

## Ферромагнетизм слоистых полупроводников GaSe, интеркалированных кобальтом

© З.Д. Ковалюк, В.Б. Боледзюк<sup>†</sup>, В.В. Шевчик, В.М. Каминский, А.Д. Шевченко\*

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича Национальной академии наук Украины, Черновицкое отделение  
58001 Черновцы, Украина

\* Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова Национальной академии наук Украины, 03680 Киев, Украина

(Получена 27 декабря 2011 г. Принята к печати 13 января 2012 г.)

Исследовано влияние постоянного магнитного поля на процесс внедрения и магнитные свойства монокристаллов GaSe и их интеркалятов  $\text{Co}_{0.15}\text{GaSe}$ . Показано, что интеркаляция кобальта в моноселенид галлия не оказывает влияния на параметры кристаллической решетки GaSe. В интеркалятах  $\text{Co}_{0.15}\text{GaSe}$ , полученных внедрением в магнитном поле, обнаружено проявление ферромагнетизма; зависимость магнитного момента от напряженности магнитного поля имеет вид петли гистерезиса, характерной для магнитотвердых ферромагнетиков.

### 1. Введение

Слоистые полупроводники составляют группу материалов, свойствами которых, помимо легирования, можно управлять с помощью процесса интеркалирования, т.е. обратимого внедрения чужеродных атомов, ионов, молекул в кристаллическую решетку базового соединения, сохраняя при этом ее целостную структуру. Характерным представителем таких материалов является GaSe, гексагональная структура которого состоит из слоев плотноупакованных моноатомных плоскостей, которые взаимодействуют между собой с помощью ван-дер-ваальсовых сил [1,2]. В зависимости от концентрации внедренные примеси могут локализоваться как в незаполненных октаэдрических позициях межслоевого пространства, так и проникать внутрь кристаллических слоев. Целенаправленное внедрение в слоистые полупроводники  $3d$ -переходных элементов позволяет создавать структуры с чередующимися магнитными и полупроводниковыми прослойками, толщина которых составляет несколько нанометров и соответственно получать материалы, в которых объединены магнитные и полупроводниковые свойства [3].

### 2. Эксперимент

Монокристаллы GaSe выращивали методом Бриджмена из расплава стехиометрического состава. Методом Вайсенберга установлено, что полученные кристаллы структуры  $\epsilon$ -GaSe (пространственная группа  $D_{3h}^1$ ). Детально кристаллическое строение и параметры GaSe описаны в [2,4]. Для исследований использовали образцы, сколотые с одной шайбы.

Электрохимическая интеркаляция осуществлялась методом тянущего электрического поля [5]. В качестве

электролита использовали насыщенный водный раствор  $\text{CoSO}_4$ . Соотношение ширины межслоевого пространства GaSe ( $\sim 3.755 \text{ \AA}$  [6]) и ионного радиуса кобальта ( $r_{\text{Co}} \approx 0.78 \text{ \AA}$  [7]) дает возможность внедрить ионы  $\text{Co}^{2+}$  в межслоевое пространство моноселенида галлия. Поскольку  $d$ -элементы обладают невысоким потенциалом выделения, интеркаляцию проводили в гальваностатическом режиме токами, плотность которых не превышала  $0.4 \text{ mA/cm}^2$ , при этом не наблюдалось выделения внедряемой примеси или ее солей на образцах и электродах электрохимической ячейки. Режим интеркалирования образцов задавался величиной плотности тока  $j$ , при этом степень интеркалирования определялась произведением  $jt$ . С целью определения влияния постоянного магнитного поля на внедрение  $d$ -элементов в слоистые полупроводники, интеркалирование проводили как в отсутствие магнитного поля, так и при его наложении перпендикулярно кристаллографической оси  $c$  кристалла. Магнитное поле создавали постоянными неодимовыми магнитами, величина магнитного поля в месте расположения образца составляла  $4 \text{ кЭ}$ . Контроль кристаллической структуры интеркалированных кобальтом кристаллов GaSe проводили рентгенографическим методом на установке ДРОН-2.0 в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Результаты измерений обрабатывали методом Ритвелда. Магнитные характеристики интеркалированных в магнитном поле образцов  $\text{Co}_{0.15}\text{GaSe}$  исследовали методом магнитометрии на вибрационном магнитометре „Vibrating Magnetometer 7404 VSM“ в магнитных полях с напряженностью до  $3000 \text{ Э}$ . Чувствительность магнитометра составляет  $\sim 10^{-7} \text{ emu}$ , что позволяет выполнять измерения магнитного момента на образцах весом единицы миллиграмм. Масса исследуемых образцов определялась с помощью электронных микровесов AB135-S/FACT (чувствительность  $10^{-5} \text{ г}$ ) с автокомпенсацией. Измерения магнитного момента  $m$  выполнены вдоль и поперек слоев.

<sup>†</sup> E-mail: shimsp@ukrpost.ua

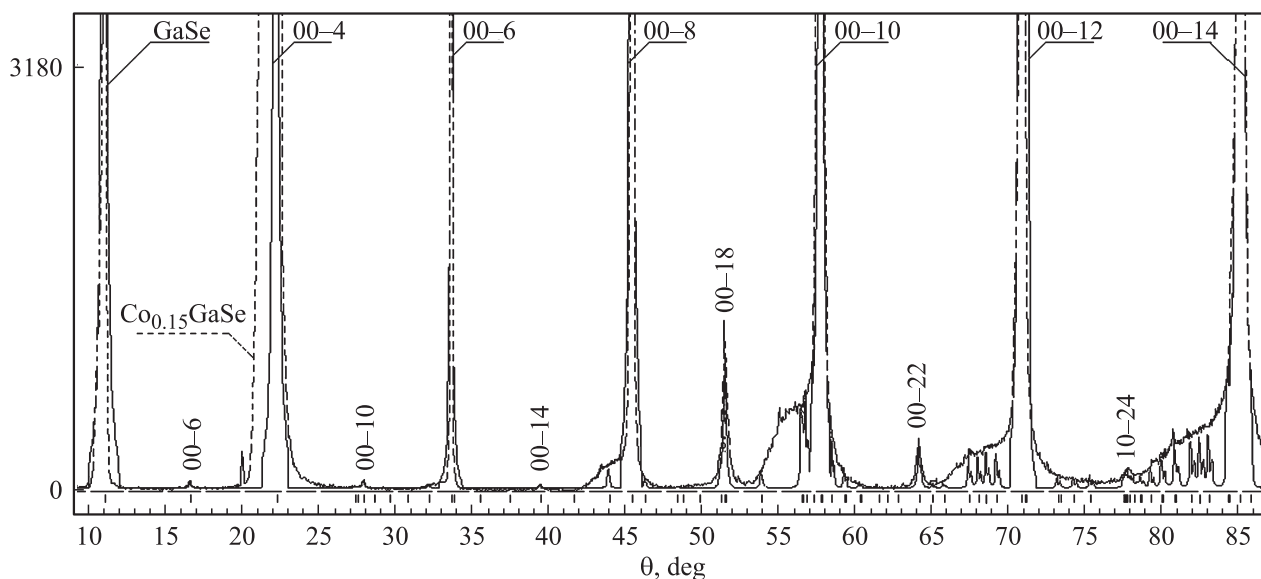


Рис. 1. Дифрактограммы исходных кристаллов GaSe и интеркалятов  $\text{Co}_{0.15}\text{GaSe}$ .

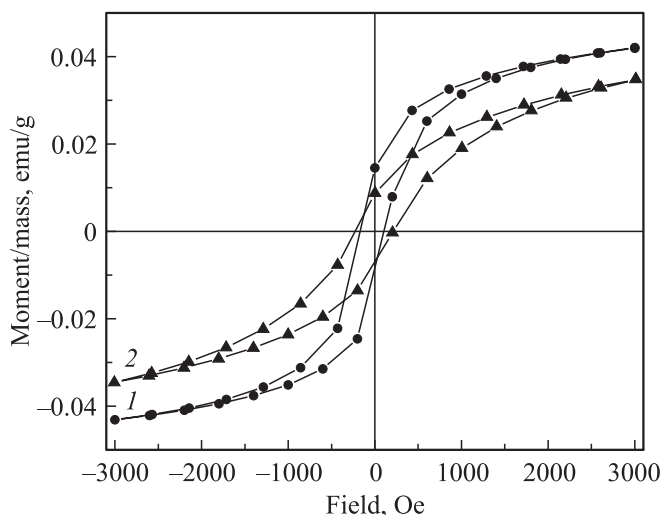
### 3. Результаты и обсуждение

Согласно полученным дифрактограммам поверхности скола интеркалята  $\text{Co}_{0.15}\text{GaSe}$  (рис. 1), внедрение кобальта в структуру GaSe подтверждается уширением дифракционных линий и, следовательно, деформацией кристаллической решетки моноселенида галлия. Также следует отметить появление, кроме основных  $00l$  отражений ( $l = 2, 4, \dots, 14$ ), исходной  $\varepsilon$ - $2H$  модификации GaSe, дополнительных  $00.6, 0.10, 00.14, 00.18, 00.22$  пиков  $4H$ -модификации. Можно предположить, что образование „прослоек“  $4H$ -модификации возможно вследствие деформации решетки GaSe при интеркалляции примеси, которое способствует локальному „скольжению“ слоев.

Известно, что внедрение примесей в слоистые кристаллы GaSe сопровождается увеличением кристаллографических параметров решетки [8,9]. Анализ данных рентгенографических исследований образцов GaSe и интеркалятов  $\text{Co}_{0.15}\text{GaSe}$  (рис. 1) дает противоположный результат — внедрение кобальта не приводит к увеличению параметров  $a$  и  $c$  исследуемых образцов (GaSe:  $a = 3.755 \text{ \AA}$ ,  $c = 15.9451 \text{ \AA}$  и  $\text{Co}_{0.15}\text{GaSe}$ :  $a = 3.755 \text{ \AA}$ ,  $c = 15.945 \text{ \AA}$ ). Постоянство значений параметров  $a$  и  $c$  в интеркалятах  $\text{Co}_{0.15}\text{GaSe}$  в сравнении с исходными образцами GaSe, можно интерпретировать по аналогии со слоистыми диалкогенидами титана, интеркалированными  $3d$ -металлами [3,10] и интеркалятами  $\text{Ni}_x\text{InSe}$  [11], где обнаружено уменьшение параметра  $c$  кристаллической решетки интеркалятов. При электрохимическом внедрении атомы Co, обладающие незаполненными  $3d$ -электронными оболочками, располагаются в межслоевом пространстве слоистого кристалла, что приводит к гибридизации  $3d$ -орбиталей внедренных атомов с  $p$ -состояниями Se и как следствие возможному

возникновению ковалентных связей Se—Co—Se. Образование таких состояний сопровождается деформацией кристаллической решетки в направлении, перпендикулярном слоям Se—Ga—Ga—Se. Одновременно по мере сближения слоев GaSe возникает электрон-электронное отталкивание атомов Se, которое препятствует дальнейшей деформации элементарной ячейки. Очевидно, что в нашем случае при концентрации внедренного кобальта  $x = 0.15$  действие этих двух факторов равнозначно, что и приводит к постоянству параметра  $c$ .

В работах [12,13] показано наличие слабого ферромагнетизма в слоистых полупроводниках InSe, легированных Mn. Поскольку кобальт является ферромагнетиком, магнитное поле может оказывать влияние на его внедрение в слоистые полупроводники. Как оказалось, в интеркалятах  $\text{Co}_{0.15}\text{GaSe}$ , которые получены внедрением кобальта в магнитном поле, наблюдается так называемый „ферромагнитный отклик“. Для исходных образцов GaSe и интеркалятов  $\text{Co}_{0.15}\text{GaSe}$ , полученных без магнитного поля, ферромагнитных свойств не обнаружено. На рис. 2 приведены зависимости удельного магнитного момента  $m$  от напряженности магнитного поля, измеренные вдоль ( $\perp c$ ) и поперек ( $\parallel c$ ) слоев интеркалятов  $\text{Co}_{0.15}\text{GaSe}$ . Как видно, зависимости  $m = f(H)$  в обоих случаях имеют форму петли гистерезиса [14]. Зависимость  $m = f(H)$  в случае  $\perp c$  имеет вид, типичный для ферромагнитного взаимодействия между атомами кобальта (рис. 2, кривая 1), коэрцитивная сила  $H_C = 136.21 \text{ \AA}$ , что характерно для магнитотвердых ферромагнетиков. Удельный момент насыщения (намагниченность)  $m_S = 42.583 \cdot 10^{-3} \text{ emu/g}$  при напряженности магнитного поля  $H = 3000 \text{ \AA}$  для  $m_S$ . На рис. 2 (кривая 2) показана зависимость  $m = f(H)$  для  $\text{Co}_{0.15}\text{GaSe}$  в случае  $\parallel c$ , вид которой свидетельствует о ферромагнитном взаимодействии между слоями, в этом случае коэр-



**Рис. 2.** Зависимость удельного магнитного момента от напряженности магнитного поля вдоль (1) и поперек (2) слоев для интеркалиатов  $\text{Co}_{0.15}\text{GaSe}$ , полученных электрохимическим интеркалированием в магнитном поле.

цитивная сила  $H_C = 218.65 \text{ Э}$  (магнитотвердый ферромагнетик), а намагниченность  $m_S = 34.629 \cdot 10^{-3} \text{ emu/g}$  при  $H_{mS} = 3000 \text{ Э}$ .

Полученные результаты можно объяснить, принимая во внимание кристаллическое строение слоистых кристаллов и результаты исследований интеркалиатов на их основе [2–3,8]. Внедрение кобальта происходит в межслоевое пространство, как более энергетически выгодное. В начале процесса интеркалирования (при низких концентрациях примеси) атомы кобальта располагаются далеко друг от друга и не взаимодействуют между собой. Дальнейшая интеркаляция приводит к тому, что атомы Co могут оказываться на соседних позициях, образуя при этом кластеры металлического кобальта. Наличие магнитного поля в процессе внедрения может привести к внедрению части атомов кобальта в структуру слоевого пакета  $-\text{Se}-\text{Ga}-\text{Ga}-\text{Se}-$ , что, вероятно, не происходит при интеркалировании без магнитного поля. При этом возможно образование пар  $\text{Co}-\text{Se}-\text{Co}$ , в которых один из атомов кобальта локализован в межслоевом пространстве, а другой — в слое, аналогично легированным Mn монокристаллам GaSe [15] и InSe [13]. Такое обменное взаимодействие может объединять соседние слои, в результате чего образуется трехмерный магнитный порядок, доказательством которого является наличие магнитного гистерезиса (рис. 2). Учитывая дефектность интеркалированных слоистых кристаллов и величины наблюдаемых эффектов можно предположить, что трехмерное магнитное упорядочение не охватывает весь кристалл, а устанавливается в областях микровключений (кластеров) примеси, которым свойственна доменная структура.

## 4. Заключение

Результаты структурных исследований кобальтовых интеркалиатов  $\text{Co}_{0.15}\text{GaSe}$  свидетельствуют об образовании прослоек 4H-модификации GaSe и постоянстве кристаллографических параметров при интеркалировании. В интеркалиатах  $\text{Co}_{0.15}\text{GaSe}$ , полученных внедрением в магнитном поле, обнаружено проявление ферромагнетизма; зависимости магнитного момента от напряженности магнитного поля вдоль и поперек слоев имеют вид петель гистерезиса, обусловленных ферромагнитным обменным взаимодействием между атомами кобальта. Допускается, что при внедрении кобальта в постоянное магнитное поле образуются трехмерные ферромагнитно-упорядоченные микровключения (кластеры) кобальта с доменной структурой.

## Список литературы

- [1] К.Д. Товстюк. *Полупроводниковое материаловедение*. (Киев. Наук. думка, 1984).
- [2] З.С. Медведева. *Халькогениды элементов III-B подгруппы периодической системы* (М., Наука, 1968).
- [3] *Магнетизм наносистем на основе редкоземельных и 3d-переходных металлов* (Екатеринбург, 2007) с. 6. [Хрестоматия под ред. В.О. Васильковского].
- [4] A. Kuhn, A. Chevy, R. Chevalier. *Phys. Status Solidi B*, **31** (2), 469 (1975).
- [5] И.И. Григорчак, З.Д. Ковалюк, С.П. Юрценюк. *Изв. АН СССР. Сер. Неорг. матер.*, **17** (3), 412 (1981).
- [6] Г.Л. Беленький, Э.Ю. Салаев, Р.А. Сулейманов. *УФН*, **155** (1), 89 (1988).
- [7] *Физическая энциклопедия* [под ред. А.М. Прохорова] (М., Советская энциклопедия, 1990) с. 389.
- [8] Л.Н. Булаевский. *УФН*, **116** (3), 449 (1975).
- [9] Yu.I. Zhirko, Z.D. Kovalyuk, M.M. Pyrlja, V.B. Boledzyuk. In: *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials*, ed. by T.N. Vezirogly (Springer, Netherlands, 2007).
- [10] А.В. Куранов, В.Г. Плещев, А.Н. Титов, Н.В. Баранов, Л.С. Красавин. *ФТТ*, **42** (11), 2029 (2000).
- [11] И.М. Стахира, Н.К. Товстюк, В.Л. Фоменко, В.М. Цмоць, А.Н. Шупляк. *ФТП*, **45** (10), 1308 (2011).
- [12] V. Lashkarev, V.V. Slynko, Z.D. Kovalyuk, V.I. Sichkovskiy, M.V. Radchenko, P. Aleshkevych, R. Szymczak, W. Dobrowolski, R. Minikayev. *Mater. Sci. and Engin. C*, **27**, 1052 (2007).
- [13] 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).
- [14] С.В. Вонсовский. *Магнетизм* (М., Наука, 1971) с. 46.
- [15] T.M. Pekarek, M. Duffy, J. Garner, B.C. Crooker, I. Miotkowski, A.K. Ramdas. *Appl. Phys.*, **87**, 6448 (2000).

Редактор Л.В. Беляков

## Ferromagnetism in layered semiconductors GaSe, intercalated by cobalt

Z.D. Kovalyuk, V.B. Boledzyuk, V.V. Shevchyk, V.M. Kaminskii, A.D. Shevchenko\*

Institute of Materials Science Problems,  
National Academy of Sciences of Ukraine,  
58001 Chernivtsi, Ukraine

\* Kurdyumov Institute of Metallophysics,  
National Academy of Sciences of Ukraine,  
03680 Kiev, Ukraine

**Abstract** Effect of a permanent magnetic field on the intercalation process and magnetic properties of GaSe single crystals and intercalates  $\text{Co}_{0.15}\text{GaSe}$  was investigated. A ferromagnetism was established in  $\text{Co}_{0.15}\text{GaSe}$  intercalates, obtained by intercalation in a magnetic field. The dependence of the magnetic moment on the strengths of the magnetic field has a view of a hysteresis loop, which is relevant to the magnetically hard ferromagnetic materials.