

ПОЛУЧЕНИЕ НОВОЙ ФАЗЫ ТРОЙНОГО СОЕДИНЕНИЯ CoGeTe ТЕТРАГОНАЛЬНОЙ СИНГОНИИ С СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИМ И МАГНИТНЫМ ОТКЛИКАМИ

©2015 Э. П. Домашевская¹, Иман Эль-Сайед Махди², М. В. Гречкина¹,
С. А. Солдатенко³

¹Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: fit@phys.vsu.ru

²Physics Department, Faculty of Science, Girls Branch, AL-Azhar University, Nasr City 11884 Cairo, Egypt
e-mail: imanmahdy@gmail.com

³Воронежский государственный технический университет, Московский пр., 14, 394026 Воронеж, Россия
e-mail: kushev.sb@mail.ru

Поступила в редакцию 18.11.2014 г.

Аннотация. Получено тройное соединение CoGeTe новой модификации тетрагональной сингонии с атомным составом $\text{Co}_{34.5}\text{Ge}_{32.5}\text{Te}_{33}$ в виде хорошо ограненных микрокристаллов с размерами от 4-х до 11-ти микрон.

Определены параметры новой тетрагональной фазы CoGeTe: $a = 6.204 \pm 0.01 \text{ \AA}$ и $c = 11.273 \pm 0.03 \text{ \AA}$. Тройное соединение CoGeTe является сегнетоэлектрическим материалом и проявляет пьезоэлектрический отклик и магнитный отклик в виде параллельных магнитных доменов лентообразной формы.

Ключевые слова: тройное соединение, новая модификация, тетрагональная сингония, атомный состав, пьезоэлектрический отклик, магнитный отклик.

ВВЕДЕНИЕ

Известные к настоящему времени материалы в тройной системе Co–Ge–Te обладают магнитными свойствами и отличаются высокой стабильностью в кристаллическом и аморфном состоянии при комнатной температуре, что делает их перспективными материалами в производстве элементов памяти, микроактюаторов, инфракрасных сенсоров, переключателей, работающих в тепловом инфракрасном диапазоне, и динамических оперативно запоминающих устройств.

Магнитные свойства в этой тройной системе обусловлены содержанием кобальта, а триангуляцию системы Co–Ge–Te определяет тройное полупроводниковое соединение *n*-типа $\text{Co}_2\text{Ge}_3\text{Te}_3$ [1], которое находится в равновесии с бинарными соединениями CoGe₂, CoTe₂ и Co₅Ge₇(Co₂Ge₃).

Кристаллическая структура $\text{Co}_2\text{Ge}_3\text{Te}_3$ в зависимости от способа получения может изменяться от кубической до гексагональной. Известно также тройное соединение CoGeTe орторомбической сингонии, полученное при большем содержании

кобальта [2, 3]. В этих работах был получен тройной сплав CoGeTe и определена его кристаллическая структура прямыми методами с использованием порошковой дифракции рентгеновского излучения как орторомбическая решетка с пространственной группой *Pbca* и параметрами: $a = 6.1892$ (4), $b = 6.2285$ (4), $c = 11.1240$ (6) Å. Дифференциальный термический анализ показал, что CoGeTe плавится инконгруэнтно приблизительно при 725 °С и разлагается на бинарные фазы: GeTe, CoGe и CoTe₂. Температурная зависимость электропроводности образца CoGeTe в диапазоне температуры (200—300 К), а также весьма высокое значение коэффициента Зеебека при 300 К ($S = -180 \text{ \muВК}^{-1}$) предполагают полупроводниковое поведение соединения CoGeTe.

Ранее мы синтезировали и исследовали в тройной системе Co–Ge–Te две группы образцов [4—6]: первая группа I с химической формулой: $\text{Co}_x\text{Ge}_{50-x}\text{Te}_{50}$, где $x = 5, 10, 15$ ат. %, и вторая группа II с химической формулой $\text{Co}_x\text{Ge}_{35}\text{Te}_{65-x}$, в которой $x = 10, 15, 25$.

Полученные результаты показали, что при содержании кобальта $Co \leq 10$ ат.% в объемных сплавах тройной системы образцов I-ой группы основная фаза α -GeTe находится в равновесии с бинарными фазами кобальта: моноклинным моногерманидом CoGe и орторомбическим дителлуридом γ -CoTe₂.

С увеличением концентрации кобальта в этой группе образцов до 15 ат.% в многофазной системе появляется тройное соединение Co₂Ge₃Te₃ кубической сингонии, которое становится основной фазой во второй группе образцов с формулой Co_xGe₃₅Te_{65-x}, вплоть до содержания кобальта в сплаве 27 ат.%, Целью данной работы являлось получение и определение атомного состава, сингонии и параметров кристаллической решетки, а также исследование сегнетоэлектрического и магнитного откликов тройного соединения CoGeTe в сплавах близкого, но разного состава с формулой Co_xGe₃₅Te_{65-x} при $x = 32$ и 35 ат.%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Получение тройных сплавов Co-Ge-Te и методы диагностики

Все образцы сплавов Co_xGe₃₅Te_{65-x} были изготовлены из монокристаллов Ge 99.999% (ГОСТ 16153—80) и Te 99.997% (сертификат ОАО «Урал-электромедь»), а также кобальта Co чистоты 98.799% (ГОСТ 123—98).

Образцы Co_xGe₃₅Te_{65-x} с $x = 32$ и 35 ат.% были приготовлены прямым сплавлением соответствующих навесок в вакуумированной кварцевой ампуле в течение 24 часов при температуре 950 ± 30 °C.

После охлаждения ампулы образцы растирались в мелкий порошок в агатовой ступке в присутствии ацетона чистоты 95% для предотвращения окисления в процессе размельчения.

Приготовленный таким образом порошок загружался в стальную пресс-форму и в течение 30 мин под давлением 150 кгН/см^2 превращался в цилиндрические шайбы диаметром 13 мм, которые затем помещались в вакуумированных кварцевых ампулах в вертикальную печь для термического отжига при 600 ± 20 °C в течение 3-х суток. После отжига ампулы с образцами охлаждались со скоростью 1.6 °C/мин.

Полученные таким образом материалы снова размельчались в присутствии ацетона, спрессовывались, и вышеописанный процесс отжига повторялся.

После каждого отжига и помола структурные свойства образцов контролировались методом рентгеновской дифракции (РД).

Дифрактограммы образцов были получены на рентгеновском дифрактометре ДРОН 4—07 с использованием излучения кобальта CoK_α при напряжении на рентгеновской трубке 25 кВ и силе тока 16 мА.

Морфология образцов Co_xGe₃₅Te_{65-x} была исследована на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JEOL JSM-6380LV.

Содержание каждого элемента в полученных объемных слитках определялось посредством энерго-дисперсионного рентгеновского анализа (EDXMA) с использованием приставки для микроанализа JEOL JSM-6380LV при ускоряющем напряжении пучка первичных электронов 20 кВ.

Электронная дифракция образцов была получена с использованием просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) ЭМБ-100БР при ускоряющем напряжении 100 кВ.

Для исследования морфологии поверхности и распределения электростатических сил была использована электростатическая силовая микроскопия (ЭСМ) в двухпроходном режиме на сканирующем силовом микроскопе (ССМ) Solver P47-Pro. В то же время была осуществлена силовая микроскопия пьезоотклика (СМП) в контактном режиме посредством того же ССМ с высокой разрешающей способностью с использованием кантилеверов типа «golden» Silicon серии NSG11 с TiN проводящим покрытием.

Магнитная силовая микроскопия (МСМ) образцов была проведена с использованием высоко-разрешающего неконтактного «golden» silicon кантилевера типа NSG01 с радиусом закругления 30 нм и магнитным покрытием CoCr.

2. Атомный состав полученных образцов в тройной системе Co-Ge-Te

Энергодисперсионный рентгеновский микроанализ EDXMA является наиболее точным методом определения концентрации каждого элемента в сложной системе. В табл. 1 приведены значения атомного состава объемных образцов с разным, но близким содержанием кобальта в тройной системе Co-Ge-Te, по данным EDXMA с точностью до 0.01 ат.%. Результаты, приведенные в табл. 1, показывают, что значения действительного атомного состава элементов в образцах близки или совпадают к рассчитанным составам в соответствии с навесками кобальта, германия и теллура.

Таблица 1. Атомный состав объемных тройных сплавов системы Co-Ge-Te по результатам EDXMA

Образцы близкого состава $Co_xGe_{35}Te_{65-x}$	
Расчетный состав образцов по навескам	Атомный состав образцов по данным EDXMA
$Co_{35}Ge_{35}Te_{30}$	$Co_{34.5}Ge_{32.5}Te_{33}$
$Co_{32}Ge_{33}Te_{35}$	$Co_{32}Ge_{33}Te_{35}$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Фазовый состав тройных сплавов

$Co_{32}Ge_{33}Te_{35}$ и $Co_{34.5}Ge_{32.5}Te_{33}$

Сначала рассмотрим результаты рентгенофазовых исследований тройного сплава с атомным составом $Co_{32}Ge_{33}Te_{35}$. Дифрактограмма этого сплава представлена на рис. 1, из которой следует, что образец данного состава имеет поликристаллическую структуру. Идентификация фазового состава образца проведена путем сопоставления

набора его межплоскостных расстояний и интенсивностей, приведенных в табл. 2, с Международной базой данных JCPDS-ICDD, в соответствии с которой образец $Co_{32}Ge_{33}Te_{35}$ состоит из двух фаз, находящихся в равновесии друг с другом. Одна из этих фаз — известное тройное соединение $Co_2Ge_3Te_3$ кубической сингонии [7], все линии которого отмечены на дифрактограмме, рис. 1. Однако эта фаза не является основной. В табл. 2 линии этой кубической фазы отмечены жирным шрифтом и не включены в общую нумерацию,

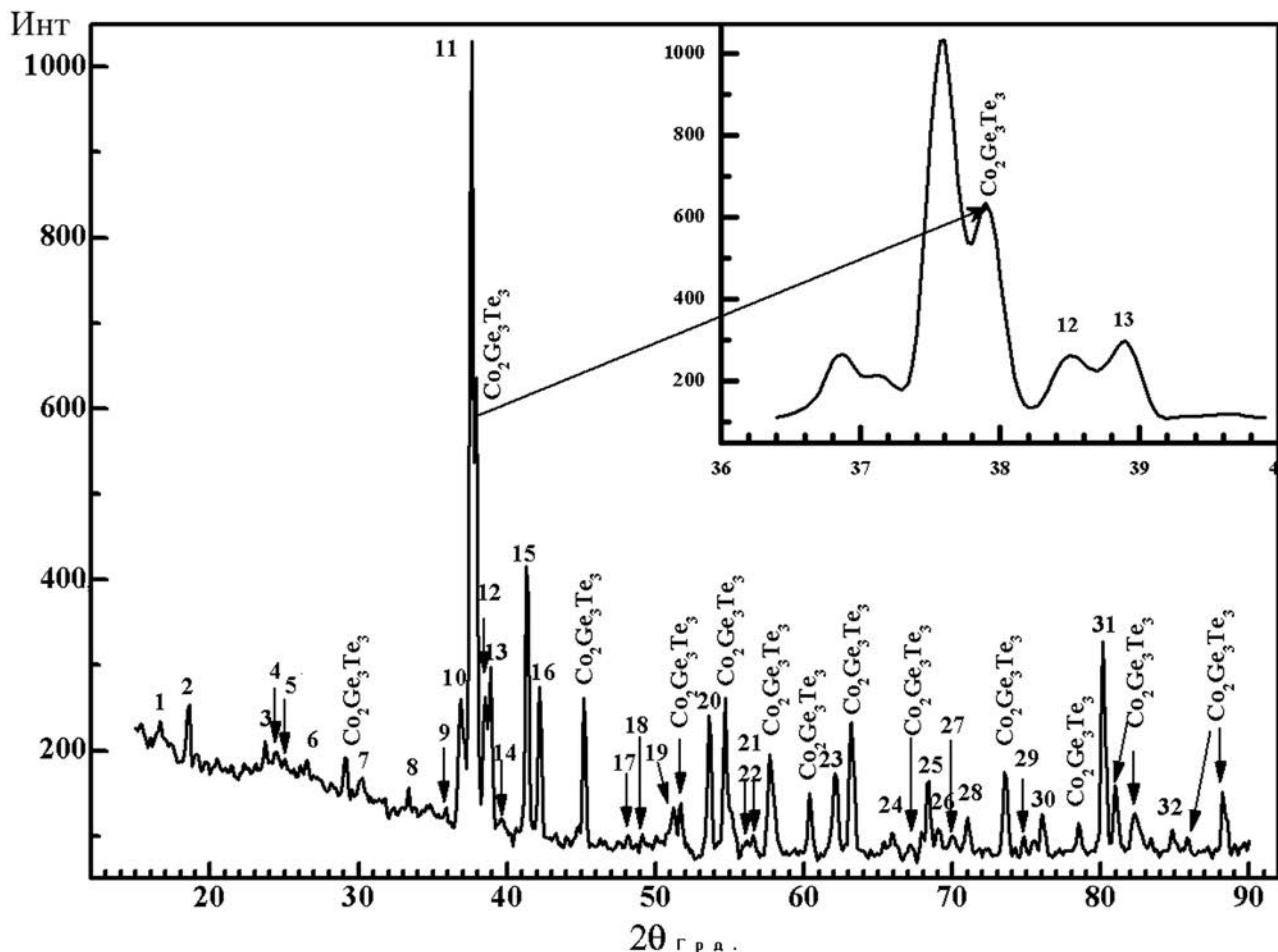


Рис. 1. Дифрактограмма сплава $Co_{32}Ge_{33}Te_{35}$, полученная при комнатной температуре на $Co-K_{\alpha}$ -излучении. Цифрами отмечены линии неизвестной фазы $CoGeTe$

Таблица 2. Межплоскостные расстояния d и относительные интенсивности I/I_0 линий дифрактограммы сплава Co₃₂Ge₃₃Te₃₅ с отмеченными d , принадлежащими кубической фазе тройного соединения Co₂Ge₃Te₃.
Пронумерованы линии новой неизвестной фазы

№ линии	2θ	$d, \text{Å}$	I/I_0	h	k	l
1	16.60	6.201	3	1	0	0
2	18.60	5.539	7	0	0	2
3	23.70	4.359	4	1	1	0
4	24.40	4.236	3			
5	25.00	4.136	2	1	0	1
6	26.50	3.905	2	0	0	3
7		3.563				
7	30.30	3.425	3	1	1	2
8	33.40	3.115	3	2	0	0
9	35.90	2.904	1	2	0	1
10	36.90	2.828	16	0	0	4
11	37.60	2.778	100	2	1	0
		2.756				
		2.329				
12	38.50	2.715	17	2	0	2
13	38.90	2.688	21	2	1	1
14	39.70	2.636	1			
15	41.30	2.538	34	1	0	4
16	42.20	2.486	19	2	1	2

№ линии	2θ	$d, \text{Å}$	I/I_0	h	k	l
17	48.10	2.196	2	2	2	0
18	49.10	2.154	2	2	2	1
19	51.20	2.072	5	3	0	0
		2.053				
20	53.60	1.985	17	2	1	4
		1.948				
21	56.20	1.900	2	2	2	3
22	56.60	1.888	2	0	0	6
		1.855				
		1.779				
23	62.10	1.735	11	2	2	4
24	65.90	1.646	3	3	2	2
		1.620				
25	68.40	1.592	10	2	0	6
26	69.00	1.580	4	2	2	5
27	70.00	1.561	3	1	0	7
28	71.00	1.541	5	4	0	1
		1.496				
29	74.80	1.474	3	3	2	4
30	76.00	1.454	5	4	1	2
		1.415				
31	80.10	1.391	27	3	0	6
		1.380				
		1.362				
32	84.80	1.327	3	4	1	4
		1.315				
		1.286				

которая введена только для линий новой фазы, поскольку в полученном сплаве основной фазой является неизвестная фаза, дающая 32 линии на дифрактограмме рис. 1, пронумерованные в табл. 2, среди которых самой интенсивной является линия $d = 2.778 \text{ \AA}$. Следует отметить, что впервые слабые линии этой неизвестной фазы впервые мы отметили в тройных сплавах $\text{Co}_{27}\text{Ge}_{36}\text{Te}_{37}$ с содержанием кобальта 27 ат. % наряду с линиями основных известных фаз: тройной кубической фазы $\text{Co}_2\text{Ge}_3\text{Te}_3$ и двух двойных фаз теллуридов кобальта $\alpha\text{-CoTe}$ и $\gamma\text{-CoTe}_2$ [4—6].

Далее рассмотрим результаты рентгенофазовых исследований тройного сплава с другим атомным составом $\text{Co}_{34.5}\text{Ge}_{32.5}\text{Te}_{33}$, лишь немного отличающимся от предыдущего.

На рис. 2 представлена дифрактограмма сплава $\text{Co}_{34.5}\text{Ge}_{32.5}\text{Te}_{33}$ незначительно отличающегося по атомному составу от предыдущего.

В табл. 3 приведены межплоскостные расстояния и относительные интенсивности соответствующих дифракционных линий. Далее нами были проведены расчеты с использованием программы PDwin, предназначенной для идентификации фаз и индирования порошковых рентгенограмм, которые показали, что именно этот сплав оказывается однофазным, и все его линии принадлежат единственной новой фазе CoGeTe тетрагональной сингонии. Расчеты показали, что образец имеет тетрагональную структуру с параметрами решетки $a = 6.204 \pm (0.01) \text{ \AA}$, $c = 11.274 \pm (0.04) \text{ \AA}$ и объемом элементарной ячейки $V = 433.32 \pm (1.74) \text{ \AA}^3$. Эти параметры тетрагональной сингонии были зарегистрированы в Международной Базе Дифракционных Данных ICDD — International Centre for Diffraction Data. 2012. PSC: № 101925 [8].

Тетрагональная кристаллическая структура с данными параметрами у соединения CoGeTe была

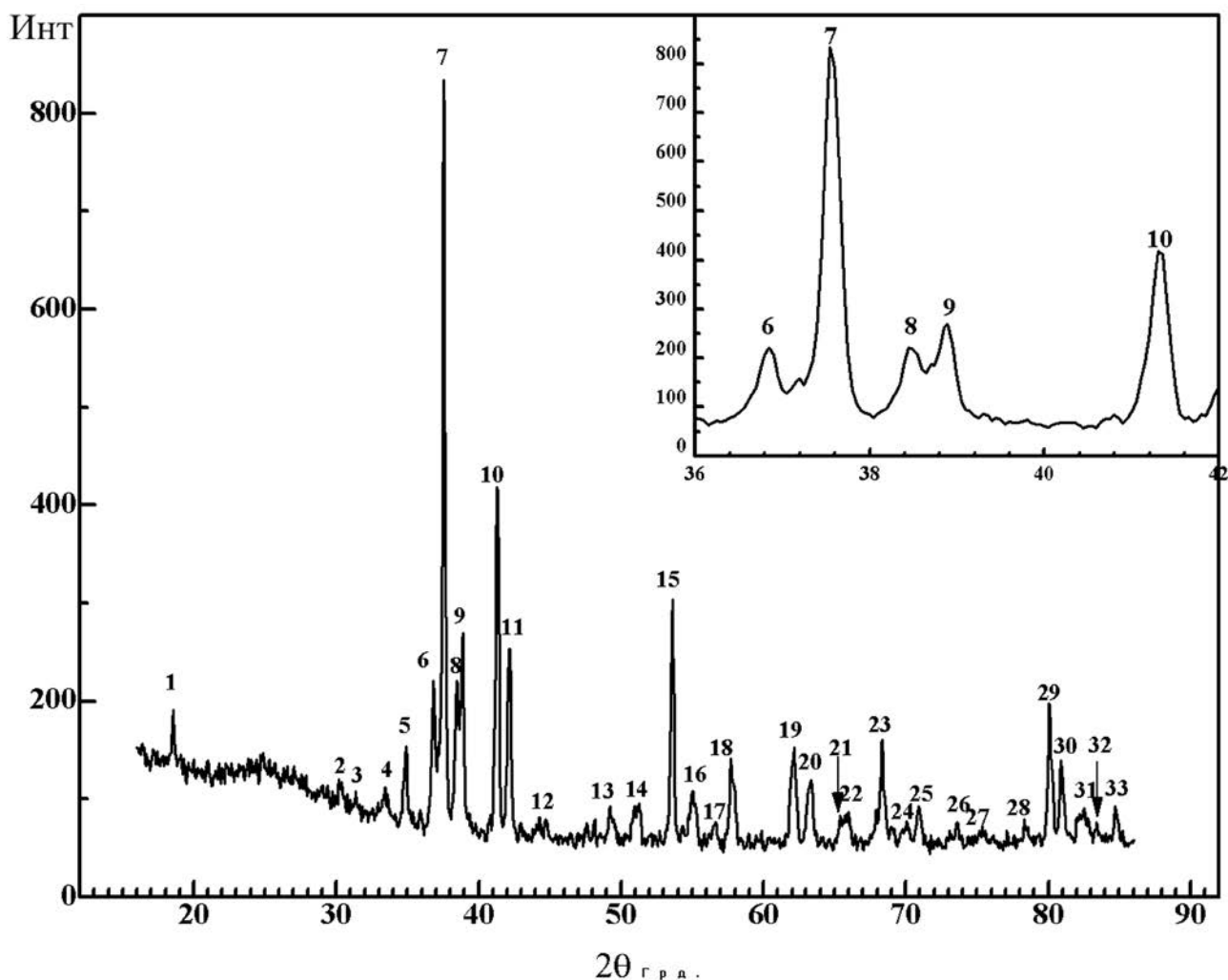


Рис. 2. Дифрактограмма сплава $\text{Co}_{34.5}\text{Ge}_{32.5}\text{Te}_{33}$, полученная при комнатной температуре на $\text{Co-K}\alpha$ -излучении, представляющая тетрагональную фазу тройного соединения CoGeTe

Таблица 3. Межплоскостные расстояния d и относительные интенсивности I/I_0 дифракционных линий тетрагональной фазы тройного соединения CoGeTe с атомным составом $Co_{34.5}Ge_{32.5}Te_{33}$

№	2θ	$d, \text{Å}$	I/I_0	h	k	l
1	18.5374	5.637	7	0	0	2
2	30.18	3.462	3	1	1	2
3	33.431	3.102	4	2	0	0
4	34.8832	2.991	9	2	0	1
5	36.8085	2.854	16	1	1	3
6	37.1722	2.818	5	0	0	4
7	37.5397	2.774	100	2	1	0
8	38.4677	2.717	17	2	0	2
9	38.8563	2.694	24	2	1	1
10	41.33	2.566	48	1	0	4
11	42.1764	2.489	25	2	1	2
12	44.775	2.371	2	1	1	4
13	49.1411	2.153	3	2	2	1
14	51.0019	2.086	4	2	0	4
15	53.5861	1.977	38	2	1	4
16	54.9629	1.941	6	3	0	2
17	56.672	1.879	3	0	0	6

№	2θ	$d, \text{Å}$	I/I_0	h	k	l
18	57.6901	1.853	12	3	1	2
19	57.9577	1.823	7	2	0	5
20	61.9442	1.739	10	3	1	3
21	62.1804	1.731	8	2	2	4
22	63.1509	1.720	7	3	2	0
23	63.3751	1.701	4	3	2	1
24	65.3812	1.667	4	3	0	4
25	65.8562	1.645	3	3	2	2
26	67.9213	1.607	4	2	0	6
27	68.3239	1.572	15	2	2	5
28	70.921	1.536	5	4	0	1
29	73.5991	1.495	3	4	0	2
30	78.322	1.415	4	3	3	2
31	80.0744	1.390	21	3	0	6
32	80.9158	1.377	11	4	2	1
33	84.72	1.327	5	4	1	4

подтверждена нами в дальнейшем экспериментами на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ), результаты которых представлены в следующем разделе.

Сравним наши результаты рентгенофазовых исследований с результатами, полученными авторами работ [2, 3], в которых была получена орторомбическая структура сплава CoGeTe с процентным соотношением элементов Co:Ge:Te — 1:0.98:1.04; и содержанием: 32.9(2)% Co 32.5 (2)% Ge и 34.49 (3)% Te. Для идентификации структуры полученного сплава орторомбической сингонии с параметрами: $a = 6.1892$ (4), $b = 6.2285$ (4), $c = 11.1240$ (6) Å авторы работ [2, 3] использовали только 20 дифракционных линий из 268 отражений, полученных в соответствии с программой DICVOL04. Все эти 20 линий располагаются на дифрактограмме перед линией $d = 2.774$ Å, которая является самой интенсивной линией в нашей новой тетрагональной фазе (см. табл. 2). С другой сторо-

ны, большинство интенсивных пиков в их структуре индексируются как кубическая структура $Co_2Ge_3Te_3$ ($a = 8.727$ Å, S.G.: $\bar{1}\bar{4}3d$ (220)), которая приведена в карте JCPDS (34—0948) и была индексирована прежде Абрикосовым Н. Х. и Петровым Л. И. в работе [1]. Основываясь на этих данных, мы можем предположить, что авторы работ [2, 3] определили неверно кристаллическую структуру полученного ими тройного сплава. В противном случае, тройное соединение CoGeTe имеет две модификации: тетрагональную, как в нашем случае, и орторомбическую, как в случае [2, 3].

2. Результаты сканирующей электронной микроскопии СЭМ и просвечивающей электронной микроскопии ПЭМ

Сканирующая электронная микроскопия

На рис. 3 представлены СЭМ изображения двухфазного, по данным РД, сплава $Co_{32}Ge_{33}Te_{35}$, полученные с различным увеличением в одном

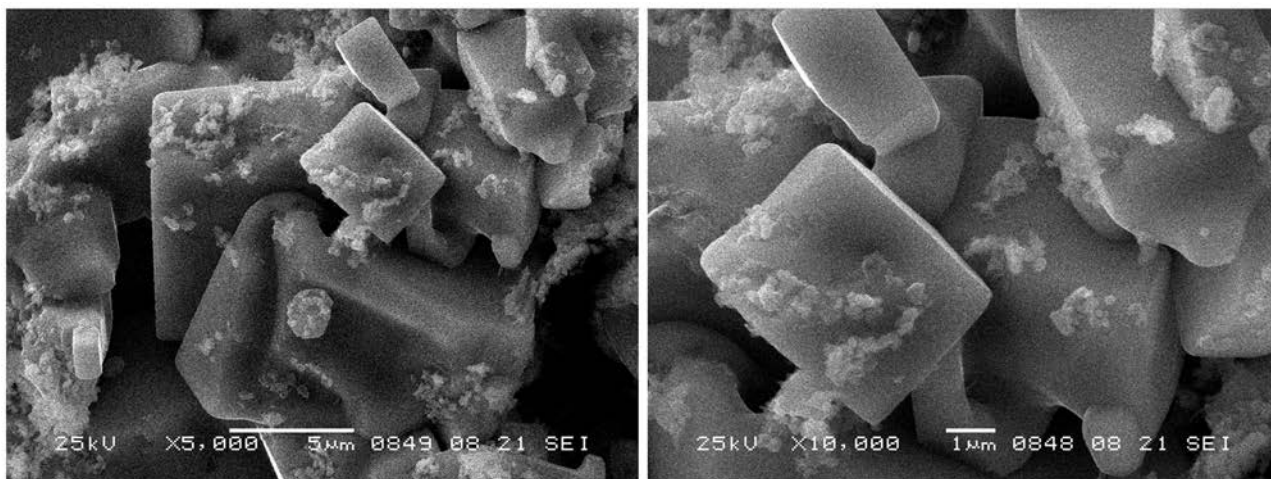


Рис. 3. СЭМ изображения сплава $\text{Co}_{32}\text{Ge}_{33}\text{Te}_{35}$

положении образца. На изображении можно увидеть два различных типа зёрен: на фоне четко ограниченных кристаллов одной фазы просматриваются мелкие частицы второй фазы.

На рис. 4 представлены СЭМ изображения однофазного сплава $\text{Co}_{34.5}\text{Ge}_{32.5}\text{Te}_{33}$, который содержит единственную тетрагональную фазу тройного соединения CoGeTe , полученные при различном увеличении. Эти микрофотографии показывают также хорошо ограниченные микрокристаллы различных размеров. Однако существенного различия в морфологии двух сплавов близкого атомного состава, но различающихся фазовым составом, с помощью сканирующей микроскопии обнаружить не удается.

Просвечивающая электронная микроскопия ПЭМ

Методами ПЭМ и ДБЭ (дифракции быстрых электронов) исследованы фазовый состав и кристаллическая структура сплавов двух составов

$\text{Co}_{32}\text{Ge}_{33}\text{Te}_{35}$ и $\text{Co}_{34.5}\text{Ge}_{32.5}\text{Te}_{33}$, в которых методами РД обнаружена новая тетрагональная фаза CoGeTe . Для исследования в электронном микроскопе образцы готовились измельчением до порошкообразного состояния, затем порошок помещался на предметную сетку ПЭМ.

На рис. 5 представлена картина общей дифракции электронов от образца $\text{Co}_{34.5}\text{Ge}_{32.5}\text{Te}_{33}$, характеризующая его фазовый состав и кристаллическую структуру. Структурно-фазовый анализ показал, что образец $\text{Co}_{34.5}\text{Ge}_{32.5}\text{Te}_{33}$ состоит из одной фазы, имеющей тетрагональную кристаллическую решетку с параметрами: $a = 6.21 \text{ \AA}$ и $c = 11.28 \text{ \AA}$. Межплоскостные расстояния, определенные методом ПЭМ (табл. 4), хорошо согласуются с данными, полученными методом рентгеновской дифракции (см. табл. 3).

На рис. 6 представлены проиндицированные картины микродифракции, полученные от отдель-

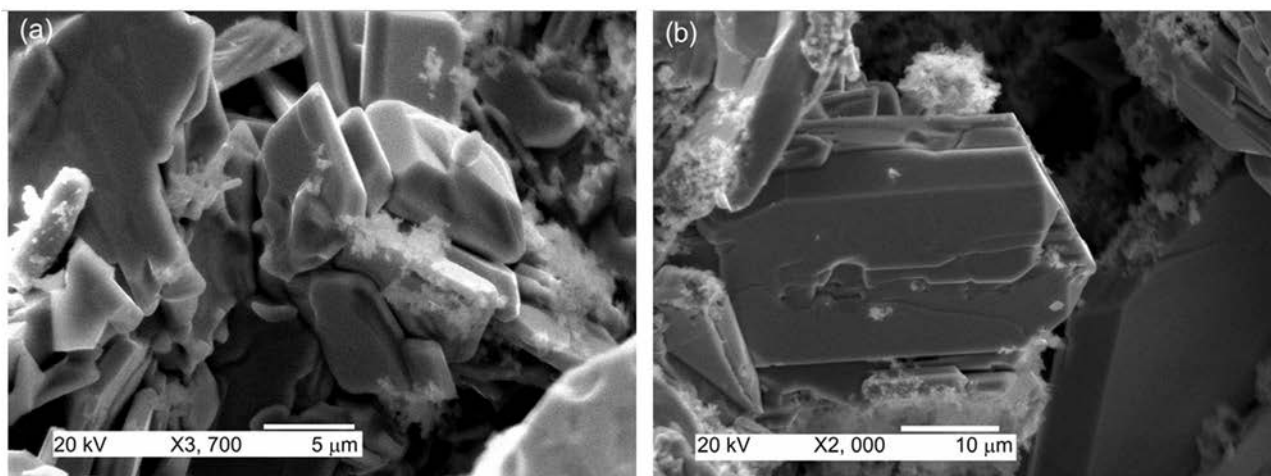


Рис. 4. СЭМ изображения сплава $\text{Co}_{34.5}\text{Ge}_{32.5}\text{Te}_{33}$

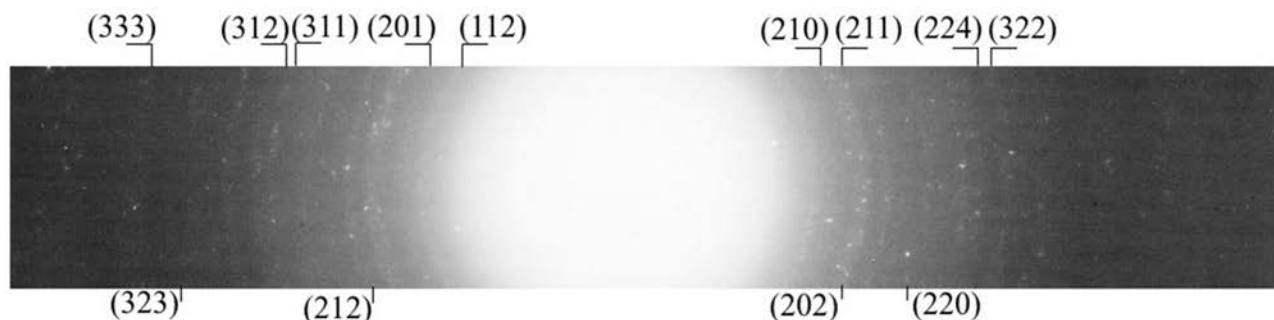


Рис. 5. ПЭМ изображение общей дифракции электронов от образца $\text{Co}_{34.5}\text{Ge}_{32.5}\text{Te}_{33}$

ных кристаллитов тетрагональной фазы CoGeTe (рис. 6а) и микродифракция от двухфазного кристалла (рис. 6б), показывающая наличие двух фаз: тетрагональной CoGeTe и кубической — $\text{Co}_2\text{Ge}_3\text{Te}_3$,

что соответствует дифрактометрическим данным РД. Вторая фаза — $\text{Co}_2\text{Ge}_3\text{Te}_3$ имеет кубическую решетку с параметром $a = 8.727 \text{ \AA}$, совпадающим с известными данными работы [1].

Таблица 4. Межплоскостные расстояния d и индексы (hkl) по данным ПЭМ

$d, \text{ \AA}$	h	k	l
3.46	1	1	2
2.99	2	0	1
2.78	2	1	0
2.72	2	0	2
2.69	2	1	1
2.49	2	1	2
2.19	2	2	0

$d, \text{ \AA}$	h	k	l
1.93	3	1	1
1.86	3	1	2
1.73	2	2	4
1.65	3	2	2
1.57	3	2	3
1.36	3	3	3

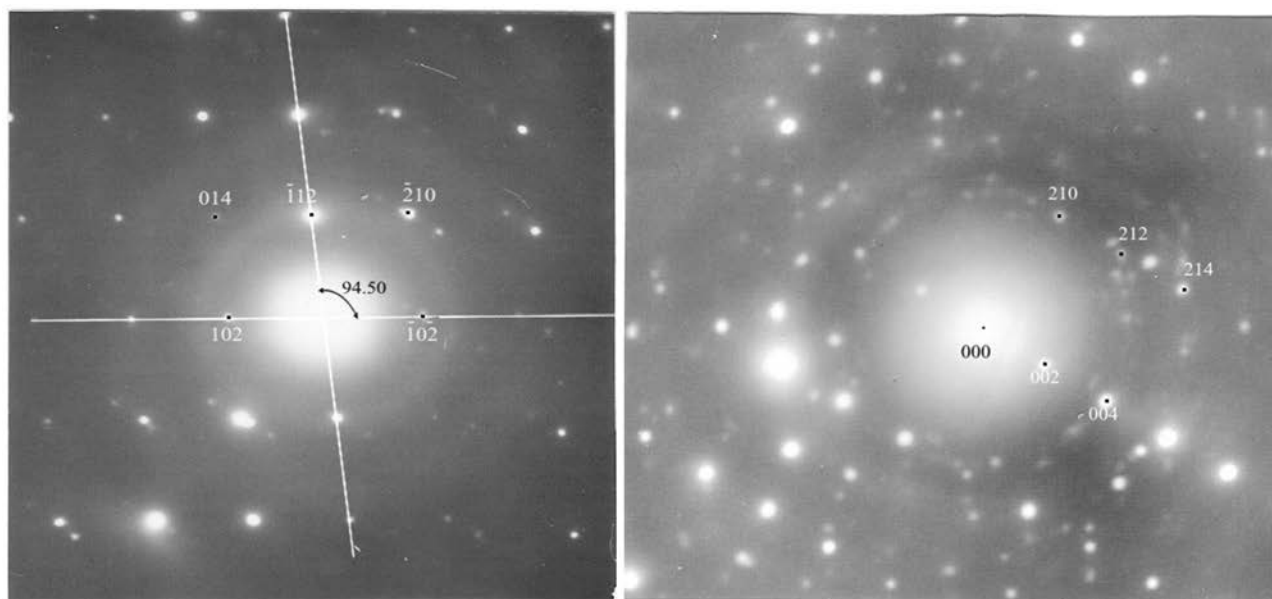


Рис. 6. Электронная микродифракция: а) тетрагональная фаза CoGeTe, б) тетрагональная фаза CoGeTe + кубическая фаза $\text{Co}_2\text{Ge}_3\text{Te}_3$

3. Сегнетоэлектрические свойства

Сегнетоэлектрические петли гистерезиса

Самым распространенным способом идентификации сегнетоэлектрических свойств материалов является изучение особенностей гистерезисной петли, которая может быть зарегистрирована посредством низкочастотной схемы Сойера-Тауэра. Наша схема состояла из низкочастотного генератора ГЗ—109, катодного осциллографа С1—83 и эталонного конденсатора с емкостью 111 пф.

Хорошо известно, что монотеллурид германия GeTe имеет сегнетоэлектрический фазовый переход первого рода [9—12]. В данной работе мы хотели бы ответить на вопрос о наличии сегнетоэлектрических свойств как в тройном соединении CoGeTe с атомным составом $\text{Co}_{34.5}\text{Ge}_{32.5}\text{Te}_{33}$, так и в двухфазной системе с атомным составом $\text{Co}_{32}\text{Ge}_{33}\text{Te}_{35}$.

На рис. 7 и 8 приведены петли гистерезиса этих объемных образцов, полученные при комнатной температуре. На рис. 9 мы приводим изображение петель гистерезиса в монотеллуриде германия GeTe, полученных нами для сравнения его известных сегнетоэлектрических свойств с неизвестными

свойствами изучаемых нами материалов тройной системы Co-Ge-Te. При измерении петель гистерезиса образцы не могли быть сильно зажаты между электродами из-за их высокой проводимости, поскольку начинали сильно вибрировать между электродами при увеличении напряжения или увеличении частоты. Поэтому при проведении измерений изображения петель гистерезиса были не совсем стабильными, и это сделало невозможным построение диаграмм поляризации для сравнения результата с теоретической функцией Ланжевена. Тем не менее, результаты, представленные на рис. 7—9, показывают, что сегнетоэлектрические свойства проявляют все образцы: не только хорошо изученное бинарное соединение GeTe (рис. 9), но и тройная тетрагональная фаза CoGeTe с атомным составом $\text{Co}_{34.5}\text{Ge}_{32.5}\text{Te}_{33}$ (рис. 8), и двухфазный образец, содержащий кроме тетрагональной CoGeTe, еще и кубическую фазу другого состава $\text{Co}_2\text{Ge}_3\text{Te}_3$ (рис. 7).

Наличие петель гистерезиса в образце состава $\text{Co}_{34.5}\text{Ge}_{32.5}\text{Te}_{33}$, приведенных на рис. 8, доказывает присутствие сегнетоэлектрических свойств в трой-



Рис. 7. Петли сегнетоэлектрического гистерезиса для образца $\text{Co}_{32}\text{Ge}_{33}\text{Te}_{35}$: a) 50 Hz; b) 500 Hz; c) 1.0 kHz; d) 1.1 kHz; e) 1.2 kHz

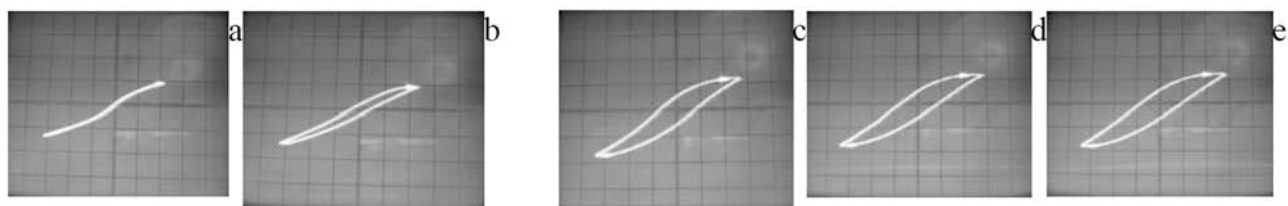


Рис. 8. Петля сегнетоэлектрического гистерезиса для образца $\text{Co}_{34.5}\text{Ge}_{32.5}\text{Te}_{33}$: a) 50 Hz; b) 500 Hz; c) 1.0 kHz; d) 1.1 kHz; e) 1.2 kHz



Рис. 9. Петля сегнетоэлектрического гистерезиса для образца GeTe: a) 50 Hz; b) 500 Hz; c) 1.0 kHz; d) 1.1 kHz; e) 1.2 kHz

ном соединении CoGeTe . Асимметрия его петель гистерезиса и их смещения в отрицательную область возрастают с увеличением величины прикладываемого электрического поля.

Электростатическая силовая микроскопия (ЭСМ) и пьезоотклик образцов

Для подтверждения сегнетоэлектрических характеристик материалов в тройной системе Co-Ge-Te мы использовали возможности сканирующей силовой микроскопии для изучения сегнетоэлектрических свойств путем измерения градиента электростатических сил и пьезоотклика образцов.

Электростатическая силовая микроскопия ЭСМ является одним из видов динамической бесконтактной сканирующей силовой микроскопии ССМ, в которой используются электростатические силы. Эти силы возникают из-за притяжения или отталкивания разделенных зарядов на больших расстояниях порядка 100 нм от образца. Сканирование проводится с использованием двухпроходной методики. На первом проходе регистрируется топография образца, на втором — градиент электростатических сил. ЭСМ является одним из вариантов ССМ, который позволяет обнаруживать сегнетоэлектрические домены.

Сканирующая микроскопия пьезоотклика (СМП) является другим методом, подтверждающим наличие доменной структуры исследуемых образцов. Это достигается приведением проводящего зонда в контакт с поверхностью сегнетоэлектрического или пьезоэлектрического материала и подачей переменного тока смещения с зонда для возбуждения деформации образца через обратный пьезоэлектрический эффект.

ЭСМ измерения проводили на объемных поликристаллических слитках из синтезированных материалов. Топография образца и сегнетоэлектрические домены могут быть отображены одновременно с высоким разрешением.

В этом разделе мы приведем результаты ЭСМ для поликристаллических образцов тройного соединения CoGeTe тетрагональной сингонии с атомным составом $\text{Co}_{34.5}\text{Ge}_{32.5}\text{Te}_{33}$ и бинарного сегнетоэлектрика GeTe для сравнения.

На рис. 10 приведены результаты ЭСМ от слитка сегнетоэлектрика GeTe , демонстрирующие полусферические сегнетоэлектрические домены различного размера, встроенные в параллельную слоистую структуру. Площадь сканирования $3 \times 3 \text{ мкм}^2$. С увеличением приложенного напряжения смещения V_b между кантилевером и образцом

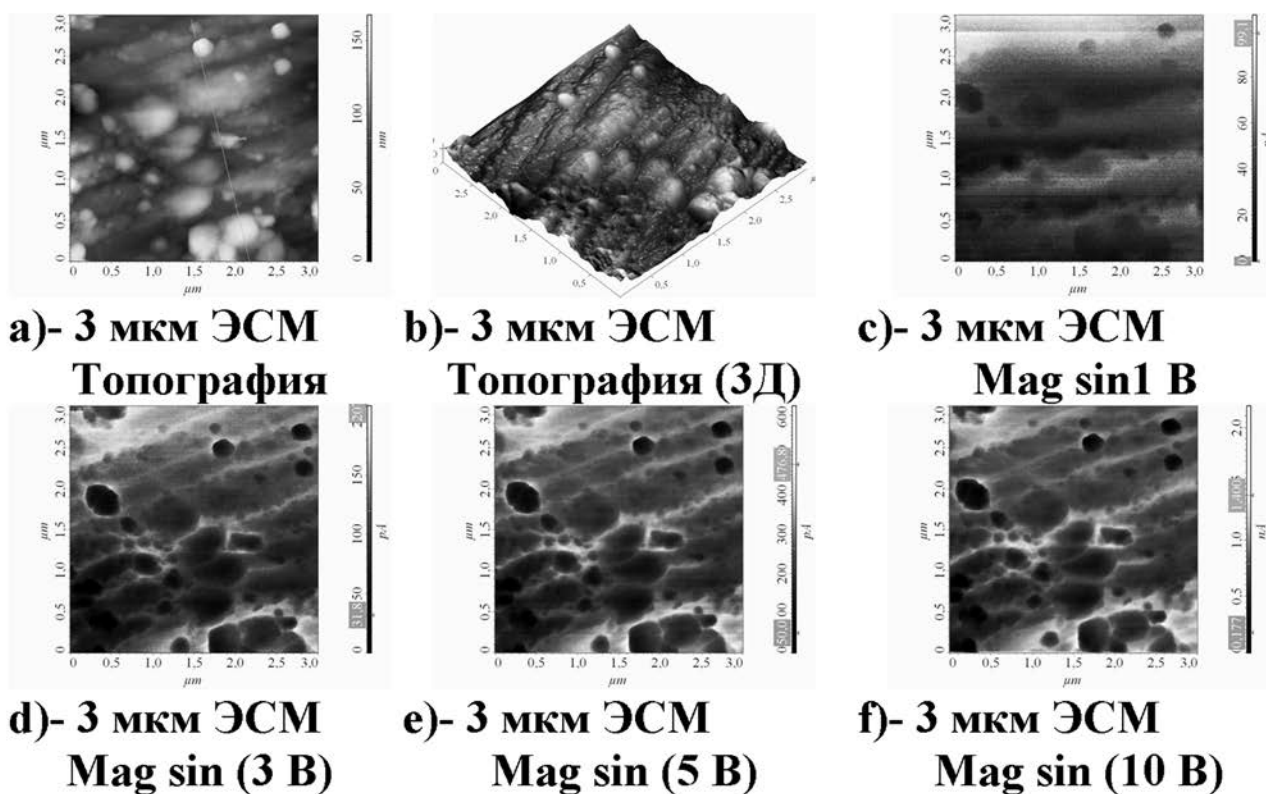


Рис. 10. Микрофотограммы электростатической силовой микроскопии в образце GeTe в форме слитка

от 1 до 10 В доменная структура становится всё более четкой. В качестве выходного сигнала регистрировалось изменение амплитуды колебаний кантилевера. Выходной сигнал на Z-оси увеличивается в соответствии с увеличением напряжения от 150 пА при 1 В до 2.2 нА при 10 В.

На рис. 11 приведены результаты ЭСМ однофазного образца с атомным составом $\text{Co}_{34.5}\text{Ge}_{32.5}\text{Te}_{33}$, соответствующим тетрагональной фазе тройного соединения CoGeTe . Результаты ЭСМ показывают, что это соединение имеет другой тип доменов цилиндрической формы, сечение которых проявляется более отчетливо с увеличением напряжения в положительном и отрицательном направлениях, как показано во 2-й и 3-й строках рис. 11. На следующем рис. 12 представлены результаты пьезоотклика на электрическое поле того же образца тройного соединения CoGeTe . Результаты показывают, что в отсутствие электрического поля пьезоэлектрические домены отсутствуют. Однако домены максимально проявляются при напряжениях на зонде + 10 В и — 5 В. Влияние электрического поля на образец заканчивается при достижении им нулевого значения, что указывает на обратимое возникновение сегнетоэлектрических характеристик.

Таким образом, результаты электростатической силовой микроскопии подтверждают наличие сег-

нетоэлектрических свойств в тройном соединении CoGeTe тетрагональной сингонии.

4. Магнитный отклик тройного соединения

Результаты МСМ исследований сегнетоэлектрического бинарного материала GeTe подтвердили, что GeTe действительно немагнитный материал, поскольку на изображениях при исследовании не наблюдается никаких магнитных доменов (см. рис. 13b).

В то же время результаты МСМ для однофазного образца с атомным составом $\text{Co}_{34.5}\text{Ge}_{32.5}\text{Te}_{33}$ тройного тетрагонального соединения CoGeTe показывают, что этот образец является новым магнитным материалом, который может быть охарактеризован специфическими параллельными магнитными доменами лентообразной формы, как показано на рис. 13d.

ВЫВОДЫ

Таким образом, подводя итоги проделанной работы по получению и характеристике тройного соединения CoGeTe , содержащего практически в равных долях существенно различные по природе элементы такие, как кобальт, германий и теллур, можно сформулировать следующие выводы:

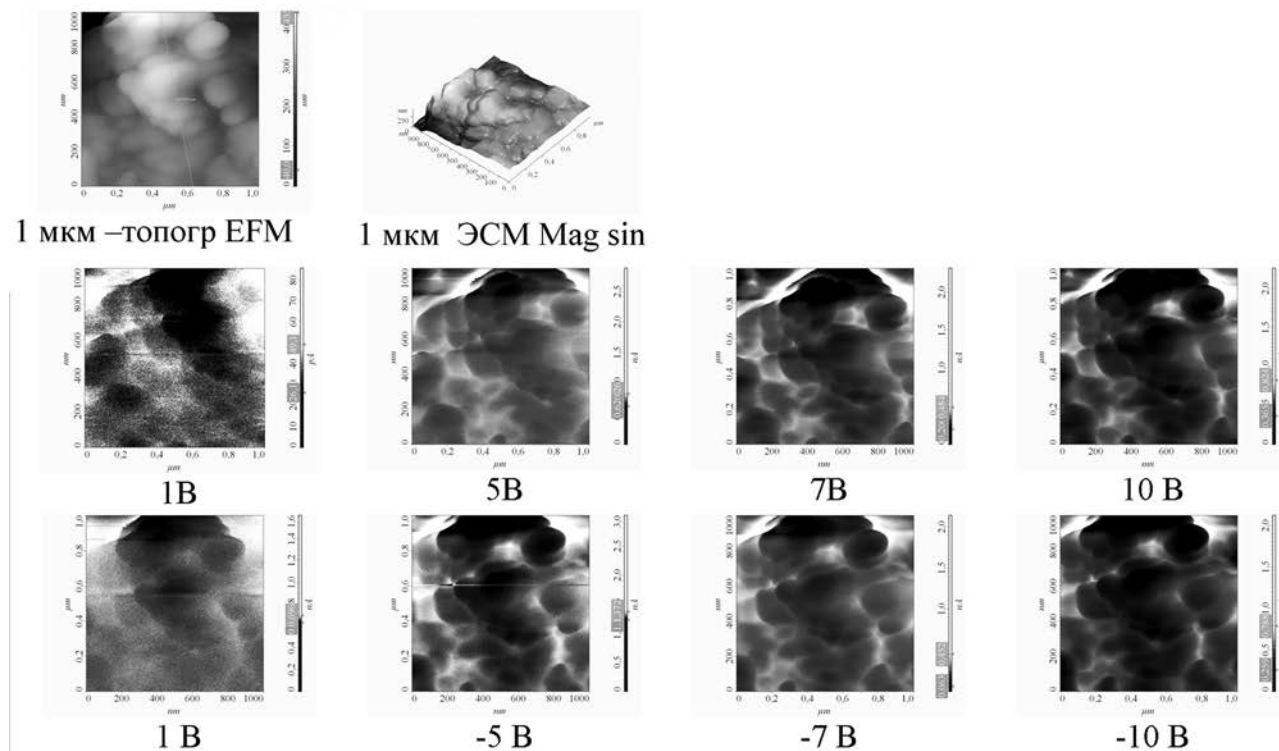


Рис. 11. Микрофотограммы электростатической силовой микроскопии в образце $\text{Co}_{34.5}\text{Ge}_{32.5}\text{Te}_{33}$ в форме слитка

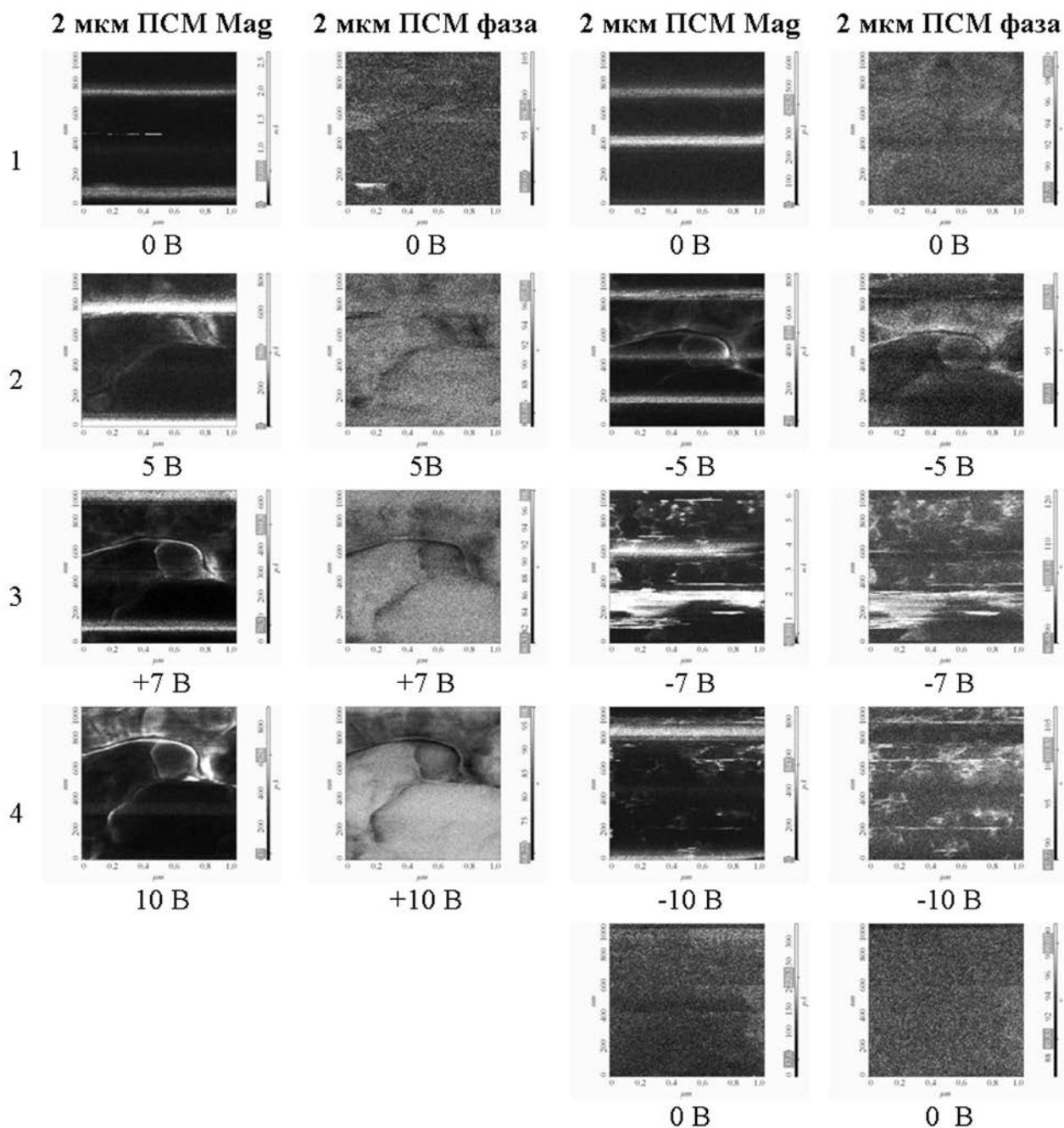


Рис. 12. Результаты пьезоотклика силовой микроскопии (ЭСМ) в образце $\text{Co}_{34.5}\text{Ge}_{32.5}\text{Te}_{33}$ в форме слитка

1. Синтезировано тройное соединение CoGeTe с атомным составом $\text{Co}_{34.5}\text{Ge}_{32.5}\text{Te}_{33}$ в виде хорошо ограниченных микрокристаллов с размерами от 4-х до 11-ти микрон.

2. Определены параметры новой тетрагональной фазы тройного соединения CoGeTe : $a = 6.204 \pm \pm 0.01 \text{ \AA}$ и $c = 11.273 \pm \pm 0.03 \text{ \AA}$.

3. Тетрагональный CoGeTe является сегнетоэлектрическим материалом и проявляет магнитный отклик в виде параллельных магнитных доменов лентообразной формы.

БЛАГОДАРНОСТИ

ЭСМ и МСМ исследования пьезоотклика и магнитного отклика были выполнены в ЦКПНО ВГУ. Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУзам в сфере научной деятельности на 2014–2016 годы. Проект № 757 и Задание № 3.1868.2014/К.

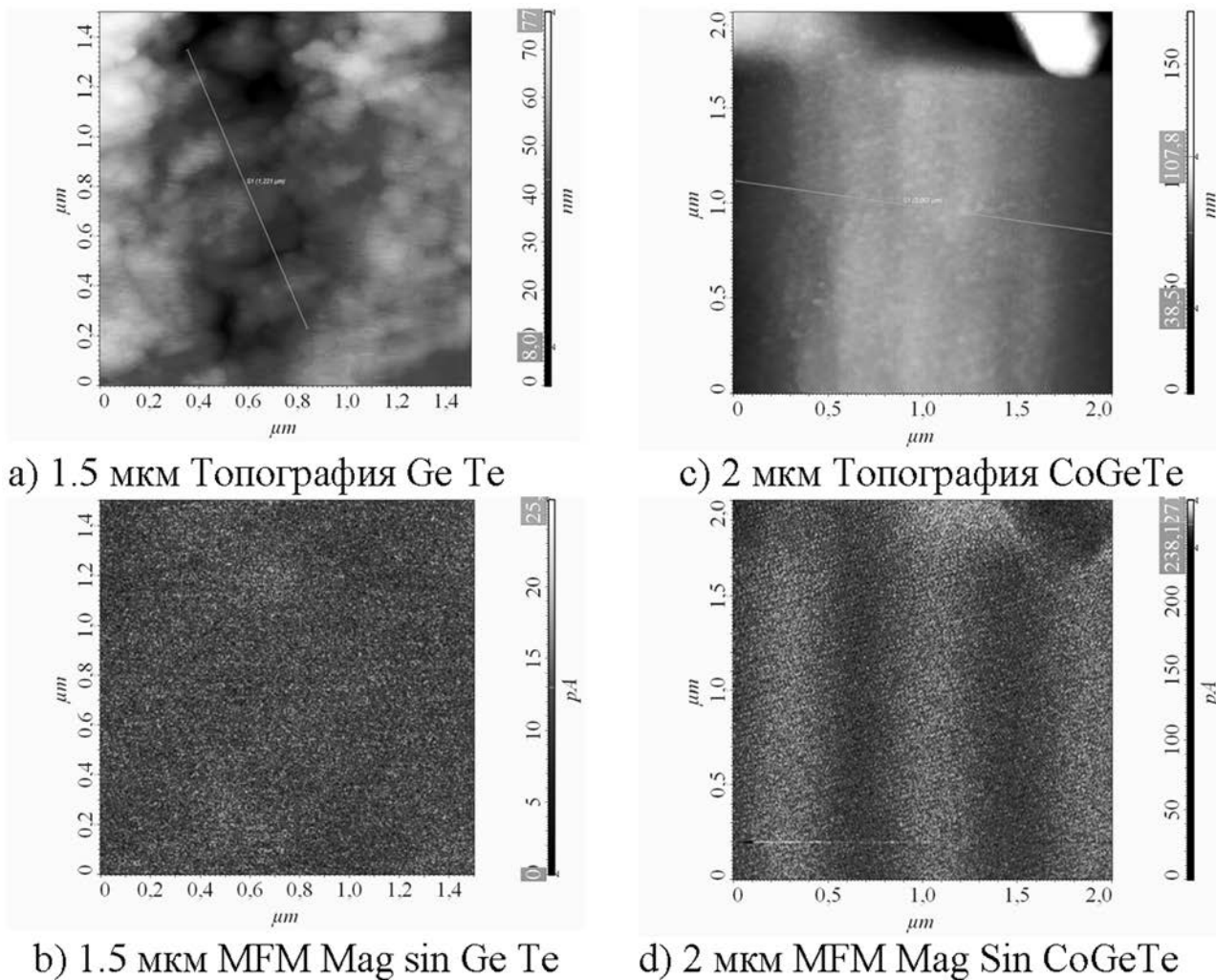


Рис. 13. Магнитно-силовая микроскопия образцов GeTe (a, b, c) и $\text{Co}_{34.5}\text{Ge}_{32.5}\text{Te}_{33}$ (d, e, f) в форме слитков

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абрикосов Н. Х., Петрова Л. И., Дудкин Л. Д., Соколова В. М., Шмелев Г. И. // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*, 1982, т. 18, № 3, с. 376—384.
2. Laufek F., Navratil, and Plasil J. // *Materials structure*, 2007, vol. 14, № 2, pp. 143—145.
3. Laufek F., Navratil J., Plasil J., and Plechacek T. // *J. Alloys and Comp.*, 2008, vol. 460, № 1—2, pp. 155—159.
4. Махди Иман Эль-Сайед. Дисс. канд. физ. — мат. наук. Воронеж, 2011, 156 с.
5. Mahdy Iman A., Domashevskaya E. P., Seredin, P.V., Yathenko O. B., Vladimirov G. O. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2009, т. 11, № 4, с. 272—275.
6. Domashevskaya E. P., Mahdy Iman A., Seredin P. V., Yatsenko O. B., Vladimirov G. O. // *Physica B. Condensed Matter*, 2010, vol. 405, № 8, pp. 2107—2109.
7. JCPDS — International Centre for Diffraction Data. 2001, vol. 22. (№ 34—0948).
8. ICDD — International Centre for Diffraction Data. 2012, PSC. (№ 101925).
9. Steigmeier E. F., Harbek G. E. // *Solid State Communications*, 1970, vol. 8, № 16, pp. 1275—1279.
10. Chattopadhyay T., Boucherle J. X., Von Sanering H. G. // *J. Phys. C: Solid state Phys.*, 1987, vol. 20, pp. 1431—1440.
11. Avramova I. A., Plachkova S. K. // *Phys. Stat. Sol. (a)*, 2000, vol. 179, p. 171—177.

GETTING OF NEW PHASE TETRAGONAL TERNARY COMPOUND CoGeTe WITH FERROELECTRIC AND MAGNETIC RESPONSE

©2015 E. P. Domashevskaya¹, Iman El-Sayed Mahdi², M. V. Grechkina¹, S. A. Soldatenko³

¹Voronezh State University, Universitetskaya pl., 1, 394006 Voronezh, Russia
e-mail: ftt@phys.vsu.ru

²Physics Department, Faculty of Science, Girls Branch, AL-Azhar University, Nasr City 11884 Cairo, Egypt
e-mail: imanmahdy@gmail.com

³Voronezh State Technical University, Moskovsky pr., 14, 394026 Voronezh, Russia
e-mail: kushev_sb@mail.ru

Received 18.11.2014

Abstract. The aim of this work is to determine the atomic composition, crystal system and lattice parameters as well as the study of ferroelectric and magnetic response of the ternary compound CoGeTe in alloys close but different composition with the formula $\text{Co}_x\text{Ge}_{35}\text{Te}_{65-x}$ if $x = 32$ and 35 at. %. Samples alloys $\text{Co}_x\text{Ge}_{35}\text{Te}_{65-x}$ were prepared by direct fusion of the respective batches in an evacuated quartz ampoule followed by two bars of grinding and annealing.

Phase composition, crystal system and the parameters of the new tetragonal phase ternary compound CoGeTe were identified on X-ray diffractometer DRON 4—07 and transmission microscope EMB-100BR; the content of each element in bulk ingots was determined by energy-dispersive X-ray microanalysis on EDXMA JEOL JSM; morphology of the samples was investigated with a scanning electron microscope JEOL JSM-6380LV.

The piezoelectric response of the samples was done on an atomic force microscope Solver P47-PRO in contact mode by using a cantilever type of «golden» Silicon NSG11 series with a conductive coating TiN. The magnetic response of the samples obtained in non-contact mode on the same AFM using a cantilever with a magnetic coating CoCr.

Conclusions:

— CoGeTe ternary compound with the atomic composition $\text{Co}_{34.5}\text{Ge}_{32.5}\text{Te}_{33}$ as well faceted microcrystals with sizes ranging from 4 to 11 microns was obtained.

— The parameters of the new tetragonal phase of ternary compound CoGeTe are as follows: $a = 6.204 \pm 0.01 \text{ \AA}$ and $c = 11.273 \pm 0.03 \text{ \AA}$.

— Tetragonal CoGeTe is a ferroelectric material and exhibits a magnetic response in the form of parallel magnetic domains ribbon-like shape.

Keywords: ternary compound, new modification, tetragonal system, atomic composition, piezoelectric response, magnetic response.

REFERENCES

1. Abrikosov N. Kh., Petrova L. I., Doudkin L. D., Sokolov V. M., Shmeliyov G. I. *Izv. USSR Academy of Sciences. Neorgan. Materialy*, 1982, vol. 18, no. 3, pp. 376—384.
2. Laufek F., Navratil., and Plasil J. *Materials Structure*, 2007, vol. 14, no. 2, pp. 143—145.
3. Laufek F., Navratil J., Plasil J., and Plechacek T. *J. Alloys Compd.*, 2008, vol. 460, no. 1—2, pp. 155—159. DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.01.067
4. Mahdi Iman A., El-Sayed. Diss. cand. phys. — math. nauk. Voronezh, 2011, 156 p.
5. Mahdy Iman A., Domashevskaya E. P., Seregin P. V., Yathenko O. B., Vladimirov G. O. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy*, 2009, vol. 11, no. 4, pp. 272—275. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_11_4_2009_002.pdf
6. Domashevskaya E. P., Mahdy Iman A., Seregin P. V., Yatsenko O. B., Vladimirov G. O. *Physica B: Condensed Matter*, 2010, vol. 405, no. 8, pp. 2107—2109. DOI: 10.1016/j.physb.2010.01.112 Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452610001419>
7. JCPDS — International Centre for Diffraction Data. 2001, vol. 22. (№ 34—0948).
8. ICDD — International Centre for Diffraction Data. 2012, PSC. (№ 101925).
9. Steigmeier E. F., Harbek G. E. *Solid State Communications*, 1970, vol. 8, no. 16, pp. 1275—1279. DOI:10.1016/0038-1098(70)90619-8 Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0038109870906198>

10. Chattopadhyay T., Boucherle J. X., Von Sanering H. G. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1987, vol. 20, pp. 1431—1440. DOI: 10.1088/0022—3719/20/10/012 Available at: http://iopscience.iop.org/0022—3719/20/10/012/pdf/0022—3719_20_10_012.pdf

11. Avramova I. A., Plachkova S. K. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 2000, vol. 179, p. 171—177. DOI: 10.1002/1521—396X(200005)

Домашевская Эвелина Павловна — д. ф.-м. н., профессор, зав. кафедрой физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208363, e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Domashevskaya Evelina P. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Full Professor, Head of Solid State Physic and Nanostructures Department, Voronezh State University; ph.: +7(473) 2208363; e-mail: ftt@phys.vsu.ru

Иман Эль-Сайед Махди — к. ф.-м. н., преподаватель Университета Аль-Азар в Каире, Египет; e-mail: imanmahdy@gmail.com, iman_mahdy2000@yahoo.com

Iman El-Sayed Mahdi — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Lecturer of the Physics Department, Faculty of Science, Girls Branch, AL-Azhar University; e-mail: imanmahdy@gmail.com, iman_mahdy2000@yahoo.com

Гречкина Маргарита Владимировна — инженер Центра Коллективного Пользования Научным Оборудованием, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208481, e-mail: grechkina_m@mail.ru

Grechkina Margarita V. — Leading Engineer of the Center for Collective Use of Scientific Equipment, Voronezh State University; ph.: +7(473) 2208481, e-mail: me22—1@phys.vsu.ru

Солдатенко Сергей Анатольевич — к. ф.-м. н., старший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории электронной микроскопии, Воронежский государственный технический университет; тел.: (473) 2467633, e-mail: kushev-sb@mail.ru

Soldatenko Sergey A. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher of the Research Laboratory of Electron Microscopy, Voronezh State Technical University; ph.: +7(473) 2467633, e-mail: kushev-sb@mail.ru