

Н.Т. Покладок¹, І.І. Григорчак¹, І.М. Будзуляк², Б.К. Остафійчук²

Вплив магнітного поля на термодинамічні та кінетичні параметри формування і фізичні властивості інтеркалатів Co_xGaSe

¹ Національний університет „Львівська політехніка”, 79013, м. Львів, вул. С. Бандери, 12

² Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна, ivan-budzulyak@rambler.ru, тел: +(03422) 59-61-82

В роботі досліджено вплив магнітного поля на термодинамічні та кінетичні параметри формування інтеркалатів Co_xGaSe . Показано, що магнітне поле, накладене в напрямку осі C монокристалу $GaSe$, легovanого Co , призводить до формування системи з індуктивним (від'ємноємнісним) відгуком, сильного зменшення розсіювання носіїв струму на впорядкованих спінах «гостьової» підсистеми та гігантського зростання (до $3 \cdot 10^6$) значення низькочастотної діелектричної проникності. Встановлено, що переважання вкладу від зеєманівської делокалізації носіїв струму над спіновим впорядкуванням зумовлює зменшення зміни енергії Гіббса процесу формування інтеркалатів Co_xGaSe у магнітному полі порівняно з їх формуванням за нормальних умов.

Ключові слова: інтеркалат, селенід галію, магніторезистивний ефект, супермагнітна фаза.

Стаття постуила до редакції 22.03.2010; прийнята до друку 15.06.2010.

Вступ

В області наноманетизму загалом та спінтроніки зокрема [1,2] значний науковий та практичний інтерес викликають наноструктури з почергово напівпровідниковими та магнітними нанопрошарками. Цей інтерес зумовлений можливістю формування на їх основі спінових конденсаторів [3] і магнітоелектретів [4]. У зв'язку з цим постає проблема пошуку способів їх отримання та дослідження властивостей. Одним зі шляхів її вирішення є застосування методики інтеркалювання шаруватих напівпровідникових матеріалів – «господарів» d -елементами, яка дозволяє формувати дані структури з прогнозованими характеристиками. Аналізуючи отримані результати, можна констатувати певний прогрес в технології отримання таких структур [5-7] та з'ясуванні деяких їхніх фізичних властивостей. Однак, за нашими даними, на сьогодні відсутні відомості про систематичне дослідження фазово – термодинамічних та кінетичних параметрів утворення структур та сполук з властивим для них гігантським магніторезистивним ефектом, тим більше про дослідження впливу магнітного поля на процес їх формування. Такі дослідження дали б змогу не тільки цілеспрямовано модифікувати магнітоактивні матеріали, але і виявити нові унікальні ефекти, не притаманні відомим структурам.

Саме таким питанням і присвячена дана робота.

І. Експериментальна частина

В експериментах базовим об'єктом (матеріалом-«господарем») виступав селенід галію ($GaSe$). Вирощені методом Бріджмена-Стокбаргера монокристали $GaSe$ мали яскраво виражену шарувату структуру і p – тип провідності. Ширина забороненої зони (за оптичними даними) складала 2,02 еВ. Неконтрольовані дефекти, які забезпечують провідність в інтервалі температур ($77 \div 300$ К), були магніто-індиферентними: накладання постійного магнітного поля напруженістю $2,75 \cdot 10^3$ ерстед як уздовж, так і впоперек кристалографічної осі C не викликало суттєвих змін у величинах ані питомого опору, ані уявної частини комплексного імпедансу. Це стосується всього вимірюваного частотного діапазону (10^2 – 10^6 Гц), яке здійснювалося за допомогою комплексу “AUTOLAB” (“ECO CHEMIE”, Голландія), укомплектованого комп'ютерними програмами FRA-2 та GPES.

Відомо [8], що селенід галію характеризується наявністю так званих “гостьових” позицій – орієнтованих перпендикулярно до кристалографічної осі C і розташованих в області дії слабких ван-дер-ваальсових сил. Впровадження в означені внутрікристалічні проміжки чужорідних іонів, атомів

чи молекул відоме як явище інтеркаляції [9]. Саме інтеркаляційним способом були сформовані досліджувані структури, в яких “гостьовим” компонентом виступав *Co*. Його впровадження досягалося електрохімічним методом [10], який одночасно дозволяв контролювати термодинамічні параметри процесу за методом ЕРС [11] та кінетичні характеристики за допомогою імпедансної спектроскопії. Обмеження на параметри режимів електрохімічного способу інтеркалювання *d*-елементами, які зумовлені невисоким потенціалом виділення (що звужує область регулювання потенціалами процесу, при яких неможлива металізація поверхні, чи входження гідратованих комплексів), були враховані при проведенні процесу у гальваностатичному режимі дуже низькими густинами струму, які не перевищували значення ~ 70 нА/мм². Процес інтеркаляції проводили як за відсутності магнітного поля, так і при його накладанні вздовж кристалографічної осі *C*. Всі електрохімічні дослідження проводилися в триелектродній комірці з насиченим водним розчином *CoSO₄*. Електродом порівняння служив хлор-срібний електрод, відділений від робочого електроліту агар-агаровим містком.

II. Результати та їх обговорення

Як видно з рис. 1, в концентраційному інтервалі “гостьового” навантаження $0 < x \leq 0,012$ та $0,05 < x \leq 0,142$ (*x* – кількість впроваджених атомів кобальту, що припадає на одну формульну одиницю селеніду галію) утворюється ряд нестехіометричних сполук інтеркалювання *Co_xGaSe*: відповідні хронопотенціограми (для кожної визначеної величини *x*) давали паралельні прямі до часової осі, зміщені по осі значень рівноважного потенціалу пропорційно до кількості пропущеної електрики [12]. Область незалежності зміни вільної енергії Гіббса ($\Delta G = -2eE$, *e* – заряд електрона, *E* – електрорушійна сила) реакції впровадження *Co⁺⁺* – це двофазна область, в якій співіснують фази *Co_{0,012}GaSe* та *Co_{0,05}GaSe*. В даній області похідна $\partial x / \partial (\Delta G)$ прямує до безмежності, що вказує на фазовий перехід першого роду.

Проведення процесу інтеркаляції в магнітному полі призводить до зсуву рівноважного електродного потенціалу *Co_xGaSe* у від’ємну (відносно хлор-срібного електрода порівняння) область. Таким чином всю фазову діаграму можна розбити на три концентраційні області (рис. 1). У першій накладене магнітне поле практично не міняє $\Delta G(x)$. Фазовий перехід I роду (двофазна область II) супроводжується суттєвим зсувом зміни енергії Гіббса процесу інтеркаляції, викликаним магнітним полем, і спадає з наступним збільшенням *x* у III області.

Характер отриманих термодинамічних закономірностей добре узгоджений із закономірностями впливу магнітного поля на кінетичні параметри процесу формування досліджуваних інтеркалатів. Із

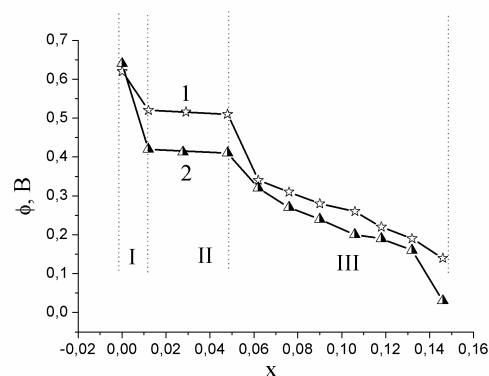


Рис. 1. Зміна рівноважного потенціалу відносно хлор-срібного електрода порівняння реакції інтеркаляції кобальту в *Co_xGaSe* у нормальних умовах (1) та в магнітному полі (2).

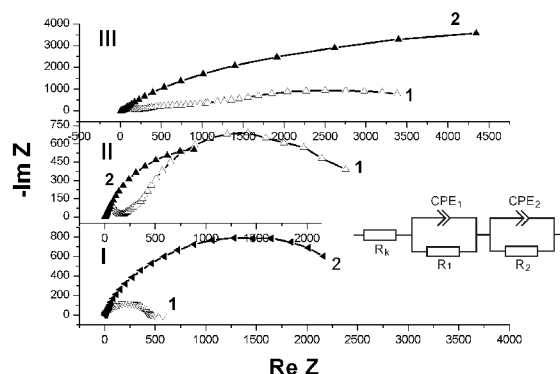


Рис. 2. Типові діаграми Найквіста для фазових станів сполук *Co_xGaSe* I, II, III, отриманих без накладання магнітного поля(1) та за його присутності (2).

діаграм Найквіста (рис. 2) впливає, що значення послідовного еквівалентного опору *ESR* (який представляє суму опорів стадії перенесення заряду через міжфазну межу електроліт||*GaSe* (*R_{ct}*) та через потенціальний рельєф *GaSe*) суттєво зростає при інтеркаляції у магнітному полі для однофазних інтервалів. Параметрична ідентифікація отриманих імпедансних залежностей за допомогою програмного пакету *ZView 2.3* (Scribner Associates) показала, що одержані діаграми Найквіста можуть бути змодельовані еквівалентною електричною схемою, зображеною на вставці до рис. 2.

Використання у ній елемента постійної фази *CPE*, імпеданс якого у комплексній площині виражається як:

$$Z_{CPE} = A^{-1}(j\omega)^{-n}, \quad (1)$$

(*A* – коефіцієнт пропорційності; *n* – показниковий фактор, що позначає фазове відхилення) відображає розосередженість ємності (*n* \sim 0,9). При цьому друга паралельна *R₂CPE₂* – ланка, яка у відповідності до моделі Войта [13] репрезентує перенесення заряду через енергетичний рельєф кристалу, є домінуючою (*R₂* > *R₁*) для двофазної області сформованої у

відсутності магнітного поля, а для однофазних – за його наявності. Зауважимо, що відсутність перетину низькочастотних віток діаграм Найквіста з віссю дійсних значень комплексного імпедансу для досліджених концентрацій впровадженого кобальту за даними імпедансної параметризації в досліджуваній частотній області зумовлена досить високими значеннями R_2 та “видозміненої ємності” CPE_2 .

Для з’ясування природи виявлених закономірностей проаналізуємо рівняння для зміни вільної енергії Гіббса $\Delta G(x)$ інтеркаляційного процесу [14]:

$$\Delta G(x) = m_i(x) - m_0 = kTn \left| \frac{x}{1-x} \right| + N\omega x + [E_F(x) - E_F(0)] + L \frac{\partial C}{\partial x} + E_0, \quad (2)$$

де $m_i(x)$ – хімічний потенціал впровадженого кобальту в селеніді галію, m_0 – хімічний потенціал кобальту в металевому кобальті, k – стала Больцмана; N – число найближчих сусідніх місць; ω – енергія взаємодії впроваджених “гостьових” компонентів; E_F – положення рівня Фермі; C – відстань між шарами; L – коефіцієнт, що визначається потенціальною функцією Леннарда-Джонса, E_0 – енергія взаємодії “гість-господар”. Якщо прийняти до уваги наближення про незалежність E_0 від концентрації впровадженого “гостьового” компоненту [9], а також те, що у зазначеному контексті конфігураційна ентропія (перший член рівняння (2)) та зміна параметру ґратки (четвертий член рівняння (2)) теж не мають безпосереднього стосунку до спостережуваного впливу магнітного поля на термодинаміку й кінетику процесу формування двофазного стану інтеркалату, оскільки їхній вклад суттєвий лише при найменших (початкових) значеннях x [15, 16], то визначальними за вищезазначені закономірності природно вважати явища, які пов’язані, по-перше, із взаємодією між магнітними моментами „гостьового” компоненту та можливим формуванням суперпарамагнітного [6, 17] стану і відповідним до нього впорядкуванням у магнітному полі магнітоактивних фаз. По-друге, із впливом магнітного поля на електронну підсистему сполуки інтеркалювання, що викликає зміни в енергії взаємодії “гість-гість” та положенні рівня Фермі внаслідок ефектів зеєманівської локалізації чи делокалізації носіїв струму [5].

У першому випадку магнітне поле викликає ефективніше впорядкування магнітоактивної фази і, таким чином, зумовлює більший вииграш в енергії при впровадженні в магнітному полі порівняно з впровадженням за його відсутності за рахунок збільшення додатного значення зміни ентропії процесу. Це добре узгоджується з самою наявністю трьох областей фазової діаграми: в першій взаємодія між магнітними моментами “гостьового” компоненту практично не візуалізується із-за недостатньої відстані між ними; в другій вона починає проявлятися і закономірно зберігається з ростом концентрації впровадженого кобальту з

розповсюдженням на третю область – область однофазних станів.

В другому випадку, більший вииграш в енергії зумовлений тим, що під дією магнітного поля зменшується енергія кулонівського відштовхування між “гостьовими” компонентами, а вільні енергетичні стани для впроваджуваних електронів будуть лежати глибше у забороненій зоні, що стає можливим при зеєманівській локалізації. При зеєманівській делокалізації ефект протилежний. Власне переважання цього останнього фактору і зумовлює, найімовірніше, менший вииграш в енергії при формуванні інтеркалатів у магнітному полі.

Підтвердженням суттєвого впливу зеєманівської делокалізації при формуванні сполук інтеркалювання на їхні властивості є результати дослідження частотної залежності електропровідності інтеркальованих зразків, отриманих у магнітному полі і без нього (рис. 3). Як видно з рис.3, провідність

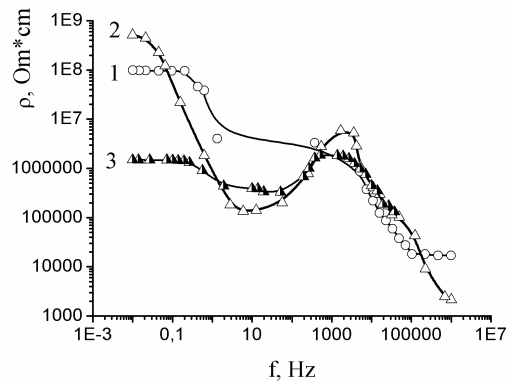


Рис. 3. Частотна залежність опору вздовж осі C вихідного селеніду галію (1) і $Co_{0,142}GaSe$, отриманого в нормальних умовах (2) та в магнітному полі (3), виміряні при кімнатній температурі.

вихідної матриці селеніду галію, зумовлена зонними носіями (низькочастотна частотонезалежна ділянка), виміряна при кімнатній температурі (як і дані, наведені на рис. 2) вздовж кристалографічної осі C , є більш, ніж на два порядки нижчою від частотонезалежної (загалом різнопрошаркової) провідності інтеркалатної структури, отриманої у магнітному полі. У свою чергу це означає, що падіння опору стадії перенесення заряду, яке спостерігається тільки у двофазній області, сформованій у магнітному полі (рис. 2), викликане її природою, котра пов’язана із співіснуванням невпорядкованої та магнітовпорядкованої (суперпарамагнітної) фаз, на межі яких слід очікувати сильного розсіювання, що і спостерігається при проведенні процесу інтеркаляції без накладання магнітного поля (рис.2). В його присутності міжфазне спінове розсіювання суттєво понижується, а значить і падає ESR . Для однофазної області (III) хоч міжфазний бар’єр і зникає, проте ESR суттєво зростає. Очевидно, що в цьому випадку (для $x = 0,142$) R_2CPE_2 – ланка відображає перенесення заряду через енергетичний рельєф, за фізичною природою

відмінний від рельєфу інтеркалатів з двофазної області.

Характерною особливістю поданих на рис. 3 частотних залежностей реальної частини комплексного імпедансу інтеркалатної структури $Co_{0,142}GaSe$ вздовж кристалографічної осі $C(\rho_{\perp})$ є, на відміну від вихідної матриці, їх суттєва немонотонність. Останнє свідчить про те, що для такої структури не справджується відоме [18] співвідношення для повної провідності:

$$\sigma = \sigma_{dc} + A\omega^n, \quad (3)$$

де σ_{dc} – виміряна на постійному струмі питома електропровідність, зумовлена наявними при даній температурі зонними носіями струму, A і n – параметри, що залежать від температури і складу. Другий член у (3) представляє собою поляризаційну компоненту повної електропровідності яку, зокрема, формують перескоки носіїв заряду по локалізованих станах поблизу рівня Фермі, або процеси збудження – захоплення їх у хвості зон чи в зони нелокалізованих станів. Можлива причина відхилення експериментальних залежностей, що відображаються кривими 2 і 3 на рис. 3, пов'язана з тим, що механізм перенесення заряду перпендикулярно шарам у такій структурі формують не тільки зонні носії та перескоки по локалізованих станах, але і процеси захоплення-затримання – вивільнення носіїв з квантових ям, утворених на міжфазних межах напівпровідникової матриці та “гостьового” компонента. Накладання магнітного поля під час синтезу дещо згладжує спостережувану немонотонність, засвідчуючи зміну енергетичної топології домішкових станів в околі рівня Фермі.

Експериментальним обґрунтуванням такого припущення можуть служити відображення повного імпедансу в комплексній площині з координатними осями - ReZ – ImZ , відомі як діаграми Найквіста (рис. 4).

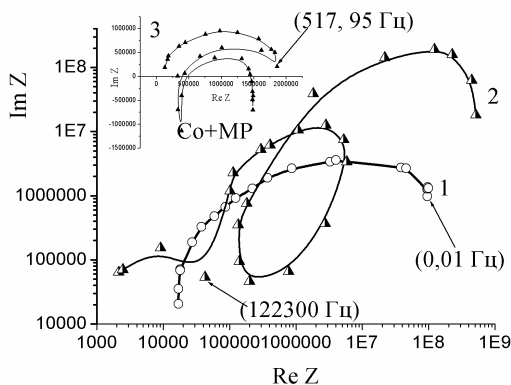


Рис. 4. Діаграми Найквіста для вихідного селеніду галію (1) і $Co_{0,142}GaSe$, отриманого в нормальних умовах (2) та в магнітному полі (3), виміряні при кімнатній температурі.

Дійсно, як бачимо з наведених даних, для вихідної матриці графік імпедансу має однодуговий характер, що відображає ємнісний відклик локалізованих станів та частотозалежний

імпеданс. При цьому релаксаційні процеси мають дещо розподілені часи релаксації, оскільки отримана дуга відрізняється від півкола, центр якого лежить на осі реальної частини імпедансу [19]. Для структури $Co_{0,142}GaSe$, синтезованої як в магнітному полі так і без нього діаграма Найквіста трансформується до

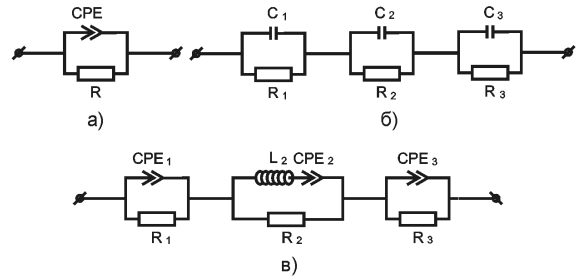


Рис. 5. Заступні електричні схеми для вихідного кристалу GaSe(a) та структури $Co_{0,142}GaSe$, синтезованої за нормальних умов (б) і в магнітному полі (в).

трюхдугового характеру, середньо- і низькочастотні вітки якої найімовірніше відображають перенесення заряду відповідно через прошарки з “гостьовим” компонентом та міжфазні межі. При магнітоорієнтованій “гостьовій” підсистемі вітка графіку найнижчої частоти частково переміщається у індуктивний квадрант комплексної імпедансної площини. Такий ефект, відомий як явище “від’ємної” ємності (властиве, зокрема, структурам з квантовими ямами [20]), має важливе практичне значення для формування нановимірних безкоутшуккових ліній затримки, безпосередньо інкорпорованих в структуру наночипів.

Виходячи з вищевикладеного, структуру імпедансних моделей у представленні Войта [13] для вихідного кристалу та інтеркалату $Co_{0,142}GaSe$, синтезованого за нормальних умов і в магнітному полі можна подати відповідно у вигляді а, б, в, наведених на рис. 5. Індуктивність L_1 моделює власне лімітуючий у відповідному частотному діапазоні

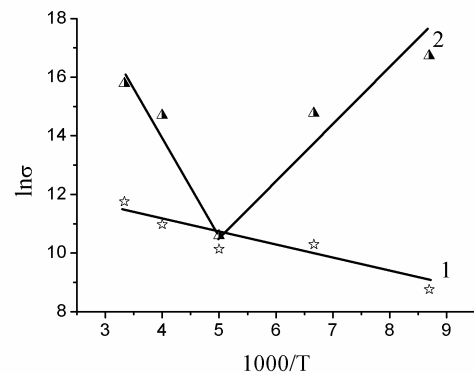


Рис. 6. Залежності $\ln(\sigma) - 1000/T$ для модифікованих прошарків матриці у структурі $Co_{0,142}GaSe$, синтезованої за нормальних умов (1) та у магнітному полі (2).

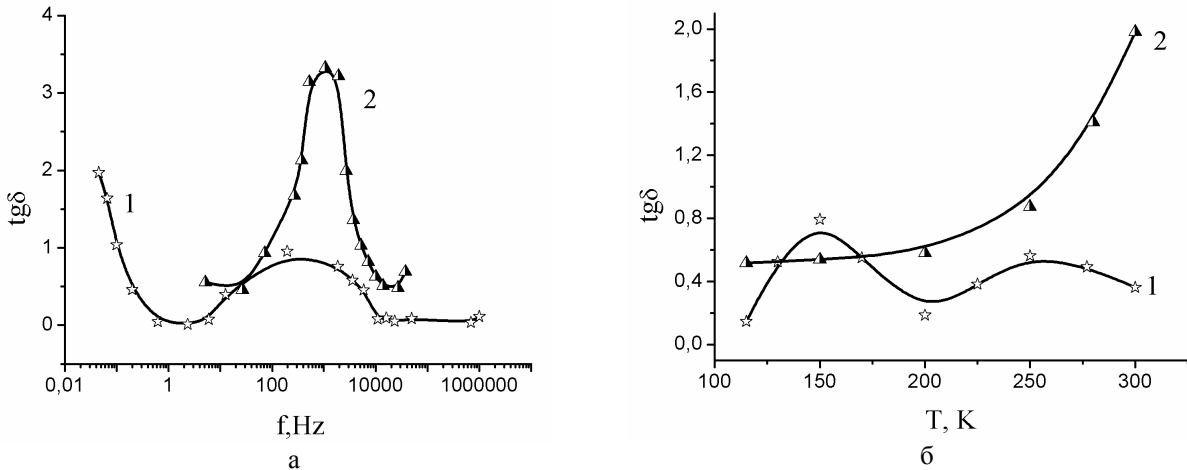


Рис. 7. а) Частотні залежності тангенса кута втрат, виміряного при 300 К перпендикулярно до шарів наноструктури $Co_{0,142}GaSe$, отриманої за нормальних умов (1) та у магнітному полі (2); б) температурні залежності тангенса кута втрат, виміряного на частоті 1065 Гц перпендикулярно до шарів структури $Co_{0,142}GaSe$, отриманої за нормальних умов (1) та у магнітному полі (2).

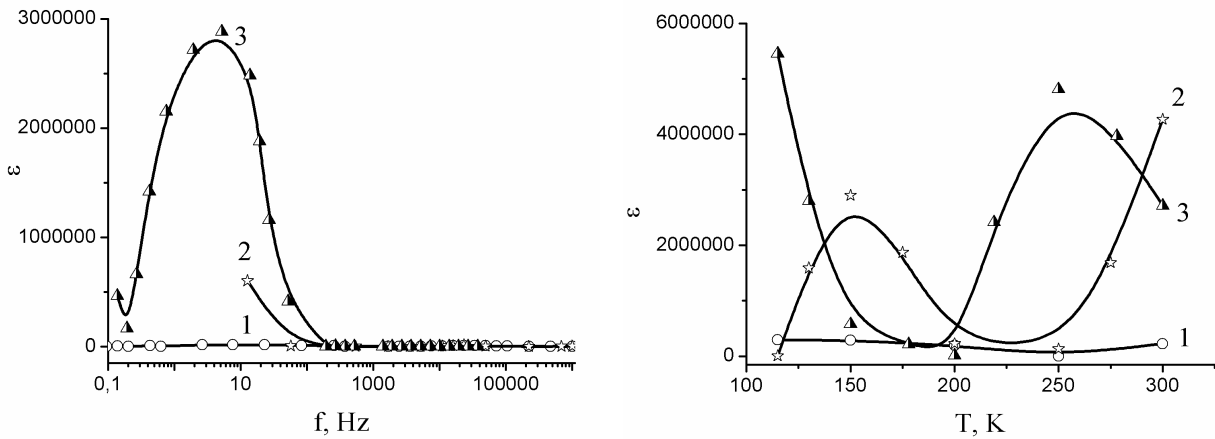


Рис. 8. а) Частотні залежності діелектричної проникності, виміряної при 300 К перпендикулярно до шарів вихідного селеніду галію (1) і $Co_{0,142}GaSe$, синтезованого в нормальних умовах (2) та в магнітному полі (3); б) температурні залежності діелектричної проникності, виміряної на частоті 2,8 Гц перпендикулярно до шарів вихідного селеніду галію (1) і $Co_{0,142}GaSe$, синтезованого в нормальних умовах (2) та в магнітному полі (3).

вплив процесів захоплення носіїв і їх утримування у квантових ямах з модифікованим магнітним полем енергетичним спектром упродовж часу, співмірного з півперіодом синусоїдального сигналу.

Перевірка адекватності побудованої моделі для пакету експериментальних даних показала, що: коефіцієнт Крамерса-Кроніга не перевищував $3 \cdot 10^{-5}$, а різниці частотні залежності першого порядку мали повністю випадковий характер. В даному разі параметрична комп'ютерна ідентифікація дала змогу знайти значення L_1 , яке склало величину $3.3 \cdot 10^7$ Гн/см², що є у ~ 100 раз вищим, ніж для макропланарних структур сонячних елементів [13].

З метою деталізації фізичних механізмів струмопроходження в синтезованих структурах був проаналізований температурнозалежний імпеданс. Для цього із залежностей $Im(Z) = f(Re(Z))$ знайдено частоти, що відповідають за температурну поведінку

зонних носіїв у змінених інтеркаляцією прошарках матриці селеніду галію. Відповідні точки на діаграмах Найквіста (рис. 4) позначені стрілками. Знайдені відображення температурної поведінки провідності зонних носіїв в арреніусівських координатах наведені на рис. 6. Насамперед видно суттєву відмінність в механізмах перенесення заряду в інтеркалатах, синтезованих в магнітному полі і без нього. Обчислена енергія термічної активації в першому випадку склала величину 41 меВ, а в другому 26 меВ. Найбільш цікавим є факт зміни механізму провідності при пониженні температури, викликаній впливом магнітного поля на процес формування інтеркалату. Ймовірно він полягає у меншому розсіюванні носіїв струму на впорядкованих спінах "гостьової" підсистеми.

Аналіз поляризаційних властивостей отриманих структур проводився для I квадранта площини

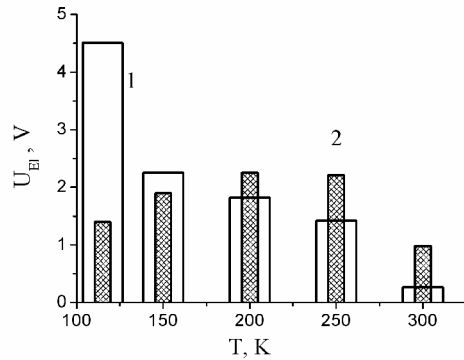


Рис. 9. Температурна залежність термогальванічного ефекту в $Co_{0,142}GaSe$, синтезованого в нормальних умовах (1) та в магнітному полі (2).

комплексного імпедансу. В цьому разі частотні залежності тангенса кута втрат (наприклад, для 300 К) наведені на рис. 7а. Отримані дані насамперед засвідчують появу після інтеркалювання максимумів в околі частоти 1065 Гц. Для з'ясування їхньої природи досліджено температурні залежності тангенса кута втрат для зазначеної частоти. Як видно з рис. 7б, для структури $Co_{0,142}GaSe$, отриманої в магнітному полі, залежність $tg\delta(T)$ має "класичний" характер, притаманний втратам від провідності [21], який в нашому випадку зумовлений процесами збудження носіїв з пасткових центрів у хвості зон чи в зони нелокалізованих станів. А ось для досліджуваної структури, отриманої без магнітного поля, максимум в $tg\delta(f)$, з огляду на його температурну поведінку (рис. 7б, крива 1) важко пов'язати лише із зазначеними процесами. Очевидно, що його поява викликана релаксацийними процесами іншої природи, які формально можна віднести до процесів дебаєвського типу. Можна припустити, що їхній механізм зумовлений зміною імпедансу квантових ям (як неоднорідностей), екранованих просторовим зарядом, або іншими словами є підстави говорити про релаксацію Максвелла – Вагнера [22]. Це в свою чергу дає можливість очікувати високого значення діелектричної проникності (ϵ), особливо у низькочастотній області. Дійсно, як бачимо з рис. 8а, значення ϵ для $Co_{0,142}GaSe$, отриманого в магнітному полі сягає колосальних значень $\sim 3 \cdot 10^6$ на частоті 2,8 Гц. Такого порядку значення діелектричної проникності притаманне і недавно синтезованим структурам $CaCu_3Ti_4O_{12}$ [23].

У високочастотній області, наприклад при 25 кГц, вона помітно спадає, проте залишаючись на доволі високому рівні $\sim 1,2 \cdot 10^3$. Беручи до уваги, що значення тангенса кута втрат для даної частоти при кімнатній температурі складає 0,46, маємо конденсаторну структуру високої добротності. Її параметри для $Co_{0,142}GaSe$, синтезованого без магнітного поля, складають відповідно $\epsilon \sim 1,2 \cdot 10^4$, $tg\delta \sim 0,08$.

Вищеописаний механізм релаксацийних процесів, передбачає можливість виникнення електретної поляризації, зокрема за рахунок появи гомозаряду

внаслідок вищезгаданого захоплення зарядів по різні боки пасток. Тоді спостережувану аномальну частотну дисперсію діелектричної проникності (рис. 8а, крива 3) можна віднести не тільки до появи додаткової поляризації при перескоковому перенесенні заряду між дефектами, основний стан яких є нейтральним [24], але і до екранування електретної поляризації носіями, вивільненими з квантових ям. Дійсно, дослідження термостимульованої деполіризації (ТСД) $Co_{0,142}GaSe$ виявили появу струмів ТСД. Більше того, ЕРС, що їх генерує, сягає досить високих значень в неперервному режимі (рис. 9), перевищуючи майже у 8 разів відомі дані для SmS [25-27]. Причину цього можна зрозуміти, приймаючи до уваги модель явища, запропоновану авторами цитованих робіт. Вона полягає в тому, що генерування ЕРС розпочинається тоді, коли при підвищенні температури ефективний борівський радіус нерівномірно розподіленої домішки (a_B) і дебаєвський радіус екранування (a_D) потенціалу цієї домішки вільними носіями стають рівними. Величину напруженості електричного поля E в цьому разі можна визначити за формулою:

$$E = \frac{D}{n_b m} \text{grad} n, \quad (4)$$

де D і n – відповідно коефіцієнт дифузії та концентрація вільних носіїв, μ – їхня рухливість, n_b – критична концентрація вільних носіїв, достатня для екранування кулонівського потенціалу домішки [26]. З цього якраз і слідує, що власне інтеркаляційними методами, базуючись на моделі стадійного ешелонування [28], можна цілеспрямовано отримувати потрібні різкоградієнтні структури з потрібним порядком внутрікристалічного комутування, тобто досягати високих значень ЕРС. Однак, слід зауважити, що спостережувана немонотонність $U_{EI}(T)$ може свідчити і про більш складний механізм генерування ЕРС, який включає і релаксацію електретної поляризації, тобто релаксацію гетерозаряду – квазидіполів, сформованих "гостьовим" іоном і недосконалістю ґратки. Проведення систематичних досліджень величини і знаку струмів термодеполіризації при різних швидкостях лінійного нагріву дасть відповідь про слушність такої можливості. В разі її позитивності це відкриє унікальні можливості синтезу наномангнетоелектретів і формування на атомно-молекулярному рівні електретно – функціональних блоків з висхідним інтегрованим "виходом" на макрокристал.

Висновки

1. Вплив магнітного поля на термодинамічні і кінетичні параметри формування інтеркалатів Co_xGaSe стає актуальним при значенні концентрації впроваджененого кобальту, що забезпечує взаємодію між магнітними моментами "гостьового" компоненту і утворення зародку суперпарамагнітної фази.

2. Переважання вкладу від зеєманівської делокалізації носіїв струму над спіновим впорядкуванням зумовлює менше значення зміни енергії Гіббса процесу формування інтеркалатів Co_xGaSe у магнітному полі порівняно з формуванням за нормальних умов.

3. Послідовний еквівалентний опір ESR загалом та опір стадії перенесення заряду, зокрема, в процесі інтеркалювання кобальтом селеніду галію найвищий для двофазних станів, сформованих без магнітного поля і має протилежний характер при проведенні процесу інтеркаляції в магнітному полі.

4. Найсуттєвіший вплив магнітного поля, накладеного вздовж осі C монокристалу $GaSe$ при синтезі сполуки інтеркалювання $Co_{0,142}GaSe$ на її властивості виражається у :

- переміщенні найнижькочастотнішої вітки діаграми Найквіста у індуктивний квадрант комплексної імпедансної площини та формування системи з індуктивним (від'ємноємнісним відгуком);

- сильному зменшенні розсіювання носіїв струму на впорядкованих спінах "гостьової" підсистеми та її визначальному вкладі в механізм провідності при низьких (≤ 200 K) температурах;

- зростанні до гігантських ($\sim 3 \cdot 10^6$) значень низькочастотної діелектричної проникності.

5. Сполуки інтеркалювання Co_xGaSe можуть знайти широке практичне застосування, як структури

високодобротних конденсаторів надвеликої ємності та електретних наногенераторів, параметрами яких можна керувати магнітним полем, накладеним при їх формуванні.

Робота виконана за фінансової підтримки проекту CRDF/USAID (UKX2-9200-IF-08) і Міністерства освіти і науки України (М/130-2009).

Покладок Н.Т. – молодший науковий співробітник кафедри інженерного матеріалознавства і прикладної фізики Національного університету «Львівська політехніка»;

Григорчак І.І. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри інженерного матеріалознавства і прикладної фізики Національного університету «Львівська політехніка»;

Будзуляк І.М. – доктор фізико-математичних наук, провідний науковий співробітник кафедри матеріалознавства і новітніх технологій Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника;

Остафійчук Б.К. – доктор фізико-математичних наук, член-кореспондент НАН України, завідувач кафедри матеріалознавства і новітніх технологій Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника;

- [1] Ч. Пул, Ф. Оуэнс. Нанотехнологии. Техносфера, М. 328 с. (2004).
- [2] Б.П. Захарченя, В.Л. Коренев. Интегрируя магнетизм в полупроводниковую электронику // *Успехи физ. наук*, **175**(6), сс. 629-635 (2005).
- [3] Supriyo Dutta. Proposal for a «spin capacitor» // *Applied physics letters*, **87**, pp. 013115/1-013115/3/ (2005).
- [4] *Электреты* // Под ред. Сесслера. Пер. с англ. Мир, М. 487 с. (1983).
- [5] Р.В. Демин, М.И. Королева, А.З. Муминов, Я.М. Муковский. Гигантская объемная магнитострикция и колоссальное магнитосопротивление при комнатных температурах в $La_{0,7}Ba_{0,3}MnO_3$ // *ФТТ*, **48**(2), сс. 305-307 (2006).
- [6] К.А. Звездин. Особенности процесса перемагничивания трехслойных магнитных наноструктур // *Физ. тверд. тела*, **42**(1), (2000).
- [7] Н.Т. Покладок, И.И. Григорчак, Б.А. Лукиянец, Д.И. Попович. Структура и физические свойства селенида галлия, лазерно интеркалированного никелем // *ФТТ*, **49**(4), сс. 681-684 (2007).
- [8] A. Kuhn, A. Chevy, R. Chevalier. Crystal structure and interatomic distance in GaSe // *Phys. Status Sol.*, **A31**, pp. 469-475 (1975).
- [9] W.R. McKinnon, R.R. Haering. Physical mechanisms of intercalation // *Modern Aspects of Electrochemistry*, New York. (15), pp. 235-261 (1983).
- [10] І.І. Григорчак. Інтеркаляція: здобутки, проблеми, перспективи // *Фізика і хімія твердого тіла*, **2**(1), сс. 7-55 (2001).
- [11] A.G. Thompson. Electrochemical studies of lithium intercalation in titanium and tantalum dichalcogenides // *Phys. B + C*, **99B**(1-4), pp. 100-105 (1980).
- [12] И.Г. Киселева, Н.И. Томашова, Б.Н. Кабанов. Исследование внедрения щелочных металлов в электроды методом кривых потенциал-время // *Журнал физической химии*, **38**(5), с. 1188 (1964).
- [13] *Электрохимический импеданс* / З.Б. Стойнов, Б.М.Графов, Б.С. Саввова-Стойнова, В.В. Елкин. - Наука, М. 336 с. (1991).
- [14] A.S. Nagelberg, W.L. Worrell. Alkali metal intercalated transition metal disulfides: a thermodynamic model // *J. Sol. State Chem.*, **38**(3), pp. 321-334 (1981).
- [15] R. Shollhorn. Geometrical and electronic constraiuble in redox intercalation systems // *Proc. NATO Advantige Researche Work. – Dordrecht (Holland)*. pp. 323-340 (1986).
- [16] И.Д. Козьмик, И.И. Григорчак, З.Д. Ковалюк, Б.П. Бахматюк, С.В. Гаврилюк, М.В. Товарницкий. Физико-химические свойства Bi_2Te_3 , интеркалированного литием // *Журн. физ. химии*, **64**(3), сс. 840-844 (1990).

- [17] Е.И. Кондорский. К теории однодоменных частиц // *ДАН СССР*, **82**(3), (1952).
- [18] Н.М. Олехнович, И.И. Мороз, А.В. Пушкарев, Ю.В. Радюш, А.Н. Салак, Н.П. Вышатко, V.M. Ferreira Температурная импеданс-спектроскопия твердых растворов $(1-x)Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_{3-x}LaMg_{1/2}Ti_{1/2}O_3$ // *ФТТ*, **50**(3), сс. 472-478 (2008).
- [19] Ю.Л. Михлин, Е.В. Томашевич. Импеданс полупроводникового электрода с прыжковой проводимостью в приповерхностном нестехиометрическом слое // *Электрохимия*, **28**(9), сс. 1310-1388 (1992).
- [20] I. Mora-Sero, J. Bisquert. Implications of the Negative Capacitance Observed at Forwards Bias in Nanocomposite and Polycrystalline Solar Cells // *Nano Letters*, **6**(4), pp. 640-650 (2006).
- [21] Б.М. Тареев. *Физика диэлектрических материалов*, Энергия, М. 328 с. (1973).
- [22] Г.И. Сканава. *Физика диэлектриков (обл. слабых полей)*. М.-Л., (1949).
- [23] С.С. Homes, et al. Optical Response of High-Dielectric-Constant Perovskite-Related Oxide // *Science* (2001), **293**, pp.673-676.
- [24] П.В. Жуковский, Я. Партыка, П. Венгерэк, Ю. Шостак, Ю. Сидоренко, А. Родзик. Диэлектрические свойства соединений $Cd_{1-x}Fe_xSe$ // *ФТП*, **34**(10), сс. 1174-1177 (2000).
- [25] В.В. Каминский, С.М. Соловьев. Возникновение электродвижущей силы при изменении валентности ионов самария в процессе фазового перехода в монокристаллах SmS // *ФТТ*, **43**(3), сс. 423-427 (2001).
- [26] В.В. Каминский, А.В. Голубков, Л.Н. Васильев. Дефектные ионы самария и эффект генерации электродвижущей силы в SmS // *ФТТ*, **44**(8), сс. 1501-1505 (2002).
- [27] В.В. Каминский, В.А. Дидик, М.В. Казанин, М.В. Романова, С.М. Соловьев. Термовольтаический эффект в поликристаллическом SmS // *Письма в ЖТФ*, **35**(35), сс. 16-22 (2009).
- [28] S.A. Safran. Stage ordering in intercalation compounds // *Solid State Physics: Adv. Res. and Appl.*, **40**, pp. 246-312 (1987).

N.T. Pokladok¹, I.I. Grygorchak¹, I.M. Budzulyak², B.K. Ostafiychuk²

The Effect of Magnetic Field on Thermodynamic and Kinetic Parameters of Formation and Physical Properties of Co_xGaSe Intercalates

¹ National University «Lviv Politehnica», 12, S.Bandery Str., Lviv, 79013

² Stefanyk Precarpathian National University, 57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine
ivan-budzulyak@rambler.ru, тел: +(03422) 59-61-82

The effect of magnetic field on thermodynamic and kinetic parameters of formation Co_xGaSe intercalates is explored in the article. It is shown, that magnetic field applied at C-axis direction of $GaSe$ single crystal alloyed by Co results in a formation of the system with inductive (negative capacitive) response, great decreasing of current carriers scattering on ordered spins of "guest" subsystem and giant increasing (up to $3 \cdot 10^6$) value of low-frequency permittivity. It is set, that prevalence of contribution from zeeman delocalization of current carriers above spin ordering results in decreasing of Gibbs' energy change of formation process of Co_xGaSe intercalates in magnetic field comparatively with their formation under normal conditions.