна взаємодія між атомами кобальту. Слід також врахувати і наявність зовнішнього постійного магнітного поля в процесі інтеркалювання. Його дія сприяє утворенню як кластерів кобальту, так і його окремих пірамідальних нанотворень.

Як показали попередні наші дослідження, інтеркалювання шаруватих напівпровідників магнітними елементами в постійному магнітному полі [16-19] змінює властивості вихідних зразків. Після такого інтеркалювання, в парамагнітних шаруватих кристалах спостерігається так званий «ферромагнітний відгук» – інтеркальовані зразки проявляють ферромагнітні властивості. Ці властивості полягають у появі гістерезисних кривих намагнічування, які характерні для ферромагнітних матеріалів.

На рис. 3 представлено залежності питомого магнітного моменту від напруженості магнітного поля для інтеркалатів Co_xInTe з різними концентраціями впровадженого кобальту ($x=0,1; 0,15$). Слід відразу зауважити, для інтеркалатів Co_xInTe отриманих електрохімічним інтеркалюванням без прикладання магнітного поля подібні властивості не спостерігалися. Цей факт наводить на думку про фактор впливу градієнтного магнітного поля на формування та властивості інтеркалатів 3d-перехідних металів на основі шаруватих напівпровідників.

Шаруватим напівпровідниковим кристалом характерна сильна анізотропія структурних та електронних характеристик в напрямках вздовж та перпендикулярно площині шарів. Як видно з представлених залежностей, криві $m=f(H)$ для обидвох зразків залежать від напрямку магнітного поля відносно площини шарів кристала та концентрації впровадженого кобальту. Значення коерцитивної сили H_c , визначені з рис. 3 складають 205,66 та 177,57 Е для $Co_{0,1}InTe$ і 144,13 та 145,26 Е для $Co_{0,15}InTe$ відповідно для напрямку поля H вздовж та поперек площини шарів кристала, що характерно для магнітотвердих ферромагнітних матеріалів.

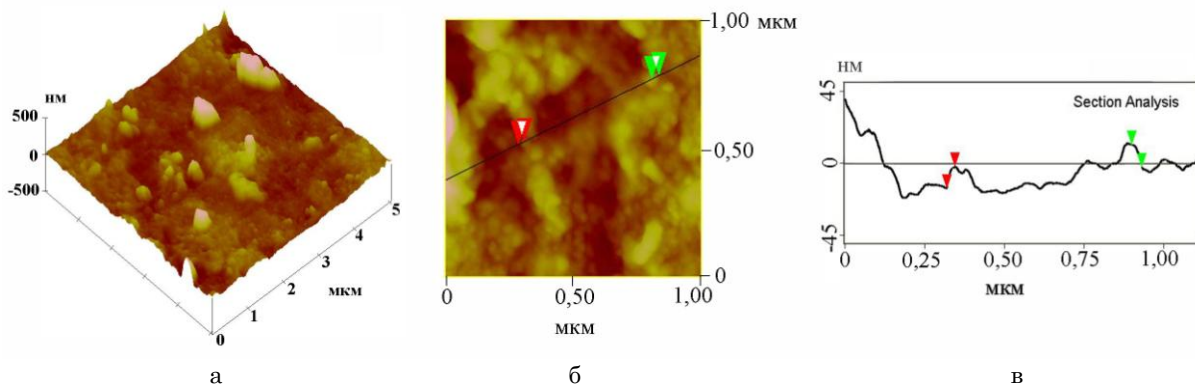


Рис. 2 – Тривимірне (а) та двовимірне (б) АСМ-зображення ван-дер-ваальсівської поверхні $InTe$, інтеркальованого кобальтом в магнітному полі; розподіл нанотворень за висотою вздовж лінії на двовимірному АСМ-зображенні

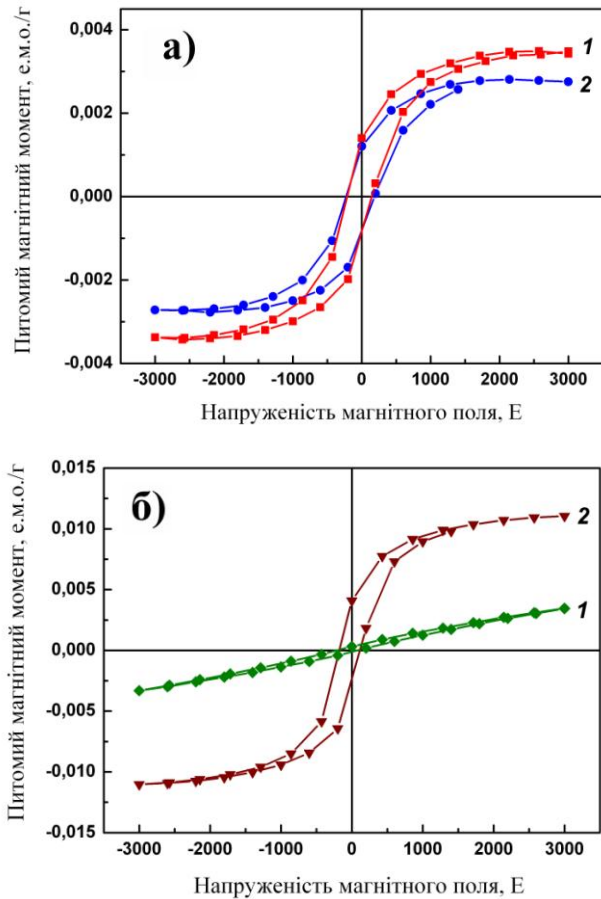


Рис. 3 – Залежність питомого магнітного моменту від напруженості магнітного поля для інтеркалатів $\text{Co}_{0.1}\text{InTe}$ (а) та $\text{Co}_{0.15}\text{InTe}$ (б), інтеркальованих в магнітному полі: 1 – магнітне поле направлено перпендикулярно площині шарів; 2 – магнітне поле направлено вздовж площини шарів

Значення питомого магнітного моменту насичення m_s в конфігурації $H \parallel c$ для зразків $\text{Co}_{0.1}\text{InTe}$ та $\text{Co}_{0.15}\text{InTe}$ відрізняються незначно (відповідно $3,45 \times 10^{-3}$ та $3,396 \times 10^{-3}$ е.м.о./г) на відміну від значень m_s для конфігурації $H \perp c$ які становлять відповідно $2,79 \times 10^{-3}$ та $11,04 \times 10^{-3}$ е.м.о./г. Вид гістерезисних петель для залежностей $m = f(H)$ у напрямку магнітного поля вздовж шарів свідчить про феромагнітну взаємодію між атомами кобальту. Що стосується виду залежностей $m = f(H)$ для напрямку поля перпендикулярно площині шарів, то в цьому випадку він характерний для феромагнітної взаємодії між шарами.

Відмінності між залежностями $m = f(H)$ при різних напрямках магнітного поля інтеркалатів Co_xInTe можна пояснити, беручи до уваги кристалічну будову шаруватих сполук $A^{\text{III}}B^{\text{VI}}$ та результати АСМ-досліджень приведені вище. При інтеркалю-

ванні шаруватих кристалів, інтеркалянт локалізується у ван-дер-ваальсівських щілинах, між атомами халькогену. Структура ковалентних шарів ...В–А–А–В... залишається при цьому незмінною. В залежності від концентрації інтеркальованого кобальту (величина та кількість утворених кластерів) можлива взаємодія кластерів безпосередньо між собою в площині шару, а також обмінна взаємодія між шарами через атом Se. Про подібну взаємодію через атом халькогену для шаруватих сполук $\text{MnA}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$ повідомляється зокрема в [28]. Як видно з аналізу кривих $m = f(H)$ $\text{Co}_{0.1}\text{InTe}$ та $\text{Co}_{0.15}\text{InTe}$ (напрямок магнітного поля перпендикулярно площині шарів) значення питомого магнітного моменту практично однакові. Величина питомого магнітного моменту при напрямку магнітного поля вздовж шарів для $\text{Co}_{0.15}\text{InTe}$ більша ніж для $\text{Co}_{0.1}\text{InTe}$. Це свідчить про зростання взаємодії кластерів в площині шару за рахунок збільшення концентрації інтеркальованого кобальту.

При накладанні зовнішнього магнітного поля, в сформованих при інтеркалюванні кластерах кобальту, виникають магнітні заряди. Їх поява викликає розмагнічувальне поле, яке направлено протилежно істинному магнітному полю у феромагнітному кластері. Це поле характеризується розмагнічувальним фактором, величина якого залежить від напрямку зовнішнього магнітного поля. Згідно [29], чим більша відстань між магнітними зарядами, тим розмагнічувальний фактор буде меншим і відповідно меншим буде його протидія істинному магнітному полю. В нашому випадку, коли зовнішнє магнітне поле буде здійснювати більший вплив на залежність $m = f(H)$, оскільки взаємодія між кластерами кобальту обмежується ковалентними шарами вихідного кристалу InTe . На нашу думку, саме це є основною причиною відмінностей поведінки $m = f(H)$ для напрямків зовнішнього магнітного поля вздовж та поперек площини шарів для інтеркалянтів Co_xInTe .

4. ВИСНОВКИ

Використання постійного градієнтного магнітного поля при електрохімічному інтеркалюванні шаруватих кристалів InTe кобальтом призводить до формування на ван-дер-ваальсівських поверхнях міжшарового простору нанорозмірних включень (кластерів) домішки. Це призводить до зміни магнітних властивостей інтеркалянтів Co_xInTe ($x = 0,1; 0,15$) порівняно з неінтеркальованими зразками. Отримані сполуки Co_xInTe володіють при кімнатній температурі магнітними властивостями, характерними для феромагнітних матеріалів – отримані залежності питомого магнітного моменту від напруженості магнітного поля мають форму гістерезисних петель.

Ферромагнетизм при комнатной температуре в слоистых полупроводниковых кристаллах InTe, интеркалированных кобальтом

В.Б. Боледзюк¹, З.Р. Кудринский¹, З.Д. Ковалюк¹, А.Д. Шевченко²

¹ *Институт проблем материаловедения имени И.Н. Францевича Национальной академии наук Украины, Черновицкое отделение, ул. Ирины Вильде, 5, 58001 Черновцы, Украина*

² *Институт металлофизики имени Г.В. Курдюмова Национальной академии наук Украины, бульвар Академика Вернадского, 36, 03680 Киев-142, Украина*

Исследованы магнитные свойства слоистых кристаллов Co_xInTe, интеркалированных кобальтом электрохимическим способом в постоянном градиентном магнитном поле, а также морфологию ван-дер-ваальсовых поверхностей слоев этих кристаллов. Установлено, что в исследуемых интеркалатах на ван-дер-ваальсовых плоскостях межслояного пространства происходит формирование кластеров примеси, которые состоят из наночастиц кобальта. В исследуемых интеркалатах Co_xInTe при комнатной температуре выявлены магнитные свойства, характерные для магнитотвердых ферромагнитных материалов.

Ключевые слова: Слоистые кристаллы, InTe, Интеркаляция, Ферромагнетизм, Полупроводники, Кобальт.

Room Temperature Ferromagnetism in InTe Layered Semiconductor Crystals Intercalated by Cobalt

V.B. Boledzyuk¹, Z.R. Kudrynskiy¹, Z.D. Kovalyuk¹, A.D. Shevchenko²

¹ *Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of the National Academy of Sciences of Ukraine, Chernivtsi Branch, 5, Iryna Vilde Str., 58001 Chernivtsi, Ukraine*

² *Kurdyumov Institute of Metal Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine, 36, Akademika Vernadskogo Bulv., 03680 Kyiv-142, Ukraine*

The magnetic properties of Co_xInTe layered crystals electrochemically intercalated with cobalt in constant gradient magnetic field and the morphology of the van der Waals surfaces of layers of these crystals were studied. It was established that impurity clusters consisting of cobalt nanoparticles are formed in the intercalates under investigation on the van der Waals planes in the interlayer space. It was revealed that at room temperature the investigated Co_xInTe intercalates exhibit magnetic properties characteristic for magnetically hard ferromagnetic materials.

Keywords: Layered crystals, InTe, Intercalation, Ferromagnetism, Semiconductors, Cobalt.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- V.G. Dmitriev, G.G. Gurzadyhan, D.N. Nikogosyan, *Handbook of Nonlinear Optical Crystals* (Springer: Berlin: 1997).
- C. Kübler, R. Huber, S. Tübel, A. Leitenstorfer, *Appl. Phys. Lett.* **85** No 16, 3360 (2004).
- G.V. Lashkarev, A.I. Dmitriev, M.V. Radchenko, P.E. Butorin, V.I. Sichkovskiy, Z.D. Kovalyuk, A.I. Beskrovny, *6th Conference on Nuclear and Particle Physics*, art. no. 7, 29 (Luxor: Egypt: 2007).
- Yu.I. Zhirko, Z.D. Kovalyuk, M.M. Pyrlya, V.B. Boledzyuk, *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials*, 325 (Springer: Netherlands: 2001).
- Z.R. Kudrynskiy, Z.D. Kovalyuk, *Tech. Phys.* **59** No 8, 1205 (2014).
- V.M. Katerynchuk, Z.R. Kudrynskiy, *Semiconductors* **47** No 3, 345 (2013).
- Z.R. Kudrynskiy, Z.D. Kovalyuk, V.M. Katerynchuk, V.V. Khomyak, I.G. Orletsky, V.V. Netyaga, *Acta Phys. Pol. A* **124** No 4, 720 (2013).
- V.V. Slyn'ko, A.G. Khandozhko, Z.D. Kovalyuk, V.E. Slyn'ko, A.V. Zasloukin, M. Arciszewska, W. Dobrowolski, *Phys. Rev. B* **71**, 245301 (2005).
- X. Li, M. Lin, A.A. Puretzky, J.C. Idrobo, C. Ma, M. Chi, M. Yoon, C.M. Rouleau, I. Kravchenko, D.B. Geohegan, K. Xiao, *Sci. Rep.* **4**, 5497 (2014).
- G.W. Mudd, S.A. Svatek, T. Ren, A. Patané, O. Makarovskiy, L. Eaves, P.H. Beton, Z.D. Kovalyuk, G.V. Lashkarev, Z.R. Kudrynskiy, A.I. Dmitriev, *Adv. Mater.* **25** No 40, 5714 (2013).
- P. Hu, J. Zhang, M. Yoon, F. Wei, P. Tan, W. Zheng, J. Liu, X. Wang, J.C. Idrobo, D.B. Geohegan, K. Xiao, *Nano Research* **7** No 5, 694 (2014).
- P. Dey, J. Paul, N. Glikin, Z.D. Kovalyuk, Z.R. Kudrynskiy, A.H. Romero, D. Karaikaj, *Phys. Rev. B* **89** No 12, 125128 (2014).
- A.K. Geim, I.V. Grigorieva, *Nature* **499** No 7459, 419 (2013).
- Intercalated Layered Materials* (Ed. by F.A. Lévy) (Dordrecht: Reidel: 1979)
- R. Shollhorn, *Physica B* **99** No 1-4, 89 (1980).
- Z.D. Kovalyuk, V.B. Boledzyuk, V.V. Shevchyk, V.M. Kaminskii, A.D. Shevchenko, *Semiconductors* **46** No 8, 971 (2012).
- A.P. Bakhtinov, V.B. Boledzyuk, Z.D. Kovalyuk, Z.R. Kudrynskiy, O.S. Lytvyn, A.D. Shevchenko, *Phys. Solid. State* **55** No 6, 1148 (2013).
- V.B. Boledzyuk, Z.D. Kovalyuk, Z.R. Kudrynskiy, O.S. Litvin, A.D. Shevchenko, *Tech. Phys.* **59** No 10, 1462 (2014).
- V.B. Boledzyuk, Z.D. Kovalyuk, M.N. Pyrlya, A.D. Shevchenko, *Inorg. Mater.* **50** No 10, 976 (2014).
- Д.М. Чижиков, В.П. Счастливый, *Теллур и теллуриды* (Москва: Наука: 1966) (D.M. Chizhikov, V.P. Schastlivyy, *Tellur i telluridy* (Moskva: Nauka: 1966)).
- J.H.C. Hogg, H.H. Sutherland, *Acta Crystallogr. B* **32**, 2689 (1976).
- T. Chattopadhyay, R.P. Santandrea, H.G. Von Schnering, *J. Phys. Chem. Solids* **46** No 3, 351 (1985).

23. M.M. Nassary, S.A. Hussein, A.E. Belal, H.A. El-Shalkh, *phys. status solidi a* **145** No 1, 151 (1994).
24. V.V. Shchennikov, K.V. Savchenko, S.V. Popova, *Phys. Solid State* **42** No 6, 1036 (2000).
25. Landolt-Bornstei., *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*. V. 17, (Ed. by O. Madelung) (Berlin e.a.: Springer: 1983).
26. A.N. Titov, A.V. Kuranov, V.G. Pleshev,
27. Yu.M. Yarmoshenko, M.V. Yablonskikh, A.V. Postnikov, S. Plogmann, M. Neumann, A.V. Ezhov, E.Z. Kurmaev, *Phys. Rev. B* **63**, 035106 (2001).
28. V.G. Pleshchev, A.N. Titov, S.G. Titova, *Phys. Solid State* **45** No 3, 433 (2003).
29. G.V. Lashkarev, V.V. Slynko, Z.D. Kovalyuk, V.I. Sichkovskiy, M.V. Radchenko, P. Aleshkevych, R. Szymczak, W. Dobrowolski, R. Minikayev, *Mater. Sci. Eng. C* **27** No 5-8, 1052 (2007).
30. С. Тикадзуми, *Фізика ферромагнетизма* (М.: Мир: 1983) (S. Tikadzumi, *Fizika ferromagnetizma* (M.: Mir: 1983)).