

ВПЛИВ МАГНІТНОГО ПОЛЯ НА ТЕРМОДИНАМІЧНІ ТА КІНЕТИЧНІ ПАРАМЕТРИ ФОРМУВАННЯ І ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ІНТЕРКАЛАТІВ Mn_xGaSe

Н.Т. Покладок

Національний університет “Львівська політехніка”
Україна

Надійшла до редакції 23.03.2010

Вплив магнітного поля на термодинамічні і кінетичні параметри формування інтеркалатів Mn_xGaSe стає актуальним при значенні концентрації впровадженого марганцю, що забезпечує взаємодію між магнітними моментами “гостьового” компоненту і утворення зародку суперпарамагнітної фази.

Сполуки інтеркалювання Mn_xGaSe можуть знайти широке практичне застосування, як структури високодобротних конденсаторів надвеликої ємності та електретних наногенераторів, параметрами яких можна керувати магнітним полем, накладеним при їх формуванні.

Ключові слова: електретна поляризація, імпедансний відгук, суперпарамагнітна фаза, електретні наногенератори

Влияние магнитного поля на термодинамические и кинетические параметры формирования интеркалатов Mn_xGaSe становится актуальным при значении концентрации введенного марганца, который обеспечивает взаимодействие между магнитными моментами “гостевого” компоненту и образование зародышу суперпарамагнитной фазы.

Соединения интеркалювания Mn_xGaSe могут найти широкое практическое применение, как структуры высокодобротных конденсаторов сверхбольшой емкости и электретных наногенераторов, параметрами которых можно руководить магнитным полем, наложенным при их формировании.

Ключевые слова: электретная поляризация, импедансный отклик, суперпарамагнитная фаза, электретные наногенераторы.

There were determined that magnetic field influences the thermodynamic and kinetic parameters of GaSe intercalation process with Mn at such concentration of inserted Mn which leads to interaction between magnetic moments of guest component and formation of super paramagnetic phase in this work.

Obtained in this way Mn_xGaSe intercalation compounds can be successfully applied as structures of high quality supercapacitors and electret nanogenerators.

Keywords: electret polarization, impedance response, super paramagnetic phase, electret nanogenerators.

ВСТУП

Інтеркаляція напівпровідникових матеріалів-“господарів” 3d-елементами викликає підвищений інтерес, зумовлений бурхливим розвитком наномagnetизму взагалі і спінтроники, зокрема [1, 2]. Більше того, фактична зацікавленість наноструктурами з почерговими напівпровідниковими та магнітоактивними нанопрошарками значно ширша – наприклад, це і спінові конденсатори [3] і магнетоелектрети [4]. Аналізуючи отримані результати, можна констатувати певний прогрес в технології отримання таких структур [5 – 7] та з’ясуванні деяких їхніх фізичних власти-

востей. Однак, за нашими даними сьогодні відсутні відомості про систематичне дослідження фазово – термодинамічних та кінетичних параметрів утворення структур та сполук з властивим для них гігантським магніторезистивним ефектом, тим більше про дослідження впливу магнітного поля на процес їх формування. Останнє дасть змогу не тільки цілеспрямованої модифікації магнітоактивних матеріалів, але, надіємся, і допоможе виявити нові унікальні ефекти не притаманні відомим структурам. Саме таким питанням і присвячена дана робота.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

В експериментах базовим об'єктом (матеріалом-“господарем”) виступав селенід галію (GaSe). Вирощені методом Бріджмена-Стокбаргера монокристали володіли яскраво вираженою шаруватою структурою і *p*-типом провідності. Ширина забороненої зони (за оптичними даними) складала 2,02 еВ. Неконтрольовані дефекти, що забезпечують провідність в інтервалі температур ($77 \div 300$ К), були магніто-індиферентними: накладання постійного магнітного поля напруженістю 2,75 кОе як вздовж, так і поперек кристалографічної осі *C* не викликало суттєвих змін у величинах ані питомого опору, ані уявної частини комплексного імпедансу у всьому вимірюваному частотному діапазоні ($10^{-2} - 10^6$ Гц), яке здійснювалося за допомогою вимірювального комплексу “AUTOLAB” (ЭЕСО СЕМІЕЭ, Голландія), укомплектованого комп'ютерними програмами FRA-2 та GPES.

Як добре відомо [8], селенід галію характеризується наявністю так званих “гостьових” позицій, орієнтованих перпендикулярно до кристалографічної осі *C* областей дії слабких ван-дер-ваальсових сил. Впровадження в означені внутрікристалічні проміжки чужорідних іонів, атомів чи молекул відоме як явище інтеркаляції [9]. Саме інтеркаляційним способом були сформовані досліджувані структури, в яких “гостьовим” компонентом виступав Mn. Його впровадження досягалося електрохімічним методом [10], який одночасно дозволяв контролювати термодинамічні параметри процесу за методом ЕРС [11] та кінетичні характеристики за допомогою імпедансної спектроскопії. Певні обмеження на параметри режимів електрохімічного способу інтеркалювання *d*-елементами, зумовлені їх невисоким потенціалом виділення (що звужує область регулювання потенціалами процесу, при яких неможлива металізація поверхні, чи входження гідратованих комплексів), були враховані шляхом проведення процесу у гальваностатичному режимі дуже низькими густинами струму, які не перевищували значення ~ 70 нА/мм². Процес інтеркаляції проводили як у відсутності магнітного поля, так і при накладанні його вздовж кристалографічної осі *C*. Всі електрохімічні дос-

лідження проводилися в трьохелектродній комірці з насиченим водним розчином CoSO_4 . Електродом порівняння служив хлор-срібний електрод, відділений від робочого електроліту агар-агаровим містком.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Інтеркаляція селеніду галію двоохарядними катіонами марганцю характеризується цікавими термодинамічними результатами. Дійсно, як бачимо з рис. 1 у двофазній області, яка в цьому разі покриває концентраційний інтервал “гостьового” навантаження $0,012 \leq x \leq 0,048$, зсув рівноважного електродного потенціалу спричиненого накладанням при інтеркаляції магнітного поля не виявляється. Цей результат добре корелює з фактом практичної незмінності провідності, зумовленої зонними носіями у структурах, сформованих при накладанні магнітного поля, хоч частотозалежна провідність є різною.

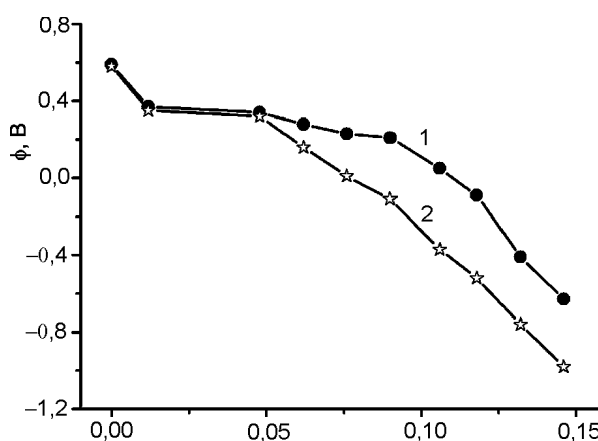


Рис. 1. Зміна рівноважного потенціалу відносно хлор-срібного електрода порівняння реакції інтеркаляції марганцю в Mn_xGaSe у нормальних умовах (1) та в магнітному полі (2).

Однак, в однофазних областях (III) він стає досить помітним, демонструючи зміщення у від’ємну відносно хлор-срібного електрода порівняння область. При цьому “програш” у зміні вільної енергії Гіббса сягає “колозального” значення, більшого від 800 меВ.

Цікавими в даному разі є кінетичні закономірності формування фаз з областей I, II, III. Відповідні діаграми Найквіста наведені на рис. 2. Насамперед слід відзначити, що у I фазовій області магнітне поле призводить до суттєвого росту ESR, а у двофазній – до його

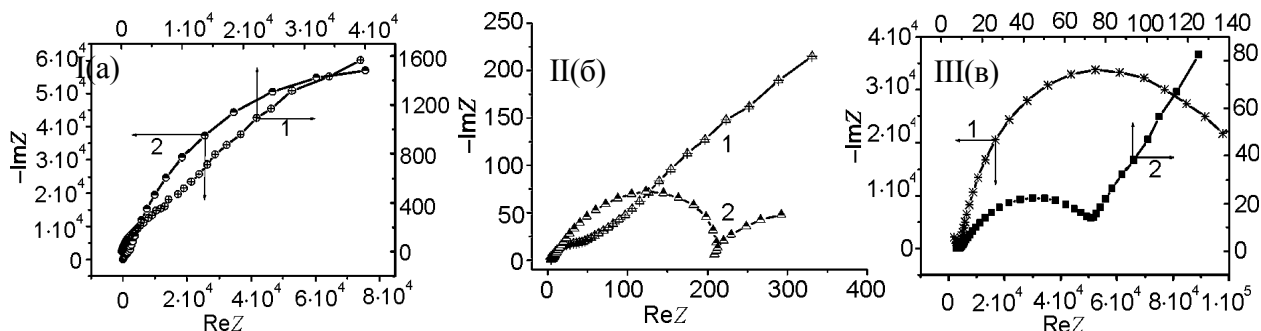


Рис. 2. Типові діаграми Найквіста для фазових станів сполук Mn_xGaSe I(a), II(б), III(в), отриманих без накладання магнітного поля (1) та за його присутності.

різкого падіння і сильного зменшення як дійсної, так і уявної частини комплексного імпедансу порівняно з процесом впровадження без магнітного поля. І тільки в третій (найширшій) області однофазних станів яскраво візуалізується кореляція між високим значенням спіна впроваджуваного катіона ($Mn^{++} - 5/2$) та кінетичними параметрами формування магнітокерованих фаз.

Вище з'ясовані особливості фазового стану отримуваних інтеркалатних структур конфігурації „напівпровідник-3d-метал” тісно пов'язані з їх кінетичними і поляризаційними властивостями.

За виключенням найнижкочастотнішої області, поведінка $\rho_{\perp}(\omega)$ для $Mn_{0,14}GaSe$ (рис. 3), характеризується немонотонністю поляризаційної складової повного опору.

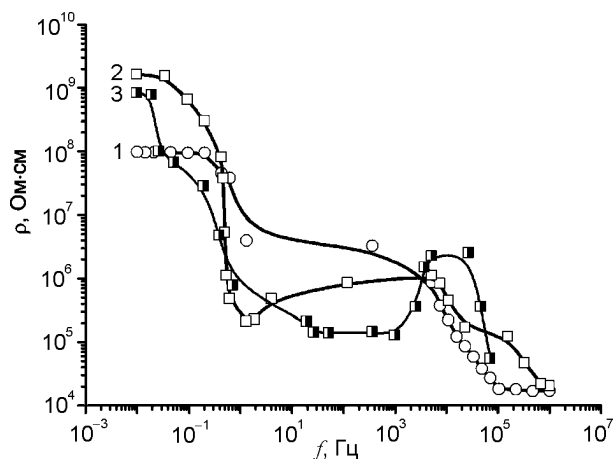


Рис. 3. Частотна залежність опору вздовж осі С вихідного селеніду галію (1) і $Mn_{0,14}GaSe$, отриманого в нормальних умовах (2) та в магнітному полі (3), виміряні при кімнатній температурі.

Діаграма Найквіста для структури $Mn_{0,14}GaSe$ зображена на рис. 4.

Із рис. 4 бачимо відсутність індуктивного відгуку структури, з чого видавалося би мож-

на зробити припущення про визначальну “відповідальність” за нього поляризаційної складової опору.

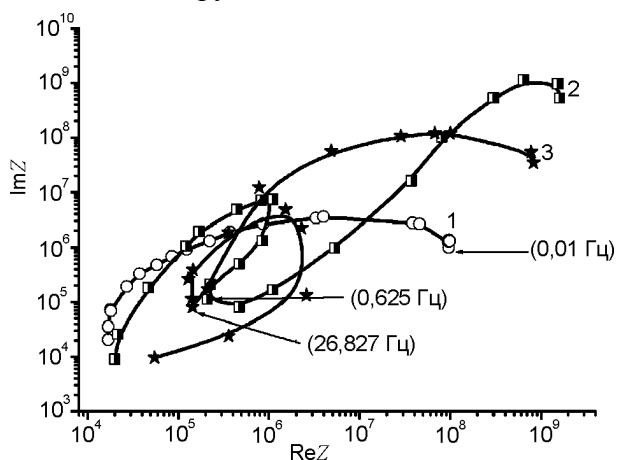


Рис. 4. Діаграми Найквіста для вихідного селеніду галію (1) і $Mn_{0,14}GaSe$, отриманого в нормальних умовах (2) та в магнітному полі (3), виміряні при кімнатній температурі.

При впровадженні катіонів Mn^{++} частотна дисперсія тангенса кута втрат суттєво зростає (рис. 5).

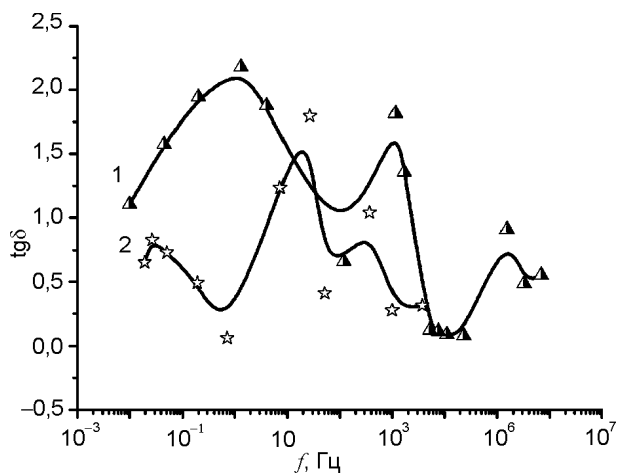


Рис. 5. Частотні залежності тангенса кута втрат, виміряного при 300 К перпендикулярно до шарів $Mn_{0,14}GaSe$, синтезованого в нормальних умовах (1) та в магнітному полі (2).

Із рис. 5 видно, що окрім максимуму в околі частоти 1065 Гц, появляються додаткові низькочастотні максимуми, що разом з температурною залежністю $\text{tg}\delta$ (рис. 6) і підтверджує особливість поляризаційних механізмів провідності в даному випадку.

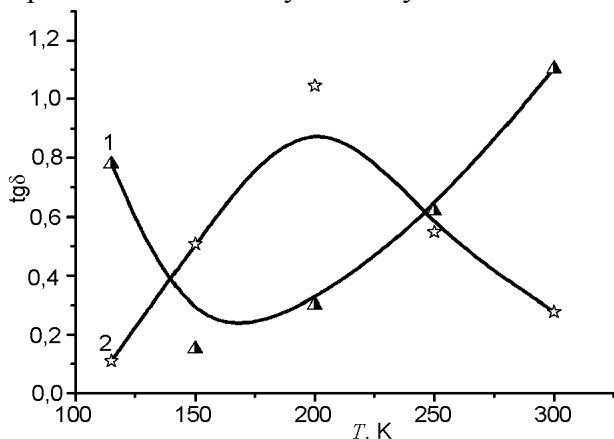


Рис. 6. Температурні залежності тангенса кута втрат, виміряного на частоті 1065 Гц перпендикулярно до шарів структури $\text{Mn}_{0,14}\text{GaSe}$, отриманої за нормальних умов (1) та у магнітному полі (2).

Частотна і температурна поведінки діелектричної проникності $\text{Mn}_{0,14}\text{GaSe}$ (рис. 7, 8). характеризується яскраво вираженим максимумом ($T_M \sim 250 \text{ K}$) у другому випадку

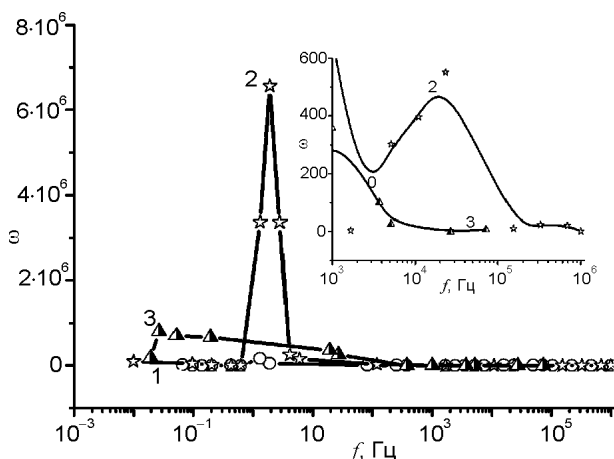


Рис. 7. Частотні залежності діелектричної проникності, виміряної при 300 К перпендикулярно до шарів вихідного селеніду галію (1) і $\text{Mn}_{0,14}\text{GaSe}$, синтезованого в нормальних умовах (2) та в магнітному полі (3). На вставці – залежність діелектричної проникності від частоти у високочастотній області.

для структури, отриманої у магнітному полі (рис. 8), тоді як в першому ($T_M \sim 150 \text{ K}$) – для структури сформованої за нормальних умов.

Магнетоінтеркаляційне електретування за електрохімічним способом має певні особли-

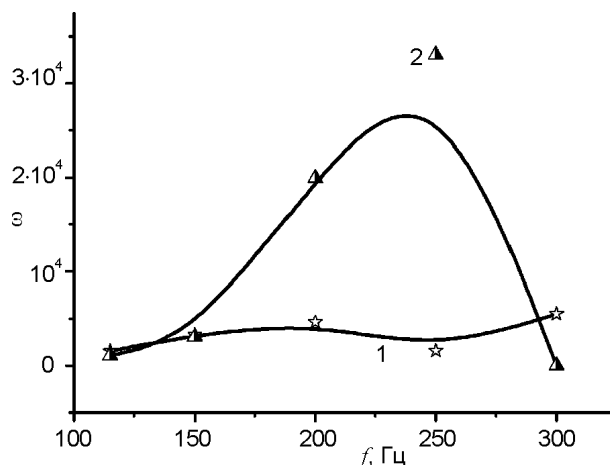


Рис. 8. Температурні залежності тангенса кута втрат, виміряного на частоті 23,3 кГц перпендикулярно до шарів структури $\text{Mn}_{0,14}\text{GaSe}$, отриманої за нормальних умов (1) та у магнітному полі (2).

вості: залежність величини і температурної залежності напруги термодеполізації від виду 3d-гостьового компонента (рис. 9).

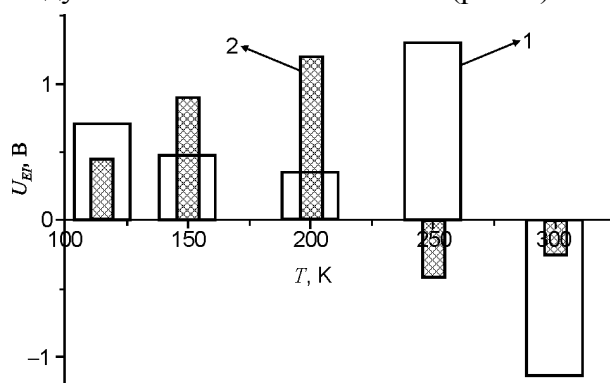


Рис. 9. Температурна залежність ЕРС для $\text{Mn}_{0,09}\text{GaSe}$, отриманого без магнітного поля (1) та при його наявності(2).

Оскільки процес формування досліджуваних наноструктур адекватний формуванню магнетоелектретів [12], для яких у відповідності до [13] магнетоелектретний стан зумовлений орієнтацією молекул та виникненням просторового заряду внаслідок захопленням носіїв по різні боки пасток, то максимум струму для дипольної переорієнтації досягається при нижчій температурі, ніж той, що досягається внаслідок руху надлишкових зарядів. Бачимо, що в електрохімічних інтеркалатах $\text{Mn}_{0,09}\text{GaSe}$ суттєвою є не тільки релаксація гомозаряду, але і гетерозаряду.

Отримані закономірності пов'язані з ефектом Зеємана, за рахунок якого можлива як локалізація, так і делокалізація носіїв струму

і відповідна зміна енергетичної топології домішкових станів поблизу рівня Фермі.

Запропонований технологічний підхід відкриває унікальні можливості синтезу наномангнетоелектретів і формування на атомно-молекулярному рівні електретно – функціональних блоків з висхідним інтегрованим “виходом” на макрокристал. Порівнюючи отримані параметри магнетогальванічного ефекту на синтезованих наноструктурах з відомими підходами, констатуємо перевищення майже у 8 разів значення ЕРС неперервного режиму, порівняно зі знайденим в SmS [14 – 16].

ВИСНОВКИ

1. Вплив магнітного поля на термодинамічні і кінетичні параметри формування інтеркалатів Mn_xGaSe стає актуальним при значенні концентрації впроваджененого марганцю, що забезпечує взаємодію між магнітними моментами “гостьового” компоненту і утворення зародку суперпарамагнітної фази.
2. Переважання вкладу від зеєманівській делокалізації носіїв струму над спіновим впорядкуванням зумовлює менше значення зміни енергії Гіббса процесу формування інтеркалатів Mn_xGaSe у магнітному полі порівняно з формуванням за нормальних умов.
3. Сполуки інтеркалювання Mn_xGaSe можуть знайти широке практичне застосування, як структури високодобротних конденсаторів надвеликої ємності та електретних наногенераторів, параметрами яких можна керувати магнітним полем, накладеним при їх формуванні.

ЛІТЕРАТУРА

1. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. – М.: Техносфера, 2004. – 328 с.
2. Захарченя Б.П., Коренев В.Л. Интегрируя магнетизм в полупроводниковую электронику//Успехи физ. наук. – 2005. – Т. 175, № 6. – С. 629-635.
3. Supriyo Dutta. Proposal for a “spin capacitor”// Applied physics letters. – 2005. – Vol. 87. – P. 013115/1-013115/3

4. Электреты/Под ред. Сесслера. Пер. с англ. – М.: Мир, 1983. – 487 с.
5. Демин Р.В., Королева М.И., Муминов А.З., Муковский Я.М. Гигантская объемная магнитострикция и колоссальное магнитосопротивление при комнатных температурах в $La_{0.7}Ba_{0.3}MnO_3$ //ФТТ. – 2006. – Т. 48, Вып. 2. – С. 305-307.
6. Звездин К.А. Особенности процесса перемагничивания трехслойных магнитных наноструктур//Физ. тверд. тела. – 2000. – Т. 42, № 1. – С.
7. Покладок Н.Т., Григорчак И.И., Лукьянец Б.А., Попович Д.И. Структура и физические свойства селенида галлия, лазерно интеркалированного никелем//ФТТ. – 2007. – Т. 49, № 4. – С. 681-684.
8. Kuhn A., Chevy A., Chevalier R. Crystal structure and interatomic distance in GaSe//Phys. Status Sol. – 1975. – Vol. A31. – P. 469-475.
9. McKinnon W.R., Haering R.R. Physical mechanisms of intercalation//Modern Aspects of Electrochemistry. New York. – 1983. – №15. – P. 235-261.
10. Григорчак І.І. Інтеркаляція: здобутки, проблеми, перспективи//Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. – Т.2, № 1. – С. 7-55.
11. Thompson A.G., Electrochemical studies of lithium intercalation in titanium and tantalum dichalcogenides//Phys. B+C. – 1980. – Vol. 99B, № 1-4. – P. 100-105.
12. Farkya V.K., Porwal N.L. Photodielectric investigation of some compound semiconductors at low frequencies// Indian Journal of Pure and Applied Physics. – 1984. – Vol. 2, № 12. – P. 703-707.
13. Rudra Kant Srivastava, Qureshi M.S., Bhatnagar C.B. Termally Stimulated discharge currents in tubular magnetoelectrets of Polymethyl methacrylate//Japanese journal of applied physics. – 1978. – Vol. 17, № 9. – P. 1537-1542.
14. Каминский В.В., Соловьев С.М. Возникновение электродвижущей силы при изменении валентности ионов самария в процессе фазового перехода в монокристаллах SmS//ФТТ. – 2001. Т. 43, № 3. С. 423- 427.
15. Каминский В.В., Голубков А.В., Васильев Л.Н. Дефектные ионы самария и эффект генерации электродвижущей силы в SmS//ФТТ. – 2002. – Т. 44, № 8. – С. 1501-1505.

16. Каминский В.В. Дидик В.А., Казанин М.В., Романова М.В., Соловьев С.М Термовольтаический эффект в поликристаллическом SmS//Письма в ЖТФ. – 2009. – Т. 35, № 35. – С. 16-22.