

УДК 539.143.43; 543.422.25

Г.І. Ластівка¹, О.Г. Хандожко¹, З.Д. Ковалюк²¹ Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
кафедра радіотехніки та інформаційної безпеки,
² Чернівецьке відділення ІІМ НАН України

ДИНАМІКА ПОЛІТИПІВ У КРИСТАЛАХ GASE ТА INSE

© Ластівка Г.І., Хандожко О.Г., Ковалюк З.Д., 2010

G.I. Lastivka, O.G. Khandozhko, Z.D. Kovalyuk

THE DYNAMICS OF THE POLYTYPES STRUCTURES IN GASE AND INSE

© Lastivka G.I., Khandozhko O.G., Kovalyuk Z.D., 2010

Досліджена динаміка політипних структур у матеріалах GaSe та InSe методом ЯКР. Дослідження були проведені на свіжовирощених та відпалених кристалах. Тонка структура спектрів ЯКР дозволяє ідентифікувати політипні модифікації та їхній відносний вміст у кристалічній матриці. Зроблено висновок, що в досліджених монокристалах GaSe та InSe, вирощених за методом Бріджмена, для перших існують суміш ϵ і γ політипів з переважанням ϵ -політипу, а для InSe, відповідно, – γ -політипу.

Ключові слова: шаруваті кристали, політипи, спектри ЯКР.

The dynamics of the polytypes structures in GaSe and InSe materials are investigated by NQR method. The researches were carried out on as-grown and annealed crystals. The thin structure of the NQR spectra allows to identify polytype modifications and their relative maintenance in the crystal matrix. It is concluded that the investigated GaSe and InSe single crystals grown by the Bridgman method are a mixture of different polytypes – the ϵ and γ ones with prevailing the ϵ – polytype in the first case whereas the γ – polytype is dominant for InSe.

Keywords: layered crystals, polytypes, the NQR spectra.

Вступ

Шаруваті напівпровідникові кристали GaSe і InSe є дуже зручними об'єктами для дослідження їхньої кристалічної структури за методом ядерного квадрупольного резонансу (ЯКР). Всередині шару Se-Me-Me-Se ковалентний зв'язок утворений з участю p - електронів атомів халькогену. Незважаючи на те, що між шарами діє Ван-дер-Ваальсовий зв'язок і хвильові функції шарів перекриваються не істотно, утворення модифікацій GaSe або InSe за рахунок зміщення шарів відносно іншого як цілого призводить до перерозподілу електронної густини всередині шару [1]. Це впливає із спектрів ЯКР і така методика є найбільш чутливою і інформативною при інтерпретації структурних змін в кристалі порівняно з рентгенівськими або оптичними методами [2, 3]. На рис. 1 наведений фрагмент шаруватого кристала та структурний елемент мультишару, який відображає гексагональну симетрію.

Шаруватість сполук приводить до сильної анізотропії кристала, що спричиняє багато особливостей у фізичних властивостях таких сполук. Важливою особливістю кристалічної структури GaSe і InSe є наявність політипізму, що є проблемою як в практичному використанні, так і в прикладному розумінні, а тому широко вивчається. Через своєю дефектність, що пов'язана наявністю політипізму, та одномірної структурної невпорядкованості, ці матеріали є перспективним для створення на їх основі радіаційно-стійких пристроїв, що важливо для атомної енергетики, науки, техніки та медицини [4].

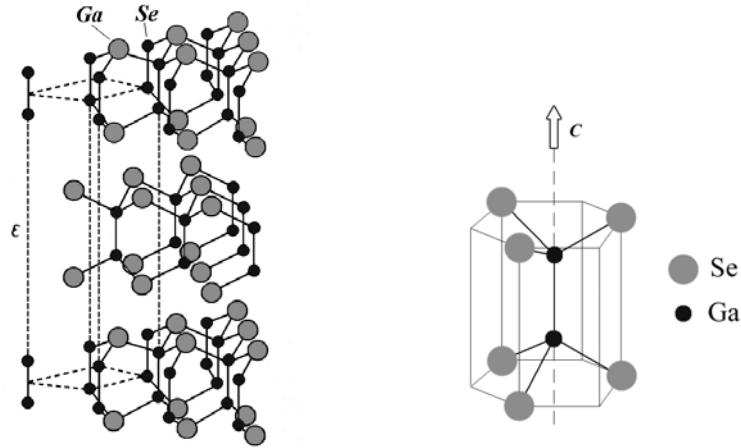


Рис. 1. Структура і елемент шаруватої структури сполук групи GaS

Для цих сполук відомі чотири політипи: ϵ , β , γ , δ (рис. 2). Під час вирощування монокристалів за методом Бріджмена зазвичай зустрічається їхня суміш, а існування β -політипу в чистих кристалах GaSe малоімовірне [2, 3].

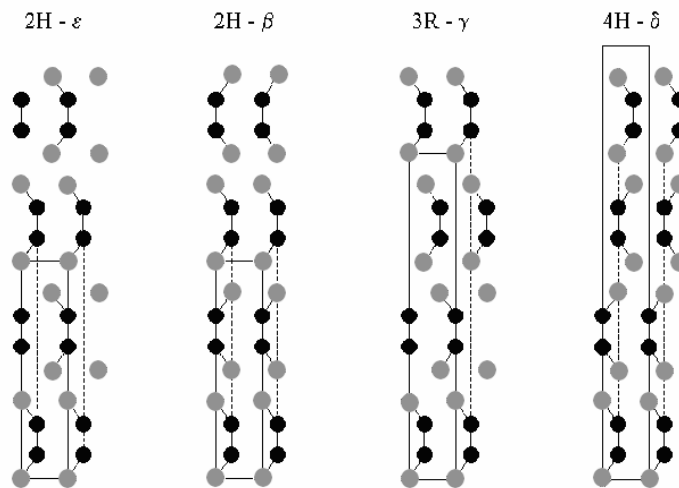


Рис. 2. Політипні модифікації в GaSe та InSe: гексагональні структури 2H- ϵ , 2H- β , 4H- δ і ромбодринна – 3R- γ . Структура зображена в площині {1120}

З рис. 2 видно, що найменший об'єм займають елементарні комірки ϵ і β фаз, які охоплюють більше ніж два шари, причому обидва політипи мають гексагональну упаковку шарів (2H) з однаковим періодом повторюваності кристалічної структури [1]. Саме тому фази ϵ і β важко розрізнити при рентгеноструктурних дослідженнях. Єдина відмінність у наведених політипах – різна симетрія в міжшаровому розташуванні атомів: в β -фазі вздовж осі c всі атоми Ga одного шару розташовані напроти атома селену іншого шару, в ϵ -фазі кристалічна структура на границі шарів інша. Якщо для одного шару сусідом Ga є також Se, тоді для протилежного шару навпроти Ga розташовується центр гексагональної комірки, тобто міжвузольний простір. Отже, чотири атоми в елементарній комірці ϵ -політипу займають нееквівалентну позицію по відношенню до інших 4 атомів Ga. Така сама відмінність повинна спостерігатися в локальному оточенні атомів Se. Саме ця обставина вказує на можливість ідентифікації нееквівалентності атомів Ga, а відповідно і політипних фаз, методом ЯКР.

Для проведення структурних досліджень шаруватих матеріалів за допомогою рентгенодифракційних методів досліджень (метод Вайсенберга та ін.) монокристалічні зразки часто необхідно подрібнювати, а це своєю чергою призводить до появи дефектів в упакованні та розмиванні певних рефлексів на дебаєграмах і вайсенбергограмах [2]. Більше того, під час дослідження структури GaSe і InSe (e -політип) методом Дебая-Шерера встановлено, що під час подрібнення кристалів з'являється велика кількість ромбоєдричних упаковок. У результаті інтенсивного подрібнення можна отримати повністю розупорядковану політипну структуру із випадково розподіленими гексагональною і ромбоєдричними упаковками. Дифракційні лінії на таких дебаєграмах можуть відповідати гексагональній структурі (2H), проте виміряні інтенсивності рефлексів не відповідають розрахованим. У такому разі говорити про ймовірний кількісний вміст структурних фаз проблематично.

Наявність у кристалі структурних дефектів – політипів відчутно впливає на зонний спектр шаруватого кристала, а це особливо необхідно враховувати у разі визначення спектральних характеристик та квантового виходу гетеропереходів, в яких GaSe використовується як оптичний фільтр. Тому було б цікаво з'ясувати, як флуктуації температури впливають на зміну структури політипів, оскільки відомо, що повинні спостерігатися фазові перетворення [1].

Метою роботи було проведення методом ЯКР дослідження політипної структури у свіжовирощених кристалах GaSe і InSe та стан політипних модифікацій у кристалічній матриці після тривалої температурної витримки зразків.

Методика і технічна реалізація методу ЯКР

Як вже зазначалось, для структурних досліджень шаруватих матеріалів GaSe і InSe найприйнятнішим є метод ЯКР, унікальність якого полягає в тому, що спостережуваний спектр фактично відображає розподіл електронної густини поблизу певного атома, який описує тонкощі будови хімічних сполук. Для спостереження ЯКР в цих матеріалах була використана типова структура спектрометра, як вхідний пристрій спектрометра – давача сигналу ЯКР був застосований пороговий генератор (автодин) на польових транзисторах. Використання частотної модуляції в методі ЯКР призводить до появи синхронної завади на частоті модуляції, що своєю чергою зумовлює дрейф базової лінії й обмеження динамічного діапазону синхронного підсилювача і детектора [5]. Для послаблення цього небажаного ефекту використовують частотну модуляцію умов резонансу із застосуванням біполярної форми модулюючої напруги варикапу, яка зображена на рис. 3.

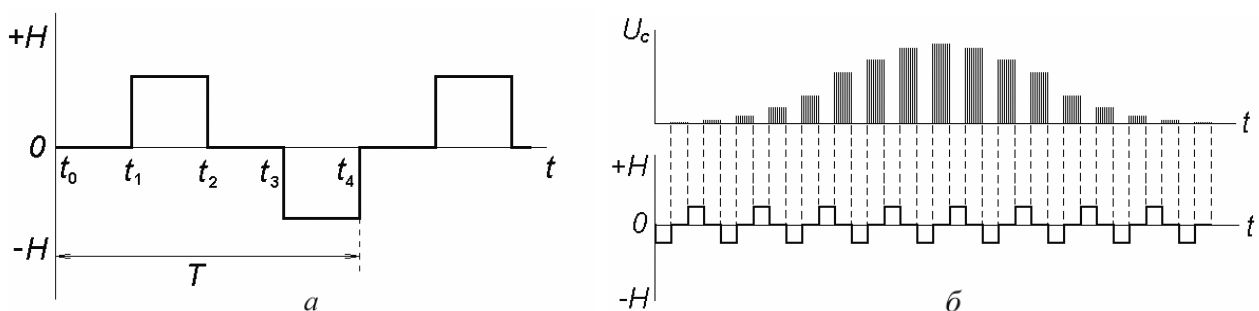


Рис. 3. Форма імпульсів біполярного магнітного поля, прикладеного до зразка (а) і відгук сигналу U_c на виході спин-детектора ЯКР при зесман-модуляції (б)

Для отримання оптимальних результатів функція частотної модуляції повинна бути квадратно-прямокутної форми з перемінним знаком відносно нульового рівня. Але кращі умови реєстрації резонансного сигналу досягаються з використанням імпульсного магнітного поля також біполярної форми. Цей метод дає змогу модулювати резонансні умови в спектрометрі за рахунок

зеєман-модуляції, тобто періодичного розщеплення сигналу ЯКР магнітним полем. До того ж амплітуда імпульсного магнітного поля встановлювалась експериментально і досягала 100 Гс. Особлива форма керуючого напрямку дозволяє сильно послабити рівень 2-ї гармоніки сигналу, на якій зазвичай відбувається синхронне детектування сигналу.

Порівняно з частотною модуляцією, зеєман-модуляція демонструє кращі результати для квадрупольних ядер, які перебувають в аксіальному градієнті електричного поля, що притаманне кристалам GaSe та InSe. На рис. 4, *a* зображено зміну магнітного поля на зразку під час проходження резонансних умов і отримання гармоніки сигналу (рис. 3, *б*). При дії магнітного поля $+H$ і $-H$ (інтервали $t_1 - t_2$, $t_3 - t_4$) сигнал ЯКР заглушається внаслідок розщеплення квадрупольних рівнів енергії і виникає у його відсутності ($t_0 - t_1$, $t_2 - t_3$). За період циклу зміни магнітного поля T сигнал ЯКР заглушається двічі.

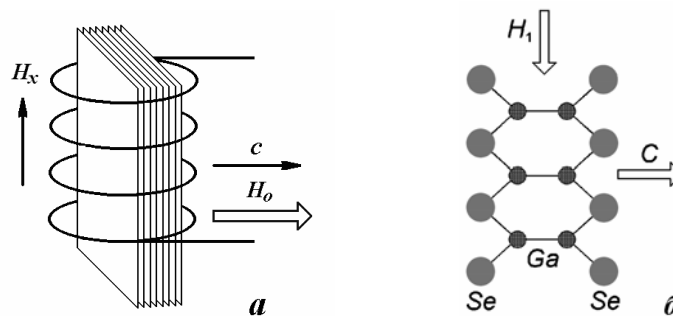


Рис. 4. Розміщення шаруватого зразка GaSe в котушці спін-детектора (*a*) і взаємне положення векторів H_1 і c відносно атомних площин кристала (*б*)

Експеримент

Для експериментальних досліджень використовували монокристали GaSe, InSe вирощені за методом Бріджмена. Отримані зразки *p*-типу та *n*-типу провідності з концентрацією носіїв порядку 10^{14} та 10^{15} см^{-3} , відповідно. Мінімальний об'єм зразків, необхідний для достатньої інтенсивності сигналу ЯКР, становив 0,5–1 см^3 . Зразки для вимірювань вирізали з циліндричної частини вирощеного зливка, який мав діаметр 16–18 мм. Довжина зразків становила 20–30 мм. У вирощених кристалах моноатомні шари розташовані вздовж напрямку росту, що сприяло детектуванню сигналу ЯКР. Тому циліндрична форма зразка дозволила повністю заповнювати об'єм котушки коливальної контури спін-генератора, а напрямок магнітної складової радіочастотного поля H_1 був спрямований нормально до кристалічної осі c ($H_1 \perp c$), тобто до напрямку аксіальної симетрії градієнта електричного поля (рис. 4). За таких умов досягалась максимально можлива інтенсивність резонансних ліній, тому для їх реєстрації достатньо було одноразового проходження спектра ЯКР з часом 20–30 хв.

На рис. 4 наведено розташування зразка в котушці спектрометра (*a*) і показано напрям векторів H_1 і c відносно атомних шарів кристалічної структури GaSe (рис. 4, *б*).

Атоми галію мають два резонансно-активних ізотопи – ^{69}Ga і ^{71}Ga з квадрупольними моментами (eQ) $0,2318 \cdot 10^{-24}$ см^2 і $0,1461 \cdot 10^{-24}$ см^2 , відповідно. Оскільки, ізотоп ^{69}Ga має більшу природну поширеність (60,2 %) порівняно з ^{71}Ga (39,8 %) і значно більший квадрупольний момент, тому на зазначених ядрах спостерігаються інтенсивніші резонансні спектри ЯКР. Під час експерименту спостереження резонансу здійснювалося переважно на ядрах ^{69}Ga .

Накладання магнітного поля на зразок спричиняє розщеплення резонансної лінії – зеєман-ефект. При аксіально-несиметричному оточенні ядра частота для ЯКР визначатиметься з врахуванням параметра асиметрії. Для ізотопів зі спіном $I=3/2$ частота переходів дорівнює [5]

$$n = \frac{eQq_z}{2} \frac{a}{c} \left(1 + \frac{h^2 \eta^2}{3 \theta} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

де eQ – квадрупольний момент ядра, q_{zz} – градієнт електричного поля в місці розташування ядра, і η – параметр асиметрії, що вказує ступінь відхилення q_{zz} від аксіального розподілу і визначається як

$$h = \left| \frac{q_{xx} - q_{yy}}{q_{zz}} \right|, \quad (2)$$

де напрям осей вибрано так, що $q_{xx} < q_{yy} < q_{zz}$ і $0 < \eta < 1$.

Як показано в роботі [6], кристалічне поле біля металевих вузлів в GaSe є аксіальним, тому можна вважати, що $\eta=0$. У цьому випадку при еквівалентному розташуванні Ga у металевих вузлах при ідеальній, бездефектній структурі GaSe повинна б спостерігатися одна спектральна лінія для обох ізотопів – ^{69}Ga і ^{71}Ga . Насправді, в GaSe спостерігався порівняно складний спектр, який складається із двох мультиплетних груп, які зсунуті за частотою одна від одної приблизно на 50 кГц [7]. Пізніше, це було підтверджено в роботі [8], більше того, спостерігалась тонка структура спектрів, не виявлена в [7]. У попередній роботі [9] отриманий спектр ЯКР ^{69}Ga , шляхом безперервного проходження спектра за допомогою зееман-модуляції, підтвердив нееквівалентність у локальному оточенні двох груп атомів Ga в GaSe, кожна з яких дає свою лінію, а якісний аналіз спектра ЯКР ^{69}Ga дав змогу встановити походження спостережуваних дублетів, яке пов'язане із наявністю двох політипних фаз – ϵ і γ із переважанням ϵ -політипу в дослідженому зразку GaSe.

Результати та їхнє обговорення

Динаміка спектрів ЯКР була досліджена в кристалах GaSe за різних методів модуляції (рис. 5):

(а) записаний методом біполярної частотної модуляції з дев'ятию частоти не більше ± 1 кГц, атомні шари кристала розташовані у котушці спіні-детектора вздовж напрямку радіочастотного поля, тобто $\mathbf{H}_1 \perp \mathbf{c}$;

(б) відображений спектр того самого зразка, отриманий методом біполярної зееман-модуляції з амплітудою ~ 5 Гс.

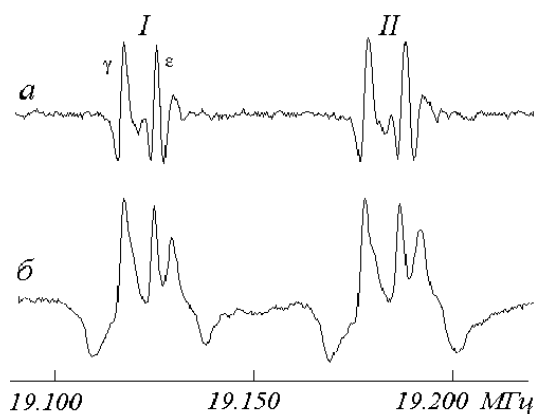


Рис. 5. Спектри ЯКР ^{69}Ga , знятих при $T=293$ К після тривалої витримки зразка за кімнатної температури. Орієнтація радіочастотного поля відносно головної кристалічної осі $\mathbf{H}_1 \perp \mathbf{c}$

Мультиплетність спектрів ЯКР ^{69}Ga (рис. 5) підтвердила наявність політипних модифікацій у шаруватій структурі GaSe. Спектр (рис. 5, а) складається з двох однакових груп ліній (I, II), зумовлених розщепленням лінії ЯКР в аксіальному градієнтному полі за рахунок наявності нееквівалентних позицій Ga в кристалічній ґратці GaSe (аналогічно рис. 3 [9]). Як вже раніше зазначали, для ϵ - і γ -модифікацій існує відмінність у взаємному розташуванні пари аніон-катіон для сусідніх кристалічних шарів, що приводить до зміни густини заряду близько половини ядер Ga в елементарній комірці кристала [6–9] і, відповідно, зміщення резонансної частоти більше 50 кГц.

Лінії з кожної групи I і II, що розташовані вище за частотою, відповідають фазі ϵ -політипу. Відповідно, в області нижчих частот розташовані лінії γ -політипу. Лінії слабкої інтенсивності, очевидно, належать δ -фазі, яка з меншим ступенем імовірності може існувати в GaSe.

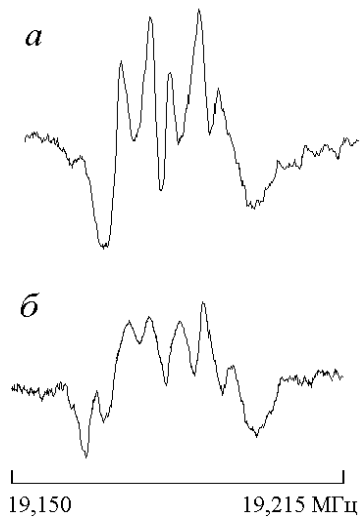


Рис. 6. Спектри ЯКР ^{69}Ga , зняті при $T=293\text{ K}$ після різних температур відпалу зразка а – кімнатна і б – 400°C . Орієнтація радіочастотного поля відносно головної кристалічної осі $\mathbf{H}_1 \parallel \mathbf{c}$

Магнітна модуляція (рис. 5, б) погіршує роздільну здатність порівняно з частотною, але інтенсивність резонансних сигналів значно підвищується. Накладання слабого зовнішнього магнітного поля \mathbf{H}_0 ускладнює спектр внаслідок додаткового розщеплення ліній й з'являється залежність спектрів від орієнтації кристала відносно прикладеного \mathbf{H}_0 . Залежності спектрів ЯКР від орієнтації кристала навколо осі \mathbf{c} не виявлено, що зумовлено гексагональною симетрією кристалічної ґратки, яка забезпечує аксіальну симетрію градієнта електричного поля біля ядер галію.

Крім того, виконано дослідження динаміки політипної структури в GaSe та InSe під впливом відпалу зазначених монокристалів за допомогою методу ЯКР. Записували спектри ЯКР в матеріалі, підготовленому для виготовлення гетеропереходу $n\text{-InSe-p-GaSe}$ методом "прямого оптичного контакту" [10]. (рис. 6). Резонансні спектри ^{69}Ga спостерігалися в пластинках розмірами $5 \times 5 \times 1\text{ мм}^3$. Спектр "а" зареєстрований у матеріалі, який тривалий час зберігався за кімнатної температури (більше 5 років). Спектр "б" належить до пластинок, відпалених у вакуумі при $T = 400^\circ\text{C}$ протягом 7 год. Як видно зі спектрів, загалом мультиплетна група, яка відображає політипну структуру кристала, зберігається. До того ж необхідно зазначити деяке розширення ліній та зміну їх відносної інтенсивності у відпаленому кристалі.

Аналогічні дослідження проведені для монокристалів InSe. Спектри ЯКР ^{115}In в кристалі InSe при різних температурних відпалах наведені на рис. 7 і 8, відповідно.

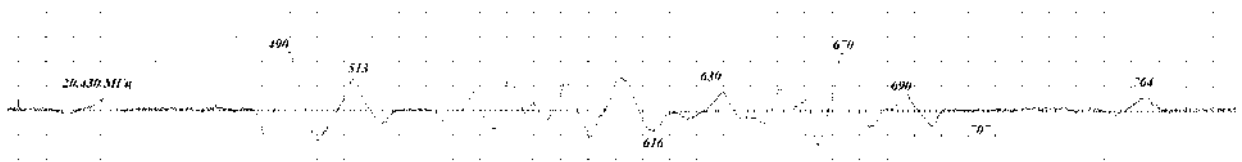


Рис. 7. Спектр ЯКР ^{115}In в кристалі InSe, відпаленому за температури 400°C протягом 4 год, далі – 250°C протягом 16 год (умовно позначені частоти піків спектра ЯКР в кГц)

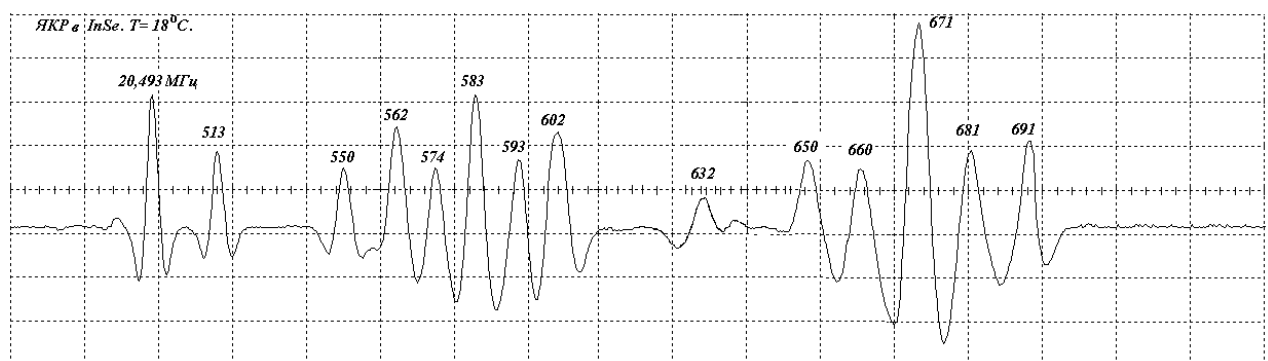


Рис. 8. Спектр ЯКР ^{115}In в кристалі InSe відпаленому за кімнатної температури (умовно позначені частоти піків спектра ЯКР в кГц)

Зі спектра ЯКР ^{115}In в InSe (рис. 7) видно, що у відпаленому кристалі спостерігається збільшення інтенсивності та розширення ліній 460 і 513, на нашу думку, ці лінії відповідають за β -політип.

Висновки

1. Методом ЯКР підтверджена нееквівалентність у локальному оточенні двох груп атомів Ga в GaSe, кожна з яких дає мультиплетний спектр.
2. З якісного аналізу мультиплетних спектрів ЯКР ^{69}Ga встановлено їхнє походження, яке пов'язане із наявністю трьох політипних фаз – ϵ , γ і, з меншим ступенем імовірності, δ .
3. Технологія одержання кристалів та їхнє подальше оброблення відчутно впливають на спектри ЯКР, що свідчить про динаміку в системі політипних перетворень.
4. Спектри ЯКР показали, що після відпалу за заданих умов, матеріал відпаленої пластини перебуває в напруженому стані, а співвідношення політипних модифікацій змінюється.

1. Бродин М.С., Блонский И.В. Экситонные процессы в слоистых кристаллах. – К.: Наукова думка, 1986. – 256 с. 2. Terhell J.C.J.M. Polytypism in the III-VI layer compounds // Progr. Cryst. Growth and Characterization of Polytype Struct. – 1983. – Vol. 7. – P. 55–110. 3. Байдулаева А., Власенко З.К., Даулетмуратов Б.К., Кузан Л.Ф., Мозоль П.Е. Спектры комбинационного рассеяния света монокристаллов GaSe, подвергнутых воздействию лазерного облучения // Физика и техника полупроводников. – 2005. – Т. – 39, № 4. – С. 405–408. 4. Максимчук И.Н., Ткаченко В.Г., Ковалюк З.Д., Политанская (Сидор) О.А., Дубинко В.В. Радиационно-стойкие сенсоры ядерных излучений на основе слоистых структур // Международная конференция “HighMatTech 2007”. – К., 15–19 октября, 2007. – С. 346. 5. Гречишкин В.С. Ядерные квадрупольные взаимодействия в твердых телах. – М.: Наука, 1973. – 263 с. 6. Depeursinge Y. and Baldereschi A. Polytypism and layer-layer interaction in the III-VI layer semiconductor // Physica 105B – North-Holland Publishing Company. – 1981. – 324–328. 7. Bastow T.J., Cambell I.D., Whitfeld H.J. A ^{69}Ga , ^{115}In NQR study of polytypes of GaS, GaSe and InSe // Solid State Commun. – 1981. – Vol. 39. – P. 307–311. 8. Ковалюк З.Д., Слинько Є.І., Хандоожко О.Г. Ядерний квадрупольний резонанс в політипних сполуках GaSe та InSe // Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. – Т. 2, № 4. – С. 579–583. 9. Ластівка Г.І., Хандоожко О.Г. Нееквівалентні стани галію в політипній сполуці GaSe // Вісник Чернівецького національного університету. Фізика. Електроніка. – 2006. – Вип. 303. – С. 47–50. 10. Ковалюк З.Д., Политанская (Сидор) О.А., Сидор О.Н., Маслюк В.Т. Электрические и фотоэлектрические характеристики структур на основе слоистых полупроводников InSe и GaSe при облучении электронами с энергией 12.5 МэВ // ФТП. – 2008. – Т. 42, № 11. – С. 1321–1326.