

03,05

## Магнитные свойства и морфология поверхности слоев кристаллов $\text{In}_2\text{Se}_3$ , интеркалированных кобальтом

© А.П. Бахтинов<sup>1</sup>, В.Б. Боледзюк<sup>1</sup>, З.Д. Ковалюк<sup>1</sup>, З.Р. Кудринский<sup>1</sup>, О.С. Литвин<sup>2</sup>, А.Д. Шевченко<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Черновицкое отделение, Черновцы, Украина

<sup>2</sup> Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева НАН Украины, Киев, Украина

<sup>3</sup> Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, Киев, Украина

E-mail: kudrynskiy@gmail.com

(Поступила в Редакцию 3 декабря 2012 г.)

Исследованы магнитные свойства слоистых кристаллов  $\text{Co}_x\text{In}_2\text{Se}_3$ , интеркалированных кобальтом электрохимическим способом во внешнем магнитном поле и без 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 нанокомпозитный материал, который состоит из слоистой матрицы и массивов наноразмерных колец и нанопроволок, сформированных из нанокристаллов  $\text{Co}$  на ван-дер-ваальсовых поверхностях слоев  $\text{In}_2\text{Se}_3$ . Нанокристаллы  $\text{Co}$  в кристаллах  $\text{Co}_x\text{In}_2\text{Se}_3$  имеют характерную для кубической гранцентрированной кристаллической структуры пирамидальную равновесную форму и геометрические размеры порядка нескольких нанометров. Рассматриваются особенности самоорганизации магнитных наноструктур  $\text{Co}$  на ван-дер-ваальсовых поверхностях слоистых полупроводниковых кристаллов при их интеркаляции электролитическим способом в магнитном поле, а также магнитные свойства этих структур.

### 1. Введение

Перспектива развития спинтроники связана с созданием новых полумагнитных полупроводниковых материалов и нанокомпозитных материалов на основе полупроводников и ферромагнитных металлов [1]. Такие материалы могут быть изготовлены на основе кристаллов типа  $A^{\text{III}}B^{\text{VI}}$  со слоистой кристаллической структурой различными способами. Легированные кристаллы  $\text{InSe}$ :  $\text{Mn}$  [2] и  $\text{Ni}_x\text{InSe}$  [3] выращивались методом Бриджмена–Стокбаргера. Эпитаксиальные структуры  $\text{GaSe}$  с встроенными наногранулами  $\text{Fe}$  формировались при помощи молекулярно-пучковой эпитаксии [4]. В последнее время возрастает интерес к использованию для изготовления многослойных структур интеркаляционных технологий. Они позволяют вводить в пространство между слоями матрицы различные атомы и молекулы интеркалянта из газовой или жидкой фазы. Эти технологии хорошо разработаны для полупроводниковых слоистых соединений  $A^{\text{III}}B^{\text{VI}}$  [5]. Для внедрения интеркалянта в ван-дер-ваальсовы щели и осуществления влияния на диффузионные процессы во время интеркаляции слоистых кристаллов могут быть использованы термический нагрев слоев с адсорбированными на их поверхности атомами или молекулами [6], воздействие на матрицу интенсивным лазерным излучением [7], применение „тянущего“ электрического поля [5], магнитного поля [8].

Магнитные свойства слоистых кристаллов, интеркалированных металлами переходной группы, связаны с обменным взаимодействием между магнитными ионами

интеркалянта, которые могут входить как в структуру слоев кристаллов, так и в ван-дер-ваальсовы щели между слоями [2,3]. Они могут быть также обусловлены формированием наноразмерных кластеров магнитных ионов на ван-дер-ваальсовых поверхностях слоев [2–4]. Отсутствие ферромагнитного упорядочения в этих кристаллах при комнатной температуре связывается с суперпарамагнетизмом магнитных наночастиц [2–4,9]. Ферромагнитное упорядочение при  $T = 300\text{ K}$  наблюдалось в кристаллах  $\text{GaSe}$  после внедрения кобальта в ван-дер-ваальсовы щели кристаллов при помощи электролитического метода в постоянном магнитном поле [8]. Допускалось, что этот эффект связан с формированием на ван-дер-ваальсовых поверхностях слоистого кристалла трехмерных островков магнитных ионов кобальта. Формирование металлических наноструктур по такому механизму при вхождении ионов  $\text{Co}^{2+}$  (ионный радиус  $\sim 0.72\text{ \AA}$ ) в ван-дер-ваальсовы щели  $\text{GaSe}$ , ширина которых составляет  $\sim 3.84\text{ \AA}$ , возможно вследствие низкого значения поверхностной энергии ван-дер-ваальсовых поверхностей слоев  $\text{GaSe}$  [10].

Известно, что на магнитные свойства наноструктур, сформированных осаждением  $\text{Co}$  на различные подложки при помощи разных технологий, влияет применение магнитного поля в процессе роста [11–16] и температурного отжига наноструктур [17]. Морфология ван-дер-ваальсовых поверхностей слоистых кристаллов, интеркалированных металлами переходной группы в магнитном поле, а также связь между магнитными свойствами этих кристаллов и морфологией поверхности слоев ранее не исследовались.

Магнитные свойства и характеристики (магнитная анизотропия, коэрцитивная сила, величина магнитного момента насыщения, поле насыщения) ферромагнитных композитных наноструктур с магнитными наночастицами зависят от кристаллической структуры матрицы и наночастиц, а также от морфологии поверхности наноструктур [18]. Интерес к исследованиям магнитных свойств нанокompозитных материалов с магнитными наночастицами, сформированных в диэлектрических матрицах (пористых стеклах [19] и  $\text{CaF}_2$  [20]), связан с возможностью влиять на магнитные характеристики этих материалов, изменяя морфологию, состав и строение наночастиц. В настоящей работе исследованы морфология поверхности слоев полупроводниковых слоистых кристаллов  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , интеркалированных кобальтом электрохимическим методом в постоянном магнитном поле, а также магнитные характеристики этих кристаллов. Выбор низкотемпературного способа интеркаляции и типа кристалла обусловлен следующими соображениями. Кристалл  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , как и кристаллы  $\text{InSe}$  и  $\text{GaSe}$ , относится к слоистым полупроводниковым кристаллам группы  $A^{\text{III}}B^{\text{VI}}$ , однако отличается от них кристаллической структурой [21]. Кристаллы  $\text{In}_2\text{Se}_3$  — дефектные кристаллы, для которых  $\sim 1/3$  часть катионных позиций является вакантной. Слоистая  $\alpha$ -фаза этого кристалла устойчива при температурах менее  $200^\circ\text{C}$  [21]. Кристаллы  $\text{In}_2\text{Se}_3$  характеризуются более высокой плотностью дефектов на ван-дер-ваальсовых поверхностях слоев, чем кристаллы  $\text{InSe}$ . Эти дефекты являются центрами адсорбции атомов и молекул при „ван-дер-ваальсовой“ и „квазиван-дер-ваальсовой“ эпитаксии [10], центрами гетерогенного зарождения островков  $\text{Co}$  на поверхности полупроводника [22]. С участием протяженных дефектов могут быть сформированы магнитные наноструктуры  $\text{Co}$  с различной морфологией и магнитными свойствами [23]. Поверхности слоев  $\text{In}_2\text{Se}_3$  являются более инертными по отношению к вводимым в ван-дер-ваальсовы щели химически активным ионам металлов (например,  $\text{Li}$ ), чем поверхности слоистых кристаллов  $\text{InSe}$  [21]. Вероятность протекания химических реакций между атомами металлов переходной группы ( $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ) и поверхностью слоистых полупроводников  $A^{\text{III}}B^{\text{VI}}$  возрастает с ростом температуры. Например, при вакуумном осаждении  $\text{Ni}$  и  $\text{Fe}$  на поверхность (0001)  $\text{GaSe}$  химические реакции между осаждаемыми атомами и поверхностью кристалла протекают при температурах подложки более  $300\text{--}400^\circ\text{C}$  [24,25]. Электрохимическое осаждение металлических структур обычно проводится при комнатной температуре. Этот метод широко применяется для формирования магнитных наноструктур кобальта на разных подложках [18].

## 2. Образцы и методика эксперимента

Монокристаллы  $\text{In}_2\text{Se}_3$  выращивались методом Бриджмена из стехиометрического состава. Температурный градиент на фронте кристаллизации составлял  $15\text{ K/cm}$ ,

скорость роста  $\sim 1\text{ mm/h}$ . Полученные материалы характеризовались слоистой структурой по всей длине слитка. Проведенный рентгеновский анализ показал, что они имеют структуру  $\alpha$ -фазы, которая описывается пространственной группой  $R3mH$  тригональной сингонии. Параметры кристаллической решетки кристаллов  $\text{In}_2\text{Se}_3$  составляют  $a = 4.05\text{ \AA}$ ,  $c = 28.771\text{ \AA}$ , что хорошо согласуется с известными литературными данными [21].

Интеркалирование слоистых кристаллов  $\text{In}_2\text{Se}_3$  проводилось электрохимическим способом из насыщенного водного раствора  $\text{CoSO}_4$ . Процесс интеркаляции осуществлялся при использовании способа „тянущего“ электрического поля [5]. Интеркаляция ионов  $\text{Co}^{2+}$  в ван-дер-ваальсовы щели слоистого кристалла проводилась в гальваностатическом режиме при плотности тока менее  $0.4\text{ mA/cm}^2$ . Концентрация введенного материала  $x$  ( $0.01 \leq x \leq 1.5$ ,  $x$  — количество внедренных ионов кобальта на одну формульную единицу кристалла) определялась по количеству электрического заряда, прошедшего через электрохимическую ячейку. Для исследования влияния постоянного магнитного поля  $\mathbf{H}$  на внедрение  $\text{Co}$  в слоистую матрицу  $\text{In}_2\text{Se}_3$  и на морфологию ван-дер-ваальсовых поверхностей слоев интеркалированных кристаллов  $\text{Co}_x\text{In}_2\text{Se}_3$  электрохимическое интеркалирование проводилось при одинаковых режимах как в отсутствие магнитного поля, так и при приложении поля  $\mathbf{H}$  перпендикулярно кристаллографической оси  $C$  кристалла. Магнитное поле создавалось постоянными неодимовыми магнитами. Напряженность магнитного поля в месте расположения образца составляла  $4\text{ kOe}$ .

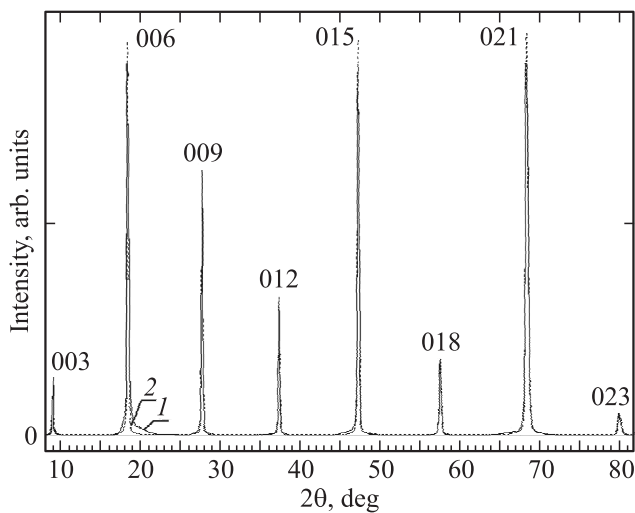
Рентгеноструктурный анализ интеркалированных кристаллов проводился с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 в  $\text{Cu-K}\alpha$ -излучении ( $\lambda = 1.5418\text{ \AA}$ ).

Магнитные характеристики интеркалированных кристаллов исследовались при комнатной температуре методом магнитометрии на вибрационном магнитометре „Vibrating Magnetometer 7404 VSM“ в магнитных полях с напряженностью до  $3000\text{ Oe}$ . Чувствительность магнитометра составляла порядка  $10^{-7}\text{ emu}$ .

Морфология ван-дер-ваальсовых поверхностей слоистых кристаллов  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , интеркалированных кобальтом в магнитном поле и без поля, изучалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Исследовались поверхности слоев кристаллов, полученные после их скальвания перпендикулярно оси симметрии  $C$ . Для проведения исследований использовался атомно-силовой микроскоп Nanoscope IIIa Dimension 3000SPM (Digital Instruments). АСМ-измерения проводились в режиме периодического контакта (Tapping Mode). Радиус острия зонда АСМ составлял не более  $10\text{ nm}$ . Измерения проводились на воздухе (*ex situ*) после изготовления образцов.

## 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Дифрактограммы чистого и интеркалированного кобальтом ( $x = 0.15$ ) в магнитном поле монокристаллов



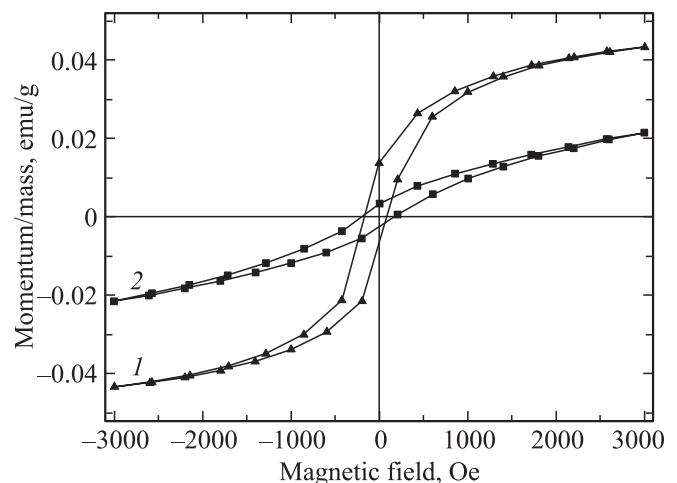
**Рис. 1.** Дифрактограммы чистого кристалла  $\text{In}_2\text{Se}_3$  (1) и интеркалированного кобальтом в магнитном поле монокристалла  $\text{Co}_x\text{In}_2\text{Se}_3$  ( $x = 0.15$ ) (2).

$\text{In}_2\text{Se}_3$  приведены на рис. 1. Наличие отражений  $00l$  ( $l = 3, 6, 9, 12, 15, 18$ ) для неинтеркалированного ( $\text{In}_2\text{Se}_3$ ) и интеркалированного ( $\text{Co}_{0.15}\text{In}_2\text{Se}_3$ ) кристаллов свидетельствует о том, что тип кристаллической структуры и пространственная группа слоистых кристаллов после интеркаляции остаются неизменными. Вхождение кобальта в слоистую матрицу  $\text{In}_2\text{Se}_3$  приводит к уширению дифракционных пиков для интеркалированных кристаллов. Это свидетельствует о деформации матрицы  $\text{In}_2\text{Se}_3$ . Значения параметров кристаллической решетки для монокристаллов  $\text{Co}_{0.15}\text{In}_2\text{Se}_3$  составляют  $a = 4.052 \text{ \AA}$ ,  $c = 28.727 \text{ \AA}$ . Видно, что интеркалирование кристаллов  $\text{In}_2\text{Se}_3$  кобальтом приводит к уменьшению постоянной кристаллической решетки в направлении кристаллографической оси  $C$ . Параметр кристаллической решетки в плоскости слоев кристалла  $\text{In}_2\text{Se}_3$  при этом практически не меняется. Изменение кристаллографических параметров слоистых кристаллов при их интеркаляции  $3d$ -металлами наблюдалось при разных технологиях интеркалирования [3,26]. Уменьшение параметра кристаллической решетки  $c$  при малых концентрациях интеркалянта связывалось с гибридизацией  $3d$ -состояний атомов интеркалянта (Ni) с  $p$ -состояниями InSe [3], с формированием межслоевых ковалентных связей в интеркалированных кристаллах  $\text{Co}_x\text{TiSe}_2$  [26].

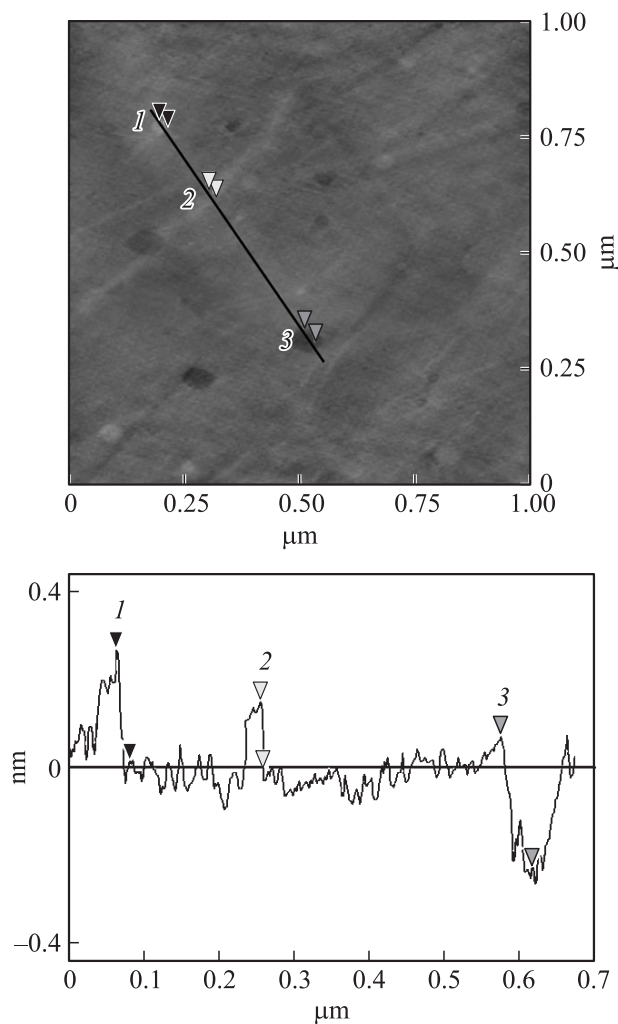
Для слоистых кристаллов характерно наличие точечных дефектов (вакансий халькогена) в базисных плоскостях анионов. Зарождение базисных дефектов связано с малой энергией образования этих вакансий. Точечные дефекты и поверхностные дефекты в виде наноразмерных полостей наблюдались при исследованиях морфологии ван-дер-ваальсовых поверхностей слоистых кристаллов  $\text{MoS}_2$  [27],  $\text{GaSe}$  [28],  $\text{InSe}$  [29],  $\text{SnSe}_2$  и  $\text{NbSe}_2$  [30],  $\text{In}_2\text{Se}_3$  [21] методами атомно-силовой микроскопии, сканирующей туннельной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии.

Поверхностные дефекты сильно влияют на электронный спектр слоистых кристаллов [27]. На дефектных ван-дер-ваальсовых поверхностях слоистых кристаллов могут быть сформированы различные по морфологии наноструктуры [28,29,31].

Слоистые полупроводниковые кристаллы  $A^{\text{III}}B^{\text{VI}}$  обладают парамагнитными свойствами. Интеркалирование этих кристаллов кобальтом влияет на их магнитные свойства. При  $T = 300 \text{ K}$  на кривых намагничивания кристаллов  $\text{GaSe}$  [8],  $\text{InSe}$  и  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , которые были интеркалированы ионами  $\text{Co}^{2+}$  в постоянном магнитном поле, наблюдался гистерезис, характерный для ферромагнитных (ФМ) материалов. Для этих кристаллов, интеркалированных кобальтом без применения магнитного поля, гистерезис на кривых намагничивания при  $T = 300 \text{ K}$  не наблюдался. На рис. 2 приведены измеренные при  $T = 300 \text{ K}$  зависимости удельного магнитного момента  $m$  от напряженности магнитного поля  $H$  для кристалла  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , интеркалированного кобальтом в магнитном поле. Вектор напряженности магнитного поля  $\mathbf{H}$  при интеркаляции кристаллов был направлен перпендикулярно оси  $C$  кристалла. Измерения магнитного момента для анизотропных по физическим свойствам кристаллов  $\text{In}_2\text{Se}_3$  проводились при направлениях магнитного поля параллельно ( $\mathbf{H} \parallel \mathbf{C}$ ) и перпендикулярно ( $\mathbf{H} \perp \mathbf{C}$ ) оси симметрии  $C$  кристалла. Из рисунка видно, что кривые  $m = f(H)$  зависят от направления магнитного поля относительно плоскости слоев кристалла. Для зависимости  $m = f(H)$ , измеренной в конфигурации  $\mathbf{H} \perp \mathbf{C}$ , значение удельного магнитного момента насыщения для интеркалированного кристалла  $\text{Co}_{0.15}\text{In}_2\text{Se}_3$  составляет  $m_s = 0.043 \text{ emu/g}$  при напряженности магнитного поля  $H = 3000 \text{ Oe}$ . При измерениях  $m = f(H)$  в конфигурации  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{C}$  значение  $m_s = 0.021 \text{ emu/g}$ . Значения коэрцитивной силы  $H_c$ , определенные из рис. 2, составляют



**Рис. 2.** Зависимость удельного магнитного момента от напряженности магнитного поля при температуре  $T = 300 \text{ K}$  для кристалла  $\text{Co}_{0.15}\text{In}_2\text{Se}_3$ , интеркалированного Co в магнитном поле. 1 — магнитное поле направлено перпендикулярно оси симметрии  $C$  слоистого кристалла, 2 — магнитное поле направлено параллельно оси  $C$ .

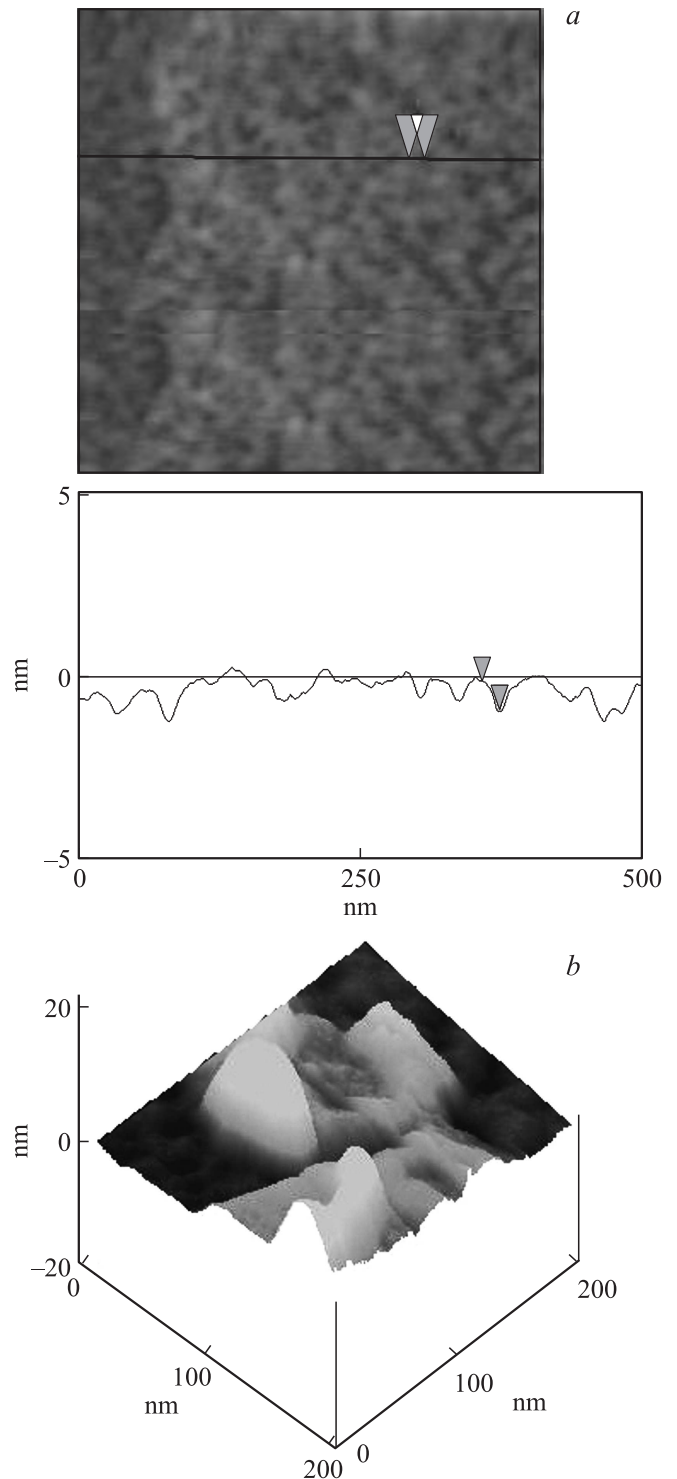


**Рис. 3.** Двумерное АСМ-изображение поверхности кристалла  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , интеркалированного кобальтом без применения магнитного поля. 1 — одиночное нанообразование кобальта, 2 — цепочка наночастиц Co (нанопроволока), 3 — наноразмерная полость (нанополость).

122.82 и 188.72 Ое для конфигураций  $\mathbf{H} \perp \mathbf{C}$  и  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{C}$  соответственно, что характерно для магнитотвердых ФМ-материалов.

Морфология поверхности слоев кристаллов  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , интеркалированных при одинаковых электрических режимах кобальтом без применения магнитного поля (рис. 3) и в магнитном поле (рис. 4, *a, b*), различна. Поверхность кристалла после интеркаляции без применения магнитного поля характеризуется шероховатостью менее 0.05 нм, что характерно для атомарно-гладких ван-дер-ваальсовых поверхностей кристаллов  $A^{\text{III}}B^{\text{VI}}$  [29]. На АСМ-изображении этой поверхности (рис. 3) наблюдаются одиночные нанообразования (НО), высота которых не превышает 0.3 нм, а также отдельные цепочки (латеральные нанопроволоки), которые состоят из мелких (высотой менее 0.2 нм) наночастиц округлой формы. На этом изображении присутствуют также отдельные углубления (наноразмерные полости), глубина

которых сравнима с толщиной слоев кристалла. Геометрическая форма этих углублений определяется кристаллической структурой слоистого кристалла [27–30].



**Рис. 4.** АСМ-изображения поверхности кристалла  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , интеркалированного кобальтом в магнитном поле. *a* — участок ван-дер-ваальсовой поверхности кристалла, который не содержит нанополости, *b* — трехмерное АСМ-изображение нанокристаллов Co, сформированных в нанополости на ван-дер-ваальсовой поверхности.

Формирование латеральных цепочек при интеркаляции дефектных слоистых кристаллов может происходить в области локализации дислокаций на ван-дер-ваальсовых поверхностях слоев. Такая морфология наблюдалась, например, для наноструктур, сформированных с участием дислокаций на поверхностях деформированных диэлектрических подложек [32]. Участки с высокой плотностью дислокаций на ван-дер-ваальсовой поверхности  $\text{In}_2\text{Se}_3$  наблюдались на изображениях поверхности этих дефектных кристаллов, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии [21].

На АСМ-изображении ван-дер-ваальсовой поверхности кристаллов  $\text{In}_2\text{Se}_3$ , интеркалированных кобальтом в магнитном поле (рис. 4, *a*), наблюдается большое количество мелких НО. Они имеют пирамидальную равновесную форму, высоту порядка 0.7–0.9 нм и средний латеральный размер порядка 15 нм. Эти НО формируют массивы в виде колец или отдельных нитей (нанопроволок). На поверхности наблюдаются также НО, которые сформированы в нанополостях на поверхности слоев и имеют кристаллографическую огранку (рис. 4, *b*). Геометрические размеры этих НО (рис. 4, *b*) больше размеров НО, сформированных на атомарно гладкой ван-дер-ваальсовой поверхности (рис. 4, *a*). Это связано с особенностями формирования наноструктур в нанополостях на поверхностях слоев кристаллов  $A^{\text{III}}B^{\text{VI}}$  [28,29,31]. НО имеют форму трехгранной пирамиды, высота которой не превышает 10 нм. На рис. 4, *b* наблюдается их коалесценция. Такую равновесную форму имеют наноразмерные островки металлов (Cu, Ag, Au) с границентрированной кубической (ГЦК) решеткой, выращенные из газовой фазы на ван-дер-ваальсовой поверхности слоистых кристаллов [10]. Рост трехмерных (3D) наноразмерных островков ГЦК-металлов с ориентацией (111) на поверхности кристалла с гексагональной кристаллической решеткой происходит в условиях слабого взаимодействия (менее 0.01 eV/atom) между осаждаемым материалом и этой поверхностью („квизиван-дер-ваальсовая“ эпитаксия [10]). Такой механизм роста НО обусловлен тем, что свободная поверхностная энергия для плоскости (111) ГЦК-кристаллов больше, чем энергия ван-дер-ваальсовой поверхности. Например, поверхностная энергия Co (111) ( $3.34 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ ) значительно больше поверхностной энергии графена ( $46.7 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ ). Поэтому рост кластеров Co на поверхности графена происходит по механизму Фолмера–Вебера [33]. Рост 3D-островков Co с ГЦК-решеткой наблюдался на ранних стадиях выращивания тонких пленок методом магнетронного распыления при толщинах покрытия менее 1.2 нм на поверхности MgO [34], а также при формировании нанопроволок Co методом электролитического осаждения на подложках Cu [18,35]. Объемный материал Co может находиться в ГЦК- и гексагональной плотноупакованной (ГПУ) кристаллических модификациях. Для объемного материала стабильной при  $T = 300 \text{ K}$  является ГПУ-структура, а ГЦК-структура метастабильна. При повышении температуры для этого материала наблюдается фазовый переход от ГПУ- к ГЦК-кристаллической

структуре при  $T = 650 \text{ K}$  [36]. Для выращенных электролитическим способом массивов нанопроволок Co, которые состоят из отдельных кристаллических НО, кристаллическая структура НО и магнитная анизотропия наноструктур зависят от геометрических размеров НО [18,34]. При  $T = 300 \text{ K}$  наночастицы с геометрическими размерами порядка 50 нм имеют в этих наноструктурах ГПУ-кристаллическую структуру. При уменьшении размера наночастиц переход из ГПУ- в ГЦК-структуру наблюдается для наночастиц с размерами менее 30 нм. Такой переход от ГПУ-кристаллической фазы к ГЦК-фазе объясняется размерным эффектом, который связан с более низкой поверхностной энергией для наночастиц с ГЦК-кристаллической структурой.

Полученные в настоящей работе результаты исследования морфологии интеркалированных кобальтом кристаллов  $\text{In}_2\text{Se}_3$  позволяют рассматривать эти кристаллы как наноккомпозитный материал, который состоит из слоистой матрицы и ГЦК-нанокристаллов Co. Такие структуры сформированы в результате самоорганизации НО интеркалянта на ван-дер-ваальсовых поверхностях слоев, при которой существенную роль играет магнитное взаимодействие между наночастицами Co [9]. Морфология и фазовый состав магнитных наноструктур, сформированных при электрохимическом осаждении, зависят от состава и pH электролита, плотности тока и температуры, а также от динамики процесса электроосаждения (перемешивания электролита, прерывания процесса осаждения и отклонения от равновесных условий формирования массивов нанопроволок). Например, при электроосаждении Co на металлические (Al) нанопористые мембраны в условиях, когда pH раствора не превышал 2.7, нанопроволоки Co состояли из нанокристаллов с ГЦК-структурой, а при  $\text{pH} > 5$  нанокристаллы имели ГПУ-структуру [35]. Если рост этих нанопроволок происходил в неравновесных условиях, то нанокристаллы имели ГЦК-структуру. Известно, что магнитная анизотропия наноструктур определяется магнитокристаллической анизотропией, анизотропией формы, анизотропией напряжений и поверхностной анизотропией [9]. Можно считать, что при выращивании наноструктур Co на ван-дер-ваальсовой поверхности вклад в магнитную анизотропию, связанный с напряжениями на границе раздела между этой поверхностью и НО, практически отсутствует. Это предположение может не выполняться для НО, сформированных в нанополостях, поскольку существует деформационное взаимодействие между НО и боковыми стенками нанополостей. Магнитная анизотропия интеркалированных кристаллов  $\text{Co}_x\text{In}_2\text{Se}_3$  связана с кристаллической структурой нанокристаллов Co, их геометрической формой и размерами и зависит от магнитного взаимодействия между нанокристаллами. Нанокристаллы Co с различной кристаллической решеткой различаются по своей симметрии. Для нанопроволок Co, которые состоят из нанокристаллов с ГПУ-структурой, оси легкого намагничивания направлены перпендикулярно осям нанопроволок. Для нанопроволок Co, сформированных из нанокристаллов с ГЦК-структурой,

оси легкого намагничивания направлены практически параллельно этим осям [35]. Пирамидальная равновесная форма НО, сформированных на ван-дер-ваальсовых поверхностях слоистых кристаллов при электролитическом осаждении при низкой температуре в магнитном поле (рис. 4), отличается от сферической равновесной формы магнитных наночастиц, полученных с помощью высокотемпературных методов синтеза в условиях быстрого охлаждения [37]. Для наноструктур, сформированных из наночастиц Со с пирамидальной геометрической формой, магнитная анизотропия формы может быть значительной [9].

Магнитными свойствами наноструктур можно управлять, если выращивать эти структуры в магнитном поле. Магнитное поле влияет на процессы самоорганизации этих структур [38]. Морфология магнитных наноструктур определяется взаимодействием между приложенным к зоне роста наноструктур магнитным полем и магнитными моментами наночастиц. Упорядоченные массивы нанопроволок 3*d*-металлов формируются в результате действия магнитных сил на наночастицы в жидкой и газовой фазах [38]. Магнитное поле влияет на магнитное взаимодействие между наночастицами [9] и на геометрическую форму наночастиц [17]. Равновесная форма наночастиц в магнитном поле формируется в результате коагуляции аморфных наночастиц или коалесценции ограниченных наночастиц, магнитные моменты которых ориентированы вдоль линий внешнего магнитного поля [11–17]. При помощи такой технологии из жидкой фазы могут быть выращены 3*D*-структуры (сверхрешетки) из нанокристаллов Со [12]. Магнитные наночастицы могут взаимодействовать между собой посредством дальнего магнитного диполь-дипольного взаимодействия и обменного взаимодействия [9]. Обменное взаимодействие между частицами проявляется, когда поверхности наночастиц 3*d*-металлов находятся в тесном контакте друг с другом. Формирование линейных цепочек магнитных нанокластеров (нанопроволок) на поверхностях металлов и оксидов, которое наблюдалось также без использования внешнего магнитного поля при выращивании наноструктур электрохимическим способом [39] и способом лазерного электродиспергирования [37], связано с магнитным взаимодействием между частицами. Формирование наноразмерных колец из наночастиц Со при химическом осаждении из растворов в магнитном поле объясняется тем, что магнитное поле влияет на магнитное диполь-дипольное взаимодействие между частицами [15,38]. Движущими силами процесса самоорганизации этих структур являются силы ван-дер-ваальсового взаимодействия между наночастицами и подложкой и силы магнитного взаимодействия между частицами. Изменение соотношения между этими силами под действием внешнего магнитного поля в сторону преобладания сил магнитного взаимодействия между частицами способствует формированию магнитных кольцевых структур. Такая морфология наблюдается на поверхности наноструктур, выращенных на поверхности слоистого полупроводника с молекулярным типом связи

при электрохимическом осаждении наночастиц Со из жидкой фазы в магнитном поле (рис. 4).

Морфология металлических наноструктур, сформированных на поверхности полупроводниковых кристаллов и широкозонных оксидов, определяется также электрическим взаимодействием между металлическими наночастицами и подложкой [37,40]. При осаждении металлических ионов на поверхность полупроводниковой подложки в ее приповерхностном слое формируется область пространственного заряда. Наличие электрического двойного слоя в области контакта ионов металла с поверхностью подложки влияет на смачивание подложки и коалесценцию наночастиц [40]. На величину контактного потенциала на гетерогранице металл–полупроводник и морфологию металлических наноструктур можно влиять, изменяя величину приложенного к подложке постоянного электрического напряжения. Влияние электрического контактного потенциала на морфологию наноструктур, например, наблюдалось при самоорганизации молекул  $A^{IV}B^{VI}$  на поверхности подложек с ионной проводимостью [32]. Электрическое взаимодействие между атомами осаждаемого материала и поверхностью подложки влияет на морфологию наноразмерных слоев и их магнитные свойства. Разной морфологией и различными магнитными свойствами (суперпарамагнитными или ферромагнитными) обладали наноструктуры  $Ni_{79}Fe_{21}$ , в зависимости от полярности поверхности подложек с молекулярным типом связи, на которых они были изготовлены [41].

При электролитическом способе интеркаляции в магнитном поле на ионы металла, которые движутся под действием электрического поля в ван-дер-ваальсовой щели слоистого кристалла, действует сила, направленная перпендикулярно направлениям векторов электрического и магнитного полей. При этом движение ионов в ван-дер-ваальсовой щели в направлении оси *C* кристалла происходит в условиях пространственного ограничения. Зависимость морфологии наноструктур от направления вектора внешнего магнитного поля относительно плоскостей слоев кристалла в настоящей работе не исследовалась. Магнитное поле влияет на кинетические процессы, которые протекают при росте наноструктур на ван-дер-ваальсовой поверхности и определяют ее морфологию. Магнитное поле и приложенное к подложке постоянное напряжение влияют на поверхностную диффузию ионов Со, величину эффективного барьера зародышеобразования и коалесценцию наночастиц на ван-дер-ваальсовой поверхности. Самоорганизация наноструктур на ван-дер-ваальсовых поверхностях разных слоистых кристаллов зависит от электронной структуры поверхностей [10] и наличия на них дефектов. С этим может быть связано различие магнитных свойств, которое наблюдается для разных слоистых кристаллов (GaSe, InSe,  $In_2Se_3$ ), интеркалированных ионами  $Co^{2+}$  в магнитном поле при одинаковых режимах. Проявление ФМ-упорядочения для этих кристаллов при  $T = 300$  К наблюдается при разных концентрациях металла, внедренного в слоистую матрицу. Если для интеркалированных кристаллов  $Co_xGaSe$  ФМ-свойства проявляются

при концентрациях Co порядка 0.15, то для слоистых кристаллов  $Co_xInSe$  и  $Co_xIn_2Se_3$  они проявляются при  $x = 0.1$  и  $0.05$  соответственно. Значения коэрцитивной силы  $H_c$  для интеркалированных кристаллов  $Co_{0.15}GaSe$  и  $Co_{0.15}In_2Se_3$  составляют соответственно 136.21 и 122.82 Ое при направлении магнитного поля вдоль слоев кристаллов. При направлении магнитного поля перпендикулярно слоям кристаллов значения  $H_c$  для этих кристаллов составляют 218.65 и 188.72 Ое.

Известно, что магнитные свойства отдельных наночастиц 3d-металлов зависят от их формы, кристаллической структуры и размера [36]. Магнитные свойства одиночных наночастиц и ансамблей взаимодействующих наночастиц различаются [38]. Если геометрические размеры одиночных наночастиц меньше определенного для заданной температуры критического значения, то под действием флуктуаций тепловой энергии направления магнитных моментов этих частиц могут изменяться случайным образом. Эти наночастицы обладают суперпарамагнитными свойствами. Для одиночных наночастиц Co с ГЦК-структурой критический размер при комнатной температуре составляет порядка 17 nm [42]. Однако массивы плотноупакованных магнитных нанокристаллов, геометрические размеры которых меньше критического значения, могут обладать ФМ-свойствами при комнатной температуре. Такое поведение наноструктур связывается с магнитным обменным взаимодействием между наночастицами [38,42]. Высокотемпературный коллективный ферромагнетизм в ансамбле магнитных кластеров может быть также обусловлен непрямым магнитным взаимодействием между кластерами, которое осуществляется с участием подложки и зависит от ее электронных свойств [43].

В процессе интеркаляции кристаллов интеркалянт упорядоченно входит в матрицу слоистого кристалла через определенное количество его слоев. В результате такого процесса можно сформировать магнитные наноструктуры, которые состоят из слоистой полупроводниковой матрицы и магнитных слоев, упорядоченно расположенных вдоль оси симметрии  $C$  этой матрицы [7]. Структуры с многослойными двумерными магнитными кольцами представляют большой интерес для использования в системах магнитной памяти и магнитоэлектронных логических устройствах. Исследования показали, что для таких структур существенным является магнитостатическое взаимодействие между магнитными кольцами [44]. Уменьшение параметра кристаллической решетки  $c$ , которое наблюдается для слоистых кристаллов  $In_2Se_3$  после их интеркаляции кобальтом (рис. 1), может быть связано с таким взаимодействием.

#### 4. Заключение

В работе показано, что использование внешнего магнитного поля при электрохимической интеркаляции слоистых кристаллов  $In_2Se_3$  кобальтом влияет на морфологию ван-дер-ваальсовых поверхностей слоев и

магнитные свойства этих кристаллов. Установлено, что ферромагнитными свойствами при комнатной температуре обладают кристаллы  $In_2Se_3$ , интеркалированные Co в магнитном поле. На ван-дер-ваальсовых поверхностях слоев этих кристаллов формируются наноструктуры в виде нанопроволок и наноразмерных колец. Они состоят из ограненных нанокристаллов Co, которые имеют характерную для кубической гранцентрированной кристаллической структуры пирамидальную равновесную форму и высоту менее 10 nm. Морфология наноконструктивных структур  $Co_xIn_2Se_3$ , которая определяет их магнитные свойства, формируется в результате самоорганизации наноразмерных 3D-магнитных островков Co на ван-дер-ваальсовых поверхностях слоев полупроводниковых кристаллов в электрическом и магнитном полях. Установлено, что ферромагнитное упорядочение при комнатной температуре наблюдается в разных материалах ( $Co_xGaSe$ ,  $Co_xInSe$ ,  $Co_xIn_2Se_3$ ), интеркалированных кобальтом электрохимическим способом в магнитном поле.

#### Список литературы

- [1] T. Dietl. *J. Appl. Phys.* **103**, 07D111 (2008).
- [2] V.V. Slynko, A.G. Khandozhko, Z.D. Kovalyuk, V.E. Slynko, A.V. Zaslonskin, M. Arciszewska, W. Dobrowolski. *Phys. Rev. B* **71**, 245 301 (2005).
- [3] И.М. Стахира, Н.К. Товстюк, В.Л. Фоменко, В.М. Цмоць, А.Н. Шупляк. *ФТП* **45**, 1308 (1998).
- [4] A.R. de Moraes, D.H. Mosca, N. Mattoso, J.L. Guimaraes, J.J. Klein, W.H. Schreiner, P.E.N. de Sousa, A.J.A. de Oliveira, M.A.Z. de Vasconcellos, D. Demaille, M. Eddrief, V.H. Etgens. *J. Phys.: Cond. Matter* **18**, 1165 (2006).
- [5] И.И. Григорчак, З.Д. Ковалюк, С.П. Юрценюк. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы* **17**, 412 (1981).
- [6] А.Я. Тонтегоде, Е.В. Рутьков. *УФН* **163**, 11, 57 (1993).
- [7] Н.Т. Покладок, И.И. Григорчак, Я.М. Бужук. *ЖТФ* **80**, 77 (2010).
- [8] З.Д. Ковалюк, В.Б. Боледзюк, В.В. Шевчик, В.М. Каминский, А.Д. Шевченко. *ФТП* **46**, 995 (2012).
- [9] S. Bedanta, W. Kleemann. *J. Phys.* **42**, 013 001 (2009).
- [10] W. Jaegermann, A. Klein, C. Pettenkofer. In: *Electron spectroscopies applied to low-dimensional materials: physics and chemistry of materials with low-dimensional structures* / Eds H.P. Hughes, H.I. Starnberg. Kluwer Academic Publ., Netherlands (2002). P. 317.
- [11] L. Chitu, Y. Chushkin, S. Luby, E. Majkova, G. Leo, A. Sayka, M. Giersig, M. Hilgendorff. *Appl. Surf. Sci.* **252**, 5559 (2006).
- [12] J. Legrand, A.-T. Ngo, C. Petit, M.P. Pileni. *Adv. Mater.* **13**, 58 (2001).
- [13] V. Germain, J. Richardi, D. Ingert, M.P. Pileni. *J. Phys. Chem. B* **109**, 5541 (2005).
- [14] H. Niu, Q. Chen, H. Zhu, Y. Liu, X. Zhang. *J. Mater. Chem.* **13**, 1803 (2003).
- [15] S.L. Tripp, S.V. Pusztay, A.E. Ribbe, A. Wei. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 7914 (2002).
- [16] E.K. Athanassiou, P. Grossmann, R.N. Grass, W.J. Stark. *Nanotechnology* **18**, 165 606 (2007).
- [17] H. Kura, T. Sato, M. Takahashi, T. Ogawa. *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 3466 (2008).

- [18] J. Sanchez-Barriga, M. Lucas, F. Radu, E. Martin, M. Mutigner, P. Marin, A. Hernando, G. Rivero. *Phys. Rev. B* **80**, 184424 (2009).
- [19] Т.В. Антропова, И.Н. Анфимова, И.В. Голосовский, Ю.А. Кибалин, А.А. Набережнов, Н.И. Поречная, О.А. Пшенко, А.В. Филимонов. *ФТТ* **54**, 1977 (2012).
- [20] Ю.В. Касюк, Ю.А. Федотова, И.А. Свито, Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников. *ФТТ* **54**, 1963 (2012).
- [21] C.M. Julien, M. Balkanski. *Mater. Sci. Eng. B* **100**, 263 (2003).
- [22] J. Cechal, O. Tomanec, D. Skoda, K. Konakova, T. Hrnčir, J. Mach, M. Kolibal, T. Sicola. *J. Appl. Phys.* **105**, 084314 (2009).
- [23] S.J. Steinmuller, C.A.F. Vaz, V. Strom, C. Moutafis, C.M. Gurtler, M. Klaui, J.A.C. Bland, Z. Cui. *J. Appl. Phys.* **101**, 09D113 (2007).
- [24] А.П. Бахтинов, В.Н. Водопьянов, З.Д. Ковалюк, В.В. Нетяга, О.С. Литвин. *ФТП* **44**, 180 (2010).
- [25] M. Eddrief, Y. Wang, V.H. Etgens, D.H. Mosca, J.-L. Maurice, J.M. George, A. Fert, S. Bourgoignon. *Phys. Rev. B* **63**, 094428 (2001).
- [26] А.В. Куранов, В.Г. Плещев, А.Н. Титов, Н.В. Баранов, Л.С. Красавин. *ФТТ* **42**, 2029 (2000).
- [27] N. Kodama, T. Hasegawa, Y. Okawa, T. Tsuruoka, C. Joachim, M. Aono. *Jpn. J. Appl. Phys.* **49**, 08LB01 (2010).
- [28] А.П. Бахтинов, В.Н. Водопьянов, Е.И. Слынько, З.Д. Ковалюк, О.С. Литвин. *Письма в ЖТФ*, **33**, 2, 80 (2007).
- [29] А.И. Дмитриев, В.В. Вишняк, Г.В. Лашкарев, В.Л. Карбовский, З.Д. Ковалюк, А.П. Бахтинов. *ФТТ* **53**, 579 (2011).
- [30] E. Delawski, V.A. Parkinson. *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 1661 (1992).
- [31] А.П. Бахтинов, З.Р. Кудринский, О.С. Литвин. *ФТТ* **53**, 2045 (2011).
- [32] А.П. Бахтинов, В.Н. Водопьянов, В.И. Иванов, З.Д. Ковалюк, О.С. Литвин. *ФТТ* **55**, 163 (2013).
- [33] Q. Liao, H.J. Zhang, K. Wu, H.Y. Li, S.N. Bao, P. He. *Nanotechnology* **22**, 125303 (2011).
- [34] J.-W.Cai, S. Ocamoto, O. Kitakami, Y. Shimada. *Phys. Rev. B* **63**, 104418 (2001).
- [35] K.R. Pirota, M. Vazquez. *Adv. Eng. Mater.* **7**, 1111 (2005).
- [36] I.M.L. Billas, A. Chatelain, W.A. de Heer. *Science* **265**, 1682 (1994).
- [37] Т.Н. Ростовщикова, В.В. Смирнов, В.М. Кожевин, Д.А. Явсин, С.А. Гуревич. *Рос. нанотехнологии* **2**, 1–2, 47 (2007).
- [38] A. Stannard. *J. Phys.: Cond. Matter* **23**, 083001 (2011).
- [39] T.M. Whitney, J.S. Jiang, P.C. Searson, C.L. Chien. *Science* **261**, 1316 (1993).
- [40] D. Salac, W. Lu. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 073105 (2006).
- [41] S.N. Ahmad, S.A. Shaheen, S.G. Rao, D. Magana, G.F. Strouse. *J. Appl. Phys.* **103**, 07B507 (2008).
- [42] F. Dumas-Bouchiat, H.S. Nagaraja, F. Rossignol, C. Champagneaux, G. Trolliard, A. Catherinot, D. Givord. *J. Appl. Phys.* **100**, 064304 (2006).
- [43] P.A. Ignatiev, N.N. Negulyaev, A.S. Smirnov, L. Niebergall, A.M. Saletsky, V.S. Stepanyuk. *Phys. Rev. B* **80**, 165408 (2009).
- [44] F.J. Castano, D. Morecroft, C.A. Ross. *Phys. Rev. B* **74**, 224401 (2006).