



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 538.9

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9264>

Получение и исследования нанокompозитов Ge-Ni-Te

Иман А. Махди^{1✉}, С. М. Эль Шейх², Хосни А. Омар², П. В. Середин³, Манал А. Махди⁴

¹Университет Аль-Азхар, кафедра физики, факультет естественных наук (для девочек),
Наср-Сити 11753, Каир, Египет

²Школа наук и инженерии, Американский университет в Каире, факультет физики,
Новый Каир 11835, Каир, Египет

³Воронежский государственный университет, физический факультет,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

⁴Национальный исследовательский центр, кафедра физики твердого тела,
Докки 12622, Гиза, Египет

Аннотация

В работе исследован тройной композит $Ni_xGe_{50-x}Te_{50}$ при $x = 2, 4, 6, 8, 10, 15$ и 20 ат. %, полученный с использованием многостадийной твердофазной прямой реакции. Нанокристаллическая природа композита изучена методом порошковой рентгеновской дифракции, результаты которой показали, что основной фазой образца является ромбоэдрическая полиморфная модификация GeTe, а второй основной фазой является гексагональная Ni_3GeTe_2 . Средний размер кристаллитов всех составляющих в синтезированных образцах находится в пределах $47.3-83.8$ нм. Оптические свойства, оцененные по измерениям диффузного отражения, и расчетная ширина запрещенной зоны всех образцов немонотонно изменяются с содержанием Ni от 1.45 до 1.62 эВ при прямом разрешенном переходе.

Ключевые слова: Ni-Ge-Te, нанокompозит, структурно-оптические свойства, диамагнетик

Благодарности: работа выполнена при поддержке Американского университета в Каире (AUC) проект № SSE-PHYS-S.E.-F.Y17-F.Y18-F.Y19-RG(2)-2016-Feb-10-08+45-59 и проект № ССЭ-ФИЗ-Х.О-Ф.Я20-РГ(2-19)-2018-Дек-08-03-06-32-ФЗГУ-2020-0036. А также при технической поддержке со стороны Лаборатории наноматериалов физического факультета, факультета естественных наук, Университета Аль-Азхар (филиал для девочек) и Национального исследовательского центра (Каир, Египет).

Для цитирования: Махди И. А., Эль Шейх С. М., Омар Х. А., Середин П. В., Махди М. А. Получение и исследования нанокompозитов Ge-Ni-Te. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(2): 243–249. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9264>

For citation: Mahdy I. A., El Sheikh S. M., Omar H. A., Seredin P. V., Mahdy M. A. Preparation and characterization of Ge-Ni-Te nanocomposite. *ondensed Matter and Interphases*. 2022;24(2): 243–249. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9264>

✉ Иман. А. Махди, e-mail: imanmahdy@azhar.edu.eg

© Махди И. А., Эль Шейх С. М., Омар Х. А., Середин П. В., Махди М. А., 2022



1. Введение

Разбавленные магнитные полупроводники (РМП) вызывают большой интерес из-за их исключительного потенциала для применения в индустрии спинтроники. Новые научные знания и потенциальные технологические применения таких полупроводников [1–4], в т. ч. для перестраиваемых ферромагнитных устройств [5], являются актуальными. Среди полумангнитных полупроводников IV–VI лишь немногие соединения (PbSnMnTe, SnMnTe, GeCrTe и GeMnTe) проявляют ферромагнитное (ФМ) упорядочение [6]. Взаимодействие между магнитными ионами Mn, легирующими пленки GeTe, делает их ферромагнитными, хотя пленки GeTe, легированные Ni, являются парамагнетиками [7] с тетрагональной кристаллической решеткой [8]. Как скорость кристаллизации, так и термическая стабильность GeTe значительно увеличиваются при легировании никелем. Концентрация носителей в мультиферроиках разбавленных магнитных полупроводников может управлять их магнитными свойствами, что в свою очередь может открыть новые перспективы использования этих материалов при конструировании устройств спинтроники и магнетоэлектроники. Магнитные, магнитооптические и транспортные свойства материалов РМП, которые в последнее время рассматриваются как модельные материалы спинтроники, можно контролировать тремя связанными подсистемами: свободными носителями, возбуждениями решетки (фононами) и магнитными ионами [9]. Перенос спина и энергии между этими связанными системами определяет спиновую динамику в РМП, где магнитные ионы и свободные носители (электроны и дырки) имеют отличные от нуля спины [10]. Цао Л. и др. [11, 12] исследовали влияние легирования Ni на свойства тонких пленок GeTe и продемонстрировали возможность их использования в высокотемпературных устройствах памяти с изменением фазового состояния (ПИФС). Это связано с их отличительными характеристиками: низким энергопотреблением, длительным сроком хранения данных (10 лет) и превосходной скоростью электрического переключения 6 нс. Благодаря высокой температуре кристаллизации и хорошей способности сохранять данные, короткий электрический импульс длительностью до 6 нс может обеспечить обратное переключение между состояниями SET и RESET.

Поэтому основной целью настоящего исследования стало изучение влияния замены Ge на

Ni в системе GeTe с различными концентрациями Ni (2–20 %) на структурные и оптические свойства GeTe, а также их магнитный отклик.

2. Экспериментальная часть

В настоящей работе образцы $Ni_xGe_{50-x}Te_{50}$ с $x = 2, 4, 6, 8, 10, 15$ и 20 ат. % были приготовлены в вакуумированных кварцевых ампулах диаметром 14 мм по традиционной твердофазной прямой реакции на основе многостадийного приготовления из кристаллических фаз Ge 99.999 % Ge, Ni 99.999 % и Te 99.999 % (Sigma Aldrich). Исходные Ge, Te и Ni смешивали в запаянных кварцевых ампулах, откачанных в атмосфере аргона для предотвращения окисления. После нагрева до 1000 ± 1 °C в течение 24 ч осуществлялась их прямая реакция. Далее ампулы охлаждали со скоростью охлаждения 2 °C/мин до получения исходного слитка. На втором этапе полученные слитки растирали в агатовой ступке, затем прессовали с использованием пресс-формы диаметром 13 мм при давлении 5 т в течение 5 мин. Полученные образцы окатышей помещали в новые ампулы, запаивали и снова вакуумировали. Образцы нагревали в вертикальной печи для уменьшения температурного градиента, затем подвергали термической обработке при 700 ± 1 °C в течение 10 дней, а затем охлаждали со скоростью охлаждения 2 °C/мин до комнатной температуры. После чего вторую стадию повторяли еще один раз при температуре 1000 ± 1 °C в течение 150 часов.

Кристаллическую природу всех соединений исследовали с использованием рентгеновской дифракции. Для проведения рентгенофазового анализа (РФА) использовался дифрактометр Bruker X-Ray D8 с $CuK\alpha$ излучением (длина волны ~ 1.54061 Å). Дифракция регистрировалась в диапазоне 4–90°, размер шага 0.03. Диффузное отражение всех соединений измеряли с помощью спектрофотометра Jasco V-570. Магнитные свойства всех образцов исследовали с помощью вибрационного магнитометра (Lakeshore 7410).

3. Результаты и обсуждение

3.1 Структурные свойства Ni-Ge –Te

Структурные свойства приготовленных образцов исследованы методом РФА. Результаты рентгеновской дифракции представлены на рис. 1. Фазовый анализ показывает, что образцы $Ni_xGe_{1-x}Te$ имеют многофазную нанокристаллическую структуру. Основной фазой всех составов является ромбоэдрическая модификация GeTe (карта ICDD № 47-1079). Вторая фаза, появив-

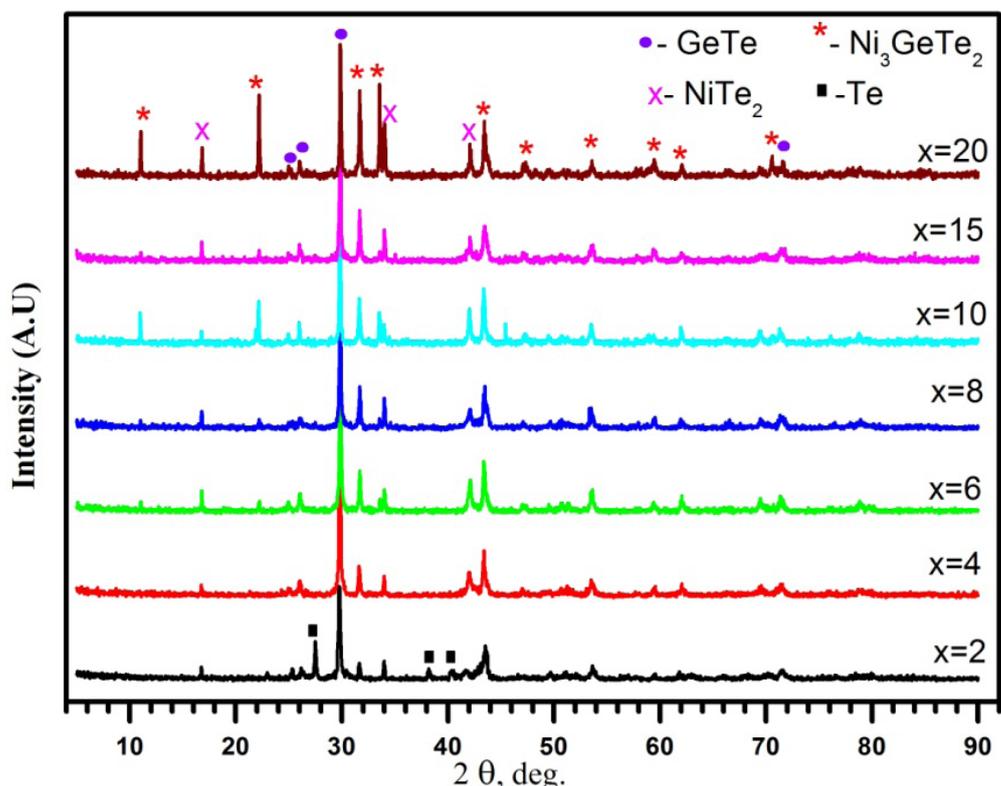


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма нанокompозита $Ni_xGe_{50-x}Te_{50}$ с различными концентрациями никеля

шающаяся в композите, представляет собой тройную фазу, которая была идентифицирована как гексагональная модификация Ni_3GeTe_2 с параметрами решетки: $a = 3.911 \text{ \AA}$, $c = 16.022 \text{ \AA}$ (карта ICDD № 01-075-5621). Дополнительные вторичные фазы идентифицированы как гексагональная система $NiTe_2$ с параметрами решетки: $a = 3.854 \text{ \AA}$, $c = 5.2604 \text{ \AA}$ (карта ICDD № 88-2278). Однако при низких значениях содержания Ni $x = 2$ ат. % наблюдается появление небольшого включения чистого Te, на что указывают дифракционные линии при $2\theta = 22.97, 27.50$ и 40.34 . При этом все пики Te исчезают на дифрактограммах при концентрациях никеля от $x = 4$ до $x = 20$ ат. %, как показано на рис. 1. По высокоинтенсивному дифракционному пику основной фазы GeTe мы определяли размер кристаллитов D по уравнению Шеррера [13, 14]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)}, \tag{1}$$

здесь $k \approx 0.9$ – коэффициент формы частиц, β – полная ширина на полувысоте (FWHM) выбранного дифракционного максимума, $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ – использованная для анализа длина волны ($CuK\alpha$), θ – представляет собой угол Брэгговской

дифракции. Кроме того, средний размер кристаллитов в целом для различных фаз, появившихся в композите, и деформация ϵ , возникшая в процессе синтеза, оценивались с использованием графика Вильямсона–Холла, $W-H$, как показано на рис. 2, с использованием следующего уравнения [15, 16]:

$$\beta \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\epsilon \sin \theta. \tag{2}$$

Рассчитанный размер кристаллитов по графикам Шеррера и $W-H$ подтверждает нанокристаллическую природу приготовленного композита. Полученный результат величины кристаллитов и деформации ϵ , возникающей в нанокompозитах различного состава в процессе приготовления, отображены в табл. 1.

3.2 Расчет ширины запрещенной зоны с использованием диффузного отражения

Диффузное отражение является одним из используемых методов оптической характеристики образцов. Электронные переходы в кристаллических материалах можно изучить с привлечение метода оптического диффузного отражения [17]. Спектры диффузного отражения

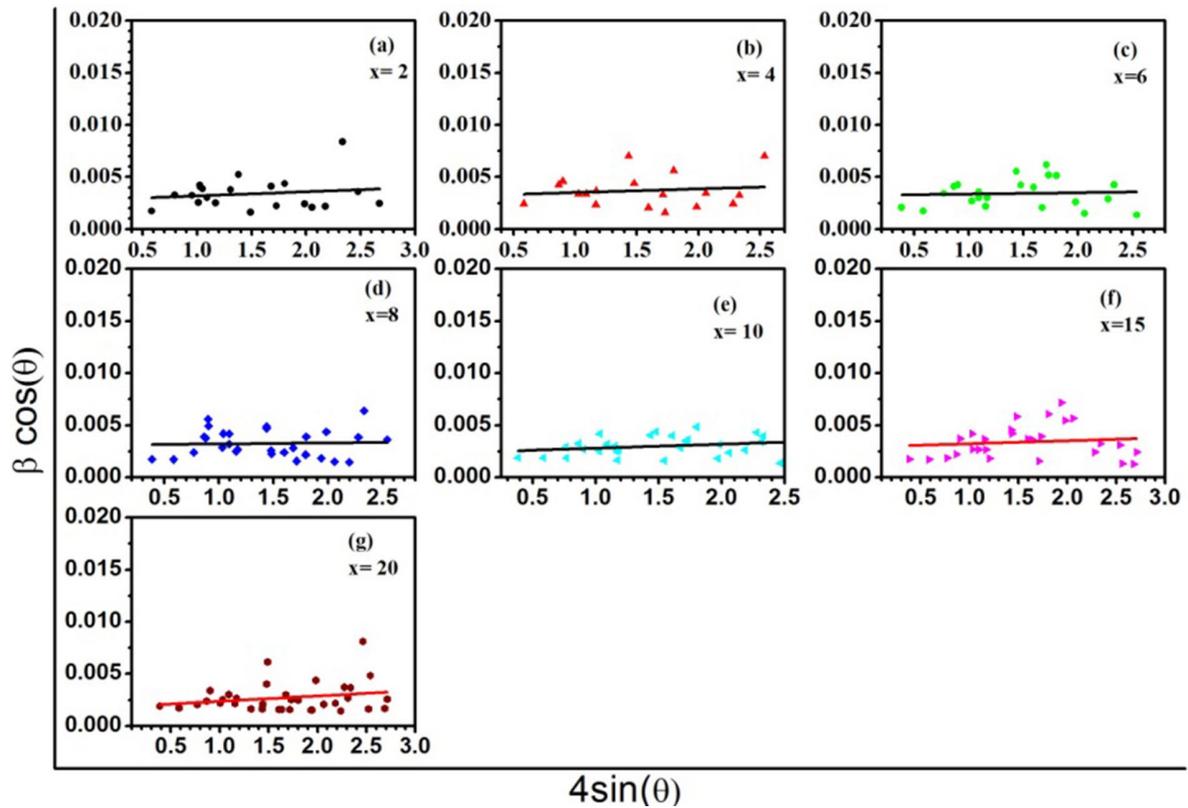


Рис. 2. График Вильямсона-Холла для нанокompозита $Ni_xGe_{50-x}Te_{50}$ с различными концентрациями никеля

образцов Ge-Ni-Te были измерены в спектральном диапазоне от 190 до 2500 нм и представлены на рис. 3. Спектры поглощения были рассчитаны с использованием следующего соотношения Кубелки–Мунка [17, 18]:

$$F(R) = (1 - R)^2 / 2R, \quad (3)$$

где $F(R)$ – функция Кубелки–Мунка, а R – измеренное диффузное отражение.

На рис. 3 представлен график зависимости $(F(R)*E)^2$ от энергии фотона E [19]. Оптическая ширина запрещенной зоны для каждого композита была определена из экстраполяции и пересечения линейной части спектра с осью энергии, как показано на рис. 3. Оцененный таким

образом энергетическая характеристика (ширина запрещенной зоны) указана в табл. 1. Как видно из полученных данных оптическая ширина запрещенной зоны для всех исследованных образцов оказалась больше, чем у GeTe в микрокристаллической форме ~ 0.73–0.95 эВ [20]. Красное смещение, обнаруженное для величины запрещенной зоны нанокompозита, можно объяснить размером частиц приготовленного образца.

3.3 Магнитные свойства Ni-Ge-Te.

Магнитные свойства нанокompозитной системы $Ni_xGe_{50-x}Te_{50}$ измерялись при комнатной температуре. Полученные данные магнитного момента в зависимости от приложенного магнитного поля изображены на рис. 4 для раз-

Таблица 1. Оцененный размер кристаллитов и оптическая ширина запрещенной зоны образцов нанокompозита различного состава

Ni ат. %	D нм, Шерер	D нм, W-Н график	Деформация ϵ % $\times 10^{-4}$	E_g (eV)
2	55.4	32.7	3.9	1.54
4	55.4	49.1	3.49	1.51
6	47.8	51.38	1.3	1.62
8	49.4	48.36	0.9	1.57
10	64.2	54.8	3.9	1.45
15	52.4	51.3	2.8	1.54
20	83.3	54.8	5.1	1.45

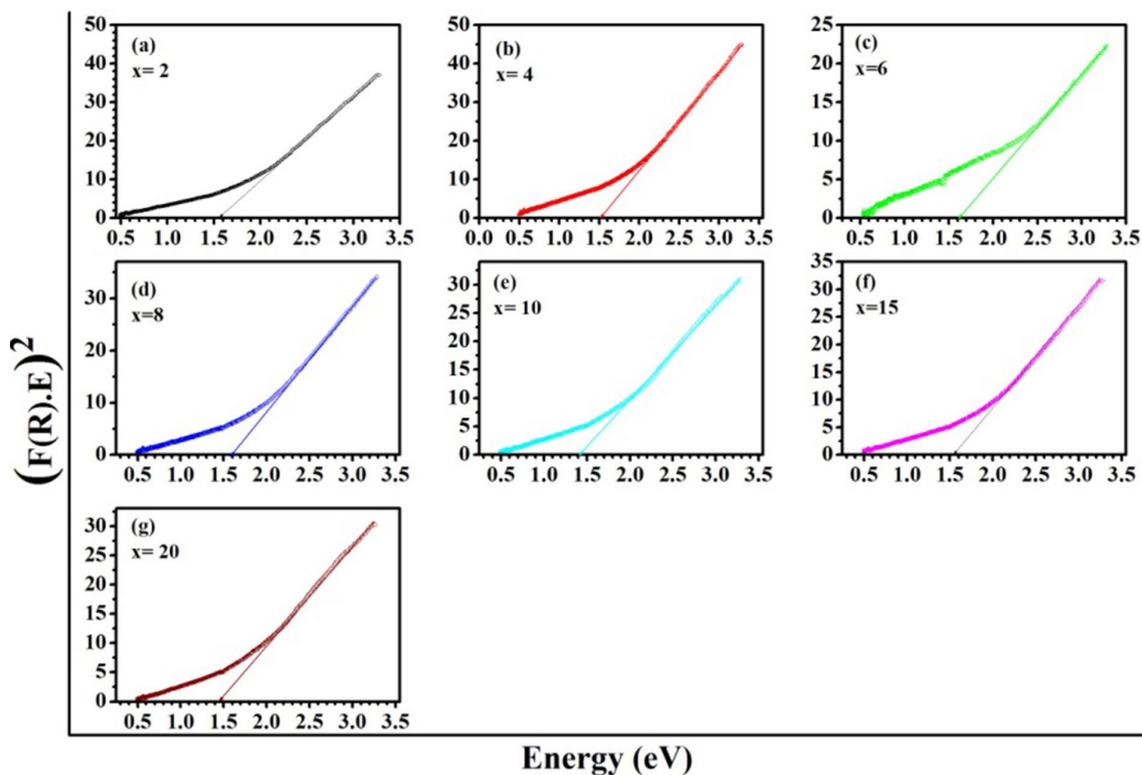


Рис. 3. Зависимость $(F(R)*E)^2$ от энергии фотона E для нанокompозита $Ni_xGe_{50-x}Te_{50}$ при различных концентрациях никеля

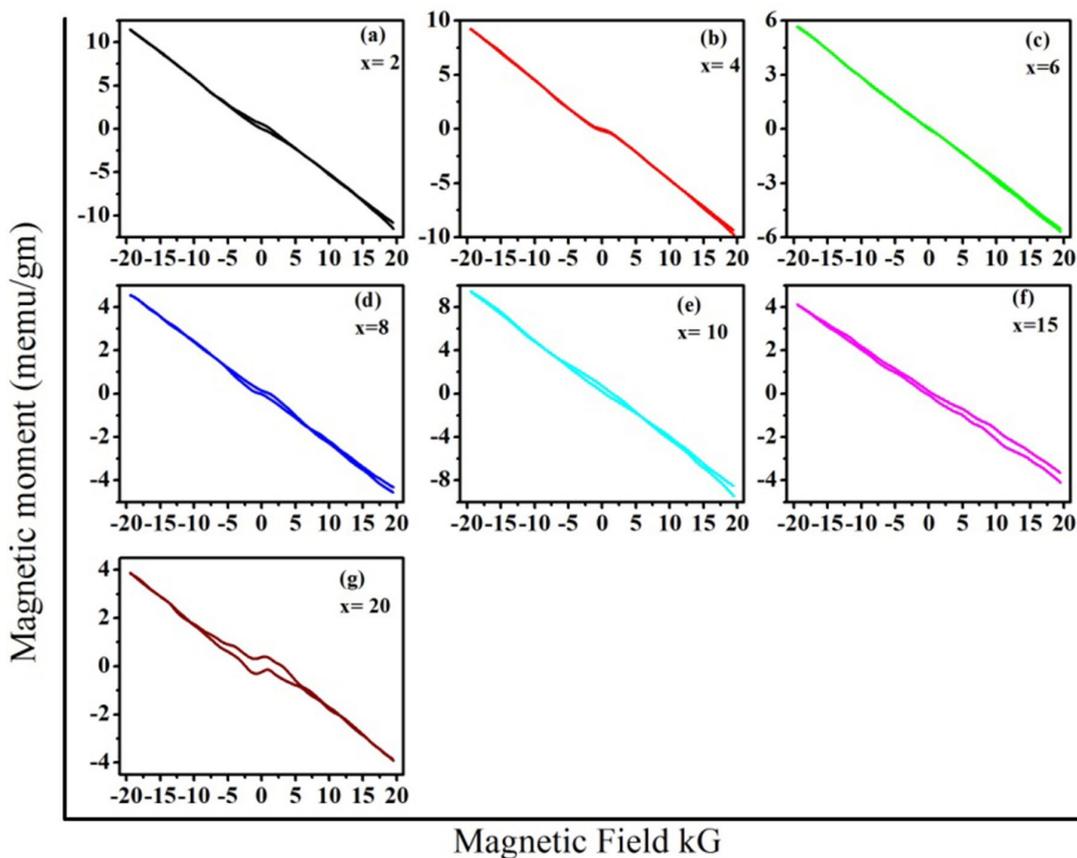


Рис. 4. Результаты зависимости магнитного момента от приложенного магнитного поля для нанокompозита $Ni_xGe_{50-x}Te_{50}$ с различной концентрацией никеля

личных составов. Результаты показывают, что все образцы обладают диамагнитным эффектом, несмотря на наличие парамагнитной фазы Ni_3GeTe_2 [21, 22] в качестве вторичной фазы, о которой говорилось выше. Такое диамагнитное поведение можно объяснить основной фазой GeTe, которая характеризуется как диамагнитный материал [23].

4. Заключение

Полученный сплав $\text{Ni}_x\text{Ge}_{50-x}\text{Te}_{50}$ $x = 2, 4, 6, 8, 10, 15, 20$ ат. %, идентифицирован как нанокompозитная форма с многофазной структурой со средним размером кристаллитов 47.8–83.8 нм. Оптические свойства таких нанокompозитов демонстрируют прямой разрешенный электронный переход с изменением оптической ширины запрещенной зоны в диапазоне от 1.45 до 1.62 эВ с неравномерным изменением, что можно объяснить многофазной структурой. Магнитные измерения подтверждают диамагнитное поведение всех образцов нанокompозита, что можно объяснить преобладанием GeTe ромбоэдрической кристаллической модификации.

Заявленный вклад авторов

Иман А. Махди – концептуализация, научное руководство, концепция исследования, разработка методологии, формальный анализ, написание статьи и редактирование, визуализация, заключительные выводы. С. М. Эль Шейх – ресурсы, надзор, управление проектом. Хосни А. Омар – ресурсы, надзор, управление проектом. П. В. Середин – анализ и редактирование. Манал А. Махди – исследование, формальный анализ, методология, написание обзора и редактирование.

конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Ohno H. Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic. *Science*. 1998;281(5379): 951–956. <https://doi.org/10.1126/science.281.5379.951>
2. Furdyna J. K. Diluted magnetic semiconductors. *Journal of Applied Physics*. 1988;64: R29–R64. <https://doi.org/10.1063/1.341700>
3. Fiederling R., Keim M., Reuscher G., Ossau W., Schmidt G., Waag A., Molenkamp L.W. Injection and detection of a spin-polarized current in a light-emitting diode. *Nature*. 1999;402(6763): 787–789. <https://doi.org/10.1038/45502>

ting diode. *Nature*. 1999;402(6763): 787–789. <https://doi.org/10.1038/45502>

4. Ohno Y., Young D. K., Beschoten B., Matsukura F., Ohno H., Awschalom D. D. Electrical spin injection in a ferromagnetic semiconductor heterostructure. *Nature*. 1999;402: 790–792. <https://doi.org/10.1038/45509>

5. Koshihara S., Oiwa A., Hirasawa M., Katsumoto S., Iye Y., Urano C., Takagi H., Munekata H. Ferromagnetic order induced by photogenerated carriers in magnetic III-V semiconductor heterostructures of (In,Mn)As/GaSb. *Physical Review Letters*. 1997;78(24): 4617–4620. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.78.4617>

6. Leong T. K., Ferromagnetism in narrow gap semiconductor. In: *SYMPOSIUM D3&C2 - iumrs-icam*. 2013: Department of Electrical and Computer Engineering, National University of Singapore. 2013.

7. Fukuma Y., Asada H., Miyashita J., Nishimura N., Koyanagi T., Magnetic properties of IV-VI compound GeTe based diluted magnetic semiconductors. *Journal of Applied Physics*. 2003;93(10): 7667–7669. <https://doi.org/10.1063/1.1556113>

8. Isaeva A. A., Baranov A. I., Doert Th., Ruck M., Kulbachinskii V. A., Lunin R. A., Popovkine B. A. New metal rich mixed chalcogenides with an intergrowth structure: $\text{Ni}_{5.68}\text{SiSe}_2$, $\text{Ni}_{5.46}\text{GeSe}_2$, and $\text{Ni}_{5.42}\text{GeTe}_2$. *Russian Chemical Bulletin*. 2007;56(9): 1694–1700. <https://doi.org/10.1007/s11172-007-0263-1>

9. Przybylin Ska H., Springholz G., Lechner R. T., Hassan M., Wegscheider M., Jantsch W., Bauer G. Magnetic-field-induced ferroelectric polarization reversal in the multiferroic $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ semiconductor. *Physical Review Letters*. 2014;112(4): 047202 1-5. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.112.047202>

10. Gaj J. A., Kossut J. Basic Consequences of $sp-d$ and $d-d$ interactions in DMS. In: Gaj J., Kossut J. (eds). *Introduction to the physics of diluted magnetic semiconductors*. Springer series in materials science. Berlin, Heidelberg: Springer; 2010;114. https://doi.org/10.1007/978-3-642-15856-8_1

11. Cao L., Wu L., Zhu W., Ji X., Zheng Y., Song Z., Rao F., Song S., Ma Z., Xu L. High thermal stable and fast switching Ni-Ge-Te alloy for phase change memory applications. *Applied Physics Letters*. 2015;107: 242101 <https://doi.org/10.1063/1.4937603>

12. Cao L. L., Wu L. C., Song Z. T., Zhu W. Q., Zheng Y. H., Cheng Y., Song S. N., Ma Z. Y., Xu L. Investigation of Ni doped Ge-Te materials for high temperature phase change memory applications. *Materials Science Forum*. 2016;848: 460–465. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.848.460>

13. Edward A. Elements of X-ray diffraction. *Physics Bulletin*. 1978;29(12): 572. <https://doi.org/10.1088/0031-9112/29/12/034>

14. Mahdy M. A., Mahdy I. A., El Zawawi I. K. Characterization of $\text{Pb}_{24}\text{Te}_{76}$ quantum dot thin film syn-

thesized by inert gas condensation. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2015;134: 302–309. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.06.055>

15. Bahgat A. A., Heikal Sh., Mahdy I. A., Abd-Rabo A. S., Abdel Ghany A. Cyclic electrical conductivity in BaTiO₃-PbTiO₃-V₂O₅ glass-ceramic nanocomposite. *Physica B: Condensed Matter*. 2014;447: 23-29. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2014.04.048>

16. Williamson G. K., Hall W. H. X-Ray line broadening from filed aluminum and wolfram. *Acta Metallurgica*. 1953;1(1): 22–31. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(53\)90006-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(53)90006-6)

17. López R., Gómez R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2012;61(1): 1–7. <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2582-9>

18. Yeredla R. R., Xu H. An investigation of nanostructured rutile and anatase plates for improving the photosplitting of water. *Nanotechnology*. 2008;19(5): 055706. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/05/055706>

19. Mahdy M. A., Kenawy S. H., Hamzawy E. M. A., El-Bassouy G. T., El Zawawi I. K. Influence of silicon carbide on structural, optical and magnetic properties of Wollastonite/Fe₂O₃ nanocomposites. *Ceramics International*. 2021;47(9): 12047–12055. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.01.048>

20. Chopra K. L., Bahl S. K. Amorphous versus crystalline films. III. Electrical properties and band structure. *Journal of Applied Physics*. 1970;41(5): 2196–2212. <https://doi.org/10.1063/1.1659189>

21. Fukumay Y., Asada H., Miyashita J., Nishimura N., Koyanagi T. Magnetic properties of IV-VI compound GeTe based diluted magnetic semiconductors. *Journal of Applied Physics*. 2003;93(10): 7667–7669. <https://doi.org/10.1063/1.1556113>

22. Deiseroth H-Jö., Aleksandrov K., Christof R., Lorenz K., Reinhard K. K. Fe₅GeTe₂ and Ni₅GeTe₂ – two new layered transition-metal compounds: crystal structures, HRTEM investigations, and magnetic and

electrical properties. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2006;2006(8): 1561–1567. <https://doi.org/10.1002/ejic.200501020>

23. Domashevskaya E. P., Mahdy I. A., Grechki-na M. V. The new tetragonal phase of ternary compound CoGeTe with ferroelectric and magnetic responses. *International Journal of Advanced Information Science and Technology*. 2016;5(4): 127–131. <https://doi.org/10.15693/ijaist.2016.v5.i4.127-131>

Информация об авторах

Иман А. Махди, адъюнкт-профессор кафедры физики факультета естественных наук для девочек, университет Аль-Азхар (Каир, Египт).

<https://orcid.org/0000-0002-8550-5539>

imanmahdy@azhar.edu.eg

Салах М. Эль-Шейх, профессор физического факультета Школы наук и инженерии Американского университета в Каире (Новый Каир, Каир, Египет).

Lsheikh@aucegypt.edu

Хосни А. Омар, профессор физического факультета Школы наук и инженерии Американского университета в Каире (Новый Каир, Каир, Египет).

mhamomar@aucegypt.edu

Середин Павел Владимирович, д. ф.-м. н., профессор, заведующий кафедрой, кафедра физики твердого тела и наноструктур, Воронежский государственный университет, (Воронеж, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-6724-0063>

paul@phys.vsu.ru

Манал А. Махди, доцент, кафедра физики твердого тела, Национальный исследовательский центр (Докки, Гиза, Египет).

<https://orcid.org/0000-0002-8210-2312>

mams411@gmail.com

Поступила в редакцию 30.01.2022; одобрена после рецензирования 15.02.2022; принята к публикации 15.03.2022; опубликована онлайн 25.03.2022.

Перевод на русский язык Павла Владимировича Середина