

бар'єру. Після рівності резонансної енергії та висоти потенційного бар'єру, резонансна енергія зростає при подальшому зменшенні потенціального бар'єру; при переході рівності обох величин час життя частинки в потенційній ямі стрибкоподібно міняється. Для симетричних структур на резонансних енергіях коефіцієнт відбивання дорівнює нулю, а пропускання – одиниці.

1. Zayachuk D.M., Slobodskyu T., Astakhov G.V., Slobodskyu A., Gould C., Schmidt G., Ossau W., and Molenkamp L.W. *Magnetic-field-induced exchange effects between Mn ions and free carriers in ZnSe quantum wells through the intermediately nonmagnetic barrier studied by photoluminescence* // *PHYSICAL REVIEW B*. – 2011. – Vol. 83. – P. 085308 – 1–12. 2. Вакарчук О.І. *Квантова механіка*. – 2-ге вид. – Львів: Львівський національний університет імені Івана Франка, 2004. – 784 с. 3. Давыдов А.С. *Квантовая механика, издание второе*. – М.: Наука, 1973. – 704 с. 4. Вихман Э., Берклеевский курс физики, том IV, *Квантовая физика, издание второе*. – М.: Наука, 1977. – 416 с.

УДК 621.315.592;539.143.4

О.Г. Хандожко¹, Г.І. Ластівка¹, А.П. Саміла¹, З.Д. Ковалюк²

¹ Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
кафедра радіотехніки та інформаційної безпеки,
² Чернівецьке відділення ІПМ НАН України

ЕПР І ЯКР У ШАРУВАТОМУ КРИСТАЛІ GaSe:GD

© Хандожко О.Г., Ластівка Г.І., Саміла А.П., Ковалюк З.Д., 2011

O.G. Khandozhko, G.I. Lastivka, A.P. Samila, Z.D. Kovalyuk

THE EPR AND NQR IN LAYERED CRYSTAL GaSe:Gd

© Khandozhko O.G., Lastivka G.I., Samila A.P., Kovalyuk Z.D., 2011

Досліджений вплив політипної структури GaSe на форму спектрів ЕПР домішки гадолінію у стані Gd^{3+} . Показано, що під час концентрації домішки порядку 10^{18} см^{-3} у шаруватому кристалі існують, щонайменше, три типи парамагнітних центрів. Наявність нееквівалентних позицій іона Gd^{3+} пояснюється присутністю політипних модифікацій в GaSe. Виявлено, що введення парамагнітної домішки в кристал істотно уширює спектр ЯКР.

Ключові слова: шаруваті кристали, політипи, спектри ЯКР.

The influence of the polytype structure of GaSe on the shape of the EPR spectra of gadolinium impurity in a state of Gd^{3+} were studied. Shown that when the impurity concentration of the order 10^{18} cm^{-3} in a layered crystal, there are at least three types of paramagnetic centers. The presence of nonequivalent sites of Gd^{3+} is associated with the presence of polytypic modifications in GaSe. It was found that the introduction of paramagnetic impurities in the crystal is considerably broadened NQR spectra.

Key words: layered crystals, polytypes, the NQR spectra.

Вступ

Легування шаруватих напівпровідникових сполук групи A^3B^6 рідкоземельними елементами надає особливі специфічні фізичні властивості отриманим матеріалам. У кристалах GaSe:Gd

досліджувалась анізотропія магнітоопору і спостерігалась електролюмінесценція у видимій області світла [1, 2]. Визначальними є експерименти спостереження спінової дифузії парамагнітної домішки методом ядерного квадрупольного резонансу (ЯКР), що має особливе значення при створенні приладів спінтроники [3].

Проте залишається не вивченим достовірно питання про входження домішки гадолінію в кристалічну ґратку GaSe. Автори [4] за спектрами електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) показали, що у невідпалених кристалах реалізується шість типів парамагнітних центрів Gd^{3+} . У кристалах після відпалу в вакуумі при 300 °С протягом 24 год ми спостерігали сильне спрощення отриманого спектра. При кімнатній температурі спостерігається характерний спектр ЕПР для тонкої структури Gd^{3+} [5]. При високих температурах (~300 К) спостерігаються два типи нееквівалентних домішкових центрів, що можна пояснити політипною структурою GaSe. Дослідження орієнтаційної залежності спектрів ЕПР дало можливість зробити висновок про те, що положення домішки Gd має аксіальну симетрію. З метою підвищення роздільної здатності спектрів ЕПР проводили дослідження легованих кристалів GaSe при температурі рідкого азоту. Встановлені три нееквівалентні положення парамагнітного центра іона Gd^{3+} , що пов'язані з наявністю політипів у GaSe.

ЕПР в GaSe:Gd

Як вже відомо, GaSe кристалізується у 4-х політипних модифікаціях β , ε , γ і δ . Утворення того чи іншого політипу, або їх суміші, істотно залежить від методу вирощення монокристалів. У монокристалах GaSe вирощених з розплаву (методи Бріджмена, Чохральського) переважаючим є ε -політип [4]. Як відомо, найменший об'єм займають елементарні комірки ε - і β -політипів, що охоплюють два шари і при цьому обидві модифікації мають гексагональне упакування шарів ($2H$) з однаковим періодом повторення кристалічної структури. Таке упакування шарів у політипах ε - і β - важко розрізняється у дифрактометричних дослідженнях таких кристалічних структур. Зокрема зміна кристалічної симетрії під час утворення політипів призводить до перерозподілу електронної густини в ґратці, і саме тому для структурних досліджень таких матеріалів перспективними є методи радіоспектроскопії. Саме за спектрами ЯКР було однозначно встановлено відмінність між політипними модифікаціями ε - і β - [5]. У роботі наведені результати досліджень ЕПР домішкового центра на основі іона Gd^{3+} в GaSe:Gd і зіставлення отриманих результатів з даними ЯКР.

Для досліджень були використані монокристали GaSe, вирощені за методом Бріджмена. Легування домішкою здійснювалося введенням в шихту Gd із розрахунку складу $Ga_{0,999}Gd_{0,001}Te$. Для спостереження спектрів ЕПР Gd^{3+} використаний модифікований спектрометр СЕПР-2, укомплектований гоніометром і низькотемпературним кріостатом. Зразками були сколоті пластинки товщиною 0,3 мм і розмірами 2×4 мм². Для іона Gd^{3+} з електронною конфігурацією $4f^7$ (основний стан $^8S_{7/2}$) спектр ЕПР повинен складатися з семи ліній, що займають доволі широкий діапазон магнітних полів.

У свіжовирощених кристалах $Ga_{0,999}Gd_{0,001}Te$ ми спостерігали складні спектри ЕПР Gd^{3+} , що складаються з кількох груп ліній різної інтенсивності. Після відпалу матеріалу в вакуумі при температурі 300 °С протягом 24 год спектр спростився, а пікова інтенсивність ліній зменшилась. Отриманий спектр ЕПР (рис. 1) при $T=77$ К є симетричним спектром, характерним для тонкої структури ЕПР Gd^{3+} (цифрами 1, 2, 3, починаючи з центральної лінії «0», – позначено високопольову частину спектра).

Максимальна протяжність магнітного поля, зайнята спектром, становить приблизно 3 кГс. Ширина кожної лінії в спектрі не перевищувала 4 Гс при $T=300$ К та із пониженням температури до 77 К зменшувалась приблизно до 2 Гс. Наявність тонкої структури спектра і порівняно мала ширина ліній вказує на поодинокі входження домішкових іонів і відсутність пар Gd-Gd з обмінною взаємодією. Положення ліній спектра практично не залежить від температури у діапазоні 77–300 К. Проте, спостерігається сильна орієнтаційна залежність спектра відносно зовнішнього магнітного поля B_0 . На рис. 1, а наведено спектр ЕПР для зразка, орієнтованого так, що головна кристалічна вісь $c \parallel B_0$.

Після повороту пластинки-зразка на 90° (в положенні $c \perp B_0$) повна ширина спектра зменшується приблизно в два рази (рис. 1, б). Зазначимо, що при повороті пластинки-зразка структура самого спектра не змінюється, тобто лінії, поступово переміщуючись, не змінюють порядок розташування у спектрі. Характер орієнтаційної залежності й еквідистантне розташування ліній у спектрі вказує на аксіальний характер оточення іона Gd^{3+} . Цей факт також підтверджується і тим, що обертання пластини-зразка при $c \perp B_0$ не змінює форму спектра. Отже, можна зробити висновок, що іон Gd^{3+} входить у гексагональну структуру кристала, заміщуючи один із атомів Ga в ковалентно-зв'язаній парі Ga-Ga у напрямку осі c . Аксіальному розташуванню центра характерні два значення g -фактора, що визначені за розташуванням центральної лінії спектра: $g_{\parallel} \approx 1,989$; $g_{\perp} \approx 1,992$.

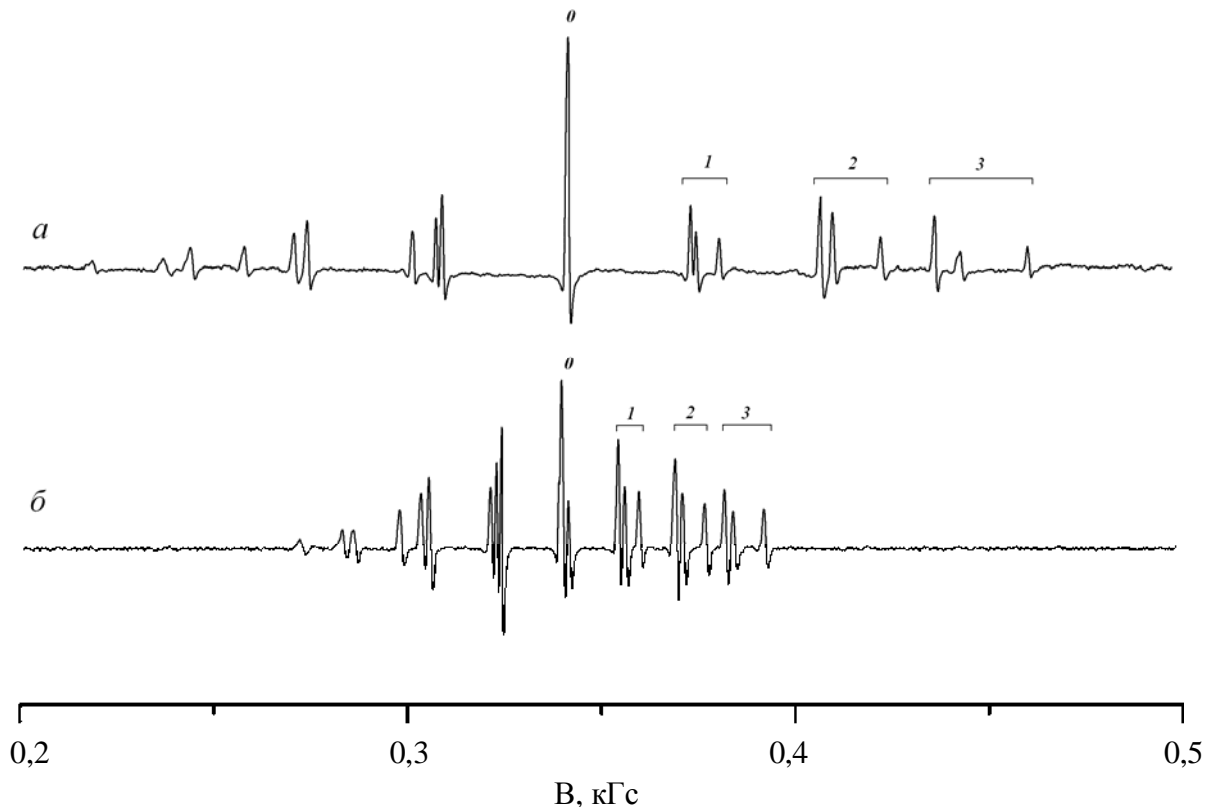


Рис. 1. Залежність спектра ЕПР Gd^{3+} в $GaSe:Gd$ від взаємної орієнтації головної осі кристала c і напрямом магнітного поля B_0 : спектр $a - c \parallel B_0$; спектр $b - c \perp B_0$, $T=77 K$

Розглянемо варіанти входження домішки Gd в кристалічну матрицю шаруватого кристала GaSe. Можливий механізм входження домішки обговорювався в роботі [6]. Домішка може входити у ковалентний шар, заміщуючи один з двох іонів Ga^{2+} , або ж увійти в міжшаровий простір, отримуючи зв'язки з атомами Se при цьому формуючи сполуки типу Gd_xSe_y . В останньому випадку можливе утворення складніших спектрів ЕПР і уширенням спектральних ліній [7]. Процес уширення також можливий і під час парного заміщення двох атомів Ga у ковалентному шарі двома атомами Gd. Проте, з експерименту видно, що спостерігається поодиноким входження Gd в кристал GaSe.

Встановимо можливу причину розщеплення ліній тонкої структури ЕПР Gd^{3+} в GaSe. Очевидно, що в $GaSe:Gd$ існують три типи парамагнітних центрів, що відображають нееквівалентні стани домішки в кристалічній структурі шаруватого сполуку. Це підтверджується також розщепленням центральної компоненти спектра на три лінії при орієнтації $c \perp B_0$ (рис. 1, б).

Розглянемо особливості формування політипів з погляду кристалічного оточення іонів галію. Встановлено, що для β - політипу геометричне розташування іонів Ga відносно іонів Se у сусідніх

атомних шарах є однаковим: вздовж осі c іони Ga розташовані навпроти іонів Se. Проте в політипних модифікаціях ε - (а також γ -) внаслідок зміщення чотирикратних пакетів відносно інших положень іонів галію стають нееквівалентними. У даному випадку для частини іонів Ga, з одного боку, вздовж осі c розташований Se, а з іншого – міжвузловий простір (рис. 2).

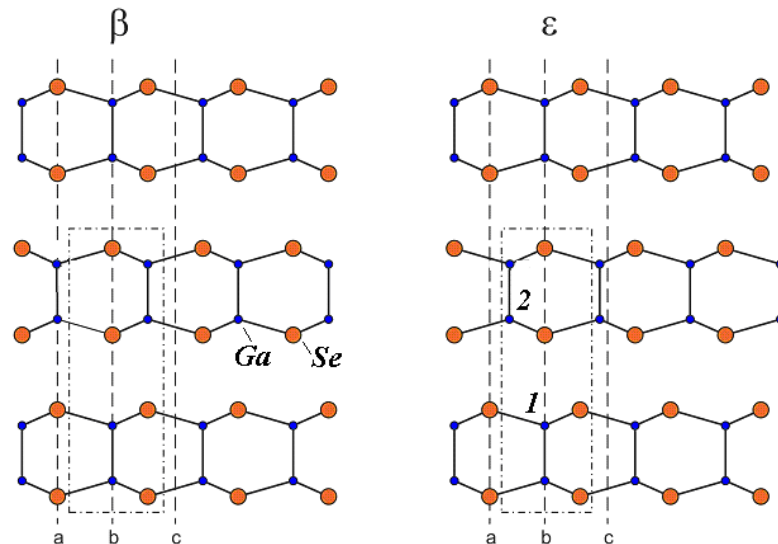


Рис. 2. Проекція на площину кристалографічної структури (110) двох політипних модифікацій GaSe. Пунктиром виділені елементарні комірки [8]

Цей факт підтверджений спектрами ЯКР, на яких відображені дві інтенсивні лінії від ядер Ga [9], що вказують на різницю в градієнтах електричного поля в позиціях нееквівалентного положення атомів галію.

Для β -політипу всі іони галію розташовані в кристалі еквівалентно. Сполука GaS кристалізується тільки в b -модифікації і в спектрі ЯКР спостерігається тільки одна лінія [5]. Отже, в b -модифікації може існувати тільки один тип вузлового центра Gd^{3+} , у найближчому оточенні якого вздовж осі c розташовані атоми галію, з одного боку, а з іншого – селен (рис. 2, β , центр типу Ga-Gd-Se). В ε -модифікації можуть існувати два типи центрів. Один з них ідентичний центру Ga-Gd-Se, (позначений цифрою 1 на рис. 2), а у іншого центра сусідом Gd наступного шару є центр гексагональної комірки – міжвузловий простір (позначений цифрою 2 на рис. 2). Оскільки на експерименті спостерігаються два типи спектрів, то можна зробити висновок, що в цьому кристалі переважають модифікації ε - і γ -політипів. Слабке розщеплення інтенсивніших бокових ліній тонкої структури ЕПР може підтвердити наявність в кристалі ще одного політипу, можливо β -модифікації, що є термодинамічно нестійкою для GaSe [10].

На основі викладеного слідує, що сумісні дослідження методами ЕПР і ЯКР дають змогу виявити і ідентифікувати політипи в шаруватому кристалі GaSe.

ЯКР в GaSe

На рис. 3 наведені спектри ЯКР ^{69}Ga в GaSe, записані за допомогою спектрометра з неперервним скануванням спектрів і з використанням частотної модуляції. Спектри записані за температури $T=290$ К.

На верхньому графіку (рис. 3, а) наведені дві групи ліній, що обумовлені наявністю двох нееквівалентних положень Ga в політипних модифікаціях ε - і γ - в нелегованому зразку. Кристал тривалий час перебував у режимі «самовідпалу» (за температури $T\approx 300$ К протягом 3 років). Введення парамагнітної домішки в структуру шаруватого кристала призводить до «розмазування» тонкої структури спектра ЯКР (рис. 3, б). Це вказує на пряму диполь-дипольну взаємодію

парамагнітного центра і атомів Ga. Визначення флюктуючого магнітного поля за уширенням спектра зазначило, що його величина у вузлах атома Ga становить 3–7 Гс.

Значне уширення ліній ЯКР підтверджує, що домішка Ga^{3+} також перебуває в аксіальному кристалічному оточенні. Власне ця особливість також підтверджується тонкою структурою спектрів ЕПР. Відсутність відчутної орієнтації спектра ЯКР від напрямку радіочастотного поля відносно головних осей кристала вказує на неупорядкований характер входження домішки в кристалічну ґратку. Саме структурним безладом, пов'язаним із атомами Gd, пояснюють уширення смуг екситонного резонансу, що спостерігали раніше в кристалах GaSe:Gd інші автори [2].

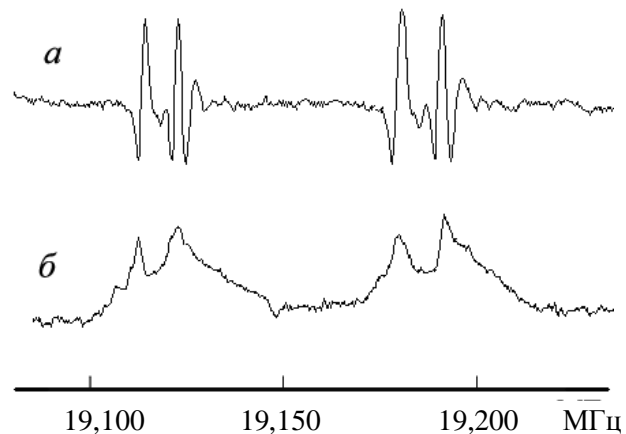


Рис.3. Спектри ЯКР ^{69}Ga в GaSe, знятих при $T=290$ К: а – нелегований зразок; б – легований домішкою Gd. Орієнтація радіочастотного поля відносно головної кристалічної осі $H_1 \perp c$

Висновки

1. Сумісне дослідження методами ЕПР і ЯКР дає можливість виявити та ідентифікувати політипи в шаруватому кристалі GaSe.
2. З тонкої структури спектрів ЕПР встановлено поодинокі входження домішкового іона Gd^{3+} в кристал GaSe з $g_{\parallel} \approx 1,989$; $g_{\perp} \approx 1,992$.
3. Існує кореляція спектрів ЯКР і ЕПР, яка вказує на нееквівалентність у локальному оточенні двох груп атомів Ga в GaSe, що обумовлено політипами ϵ - або γ - модифікацій. Додаткове розщеплення можливо обумовлено наявністю в GaSe фази β -модифікації.
4. Значне уширення ліній ЯКР в GaSe:Gd і орієнтаційна залежність спектрів ЕПР від магнітного поля підтверджує, що домішка Gd (аналогічно атомам Ga) перебуває в аксіальному кристалічному оточенні.

1. Gürbulak B. Temperature dependence of galvanomagnetic properties for Gd doped and undoped p-type GaSe / B. Gürbulak, M. Yildirim, S. Tüzemen, H. Efeoglu, and Y. K. Yogurtçu // *J. Appl. Phys.* – 1998. – Vol. 83, No 4. – P. 2030–2034. 2. Abay B. Excitonic absorption and Urbach-Martienssen tails in Gd-doped and undoped p-type GaSe / B. Abay, H.S. Glider, H. Efeoglu // *Semiconductor science and technology.* – 2000. – Vol. 15. – P. 535–541. 3. Furman G. B. Spin Diffusion Barrier near Paramagnetic Impurities in Pure NQR / G. B. Furman S. D. Goren // *Z. Naturforsch.* – 2002. – 57 a. – P. 307–314. 4. Terhell J.C.J.M. Polytypism in the III-VI layer compounds / J.C.J.M. Terhell // *Progr. Cryst. Growth and Characterization of Polytype Struct.* – 1983. – Vol.7. – P. 55–110. 5. Bastow T.J. A ^{69}Ga , ^{115}In NQR study of polytypes of GaS, GaSe and InSe / T.J. Bastow, I.D. Cambell, H.J. Whitfeld // *Sol. St. Com.* – 1981. – Vol. 39. – P. 307–311. 6. V.V. Slyn'ko, A.G. Khandozhko, Z. D. Kovalyuk et al. *Phys. Rev. B*, **71**, 255301 (2005). 7. Ярембаш Е.И. Халькогениды редкоземельных элементов / Ярембаш Е.И., Елисеєв А.А. – М.: Наука, 1975.–260с. 8. Depeursinge Y. Polytypism and layer-layer interaction in the III-VI layer semiconductor / Y. Depeursinge and A. Baldereschi // *Physica 105B.* – North-Holland Publishing Company. – 1981. – P. 324–328. 9. Ковалюк З.Д. Ядерний квадрупольний резонанс в політипних сполуках GaSe та InSe/ З.Д. Ковалюк, Є.І. Слин'ко, О.Г. Хандожко // *Фізика і хімія твердого тіла.* – 2001. – Т. 2, № 4. – С. 579–583. 10. Бродин М.С. Экситонные процессы в слоистых кристаллах / Бродин М.С., Блонский И.В. – К.: Наук. думка, 1986. – 256 с.