

©2011 р. Г.І. Ластівка, О.Г.Хандожко, З.Д. Ковалюк\*

Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича, Чернівці  
\*Чернівецьке відділення Інституту проблем матеріалознавства НАН України, Чернівці

## ДИНАМІКА СПЕКТРІВ ЯКР У КРИСТАЛАХ GaSe

Досліджено динаміку спектрів ЯКР у процесі відпалу кристалів GaSe, вирощених з розплаву. Знайдено значний вплив умов вирощування кристалу на структуру політипів. Встановлена температурна залежність резонансної частоти, яка в діапазоні 77÷300 К складає 1,3 кГц/К.

**Ключові слова:** шаруваті кристали, політипи, температурна залежність, спектри ЯКР.

Исследована динамика спектров ЯКР в процессе отжига кристаллов GaSe, выращенных из расплава. Найдено значительное влияние условий выращивания кристалла на структуру поли типов. Определена температурная зависимость резонансной частоты, которая в диапазоне 77÷300 К составляет 1,3 кГц/К.

**Ключевые слова:** слоистые кристаллы, поли типы, температурная зависимость, спектры ЯКР.

The dynamics of the NQR spectres during annealing of crystals GaSe grown from the melt was investigated. A significant effect of growth conditions on the crystal structure of the polytypes was found. The temperature dependence of the resonance frequency was determined and in the range 77÷300 K is consists 1,3 kHz/K.

**Keywords:** layered crystals, polytypes, the temperature dependence, NQR spectres.

### Вступ

Значна анізотропія фізичних властивостей кристалів GaSe пов'язана із шаруватістю таких сполук і є проблемою як в практичному використанні, так і в прикладному сенсі, а тому широко вивчається. Внаслідок дефектності кристалічної матриці, що пов'язана наявністю політипізму і одномірної структурної неупорядкованості, дані матеріали є перспективними для створення на їх основі радіаційно-стійких пристроїв атомної енергетики [1].

Шаруватість кристалу GaSe є запорукою утворення структурних модифікацій кристалічної ґратки – політипів. Саме поява таких кристалічних дефектів завдячує присутністю е кристалічній матриці нееквівалентних положень атомів галію, що підтверджується складними, мультиплетними спектрами ЯКР [2, 3]. Форма таких спектрів може свідчити про наявність "порядку" або "безпорядку" в кристалічній ґратці кристалу GaSe [4]. Раніше встановлено [5], що в GaSe можуть існувати 4 політипи  $\beta$ ,  $\epsilon$ ,  $\gamma$  і  $\delta$ , проте в кристалах, отриманих методом Бріджмена, найчастіше утворюється суміш двох моди-

фікацій –  $\epsilon$  і  $\gamma$  [6]. У гіпотетичному кристалі за умови відсутності політипів для ядер  $^{69}\text{Ga}$  зі спіном  $I=3/2$  у градієнтному електричному полі з аксіальною симетрією має спостерігатися тільки одна лінія, що відповідає резонансному переходу  $\pm 3/2$ . Проте, вже у першій роботі по ЯКР у полікристалічному зразку GaSe [2] спостерігався складний спектр ЯКР, структура якого пояснювалася наявністю політипів  $\epsilon$  і  $\gamma$ . Пізніше у працях [3, 4] наявність зазначених структурних модифікацій було підтверджено подібними спектрами ЯКР, отриманих при кімнатних температурах у монокристалічних зразках. При цьому спостерігалось тонке розщеплення спектрів ЯКР, що засвідчує наявність дальнього порядку у системі структурних дефектів. Спостереження таких спектрів ЯКР, у порівнянні із X-дифракційними методами дослідження, може відобразити повну картину стану дефектів кристалів.

### Методика експерименту і основні результати

Для експериментальних досліджень використані монокристали GaSe, вирощені методом Бріджмена,  $p$ -типу провідності з

концентрацією носіїв порядку  $10^{14} \text{ см}^{-3}$ . Об'єм зразків, необхідний для достатньої інтенсивності сигналу ЯКР, складає  $\sim 1 \text{ см}^3$ , а зразки для вимірювань були вирізані з циліндричної частини вирощеного зливка діаметром  $16 \div 18 \text{ мм}$ .

На рис.1 наведені експериментальні результати дослідження динаміки спектрів ЯКР у монокристалах, що зберігалися при кімнатній температурі тривалий час.

Досліджувані спектри ЯКР отримані методом неперервного проходження спектрів із застосуванням магнітної модуляції та синхронного детектування. На отриманих спектрах чітко виділяються дві групи резонансних ліній  $^{69}\text{Ga}$ , що відповідають за наявність політипних модифікацій.

У свіжовирощених кристалах методом Бріджмена виявлено дві лінії, що вочевидь є нерозрізною структурою у спектру (фрагмент 1, рис.1). Тонка структура спектру починає проявлятися лише через два роки зберігання при кімнатній температурі (фрагмент 2, рис. 1).

Спостереження резонансного спектру в зразку, що зберігався більше 6 років показали структуру з вузькими, чітко розділеними лініями (фрагмент 3, рис. 1). При цьому можна виділити характеристичні частоти спектру, що відповідають:  $f_1=19,125 \text{ МГц}$  ( $\gamma$ -фаза);  $f_2=19,133 \text{ МГц}$  ( $\varepsilon$ -фаза);  $f_3=19,174 \text{ МГц}$  ( $\gamma$ );  $f_4=19,185 \text{ МГц}$  ( $\varepsilon$ ).

Наявність додаткової лінії (позначено стрілкою, фрагменти 1 і 2 рис.1) необхідно віднести до політипної фази  $\beta$ - модифікації. Слід звернути особливу увагу на те, що з часом ця лінія зникає, що є характерним для термодинамічно нестійкої фази  $\beta$  у сполуці GaSe.

Як видно з рис.1, на спектрі присутня ще одна лінія  $\Delta$ , яка, очевидно вказує на наявність  $\delta$ -фази. Відповідність ліній, що спостерігалися на спектрах ЯКР, вказаним політипам була розглянута в роботі [7].

Експериментальні спектри ЯКР реєструвалися при кімнатній температурі  $T=295 \text{ К}$ . Для виключення впливу температурних градієнтів на ширину лінії зразки перед дослі-

дженням витримувалися при постійній температурі не менше 2 годин. Контроль стабільності температури та температурних градієнтів у контейнері датчика перевірявся за допомогою ЯКР  $^{35}\text{Cl}$  в термочутливій речовині  $\text{KClO}_3$ . Аналіз температурної залежності показав, що резонансна частота ліній ЯКР в GaSe суттєво залежить від температури, а саме: з її пониженням – частота резонансу підвищується і зміщення частот спектра при зміні температури від  $295 \text{ К}$  до  $77 \text{ К}$  становить у середньому  $278 \text{ кГц}$ , тобто  $1,3 \text{ кГц/К}$ . Така крутизна зміни частоти від температури і відносно мала ширина ліній (фрагмент 3, рис.1) дозволяє, у принципі, реалізувати ЯКР-термометр на заздалегідь відпалених кристалах GaSe.

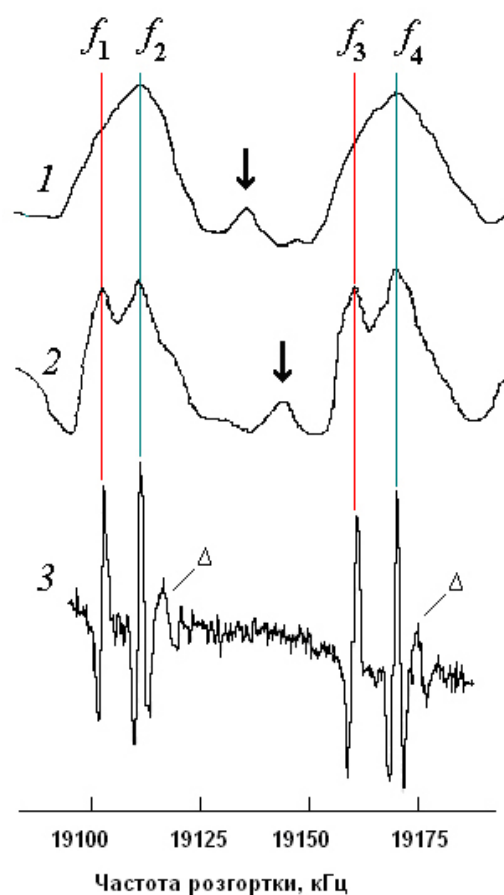


Рис. 1. Спектри ЯКР  $^{69}\text{Ga}$  в GaSe у процесі самовідпалу в результаті тривалого зберігання матеріалу (технологічні заготовки): 1 – відразу після вирощування методом Бріджмена, 2 – минуло близько 1,5 роки, 3 – через 6-7 років.

### Обговорення результатів

Спостереження відносно широких ліній спектра ЯКР у монокристалі, що досліджувався відразу після вирощування методом Бріджмена, вказує на сильну дефектність кристалічної матриці (фрагмент 1, рис.1). Головною причиною розширення спектральних ліній є сильні напруження в кристалі і пов'язані з ними деформації кристалічної ґратки. Це також видно за зміною резонансного спектра з часом у процесі самовідпалу кристалу при кімнатній температурі. Саме такі деформації приводять до спотворення періодичного кристалічного поля і порушення аксіальної симетрії градієнта електричного поля.

Звуження резонансних ліній до  $2\div 3$  кГц (фрагмент 3, рис.1) вказує на переважання вже дипольної взаємодії ядер Ga і встановлення дальнього порядку в кристалічній матриці.

Поява нерівноважного стану в кристалі GaSe відразу після вирощування зазвичай пов'язано з температурним режимом під час росту кристалу, адже не завжди цей температурний режим підібраний оптимально. Зазвичай існуючі деформації коректуються подальшим відпалом при температурах вище кімнатної. Авторами праці [8] було показано, що відносно високі температури відпалу (більше 250 оС) також приводять до спотворення резонансних спектрів політипних модифікацій, а, відповідно, залишають деформації кристалічної ґратки. Крім того, в цій же праці авторами зазначено, що покращення основних параметрів гетероструктур на основі кристалів GaSe та InSe спостерігається при температурах відпалу вихідних матеріалів  $150\div 200^\circ\text{C}$ , що корелюють з результатами отриманих спектрів (фрагмент 3, рис.1).

### Висновки

1. Метод ЯКР дозволяє контролювати якість кристалів GaSe за спектрами політипів як у процесі росту кристалу, так і при наступній технологічній обробці.

2. Температурна залежність резонансної частоти ліній ЯКР  $^{69}\text{Ga}$  ( $1,3$  кГц/К) дає можливість застосовувати GaSe як термометричну речовину для ЯКР-термометра.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Кязым-заде А.Г., Агаева А.А., Салманов В.М., Мохтари А.Г. Детекторы оптического излучения на основе слоистых кристаллов GaSe и InSe // ЖТФ. – 2007. – 77(12). – С.80-82.
2. Bastow T.J., Cambell I.D., Whitfeld H.J. A  $^{69}\text{Ga}$ ,  $^{115}\text{In}$  NQR study of polytypes of GaS, GaSe and InSe // Solid State Commun. –1981. – 39. – P.307-311.
3. Ковалюк З.Д., Слинко Є.І., Хандожко О.Г. Ядерний квадрупольний резонанс в політипних сполуках GaSe та InSe // Фізика і хімія твердого тіла. – 2001. – 2(4). – С.579-583.
4. Basinski Z.S., Dove D.B., Mooser E. Relationship between structures and dislocation in GaS and GaSe // Helv. Phys. Acta. – 1961. – 34. – P.373-378.
5. 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.
6. Байдулаева А., Власенко З.К., Даулетмуратов Б.К. и др. Спектры комбинационного рассеяния света монокристаллов GaSe, подвергнутых воздействию лазерного облучения // Физика и техника полупроводников. – 2005. – 39(4). – С.405-408.
7. Ластівка Г.І., Хандожко О.Г. Нееквівалентні стани галію в політипній сполуці GaSe. // Вісник Чернівецького національного університету. Фізика. Електроніка. – 2006. – 303. – С.47-50.
8. Ластівка Г.І., Сидор О.Н., Ковалюк З.Д., Хандожко А.Г. Влияние отжига на спектры ЯКР и характеристики гетерофотодиодов GaSe-InSe // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2010. – 4/5(46). – С.28-34.