

Магнітні дослідження наночастинок шаруватого магніторозчиненого напівпровідника $PbMnI_2$

І.Д. Столярчук^{1,*}, І. Рогальська², С.В. Корецький¹, І. Стефанюк²

¹ Дрогобицький державний педагогічний університет ім. І.Франка, вул. І.Франка, 24, 82100 Дрогобич, Україна

² Жешувський університет, вул. Рейтана, 16а, 35959 Жешув, Польща

(Одержано 05.08.2018, у відредагованій формі – 22.10.2018, опубліковано online 29.10.2018)

В роботі представлено результати дослідження спектрів електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) наночастинок $Pb_{1-x}Mn_xI_2$. Нанокластики із наночастинами магніторозчиненого напівпровідника $Pb_{1-x}Mn_xI_2$ із вмістом магнітної компоненти x в діапазоні від 0 до 0,15 були отримані шляхом впровадження останніх в матрицю на основі полівінілового спирту методом колоїдної хімії. Спектр ЕПР нанокристалів складається з інтенсивної широкої лінії та типової для іонів Mn^{2+} надтонкої структури. Кутова і температурна залежність спектрів ЕПР свідчать про сильні спінові обмінні взаємодії, зумовлені наявністю магнітних іонів в наночастинках і демонструють поведінку, характерну для феромагнітного стану.

Ключові слова: $PbMnI_2$, Магніторозчинений напівпровідник, Електронний парамагнітний резонанс, Наночастинка, Нанокристал, Обмінна взаємодія.

DOI: [10.21272/jnep.10\(5\).05005](https://doi.org/10.21272/jnep.10(5).05005)

PACS numbers: 75.75. – c, 76.30. – v, 75.50.Pp

1. ВСТУП

З часу відкриття графену та його унікальних властивостей [1] значно зросло зацікавлення іншими двовимірними (2D) матеріалами, що характеризуються шаруватою структурою. Неорганічні аналоги графену, такі як дихалькогеніди перехідних металів включаючи MoS_2 , WS_2 , $MoSe_2$, WSe_2 , ReS_2 і $ReSe_2$, шаруваті оксиди металів (MoO_3 і SnO_2), шаруваті напівпровідники III-VI груп, дийодиди кадмію та свинцю, топологічні ізолятори та інші, привернули увагу завдяки залежності їх фізичних та хімічних властивостей від товщини [2]. Також, окрім наявності великого співвідношення площі поверхні до об'єму, ці матеріали володіють напівпровідниковими властивостями із відповідною шириною забороненої зони, що відкриває перспективи їх практичного застосування [3]. В цьому плані ефективна модифікація 2D матеріалів відкриває широкі можливості цілеспрямованої реалізації їх властивостей у опто- та наноелектроніці, сенсоріці та ін. [4,5].

Впровадження в кристалічну ґратку шаруватих напівпровідників елементів із групи перехідних металів із незаповненою $3d$ - чи $4f$ - оболонкою призводить до утворення нового класу матеріалів, які отримали назву шаруватих магніторозчинених напівпровідників (МРН) [6]. Основною особливістю даних матеріалів є прояв s , p – d обмінних взаємодій між зонними носіями та магнітними іонами. Зокрема, це стосується і широкозонного ($E_g = 2.3$ - 2.55 eV) дийодиду свинцю, 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. Цей матеріал знайшов широке застосування в медицині, неруйнівній дефектоскопії, гамма та X-променевої спектроскопії [7, 8].

Поряд із інтенсивним дослідженням об'ємних 2D кристалів, останнім часом широко досліджуються квантово-розмірні структури на їх основі. Застосування колоїдної [9], золь-гельної [10] методик, гідротермальної техніки [11] та інших, дозволяють отримувати напівпровідникові наночастинки у формі нанопластин, нанодисків, нанострічок, нанониток. Всі отримані нульвимірні (0D) структури демонструють не тільки прояв квантово-розмірного ефекту, але й анізотропію властивостей. В останні роки основна увага в дослідженні наноструктур на основі дийодиду свинцю присвячена вивченню їх оптичних та магніто-оптичних властивостей [12-15] і майже зовсім відсутні дані по дослідженню їх магнітних властивостей [16, 17].

Методи радіоспектроскопії для дослідження шаруватих магніторозчинених напівпровідників та квантово-розмірних структур на їх основі ще недостатньо широко використовуються. Можна вказати усього кілька робіт по дослідженню поведінки магнітної підсистеми об'ємних кристалів шаруватих МРН методом електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) [18, 19], тоді як дані для наноструктур таких матеріалів майже відсутні [17].

В даній роботі представлено результати експериментального дослідження спектрів електронного парамагнітного резонансу нанокластерів на основі наноструктур $Pb_{1-x}Mn_xI_2$.

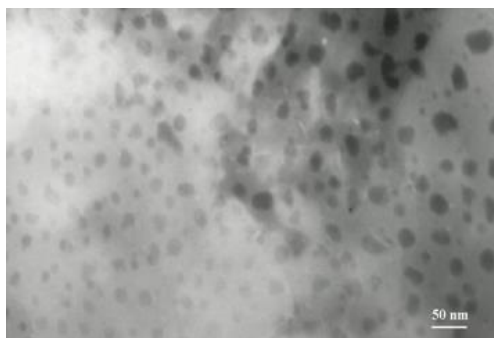
2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Напівпровідникові 0D структури, дисперговані у полімерні матриці представляють цікавий клас органічних/неорганічних гібридних матеріалів як з точки зору фундаментальної фізики так і з точки зору можливостей їх практичного застосування. Термічна стабільність, простота отримання та прозорість

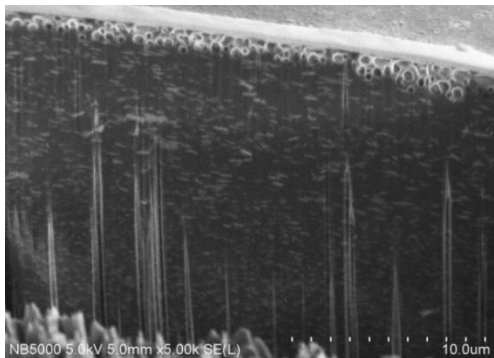
* istolyarchuk@ukr.net

у широкому спектральному інтервалі роблять полімери ідеальними матрицями для створення нанокompatивів із неорганічними частинками.

Для отримання нанокompatивів на основі наноструктур $Pb_{1-x}Mn_xI_2$ нами був використаний метод охолодження киплячого насиченого водного розчину нанокристалів із введенням в якості полімерстабілізатора полівінілового спирту (ПВС) [12, 17]. Електроннографічні дослідження колоїдних розчинів наночастинок та нанокompatивних плівок були проведені при допомозі трансмісійного електронного мікроскопу Tescna Osiris X-FEG TEM з роздільною здатністю 0,136 нм (рис. 1, а). У випадку дослідження колоїдних розчинів, для проведення TEM аналізу, краплинка колоїдної суміші попередньо поміщалась на мідній сітці з вуглецевим напиленням та висушувалась в умовах високого вакууму. Отримані в обидвох випадках результати свідчать про розкид за розмірами отриманих наноструктур у площині XOY, перпендикулярній до вісі с.



а



б

Рис. 1 – а) TEM зображення наночастинок $Pb_{1-x}Mn_xI_2$ у матриці ПВС, б) СЕМ зображення наночастинок в напрямку, паралельному вісі с

Проте, найбільшу зацікавленість становлять дослідження в напрямку, паралельному вісі с, що дозволяє однозначно встановити форму отриманих наночастинок та визначити їх розміри. З цією метою були проведені дослідження за допомогою скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) з використанням мікроскопу FE SEM Hitachi 5500.

Поперечний переріз нанокompatивної плівки здійснювався за допомогою сфокусованого іонного променя (FIB). На рис.1, б наведено СЕМ зображення наночастинок $Pb_{1-x}Mn_xI_2$ диспергованих у матрицю ПВС в напрямку, паралельному вісі с. Як свідчать результати електроннографічних досліджень, основною особливістю отриманих нанорозмірних структур є їх пластинчато-подібна форма з відносно довільними розмірами в площині XOY та дискретними товщинами, кратними одному моноатомному шару I–Pb–I (0,7 нм), що добре узгоджується із результатами оптичних досліджень [12].

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 у діапазоні 100 – 350 К з використанням криогенної системи Bruker ER4131VT з програмним забезпеченням Bruker Elexsys.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

На рис. 2 наведено спектри електронного парамагнітного резонансу у X- та Q-діапазонах для наночастинок $Pb_{1-x}Mn_xI_2$, диспергованих у полімерну матрицю, при кімнатній температурі. Для наночастинок із вмістом марганцю до 8 % спостерігається суперпозиція двох структур у X-діапазоні. Перша структура у вигляді широкої лінії проявляється в інтервалі магнітних полів ΔB 76 мТл – 104,7 мТл. Друга, як і для об'ємних кристалів, складається із шести ліній надтонкої структури для іонів Mn^{2+} . При зростанні концентрації магнітної компоненти для кристалів з $x > 0,01$ та для наночастинок із $x > 0,08$ надтонка структура трансформується в одну широку смугу.

Марганець має електронну конфігурацію $3d^5$, тобто має наполовину заповнену $3d$ -оболонку. Іон Mn^{2+} має основний стан ${}^6S_{5/2}$, що при відсутності магнітного поля відповідає шестикратному виродженню. Для помітного розщеплення основного стану потрібні збурювання високого порядку [20]. Останнє можливо в сильно анізотропних кристалах, наприклад, шаруватих сполуках типу GaSe [21]. У середніх та слабких кристалічних полях іон марганцю залишається в S стані. У кубічному кристалічному полі таке розщеплення надзвичайно мале і тонка структура практично не спостерігається. У цьому випадку спостерігається тільки надтонке розщеплення, викликане взаємодією ядра стабільного ізотопу ${}^{55}Mn$ (спін $I = 5/2$) з електронами незаповненої оболонки. Спектр такого розщеплення представляє $2I + 1$ ліній надтонкої структури, тобто шість рівновіддалених одна від одної ліній. Спіновий гамільтоніан для $3d^5$ ${}^{55}Mn^{2+}$ іонів у квадратичному полі кристала для орторомбічного представлення виражається формулою [22]:

$$H_S = g\mu_B BS + g_N\mu_N BI + AS \times I + D \left[S_z^2 - \frac{1}{3} S(S+1) \right] + E(S_+^2 + S_-^2) \quad (1)$$

де перша частина відповідає за електрон – зесманівську та ядро – зесманівську взаємодію, відповідно. Величини μ_B та μ_N виражають борівський та ядерний магнетон; g – спектроскопічний тензор. Третя частина рівняння відповідає за взаємодію між локалізованими електронними та ядерними спінами в іонах марганцю, де кожен електронний перехід розщеплюється на шість додаткових рівнів, які характеризуються ядерним магнітним квантовим числом ($m_1 = \pm 5/2, \pm 3/2, \pm 1/2$). Останні доданки виражають другий порядок розщеплення за полем, де $S_{\pm} = S_x \pm iS_y$, D та E – осьовий та орторомбічний параметри. Гамільтоніан у рівнянні (1) визначає 5 переходів ЕПР, кожен з якого розкладається на шість компонент надтонкої взаємодії з ядерним спіном $^{55}\text{Mn}^{2+}$. Для $D = E = 0$ п'ять переходів ЕПР перекриваються, але зсуваються від відносно один одного, якщо D або/та E приймають скінченне значення.

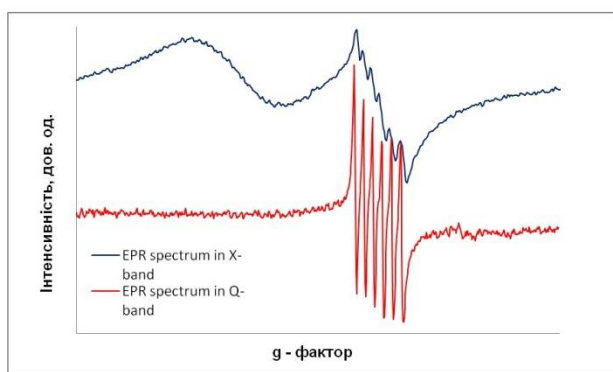


Рис. 2 – Спектри ЕПР у X- та Q-діапазонах для наночастинок $\text{Pb}_{0,97}\text{Mn}_{0,03}\text{I}_2$ у матриці полівінілового спирту

Спектр електронного парамагнітного резонансу, який ми спостерігали, є типовим для іонів Mn^{2+} у полікристалічних зразках. Основний спектр складається з типової надтонкої структури (шість ліній для $5/2$ ядерного спіну) та переходу між спіновими рівнями $m_s = -1/2$ та $m_s = +1/2$, який описує широка лінія. Широка лінія, в свою чергу, складається із 4-ох розширених ліній, що відповідають іонам Mn^{2+} в об'ємних кристалах [23] та наноструктурах [24], які виникають внаслідок переходу між спіновими рівнями $m_s = -5/2$ та $m_s = -3/2$, $m_s = -3/2$ та $m_s = -1/2$, $m_s = +1/2$ та $m_s = +3/2$, $m_s = +3/2$ та $m_s = +5/2$.

Нами були проведені дослідження кутової залежності спектрів ЕПР для двох орієнтацій магнітного поля: вздовж та перпендикулярно вісі обертання площини зразка при кімнатній температурі. На рис. 3 наведено кутову залежність спектрів ЕПР нанокристалів $\text{Pb}_{0,92}\text{Mn}_{0,08}\text{I}_2$ при кімнатній температурі. Подальше зростання концентрації марганцю призводить до трансформації ліній надтонкої структури в одну широку лінію. Проведені обчислення ефективного g -фактора $g_{\text{eff}} = 1,995$ добре узгоджуються із даними роботи [19] та демонструють ізотропний характер. Слід зазначити, що ширина лінії, визначена у даній роботі в 45,3 мТл є дещо менша ніж у наших дослідженнях. Проведені дослідження кутової залежності спектрів ЕПР для наночастинок у X- та Q-діапазонах дозволили точно визначити сталу

надтонкої структури $A = 9,3$ мТл та відстань між піками резонансної лінії $B_{pp} = 53,4$ мТл. Отримані результати добре узгоджуються з теоретичними даними, отриманими для об'ємних кристалів $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{I}_2$ [19].

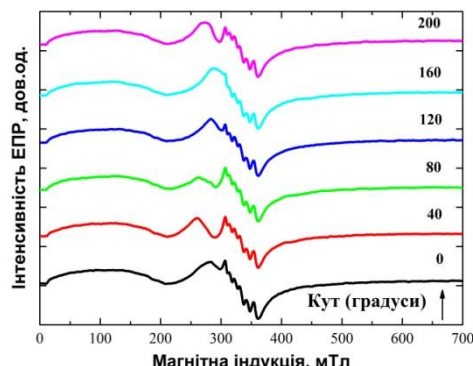


Рис. 3 – Кутова залежність спектрів ЕПР для наночастинок $\text{Pb}_{0,92}\text{Mn}_{0,08}\text{I}_2$ у матриці ПВС при кімнатній температурі

Для наночастинок $\text{Pb}_{1-x}\text{Mn}_x\text{I}_2$ із концентрацією магнітної компоненти в межах $0,03 \leq x \leq 0,08$ проявляється, як було вже зазначено, анізотропна широка лінія в області 76,2 мТл-104,7 мТл. Дана лінія може бути пов'язана з взаємодією між іонами марганцю, розташованими на поверхнях різних нанокристалів. Таке припущення задовільно пояснює малої інтенсивності сигнал ЕПР при $x < 0,01$ та при $x > 0,15$. При низьких концентраціях Mn ця лінія проявляється не досить чітко за рахунок великої віддалі між поверхневими іонами магнітної домішки, зумовленою їх загальною малою концентрацією. У випадку $x > 0,15$ дана лінія не спостерігається внаслідок сильної взаємодії між магнітними домішками, що розташовуються як в межах шару, так і у міжшаровому просторі наночастинок, і взаємодія між ними нівелює дану лінію. У цьому ж інтервалі концентрацій марганцю ми спостерігали ще одну лінію в межах 260-280 мТл (рис.3). Визначені значення g -фактора становлять для даної лінії $g_{||} = 2,05$ та $g_{\perp} = 2,15$, що свідчить про різну симетрію локального поля, що діє на іони марганцю.

Оскільки, інтенсивність сигналу ЕПР прямо пропорційна до відстані між розщепленими рівнями спіну, то загальна форма лінії сигналу буде чутливою до змін, які відбуватимуться при зміні температури. Нами були проведені дослідження температурної залежності інтенсивності сигналів ЕПР та відстані між піками надтонкої структури іонів марганцю (рис. 4). При пониженні температури для тонких шарів із $x > 0,01$ надтонка структура трансформується у широку лінію, інтенсивність якої зростає з пониженням температури, що свідчить про зростання обмінних взаємодій. Водночас, надтонка структура для наночастинок із концентрацією марганцю в діапазоні $0,03 \leq x \leq 0,08$ зберігається до 100 К. Характерним є також спостереження температурної залежності лінії в діапазоні 260-280 мТл для вказаного діапазону концентрацій марганцю в наночастинках. Проведений аналіз кутових та температурних залежностей для даної резонансної лінії вказує на феро-

магнітний характер обмінної взаємодії між іонами Mn як у міжшаровому просторі, так і в кристалічному шарі. Ми вважаємо, що у таких квантово-розмірних структурах цілком можливе утворення пар типу $Mn_1(I)-Mn_2$, і, можливо, $Mn_1-I-Pb-Mn_2$, де іон Mn_1 локалізований у міжшаровому просторі, а Mn_2 – у шарі. Непряма обмінна взаємодія за участю таких пар об'єднує сусідні кристалічні шари, внаслідок чого виникає тривимірний магнітний порядок. Подібну поведінку магнітної підсистеми іонів марганцю автори [25] спостерігали для кристалів шаруватого магніторозчиненого напівпровідника $In_{1-x}Mn_xSe$.

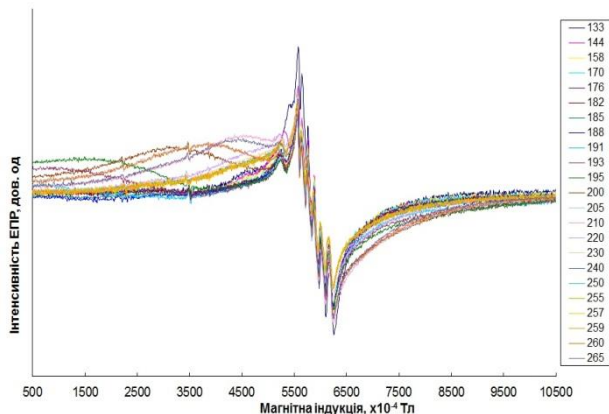


Рис. 4 – Температурна залежність спектрів ЕПР для наночастинок $Pb_{0.99}Mn_{0.01}I_2$ у матриці полівінілового спирту

Для аналізу температурної залежності інтегральної інтенсивності, яка є пропорційною до магнітної сприйнятливості χ , використовувався закон Кюрі-Вейса (рис.5):

$$(\chi - \chi_0)^{-1} (T) = (T - \Theta_{cw}) / C \quad (2)$$

де C – константа Кюрі, що залежить від типу речовини, Θ_{cw} – парамагнітна температура Кюрі, а χ_0 – магнітна сприйнятливості, яка не залежить від температури для діамагнітної матриці та інших парамагнітних представлень Паулі.

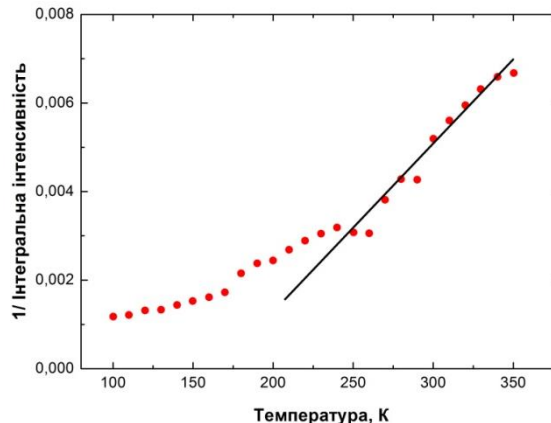


Рис. 5 – Температурна залежність оберненої інтегральної інтенсивності для нанокристалів $Pb_{0.92}Mn_{0.08}I_2$. Лінія – теоретичні обчислення, точки – експериментальні дані

Лінійне зростання $\chi^{-1}(T)$ з температурою, що узгоджується із законом Кюрі-Вейса (2), є підтвердженням феромагнітного впорядкування у досліджуваних нанокристалах. Встановлене додатне значення температури Кюрі-Вейса однозначно вказує на феромагнітне впорядкування у даних наноструктурах $Pb_{1-x}Mn_xI_2$.

4. ВИСНОВКИ

Проведені електронографічні дослідження свідчать про отримання пластинчато-подібних наноструктур $Pb_{1-x}Mn_xI_2$ із поперечними розмірами до 50 нм та товщинами, кратними товщині одного монослою шару I-Pb(Mn)-I. Проведені дослідження кутових та температурних залежностей спектрів електронного парамагнітного резонансу для наночастинок $Pb_{1-x}Mn_xI_2$ вказують на наявність феромагнітного впорядкування. У таких квантово-розмірних структурах цілком можливе утворення пар типу $Mn_1(I)-Mn_2$, і, можливо, $Mn_1-I-Pb-Mn_2$, де іон Mn_1 локалізований у міжшаровому просторі, а Mn_2 – у шарі. Непряма обмінна взаємодія за участю таких пар об'єднує сусідні кристалічні шари, внаслідок чого і виникає тривимірний магнітний порядок.

Magnetic studies of $PbMnI_2$ Layered Diluted Magnetic Semiconductor Nanoparticles

I.D. Stolyarchuk¹, I. Rogalska², S.V. Koretskii¹, I. Stefaniuk²

¹ Ivan Franko Drohobych Pedagogical University, 24, I. Franko Str., 82100 Drohobych, Ukraine

² University of Rzeszow, 16a, Rejtana Str., 35959 Rzeszow, Poland

We report a study of the $Pb_{1-x}Mn_xI_2$ nanoparticles using electron paramagnetic resonance (EPR). The nanocomposites containing the diluted magnetic semiconductor nanocrystals of $Pb_{1-x}Mn_xI_2$ with x in the range from 0 to 0,15 have been prepared by embedding them into polyvinylalcohol matrices using colloidal technology. The EPR spectra of nanocrystals consist of an intense broad line and several weak narrow lines which correspond to hyperfine spectra of Mn^{2+} ions. The angular and temperature dependence of EPR spectra suggests of strong spin exchange interactions due to presence of magnetic ions in the nanoparticles and demonstrates behaviors typical for ferromagnetic state.

Keywords: $PbMnI_2$, Diluted magnetic semiconductors, Electron paramagnetic resonance, Nanoparticles, nanocrystal, Exchange interactions.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

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. A. Gupta, T. Sakthivel, S. Seal, *Prog. Mater. Sci.* **73**, 44 (2015).
3. S.Z. Butler, S.M. Hollen, L. Cao, Y. Cui, J.A. Gupta, H.R. Gutierrez, T.F. Heinz, S.S. Hong, J. Huang, A.F. Ismach, *ACS Nano* **7**, 2898 (2013).
4. Ziqi Li, Feng Chen, *Appl. Phys. Rev.* **4**, 011103 (2017).
5. A.P. Bakhtinov, V.M. Vodopyanov, V.I. Ivanov, Z.D. Kovalyuk, I.G. Tkachuk, V.V. Netyaga, O.S. Lytvyn, *J. Nano- Electron. Phys.* **10** No 1, 01020 (2018).
6. P.I. Nikitin, A.I. Savchuk, *Sov. Phys. Usp.* **33**, 974 (1990).
7. J. Ponpon, *Detect. Assoc. Equip.* **551**, 15 (2005).
8. J. Condeles, M. Mulato, *J. Phys. Chem. Solids* **89**, 39 (2016).
9. J.P. Ponpon, M. Amann, *Cryst. Res. Tech.* **42**, 253 (2007).
10. Yu.A. Barnakov, S. Ito, I. Dmitruk, S. Tsunekawa, A. Kasuya, *Scripta Materiala* **45**, 273 (2001).
11. G. Zhu, P. Liu, M. Hojamberdiev, J. Zhou, X. Huang, B. Feng, R. Yang, *Appl. Phys. A* **98**, 299 (2010).
12. A.I. Savchuk, V.I. Fediv, Ye.O. Kandyba, T.A. Savchuk, I.D. Stolyarchuk, P.I. Nikitin, *Mater. Sci. Eng. C* **19**, 62 (2002).
13. A. Sengupta, K. Mandal, J. Zhang, *J. Phys. Chem. B* **104**, 9396 (2000).
14. M.M. Abutalib, I.S. Yahia, *J. Mol. Struct.* **1138**, 215 (2017).
15. M. Shkir, I.S. Yahia, S. AlFaify, M.M. Abutalib, S. Muhammad, *J. Mol. Struct.* **1110**, 83 (2016).
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).
17. I.D. Stolyarchuk, A.I. Savchuk, V.V. Makoviy, O.A. Shporta, O.A. Savchuk, I. Stefaniuk, I. Rogalska, *Proc. SPIE* **9066**, 906617-1 (2013).
18. V.V. Slyn'ko, A.G. Khandozhko, Z.D. Kovalyuk, A.V. Zaslonskin, V.E. Slyn'ko, M. Arciszewska, W.D. Dobrowolski, *Semiconductors* **39** No 7, 742 (2005).
19. F.V. Motsnyi, V.G. Dorogan, Z.D. Kovalyuk, S.M. Okulov, A.M. Yaremko, *physica status solidi B* **242**, 2427 (2005).
20. Г. Верткейм, А. Хаусман, В. Зандер, *Электронная структура точечных дефектов*, 208 (М.: Атомиздат: 1977) (G. Vertkheym, A. Khausman, V. Zander, *Elektronnaya struktura tochechnykh defektov*, 208 (М.: Atomizdat: 1977)) [In Russian].
21. В.И. Коновалов, С.С. Ищенко, С.М. Окулов, *ФТТ* **6**, 1842 (1980) (V.I. Kononov, S.S. Ishchenko, S.M. Okulov, *FTT* **6**, 1842 (1980)) [In Russian].
22. S.K. Misra, *Physica B* **240**, 183 (1997).
23. M. Qazzaz, G. Yang, S.H. Xin, L. Montes, H. Luo, J.K. Furdyna, *Solid State Commun.* **96**, 405 (1995).
24. W. Zheng, Z. Wang, J. van Tol, N.S. Dalal, G.F. Strouse, *Nano Lett.* **12**, 3132 (2012).
25. V.V. Slyn'ko, A.G. Khandozhko, Z.D. Kovalyuk, V.E. Slyn'ko, A.V. Zaslonskin, M. Arciszewska, W. Dobrowolski, *Phys. Rev. B* **71**, 245301 (2015).