

А.Й. Савчук, І.Д. Столярчук, О.А. Шпорта, В.І. Ткачук

## Оптичні та магнітооптичні властивості нанокристалів напівмагнітних напівпровідників $Pb_{1-x}Me_xI_2$ (Me: Mn, Fe)

Чернівецький національний університет імені Ю. Федьковича, 58012 вул. Коцюбинського, 2, Чернівці, Україна, e-mail: [a.savchuk@chnu.edu.ua](mailto:a.savchuk@chnu.edu.ua)

В роботі представлено результати експериментального дослідження спектрів поглинання, фотолюмінесценції та електронного парамагнітного резонансу наночастинок  $Pb_{1-x}Me_xI_2$  (Me: Mn, Fe). Екситонна структура спектру досліджуваних нанокристалів виявилась зміщеною в короткохвильову область спектру в порівнянні із відповідними об'ємними зразками, що зумовлено проявом квантово-розмірного ефекту. В спектрах фотолюмінесценції наночастинок виявлено дві смуги випромінювання, зумовлені екситонними переходами поблизу краю фундаментального поглинання та наявністю домішок і дефектів. Отримані результати щодо температурної та кутової залежності спектрів електронного парамагнітного резонансу свідчать про заміщення іонів свинцю іонами перехідних металів у кристалічній ґратці напівпровідникових наночастинок. Для нанокристалів  $Pb_{1-x}Fe_xI_2$  виявлено наявність ізольованих та взаємодіючих пар іонів  $Fe^{3+}$  у об'ємі нанокристала.

**Ключові слова:** напівмагнітний напівпровідник, нанокристал, наночастинка, поглинання, фотолюмінесценція, електронний парамагнітний резонанс.

Стаття постуила до редакції 29.06.2013; прийнята до друку 15.09.2013.

### Вступ

Відкриття графену та його унікальних властивостей [1] дало поштовх подальшим інтенсивним експериментальним та теоретичним дослідженням матеріалів із шаруватою структурою. Одним із таких напівпровідникових матеріалів є дийодид свинцю  $PbI_2$ . Цей матеріал є широкозонним напівпровідником ( $E_g = 2.3-2.55$  eV), в якому іони свинцю  $Pb^{2+}$  в гексагональній упаковці знаходяться в оточенні двох шарів йоду  $I^-$ , утворюючи таким чином шар із сильним іонно-ковалентним зв'язком всередині та слабкою міжшаровою взаємодією типу ван-дер-Ваальса.

Поряд із інтенсивним дослідженням об'ємних кристалів дийодиду свинцю, в останні роки інтенсивно досліджуються квантово-розмірні структури  $PbI_2$ , отримані фізичними та хімічними методами. Застосування колоїдної, золь-гельної методик, гідротермальної техніки та інших, дозволяють отримувати наночастинок даного напівпровідника у формі нанопластин, нанодисків, нанониток, нанострічок. Всі отримані квазінульвимірні структури демонструють анізотропію властивостей та проявляють квантово-розмірний ефект.

Впровадження в кристалічну ґратку  $PbI_2$  елементів із групи перехідних металів із незаповненою 3d- чи 4f- оболонкою призводить до утворення нового класу матеріалів, які отримали назву шаруватих напівмагнітних напівпровідників [2]. Основною характерною особливістю даних матеріалів є прояв s,p-d обмінних взаємодій між зонними носіями та магнітними іонами. Основні дослідження цих матеріалів пов'язані із оптичними та магніто-оптичними властивостями об'ємних кристалів та нанокристалів типу  $PbMnI_2$  [3-5]. В той же час лише декілька робіт присвячено дослідженню об'ємних кристалів шаруватих напівмагнітних напівпровідників на основі  $PbI_2$  із іншими елементами групи перехідних металів (Fe, Ni) [6].

В даній роботі представлено результати експериментального дослідження спектрів поглинання, фотолюмінесценції та електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) нанокристалів  $Pb_{1-x}Me_xI_2$  (Me: Mn, Fe).

### I. Експериментальна частина

Низькорозмірні напівпровідникові частинки, дисперговані у полімерні матриці представляють цікавий клас органічних/неорганічних гібридних

матеріалів як з точки зору фундаментальної фізики так і з точки зору їх практичного застосування в оптичних та оптоелектронних пристроях. Термічна стабільність, простота отримання та прозорість у широкому спектральному інтервалі роблять полімери ідеальними матрицями для неорганічних частинок.

В даній роботі нами був використаний метод охолодження киплячого насиченого водного розчину нанокристалів із введенням в якості полімер-стабілізатора полівінілового спирту (ПВС) [5]. З метою підтвердження одержання пластинчато-подібних наноструктур та визначення їх розмірів у напрямку вісі С нами були проведені дослідження за допомогою скануючого електронного мікроскопу (SEM) Hitachi 5500 (FE SEM) в напрямку, паралельному вісі С (рис.1). Підготовка зразків для

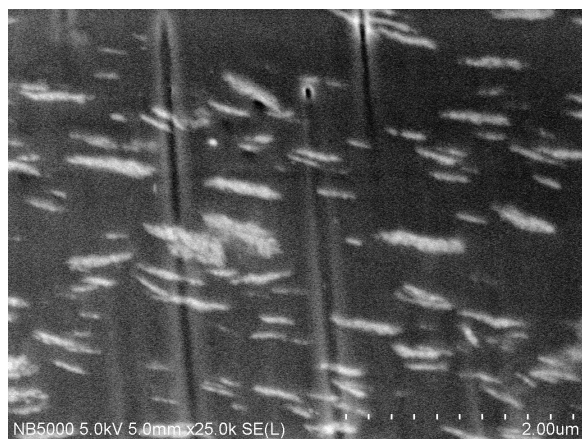


Рис. 1. СЕМ зображення наночастинок  $Pb_{1-x}Mn_xI_2$ , диспергованих у матрицю полівінілового спирту.

досліджень із поперечним перерізом плівок ПВС з диспергованими нанокристалом здійснювалась при допомозі техніки сфокусованого іонного променя (FIB).

Спектри оптичного поглинання реєструвались за допомогою спектрофотометричної установки, яка включає дифракційний монохроматор МДР-23, фотоелектричні помножувачі та комп'ютеризовану систему для реєстрації спектральних залежностей. Збудження фотолюмінесценції здійснювалось гелій-кадмієвим лазером з довжиною хвилі 325 нм та номінальною потужністю випромінювання 10 мВт. Всі дослідження проводились при кімнатній температурі.

Спектри електронного парамагнітного резонансу у X – та Q- діапазонах реєструвались за допомогою спектрометра Bruker Elexsys 580 FT/CW (із частотою 9.3 ГГц, модуляцією магнітного поля 100 кГц та амплітудною модуляцією 0.05 мТл). Температурні дослідження спектрів ЕПР проводились в діапазоні 100-350 К з використанням криогенної системи Bruker ER4131VT із програмним забезпеченням Bruker Elexsys.

## II. Основні результати

Спектри екситонного поглинання колоїдних

розчинів наночастинок  $Pb_{1-x}Me_xI_2$  (Me: Mn, Fe) наведено на рис. 2. Вся структура, в цілому,

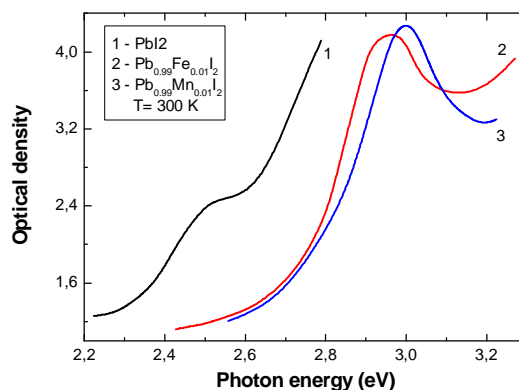


Рис. 2. Спектри поглинання колоїдних розчинів наночастинок: 1-  $PbI_2$ , 2-  $Pb_{1-x}Fe_xI_2$ , 3-  $Pb_{1-x}Mn_xI_2$ .

виявилась зміщеною в високоенергетичну область спектру в порівнянні з екситонною структурою відповідних об'ємних кристалів. Виявлений короткохвильовий зсув спектра поглинання можна якісно інтерпретувати в рамках квантово-розмірного ефекту. Використавши для аналізу отриманих спектрів метод ефективних мас, можна провести оцінку товщини нанокристалів, застосувавши співвідношення:

$$E = E_b + \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2ML_z^2} \quad (1)$$

де  $E_b$  – енергія основного екситонного переходу в об'ємному кристалі,  $M$  – трансляційна маса екситона. Проведені обчислення за рівнянням (1) дозволили оцінити значення товщини нанокристалів  $L_z$ . Для наночастинок  $Pb_{1-x}Mn_xI_2$  товщина рівна 1.4 нм а для  $Pb_{1-x}Fe_xI_2$  обчислення дають значення близько 1.8 нм. Товщина одного моноатомного шару у вихідному кристалі  $PbI_2$  складає 0.7 нм. Отримані нами результати теоретичних обчислень добре узгоджуються із даними, отриманими із СЕМ досліджень та дозволяють стверджувати про одержання наночастинок із товщинами, кратними двом та трьом моноатомним шарам.

У спектрах фотолюмінесценції, виміряних при кімнатній температурі для досліджуваних нанокристалів виявлено дві смуги випромінювання (рис. 3). Високоенергетична смуга в спектрі наночастинок  $Pb_{1-x}Mn_xI_2$  та  $Pb_{1-x}Fe_xI_2$  зумовлена екситонними переходами поблизу краю фундаментального поглинання. При зростанні концентрації магнітної компоненти дана смуга демонструє короткохвильовий зсув у відповідності із зміною ширини забороненої зони.

Низькоенергетична смуга в спектрах фотолюмінесценції при енергіях 2.35-2.38 eV для нанокристалів  $Pb_{1-x}Mn_xI_2$  пов'язана із різного роду домішками та дефектами. В роботах [7, 8], при дослідженні пластинчато-подібних наночастинок  $PbI_2$ , аналогічна смуга в спектрах фотолюмінесценції

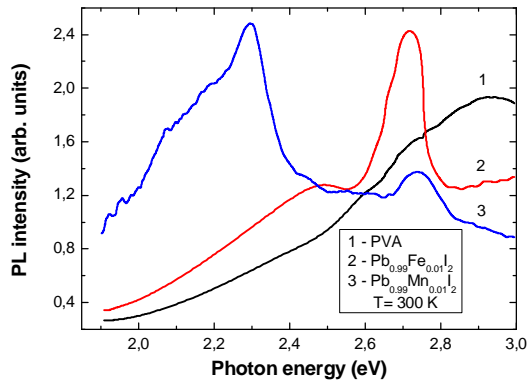


Рис. 3. Спектри фотолюмінесценції нанокристалів у матриці ПВС: 1- ПВС, 2-  $Pb_{1-x}Fe_xI_2$ , 3-  $Pb_{1-x}Mn_xI_2$ .

була ідентифікована із донорними та акцепторними станами в об'ємі нанокристалів. При дослідженні наночастинок  $PbI_2$ , отриманих методом механічного подрібнення об'ємних зразків, смугу в спектрі фотолюмінесценції автори [9] асоціювали із наявністю іонів  $Pb^{2+}$ , що присутні поблизу дислокацій та інших дефектів у об'ємному кристалі. Для наночастинок  $Pb_{1-x}Fe_xI_2$  низькоенергетична смуга спектру фотолюмінесценції знаходиться в діапазоні енергій 2.38-2.52 еВ. В даному випадку, крім прояву домішок та дефектів у спектрі фотолюмінесценції у даний діапазон енергій може попадати і смуга випромінювання внутрішньоцентрового переходу іонів  $Fe^{2+}$ . При дослідженні об'ємних кристалів із вмістом заліза автори [6] спостерігали смугу випромінювання в спектрі фотолюмінесценції з енергією близько 2.5 еВ та ідентифікували її як перехід  $3d_{x^2-y^2}Fe$  у валентній зоні.

Одним із найбільш зручних та високочутливих методів для отримання інформації про зарядовий стан магнітних домішок, їх розподіл в об'ємі та взаємодію із напівпровідниковою матрицею є електронний парамагнітний резонанс. На рис. 4 наведено температурні залежності спектрів ЕПР у X-діапазоні для нанокристалів  $Pb_{0.99}Fe_{0.01}I_2$  у матриці ПВС. Проведені дослідження дозволили виявити декілька резонансних ліній із значеннями  $g_{eff} = 4.31, 2.17$  та  $2.023$  у спектрах електронного парамагнітного резонансу. Лінія із  $g_{eff} \approx 4.3$  у спектрах ЕПР напівпровідників із домішкою заліза досліджувалась та обговорювалась багатьма авторами [10,11] та інтерпретується нами як наявність ізолюваних іонів  $Fe^{3+}$  у низько симетричних (ромбічних) ділянках. Інша резонансна лінія із  $g_{eff} = 2.17$  при пониженні температури зміщується в область слабких магнітних полів та розширюється. Така поведінка даної лінії вказує на феромагнітну взаємодію між іонами заліза в досліджуваних наночастинках, зумовлену наявністю неоднорідних локальних магнітних полів [12]. Слід також зазначити, що така температурна поведінка даної резонансної лінії є неможливою для парамагнітного стану [11]. Третю резонансну лінію в спектрі електронного парамагнітного резонансу з  $g_{eff} = 2.023$  ряд авторів [11, 13] ідентифікують із ізолюваними іонами  $Fe^{3+}$  що знаходяться в

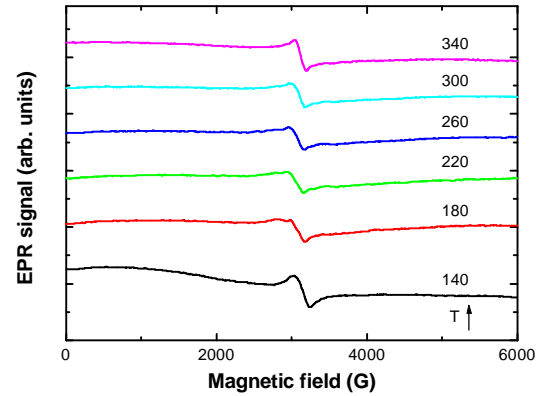


Рис. 4. Температурна залежність спектрів ЕПР нанокристалів  $Pb_{1-x}Fe_xI_2$ .

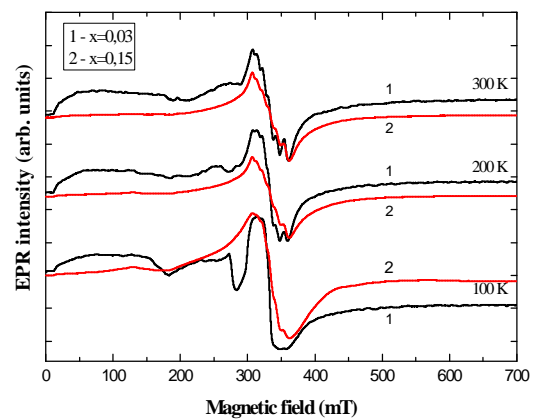


Рис. 5. Спектри ЕПР нанокристалів  $Pb_{1-x}Mn_xI_2$  при різних температурах: 1-  $x = 0.03$ ; 2-  $x = 0.15$ .

октаедричному стані, а інші [14, 15]- ототожнюють її з іонами  $Fe^{2+}$ . Повна інтерпретація даної резонансної лінії в спектрах ЕПР досліджуваних наночастинок  $Pb_{1-x}Fe_xI_2$  потребує подальших досліджень.

Температурні та кутові залежності спектрів електронного парамагнітного резонансу нанокристалів  $Pb_{1-x}Mn_xI_2$  були досліджені в X- [16] та Q- діапазонах. Представлений на рис. 5 спектр є типовим для іонів  $Mn^{2+}$  у полікристалічних зразках і складається із надтонкої структури (шість ліній для  $I=5/2$  ядерного спіну). При зростанні концентрації магнітної компоненти  $x > 0.08$  надтонка структура в спектрі ЕПР трансформується в одну широку смугу. Отримані експериментальні значення  $g_{eff}=1.995$  та сталої надтонкої структури  $A=9.3$  мТл для наночастинок  $Pb_{1-x}Mn_xI_2$  добре узгоджуються із результатами, отриманими для об'ємних кристалів [4].

## Висновки

Проведені дослідження спектрів поглинання, фотолюмінесценції та електронного парамагнітного резонансу нанокристалів  $Pb_{1-x}Me_xI_2$  (Me:Mn,Fe), дозволяють зробити ряд

висновків:

Як для колоїдних розчинів наночастинок, так і для частинок, диспергованих у матрицю полівінілового спирту виявлено екситонну структуру спектру поглинання та встановлено її короткохвильовий зсув, зумовлений проявом квантово-розмірного ефекту;

В спектрах фотолюмінесценції досліджуваних нанокристалів виявлено дві смуги випромінювання, зумовлені екситонними переходами поблизу краю

фундаментального поглинання та наявністю домішок і дефектів.

Дослідження спектрів електронного парамагнітного резонансу нанокристалів  $Pb_{1-x}Fe_xI_2$  дозволило встановити поруч із взаємодіючими між собою іонами  $Fe^{3+}$  також присутність ізольованих іонів  $Fe^{3+}$ . Наявність іонів  $Fe^{3+}$  у об'ємі наночастинок може бути зумовлена взаємодією іонів  $Fe^{2+}$  із вакансіями  $Pb^{2+}$ .

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science* 306, 666 (2004).
- [2] P. I. Nikitin and A. I. Savchuk, *Sov. Phys. Uspehi* 33, 974 (1990).
- [3] I. V. Blonskii, J. D. Nabytovych, Yu. O. Loon, and O. V. Rybak, *Phys. Stat. Solidi A* 174, 353(1999).
- [4] F. V. Motsnyi, V. G. Dorogan, Z. D. Kovalyuk, S. M. Okulov, and A. M. Yaremko, *Phys. Stat. Solidi B* 242, 2427 (2005).
- [5] A. I. Savchuk, V. I. Fediv, Ye. O. Kandyba, T. A. Savchuk, I. D. Stolyarchuk, and P. I. Nikitin, *Mater. Sci. Engin. C* 19, 59 (2002).
- [6] O.,V. Rybak, Yu. O. Lun, I. M. Bordun, M. F. Omelyan, *Inorg. Mater.* 41(10), 1124 (2005).
- [7] E. Lifshitz, M. Yassen, L. Bykov, I. Dag, *J. Lumin.* 70, 421 (1996).
- [8] E. Lifshitz, L. Bykov, M. Yassen, Z. Chen-Esterlit, *Chem. Phys. Lett.* 273, 381 (1997).
- [9] N. Preda, L. Mihut, M. Baibarac, I. Baltog, S. Lefrant, *J Phys. Condens. Matter* 18, 8899 (2006).
- [10] T. Castner, Jr. G.S. Newell, W.C. Holton, C.P. Slichter, *J. Chem. Phys.* 32, 668 (1960).
- [11] S. P. Singh, R.P.S. Chakradhar, J.L. Rao, B. Karmakar, *J Alloys Compd.* 493, 256 (2010).
- [12] A. Singhal, S. N. Achary, J. Manjanna, O. D. Jayakumar, R. M. Kadam, A. K. Tyagi, *J. Phys. Chem. C* 113, 3600 (2009).
- [13] C. Fabregaa, T. Andreua, A. Cabota, J. R. Morantea, *J. Photochem. Photobiol. A* 211, 170 (2010).
- [14] D. Karmakar, S. K. Mandal, R. M. Kadam, P. L. Paulose, A. K. Rajarajan, T. K. Nand, A. K. Das, I. Dasgupta, G. P. Das, *Phys. Rev B* 75, 144404 (2007).
- [15] C. Cantin, J. Kliava, Y. Servant, L. Sommier, O. Kahn, *Appl. Magn. Reson.* 12, 81 (1997).
- [16] A. I. Savchuk, I. D. Stolyarchuk, I. Stefaniuk, I. Rogalska, E. Sheregii, V. V. Makoviy, O. A. Shporta, *J Mag. Magn. Mat.* 345, 134 (2013).

A.I. Savchuk, I.D. Stolyarchuk, O.A. Shporta, V.I. Tkachuk

## Optical and Magneto-Optical Properties of $Pb_{1-x}Me_xI_2$ (Me: Mn, Fe) Semimagnetic Semiconductor Nanocrystals

Yuriy Fed'kovych Chernivtsi National University, 2 Kotsubynskiy str, 58012, Chernivtsi, Ukraine, e-mail: [a.savchuk@chnu.edu.ua](mailto:a.savchuk@chnu.edu.ua)

Nanocrystals of  $Pb_{1-x}Me_xI_2$  (Me: Mn, Fe) have been studied by optical absorption, photoluminescence and electron paramagnetic resonance. The exciton structure of absorption spectra of nanoparticles exhibit blue shift due to quantum confinement effect. In photoluminescence spectra of nanoparticles two main peaks were revealed, which are attributed to the band-edge transitions and defects states. The substitutional incorporation of transition metal ions at lead sites is finding in EPR studies. Isolated as well as interacting  $Fe^{3+}$  ions are exhibited in EPR spectra of  $Pb_{1-x}Fe_xI_2$  nanocrystals.

**Keyword:** semimagnetic semiconductor, nanocrystal, nanoparticle, absorption, photoluminescence, electron paramagnetic resonance.