

УДК 539.143.43;543.422.25

З.Д. Ковалюк, Є.І. Слинько, О.Г. Хандожко*
**Ядерний квадрупольний резонанс в політипних
сполуках GaSe та InSe**

*Чернівецьке відділення Інституту проблем матеріалознавства НАН України,
58001, м. Чернівці, вул. І. Вільде, 5, тел. (03722) 2-51-55,*

E-mail: chimsp@unicom.cv.ua

** Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича, кафедра
радіотехніки, 58012, м. Чернівці, вул. Коцюбинського 2, тел. (03722) 4-24-36,*

E-mail: rmd@chnu.cv.ua

Досліджено ядерний квадрупольний резонанс на ізотопах ^{69}Ga і ^{115}In в шаруватих сполуках GaSe та InSe. Аналіз резонансних спектрів проведено, виходячи з політипності даних сполук та ймовірності утворення упорядкованих структурних фрагментів в основних кристалічних модифікаціях.

Ключові слова: ядерний квадрупольний резонанс, ізотопи, шаруваті сполуки, політипи, спектри, структурні фрагменти.

Стаття поступила до редакції 18.06.2001; прийнята до друку 22.09.2001

I. Вступ

Методи ядерного квадрупольного резонансу (ЯКР) ще не одержали широкого розповсюдження при вивченні властивостей шаруватих напівпровідників. Зокрема, вивченню ЯКР у сполуках на основі халькогенідів елементів III групи присвячено не більше десятка робіт. В роботах [1,2] зроблена спроба вивчити проблему поліморфізму в шаруватих структурах групи GaS (GaS, GaSe і InSe) на основі аналізу спектрів ЯКР. Авторам вдалося показати широкі можливості методу ЯКР у з'ясуванні природи хімічного зв'язку і особливостей кристалічної структури.

Структура шаруватих кристалів складається з чотирикратних шарів, упакованих у послідовності халькоген-метал-метал-халькоген. Слабкий хімічний зв'язок між шарами типу Ван-дер-Ваальса сприяє утворенню різних політипів (ϵ , β , γ і δ), що відрізняються послідовністю

укладання моношарів. Що стосується виявлення різних політипних модифікацій, то метод ЯКР знаходиться поза конкуренцією навіть в порівнянні з методами рентгено- чи електронно-дифракційного аналізу. Завдяки надзвичайно високій чутливості до градієнтів електричного поля, ЯКР виявляє зсув вузла в ґратці, на порядок менший, ніж рентгенівські методи.

В даній роботі застосовано стаціонарний метод дослідження ЯКР на ядрах ^{69}Ga і ^{115}In в кристалах GaSe і InSe. Аналіз резонансних спектрів проведено з врахуванням наявних у літературі даних з політипності шаруватих кристалів групи GaS

II. Методика вимірювання

Для спостереження ЯКР в шаруватих матеріалах була використана типова

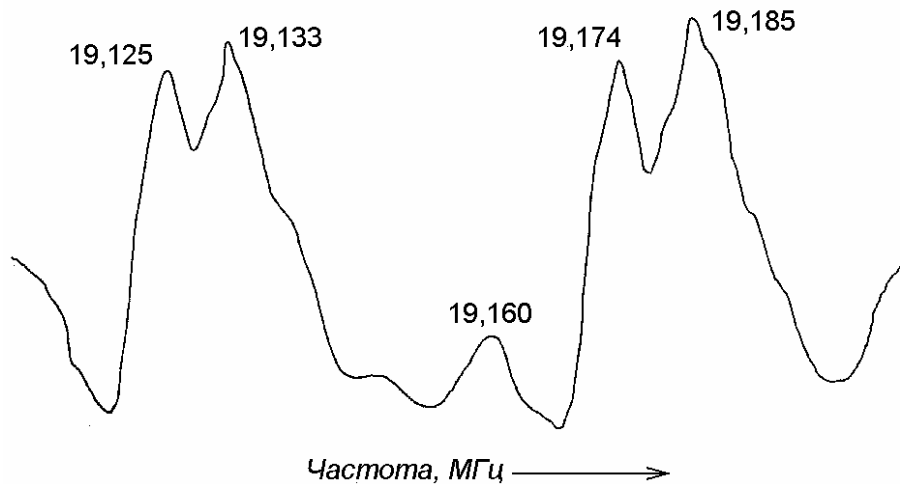


Рис. 1. ЯКР ^{69}Ga в монокристалічному GaSe при $T = 290\text{ K}$.

структура спектрометра, яку звичайно застосовують при розгортці спектрів із синхронною демодуляцією резонансних сигналів [3]. Особлива увага була приділена розробці спін-детектора, який головним чином визначає співвідношення сигнал/шум на виході спектрометра. В якості вхідного пристрою спектрометра – датчика сигналу ЯКР – був застосований пороговий генератор (автодин) на польових транзисторах [4]. В стаціонарних методах ЯКР велике розповсюдження отримали надрегенераторні спін-детектори (завдяки досить високій чутливості) [3]. Проте через широкосмуговість спектра генерованих коливань вони мало придатні для виявлення тонкої структури ліній. Саме через перекриття резонансних ліній авторам роботи [1] не вдалося повною мірою з'ясувати особливості ЯКР, обумовлені наявністю політипів. В той же час генератори неперервної дії (неперервна генерація в.ч. коливань) дозволяють з високою точністю виявляти мультиплетні спектри. Як показали наші дослідження, при відповідній розробці схеми і ретельно продуманій конструкції автодинні спін-детектори за чутливістю не поступаються надрегенераторним датчикам.

З метою ослаблення синхронної завади, що неминуче виникає як при частотній модуляції, так і при модуляції квадрупольної взаємодії магнітним полем, нами була застосована біполярна форма модулюючої напруги [5].

Експериментальні результати та їхнє обговорення

Дослідження ЯКР проводилися на монокристалах GaSe і InSe, вирощених методом Бріджмена. При цьому використовувалися зразки об'ємом від $0,25$ до 10 см^3 . Покращення відношення сигнал/шум при спостереженні резонансів у малих об'ємах досягалося за допомогою аналізатора-накопичувача спектрів Ф37.

Спектри ЯКР в GaSe. Досліджувалися монокристали, що були отримані в різних технологічних умовах – при великому градієнті температури на фронті кристалізації (зразки № 1) і при малому (зразки № 2). Спостереження спектрів ЯКР проводилися на ізотопах ^{69}Ga (ядерний спін $I=3/2$) з відносно великим квадрупольним моментом $eQ=0,2318 \cdot 10^{-24}\text{ см}^2$. Оскільки спін ядер галію $I=3/2$, то згідно з правилами відбору повинен спостерігатися один перехід між рівнями квадрупольної енергії ($\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$). Резонансна частота такого переходу визначається виразом [3]:

$$\nu = \frac{eQq_{zz}}{2} \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}}, \quad (1)$$

де q_{zz} - градієнт електричного поля (ГЕП) на ядрі, а η - параметр асиметрії ГЕП.

Проте в спектрах ЯКР ^{69}Ga на зразках серії № 1, записаних при великих рівнях зеєман-модуляції (80–100 Гс), спостерігаються два чітких дублети, як і в роботі [2]. При температурі $T=291\text{ K}$ частоти піків, що виділяються, складають, відповідно, 19,125;

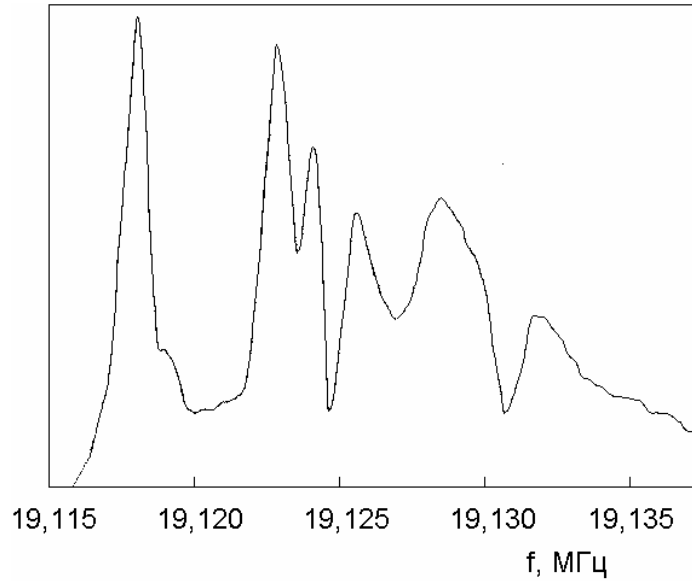


Рис. 2. Тонка структура лінії ЯКР – дублета (ділянка “S”).

19,133; 19,174 і 19,185 МГц (рис. 1). Крім того, в наших спектрах реєструється чітко виражена симетрична лінія на частоті 19,160 МГц, розташована між двома дублетами. Застосувавши малий рівень частотної модуляції, ми вперше спостерігали тонку структуру лінії дублета (рис. 2). Спектр ЯКР у зразках серії № 2 також складається з двох дублетів, але з трохи іншою структурою вершин ліній. На противагу зразкам серії №1 тут тонка структура спектра проявляється слабо.

Відповідно до роботи [2] два чітко виражених дублети в спектрах ЯКР ^{69}Ga є результатом існування двох ϵ і γ - політипів у GaSe, кожний з яких створює свій дублет. Виникнення дублета обумовлено наявністю всередині елементарної комірки кожного з політипів двох різних металічних станів [2]. Симетричну лінію на частоті 19,160 МГц, найбільш ймовірно, можна віднести до β -політипу GaSe, який в елементарній комірці має один стан галію. Необхідно зазначити, що в [2], незважаючи на використання для реєстрації ЯКР імпульсної методики з Фур'є-перетворенням спектра, тонка структура ліній не була виявлена. Не виключено, що це пов'язано з проведенням експерименту на полікристалічних зразках. Як вище відзначалося, тонка структура резонансних спектрів ^{69}Ga виявлена в зразках серії №1, отриманих в умовах великого градієнта температури на фронті

кристалізації. Чіткість ліній ЯКР вказує на існування упорядкованих структурних фрагментів на фоні ϵ і γ - політипів GaSe. Це припущення цілком логічне, оскільки GaSe може існувати в чотирьох модифікаціях (ϵ , β , γ і δ – політипи). Першопричиною виникнення різних політипів є наявність дефектів укладання, характерних для шаруватих кристалів [6].

Наявність тонкої структури в зразках серії №1 і її слабкий прояв у зразках серії №2 свідчить про вплив технологічних умов на формування різних структурно упорядкованих фрагментів, вбудованих у ϵ чи γ -політипи. Дійсно, при великому градієнті температури на фронті кристалізації зростає кількість упорядкованих дефектів укладання, що сприяє утворенню зазначених вище фрагментів. При малому градієнті температури число дефектів не зменшується, однак вони невпорядковані.

Відзначимо, що спектри ЯКР не спостерігалися на порошкових зразках з розміром зерен ≤ 40 мкм. Це означає, що існує деякий критичний розмір упорядкованих утворень, нижче якого ЯКР не виявляється. Подальші дослідження ЯКР в залежності від розміру зерен дозволять оцінити його.

Спектри ЯКР ^{115}In в InSe. Резонансні лінії ЯКР ізоотопу ^{115}In є досить інтенсивними і не вимагають накопичення

сигналу цифровими методами. Цілком якісні і придатні для аналізу спектри із застосуванням синхронного детектора можуть бути записані за одне 100-секундне проходження. Оскільки ^{115}In має спін $I = 9/2$, то згідно з правилами відбору існують

чотири резонансних переходи: $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$; $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$; $\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 7/2$; $\pm 7/2 \leftrightarrow \pm 9/2$. Частоти ЯКР можуть бути знайдені з виразів [2]:

$$\begin{aligned} v_1 &= \frac{1}{24} eQq_{zz} (1 + 9,0333\eta^2 - 45,691\eta^4); \\ v_2 &= \frac{2}{24} eQq_{zz} (1 - 1,3381\eta^2 + 11,724\eta^4); \\ v_3 &= \frac{3}{24} eQq_{zz} (1 - 0,1857\eta^2 - 0,1233\eta^4); \\ v_4 &= \frac{4}{24} eQq_{zz} (1 - 0,0809\eta^2 - 0,0043\eta^4). \end{aligned} \tag{2}$$

Позначення ті ж, що й у формулі (1). Знаючи експериментальні значення резонансних частот і скориставшись формулами (2), можна визначити параметр асиметрії η і обчислити константи квадрупольного зв'язку e^2Qq_{zz} .

В InSe для ізотопу ^{115}In ми знайшли 4 області резонансних частот, середні значення яких приблизно задовольняють співвідношенню 1:2:3:4. Останнє свідчить про незначну асиметрію градієнта електричного поля на ^{115}In , і його розподіл можна вважати аксіально-симетричним. Отже, у формулах (2) η можна виключити.

Найбільш детально досліджувався апаратурно зручний діапазон частот, що

відповідає переходу $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$. При кімнатних температурах спектр ЯКР розташовується в області $20,400 \div 20,800$ МГц.

На рис. 3 приведено спектр ЯКР ^{115}In в InSe , записаний методом зеєман-модуляції при $T=293$ К. В цьому випадку на зразок накладалося імпульсне магнітне поле до 100 Гс. Великі рівні такої модуляції дають можливість досліджувати більш широкі спектри і при цьому реєструвати первісні лінії резонансного поглинання. Як бачимо, спектр складається з трьох мультиплетних груп (тобто кожна група має тонку структуру) з максимальною інтенсивністю ліній на частотах 20,495; 20,575 і 20,672

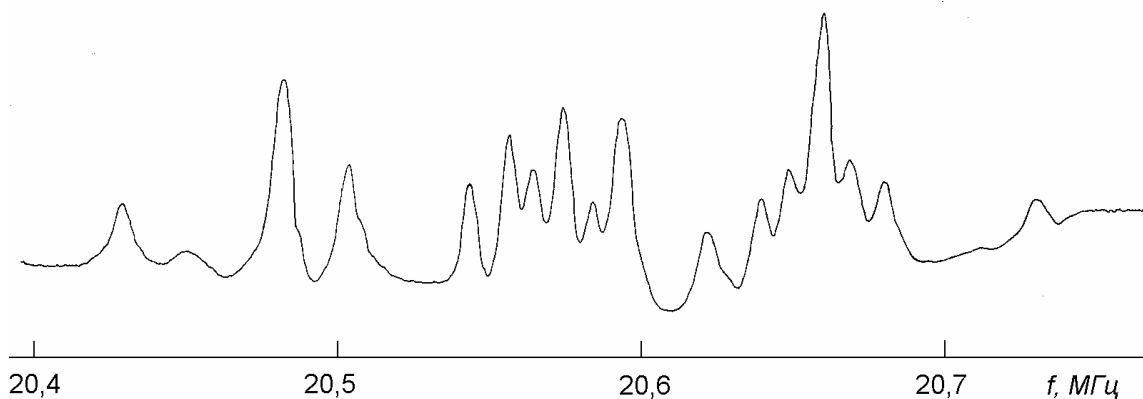


Рис.3. Спектр ЯКР ^{115}In в монокристалічному InSe , який отримано методом зеєман-модуляції. $T = 293$ К.

МГц відповідно.

Отримані нами спектри відрізняються від наведених у роботі [2]. Насамперед, лінії другого мультиплету близькі по інтенсивності з лініями першого і третього мультиплету. Це означає, що поряд з передбачуваними β і γ -політипами може існувати ще одна модифікація InSe або інша фаза типу In_6Se_7 [2].

Як і у випадку GaSe, ми вважаємо, що тонка структура спектрів ^{115}In викликана існуванням упорядкованих областей в основних політипних утвореннях. Це підтверджується характером спектрів,

отриманих на зразках серій №1 і №2.

Відзначимо, що такі ж складні спектри спостерігалися і на інших резонансних переходах. При цьому із збільшенням частоти інтенсивність ЯКР і розрізна здатність зростали.

Таким чином, проведені дослідження ЯКР у GaSe і InSe підтверджують складність проблеми поліморфізму в шаруватих кристалах. Для детального вивчення політипів необхідно проводити комплексні дослідження із залученням різних експериментальних методик.

- [1] T.J. Bastow, H.J. Whitfield. Nuclear Quadrupole Resonance of ^{69}Ga and ^{115}In in Chalcogenides MX and M_2X_3 // *Journal of magnetic resonance*, **20**, P.1-10, (1973).
- [2] T.J. Bastow, I.D. Cambell, H.J. Whitfield. A ^{69}Ga and ^{115}In NQR studi of polytypes of GaS, GaSe and InSe // *Solid. State Com.* **39**, P. 307-311 (1981).
- [3] В.С. Гречишкин. Ядерные квадрупольные взаимодействия в твердых телах. М.: Наука, сс. 77-93, С.15 – 22, (1973).
- [4] А.Г. Хандожко, Е.И. Слинко. Автодинный детектор сигналов для исследования магнитного резонанса и размерных эффектов в полупроводниках // *Приборы и техника эксперимента*, **5**, С.110-112. (1988).
- [5] Джонминь Ли, Сун Хо Чох. ЯКР-спектрометр Робинсона на полевих транзисторах // *Приборы для научных исследований*. **53** (2), сс.109-112. (1982).
- [6] J.M. Terhell. Polytypism in the III – VI Layer Compounds // *Progr. Cryst. Growth and Charact.* **5**, P. 55 – 110 (1983).

Z.D. Kovalyuk, E.I. Slyn'ko, O.G. Khandozhko
**Nuclear Quadrupole Resonance in GaSe and InSe
 Polytype Compounds**

*Chernivtsy Department of Institute of Material Sceince Problems NAS Ukraine,
 58001, Chernivtsy, 5, I. Vilde Str., tel. (03722) 2-51-55,
 E-mail: chimsp@unicom.cv.ua
 *Yuriy Fedkovych Chernivtsy State University, Radiotechn. Dept,
 58012, Chernivtsy, 2, Kotsyubynskiy Str. tel. (03722) 4-24-36,
 E-mail: rmd@chmu.cv.ua*

The nuclear quadrupole resonance on ^{69}Ga and ^{115}In isotopes has been investigated in GaSe and InSe layer compounds. The analysis of resonance spectra is carried out, proceeding from polytypes of these compounds and probability of formation of the ordered structural fragments in the basic crystal modifications.