

САМООРГАНІЗАЦІЯ МАГНІТНИХ НАНОСТРУКТУР НА ПОВЕРХНІ ШАРІВ ШАРУВАТИХ КРИСТАЛІВ In_2Se_3 , ІНТЕРКАЛЬОВАНИХ КОБАЛЬТОМ

А.П. Бахтінов, В.Б. Боледзюк, З.Д. Ковалюк, З.Р. Кудринський,
О.С. Литвин¹, А.Д. Шевченко²

*Інститут проблем матеріалознавства НАН України, Чернівецьке відділення
Україна*

¹*Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України (Київ)
Україна*

²*Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України (Київ)
Україна*

Поступила в редакцію 25.12.2012

Досліджені магнітні властивості шаруватих кристалів $\text{Co}_x\text{In}_2\text{Se}_3$, які були інтеркальовані кобальтом електрохімічним методом в зовнішньому магнітному полі і без використання зовнішнього магнітного поля, а також морфологія ван-дер-ваальсових поверхонь шарів цих кристалів. Встановлено, що ферромагнітне впорядкування при кімнатній температурі спостерігається тільки для кристалів $\text{Co}_x\text{In}_2\text{Se}_3$, інтеркальованих в магнітному полі. Ці кристали представляють собою нанокompatитний матеріал, який складається з шаруватої матриці і масивів нанорозмірних кілець і нанодотин, сформованих з нанокристалів Co на ван-дер-ваальсових поверхнях шарів In_2Se_3 . Розглядаються особливості самоорганізації магнітних наноструктур Co на ван-дер-ваальсових поверхнях шаруватих напівпровідникових кристалів при їх інтеркаляції електролітичним способом в магнітному полі і магнітні властивості цих структур.

Ключові слова: магнетизм, напівпровідники, шаруваті кристали, самоорганізація наноструктур, інтеркаляція.

САМООРГАНИЗАЦИЯ МАГНИТНЫХ НАНОСТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ СЛОЕВ СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛОВ In_2Se_3 , ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ КОБАЛЬТОМ

А.П. Бахтинов, В.Б. Боледзюк, З.Д. Ковалюк, З.Р. Кудринський,
О.С. Литвин, А.Д. Шевченко

Исследованы магнитные свойства слоистых кристаллов $\text{Co}_x\text{In}_2\text{Se}_3$, которые были интеркалированы кобальтом электрохимическим способом во внешнем магнитном поле и без использования внешнего магнитного поля, а также морфология ван-дер-ваальсовых поверхностей слоев этих кристаллов. Установлено, что ферромагнитное упорядочение при комнатной температуре наблюдается только для кристаллов $\text{Co}_x\text{In}_2\text{Se}_3$, интеркалированных в магнитном поле. Эти кристаллы представляют собой нанокompatитный материал, который состоит из слоистой матрицы и массивов наноразмерных колец и нанопроволок, сформированных из нанокристаллов Co на ван-дер-ваальсовых поверхностях слоев In_2Se_3 . Рассматриваются особенности самоорганизации магнитных наноструктур Co на ван-дер-ваальсовых поверхностях слоистых полупроводниковых кристаллов при их интеркаляции электролитическим способом в магнитном поле и магнитные свойства этих структур.

Ключевые слова: магнетизм, полупроводники, слоистые кристаллы, самоорганизация наноструктур, интеркаляция.

SELF-ASSEMBLY OF MAGNETIC NANOSTRUCTURES ON LAYER SURFACE OF In_2Se_3 LAYERED CRYSTALS INTERCALATED BY COBALT

A.P. Bahtinov, V.B. Boledzyuk, Z.D. Kovalyuk, Z.R. Kudrins'kij,
O.S. Litvin, A.D. Shevchenko

We report on magnetic properties of $\text{Co}_x\text{In}_2\text{Se}_3$ layered crystals intercalated by cobalt. The electrochemical intercalation was carried out in the presence of external magnetic field and without it. In addition, morphology of the van der Waals surfaces of the crystal layers was studied as well. It was established that ferromagnetic ordering at room temperature is observed only in the crystals which

were intercalated in the presence of external magnetic field. The crystals are a nanocomposite material that consists of a layered matrix and arrays of Co nanorings and nanowires formed on the van der Waals surfaces of In_2Se_3 layers. We investigate self-organisation of Co magnetic nanostructures on the van der Waals surfaces of layered semiconductor crystals during electrochemical intercalation in the presence of external magnetic field and magnetic properties of such structures.

Keywords: magnetism, semiconductors, layered crystals, self-assembly of nanostructures, intercalation.

ВСТУП

Перспектива розвитку спінтроніки пов'язана зі створенням нових напівмагнітних напівпровідникових матеріалів і нанокompозитних матеріалів на основі напівпровідників і феромагнітних металів [1]. Такі матеріали можуть бути виготовлені на основі кристалів типу $A^{\text{III}}B^{\text{VI}}$ з шаруватою кристалічною структурою різними способами. Леговані кристали $\text{InSe}:\text{Mn}$ [2] і Ni_xInSe [3] вирощувалися методом Бріджмена-Стокбаргера. Епітаксціальні структури GaSe з вбудованими наногранулами Fe формувалися за допомогою молекулярно-променевої епітаксії (МВЕ) [4]. Останнім часом зростає інтерес до використання інтеркаляційних технологій для виготовлення багатошарових структур. Вони дозволяють вводити в простір між шарами шаруватої матриці різні атоми і молекули інтеркалянта з газової або рідкої фази. Ці технології добре розроблені для напівпровідникових шаруватих сполук $A^{\text{III}}B^{\text{VI}}$ [5]. Для впровадження інтеркалянта у ван-дер-ваальсові щілини і здійснення впливу на дифузійні процеси в процесі інтеркаляції шаруватих кристалів можуть бути використані термічний нагрів шарів з адсорбованими на їх поверхні атомами або молекулами [6], дія на матрицю інтенсивним лазерним випромінюванням [7], застосування "тягнутого" електричного поля [5], магнітного поля [8].

Магнітні властивості шаруватих кристалів, інтеркальованих металами перехідної групи, пов'язані з обмінною взаємодією між магнітними іонами інтеркалянта, які можуть входити як в структуру шарів кристалів, так і у ван-дер-ваальсові щілини між шарами [2, 3]. Вони можуть бути також обумовлені формуванням нанорозмірних кластерів магнітних іонів на ван-дер-ваальсових поверхнях шарів [2–4]. Відсутність феромагнітного впорядкування в цих кристалах при кімнатній температурі пов'язується з суперпарамагнетизмом магнітних наночастинок [2–4, 9]. Феромагнітне впо-

рядкування при $T = 300$ К спостерігалось в кристалах GaSe після впровадження кобальту у ван-дер-ваальсові щілини кристалів за допомогою електролітичного методу в постійному магнітному полі [8]. Допускалось, що цей ефект пов'язаний з формуванням на ван-дер-ваальсових поверхнях шаруватого кристала тривимірних острівців магнітних іонів кобальту. Формування металевих наноструктур за таким механізмом при входженні іонів Co^{+2} (іонний радіус $\sim 0,72$ Å) у ван-дер-ваальсові щілини GaSe , ширина яких складає $\sim 3,84$ Å, можливо внаслідок низького значення поверхневої енергії ван-дер-ваальсових поверхонь шарів GaSe [10].

Відомо, що на магнітні властивості наноструктур, сформованих осадженням Co на різні підкладки за допомогою різних технологій, впливає застосування магнітного поля в процесі росту [11–16] і температурного відпаду наноструктур [17]. Морфологія ван-дер-ваальсових поверхонь шаруватих кристалів, інтеркальованих металами перехідної групи в магнітному полі, а також зв'язок між магнітними властивостями цих кристалів і морфологією поверхні шарів раніше не досліджувались.

Магнітні властивості і характеристики (магнітна анізотропія, коерцитивна сила, величина магнітного моменту насичення, поле насичення) феромагнітних композитних наноструктур з магнітними наночастинками залежать від кристалічної структури матриці і наночастинок, а також від морфології поверхні наноструктур [18]. Інтерес до досліджень магнітних властивостей нанокompозитних матеріалів з магнітними наночастинками, сформованих в діелектричних матрицях (пористих стеклах [19] і CaF_2 [20]), пов'язаний з можливістю впливати на магнітні характеристики цих матеріалів, змінюючи морфологію, склад і будову наночастинок. У даній роботі досліджені морфологія поверхні шарів напівпро-

відникових шаруватих кристалів In_2Se_3 , інтеркальованих кобальтом електрохімічним методом в постійному магнітному полі, а також магнітні характеристики цих кристалів. Вибір низькотемпературного способу інтеркаляції і типу кристала (In_2Se_3) зумовлений наступними міркуваннями. Кристал In_2Se_3 , як і кристали InSe і GaSe , відноситься до шаруватих напівпровідникових кристалів групи $A^{\text{III}}B^{\text{VI}}$, проте відрізняється від них за кристалічною структурою [21]. Кристали In_2Se_3 – дефектні кристали, для яких $\sim 1/3$ частина катіонних позицій є вакантною. Шарувата α -фаза цього кристала є стійкою при температурах менше 200°C [21]. Кристали In_2Se_3 характеризуються вищою щільністю дефектів на ван-дер-ваальсових поверхнях шарів, ніж кристали InSe . Ці дефекти є центрами адсорбції атомів і молекул при “ван-дер-ваальсовій” і “(квазі) ван-дер-ваальсовій” епітаксії [10], центрами гетерогенного зародження острівців Co на поверхні напівпровідника [22]. За участі протяжних дефектів можуть бути сформовані магнітні наноструктури Co з різною морфологією і магнітними властивостями [23].

Поверхні шарів In_2Se_3 є більш інертними відносно хімічно активних іонів металів (наприклад, Li), що вводяться у ван-дер-ваальсові щілини, ніж поверхні шаруватих кристалів InSe [21]. Вірогідність протікання хімічних реакцій між атомами металів перехідної групи (Fe , Co , Ni) і поверхнею шаруватих напівпровідників $A^{\text{III}}B^{\text{VI}}$ зростає зі зростанням температури. Наприклад, при вакуумному осадженні Ni і Fe на поверхню (0001) GaSe хімічні реакції між атомами, які осаджуються, і поверхнею кристала протікають при температурах підкладки більше $300 - 400^\circ\text{C}$ [24, 25]. Електрохімічне осадження металевих структур зазвичай проводиться при кімнатній температурі. Цей метод широко застосовується для формування магнітних наноструктур кобальту на різних підкладках [18].

ЗРАЗКИ І МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Монокристали In_2Se_3 вирощувалися методом Бріджмена із стехіометричного складу. Температурний градієнт на фронті кристалізації складав $15^\circ\text{C}/\text{см}$, швидкість росту $\sim 1\text{мм}/\text{год}$. Отримані матеріали характеризувалися ша-

руватою структурою по всій довжині злитка. Проведений рентгенівський аналіз показав, що вони мають структуру α -фази, яка описується просторовою групою $R3mH$ тригональної сингонії. Параметри кристалічної ґратки кристалів In_2Se_3 складають $a = 4,05 \text{ \AA}$, $c = 28,771 \text{ \AA}$, що добре узгоджується з відомими літературними даними [21].

Інтеркалювання шаруватих кристалів In_2Se_3 проводилося електрохімічним способом з насиченого водного розчину CoSO_4 . Процес інтеркаляції здійснювався при використанні способу “тягнучого” електричного поля [5]. Інтеркаляція іонів Co^{+2} у ван-дер-ваальсові щілини шаруватого кристала проводилася в гальваностатичному режимі при щільності струму менше $0,4 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Концентрацію введеного матеріалу x ($0,01 \leq x \leq 0,15$), де x – кількість впроваджених іонів кобальту на одну формульну одиницю кристала, визначали за кількістю електричного заряду, що пройшов через електрохімічний осередок. Для дослідження впливу постійного магнітного поля B на впровадження Co в шарувату матрицю In_2Se_3 і на морфологію ван-дер-ваальсових поверхонь шарів інтеркальованих кристалів $\text{Co}_x\text{In}_2\text{Se}_3$ електрохімічне інтеркалювання проводилося при однакових режимах як за відсутності магнітного поля, так і при прикладанні поля H перпендикулярно кристалографічній осі C кристала. Магнітне поле створювалося постійними неодимовими магнітами. Напруженість магнітного поля в місці розташування зразка складала 4 кЕ .

Рентгеноструктурний аналіз інтеркальованих кристалів проводився за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-3 в $\text{Cu-K}\alpha$ -випромінюванні ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

Магнітні характеристики інтеркальованих кристалів досліджувалися при кімнатній температурі методом магнітометрії на вібраційному магнітометрі “Vibrating Magnetometer 7404 VSM” в магнітних полях з напруженістю до 3000 ерстед. Чутливість магнітометра складала близько 10^{-7} е.м.о.

Морфологія ван-дер-ваальсових поверхонь шаруватих кристалів In_2Se_3 , інтеркальованих кобальтом в магнітному полі і отриманих без прикладання магнітного поля в процесі їх інтеркаляції, вивчалася методом атомно-силової мікроскопії. Досліджувалися поверхні шарів кристалів, отримані після їх сколювання перпендикулярно осі симетрії C . Для проведення

досліджень використовувався атомно-сило-
вий мікроскоп Nanoscope IIIa Dimension
3000SPM (Digital Instruments). АСМ вимірю-
вання проводилися в режимі періодичного
контакту (Tapping Mode). Радіус вістря зонду
АСМ складав не більше 10 нм. Виміри про-
водилися на повітрі (ex situ) після виготов-
лення зразків.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Дифрактограми чистого та інтеркальованого
кобальтом ($x = 0,15$) в магнітному полі моно-
кристалів In_2Se_3 приведені на рис. 1. Наявність
відображень $00l$ ($l = 3, 6, 9, 12, 15, 18$) для
неінтеркальованого (In_2Se_3) і інтеркальовано-
го ($\text{Co}_{0,15}\text{In}_2\text{Se}_3$) кристалів свідчить про те, що
тип кристалічної структури і просторова група
шаруватих кристалів після інтеркаляції за-
лишаються незмінними. Вхідження кобальту
в шарувату матрицю In_2Se_3 призводить до роз-
ширення дифракційних піків для інтеркальо-
ваних кристалів. Це свідчить про деформацію
матриці In_2Se_3 . Значення параметрів криста-
лічної ґратки для монокристалів $\text{Co}_{0,15}\text{In}_2\text{Se}_3$
складають $a = 4,052 \text{ \AA}$, $c = 28,727 \text{ \AA}$. Видно,
що інтеркалювання кристалів In_2Se_3 кобаль-
том призводить до зменшення постійної кри-
сталічної ґратки у напрямку кристалографічної
осі C . Параметр кристалічної ґратки в площині
шарів кристала In_2Se_3 при цьому практично
не змінюється. Зміна кристалографічних пара-
метрів шаруватих кристалів при їх інтеркаляції
 $3d$ -металлами спостерігалася при різних тех-
нологіях інтеркалювання [3, 26]. Зменшення
параметра кристалічної решітки c при малих
концентраціях інтеркалянта пов'язувалося з
гібридизацією $3d$ -станів атомів інтеркалянта
(Ni) з p -станами InSe [3], з формуванням між-
шарових ковалентних зв'язків в інтеркальо-
ваних кристалах Co_xTiSe_2 [26].

Для шаруватих кристалів характерна наявність
точкових дефектів (вакансій халькогена) в
базисних площинах аніонів. Зародження
базисних дефектів пов'язане з малою енергією
утворення цих вакансій. Точкові дефекти і
поверхневі дефекти у вигляді нанорозмірних
порожнин спостерігалися при дослідженнях
морфології ван-дер-ваальсових поверхонь
шаруватих кристалів MoS_2 [27], GaSe [28],
InSe [29], SnSe_2 і NbSe_2 [30], In_2Se_3 [21]

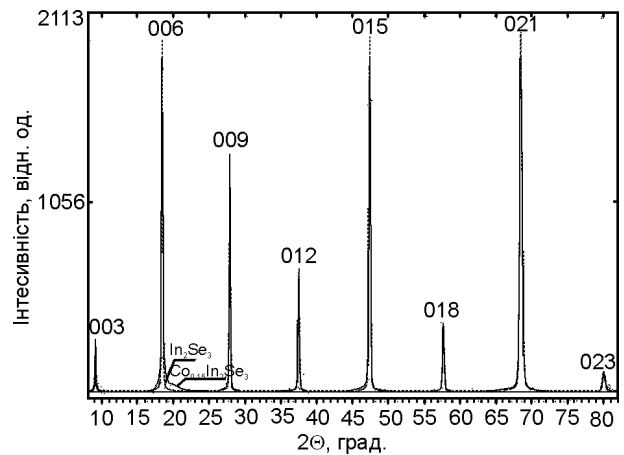


Рис. 1. Дифрактограми чистого кристала In_2Se_3 і інтеркальованого кобальтом в магнітному полі монокристала $\text{Co}_x\text{In}_2\text{Se}_3$ ($x = 0,15$).

методами атомно-силової мікроскопії, скануючої тунельної мікроскопії, електронної просвічуючої мікроскопії. Поверхневі дефекти сильно впливають на електронний спектр шаруватих кристалів [27]. На дефектних ван-дер-ваальсових поверхнях шаруватих кристалів можуть бути сформовані різні по морфології наноструктури [28, 29, 31].

Шаруваті напівпровідникові кристали $A^{\text{III}}B^{\text{VI}}$ мають парамагнітні властивості. Інтеркалювання цих кристалів кобальтом впливає на їх магнітні властивості. При $T = 300 \text{ K}$ на кривих намагнічення кристалів GaSe [8], InSe і In_2Se_3 , які були інтеркальовані іонами Co^{2+} в постійному магнітному полі, спостерігався гістерезис, характерний для феромагнітних (ФМ) матеріалів. Для цих кристалів, інтеркальованих кобальтом без застосування магнітного поля, гістерезис на кривих намагнічення при $T = 300 \text{ K}$ не спостерігався. На рис. 2. приведені виміряні при $T = 300 \text{ K}$ залежності питомого магнітного моменту m від напруженості магнітного поля H для кристала In_2Se_3 , інтеркальованого кобальтом в магнітному полі. Вектор напруженості магнітного поля H при інтеркаляції кристалів був спрямований перпендикулярно осі C кристала. Виміри магнітного моменту для анізотропних за фізичними властивостями кристалів In_2Se_3 проводилися при напрямках магнітного поля паралельно ($H||C$) і перпендикулярно ($H\perp C$) осі симетрії C кристала. З рис. 2 видно, що залежності $m = f(H)$, відрізняються залежно від напрямку магнітного поля відносно площини шарів кристала. Для залежності $m = f(H)$, виміряною в конфігурації ($H\perp C$), значення пи-

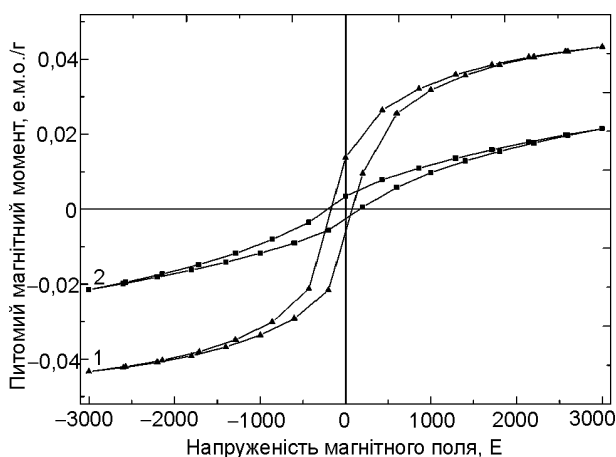


Рис. 2. Залежність питомого магнітного моменту від напруженості магнітного поля при температурі $T=300$ К для кристала $\text{Co}_{0,15}\text{In}_2\text{Se}_3$, інтеркальованого Со в магнітному полі: 1 – магнітне поле спрямоване перпендикулярно осі симетрії C шаруватого кристала, 2 – магнітне поле спрямоване паралельно осі C .

тогомаго магнітного моменту насичення для інтеркальованого кристала $\text{Co}_{0,15}\text{In}_2\text{Se}_3$ складає $m_s = 0,043344$ е.м.о./г при напруженості магнітного поля $H = 3000$ Е. При вимірах $m = f(H)$ в конфігурації $(H \parallel C)$ значення $m_s = 0,02146$ е.м.о./г. Значення коерцитивної сили H_c , визначені з рис. 2, становлять 122,82Е і 188,72Е, відповідно, для конфігурацій $(H \perp C)$ і $(H \parallel C)$, що характерно для магнітотвердих ФМ матеріалів.

Морфологія поверхні шарів кристалів In_2Se_3 , інтеркальованих при однакових електричних режимах кобальтом без прикладання магнітного поля (рис. 3) і в магнітному полі (рис. 4а, б), різна. Поверхня кристала після інтеркаляції без застосування магнітного поля характеризується шорсткістю менше 0,05 нм, що характерно для атомарно-гладких ван-дер-ваальсових поверхонь кристалів $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$ [29]. На АСМ-зображенні цієї поверхні (рис. 3)

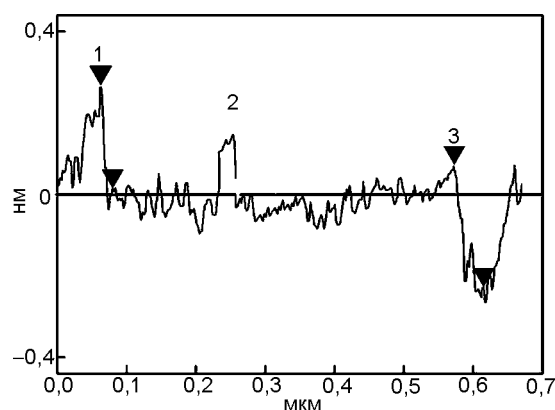
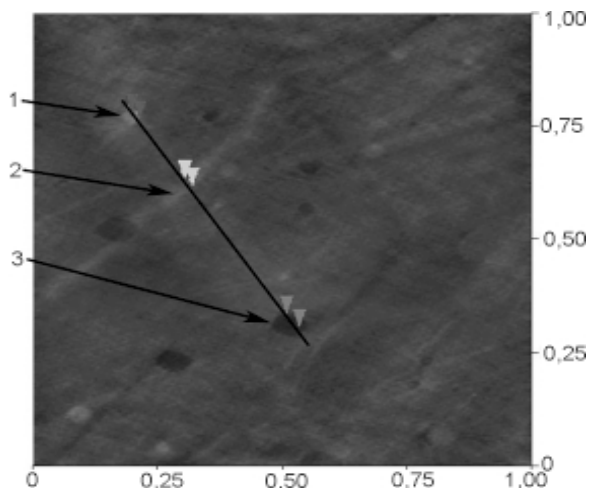
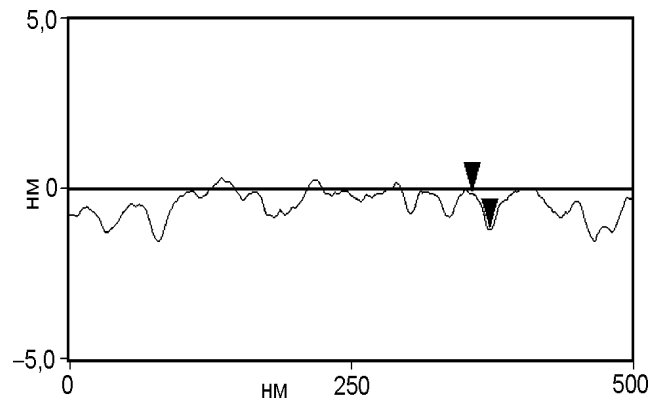
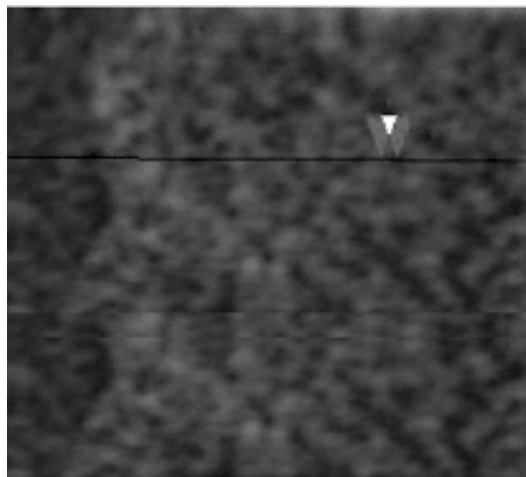


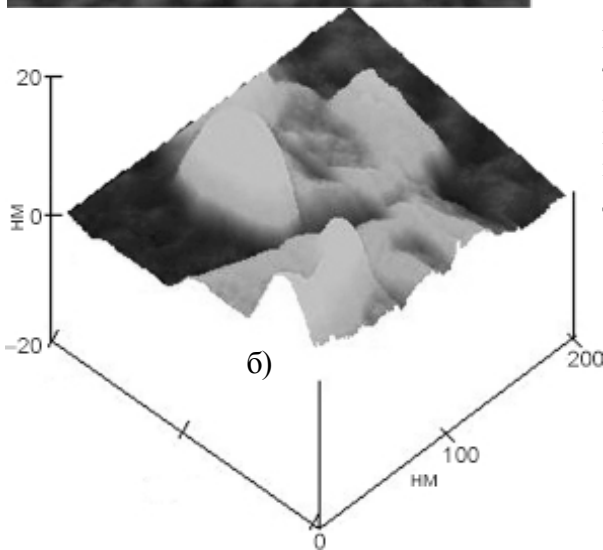
Рис. 3. Двомірне (2D) АСМ зображення поверхні кристала In_2Se_3 , інтеркальованого кобальтом без прикладання магнітного поля. 1 – поодинокі нанокристаліти (НУ) кобальту, 2 – ланцюжок наночастинок Со (нанодротина), 3 – нанорозмірна порожнина (нанопорожнина).

спостерігаються поодинокі нанокристаліти (1), висота яких не перевищує 0,3 нм, а також окремі ланцюжки (2), які складаються з дрібних (висотою менше 0,2 нм) наночастинок з округлою формою. На цьому зображенні присутні також окремі заглиблення (3), глибина яких порівнянна з товщиною шарів кристала. Геометрична форма цих заглиблень визначається кристалічною структурою шаруватого кристала [27 – 30]. Формування латеральних ланцюжків при інтеркаляції дефектних шаруватих кристалів може відбуватися в області локалізації дислокацій на ван-дер-ваальсових поверхнях шарів. Така морфологія спостерігалася, наприклад, для наноструктур, сформованих за участю дислокацій на поверхнях деформованих діелектричних підкладок [32]. Ділянки з високою щільністю дислокацій на ван-дер-ваальсовій поверхні In_2Se_3 спостерігалися на зображеннях поверхні цих дефектних кристалів, отриманих методом електронної просвічуючої мікроскопії [21].

На АСМ-зображенні ван-дер-ваальсової поверхні кристалів In_2Se_3 , інтеркальованих кобальтом в магнітному полі (рис. 4а), спостерігається велика кількість дрібних нанокристалітів (НУ). Вони мають пірамідальну рівноважну форму, висоту близько 0,7 – 0,9 нм і середній латеральний розмір близько 15 нм. Ці НУ формують масиви у вигляді кілець або окремих ниток (нанодротин). На поверхні спостерігаються також НУ, які сформовані в нанопорожнинах на поверхні шарів і мають кристалографічну огранку (рис. 4б). Геометричні



а)



б)

Рис. 4. АСМ зображення поверхні кристала In_2Se_3 , інтеркальованого кобальтом в магнітному полі: а) – ділянка ван-дер-ваальсової поверхні кристала, який не містить нанопорожнини, б) – тривимірне (3D) АСМ зображення нанокристалів Co , сформованих в нанопорожнині на ван-дер-ваальсовій поверхні.

розміри НУ (рис. 4б) більше розмірів НУ, сформованих на атомарно гладкій ван-дер-ваальсовій поверхні (рис. 4а). Це пов'язано з особливостями формування наноструктур в нанопорожнинах на поверхнях шарів кристалів $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$ [28, 29, 31]. НУ мають форму тригранної піраміди, висота якої не перевищує 10 нм. На рис. 4б спостерігається їх коалесценція. Таку рівноважну форму мають нанорозмірні острівці металів (Cu , Ag , Au) з гранцетрованою кубічною кристалічною (ГЦК) ґраткою, вирощені з газової фази на ван-дер-ваальсовій поверхні шаруватих кристалів [10]. Ріст тривимірних (3D) нанорозмірних острівців ГЦК-металів з орієнтацією (111) на поверхні кристала з гексагональною кристалічною ґраткою відбувається в умовах слабкої взаємодії (менше 0,01 еВ/атом) між матеріалом, який осаджується, і цією поверхнею (“квазі ван-дер-ваальсова” епітаксія [10]). Такий механізм росту НУ зумовлений тим, що вільна поверхнева енергія для площини (111) ГЦК-кристалів більша, ніж енергія ван-дер-ваальсової поверхні.

Наприклад, поверхнева енергія Co (111) ($3,34 \text{ Дж}\cdot\text{м}^{-2}$) значно більше поверхневої енергії графена ($46,7 \text{ мДж}\cdot\text{м}^{-2}$). Тому ріст кластерів Co на поверхні графена відбувається по механізму Фолмера-Вебера [33]. Ріст 3D острівців Co з ГЦК-ґраткою спостерігався на ранніх стадіях вирощування тонких плівок методом магнетронного розпилення при товщині покриття менше 1,2 нм на поверхні MgO [34], а також при формуванні нанодроптин Co методом електролітичного осадження на підкладках Cu [18, 35]. Об'ємний матеріал Co може знаходитися в ГЦК і гексагональній щільноупакованій (ГЩУ) кристалічних модифікаціях. Для об'ємного матеріалу стабільною при $T = 300 \text{ K}$ являється ГЩУ структура, а ГЦК структура є метастабільною. При підвищенні температури для цього матеріалу спостерігається фазовий перехід від ГЩУ до ГЦК кристалічної структури при $T = 650 \text{ K}$ [36]. Для вирощених електролітичним способом масивів нанодроптин Co , які складаються з окремих кристалічних НУ, кристалічна структура НУ і магнітна анізотропія наноструктур залежать від геометричних розмірів НУ [18, 34]. При $T = 300 \text{ K}$ наночастинки з геометричними розмірами близько 50 нм мають в цих наноструктурах ГЩУ кристалічну структуру. При зменшенні розміру наночастинок перехід від ГЩУ в ГЦК структуру спостерігається для наночастинок з розмірами менше 30 нм. Такий

перехід від ГЩУ кристалічної фази в ГЦК фазу пояснюється розмірним ефектом, який пов'язаний з нижчою поверхневою енергією для наночастинок з ГЦК кристалічною структурою.

Отримані в даній роботі результати дослідження морфології інтеркальованих кобальтом кристалів In_2Se_3 дозволяють розглядати ці кристали як нанокompозитний матеріал, який складається з шаруватої матриці і ГЦК нанокристалів Co. Такі структури сформовані в результаті самоорганізації НУ інтеркалянта на ван-дер-ваальсових поверхнях шарів, при якій істотну роль відіграє магнітна взаємодія між наночастинами Co [9]. Морфологія і фазовий склад магнітних наноструктур, сформованих при електрохімічному осадженні залежать від складу і рН електроліту, густини струму і температури, а також від динаміки процесу електроосадження (перемішування електроліту, переривання процесу осадження і при відхиленні від рівноважних умов формування масивів нанодротин). Наприклад, при електроосадженні Co на металеві (Al) нанопористі мембрани в умовах, коли рН розчину не перевищував 2,7, нанодротини Co склалися з нанокристалів з ГЦК структурою, а при $pH > 5$ нанокристали мали ГЩУ структуру [35]. Якщо зростання цих нанодротин відбувалося в нерівноважних умовах, то нанокристали мали ГЦК структуру. Відомо, що магнітна анізотропія наноструктур визначається магнітокристалічною анізотропією, анізотропією форми, анізотропією напруги і поверхневою анізотропією [9].

Можна вважати, що при вирощуванні наноструктур Co на ван-дер-ваальсовій поверхні вклад в магнітну анізотропію, пов'язаний з напругою на межі розділу між цією поверхнею і НУ, практично відсутній. Це припущення може не виконуватися для НУ, сформованих в нанопорожнинах, оскільки існує деформаційна взаємодія між НУ і бічними стінками нанопорожнин. Магнітна анізотропія інтеркальованих кристалів $Co_xIn_2Se_3$ пов'язана з кристалічною структурою нанокристалів Co, їх геометричною формою і розмірами, та залежить від магнітної взаємодії між нанокристаллами. Нанокристали Co з різною кристалічною ґраткою відрізняються по своїй симетрії.

Для нанодротин Co, які складаються з нанокристалів з ГЩУ структурою, осі легкого намагнічення спрямовані перпендикулярно до осей нанодротин. Для нанодротин Co, сформованих з нанокристалів з ГЦК структурою, осі легкого намагнічення спрямовані практично паралельно цим осям [35]. Пірамідальна рівноважна форма НУ, сформованих на ван-дер-ваальсових поверхнях шаруватих кристалів при електролітичному осадженні при низькій температурі в магнітному полі (рис. 4), відрізняється від сферичної рівноважної форми магнітних наночастинок, сформованих за допомогою високотемпературних методів синтезу в умовах швидкого охолодження [37]. Для наноструктур, сформованих із наночастинок Co з пірамідальною геометричною формою, магнітна анізотропія форми може бути значною [9].

Магнітними властивостями наноструктур можна управляти, якщо вирощувати ці структури в магнітному полі. Магнітне поле впливає на процеси самоорганізації цих структур [38]. Морфологія магнітних наноструктур визначається взаємодією між прикладеним до зони росту наноструктур магнітним полем і магнітними моментами наночастинок. Впорядковані масиви нанодротин $3d$ -металлов формуються в результаті дії магнітних сил на наночастинок в рідкій і газовій фазі [38]. Магнітне поле впливає на магнітну взаємодію між наночастинами [9] і на геометричну форму наночастинок [17]. Рівноважна форма наночастинок в магнітному полі формується в результаті коагуляції аморфних наночастинок або коалесценції огранованих наночастинок, магнітні моменти, яких орієнтовані уздовж ліній зовнішнього магнітного поля [11 – 17]. За допомогою такої технології з рідкої фази можуть бути вирощені 3D структури (надґратки) з нанокристалів Co [12]. Магнітні наночастинок можуть взаємодіяти між собою за допомогою далекодійної магнітної диполь-дипольної взаємодії і обмінної взаємодії [9].

Обмінна взаємодія між частинками проявляється, коли поверхні наночастинок $3d$ -металів знаходяться в тісному контакті один з одним. Формування лінійних ланцюжків магнітних нанокластерів (нанодротин) на поверхнях металів і оксидів, яке спостеріга-

лося також без використання зовнішнього магнітного поля при вирощуванні наноструктур електрохімічним способом [39] і способом лазерного електро-диспергування [37], пов'язано з магнітною взаємодією між частинками. Формування нанорозмірних кілець з наночастинок Co при хімічному осадженні з розчинів в магнітному полі пояснюється тим, що магнітне поле впливає на магнітну диполь-дипольну взаємодію між частинками [15, 38]. Рушійними силами процесу самоорганізації цих структур є сили ван-дер-ваальсової взаємодії між наночастинками підкладкою та сили магнітної взаємодії між частинками. Зміна співвідношення між цими силами під дією зовнішнього магнітного поля у бік переважання сил магнітної взаємодії між частинками сприяє формуванню магнітних кільцевих структур. Наноструктури з такою морфологією спостерігаються на поверхні шаруватого напівпровідника з молекулярним типом зв'язку, вирощених електрохімічним осадженням наночастинок Co з рідкої фази в магнітному полі (рис. 4).

Морфологія металевих наноструктур, сформованих на поверхні напівпровідникових кристалів і широкозонних оксидів, визначається також електричною взаємодією між металевими наночастинками і підкладкою [37, 40]. При осадженні металевих іонів на поверхню напівпровідникової підкладки в її приповерхневому шарі формується область просторового заряду. Наявність електричного подвійного шару в області контакту іонів металу з поверхнею підкладки впливає на змочування підкладки і на коалесценцію наночастинок [40]. На величину контактного потенціалу на гетеромежі "метал-напівпровідник" і на морфологію металевих наноструктур можна впливати, змінюючи величину прикладеної до підкладки постійної електричної напруги. Вплив електричного контактного потенціалу на морфологію наноструктур, наприклад, спостерігався при самоорганізації молекул $A^{IV}B^{VI}$ на поверхні підкладок з іонною провідністю [32]. Електрична взаємодія між атомами матеріалу, що осаджується, і поверхнею підкладки впливає на морфологію нанорозмірних шарів та їх магнітні властивості. Різною морфологією і різними магнітними властивостями

(суперпарамагнітними або феромагнітними) володіли наноструктури $Ni_{79}Fe_{21}$, залежно від полярності поверхні підкладок з молекулярним типом зв'язку, на яких вони були виготовлені [41].

При електролітичному способі інтеркаляції в магнітному полі на іони металу, які рухаються під дією електричного поля у ван-дер-ваальсовій щілині шаруватого кристала, діє сила, спрямована перпендикулярно напрямкам векторів електричного і магнітного поля. При цьому рух іонів у ван-дер-ваальсовій щілині у напрямі осі *C* кристала відбувається в умовах просторового обмеження. Залежність морфології наноструктур від напрямку вектора зовнішнього магнітного поля відносно площин шарів кристала в даній роботі не досліджувалась. Магнітне поле впливає на кінетичні процеси, які протікають в процесі росту наноструктур на ван-дер-ваальсовій поверхні і визначають їх морфологію. Магнітне поле і прикладена до підкладки постійна напруга впливають на поверхневу дифузію іонів Co, на величину ефективного бар'єру зародкоутворення і на коалесценцію наночастинок на ван-дер-ваальсовій поверхні. Самоорганізація наноструктур на ван-дер-ваальсових поверхнях різних шаруватих кристалів залежить від електронної структури поверхонь [10] і від наявності на них дефектів. З цим може бути пов'язана відмінність магнітних властивостей, яка спостерігається для різних шаруватих кристалів ($GaSe$, $InSe$, In_2Se_3), інтеркальованих іонами Co^{+2} в магнітному полі при однакових режимах. Прояв феромагнітного впорядкування для цих кристалів при $T = 300$ К спостерігається при різних концентраціях металу, впровадженого в шарувату матрицю. Якщо для інтеркальованих кристалів Co_xGaSe феромагнітні властивості проявляються при концентраціях Co близько $0,15$ атом⁻¹, то для шаруватих кристалів Co_xInSe і $Co_xIn_2Se_3$ вони проявляються при $x = 0,1$ атом⁻¹ і $x = 0,05$ атом⁻¹, відповідно. Значення коерцитивної сили H_c для інтеркальованих кристалів $Co_{0,15}GaSe$ і $Co_{0,15}In_2Se_3$ становлять, відповідно, $136,21$ Е і $122,82$ Е при напрямі магнітного поля уздовж шарів кристалів. При напрямі магнітного поля перпендикулярно шарам кристалів значення H_c для цих кристалів складають $218,65$ Е і $188,72$ Е.

Відомо, що магнітні властивості окремих наночастинок $3d$ -металів залежать від їх форми, кристалічної структури і розміру [36]. Магнітні властивості поодиноких наночастинок і ансамблів взаємодіючих наночастинок розрізняються [38]. Якщо геометричні розміри поодиноких наночастинок менше визначеного для заданої температури критичного значення, то під дією флуктуацій теплової енергії напрямки магнітних моментів цих частинок можуть змінюватися випадковим чином. Ці наночастинки мають суперпарамагнітні властивості. Для поодиноких наночастинок Co з ГЦК структурою критичний розмір при кімнатній температурі складає близько 17 нм [42]. Проте масиви щільно упакованих магнітних нанокристалів, геометричні розміри яких менше критичного значення, можуть мати феромагнітні властивості при кімнатній температурі. Така поведінка наноструктур пов'язується з магнітною обмінною взаємодією між наночастинками [38, 42]. Високотемпературний колективний феромагнетизм в ансамблі магнітних кластерів може бути також обумовлений непрямою магнітною взаємодією між кластерами, яка здійснюється за участю підкладки і залежить від електронних властивостей підкладки [43].

В процесі інтеркаляції кристалів інтеркалянт впорядковано входить в матрицю шаруватого кристала через певну кількість його шарів. В результаті такого процесу можна сформувати магнітні наноструктури, які складаються з шаруватої напівпровідникової матриці і магнітних шарів, впорядковано розташованих уздовж осі симетрії C цієї матриці [7]. Структури з багатошаровими двомірними магнітними кільцями представляють великий інтерес для використання в системах магнітної пам'яті і в магнітоелектронних логічних пристроях. Дослідження показали, що для таких структур істотною є магнітостатична взаємодія між магнітними кільцями [44]. Зменшення параметра кристалічної решітки c , яке спостерігається для шаруватих кристалів In_2Se_3 після їх інтеркаляції кобальтом (рис. 1), може бути пов'язано з такою взаємодією.

ВИСНОВКИ

У роботі показано, що використання зовнішнього магнітного поля при електрохімічній інтеркаляції шаруватих кристалів In_2Se_3 кобальтом впливає на морфологію ван-дер-ваальсових поверхонь шарів і на магнітні властивості цих кристалів. Встановлено, що феромагнітні властивості при кімнатній температурі мають кристали In_2Se_3 , інтеркальовані Co в магнітному полі. На ван-дер-ваальсових поверхнях шарів цих кристалів формуються наноструктури у вигляді нанодротин і нанорозмірних кілець. Вони складаються з огранованих нанокристалів Co , які мають характерну для кубічної гранецентрованої кристалічної структури пірамідальну рівноважну форму і висоту менше 10 нм. Морфологія наноконкомпозитних структур $\text{Co}_x\text{In}_2\text{Se}_3$, яка визначає їх магнітні властивості, формується в результаті самоорганізації нанорозмірних 3D магнітних острівців Co на ван-дер-ваальсових поверхнях шарів напівпровідникових кристалів в електричному і магнітному полях. Встановлено, що феромагнітне впорядкування при кімнатній температурі спостерігається в різних матеріалах (Co_xGaSe , Co_xInSe , $\text{Co}_x\text{In}_2\text{Se}_3$), інтеркальованих кобальтом електрохімічним способом в магнітному полі.

ЛІТЕРАТУРА

1. Dietl T. Origin and control of ferromagnetism in dilute magnetic semiconductors and oxides (invited)//*Jour. of Appl. Physics.* – 2008. – Vol. 103, № 7. – P. 07D111(1) – 07D111(6).
2. Slynko V.V., Khandozhko A.G., Kovalyuk Z.D., Slynko V.E., Zasloukin A.V., Arciszewska M., Dobrowolski W. Ferromagnetic states in the $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ layered crystal//*Physical Review B.* – 2005. – Vol. 71, № 24. – P. 245301(1)-45301(5).
3. Стахира И.М., Товстюк Н.К., Фоменко В.Л., Цмоць В.М., Щупляк А.Н. Структура и магнитные свойства монокристаллов InSe , интеркалированных никелем//*ФТП.* – 2008. – Т. 45, № 10. – С. 1308-1313.
4. Moraes A.R., Mosca D.H., Mattoso N., Guimaraes J.L., Klein J.J., Schreiner W.H., Sousa P.E.N., Oliveira A.J.A., Vasconcellos M.A.Z., Demaille D., Eddrief M., Etgens V.H. Iron clustering in GaSe epilayers grown on $\text{GaAs}(111)\text{B}$ //*Jour. of Physics: Condensed Matter.* – 2006. – Vol. 18, № 4. – P. 1165-1174.

5. Григорчак И.И., Ковалюк З.Д., Юрценюк С.П. Получение и свойства интеркалированных слоистых соединений типа $A^{III}B^{VI}$ //Изв. АН СССР. Сер. Неорган. матер. – 1981. – Т. 17, № 3. – С. 412-415.
6. Тонтегоде А.Я., Рутьков Е.В. Интеркалирование атомами двумерной графитовой пленки на металлах// УФН. – 1993. – Т. 163, № 11. – С. 57-74.
7. Покладок Н.Т., Григорчак И.И., Бужук Я.М. Интеркалатные структуры с delta-топологической зоной чередующихся полупроводников и магнитоактивных нанослоев и их импедансное поведение в магнитном и электрическом поле//ЖТФ. – 2010. – Т. 80, № 2. – С. 77-82.
8. Ковалюк З.Д., Боледзюк В.Б., Шевчик В.В., Каминский В.М., Шевченко А.Д. Ферромагнетизм слоистых полупроводников GaSe, интеркалированных кобальтом//ФТП. – 2012. – Т. 46, № 8. – С. 995-998.
9. Bedanta S., Kleemann W. Supermagnetism//J. of Physics D: Appl. Physics. – 2009. – Vol. 42, №1. – P. 013001(1)-013001(28).
10. Jaegermann W., Klein A., Pettenkofer C. Electronic properties of van der Waals-epitaxy films and interfaces//In book: Electron Spectroscopies Applied to Low-Dimensional Materials: Physics and Chemistry of Materials with Low-Dimensional Structures/Ed. by Hughes H.P., Starnberg H.I. – Netherlands: “Kluwer Academic Publishers”. – 2002. – P. 317-402.
11. Chitu L., Chushkin Y., Luby S., Majkova E., Leo G., Sayka A., Giersig M., Hilgendorff M. Effect of magnetic field on self-assembly of colloidal Co magnetic nanoparticles//Applied Surface Science. – 2006. – Vol. 252, № 15. – P. 5559-5562.
12. Legrand J., Ngo A.T., Petit C., Pileni M.P. Domain shapes and superlattices made of cobalt nanocrystals// Advanced Materials. – 2001. – Vol. 13, № 1. – P. 58-62.
13. Germain V., Richardi J., Ingert D., Pileni M.P. Mesosstructures of cobalt nanocrystals. 1. Experiment and theory//Journal of Physical Chemistry B. – 2005. – Vol. 109, № 12. – P. 5541-5547.
14. Niu H., Chen Q., Zhu H., Liu Y., Zhang X. Magnetic field-induced growth and self-assembly of cobalt nanocrystallites//J. of Materials Chemistry. – 2003. – Vol. 13, № 7. – P. 1803-1805.
15. Tripp S.L., Pusztyay S.V., Ribbe A.E., Wei A. Self-assembly of cobalt nanoparticle rings//J. of the American Chemical Society. – 2002. – Vol. 124, № 27. – P. 7914-7915.
16. Athanassiou E.K., Grossmann P., Grass R.N., Stark W.J. Template free, large scale synthesis of cobalt nanowires using magnetic fields for alignment//Nanotechnology. – 2007. – Vol. 18, № 16. – P. 165606(1)- 165606(7).
17. Kura H., Sato T., Takahashi M., Ogawa T. Effect of coalescence on ordering and c-axis orientation of FePt, FePtAu, and FePtCu nanoparticles heat-treated in magnetic field//Japanese J. of Appl. Physics. – 2008. – Vol. 47, № 5. – P. 3466-3470.
18. Sanchez-Barriga J., Lucas M., Radu F., Martin E., Mutigner M., Marin P., Hernando A., Rive-ro G. Interplay between the magnetic anisotropy contributions of cobalt nanowires//Physical Rev. B.–2009.–Vol. 80, № 18.–P. 184424(1)-84424(8).
19. Антропова Т.В., Анфимова И.Н., Голосовский И.В., Кибалин Ю.А., Набережнов А.А., Поречная Н., Пшенко О.А., Филимонов А.В. Структура магнитных нанокластеров в железосодержащих щелочно-боросиликатных стеклах//ФТТ.– 2012.– Т. 54, № 10. – С.1977-1982.
20. Касюк Ю.В., Федотова Ю.А., Свито И.А., Калинин Ю.Е., Ситников А.В. Влияние ближнего порядка в наночастицах FeCoZr на электрические и магнитотранспортные свойства нанокompозитов FeCoZr-CaF₂//ФТТ. – Т. 54, № 10. – С. 1963-1970.
21. Julien C.M., Balkanski M. Lithium reactivity with III-VI layered compounds//Materials Science and Engineering: B. – 2003. – Vol. 100, № 3. – P. 263-270.
22. Cechal J., Tomanec O., Skoda D., Konakova K., Hrnčir T., Mach J., Kolibal M., Sicola T. Selective growth of Co islands on ion beam induced nucleation centers in a native SiO₂ film//J. of Appl. Phys. – 2009.–Vol. 105, № 8. – P. 084314(1)-084314(6).
23. Steinmuller S.J., Vaz C.A.F., Strom V., Moutafis C., Gurtler C., Klaui M., Bland J.A.C., Cui Z. Influence of substrate roughness on the magnetic properties of thin fcc Co films//J. of Appl. Physics. –2007.–Vol. 101, № 9.–P. 09D113(1)-09D113(3).
24. Бахтинов А.П., Водопьянов В.Н., Нетяга В.В., Литвин О.С. Электрические свойства гибридных структур (ферромагнитный металл)-(слоистый полупроводник) Ni/p-GaSe//ФТП. – 2010. – Т. 44, № 2. – С. 180-193.
25. Eddrief M., Wang Y., Etagens V. H., Mosca D.H., Maurice J.-L., George J., Fert A., Bourgognon S. Epitaxial growth and magnetic properties of Fe (111) films on Si (111) substrate using a GaSe (001) template//Physical Review B. – 2001. – Vol. 63, № 9. – P. 094428(1)-094428(9).

26. Куранов А.В., Плещев В.Г., Титов А.Н., Баранов Н.В., Красавин Л.С. Влияние интеркаляции 3d-элементами на структуру и физические свойства диселенида титана M_xTiSe_2 ($M = Cr, Fe, Co$)//ФТТ. – 2000. – Т. 42, № 11. – С. 2029-2032.
27. Kodama N., Hasegawa T., Okawa Y., Tsuruoka T., Joachim C., Aono M. Electronic states of sulfur vacancies formed on a MoS_2 surface//Japanese Journal of Applied Physics. – 2010. – Vol. 49, № 8. – P. 08LB01(1)-08LB01(4).
28. Бахтинов А., Водопьянов В., Слынько Е., Ковалюк З., Литвин О. Самоорганизация наноструктур теллуридов свинца и олова на Ван-дер-Ваальсовой поверхности селенида галлия (0001)//Письма в ЖТФ. – 2007. – Т. 33, № 2. – С. 80-88.
29. Дмитриев А.И., Вишняк В.В., Лашкарев Г.В., Карбовский В.Л., Ковалюк З., Бахтинов А.П. Исследование морфологии ван-дер-ваальсовой поверхности монокристалла $InSe$ //ФТТ. – 2011. – Т. 53, № 3. – С. 579-589.
30. Delawski E., Parkinson B.A. Layer-by-layer etching of two-dimensional metal chalcogenides with the atomic force microscope//Journal of the American Chemical Society. – 1992. – Vol. 114, № 5. – P. 1661-1667.
31. Бахтинов А.П., Кудринский З.Р., Литвин О.С. Морфология наноструктур, сформированных на ван-дер-ваальсовой поверхности слоистых кристаллов $GaSe$, отожженных в парах серы //ФТТ. – 2011. – Т. 53, № 10. – С. 2045-2050.
32. Бахтинов А.П., Водопьянов В.Н., Иванов В., Ковалюк З.Д., Литвин О.С. Влияние внешних воздействий на самоорганизацию наноструктур теллуридов свинца и олова на поверхности (111) BaF_2 в условиях, близких к термодинамическому равновесию//ФТТ. – 2013. – Т. 55, № 1. – С. 163-176.
33. Liao Q., Zhang H.J., Wu K., Li H.Y., Bao S.N., He P. Nucleation and growth of monodispersed cobalt nanoclusters on graphene moiré on Ru (0001)//Nanotechnology. – 2011. – Vol. 22, № 12. – P. 125303(1)-125303(6).
34. Cai J-W., Ocamoto S., Kitakami O., Shimada Y. Large coercivity and surface anisotropy in MgO/Co multilayer films//Physical Review B. – 2001. – Vol. 63, № 10. – P. 104418(1)-104418(7).
35. Pirota K.R., Vazquez M. Arrays of electroplated multilayered Co/Cu nanowires with controlled magnetic anisotropy//Advanced Engineering Materials. – 2005. – Vol. 7, № 12. – P. 1111-1113.
36. Billas I.M.L., Chatelain A., Heer W.A. Magnetism from the atom to the bulk in iron, cobalt, and nickel clusters//Science. – 1994. – Vol. 265, № 5179. – P. 1682-1684.
37. Ростовщикова Т.Н., Смирнов В., Кожевин В., Явсин Д.А., Гуревич С.А. Межкластерные взаимодействия в катализе наноразмерными частицами металлов//Российские нанотехнологии. – 2007. – Т. 2, № 1-2. – С. 47-60.
38. Stannard A. Dewetting-mediated pattern formation in nanoparticle assemblies//J. of Physics.: Condensed Matter. – 2011. – Vol. 23, № 8. – P. 083001(1)-083001(19).
39. Whitney T.M., Jiang J., Searson P.C., Chien C.L. Fabrication and magnetic properties of arrays of metallic nanowires//Science. – 1993. – Vol. 261, № 5126. – P. 1316-1319.
40. Salac D., Lu W. Ordering of metallic quantum dots//Applied Physics Letters. – 2006. – Vol. 89, № 7. – P. 073105(1)-073105(3).
41. Ahmad S.N., Shaheen S., Rao S., Magana D., Strouse G.F. Effect of polarity of self-assembled monolayers on morphology and magnetic properties of a deposited magnetic material//Journal of Applied Physics. – 2008. – Vol. 103, № 7. – P. 07B507(1)-07B507(3).
42. Dumas-Bouchiat F., Nagaraja H., Rossignol F., Champeaux C., Trolliard G., Catherinot A., Givord D. Cobalt cluster-assembled thin films deposited by low energy cluster beam deposition: Structural and magnetic investigations of deposited layers//Journal of Applied Physics. – 2006. – Vol. 100, № 6. – P. 064304(1)-064304(3).
43. Ignatiev P.A., Negulyaev N.N., Smirnov A.S., Niebergall L., Saletsky A.M., Stepanyuk V.S. Magnetic ordering of nanocluster ensembles promoted by electronic substrate-mediated interaction: Ab initio and kinetic Monte Carlo studies//Physical Review B. – 2009. – Vol. 80, № 16. – P. 165408(1)-165408(7).
44. Castano F.J., Morecroft D., Ross C.A. Low-field giant magnetoresistance in layered magnetic rings//Physical Rev. B. – 2006. – Vol. 74, № 22. – P. 224401(1)-224401(9).

LITERATURA

1. Dietl T. Origin and control of ferromagnetism in dilute magnetic semiconductors and oxides (invited)//J. of Appl. Physics. – 2008. – Vol. 103, № 7. – P. 07D111(1)-07D111(6).
2. Slynko V.V., Khandozhko A.G., Kovalyuk Z.D., Slynko V.E., Zasloukin A.V., Arciszewska M., Dobrowolski W. Ferromagnetic states in the $In_{1-x}Mn_xSe$ layered crystal//Phys. Rev. B. – 2005. – Vol. 71, № 24. – P. 245301(1)-245301(5).

3. Stahira I., Tovstyuk N., Fomenko V., Cmoc V., Schuplyak A.N. Struktura i magnitnye svojstva monokristallov InSe, interkalirovannyh nikelom// FTP. – 2008. – T. 45, № 10. – S. 1308-1313.
4. Moraes A.R., Mosca D., Mattoso N., Guimaraes J.L., Klein J.J., Schreiner W.H., Sousa P.E.N., Oliveira A.J.A., Vasconcellos M.A.Z., Demaille D., Eddrief M., Etgens V.H. Iron clustering in GaSe epilayers grown on GaAs(111)B//J. of Physics: Condensed Matter. – 2006. – Vol. 18, № 4. – P. 1165-1174.
5. Grigorochak I.I., Kovalyuk Z.D., Yurcenyuk S.P. Poluchenie i svojstva interkalirovannyh sloistyh soedinenij tipa $A^{III}B^{VI}$ //Izv. AN SSSR. Ser. Neorgan. mater. – 1981. – T. 17, № 3. – S. 412-415.
6. Tontegode A.Ya., Rutkov E.V. Interkalirovanie atomami dvumernoj grafitovoj plenki na metallah //UFN. – 1993. – T. 163, № 11. – S. 57-74.
7. Pokladok N.T., Grigorochak I.I., Buzhuk Ya.M. Interkalatnye struktury s delta-topologicheskoy zonoj chereduyuschihysya poluprovodnikov i magnitoaktivnyh nanosloev i ih impedansnoe povedenie v magnitnom i elektricheskom pole// ZhTF. – 2010. – T. 80, № 2. – S. 77-82.
8. Kovalyuk Z.D., Boledzyuk V.B., Shevchik V.V., Kaminskij V.M., Shevchenko A.D. Ferromagnetizm sloistyh poluprovodnikov GaSe, interkalirovannyh kobaltom//FTP. – 2012. – T. 46, № 8. – S. 995-998.
9. Bedanta S., Kleemann W. Supermagnetism//J. of Physics D: Appl. Physics. – 2009. – Vol. 42, № 1. – P. 013001(1)-013001(28).
10. Jaegermann W., Klein A., Pettenkofer C. Electronic properties of van der Waals-epitaxy films and interfaces//In book: Electron Spectroscopies Applied to Low-Dimensional Materials: Physics and Chemistry of Materials with Low-Dimensional Structures/Ed. by Hughes H.P., Starnberg H.I. – Netherlands: “Kluwer Academic Publishers”, 2002. – P. 317-402.
11. Chitu L., Chushkin Y., Luby S., Majkova E., Leo G., Sayka A., Giersig M., Hilgendorff M. Effect of magnetic field on self-assembling of colloidal Co magnetic nanoparticles//Appl. Surface Science. – 2006. – Vol. 252, № 15. – P. 5559-5562.
12. Legrand J., Ngo A.T., Petit C., Pileni M.P. Domain shapes and superlattices made of cobalt nanocrystals//Advanced Materials. – 2001. – Vol. 13, № 1. – P. 58-62.
13. Germain V., Richardi J., Ingert D., Pileni M.P. Mesostructures of cobalt nanocrystals. 1. Experiment and theory//J. of Physical Chemistry B. – 2005. – Vol. 109, № 12. – P. 5541-5547.
14. Niu H., Chen Q., Zhu H., Liu Y., Zhang X. Magnetic field-induced growth and self-assembly of cobalt nanocrystallites//J. of Materials Chemistry. – 2003. – Vol. 13, № 7. – P. 1803-1805.
15. Tripp S.L., Pusztay S.V., Ribbe A.E., Wei A. Self-assembly of cobalt nanoparticle rings//J. of the American Chemical Society. – 2002. – Vol. 124, № 27. – P. 7914-7915.
16. Athanassiou E.K., Grossmann P., Grass R.N., Stark W.J. Template free, large scale synthesis of cobalt nanowires using magnetic fields for alignment//Nanotechnology. – 2007. – Vol. 18, № 16. – P. 165606(1)-165606(7).
17. Kura H., Sato T., Takahashi M., Ogawa T. Effect of coalescence on ordering and c-axis orientation of FePt, FePtAu, and FePtCu nanoparticles heat-treated in magnetic field//Japanese J. of Appl. Physics. – 2008. – Vol. 47, № 5. – P. 3466-3470.
18. Sanchez-Barriga J., Lucas M., Radu F., Martin E., Mutigner M., Marin P., Hernando A., Rivero G. Interplay between the magnetic anisotropy contributions of cobalt nanowires//Physical Rev. B. – 2009. – Vol. 80, № 18. – P. 184424(1)-184424(8).
19. Antropova T.V., Anfimova I.N., Golosovskij I.V., Kibalin Yu., Naberezhnov A., Porechnaya N.I., Pshenko O.A., Filimonov A.V. Struktura magnitnyh nanoklasterov v zhelezosoderzhaschih schelochno-borosilikatnyh steklah//FTT. – 2012. – T. 54, № 10. – S.1977-1982.
20. Kasyuk Yu., Fedotova Yu., Svito I., Kalinin Yu., Sitnikov A. Vliyanie blizhnego porjadka v nanostokhasticheskoy FeCoZr na elektricheskie i magnitotransportnye svojstva nanokompozitov FeCoZr-CaF₂//FTT. – T. 54, № 10. – S. 1963-1970.
21. Julien C.M., Balkanski M. Lithium reactivity with III-VI layered compounds//Materials Science and Engineering: B. – 2003. – Vol. 100, № 3. – P. 263-270.
22. Cechal J., Tomanec O., Skoda D., Konakova K., Hrcir T., Mach J., Kolibal M., Scola T. Selective growth of Co islands on ion beam induced nucleation centers in a native SiO₂ film//J. of Appl. Physics. – 2009. – Vol. 105, № 8. – P. 084314(1)-084314(6).
23. Steinmuller S., Vaz C.A., Strom V., Moutafis C., Gurtler C.M., Klaui M., Bland J.A.C., Cui Z. Influence of substrate roughness on the magnetic properties of thin fcc Co films//J. of Appl. Physics. – 2007. – Vol. 101, № 9. – P. 09D113(1)-09D113(3).
24. Bahtinov A.P., Vodop'yanov V.N., Netyaga V.V., Litvin O.S. Elektricheskie svojstva gibridnyh struktur (ferromagnitnyj metal)-(sloistyj poluprovodnik) Ni/p-GaSe//FTP. – 2010. – T. 44, № 2. – S. 180-193.

25. Eddrief M., Wang Y., Etagens V. H., Mosca D.H., Maurice J.-L., George J., Fert A., Bourgognon S. Epitaxial growth and magnetic properties of Fe (111) films on Si (111) substrate using a GaSe (001) template//Physical Review B. – 2001. – Vol. 63, № 9. – P. 094428(1)-094428(9).
26. Kuranov A.V., Pleschev V.G., Titov A.N., Baranov N.V., Krasavin L.S. Vliyanie interkalyacii 3d-elementami na strukturu i fizicheskie svojstva diselenida titana M_xTiSe_2 ($M = Cr, Fe, Co$)//FTT. – 2000. – T. 42, № 11. – S. 2029-2032.
27. Kodama N., Hasegawa T., Okawa Y., Tsuruoka T., Joachim C., Aono M. Electronic states of sulfur vacancies formed on a MoS_2 surface//Japanese Journal of Applied Physics. – 2010. – Vol. 49, № 8. – P. 08LB01(1)-08LB01(4).
28. Bahtinov A.P., Vodopyanov V.N., Slyn'ko E.I., Kovalyuk Z.D., Litvin O.S. Samoorganizaciya nanostruktur telluridov svinca i olova na Van-der-Vaalsovoj poverhnosti selenida galliya (0001)//Pisma v ZhTF. – 2007. – T. 33, № 2. – S. 80-88.
29. Dmitriev A.I., Vishnyak V.V., Lashkarev G.V., Karbovskij V.L., Kovalyuk Z.D., Bahtinov A.P. Issledovanie morfologii van-der-vaalsovoj poverhnosti monokristalla $InSe$ //FTT. – 2011. – T. 53, № 3. – S. 579-589.
30. Delawski E., Parkinson B.A. Layer-by-layer etching of two-dimensional metal chalcogenides with the atomic force microscope//Journal of the American Chemical Society. – 1992. – Vol. 114, № 5. – P. 1661-1667.
31. Bahtinov A.P., Kudrinskij Z.R., Litvin O.S. Morfologiya nanostruktur, sformirovannyh na van-der-vaalsovoj poverhnosti sloistyh kristallov $GaSe$, otozhzhennyh v parah sery//FTT. – 2011. – T. 53, № 10. – S. 2045-2050.
32. Bahtinov A.P., Vodopyanov V.N., Ivanov V.I., Kovalyuk Z.D., Litvin O.S. Vliyanie vneshnih vozdeystvij na samoorganizaciyu nanostruktur telluridov svinca i olova na poverhnosti (111) BaF_2 v usloviyah, blizkih k termodinamicheskomu ravnovesiyu//FTT. – 2013. – T. 55, № 1. – S. 163-176.
33. Liao Q., Zhang H.J., Wu K., Li H.Y., Bao S.N., He P. Nucleation and growth of monodispersed cobalt nanoclusters on graphene moiré on Ru (0001)//Nanotechnology. – 2011. – Vol. 22, № 12. – P. 125303(1)-125303(6).
34. Cai J.-W., Ocamoto S., Kitakami O., Shimada Y. Large coercivity and surface anisotropy in MgO/Co multilayer films//Physical Rev. B. – 2001. – Vol. 63, № 10. – P. 104418(1)-104418(7).
35. Pirola K.R., Vazquez M. Arrays of electroplated multilayered Co/Cu nanowires with controlled magnetic anisotropy//Advanced Engineering Materials. – 2005. – Vol. 7, № 12. – P. 1111-1113.
36. Billas I.M.L., Chatelain A., Heer W.A. Magnetism from the atom to the bulk in iron, cobalt, and nickel clusters//Science. – 1994. – Vol. 265, № 5179. – P. 1682-1684.
37. Rostovschikova T., Smirnov V., Kozhevnikov V., Yavsin D.A., Gurevich S.A. Mezhhlasternye vzaimo-dejstviya v katalize nanorazmernymi chasticami metallov//Rossijskie nanotehnologii. – 2007. – T. 2, № 1-2. – S. 47-60.
38. Stannard A. Dewetting-mediated pattern formation in nanoparticle assemblies//J. of Physics.: Condensed Matter. – 2011. – Vol. 23, № 8. – P. 083001(1)-083001(19).
39. Whitney T., Jiang J., Searson P., Chien C. Fabrication and magnetic properties of arrays of metallic nanowires//Science. – 1993. – Vol. 261, № 5126. – P. 1316-1319.
40. Salac D., Lu W. Ordering of metallic quantum dots//Applied Physics Letters. – 2006. – Vol. 89, № 7. – P. 073105(1)-073105(3).
41. Ahmad S., Shaheen S., Rao S., Magana D., Strouse G.F. Effect of polarity of self-assembled monolayers on morphology and magnetic properties of a deposited magnetic material//J. of Appl. Physics. – 2008. – Vol. 103, № 7. – P. 07B507(1)-07B507(3).
42. Dumas-Bouchiat F., Nagaraja H., Rossignol F., Champeaux C., Trolliard G., Catherinot A., Givord D. Cobalt cluster-assembled thin films deposited by low energy cluster beam deposition: Structural and magnetic investigations of deposited layers//J. of Appl. Physics. – 2006. – Vol. 100, № 6. – P. 064304(1)-064304(3).
43. Ignatiev P.A., Negulyaev N.N., Smirnov A.S., Niebergall L., Saletsky A.M., Stepanyuk V.S. Magnetic ordering of nanocluster ensembles promoted by electronic substrate-mediated interaction: Ab initio and kinetic Monte Carlo studies//Physical Review B. – 2009. – Vol. 80, № 16. – P. 165408(1)-165408(7).
44. Castano F.J., Morecroft D., Ross C.A. Low-field giant magnetoresistance in layered magnetic rings//Physical Review B. – 2006. – Vol. 74, № 22. – P. 224401(1)-224401(9).