

ВПЛИВ ІНТЕРКАЛЮВАННЯ НІКЕЛЕМ НА ВЛАСТИВОСТІ ШАРУВАТИХ КРИСТАЛІВ InSe

В. Б. Боледзюк¹, З. Д. Ковалюк¹, З. Р. Кудринський¹, Б. В. Кушнір¹,
О. С. Литвин², А. Д. Шевченко³

¹Інститут проблем матеріалознавства імені І. М. Францевича НАН України,
Чернівецьке відділення,

²Інститут фізики напівпровідників імені В. Є. Лашкарьова НАН України,

³Інститут металофізики імені Г. В. Курдюмова НАН України

Надійшла до редакції 30. 04. 2014

Досліджено вплив впровадження іонів Ni²⁺ на електричні та магнітні властивості кристалів селеніду індію. Показано, що в інтеркалатах Ni_{0,15}InSe, які отримані впровадженням нікелю при постійному магнітному полі, формуються магнітні кластери домішки з доменною структурою; залежність магнітного моменту нікелевих інтеркалатів InSe від напруженості магнітного поля при кімнатній температурі має вигляд петлі гістерезису. Виявлено, що при збільшенні концентрації інтеркалянта питома електропровідність та рухливість основних носіїв заряду кристалів селеніду індію має тенденцію до спаду.

Ключові слова: селенід індію, інтеркаляція, нікель, провідність, рухливість, ферромагнетизм.

ВЛИЯНИЕ ИНТЕРАЛИРОВАНИЯ НИКЕЛЕМ НА СВОЙСТВА СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛОВ InSe

В. Б. Боледзюк, З. Д. Ковалюк, З. Р. Кудринский, Б. В. Кушнир,
О. С. Литвин, А. Д. Шевченко

Исследовано влияние внедрения ионов Ni²⁺ на электрические и магнитные свойства кристаллов селенида индия. Показано, что в интеркалатах Ni_{0,15}InSe, полученные внедрением никеля при постоянном магнитном поле, формируются магнитные кластеры примеси с доменной структурой; зависимость магнитного момента никелевых интеркалатов InSe от напряженности магнитного поля при комнатной температуре имеет вид петли гистерезиса. Обнаружено, что при увеличении концентрации интеркалянта удельная электропроводность и подвижность основных носителей заряда кристаллов селенида индия имеет тенденцию к снижению.

Ключевые слова: селенид индия, интеркаляция, никель, проводимость, подвижность, ферромагнетизм.

THE EFFECT OF THE INTRODUCTION OF NI²⁺ IONS ON THE PROPERTIES OF InSe LAYERED CRYSTALS

V. B. Boledzyuk, Z. D. Kovalyuk, Z. R. Kudrynskyy, B. V. Kushnir,
O. S. Lytvyn, A. D. Shevchenko

The effect of the introduction of Ni²⁺ ions on the electrical and magnetic properties of indium selenide crystals was investigated. It is shown that intercalates of Ni_{0,15}InSe that were received by introduction of Ni²⁺ at constant magnetic field generated magnetic impurity clusters of domain structure; the dependence of the magnetic moment of nickel intercalates of InSe of the magnetic field at room temperature has the form of the hysteresis loop. It was found that at the increase the concentration of Ni²⁺ ions the specific conductivity and mobility of indium selenide crystals tends to decline.

Keywords: indium, selenide, intercalation, nickel, conductivity, mobility, ferromagnetism .

ВСТУП

Моноселенід індію (InSe) — напівпровідникова сполука, що належить до монокристалів типу A³B⁶, та кристалізується в шарувату структуру [1]. Інтерес до вивчення шаруватих кристалів пов'язаний з можливістю керувати

їхніми фізичними властивостями за допомогою процесу інтеркаляції [2, 3]. Монокристали InSe відносяться до шаруватих сполук із різко анізотропними властивостями, які обумовлені наявністю двох видів зв'язків між атомами в кристалі: всередині кожного шару

зв'язок між атомами ковалентний, а між чотиришаровими пакетами — ван-дер-ваальсівський. Існування яскраво вираженої шаруватої структури із слабким зв'язком між шаровими пакетами в InSe дозволяє при певних умовах атомам або молекулам дифундувати всередину міжпакетного простору, утворюючи інтеркальовану сполуку.

ЗРАЗКИ І МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Вирощування монокристалів InSe з синтезованих сполук (індій ИН-000, селен ОСЧ-22-4) здійснювали методом Бріджмена з нестехіометричного $\text{In}_{1,03}\text{Se}_{0,97}$. Рентгеноструктурним аналізом встановлено, що вирощені монокристали мають ромбоєдричну структуру політипу γ -InSe (просторова група C_{3v}^5), виміряні періоди кристалічної решітки $a = 4,003 \text{ \AA}$, $c = 24,9553 \text{ \AA}$ (в гексагональних осях). Для експериментів використовували зразки розміром $5 \times 5 \times 0,5 \text{ мм}$.

Впровадження нікелю здійснювалася методом «тягнучого» електричного поля в спеціально сконструйованій електрохімічній комірці. Її конструкція крім допоміжного електрода і електрода порівняння, включала в себе неодимові магніти, які створювали в місці контакту зразка з електролітом постійне градієнтне магнітне поле напруженістю 4 кЕ. В якості електроліту використовували насичений водний розчин NiNO_3 , а робочого електрода — монокристалічний зразок моноселеніда індія. Катодна поляризація зразків InSe, а також співвідношення ширини міжшарового простору InSe ($d_{vdV} = 4,19 \text{ \AA}$ [4]) та іонного радіусу нікелю ($r_{\text{Ni}} = 0,69 \text{ \AA}$ [5]) дає можливість інтеркалювати іони Ni^{2+} в міжшаровий простір. Інтеркалювання проводили в гальваностатичному режимі струмами, густина яких не перевищувала $0,4 \text{ мА/см}^2$. Крім того, використання струмів низької густини дозволяє отримувати більш однорідні інтеркалати.

Концентрація впровадженого нікелю (x) розраховувалася відповідно до закону Фарадея на одну формульну одиницю InSe, режим інтеркалювання задавався величиною густини струму і тривалістю процесу. Вплив концентрації впроваджених іонів нікелю на

властивості моноселеніда індія вивчали на одних і тих же зразках шляхом поетапного доінтеркалювання. Для визначення впливу магнітного поля на процес інтеркалювання іонів Ni^{2+} в InSe і властивості одержуваних інтеркалатів, впровадження проводили в магнітному полі і за його відсутності на зразках з однаковими геометричними розмірами і при однакових режимах інтеркаляції. Вектор напруженості магнітного поля H при інтеркаляції був направлений перпендикулярно осі \vec{c} кристала.

Дослідження магнітних характеристик даних інтеркалатів Ni_xInSe ($0 \leq x \leq 1$) проводили на вібраційному магнетометрі «Vibrating Magnetometer 7404 VSM» в магнітних полях напруженістю 3000 ерстед. Чутливість приладу складає $\sim 10^{-7}$ EMU і дає можливість вимірювати магнітний момент на зразках масою кілька міліграмів. Маса досліджуваних інтеркалатів $\langle \text{Ni} \rangle \text{InSe}$ визначалася за допомогою електронної мікроваги AB135-S/FACT з автокомпенсацією (чутливість 10^{-5} м). Вимірювання магнітного моменту проведені при температурі $T = 300 \text{ К}$ вздовж і поперек кристалографічної осі \vec{c} кристала. Морфологія поверхні зразків InSe інтеркальованих Ni досліджувались при допомозі атомно-силового мікроскопа (ACM) Nanoscope IIIa Dimension 3000 SPM (Digital Instruments, USA).

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Вихідні неінтеркальовані зразки InSe є парамагнітними. Впровадження за допомогою електрохімічної інтеркаляції в магнітному полі нікелю в міжшаровий простір InSe викликає зміну магнітних властивостей інтеркалатів $\text{Ni}_{0,15}\text{InSe}$. Проведені магнітні дослідження показують, що криві намагнічування інтеркальованих кристалів мають форму гістерезисних петель, які характерні для феромагнітних матеріалів. Величини магнітного моменту і форма кривих $m = f(H)$ залежать від напрямку магнітного поля відносно площини шарів досліджуваних зразків. Відповідно, значення коерцитивної сили H_C в напрямках уздовж і впоперек шарів різні і складають $92,28 \text{ Г}$ і $278,01 \text{ Г}$ відповідно.

При електрохімічному впровадженні кристалічна структура шаруватих напівпровідників залишається незмінною, а інтеркалянт локалізується на точкових і поверхневих дефектах міжшарового простору, формуючи при цьому різні по морфології нанорозмірні структури [6, 7]. Авторами [8, 9] показано, що при інтеркаляції Vi_2Te_3 атомами металів (Cu, Ag, Ni), вздовж площини шарів (0001) відбувається накопичення, перерозподіл і утворення нанофрагментів інтеркалянта в міжшаровому просторі, тобто з'являється додатковий шар нанофрагментів впровадженого металу в кристалічній ґратці. Аналогічний результат отримано в роботі [10], де встановлено, що інтеркаляції шаруватого напівпровідника In_2Se_3 кобальтом в постійному магнітному полі призводить до формування в Ван-дер-Вальсовому просторі наноструктур ГЦК-Co. При інтеркаляції монокристалів InSe нікелем, як і при інтеркаляції інших халькогенідів групи A^3B^6 атомами $3d$ -перехідних елементів, відбувається гібридизація d -орбіталей атомів домішки з p -станами халькогена і можливе виникнення зв'язків Ni-Se. Нікель в міжшаровому просторі InSe формує нановключення (кластери) подібно кобальту, що інтеркальований в GaSe і In_2Se_3 , а наявність магнітного поля в процесі впровадження сприяє феромагнітному упорядкуванню кластерів домішки.

Відмінність в поведінці кривих $m = f(H)$ уздовж і впоперек шарів обумовлена різними факторами, зокрема кристалічною будовою шаруватих напівпровідників, локалізацією інтеркалянта в міжшаровому просторі, а також впливом магнітного поля на кластери домішки (Ni), яким властива доменна структура. Застосування магнітного поля в процесі інтеркалювання та формування кластерів нікелю призводить до намагнічення атомів домішки. Крім того, під дією поля можлива взаємодія кластерів безпосередньо між собою у напрямку площини шарів і обмінна взаємодія через атом Se перпендикулярно площині шарів подібно взаємодії між атомами в кристалах MnA^3B^6 [11, 12]. Відомо [13], істинне магнітне поле всередині феромагнітного зразка визначається сумою

зовнішнього і розмагнічуючого поля: $H_{\text{іст}} = H_{\text{зов}} + H_{\text{розм}}$. Останнє можна виразити через намагніченість M за формулою $H_{\text{розм}} = -N \times M$, де N — фактор розмагнічування. У нашому випадку мають місце дві ситуації: зовнішнє магнітне поле направлене вздовж шарів (рис. 1а) і зовнішнє магнітне поле спрямоване поперек шарів (рис. 1б).

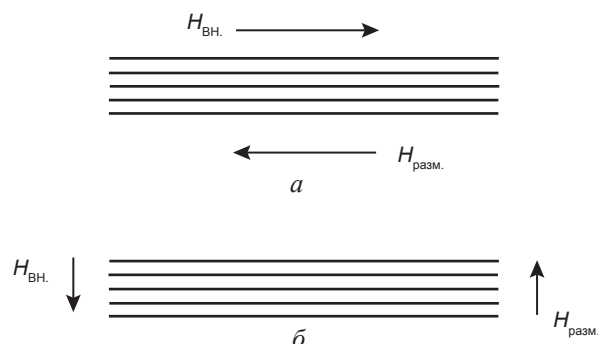


Рис. 1. Схематичне зображення напрямлення зовнішнього і розмагнічуючого полів в шаруватих зразках

У першому випадку фактор розмагнічування можна оцінити за N дуже тонкої пластини ($N = 1$), а в другому — за N довгого стрижня, намагніченого вздовж осі ($N = 0,5$). Видно, що при однакових інших параметрах зразка, у другому випадку поле $H_{\text{іст}}$ більше ніж у першому. Відповідно, більшою повинна бути величина питомого магнітного моменту, що і відображено на рис 2.

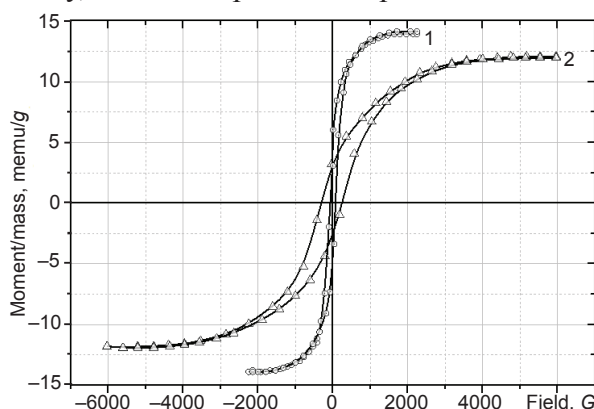


Рис. 2. Залежність питомого магнітного моменту від напруженості магнітного поля при $T = 300$ К для інтеркалатів, отриманих при напрямку поля вздовж (1) та впоперек (2) площини шарів

На рис. 3 зображена залежність питомої електропровідності (1) та рухливості основних носіїв заряду (2) шаруватого кристалу InSe від концентрації інтеркальованих іонів Ni^{2+} . Видно, що при збільшенні концентрації

інтеркалянта провідність та рухливість мають тенденцію до спаду.

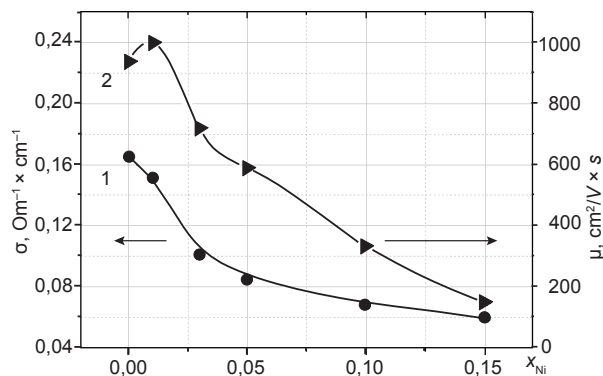


Рис. 3. Залежність питомої електропровідності (1) та рухливості основних носіїв заряду (2) вздовж кристалографічної осі c від концентрації інтеркальованих іонів Ni^{2+} при постійному магнітному полі для кристалів InSe

На АСМ-зображенні ван-дер-ваальсової поверхні кристалів InSe , інтеркальованих нікелем в магнітному полі (рис. 4), спостерігається велика кількість дрібних нанотворень пірамідальної форми. Висота цих нанотворень рівна $\sim 1\text{--}2$ нм, а середній латеральний розмір близько 25 нм. Відстані між цими нанотвореннями становлять приблизно $0,1\text{--}0,2$ мкм.

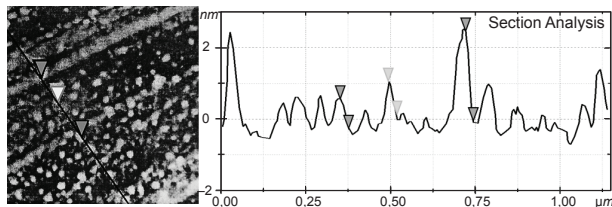


Рис. 4. АСМ-зображення ван-дер-ваальсової поверхні кристалів InSe , інтеркальованих нікелем в магнітному полі

Як видно з рис. 5, а, нанотворення розміщені впритул один від одного, утворюють велику кількість масивів у вигляді окремих нанониток або нанодротів, протяжністю декілька мікрометрів. Дані нанодроти мають товщину (поперечний переріз) співрозмірний із розміром окремого нанотворення та простягаються поодинокі скупчення нанотворень, які утворюють наоострівці (кластери) розміром приблизно $0,1\text{--}0,2$ мкм (рис. 5, б).

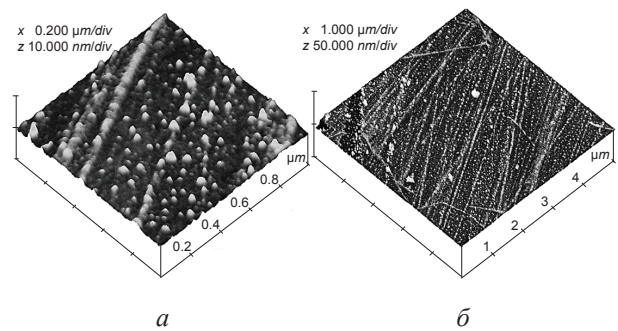


Рис. 5. Тривимірне АСМ-зображення ван-дер-ваальсової поверхні інтеркалатів $\text{Ni}_{0,15}\text{InSe}$, що отримані електрохімічною інтеркаляцією в магнітному полі

ВИСНОВКИ

Показано, що монокристали InSe , які інтеркальовані нікелем в постійному магнітному полі, володіють феромагнітними властивостями при кімнатній температурі. В інтеркалатах $\text{Ni}_{0,15}\text{InSe}$ під дією магнітного поля відбувається формування в міжшаровому просторі магнітних кластерів домішки з доменною структурою. Цей факт дає можливість з допомогою процесу електрохімічної інтеркаляції в поєднанні з магнітним полем формувати магнітні нанокompatитні структури, які складаються з напівпровідникової матриці і прошарків магнітної речовини, які розташовані перпендикулярно до кристалографічної осі c кристала.

Виявлено, що при збільшенні концентрації впроваджених іонів нікелю питома електропровідність та рухливість основних носіїв заряду кристалів селеніду індію має тенденцію до спаду. На АСМ-зображенні ван-дер-ваальсової поверхні інтеркалатів $\text{Ni}_{0,15}\text{InSe}$, що отримані електрохімічною інтеркаляцією в магнітному полі, спостерігається велика кількість дрібних нанотворень пірамідальної форми, які утворюють велику кількість масивів у вигляді окремих нанониток або нанодротів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Медведева З. С. Халькогениды элементов III-B подгруппы периодической системы. — М.: «Наука», 1968. — 216 с.
2. Товстюк К. Д. Полупроводниковое материаловедение. — К.: «Наукова думка», 1987. — 264 с.
3. Ковалюк З. Д. Особенности физических

- свойств слоистых кристаллов / В кн.: Физические основы полупроводникового материаловедения. — Киев: «Наукова думка», 1986. — С. 7—9.
4. Беленький Г. Л., Салаев Э. Ю., Сулейманов Р. А. Деформационные явления в слоистых кристаллах // УФН. — 1988. — Т. 155, № 1. — С. 89—127.
 5. Greenwood N. N., Earnshaw A. Chemistry of the elements, Second edition // Reed Educational and Professional Publishing Ltd. — 1997. — P. 1341.
 6. Дмитриев А. И., Вишняк В. В., Лашкарев Г. В., Карбовский В. Л., Ковалюк З. Д., Бахтинов А. П. Исследование морфологии ван-дер-ваальсовой поверхности монокристалла InSe // ФТТ. — 2011. — Т. 53, № 3. — С. 579—589.
 7. Бахтинов А. П., Водопьянов В. Н., Нетяга В. В., Кудринский З. Р., Литвин О. С. Морфология поверхности и электрические свойства гибридных структур, сформированных на основе слоистого полупроводника с наноразмерными сегнетоэлектрическими включениями Au/Ni / < C > / n-Ga₂O₃ // p-GaSe < KNO₃ > // ФТП. — 2012. — Т. 46, Вып. 3. — С. 356—366.
 8. Кахраманов С. Ш. Самоинтеркаляция в Bi₂Te₃ < Cu > // Неорган. материалы. — 2008. — Т. 44, № 1. — С. 17—25.
 9. Алескеров Ф. К., Кахраманов С. Ш. Межслоевые наночастицы меди, никеля и серебра в Bi₂Te₃ // Неорган. материалы. — 2009. — Т. 45, № 9. — С. 1049—1054.
 10. Бахтинов А. П., Боледзюк В. Б., Ковалюк З. Д., Кудринский З. Р., Литвин О. С., Шевченко А. Д. Магнитные свойства и морфология поверхности слоев кристаллов In₂Se₃, интеркалированных кобальтом // ФТТ. — 2013. — Т. 55, № 6. — С. 1063—1070.
 11. Слынько В. В., Хандожко А. Г., Ковалюк З. Д., Заслонкин А. В., Слынько В. Е., Arciszewska M., Dobrowolski W. D. Слабый ферромагнетизм в слоистых кристаллах InSe: Mn // ФТП. — 2005. — Т. 39, № 7. — С. 806—810.
 12. Pekarek T. M., Duffy M., Garner J., Crooker B. C., Miotkowski I., Ramdas A. K. Magnetic Measurements on the Layered III-VI Diluted Magnetic Semiconductor Ga_{1-x}Mn_xS // Appl. Phys. — 2000. — Vol. 87. — P. 6448—6450.
 13. Тикадзуми С. Физика ферромагнетизма. — М.: «Мир», 1983. — 304 с.

LITERATURA

1. Medvedeva Z. S. Hal'kogenidy elementov III-B podgruppy periodicheskoy sistemy. — М.: «Nauka», 1968. — 216 p.
2. Tovstyuk K. D. Poluprovodnikovoe materialovedenie. — К.: «Naukova dumka», 1987. — 264 p.
3. Kovalyuk Z. D. Osobennosti fizicheskikh svojstv sloistyh kristallov / V kn.: Fizicheskie osnovy poluprovodnikovogo materialovedeniya. — Kiev: «Naukova dumka», 1986. — P. 7—9.
4. Belen'kij G. L., Salaev E. Yu., Sulejmanov R. A. Deformacionnye yavleniya v sloistyh kristallah // UFN. — 1988. — Т. 155, No. 1. — P. 89—127.
5. Greenwood N. N., Earnshaw A. Chemistry of the elements, Second edition // Reed Educational and Professional Publishing Ltd. — 1997. — P. 1341.
6. Dmitriev A. I., Vishnyak V. V., Lashkarev G. V., Karbovskij B. L., Kovalyuk Z. D., Bahtinov A. P. Issledovanie morfologii van-der-val'sovoj poverhnosti monokristalla InSe // FTT. — 2011. — Т. 53, No. 3. — P. 579—589.
7. Bahtinov A. P., Vodop'yanov V. N., Netyaga V. V., Kudrinskij Z. R., Litvin O. S. Morfologiya poverhnosti i elektricheskie svojstva gibridnyh struktur, sformirovannyh na osnove sloistogo poluprovodnika s nanorazmernymi segneto elektricheskimi vklyucheniyami Au/Ni / < C > / n-Ga₂O₃ // p-GaSe < KNO₃ > // FTP. — 2012. — Т. 46, vyp. 3. — P. 356—366.
8. Kahramanov S. Sh. Samointerkalyaciya v Bi₂Te₃ < Cu > // Neorgan. materialy. — 2008. — Т. 44, No. 1. — P. 17—25.
9. Aleskerov F. K., Kahramanov S. Sh. Mezhsloevye nanochasticy medi, nikelya i serebra v Bi₂Te₃ // Neorgan. materialy. — 2009. — Т. 45, No. 9. — P. 1049—1054.
10. Bahtinov A. P., Boledzyuk V. B., Kovalyuk Z. D., Kudrinskij Z. R., Litvin O. S., Shevchenko A. D. Magnitnye svojstva i morfologiya poverhnosti sloev kristallov In₂Se₃, interkalirovannyh kobal'tom // FTT. — 2013. — Т. 55, No. 6. — P. 1063—1070.
11. Slyn'ko V. V., Handozhko A. G., Kovalyuk Z. D., Zaslonskin A. V., Slyn'ko V. E., Arciszewska M., Dobrowolski W. D. Slabyj ferromagnetizm v sloistyh kristallah InSe: Mn // FTP. — 2005. — Т. 39, No. 7. — P. 806—810.
12. Pekarek T. M., Duffy M., Garner J., Crooker B. C., Miotkowski I., Ramdas A. K.

Magnetic Measurements on the Layerd III-VI
Diluted Magnetic Semiconductor $Ga_{1-x}Mn_xS$ //
Appl. Phys. — 2000. — Vol. 87. — P. 6448—
6450.

13. Tikadzumi S. Fizika ferromagnetizma. —
M.: «Mir», 1983. — 304 p.