

Дослідження електричних властивостей InSe інтеркальованого кобальтом

З.Д. Ковалюк, В.В. Шевчик, В.Б. Боledзюк, В.В. Нетяга

*Інститут проблем матеріалознавства НАН України, Чернівецьке відділення,
вул. І. Вільде 5, 58001 Чернівці, Україна*

(Одержано 04.04.2014; опубліковано online 29.11.2014)

Проведено дослідження електричних властивостей монокристалів InSe та інтеркалатів Co_xInSe ($x = 0.05; 0.1; 0.15$), а також вплив постійного магнітного поля на процес впровадження і параметри отриманих сполук. Встановлено, що при зростанні концентрації впровадженого кобальту залежність зміни електроопору зразків є немонотонною. Показано, що магнітне поле здійснює вплив на властивості інтеркальованих сполук на основі моноселеніду індію як під час самого процесу інтеркаляції, так і в процесі проведення вимірів. Виявлена залежність властивостей отриманих інтеркалянтів від орієнтації кристала в магнітному полі.

Ключові слова: Моноселенід індію, Імпеданс, Інтеркаляція, Кобальт, Магнітне поле, Феромагнетизм.

PACS numbers: 71.20.Tx, 81.40.Tv

1. ВСТУП

Моноселенід індію являється типовим представником класу шаруватих напівпровідників, яким характерна сильна анізотропія електронних характеристик, обумовлена специфікою їх кристалічної структури, а також наявністю структурних дефектів (вакансій та дислокацій), яка призводить до високої густини станів, локалізованих поблизу рівня Фермі [1, 2]. Крім того, шаруваті напівпровідники 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]. Актуальність досліджень інтеркальованих шаруватих напівпровідників визначається використанням їх в якості зручних модельних систем для вивчення внеску термодинамічних функцій електронної підсистеми в загальні термодинамічні функції матеріалу та формування його фазової діаграми. Цьому сприяє можливість широкої варіації концентрації та природи впровадженого компоненту, при збереженні основного структурного мотиву вихідної сполуки, що дозволяє отримувати матеріали з потрібними властивостями. Інтенсивний розвиток спінтроніки та наномагнетизму привертає увагу до матеріалів з магнітними атомами, як в складі сполуки-матриці, так і інтеркальованих в неї [4, 5]. Зміна степені локалізації електронів може вплинути на магнітний момент таких атомів і, відповідно, на характер взаємодії з ними носіїв заряду.

Серед методів, які використовуються для дослідження стану та поведінки домішково-дефектної структури в напівпровідникових матеріалах, важливе місце займають емнісні (імпедансні) методи дослідження, які дозволяють визначити як природу енергетичних рівнів в забороненій зоні напівпровідника, та і їх властивості. Метою даної роботи є встановлення впливу впровадження атомів $3d$ -елементів (зокрема, кобальту) на електричні властивості моноселеніду індію та їх залежність від магнітного поля.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Монокристали InSe вирощували методом Бріджмена із розплаву стехіометричного складу. Зразки володіли n -типом провідності з концентрацією електронів $p = 10^{14} \div 10^{15} \text{ см}^{-3}$ при $T = 300 \text{ K}$, їх рухливість становила $\mu = 500\text{-}800 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$. Методом Вайсенберга встановлено, що кристали мають структуру γ -InSe (просторова група $R\bar{6}_3/mmc$). Детально кристалічна будова та параметри InSe описані в [6]. Для досліджень використовували зразки, сколоті із однієї шайби. Впровадження кобальту в моноселенід галію відбувалось електрохімічно, методом «тягнутого» поля. В якості електроліту виступав насичений водний розчин CoSO_4 . Оскільки d -елементи володіють невисоким потенціалом виділення, інтеркаляцію проводили в гальваностатичному режимі струмами, густина яких не перевищувала $0,4 \text{ mA}/\text{см}^2$, при цьому не спостерігалось виділення впроваджуваної домішки або її солей на зразку та електродах комірки. Концентрація впровадженої домішки на одну формульну одиницю матриці визначалась за кількістю електрики, яка пройшла через зразок в процесі впровадження. З метою визначення впливу магнітного поля на впровадження d -елементів інтеркаляцію проводили як у відсутності магнітного поля, так і при накладанні його паралельно та перпендикулярно кристалографічній вісі c кристалу. Магнітне поле створювали постійними неодимовими магнітами, його величина в місці розташування зразка становила 4 кЕ .

Дослідження властивостей вихідних та інтеркальованих монокристалів InSe виконані методом діелектричної спектроскопії за допомогою імпедансного спектрометра «Solartron 1255 FRA» та потенціостату «Solartron 12860» (діапазон частот – $1\text{-}10 \text{ МГц}$, амплітуда синусоїдального сигналу – $10\text{-}100 \text{ мВ}$). Частотна залежність комплексної діелектричної проникності аналізувалась графоаналітичним методом з використанням програмного пакету ZView 2.8 (Scribner Associates). Для досліджень використовувались монокристалічні зразки InSe у вигляді плоских паралельних пластинок, з середніми розмірами $10 \times 5 \times 1 \text{ мм}^3$. Омичні контакти наносились на при-

родні свіжо сколені поверхні перпендикулярно вісі-с кристалу за допомогою провідної срібної пасти, їх площа становила $0,06 \pm 0,07 \text{ см}^2$. Аналогічно процесу інтеркаляції, дослідження властивостей зразків InSe та Co_xInSe ($x = 0,05; 0,1; 0,15$) проводили як у випадку $B = 0$, так і при $B \perp c$ та $B \parallel c$ ($B = 4 \text{ кЕ}$).

В даній роботі досліджено частотні та температурні залежності імпедансу чистих та інтеркальованих кобальтом монокристалів InSe, а також вплив на дані характеристики постійного магнітного поля. Всі вимірювання виконані без захисної атмосфери.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 1 представлені частотна залежність імпедансу монокристалів чистого InSe та Co_xInSe ($x = 0,05; 0,1; 0,15$), який інтеркалювався атомами кобальту без магнітного поля. Впровадження атомів кобальту в шарувату матрицю вихідного InSe приводить до значного зменшення опору. В роботах [7, 8] було показано, що інтеркалати Co_xGaSe , отримані електрохімічним інтеркалюванням [9], при збільшенні концентрації впроваджененого кобальту монотонно зменшували свій опір. При досягненні більш високих концентрацій кобальту ($x = 0,15$) в зразках Co_xGaSe зміни провідності були малими в порівнянні зі змінами при менших концентраціях [8]. В нашому випадку з рис. 1 видно, що зменшення електроопору інтеркальованих зразків під дією впровадження інтеркалянта не є монотонним – у випадку концентрації $x = 0,1$ ат. % спостерігається зростання значення імпедансу в порівнянні із зразками $\text{Co}_{0,05}\text{InSe}$ та наступним зменшенням електроопору при $x = 0,15$ ат. %. Такі немонотонні залежності можуть бути пояснені неоднаковим перекриттям хвильових функцій електронних станів кобальту з атомами шаруватої структури [10], що може також залежати від відстані між окремими шарами InSe. В роботі [11] при впровадженні нікелю, який як і кобальт відноситься до елементів групи заліза, спостерігалась немонотонна зміна параметру c кристалічної ґратки InSe.

Вплив магнітного поля на процес інтеркаляції кобальту в шарувату структуру InSe не вносить суттєво-якісних відмінностей в отримані залежності.

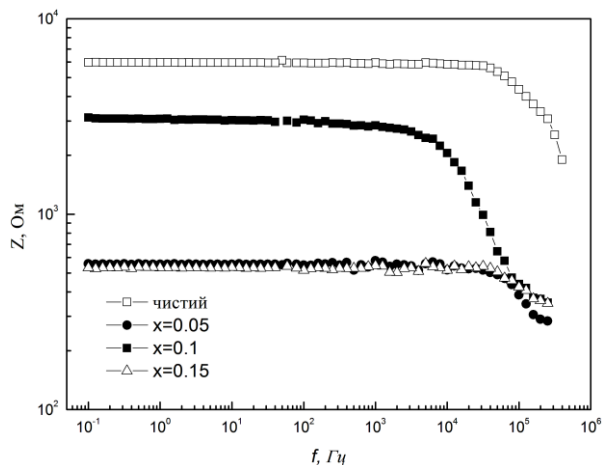


Рис. 1 – Частотна залежність імпедансу зразка Co_xInSe при різних концентраціях атомів кобальту

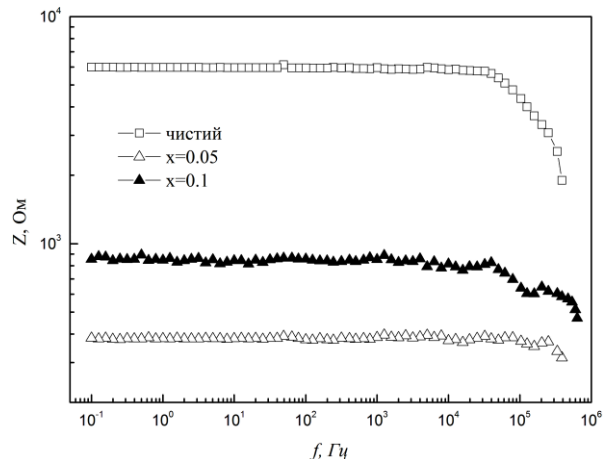


Рис. 2 – Частотна залежність імпедансу зразка Co_xInSe інтеркальованого в магнітному полі, з паралельним напрямком до осі c

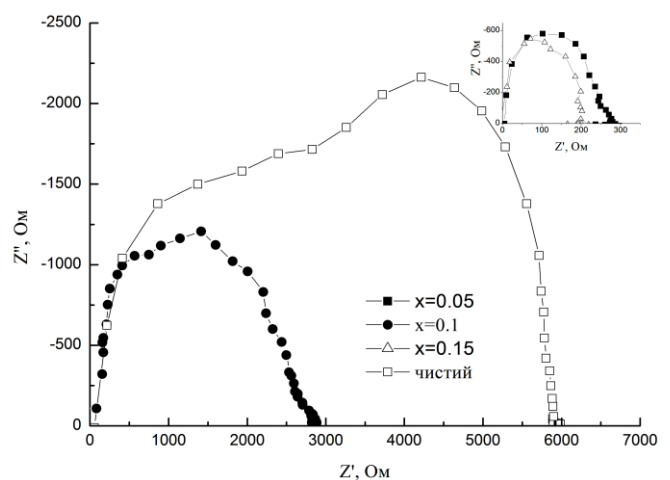


Рис. 3 – Діаграми Найквіста отримані в напрямку перпендикулярному до шарів інтеркальованого InSe для різних концентрацій кобальту

При концентрації кобальту $x = 0,1$ ат. % також спостерігається зростання значень імпедансу зразків $\text{Co}_{0,1}\text{InSe}$ в порівнянні з $\text{Co}_{0,05}\text{InSe}$ (рис. 2). З залежностей видно, що омичні характеристики між $\text{Co}_{0,1}\text{InSe}$ та $\text{Co}_{0,05}\text{InSe}$ менше відрізняються при інтеркалюванні в магнітному полі, ніж при його відсутності (рис. 1). Можливою причиною цього явища є більше впорядкування атомів кобальту в міжшаровому просторі під дією постійного магнітного поля в процесі інтеркаляції.

На рис. 3 представлені діаграми Найквіста кристалів InSe та Co_xInSe одержаних для напрямку електричного струму вздовж осі c кристалу, які є відображенням повного імпедансу в комплексній площині з координатними осями його дійсної (Z') та уявної (Z'') частин. Вид отриманої діаграми має вигляд, що відповідає еквівалентній схемі з послідовного з'єднання послідовного опору зразка, який враховує опір кристалу, контактів і проводів, а також паралельного контуру з шунтуючого опору та бар'єрної ємності. З рис. 3 видно, що для чистого InSe та $\text{Co}_{0,01}\text{InSe}$, які характеризуються значно більшим значенням електроопору порівнянно з концентраціями $x = 0,05$ та $0,15$ ат. %, характерними є деформація годографа імпедансу. Для чистого зразка у висо-

ких та середніх частот спостерігається наявність додаткової дуги, що відповідає за частотно-залежну ділянку імпедансу. Так само, хоча і в трохи меншій мірі, в області високих і середніх частот наявна одна додаткова несильно виражена дуга на годографі імпедансу, що теж відповідає частотно-залежній ділянці імпедансу. Ці явища можна пояснити домінуванням стрибкового механізму протікання струму, по рівнях, які локалізовані поблизу рівня Фермі [12].

Для двох інших концентрацій (0.05 та 0.15 ат. %), у яких частотно-залежна ділянка імпедансу значно менша, хід годографу має звичайний характер і близький до півкола. У низькочастотній області для всіх випадків концентрацій атомів кобальту хід годографу має класичний спадний характер.

Крім досліджень частотної залежності імпедансу при кімнатній температурі (рис. 1 та 2), були проведені дослідження зміни цих залежностей зі змінною температурою. По результатам досліджень були побудовані температурні залежності значень імпедансу при частоті 1000 Гц для трьох сполук впровадження $\text{Co}_{0.05}\text{InSe}$, одержаних при різних умовах впровадження, а саме орієнтації прикладеного магнітного поля: $\vec{B} = 0$, $\vec{B} \parallel \vec{c}$ та $\vec{B} \perp \vec{c}$.

З рис. 4 видно, що отримані криві залежностей мають немонотонний характер. При низьких температурах значення імпедансу для всіх зразків практично однакове. При температурі близькій до 180 К починають проявлятися різниця у температурних залежностях. При температурах близьких до кімнатної спостерігається різке зростання електроопору зразків. В області температур 330-350 К залежності досягають свого пікового значення і потім починають спадати. Варто зазначити, що схожа ситуація впливу магнітного поля під час процесу електрохімічного впровадження спостерігалась для кобальтових інтеркалатів GaSe [7, 8]. Вигляд температурних залежностей на рис. 4 характерний для невідроджених ферромагнітних напівпровідників з невисокою концентрацією донорів [13], яким властивий максимум електроопору при температурі Кюрі ТК. Подібний вигляд температурних залежностей мали леговані селенідом ванадію зразки InSe [14].

На рис. 5 приведені температурні залежності зразків Co_xInSe при різних концентраціях впровадженого

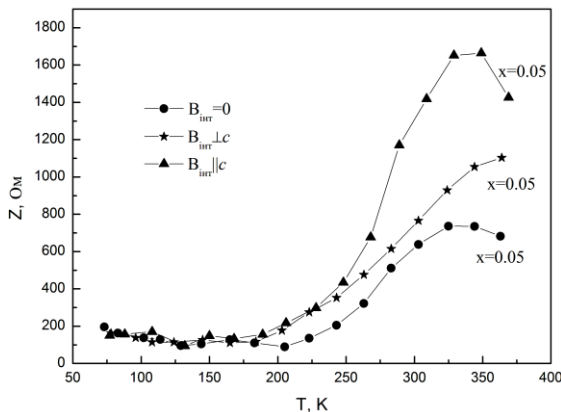


Рис. 4 – Температурна залежність імпедансу при частоті 1000 Гц зразка $\text{Co}_{0.05}\text{InSe}$ при різних умовах впровадження кобальту

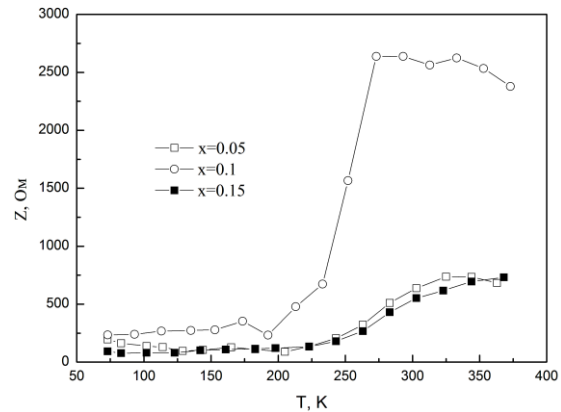


Рис. 5 – Температурна залежність імпедансу при частоті 1000 Гц зразків Co_xInSe для різних концентрацій впровадженого кобальту

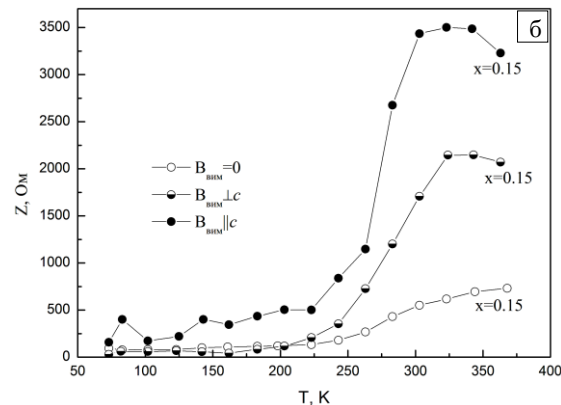
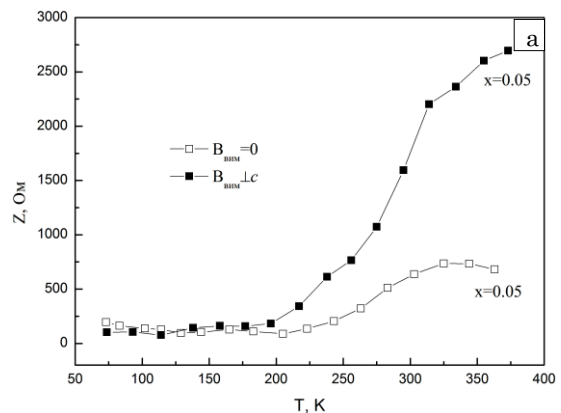


Рис. 6 – Вплив магнітного поля на результати вимірювань температурних залежностей імпедансу при частоті 1000 Гц для зразків Co_xInSe

кобальту. З рисунку видно, що суттєво відрізняється тільки температурна крива для концентрації кобальту $x = 0.1$ ат. %. Для концентрацій $x = 0.05$ та $x = 0.15$ ат. % значення імпедансу близькі за величиною. Всі температурні залежності отримані для сполук Co_xInSe носять металічний характер.

Зображені на рис. 6 криві залежностей характеризують вплив магнітного поля на результати вимірювань. На даних рисунках представлено температурні дослідження проведені при відсутності магнітного поля та при його наявності з різними орієнтаціями напруженості відносно кристалографічної осі c зразків, які інтеркалювалися при відсутності магнітного

поля. З рис. 6 добре видно, що магнітне поле має значний вплив на зразки як з «малою» ($x = 0.05$, рис. 6а) так і з «великою» ($x = 0.15$, рис. 6б) концентрацією кобальту. При наявності магнітного поля з перпендикулярною орієнтацією до кристалографічної осі c ($\vec{B}_{\text{вим}} \perp \vec{c}$) кристалу при низьких температурах (до 200 К) хід відповідних кривих температурних залежностей практично не відрізняється від відповідних їм кривих одержаних при відсутності магнітного поля. З ростом температури вище 200 К починають проявлятися відмінності для двох концентрацій і по мірі росту температури різниця в значеннях електроопору проявляється більш суттєво: електричний опір зразків з двома різними концентраціями впровадженого кобальту при частоті змінного струму 1000 Гц та накладанні магнітного поля з перпендикулярною орієнтацією до осі c кристалу, зростає приблизно в 5 раз.

При накладанні магнітного поля з паралельною орієнтацією вектора напруженості до осі c кристалу ($\vec{B}_{\text{вим}} \parallel \vec{c}$, рис. 6б) спостерігається ще більш значна зміна опору ніж для попереднього випадку ($\vec{B}_{\text{вим}} \perp \vec{c}$). Тут різниця вже починає проявлятися при 150 К і по мірі росту температури проявляється ще сильніше в порівнянні з залежністю одержаною при відсутності магнітного поля. При досягненні «високих» температур значення електроопору при даному напрямку магнітного поля зростає більш ніж в 7 разів. Отже, магнітне поле приводить до зростання електроопору зразка і найбільший вплив воно має, коли його орієнтація паралельна до кристалографічної осі c кристалу.

Відмінність впливу магнітного поля різної орієнтації відносно осі на виміри електричних властивостей Co_xInSe можна пояснити виходячи з припущення, що інтенсивність взаємодії між магнітним полем і атомами кобальту залежить від орієнтації першого. З отриманих залежностей (рис. 6) видно, що найбільша взаємодія кобальту з магнітним полем спостерігається при орієнтації останнього в напрямку осі c кристалу. Причиною цього може бути зростання інтенсивності дегібридації енергетичних рівнів орбіталей атомів кобальту та зменшення кількості електронів провідності [11].

4. ВИСНОВКИ

З досліджень електричної провідності кобальтових інтеркалатів Co_xInSe в змінних електричних полях було виявлено, що вони володіють більшою провідністю в порівнянні з вихідними кристалами InSe , а концентраційні залежності електроопору кобальтових інтеркалатів InSe мають немонотонний характер.

Немонотонні температурні залежності електроопору досліджуваних зразків Co_xInSe ($0 \leq x \leq 0,15$) мають вигляд характерний для невироджених феромагнітних напівпровідників з невисокою концентрацією донорів.

Показано, що магнітне поле під час вимірів призводить до значного зростання значень електроопору зразків як при початкових, так і при вищих концентраціях кобальту. Паралельний напрям вектора напруженості магнітного поля до кристалографічної осі c кристалу, в яке поміщався зразок, здійснює більший вплив як під час процесу впровадження, так і при вимірюваннях електричних параметрів.

The Study of Electrical Properties of Cobalt Intercalated InSe

Z.D. Kovalyuk, V.V. Shevchyk, V.B. Boledzyuk, V.V. Netyaga

*Institute for Problems of Materials Science of Ukraine, Chernivtsi Department,
5, I. Vilde Str., 58001 Chernivtsi, Ukraine*

The investigation of the electrical properties of InSe crystals and Co_xInSe ($x = 0.05; 0.1; 0.15$) intercalates as well as the effect of permanent magnetic field on the intercalation processes and parameters of the obtained structures was carried out. It was established that the dependence of the change of the electrical resistance is not stable with the increase in the concentration of the intercalated cobalt. We have shown that the magnetic field effects on the properties of the intercalated compounds based on InSe crystals during the intercalation process. The properties of the obtained intercalates depend on the crystal orientation in the magnetic field.

Keywords: Indium selenide, Impedance, Intercalation, Cobalt, Magnetic field, Ferromagnetism.

Исследование электрических свойств InSe интеркалированного кобальтом

З.Д. Ковалюк, В.В. Шевчик, В.Б. Боледзюк, В.В. Нетяга

*Институт проблем материаловедения НАН Украины, Черновицкое отделение,
ул. И. Вильде 5, 58001 Черновцы, Украина*

Проведено исследование электрических свойств монокристаллов InSe и интеркалатов Co_xInSe ($x = 0.05; 0.1; 0.15$), а также влияние постоянного магнитного поля на процесс внедрения и параметры полученных соединений. Установлено, что при увеличении концентрации внедренного кобальта зависимость изменения электросопротивления образцов является немонотонной. Показано, что магнитное поле оказывает влияние на свойства интеркалированных соединений на основе моноселенида индия как во время самого процесса интеркалярования, так и в процессе проведения измерений. Выявлена зависимость свойств полученных интеркалатов от ориентации кристалла в магнитном поле.

Ключевые слова: Моноселенид индия, Импеданс, Интеркаляция, Кобальт, Магнитное поле, Ферромагнетизм.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. К.Д. Товстюк, *Полупроводниковое материаловедение* (К.: Наукова думка: 1984).
2. З.С. Медведева, *Халькогениды элементов III-B подгруппы периодической системы* (М.: Наука: 1968).
3. И.И. Григорчак, З.Д. Ковалюк, С.П. Юрпенюк, *Изв. АН СССР. Сер. Неорган. матер.* **17** № 3, 412 (1981).
4. Б.П. Захарченя, В.Л. Корнев, *УФН* **175** № 6, 629 (2005) (B.P. Zakharchenya, V.L. Korenev, *Phys. Usp.* **48**, 603 (2005)).
5. В.В. Устинов, Ю.Г. Кусраев, С.А. Тарасенко, Н.С. Аверкиев, Л.Е. Голуб, *УФН* **180** № 7, 759 (2010) (V.V. Ustinov, *Phys. Usp.* **53**, 725 (2010)).
6. J.C.J.M. Terhell, *Progr. Cryst. Growth Characterization Polytype Struct.* **7**, 55 (1983).
7. З.Д. Ковалюк В.Б. Боледзюк, В.В. Шевчик, В.В. Нетяга, *Збірник наукових праць «Прогресивні технології та прилади»*, № 1, 101 (Луцьк: 2011).
8. В.Б. Боледзюк, В.В. Шевчик, *Науковий вісник Чернівецького університету* **1** № 1, 75 (2011).
9. З.Д. Ковалюк, В.Б. Боледзюк, В.В. Шевчик, *Патент на корисну модель и 70598 «Способ одержання феромагнітного напівпровідникового матеріалу»* (2012).
10. В.Г. Плещев, А.Н. Титов, С.Г. Титова, *ФТТ* **45** № 3, 409 (2003) (V.G. Pleshchev, A.N. Titov, S.G. Titova, *Phys. Solid. State* **45**, 433 (2003)).
11. 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)).
12. Ю. Питер, М. Кардона, *Основы физики полупроводников* (Пер. с англ. И.И. Решиной) (Под ред. Б.П. Захарчени) (М.: ФИЗМАТЛИТ.: 2002).
13. Э.Л. Нагаев, *Физика магнитных полупроводников* (М.: Наука: 1979).
14. З.Д. Ковалюк, В.Б. Боледзюк, В.В. Шевчик, О.М. Дубик, В.М. Камінський, *ФІП* **10** № 4, 448 (2012).