

## ВПЛИВ ТИСКУ НА СПЕКТРИ ЯКР У МОНОСЕЛЕНІДАХ ІНДІЮ І ГАЛІЮ

Досліджено вплив одноосного тиску на спектри ЯКР у шаруватих кристалах InSe та GaSe до значень  $500 \text{ кГ/см}^2$ . Незмінність мультиплетності резонансних спектрів у досліджуваному інтервалі тисків вказує на відсутність структурних перетворень у шаруватих кристалах. Застосування сполук InSe і GaSe для вимірів одноосного тиску за вимірюванням інтенсивності ЯКР можливе при тисках до  $50\text{--}100 \text{ кГ/см}^2$ . При більш значних тисках збільшується похибка вимірювань ( $>10\%$ ) внаслідок накопичення деформації та напружень в об'ємі кристалу.

**Ключові слова:** ядерний квадрупольний резонанс, шаруватий кристал, фазове перетворення.

Исследовано влияние одноосного давления на спектры ЯКР в слоистых кристаллах InSe и GaSe до значений  $500 \text{ кГ/см}^2$ . Неизменность мультиплетности резонансных спектров в исследуемом интервале давлений указывает на отсутствие структурных преобразований в слоистых кристаллах. Применение соединений InSe и GaSe для измерений одноосного давления за интенсивностью ЯКР возможно при давлениях до  $50\text{--}100 \text{ кГ/см}^2$ . При более значительных давлениях увеличивается погрешность измерений ( $>10\%$ ), вследствие накопления деформации и напряжений в объеме кристалла.

**Ключевые слова:** ядерный квадрупольный резонанс, слоистый кристалл, фазовое превращение.

The influence of uniaxial pressure on the NQR spectra in layered InSe and GaSe crystals to values of  $500 \text{ kG/cm}^2$ . The immutability multiplet resonance spectra in the investigated pressure range shows that there are the absence of structural changes in layered crystals. The application of compounds InSe and GaSe for measuring uniaxial pressure measurement NQR intensity possible at pressures up to  $50\text{--}100 \text{ kG/cm}^2$ , with a significant pressure is increasing measurement error.

**Keywords:** nuclear quadrupole resonance, layered crystal, phase transformation.

Дослідження впливу тиску на властивості шаруватих напівпровідникових кристалів GaSe і InSe проводилися багатьма авторами [1-6]. Основна увага приділялася вивченню впливу тиску на структурні, кінетичні та оптичні властивості. Вимірювання, проводились у широкому діапазоні тисків (до 30 ГПа). Встановлено, що в даних сполуках відбуваються структурні перетворення: гексагональна ґратка переходить у кубічну типу NaCl, для InSe при  $\approx 10,5$  ГПа, а для GaSe в околі 25 ГПа [3]. Здатність зберігати свої властивості та відтворюваність структури в деякій області тисків передбачає можливість застосування моноселенідів індію та галію для давачів тиску. Спроба використовувати вплив тиску для покращення фотоелектричних параметрів гетеропереходу була проведена в праці [7], де досліджувалася залежність

фоточутливості гетерофотодіодів на основі *p*-GaSe-*n*-InSe від прикладеного одноосного тиску в інтервалі  $0\div 70$  кПа. Встановлено, що при тиску  $P \approx 55\text{--}60$  кПа спостерігається зростання к.к.д. до 3,2% і більше. Для практичного використання гетерофотодіодів з підвищеною фоточутливістю при постійному тиску пропонується застосувати корпусування таких структур з активною площею  $1 \text{ см}^2$ .

Приклад застосування моноселенідів індію, галію та їх інтеркалатів для виготовлення тензодавачів наведено в праці [8], де досліджувалася чутливість зміни електричного опору в залежності від деформації шаруватого кристалу. Автори даної роботи застосовували всебічне стиснення газом до  $150 \text{ кГ/см}^2$ . Аналіз результатів показав, що в зразках шаруватих кристалів пластинчастої форми основну роль відіграє одноосний

тиск, прикладений нормально до атомних шарів, тобто  $\vec{F} \parallel \vec{c}$ , де  $\vec{c}$  - оптична вісь кристалу. Найбільша чутливість до деформації отримана для динамічних тисків. Вимірювання для структур шаруватих кристал – кремній показали, що коефіцієнт чутливості  $K_T=1300-1500$  при відносній деформації  $\sim 10^{-5}$ .

До теперішнього часу дослідження ЯКР під тиском в у шаруватих напівпровідниках InSe та GaSe не проводилися. Враховуючи високу чутливість ЯКР до температури, структурних змін у зв'язку із зміною хімічного зв'язку, можна припускати суттєву залежність резонансного ефекту від тиску.

Для проведення експерименту були використані зразки у вигляді шаруватих пакетів. Зразки виготовлені з монокристалів, які вирощені методом Бріджмена. Зменшення дефектності кристалічної структури досягалося відпалом зразків при температурі 250°C протягом 12 годин. Для спостереження ЯКР використовувався імпульсний метод із застосуванням Фур'є перетворення сигналів спінової індукції.

Досліджувалась залежність спектру ЯКР  $^{115}\text{In}$  в InSe від тиску вздовж оптичної осі  $\vec{c}$ . Ізотоп  $^{115}\text{In}$  має ядерний спин  $I=9/2$  і тому для ЯКР є 4 спінових переходи, середні частоти яких відносяться як 1:2:3:4. Для спостереження вибрано інструментально зручний третій перехід ( $\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 7/2$ ) з частотою  $\approx 30,5$  МГц. Внаслідок наявності політіпів спектри ЯКР в InSe є досить складними (рис.1). При збільшенні тиску в напрямку  $\vec{c}$  до 500 атм. спостерігається послаблення інтенсивності резонансного спектру  $S(P)$ . Характерним при зменшенні інтенсивності окремих ліній є незмінність форми спектру, що вказує на відсутність структурних перетворень в цьому інтервалі тисків.

Зразки виготовлялись у вигляді пакетів шаруватого кристалу розмірами  $7 \times 8 \text{ мм}^2$  і товщиною 3 мм, який затиснутий між двома жорсткими пластинами, виготовленими із сапфіру (рис.2). Для створення жорсткості і усунення прогинання пластин застосовані діелектричні опори, що вписуються у геомет-

рію котушки коливального контура (рис.3). Значення тиску регулювалось каліброваним навантаженням  $\vec{F}$ , прикладеним до зразка у виготовленій високочастотній комірці. На рис.4а наведено зміну інтегральної інтенсивності спектру ЯКР від прикладеного тиску при постійній температурі 25°C. Крива залежності на рис.4б представлена амплітудою одиночної лінії спектру і в межах похибки задовільно описується лінійною залежністю.

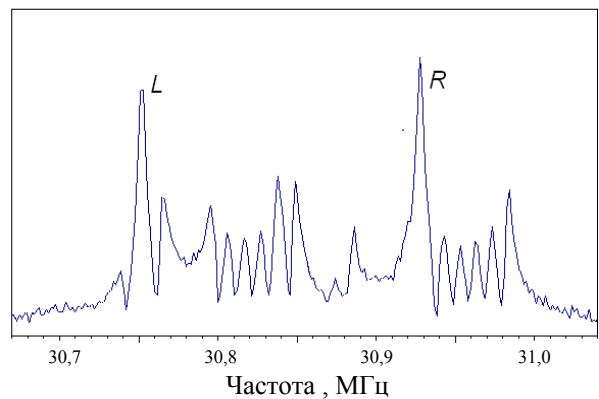


Рис.1. Спектр ЯКР  $^{115}\text{In}$  в InSe у вихідному кристалі при атмосферному тиску.  $T=25^\circ\text{C}$ . Лінія R використовується для визначення залежності інтенсивності  $S(P)$ .

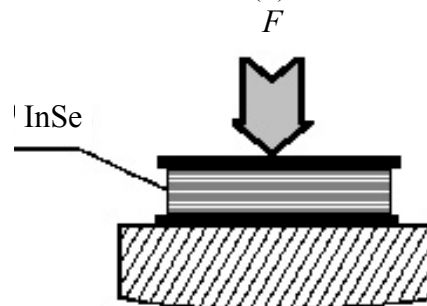


Рис.2. Схематичне розташування зразка при дії сили тиску.

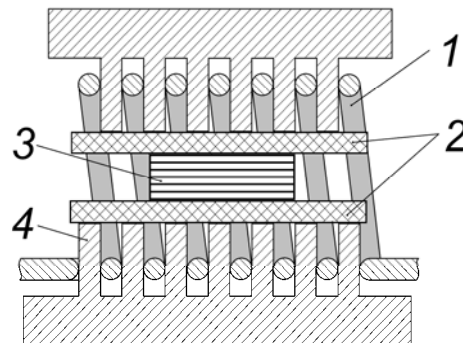


Рис. 3. Ескіз комірці для створення тиску на зразку (переріз): 1 – приймальна котушка ЯКР; 2 – пластини стискування зразка; 3 – орієнтований пакет зразка; 4 – діелектричні опори.

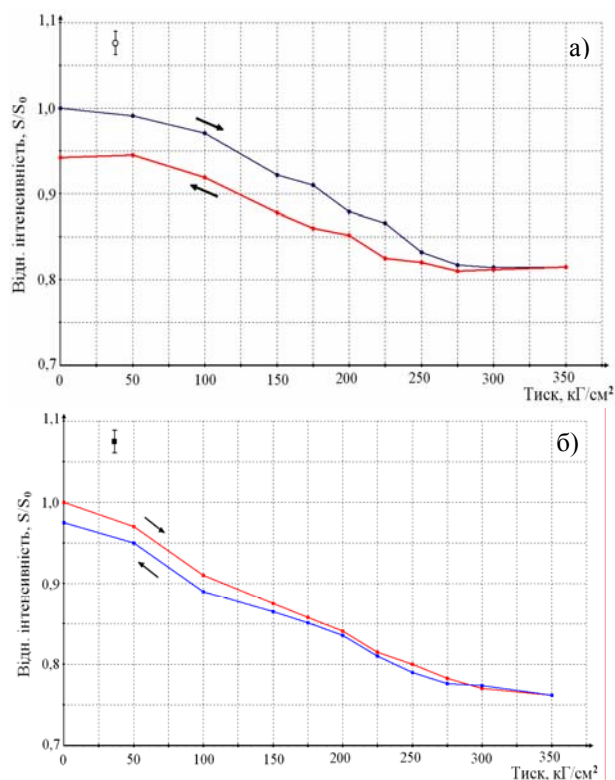


Рис.4. Залежність параметрів спектру ЯКР в InSe від одновісного тиску: інтегральна інтенсивність резонансу (а), пікова інтенсивність лінії  $R$  в спектрі на рис.1 (б).

Як було встановлено, відхилення від лінійної залежності в області 250–350 кГ/см<sup>2</sup> обумовлене шумами сигналу при зниженні рівня сигнал/шум зі збільшенням тиску. Ефект більш помітний при обчисленні площі спектру (рис.4а) і менш відчутний у разі визначення інтенсивності одинарної лінії (рис.4б). Остання обрана з багатокомпонентного спектру як найбільш інтенсивна (на рис.1 позначена літерою  $R$ ).

Ослаблення інтенсивності резонансного сигналу можна пов'язати з утворенням великої кількості дефектів і появою деформації із збільшенням тиску, про що відзначалося в низці праць, наприклад у [3]. Вимірювання залежності резонансу проводилася поетапно: встановлення фіксованого тиску – пауза на "усадку" кристалу – реєстрація спектра ЯКР з цифровим усередненням шумів. Критерієм вибору тривалості паузи слугувало повернення спектру до вихідної інтенсивності після зняття тиску з кристалу.

На більш тонкому пакеті (товщина 1,5 мм) отримані аналогічні результати, за винятком того, що час на "усадку" зразка InSe виявив-

ся меншим на 30–50%.

Одновісний тиск  $\vec{F} \parallel \vec{c}$  застосовувався також для шаруватого кристалу GaSe. Як показали попередні експериментальні дослідження специфіка кристалічної структури InSe ускладнює дослідження його властивостей в умовах одновісної деформації. Насамперед, досить важко забезпечити зворотний характер прикладених тисків. Потрібно зауважити, що у відповідності до тверджень наведених у [1,8] у шаруватих кристалах тиск  $\vec{F} \parallel \vec{c}$  еквівалентний об'ємному тиску. Із збільшенням тиску слід було очікувати зміни внутрішньшарових атомних зв'язків, а також міжплощинних відстаней. Останнє повинно призводити до модифікації спектрів ЯКР. Однак, незважаючи на зворотний характер ЯКР під тиском мультиплетна структура спектрів практично не змінювалася аж до 350 кГ/см<sup>2</sup>. Це підкреслює той факт, що в заданій області тисків кристалічна структура в цілому залишається незмінною. Стабільність резонансної частоти для <sup>69</sup>Ga у GaSe показує, що міжатомні відстані та кути між напрямками зв'язків помітно не змінюються. Із попереднього експерименту слідує, що відносно мала пружність кристалів InSe призводить до значного часу релаксації кристалу після зняття тиску, тобто відновлення вихідного спектру ЯКР. Модуль пружності  $C_{11}$  для InSe становить  $7,3 \cdot 10^{12}$  Па, а для GaSe  $10,3 \cdot 10^{12}$  Па [1]. Така різниця узгоджується із більш швидким відновленням спектрів ЯКР у GaSe після зняття тиску в порівнянні з InSe. Форма спектрів ЯКР в GaSe є більш простою і складається з двох груп ліній (рис.5), обумовлених  $\epsilon$ - і  $\gamma$ -політипними модифікаціями [5]. Аналогічно як і в InSe із збільшенням рівномірного тиску на площину шаруватого пакета резонансний сигнал <sup>69</sup>Ga монотонно послаблювався. Проведено дослідження двох зразків для тисків до 350 кГ/см<sup>2</sup> і 500 кГ/см<sup>2</sup> (рис.6). Зміна інтенсивності спектру в зразку розмірами  $7 \times 8 \times 3$  мм<sup>3</sup> наведена на рис.6а. Величина тиску контролювалась в процесі поступового його збільшення (крива 1), шляхом його зменшення. Середній час, витрачений на одне вимірювання, становив 30-40 хв.

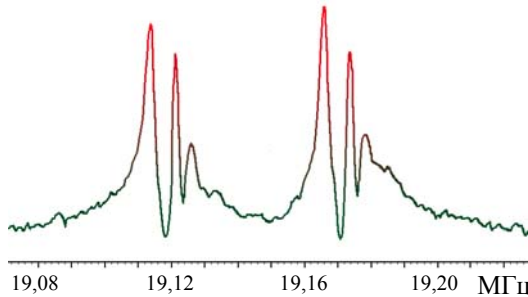


Рис.5. Спектр ЯКР  $^{69}\text{Ga}$  в пакеті шаруватого кристалу GaSe при атмосферному тиску.

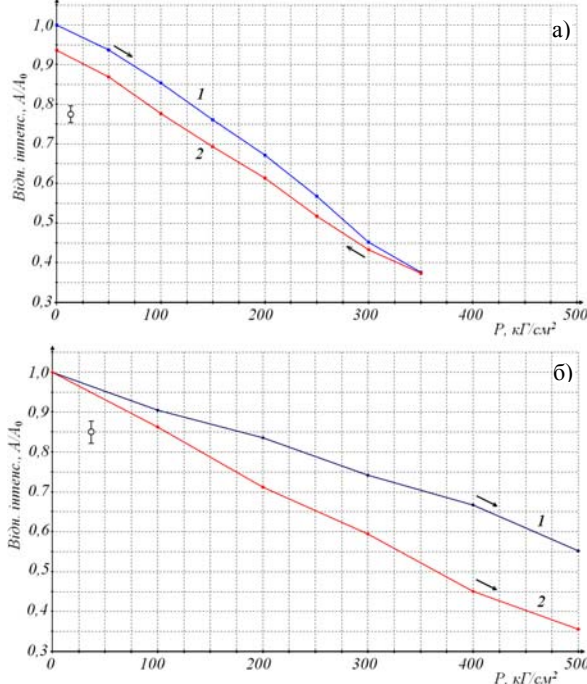


Рис. 6. Зміна інтенсивності сигналу ЯКР в GaSe в процесі варіації одновісного тиску на пакет шаруватого кристалу: пікова інтенсивність резонансної лінії  $^{69}\text{Ga}$  при збільшенні (1) і зменшенні (2) тиску для зразка  $7 \times 8 \times 3 \text{ мм}^3$  (а), інтегральна інтенсивність (1) і пікова інтенсивність (2) лінії при підвищенні тиску для зразка  $7 \times 8 \times 1,5 \text{ мм}^3$  (б).

Для наведеної залежності інтенсивності лінії GaSe на рис.6а, як і в InSe, спостерігається гістерезис. Очевидно, що площа петлі гістерезису пов'язана з накопиченням напруг і деформацій у кристалі. Це підтверджується часом, необхідним на відновлення вихідного спектру після встановлення або зняття навантаження.

Подальше підвищення тиску в напрямку оптичної вісі  $\vec{c}$  призводить до пластичного руйнування зразка. Пластична текучість спостерігалась при тисках понад  $600\text{--}700 \text{ кГ/см}^2$ . Можливою причиною руйнування кристалу InSe при одновісному тиску є де-

фекти структури і неоднорідність зразка.

### Висновки

1. Вперше досліджений вплив одновісного тиску на спектри ЯКР у шаруватих кристалах InSe та GaSe до значень  $500 \text{ кГ/см}^2$ . Прикладений тиск спрямований вздовж кристалічної вісі  $\vec{c}$ .

2. У процесі збільшення тиску на поверхню шаруватого кристалу як інтегральна інтенсивність спектра, так і пікова інтенсивність окремих ліній зменшується. Послаблення резонансного сигналу пов'язано з підвищенням тиску.

3. З ростом тиску характерна структура резонансного спектру і частота ЯКР помітно не змінюються, що свідчить про відсутність фазових перетворень структури.

4. Під час вимірів залежності ЯКР від тиску в сполуках InSe та GaSe спостерігається гістерезис.

5. Застосування шаруватих сполук InSe і GaSe для вимірів одновісного тиску за допомогою ЯКР можливе при тисках до  $50\text{--}100 \text{ кГ/см}^2$ .

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Gatulle M., Fische M., Cibvy A.* Elastic constants of the layered compounds Gas, GaSe, InSe, and their pressure dependence // *Phys. stat. sol. (b)* – 1983. – **119**. – P.327-336.
2. *Schwarz U., Goni A.R., Syassen K. et all.* Structural and optical properties of InSe under pressure. // *High Pressure Research* – 1991. – **8**. – P.396-398.
3. *Pellicer-Porres J., Segura A., Munoz V.* High-pressure x-ray absorption study of InSe // *Phys. Rev. B* – 1999. – **60** (6). – P.3757-3763.
4. *Gauthier M., Polian A., Besson J.M., Chevy A.* Optical properties of gallium selenide under high pressure // *Phys. Rev. B* – 1989. – **40** (6). – P.3837-3854.
5. *Errandonea D., Segura A., Manjon F.J. et all.* Crystal symmetry and pressure effects on the valence band structure of  $\gamma$ -InSe and  $\epsilon$ -GaSe // *Phys. Rev. B* – 2005. – **71** (12). – P.125206(1)-125206(11).
6. *Руцанский К.З.* Влияние гидростатического давления на статические и динамические свойства кристалла InSe: исследования из первых принципов // *ФТТ*. – 2004. – **46** (1). – С.177-184.
7. *Драпак С.И., Воробец М.О., Ковалюк З.Д.* Влияние одноосного сжатия на параметры фотопреобразования оптического контакта p-GaSe-n-InSe // *ФТП* – 2005. – **39** (5). – С.633-635.
8. *Kovalyuk Z.D., Pyrlya M.M., Boledzyuk V.B., Shevchik V.V.* Pressure and strain sensitivity of InSe and GaSe layered semiconductors // *Ukr. J. Phys.* – 2011. – **56** (4). – P.366-370.