

НЕЕКВІВАЛЕНТНІ СТАНИ ГАЛІЮ В ПОЛІТИПНІЙ СПОЛУЦІ GaSe

Проаналізовані політипні структури в GaSe як локального оточення Ga. Нееквівалентність у позиціях двох однакових груп галію в політипах ϵ і γ дозволяє надійно ідентифікувати їх методом ЯКР. Визначено, що в дослідженому монокристалі GaSe переважає фаза ϵ -політипу.

Are analyzed polytype structures in GaSe from the point of view of local environment Ga. Non-equivalence in positions of two identical groups of gallium in polytypes also enables reliably to identify their by method of NQR. Is drawn a conclusion, that in investigated monocrystal GaSe the phase ϵ -polytype is prevailing.

Вступ

Монокристали селеніду галію за фізичними властивостями належать до групи шаруватих напівпровідникових матеріалів, які останнім часом привертають особливу увагу дослідників. Це зумовлено не тільки великою кількістю фізичних явищ, характерних для сильноанізотропної кристалічної структури, але й можливістю їх широкого практичного застосування [1]. Кристалічна структура GaSe формується так, що зв'язки в межах основного шару мають головним чином ковалентний характер, а між шарами – ван-дер-ваальсівський. Завдяки цьому в GaSe формуються моноатомні шари Se–Ga–Ga–Se (рис. 1).

Ширина забороненої зони E_g для GaSe становить $2,0 \div 2,1$ еВ, що робить дану провідникову сполуку перспективною для створення перетворювачів сонячної енергії. На основі селеніду галію розроблені фотодіоди з підвищеною fotocутливістю в області спектра $0,45\text{--}1,1$ мкм із максимумом $\lambda_{\text{GaSe}}=0,63$ мкм за кімнатних температур. Важлива особливість приладів на основі шаруватих структур – підвищена радіаційна стійкість [2]. Шарувата структура сполуки за рахунок інтеркаляції металами основ дозволяє побудувати ефективні накопичувачі енергії.

Слабкий ван-дер-ваальсівський зв'язок між окремими моноатомними шарами приводить до ймовірності різного чергування останніх у тримірному кристалі, що є причиною існування різного роду структурних дефектів – політипів.

Аналіз літературних джерел показує, що структурні дефекти шаруватих кристалів – політипізм – відчутно впливають на фізичні властивості таких

матеріалів. Відомо, що GaSe може кристалізуватися у 4-х політипних модифікаціях: β , ϵ , γ і δ . Утворення того або іншого політипу або їх суміші істотно залежить від методу одержання монокристалів [3,4]. Із численних досліджень випливає, що в монокристалах GaSe, вирощених розплавними методами (Бріджмена, Чохральського), переважає ϵ -політип [4-6]. Разом із тим, не існує надійних експериментальних доказів того, що при отриманні в такий спосіб монокристалів GaSe домінуючим у його кристалічній структурі буде ϵ -політип. Можлива наявність політипної γ -фази, яка структурно незначно відрізняється від ϵ -фази, що визначено X-променевими дифрактометричними дослідженнями GaSe [7].

У даній роботі наводяться аргументи на користь того, що в кристалах GaSe, вирощених методом Бріджмена, переважаючими дійсно є політипні фази ϵ - і, можливо, γ -політипів. Такі висновки випливають із аналізу спектрів ЯКР Ga^{69} в GaSe.

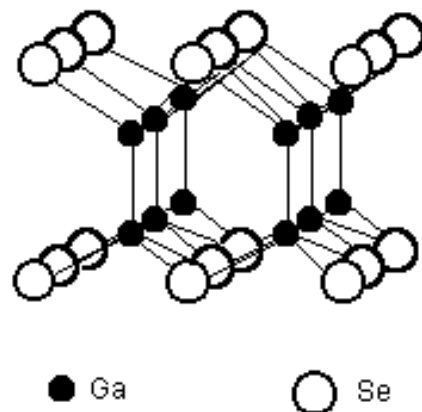


Рис. 1. Кристалічна будова GaSe

Аналіз і обговорення проблеми

Розглянемо особливості політипних утворень для сполук типу A^3B^5 . На рис. 2 наведена кристалічна структура політипів, які найбільш характерні для сполук GaS, GaSe та InSe. Елементарні комірки для політипних утворень виділені прямокутниками. Видно, що найменший об'єм займають елементарні комірки ϵ - і β -фаз, які охоплюють більше ніж два шари. Зазначимо, що обидва політипи мають гексагональну упаковку шарів ($2H$) з однаковим періодом повторення кристалічної структури. Ця обставина приводить до того, що ϵ - і β -фази важко розрізнити при X-променевої структурних дослідженнях. Єдина відмінність у наведених політипах – різна симетрія в міжшаровому розташуванні атомів. Видно, що в β -фазі вздовж осі \bar{c} всі атоми Ga одного шару розташовані навпроти атома селену іншого шару. В ϵ -фазі кристалічна структура на границі шарів інша – якщо для одного шару сусідом Ga є Se, то 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 чотирьох атомів Ga. Природно, така ж відмінність повинна спостерігатися в локальному оточенні атомів Se. Саме ця обставина вказує на можливість ідентифікації нееквівалентності атомів Ga, а відповідно, і політипних фаз, методами радіоспектроскопії.

Для даної мети придатний ЕПР, але тільки в тому випадку, коли введена відповідна магнітна домішка, яка заміщує Ga і утворює парамагнітний центр [7,8]. Внаслідок наявності квадрупольного моменту в ядра Ga (спін ядра $I=3/2$) і його некубічного оточення в шаруватих структурах ЯМР не може бути застосований для виявлення нееквівалентності позицій металу. Водночас детектування ЯМР спектрів ^{77}Se , в якого відсутній квадрупольний момент ($I=1/2$), дало б можливість одержати важливу інформацію про структурні особливості GaSe. Однак за рахунок слабкої інтенсивності резонансних сигналів ЯМР селену такий метод важко реалізувати.

Для структурних досліджень шаруватих матеріалів найбільш прийнятним є метод ЯКР [9,10]. Унікальність методу ЯКР полягає в тому, що спостережуваний спектр фактично відображає розподіл електронної густини поблизу певного атома, який описує тонкощі будови хімічних сполук.

При аксіально-несиметричному оточенні ядра частота для ЯКР буде визначатися з урахуванням параметра асиметрії [11]. Для ізотопів зі спіном $I=3/2$ частота переходів дорівнює

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

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.

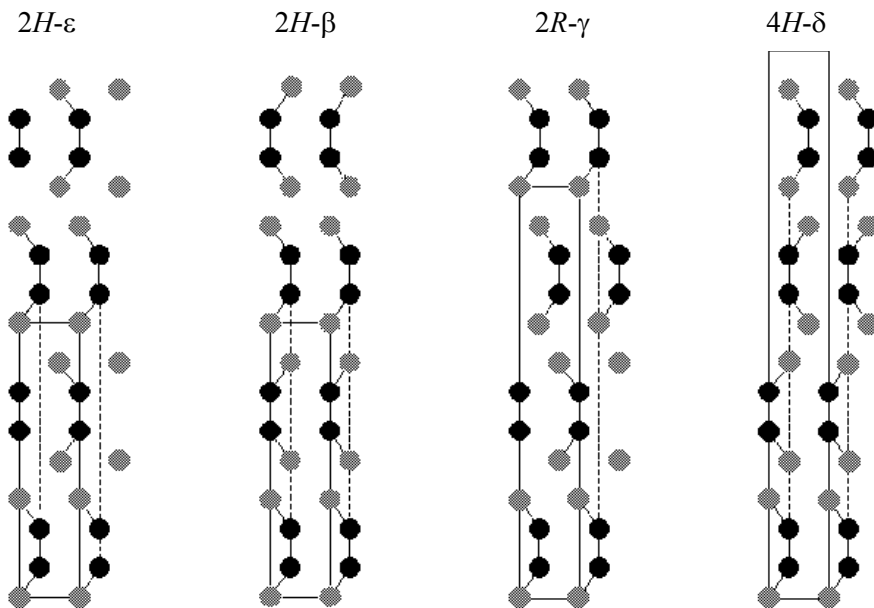


Рис. 2. Політипні модифікації в GaS, GaSe та InSe (сірі кружечки – атоми S або Se, чорні – Ga, In). Гексагональні структури $2H\text{-}\epsilon$, $2H\text{-}\beta$, $4H\text{-}\delta$ і ромбоїдрична – $3R\text{-}\gamma$. Структура зображена в площині $\{1120\}$

У праці [8] показано, що кристалічне поле біля металевих вузлів у GaSe аксіальне, 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 . В дійсності, для GaSe спостерігався відносно складний спектр, який складається із двох інтенсивних ліній, кожна з яких є неповністю визначеним дублетом [11]. Пізніше це було підтверджено в праці [12], більше того, спостерігалась тонка структура спектрів, не виявлена в [11]. На рис. 3 подано спектр ЯКР ^{69}Ga , отриманий у праці [12] шляхом безперервного проходження спектра за допомогою зєманівської модуляції. Виходячи з вищенаведених міркувань, ми припускаємо, що два інтенсивних дублети належать атомам Ga, які перебувають у двох нееквівалентних положеннях (умовно позначимо Ga(1) і Ga(2)). Вагомим аргументом на користь такого висновку буде однакова інтенсивність двох спектрів, адже кількість ядер у нееквівалентних позиціях однакова. Це підтверджує присутність ϵ -політипу в дослідженому монокристалі GaSe. Зазначимо, що для γ -політипу геометрія розташування атомів така ж, як і для ϵ -фази (рис. 2). Різниця між фазами спо-

стерігається лише в атомному розташуванні після другого шару. Тому, розглядаючи внески в градієнт електричного поля як у перших двох шарах, так і в наступних шарах, можна стверджувати, що резонансні частоти для ϵ - і γ -фаз повинні бути однаковими і лінії повинні збігатися. Проте незначна відмінність у розташуванні атомів і параметрах ґратки ($a=3,743\text{Å}$ для ϵ і $a=3,747\text{Å}$ для γ) при різному періоді елементарних комірок ($c=15,919\text{Å}$ для ϵ і $c=23,91\text{Å}$ для γ) [5,14] приводить до різниці в загальному рівні кристалічного поля і, відповідно, градієнтах поля. Цим можна пояснити розщеплення кожної лінії Ga(1) і Ga(2) на дублет внаслідок зсуву ліній кожної фази. Зі спектра видно, що такий частотний зсув за рахунок нееквівалентності позицій Ga для обох фаз становить близько 50 кГц. Оскільки постійна ґратки для γ -фази більша, тоді, очевидно, це приводить до послаблення градієнтів поля в порівнянні з ϵ -фазою. Це означає, що резонанси для γ -фази повинні розташовуватися при більш низьких частотах, ніж для ϵ -фази. Отже, "лівий", більш низькочастотний пік у кожному дублеті, варто віднести до γ -фази, а "правий" – до ϵ -фази. Зі співвідношення інтенсивностей "лівого" і "правого" піка можна зробити висновок, що в даному монокристалі GaSe переважаючою є фаза ϵ -політипу.

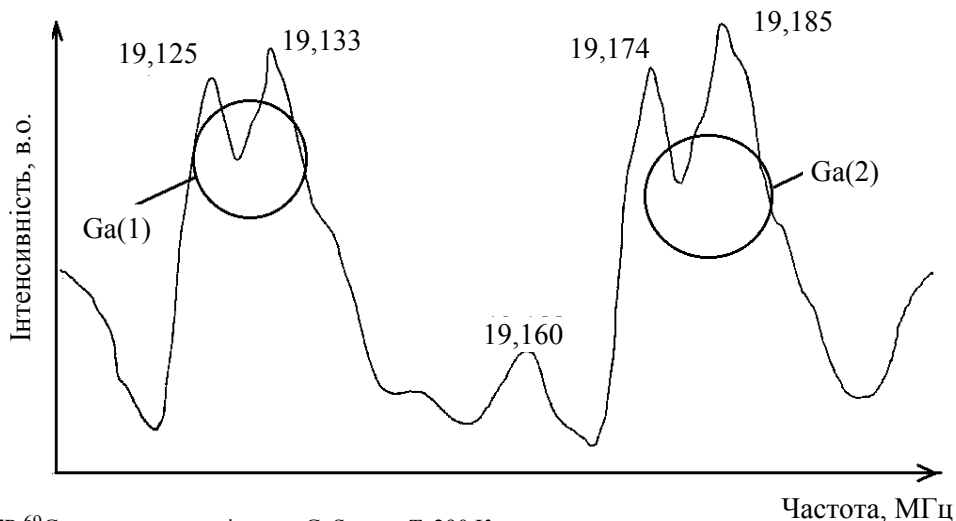


Рис. 3. ЯКР ^{69}Ga у монокристалічному GaSe при $T=290\text{ K}$

Останнє, взагалі кажучи, узгоджується з результатами інших досліджень.

Висновки

1. Методом ЯКР встановлена нееквівалентність у локальному оточенні двох груп атомів Ga в GaSe, кожна з яких дає свою лінію.

2. Якісний аналіз спектра ЯКР ^{69}Ga дозволив встановити походження спостережуваних дублетів, яке пов'язане із наявністю двох політипних фаз: ϵ і γ .

3. Зі співвідношення інтенсивностей компонент кожного з дублетів очевидна перевага в дослідженому зразку GaSe ϵ -політипу.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Бродин М.С., Блонский И.В. Экситонные процессы в слоистых кристаллах. – Киев: Наук. думка, 1986.
2. Аскеров К.А. Перспективные фотоприемники для видимой и ближней ИК-области спектра // Тез. докл. XVI Международной научно-технической конференции по фотоэлектронике и приборам ночного видения, 25-27 мая 2000. – Государственный научный центр Российской Федерации ГУП НПО "ОРИОН", Москва. – Ч. IV. – СБ13.
3. Terhell J.C.J.M. Polytypism in the III-VI layer compounds // Progr. Cryst. Growth and Characterization of Polytype Struct. – 1983. – 7. – P.55-110.
4. 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. – 39, №4. – С.405-408.
5. Завражнов А.Ю. Управляемый синтез нестехиометрических соединений и исследование фазовых равновесий с помощью вспомогательного реагента // Автореф. дис. ...докт. физ.-мат. наук. – Воронеж, 2004. – 42 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. – P.324-328.
7. Ищенко С.С., Коновалов В.И., Окулов С.М., Беленький Г.Б., Салаев Э.Ю. Температурная зависимость ЭПР Mn^{2+} и антиферромагнитных включений в слоистом кристалле GaSe:Mn // ФТТ. – 1979. – 21, №1. – С.287-289.
8. Коновалов В.И., Ищенко С.С., Окулов С.М. Аксиальное кристаллическое поле и ЭПР в GaSe // ФТТ. – 1980. 22, №6. – С.1842-1844.
9. Лыфарь Д.Л., Рябченко С.М. Влияние интеркалирования пиперидином на ядерный квадрупольный резонанс PbI_2 // Физика низких температур. – 1977. – 3, №10. – С.1297-1300.
10. Сафин И.А., Матухин В.Л. Исследование электронной структуры слоистых соединений методом ЯКР / Радиоспектроскопия. – Пермь: Пермский университет. – 1987. – С.233-237.
11. Гречишкин В.С. Ядерные квадрупольные взаимодействия в твердых телах. – М.: Наука, 1973.
12. Bastow T.J., Cambell I.D. and Whitfeld H.J. A ^{69}Ga , ^{115}In NQR study of polytypes of GaS, GaSe and InSe // Solid State Commun. – 1981. – 39. – P.307-311.
13. Ковалюк З.Д., Слинко Є.І., Хандошко О.Г. Ядерный квадрупольный резонанс в политипных сполуках GaSe та InSe // Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. – 2, №4. – С.579-583.
14. Беленький Г.Л., Салаев Э.Ю., Сулейманов Р.А. Деформационные явления в слоистых кристаллах // УФН. – 1988. – 155, №1. – С.89-127.