

УДК: 537.216, 537.226

# ВИНИКНЕННЯ ФЕРОМАГНЕТИЗМУ В ШАРУВАТИХ НАПІВПРОВІДНИКАХ Ga Se , ІНТЕРКАЛЬОВАНИХ КОБАЛЬТОМ

*Досліджено вплив постійного магнітного поля на процес впровадження і магнітні властивості монокристалів GaSe та їх інтеркалатів Co<sub>0,15</sub>GaSe. Показано, що інтеркаляція кобальту в моноселенід галію не робить впливу на параметри кристалічної решітки GaSe*

*Ключові слова: шаруватий кристал, інтеркаляція, кобальт, магнітне поле, ферромагнетизм*

*Исследовано влияние постоянно-го магнитного поля на процесс внедрения и магнитные свойства монокристаллов GaSe и их интеркалатов Co<sub>0,15</sub>GaSe. Показано, что интеркаляция кобальта в моноселенид галлия не оказывает влияния на параметры кристаллической решётки GaSe*

*Ключевые слова: слоистый кристалл, интеркаляция, кобальт, магнитное поле, ферромагнетизм*

*The effect of a permanent magnetic field on the intercalation process and magnetic properties of GaSe single crystals and intercalates Co<sub>0.15</sub>GaSe was investigated. The ferromagnetism was established in the Co<sub>0.15</sub>GaSe intercalates, obtain by intercalation in a magnetic field*

*Keywords: layered crystal, intercalation, cobalt, magnetic field, ferromagnetism*

**З. Д. Ковалюк**

Доктор фізико-математичних наук, професор\*

Контактний тел.: (0372) 52-00-50

E-mail: chimsp@ukrpost.ua

**В. Б. Боledзюк**

Кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник\*

Контактний тел.: (0372) 52-00-50

E-mail: chimsp@ukrpost.ua

**В. В. Шевчик**

Аспірант\*

Контактний тел.: (0372) 52-00-50

E-mail: chimsp@ukrpost.ua

**В. М. Камінський**

Кандидат фізико-математичних наук, науковий співробітник

\*Чернівецьке відділення Інституту проблем матеріалознавства

ім. І. М. Францевича України

вул. І. Вільде, 5, Чернівці, 58001

Контактний тел.: (0372) 52-00-50

E-mail: chimsp@ukrpost.ua

**А. Д. Шевченко**

Доктор технічних наук, провідний науковий співробітник

Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України

бул. Академіка Вернадського, 36, м. Київ, 03680

Контактний тел.: (044) 424-10-05

E-mail: admit@imp.kiev.ua

## 1. Вступ

Шаруваті напівпровідники належать до групи матеріалів, властивостями яких, крім легування, можна керувати за допомогою процесу інтеркаляції, тобто оборотного впровадження чужорідних атомів, іонів, молекул у кристалічну ґратку базової сполуки, зберігаючи при цьому її цілісну структуру. Характерним представником таких матеріалів є GaSe, гексагональна структура якого складається із шарів щільноупакованих моноатомних площин, які взаємодіють між собою за

допомогою ван-дер-ваальсовських сил [1, 2]. Залежно від концентрації, впроваджені домішки можуть локалізуватись як у незаповнених октаедричних позиціях міжшарового простору, так і проникати всередину кристалічних шарів. Цілеспрямоване впровадження в шаруваті напівпровідники 3d-перехідних елементів дозволяє створювати структури із почерговими магнітними й напівпровідниковими прошарками, товщина яких становить кілька нанометрів і, відповідно, одержувати матеріали, у яких об'єднані магнітні й напівпровідникові властивості [3].

## 2. Експеримент

Монокристали GaSe вирощували методом Бріджмена з розплаву стехіометричного складу. Методом Вайсенберга встановлено, що отримані кристали структури  $\epsilon$ -GaSe (просторова група  $D_{3h}^1$ ). Детально кристалічна будова й параметри GaSe описані в [2, 4]. Для досліджень використовували зразки, сколені з однієї шайби.

Електрохімічна інтеркаляція здійснювалася методом тягнутого електричного поля. В якості електроліту використовувався насичений водяний розчин  $CoSO_4$ . Співвідношення ширини міжшарового простору GaSe ( $\sim 3.755 \text{ \AA}$  [5])

і іонного радіуса кобальту ( $r_{Co} \sim 0.78 \text{ \AA}$  [6]) дає можливість впроваджувати іони  $Co^{2+}$  у міжшаровий простір моноселеніду галію. Оскільки  $d$ -елементи мають невисокий потенціал виділення, інтеркаляцію проводили в гальваностатичному режимі струмами, густина яких не перевищувала  $0.4 \text{ mA/cm}^2$ , при

цьому не спостерігалось виділення впроваджуваної домішки або її солей на зразках і електродах електрохімічної комірки. Режим інтеркалювання зразків задавався величиною густини струму  $j$ , при цьому ступінь інтеркалювання визначалася добутком  $jt$ . З метою визначення впливу постійного магнітного поля на впровадження  $d$ -елементів у шаруваті напівпровідники, інтеркаляцію проводили як у відсутності магнітного поля, так і при його прикладанні перпендикулярно до кристалічної осі  $c$  кристала. Магнітне поле створювали постійними неодимовими магнітами, величина магнітного поля в місці розташування зразка становила  $4 \text{ кЕ}$ .

Контроль кристалічної структури інтеркальованих кобальтом кристалів GaSe проводили рентгенографічним методом на установці ДРОН-2.0 в  $CuK\alpha$ -випромінюванні. Результати вимірів обробляли методом Рітвельда. Магнітні характеристики інтеркальованих у магнітному полі зразків  $Co_{0.15}GaSe$  досліджували методом магнітометрії на вібраційному магнетометрі «Vibrating Magnetometer 7404 VSM» у магнітних полях з напруженістю до  $3000 \text{ Е}$ . Чутливість магнетометра становить  $10^{-7} \text{ епц}$ , що дозволяє виконувати виміри магнітного моменту на зразках вагою одиниці міліграм. Маса досліджуваних зразків визначалася за допомогою електронних мікроваг АВ135-S/FACT (чутливість  $10^{-5} \text{ гр}$ ) з автокомпенсацією. Виміри магнітного моменту  $m$  виконані вздовж і поперек шарів.

## 3. Результати і обговорення

Згідно отриманих дифрактограм поверхні сколу інтеркалату  $Co_{0.15}GaSe$  (рис. 1), впровадження кобальту в структуру GaSe підтверджується розширенням дифракційних ліній і, отже, деформацією кристалічної ґратки моноселеніду галію. Також слід зазначити появу крім основних 001 відбивань ( $l = 2, 4, \dots, 14$ ) вихідної  $\epsilon$ -2H модифікації GaSe, додаткових 00.6, 0.10, 00.14, 00.18, 00.22 піків 4H-модифікації. Можна припустити, що утворення «прошарків» 4H-модифікації можливо внаслідок деформації ґратки GaSe при інтеркалюванні домішки, що сприяє локальному «ковзанню» шарів.

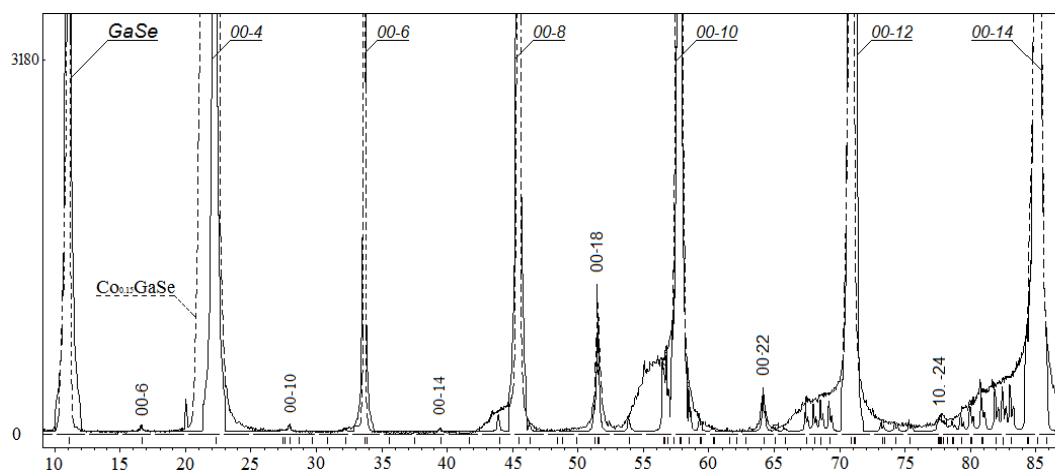


Рис. 1. Дифрактограми вихідних кристалів GaSe і інтеркалатів  $Co_{0.15}GaSe$ . Додаткові піки 4H-модифікації зазначені стрілками

Відомо, що впровадження домішок у шаруваті кристали GaSe супроводжується збільшенням кристалічних параметрів ґратки [7, 8]. Аналіз даних рентгенографічних досліджень зразків GaSe і інтеркалатів  $Co_{0.15}GaSe$  (рис. 1) дає протилежний результат – впровадження кобальту не приводить до збільшення параметрів  $a$  і  $c$  досліджуваних зразків (GaSe:  $a=3.755 \text{ \AA}$ ;  $c=15.9451 \text{ \AA}$  і  $Co_{0.15}GaSe$ :  $a=3.755 \text{ \AA}$ ;  $c=15.945 \text{ \AA}$ ). Сталість значень параметрів  $a$  і  $c$  в інтеркалатах  $Co_{0.15}GaSe$  у порівнянні з вихідними зразками GaSe, можна інтерпретувати за аналогією із шаруватими дихалькогенідами титану, інтеркальованими  $3d$ -металами [3, 9] і інтеркалатами  $Ni_xInSe$  [10], де виявлене зменшення параметра  $c$  кристалічної ґратки інтеркалатів. При електрохімічному впровадженні атомів Co, що володіють незаповненими  $3d$ -електронними оболонками, розташовуються в міжшаровому просторі шаруватого кристала, що приводить до гібридизації  $3d$ -орбіталей впроваджених атомів з  $p$ -станами Se і, як наслідок, можливого виникненні ковалентних зв'язків Se-Co-Se. Утворення таких станів супроводжується деформацією кристалічної ґратки у напрямку, перпендикулярному до шарів Se-Ga-Ga-Se. Одночасно, по мірі зближення шарів GaSe виникає електрон-електронне відштовхування атомів Se, що перешкоджає подальшій деформації елементарної комірки. Очевидно, що в нашому випадку, при концентрації впровадженого

кобальту  $x=0.15$  дія цих двох факторів рівнозначна, що й приводить до сталості параметра  $s$ .

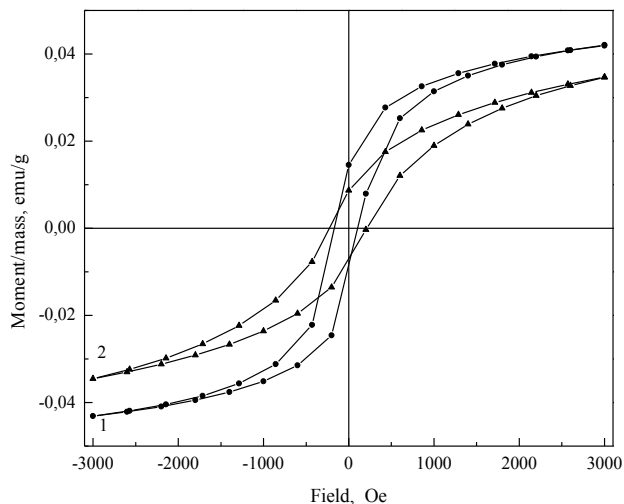


Рис. 2. Залежність питомого магнітного моменту від напруженості магнітного поля вздовж (1) і поперек (2) шарів для інтеркалатів  $\text{Co}_{0.15}\text{GaSe}$ , отриманих електрохімічним інтеркалюванням у магнітному полі

У роботах [11, 12] показана наявність слабого феромагнетизму в шаруватих напівпровідниках InSe, легованих Mn. Оскільки кобальт є феромагнетиком, магнітне поле може впливати на його впровадження в шаруваті напівпровідники. Як виявилось, в інтеркалатах  $\text{Co}_{0.15}\text{GaSe}$ , які отримані впровадженням кобальту в магнітне поле, спостерігається так званий «феромагнітний відгук». Для вихідних зразків GaSe і інтеркалатів  $\text{Co}_{0.15}\text{GaSe}$ , отриманих без магнітного поля, феромагнітних властивостей не виявлено. На рис. 2 наведені залежності питомого магнітного моменту  $m$  від напруженості магнітного поля, виміряні вздовж ( $\perp \vec{c}$ ) і поперек ( $\parallel \vec{c}$ ) шарів інтеркалатів  $\text{Co}_{0.15}\text{GaSe}$ . Як видно, залежності  $m=f(H)$  в обох випадках мають форму петлі гістерезису [13]. Залежність  $m=f(H)$  у випадку  $\perp \vec{c}$  має вигляд, типовий для феромагнітної взаємодії між атомами кобальту (рис. 2, крива 1), коерцитивна сила  $H_C=136.21$  Е, що характерно для магнітотвердих феромагнетиків. Питомий момент насичення (намагніченість)  $m_S=42.583 \times 10^{-3}$  ему/г при напруженості магнітного поля  $H=3000$  Е для  $m_S$ . На рис. 2 (крива 2) показано залежність  $m=f(H)$  для  $\text{Co}_{0.15}\text{GaSe}$  у випадку  $\parallel \vec{c}$ , вид якої свідчить про феромагнітну взаємодію між шарами, у цьому випадку коерцитивна сила  $H_C=218.65$  Е (магнітотвердий феромагнетик), а намагніченість  $m_S=34.629 \times 10^{-3}$  ему/г при  $H_{mS}=3000$  Е.

Отримані результати можна пояснити, беручи до уваги кристалічну будову шаруватих кристалів і результати досліджень інтеркалатів на їхній основі [2-3, 7]. Впровадження кобальту відбувається в міжшаровий простір, як більш енергетично вигідне. На початку процесу інтеркалювання (при низьких концентраціях домішки) атоми кобальту розташовуються далеко один від одного і не взаємодіють між собою. Подальша інтеркаляція приводить до того, що атоми Co можуть опинитись на сусідніх позиціях, утворюючи при цьому кластери металевого кобальту. Наявність магнітного поля в

процесі впровадження може привести до впровадження частини атомів кобальту в структуру шарового пакета  $-\text{Se}-\text{Ga}-\text{Ga}-\text{Se}-$ , що ймовірно не відбувається при інтеркалюванні без магнітного поля. При цьому можливо утворення пар  $\text{Co}-\text{Se}-\text{Co}$ , у яких один з атомів кобальту локалізований у міжшаровому просторі, а інший - у шарі, аналогічно легованим Mn монокристаллам GaSe [14] і InSe [12]. Така обмінна взаємодія може об'єднувати сусідні шари, у результаті чого утвориться тривимірний магнітний порядок, доказом якого є наявність магнітного гістерезису (рис. 2). Враховуючи дефектність інтеркальованих шаруватих кристалів і величини спостережуваних ефектів можна припустити, що тривимірне магнітне впорядкування не охоплює весь кристал, а встановлюється в областях мікрвоключень (кластерів) домішки, яким властива доменная структура.

#### 4. Висновки

Результати структурних досліджень кобальтових інтеркалатів  $\text{Co}_{0.15}\text{GaSe}$  свідчать про утворення прошарків 4H-модифікації GaSe і сталості кристалографічних параметрів при інтеркалюванні. В інтеркалатах  $\text{Co}_{0.15}\text{GaSe}$ , отриманих впровадженням у магнітне поле, виявлений прояв феромагнетизму; залежності магнітного моменту від напруженості магнітного поля уздовж і поперек шарів мають вигляд петель гістерезису, обумовлених феромагнітною обмінною взаємодією між атомами кобальту. Допускається, що при впровадженні кобальту в постійному магнітному полі утворюються тривимірні феромагнітно-упорядковані мікрвоключення (кластери) кобальту з доменною структурою.

#### Література

1. Товстюк, К.Д. Полупроводниковое материаловедение [Текст] / К.Д. Товстюк. – К. : Наукова думка, 1984. – 264 с.
2. Медведева З.С. Халькогениды элементов III-B подгруппы периодической системы [Текст] / З.С. Медведева. – М. : Наука, 1968. – 216 с.
3. Магнетизм наносистем на основе редкоземельных и 3d-переходных металлов [Текст] : хрестоматия / под ред. В.О. Васильковского. – Екатеринбург, 2007. – 266 с.
4. Kuhn A. Crystal structure and interatomic distance in GaSe [Текст] / A. Kuhn, A. Chevy, R. Chevalier // Phys. Stat. Sol. – 1975–В.31, №2. –Р.– 469–473.
5. Бельский Г.Л. Деформационные явления в слоистых кристаллах [Текст] / Г.Л. Бельский, Э.Ю. Салаев, Р.А. Сулейманов // УФН. – 1988. – Т.155, №1.– С. 89–127.
6. Физическая энциклопедия [Текст] / под ред. А.М. Прохорова –М: Советская энциклопедия, 1990. – Т.2. – 703 с.
7. Булаевский Л.Н. Сверхпроводимость и электронные свойства слоистых соединений [Текст] / Л.Н. Булаевский // УФН. –1975. –Т.116, №3.–С. 449–483.
8. Zhirko Yu.I. Application of layered InSe and GaSe crystals and powders for solid state hydrogen storage [Текст] / Yu.I. Zhirko, Z.D. Kovalyuk, M.M. Pyrlja, V.B. Boledzyuk

- // Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials. [eds. T.N. Veziroglu et al.]. – Netherlands:Springer. – 2007. – P. 325–340.
9. Куранов А.В. Влияние интеркаляции 3d-элементами на структуру и физические свойства диселенида титана [Текст] / А.В. Куранов, В.Г. Плещев, А.Н. Титов, Н.В. Баранов, Л.С. Красавин  $MxTiSe_2$  ( $M=Cr, Fe, Co$ ) // ФТТ –2000.– Т.42,№11. – С.2029-2032.
  10. Стахира И.М. Структура и магнитные свойства монокристаллов InSe, интеркалированных никелем [Текст] И.М. Стахира, Н.К. Товстюк, В.Л. Фоменко, В.М. Цмоць, А.Н. Щупляк // ФТП.–2011.–Т.45,№10. –С. 1308–1313.
  11. Lashkarev V. Anomalies of magnetic properties of layered crystals InSe containing Mn [Текст] / V.Lashkarev, V.V.Slynko, Z.D.Kovalyuk, V.I.Sichkovskiy, M.V.Radchenko, P.Aleshkevych, R.Szymczak, W.Dobrowolski, R.Minikayev // Mater. Sc. and Engin. C.–2007.–V.27,№3-8. –P. 1052–1055.
  12. Слынько В.В. Слабый ферромагнетизм в слоистых кристаллах InSe [Текст] / В.В. Слынько, А.Г. Хандожко, З.Д. Ковалюк, А.В. Заслонкин, В.Е. Слынько, М. Arciszewska, W.D. Dobrowolski:Mn // ФТП.–2005.–Т.39,№7. –С. 806–810.
  13. Вонсовский С.В. Магнетизм [Текст] / С.В. Вонсовский // –М. НАУКА, 1971. – 1032 с.
  14. Pekarek T.M. Magnetic Measurements on the Layered III-VI Diluted Magnetic Semiconductor  $Ga_{1-x}Mn_xS$  [Текст]/ Т.М. Pekarek, M. Duffy, J. Garner, B.C. Crooker, I. Miotkowski, A.K. Ramdas // Appl. Phys.–2000.–V.87.–С. 6448–6450.

УДК 535.434

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ И АГРЕГАТИВНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ОРГАНОЗОЛЕЙ ЦИНКА ПО СПЕКТРАМ ОСЛАБЛЕНИЯ И РАСSEЯНИЯ СВЕТА

**И.С. Радченко**

Кандидат физико-математических наук, доцент  
Кафедра теоретической и прикладной механики  
Криворожский технический университет  
ул. XXII Партсъезда, 11, г. Кривой Рог, Украина, 50027  
Контактный тел: (0564) 71-87-31

**А.Ю. Малиновская**

Старший преподаватель  
Кафедра компьютерных систем автоматизированного  
управления электроприводом  
Криворожский металлургический факультет  
Национальной металлургической академии Украины  
ул. Революционная,5, г. Кривой Рог, Украина, 50006  
Контактный тел: (067)591 19 70  
e- mail: mau2004@inbox.ru

*Експериментально досліджені спектри ослаблення світла колоїдними частинками цинку в етилацетаті в процесі автокоагуляції. Виміряні спектри порівнювалися з обчисленими спектрами поглинання для сферичних частинок Zn різних розмірів за формулами Г.Мі*

*Ключові слова: колоїдні розчини, наночастки, органоколи, оптика каламутних середовищ*

*Експериментально исследованы спектры ослабления света коллоидными частицами цинка в этилацетате в процессе автокоагуляции. Измеренные спектры сравнивались с вычисленными спектрами поглощения для сферических частиц Zn разных размеров по формулам Г.Ми*

*Ключевые слова: коллоидные растворы, наночастицы, органоколи, оптика мутных сред*

*The spectra of the light attenuation by colloidal particles of zinc in ethyl acetate in the process of autocoagulation are experimentally investigated. The measured spectra were compared with the calculated absorption spectra of for spherical Zn particles of different sizes according by the G.Mi formulas*

*Keywords: colloid solutions, nanoparticles organosols, optics of turbid media*