

## ОРІЄНТАЦІЙНА ЗАЛЕЖНІСТЬ ЯКР В InSe

В.В.Браїловський, О.Є.Іларіонов, Г.І.Ластівка, О.Г.Хандожко

Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича,  
вул. Кошубинського, 2, Чернівці, 58012  
e-mail: rt-dpt@chnu.cv.ua

У шаруватій сполуці InSe спостерігаються складні спектри ЯКР  $^{115}\text{In}$ , які обумовлені наявністю структурних дефектів – політипів. Кратне співвідношення середніх частот спектрів ЯКР, які відповідають чотирьом резонансним переходам квадрупольних ядер із спіном  $I = 9/2$ , підтверджує наявність у кристалічній структурі InSe аксіальної симетрії градієнта електричного поля на ядрах In. Проте орієнтаційна залежність інтенсивності спектрів ЯКР від кута між головною кристалічною віссю  $c$  і вектором високочастотного поля  $H_1$  укажуть на присутність фаз, де аксіальна симетрія порушується.

### Вступ

Монокристали селеніду індію (InSe) належать до шаруватих напівпровідникових матеріалів групи GaS, які останнім часом привертають особливий інтерес дослідників. Це викликано не тільки великою кількістю фізичних явищ, породжених сильною анізотропією кристалічної структури, а й можливістю їх широкого практичного застосування [1]. Кристалічна структура InSe формується таким чином, що в межах основного шару зв'язки мають, головним чином, ковалентний характер, а між шарами – ван-дер-ваальсівський. Завдяки цьому в InSe формуються моноатомні шари Se-In-In-Se (рис.1).

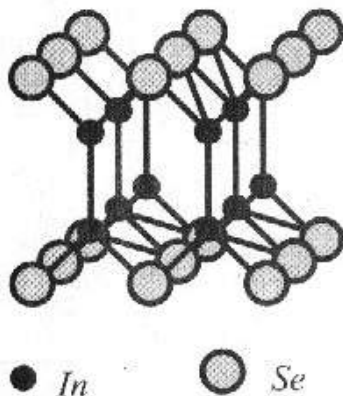


Рис.1. Будова кристалічного шару InSe.

Кристалічна структура шаруватого напівпровідникової сполуки InSe припускає наявність аксіально-симетричного градієнта електричного поля в напрямі зв'язку "In-In" (вісь  $c$ ). Це впливає з результатів рентгенографічних досліджень кристалічної структури сполук групи GaS [2], а також з експериментів електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) [3]. Проте прямий доказ існування аксіально симетричного електричного поля в шаруватих кристалах можливий за допомогою ядерного квадрупольного резонансу (ЯКР). Останній є досить ефективним методом дослідження досконалості кристалічної структури і локальної симетрії у місці розташування резонансного ядра [4]. Монокристали GaS, GaSe, InSe взагалі є зручними об'єктами для дослідження електронної і кристалічної структури за допомогою ЯКР. Це обумовлено тим, що ізотопи  $^{69}\text{Ga}$ ,  $^{71}\text{Ga}$  та  $^{115}\text{In}$  мають квадрупольними моменти і є досить широко розповсюджені в природі – відповідно 60,2%, 39,8% і 95,84% [5]. Наявність градієнта електричного поля в сильно анізотропній кристалічній структурі цих сполук створює сприятливі умови для спостереження ЯКР вищевказаних ядер. У даній роботі проведено дослідження інтенсивності ліній спектру ЯКР залежно від орієнтації головної кристалічної вісі  $c$

відносно вектора високочастотного поля  $H_1$  з метою виявлення структурних дефектів.

### Експеримент

Дослідження спектрів ЯКР проведено в радіочастотному діапазоні 10÷45 МГц за допомогою радіоспектрометра неперервної дії при  $T=293$  К. В ролі давача резонансних сигналів використовувався автодинний спин-детектор [6]. Для досліджень було використано монокристали, отримані методом Бріджмена. Зразки для вимірювань вирізалися з циліндричної частини вирощеного зливка діаметром 16÷18 мм. Довжина зразків знаходилась у межах 20÷30 мм. Відомо, що при вирощуванні шаруватих кристалів монокристалічні шари переважно розташовані вздовж напрямку росту, що сприяло детектуванню сигналу ЯКР. У такому випадку циліндрична форма зразка дозволила повністю заповнювати об'єм котушки коливального контуру спин-генератора (рис.2,а), а напрямок магнітної складової радіочастотного поля  $H_1$  був нормальним до кристалічної осі  $c$ , тобто до напрямку аксіальної симетрії градієнта електричного поля (рис.2, б).

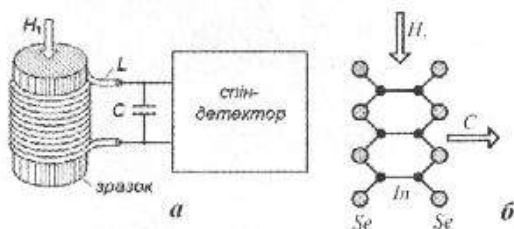


Рис. 2. Розташування кристалічних шарів InSe відносно вектора радіочастотного магнітного поля  $H_1$ : а – розміщення зразка (частина зливка) у котушці індуктивності коливального LC-контурі спин-детектора ЯКР; б – орієнтація вектора  $H_1$  відносно кристалічного атомного шару.

Максимальна інтенсивність сигналу ЯКР досягалася саме за рахунок того, що монокристалічні шари кристалічної структури спрямовані вздовж осі радіочастотної котушки.

Оскільки  $^{115}\text{In}$  має спин  $I = 9/2$ , 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 ( $\nu_1 \div \nu_4$ ), які відповідають даним переходам, можуть бути знайдені з виразів [4]:

$$\begin{aligned} \nu_1 &= \frac{1}{24} eQq_z (1 + 9,0333\eta^2 - 45,691\eta^4); \\ \nu_2 &= \frac{2}{24} eQq_z (1 + 1,3381\eta^2 - 11,724\eta^4); \\ \nu_3 &= \frac{3}{24} eQq_z (1 + 0,1857\eta^2 - 0,1233\eta^4); \\ \nu_4 &= \frac{4}{24} eQq_z (1 + 0,0809\eta^2 - 0,0043\eta^4), \end{aligned} \quad (1)$$

де  $e$  – заряд електрона,  $Q$  – квадрупольний момент ядра,  $q$  – градієнт електричного поля в напрямку  $c$  і  $\eta$  – параметр асиметрії градієнта електричного поля [4]. При аксіально-симетричному розподілі електричного поля  $\eta = 0$  і його можна виключити з виразів (1). В InSe для ізоотопу  $^{115}\text{In}$  було знайдено чотири області резонансних частот середні значення яких (10,25; 20,5; 30,8; 41 МГц) приблизно задовольняють співвідношення  $\nu_1:\nu_2:\nu_3:\nu_4 = 1:2:3:4$ . Останнє свідчить про незначну асиметрію градієнта електричного поля на  $^{115}\text{In}$ , і його розподіл можна вважати аксіально-симетричним. Найбільш детально досліджувався апаратно зручний діапазон частот, що відповідає переходу  $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$ . В цьому випадку спектр ЯКР  $^{115}\text{In}$  при кімнатних температурах розташований в області частот 20,4÷20,7 МГц.

На рис.3 наведено спектр ЯКР  $^{115}\text{In}$  в InSe, записаний методом частотної модуляції при диференційному проходженні резонансних умов [4], тому спостерігаються другі похідні спектральних ліній гаусової форми. Спектр складається з трьох мультиплетних груп із максимальною інтенсивністю ліній на частотах 20,485; 20,540 і 20,595 МГц, відповідно та лінії „4” на частоті 20,652 МГц. Можливі причини появи такого складного спектру ЯКР  $^{115}\text{In}$  в InSe будуть обговорюватися нижче.

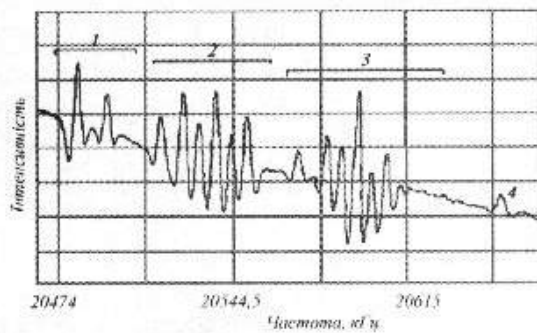


Рис.3. Спектр ЯКР  $^{115}\text{In}$  в  $\text{InSe}$ , що відповідає резонансному переходу  $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$ .  $T=293\text{ K}$ .

Орієнтаційна залежність інтенсивності ЯКР  $^{115}\text{In}$  від кута ( $\varphi$ ) між кристалічною віссю  $c$  і напрямком збуджуючого радіочастотного поля  $H_1$  досліджувалася також у частотній області 20,4÷20,7 МГц. Для проведення вимірів сконструйовано спеціальний пристрій з поворотним кристалотримачем (рис.4). У цьому випадку для досліджень були використані орієнтовані кристалічні зразки розмірами  $10 \times 10 \times 10\text{ мм}^3$ , які у процесі вимірювань повертаються у котушці спіндетектора. Фіксування значень проводилося з кроком  $5^\circ$ . З метою підвищення співвідношення сигнал/шум використовувалося цифрове усереднення спектрів.

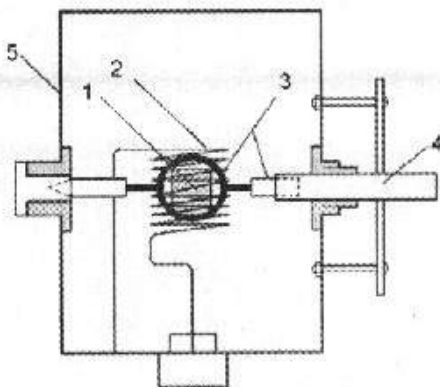


Рис. 4. Пристрій для дослідження орієнтаційної залежності інтенсивності ЯКР: 1 – досліджуваний зразок, 2 – котушка коливального контуру, 3 – кристалотримач, 4 – поворотний вал, 5 – екранований корпус.

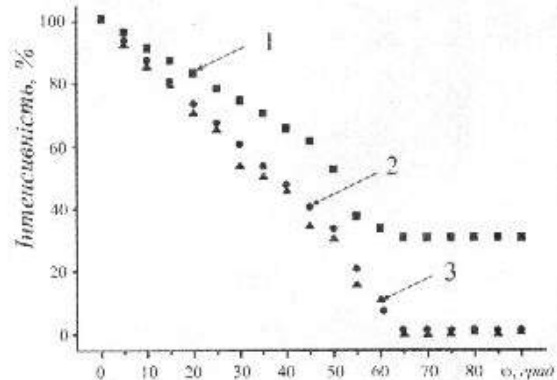


Рис. 5. Графік орієнтаційної залежності інтенсивності ліній ЯКР зразка  $\text{InSe}$ .

На рис.5 наведено графік залежності пікової інтенсивності резонансних ліній для трьох мультиплетних груп у спектрі ЯКР. Для всіх ліній спектру спостерігається залежність інтенсивності від напрямку вектора  $H_1$  відносно кристалографічної вісі  $c$ . Встановлено, що максимум інтенсивності резонансу дійсно відповідає випадку, коли  $H_1 \perp c$ . Якщо ж  $H_1 \parallel c$ , інтенсивність резонансу знижується до нуля (для мультиплетних груп “2”, “3”, рис.3), за винятком ліній у низькочастотній частині спектру ЯКР (група “1”).

### Обговорення результатів

Спостереження спектрів ЯКР  $^{115}\text{In}$  в  $\text{InSe}$  у чотирьох діапазонах частот, середні значення яких приблизно задовольняють співвідношення  $\nu_1:\nu_2:\nu_3:\nu_4 = 1:2:3:4$ , свідчить про незначну асиметрію градієнта електричного поля на ядрах  $^{115}\text{In}$  і його розподіл у кристалічній структурі  $\text{InSe}$  в цілому можна вважати аксіально симетричним. Але це виконується не для всіх резонуючих ядер  $\text{In}$ . Порівняння форми складних спектрів ЯКР  $^{115}\text{In}$ , які записані в різних частотних діапазонах, показує, що вони неоднакові. Тобто кратність у співвідношенні резонансних частот для окремих ліній спектра не зовсім виконується. Тоді можна стверджувати про існування фаз з кристалічною струк-

турою, де аксіальність локального поля в InSe біля металевих вузлів порушується. Вагомим аргументом, на користь такого припущення, є характер орієнтаційної залежності інтенсивності ЯКР  $^{115}\text{In}$  від кута між векторами  $c$  і  $H_1$ . Згідно з роботою [7], у випадку аксіально-симетричного градієнта електричного поля на ядрі, при повертанні кристала до співпадання напрямків  $c$  і  $H_1$ , інтенсивність сигналу ЯКР прямує до нуля. Дійсно, в нашому випадку це виконується для мультиплетних груп, позначених на рисунках цифрами "2" і "3", де при наближенні до кута  $90^\circ$  ( $H_1 \parallel c$ ) резонансні лінії не спостерігаються. При тих же умовах для групи ліній "1" також існує залежність інтенсивності від кута повороту кристала відносно напрямку високочастотного поля котушки  $H_1$ , але вона ніколи не стає рівною нулеві. Згідно [7] це є доказом того, що існує відхилення від аксіально-симетричного розподілу градієнта електричного поля біля резонуючого ядра, тобто параметр асиметрії  $\eta \neq 0$ .

Отримані результати можна пояснити особливістю шаруватої сполуки InSe. В роботі [2] детально описано технологію одержання шаруватих монокристалів GaS, GaSe і InSe, а також показано вплив різних методів вирощування на кристалічні структури. Встановлено, що значну роль у формуванні політипів відіграють дислокації. Особливу увагу в роботі приділено дослідженню дефектів упаковки методами електронної мікроскопії і рентгівівської дифракції. Саме за допомогою останніх було показано, що кристал InSe володіє дуже низькою енергією дефектів упаковки. Тому слід очікувати появу політипів у цій сполуці при вирощуванні кристала у нерівноважних умовах, тобто розплавними методами.

Мультиплетність ліній для всіх резонансних переходів вказує на існування множини політипних утворень в даній

сполуці. Згідно з роботами [2, 8], в InSe, як правило, існує фаза  $\text{In}_6\text{Se}_7$ . Саме наявність нееквівалентних, у кристалічному плані, позицій атомів In  $c$ , на наш погляд, причиною формування окремих груп ліній – мультиплетів (групи "2", "3"). Проте утворення останньої скоріше пов'язано з наявністю квазінесвірозмірного періодичного спотворення кристалічної ґратки [8].

Складний, але упорядкований характер спектрів ЯКР  $^{115}\text{In}$  в InSe, найбільш імовірно, зумовлений наявністю особливостей структурних дефектів, які не спостерігалися іншими методами.

Проведені дослідження ЯКР в InSe підтверджують складність проблеми поліморфізму в шаруватих кристалах, яка потребує подальшого дослідження із залученням різних експериментальних методик.

## Висновки

На підставі результатів проведених досліджень ЯКР в монокристалах InSe можна зробити наступні висновки:

1. Наявність мультиплетних спектрів ЯКР  $^{115}\text{In}$  в InSe вказує на складну політипну структуру шаруватих кристалів даної сполуки.

2. Співвідношення резонансних частот ЯКР, характерних для квадрупольних переходів ядра  $^{115}\text{In}$  із спіном  $I=9/2$ , і орієнтаційна залежність інтенсивності ліній від напрямку вектора високочастотного поля відносно головної кристалічної осі говорять про аксіальну симетрію градієнта електричного поля в InSe.

3. Характер орієнтаційної залежності для ліній в низькочастотній області спектру ЯКР вказує на наявність в InSe кристалічних фаз, де аксіальна симетрія градієнта електричного поля порушується.

### Література

1. М.С.Бродин, И.Б. Блонский, Экситонные процессы в слоистых кристаллах. (Наукова думка, К., 1986).
2. J.C.J.M. Terhell, In: Progr. Cryst. Growth and Characterization of Polytype Struct. V.7(1983), p. 55–110.
3. В.И.Коновалов, С.С.Ищенко, С.М.Окулов, ФТТ 20, 1842 (1980).
4. В.С. Гречипкин. Ядерные квадрупольные взаимодействия в твердых телах (Наука, Москва, 1973).
5. М.В.Власова, П.Г.Каказей, А.М.Калинченко, А.С.Литовченко, Радиоспектроскопические свойства неорганических материалов. Справочник (Наукова думка, К., 1987).
6. В.В.Брайловський, О.Є.Іларіонов, О.Г.Хандожко, П.М. Шпатар, Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах, № 4, 34 (2000).
7. S.Levy, A.Keren, J. Magn. Reson. 167, 317 (2004).
8. T.J.Bastow, I.D.Cambell, H.J.Whitfield, Sol. St. Com. 39, 307 (1981).

## ORIENTATIONAL DEPENDENCE OF NQR IN InSe

V.V.Braylovskij, O.E.Illarionov, G.I.Lastivka, O.G.Khandozhko

Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University,  
Kotsiubynskohi Str. 2, Chernivtsi, 58012  
e-mail: rt-dpt@chnu.cv.ua

In a layered InSe compound complicated NQR spectra of  $^{115}\text{In}$  are observed, resulting from structural defects – polytypes. Multiple ratio of the average frequencies of the NQR spectra, corresponding to four resonant transitions of quadrupole nuclei with  $I = 9/2$  spin, confirms the presence of axial symmetry of electric field gradient at In nuclei in the InSe crystal structure. However, the orientational dependence of the intensity of the NQR spectra on the angle between the main crystallographic axis  $c$  and the high-frequency field vector  $H_1$  show the presence of phases where the axial symmetry is violated.