

О.Г. Хандожко¹, Г.І. Ластівка¹, З.Д. Ковалюк², Є.І. Слинько²
Вплив політипних модифікацій на спектри ЯКР і ЕПР в GaSe

¹Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича, кафедра радіотехніки та інформаційної безпеки, 58012, м. Чернівці, вул. Коцюбинського 2, тел. (03722) 4-24-36, E-mail: rmd@chnu.cv.ua

²Чернівецьке відділення Інституту проблем матеріалознавства НАН України, 58001, м. Чернівці, вул. І. Вільде, 5, тел. (03722) 2-51-55, E-mail: chimsp@unicom.cv.ua

Досліджено спектри ядерного квадрупольного (ЯКР) та електронного парамагнітного (ЕПР) резонансів в монокристалах GaSe і GaSe:Gd. Встановлено, що в GaSe:Gd (як і в GaSe) кристалічне поле є аксіально симетричним відносно вісі c , перпендикулярної до кристалічних шарів. Це означає, що параметр асиметрії градієнта електричного поля на ядрах Ga дорівнює нулеві. Зроблено висновок, що наявність двох груп по сім ліній в спектрі ЕПР та розщеплення лінії ЯКР ^{69}Ga пов'язано з існуванням в досліджуваних кристалах ε -, γ - політипних модифікацій, в яких атоми Ga знаходяться в нееквівалентних станах.

Ключові слова: шаруваті сполуки, політипи, GaSe, ЯКР, спектри ЕПР, нееквівалентні стани.

Стаття поступила до редакції 09.09.08; прийнята до друку 15.12.08.

Вступ

Для визначення наявності різних політипних модифікацій в шаруватих кристалах групи GaS (GaSe, InSe, GaS) найбільш широко застосовувався рентгенодифрактометричний метод. В оглядовій роботі Терхелла [1] аналізується можливість утворення різних політипних структур в сполуках GaSe і InSe, в яких завдяки низькій енергії ковалентних зв'язків може реалізуватись дефектна упаковка чотирикратних ковалентних шарів. Експериментально підтверджено, що в даних сполуках можуть співіснувати ε -, γ і δ - політипні модифікації. В той же час GaS має лише одну структурну β - модифікацію. Рентгенівський метод не дозволяє надійно відрізнити ці фази в зв'язку з інтегральним характером інформації, пов'язаним з розсіюванням рентгенівських променів на великій кількості елементарних комірок кристалічної ґратки [2]. Для вирішення вказаної проблеми значну перевагу має ядерний квадрупольний резонанс (ЯКР), оскільки пов'язаний з фактичним розподілом електронної густини біля резонуючих ядер. Енергія квадрупольного поглинання визначається добутком квадрупольного моменту ядра на градієнт електричного поля в місці його розташування [3].

В роботах Бастова і співавторів [4,5] на основі аналізу складних спектрів ЯКР було зроблено висновок про утворення в GaSe кількох політипних

фаз - ε , γ і δ . Проте вимірювання було проведено на полікристалічних зразках, що може впливати на кількість модифікацій та співвідношення між ними. В нашій попередній роботі [6] було показано, що навіть величина градієнта температур на фронті кристалізації (при вирощуванні монокристалів методом Бріджмена) впливає на характер спектрів ЯКР ^{69}Ga в GaSe.

В даній роботі досліджуються структурні політипи в GaSe двома незалежними локальними методами: ЯКР на ядрах Ga в GaSe і ЕПР на іонах Gd в GaSe:Gd. Це дасть можливість встановити існування нееквівалентних положень іонів Ga в GaSe і тим самим ідентифікувати політипні модифікації.

Експериментальні результати

Для спостереження ЯКР був використаний спектрометр автодинного типу з розгорткою частоти у діапазоні $19,050 \div 19,250$ МГц. Спектри ЕПР Gd^{3+} в сполуці GaSe:Gd записувалися на частоті 10 ГГц при $T=77$ К. Злитки, вирощені методом Бріджмена, склалися з двох-трьох монокристалічних блоків з малою кутовою розорієнтацією. Легування домішкою здійснювалося шляхом введення в шихту $0,1 \div 0,3$ мол. % гадолінію. Вимірювання ЯКР проведено на циліндричних зразках діаметром 16-18 мм та висотою 35 мм, ЕПР – на пластинах розміром $0,5 \times 2 \times 5$ мм³.

На рис. 1 приведено типовий спектр ЯКР, одержаний на ядрах ^{69}Ga в шаруватих кристалах GaSe. Мультиплетний спектр складається із двох інтенсивних ліній Ga(I) і Ga(II), кожна з яких являє

собою неповністю розділений дублет.

Для визначення аксіальності кристалічного поля в GaSe та впливу дефектів упаковки проведено дослідження спектрів ЕПР на зразках GaSe:Gd. Згідно з роботою [2] гадоліній заміщує металеві вузли і знаходиться в стані Gd^{3+} . Відмітимо, що у невідпалених кристалах спостерігалися складні спектри ЕПР з відносно слабкою інтенсивністю. Після відпалу при температурі $500^{\circ}C$ і наступного загартування інтенсивність сигналу ЕПР різко зросла і спектр став значно простішим. Як видно із рис.2, в спектрі ясно виділяються дві групи по сім ліній тонкої структури ЕПР, кожна з якої є характерною для іонів Gd^{3+} із спіном $S=7/2$. При цьому спостерігається сильна орієнтаційна залежність при обертанні кристала відносно магнітного поля B_0 в площині (ac) . Така залежність відсутня при обертанні кристала навколо осі c , яка є нормальною до B_0 .

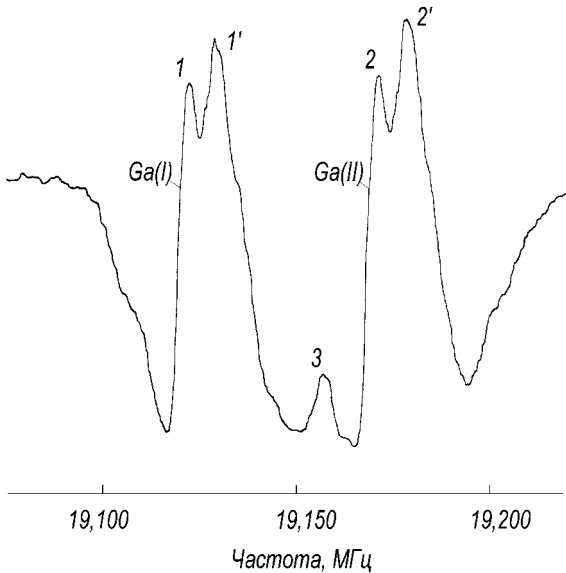


Рис. 1. ЯКР ^{69}Ga в монокристалічному зразку GaSe. $T=293 K$.

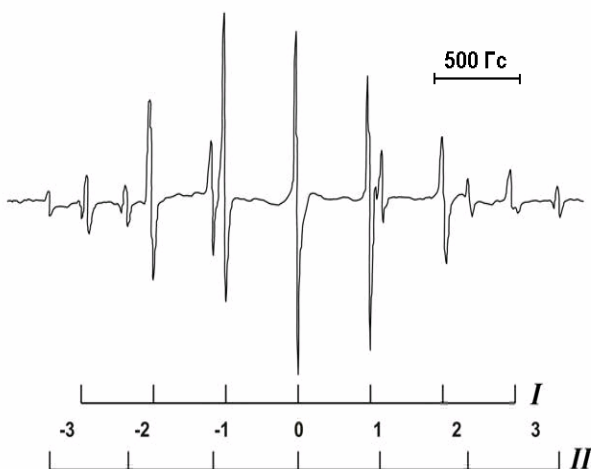


Рис. 2. Розташування груп ліній спектрів ЕПР Gd^{3+} в GaSe:Gd для двох нееквівалентних станів домішки у GaSe (I, II). Магнітне поле B_0 паралельне вісі c . $T=293K$.

I. Аналіз і обговорення результатів

Ми допускаємо, що причиною появи дублетів ($1-1'$, $2-2'$) в спектрі ЯКР є наявність в GaSe політипів, які відповідають ϵ - і γ - структурним модифікаціям. При цьому не виключено, що слабка лінія 3 в спектрі відповідає β - модифікації.

При відсутності політипів в кристалічній структурі GaSe спостерігалася б одна спектральна лінія ЯКР для ізотопів ^{69}Ga і ^{71}Ga . Відомо, що при аксіальній симетрії кристалічного поля для ядер галію зі спіном $I=3/2$ існує резонансний перехід, що відповідає квадрупольним рівням $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$. Факт аксіальної симетрії кристалічного поля в GaSe підтверджується відсутністю кутової залежності спектрів ЕПР при обертанні зразка GaSe:Gd навколо осі $c \perp B_0$.

Резонансна частота ЯКР в даному випадку описується виразом [3]:

$$f = \frac{eQg_{zz}}{2} \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}}, \quad (1)$$

де e - заряд електрона, Q - квадрупольний момент ядра (в одиницях 10^{-24} см^2), g_{zz} - компонента тензора градієнта електричного поля, η - параметр асиметрії градієнта електричного поля.

Розглянемо особливості політипів з точки зору кристалічного оточення іонів галію. На рис.3 наведена структура β -, ϵ - і γ -політипних модифікацій в шаруватих кристалах GaSe, які були побудовані за даними рентгенодифрактометричних і електроннографічних досліджень [1].

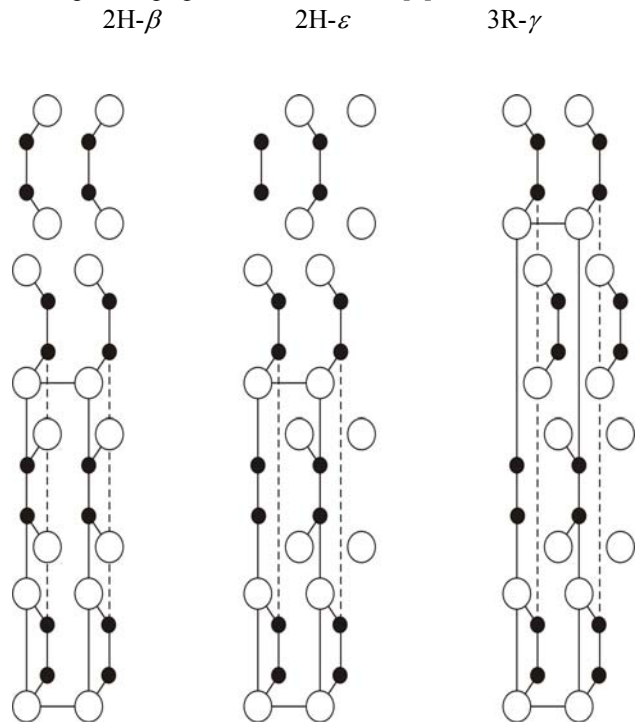


Рис. 3. Найбільш ймовірні політипні модифікації в GaSe (світлі кружечки - атоми Se, чорні -Ga): гексагональні структури 2H- β , 2H- ϵ і ромбоєдрична - 3R- γ . Прямокутниками виділені атоми, що розташовані у площині $\{1120\}$ [1].

Як бачимо, елементарні комірки β - і ε -модифікацій складаються з двох чотирикратних пакетів, тоді як γ -модифікація містить три таких пакети. Причому, лише в β -фазі геометричне положення іонів Ga відносно іонів Se в двох пакетах є адекватним: вздовж напрямку вісі c іони Ga розташовані навпроти Se. Оскільки іони галію в кожному із пакетів β -фази знаходяться в ідентичному кристалічному оточенні, то градієнти кристалічних полів на ядрах галію будуть однаковими. В результаті в спектрі ЯКР шаруватій сполуці GaS спостерігається тільки одна резонансна лінія [5].

В ε - і γ - політипах внаслідок відповідного зміщення чотирикратних пакетів по відношенню до інших пакетів (рис. 3) положення іонів галію стають нееквівалентними. Цей факт підтверджується наявністю двох інтенсивних ліній $Ga(I)$ і $Ga(II)$ в спектрах ЯКР (рис. 1), які відповідають двом нееквівалентним станам іонів галію, Ga^I і Ga^{II} . Зрозуміло, що електричні поля в місці розташування вказаних іонів відрізняються між собою і, відповідно, різними є градієнти цих полів. Тому, згідно з формулою (1), ЯКР-поглинання відбувається на різних частотах.

Спостереження в спектрах ЕПР Gd^{3+} в GaSe:Gd двох груп по сім ліній тонкої структури (рис. 2) теж вказує на присутність в GaSe двох типів парамагнітних центрів. Оскільки іони Gd з однаковою ймовірністю заміщують іони Ga в ε - і γ -модифікаціях, характер спектрів ЕПР також підтверджує існування лише двох нееквівалентних станів Ga^I і Ga^{II} в GaSe.

Виникає питання, яким чином нееквівалентні стани Ga^I і Ga^{II} співіснують в ε - і γ -фазі. Легко помітити, що різниця в елементарних комірках для ε - і γ -політипів полягає в тому, що в γ -модифікації додається лише дещо зміщений третій пакет (рис. 3). Відмінностям в розташуванні іонів в даних модифікаціях та значеннях періодів елементарних комірок ($c = 15,919 \text{ \AA}$ - для ε і $c = 23,91 \text{ \AA}$ для γ)

відповідають різні градієнти електричного поля в місцях положення ядер ^{69}Ga для нееквівалентних іонів Ga^I і Ga^{II} в ε - і γ -модифікаціях. Цим можна пояснити розщеплення кожної лінії $Ga(I)$ і $Ga(II)$ на дублет.

Із спектра ЯКР видно (рис. 1), що частотний зсув резонансу за рахунок нееквівалентності позицій Ga для обох фаз становить приблизно 50 кГц. Оскільки об'єм елементарної комірки для γ - фази більший порівняно з ε - фазою, то, найбільш ймовірно, що в останньому випадку градієнт електричного поля буде більшим. Це означає, що резонанси в γ - фазі повинні розташовуватися при більш низьких частотах, ніж для ε - фази (формула 1). Таким чином, "лівий", більш низькочастотний пік (1, 2) у кожному із дублетів варто віднести до γ - фази, а "правий" (1', 2') – до ε - фази. Із співвідношення інтенсивностей "лівого" і "правого" піків можна вважати, що в даному монокристалічному зразку GaSe переважаючою є ε -модифікація.

Висновки

1. На основі досліджень ЯКР і ЕПР встановлено, що в GaSe існують нееквівалентні дві групи атомів Ga з різним локальним оточенням, які характерні для ε - та γ -модифікації.
2. Характер орієнтаційної залежності ЕПР Gd^{3+} в GaSe:Gd свідчить про аксіальну симетрію кристалічного поля в місці розташування іонів Ga.
3. Із аналізу розподілу інтенсивності ліній в спектрі ЯКР можна зробити висновок, що в даному монокристалі GaSe переважаючою є ε -модифікація.

Робота підтримана грантами НТЦУ №3098 і № 3237

- [1] J.C.J.M. Terhell. Polytypism in the III-VI layer compounds // *Progr. Cryst. Growth and Characterization of Polytype Struct.* 7, p. 55 - 110 (1983).
- [2] С.С. Ищенко, С.М. Окулов, Г.Б. Абдуллаев, Г.Л. Беленький, и др. ЭПР Mn^{2+} в монокристаллах GaSe // *Физ. тверд. тела.* 22 (6) сс.1794-1796 (1980).
- [3] В.С. Гречишкин. Ядерные квадрупольные взаимодействия в твердых телах. Наука М., 263 с. (1973).
- [4] T.J. Bastow, H.J. Whitfield. Nuclear Quadrupole Resonance of ^{69}Ga and ^{115}In in Chalcogenides MX and M_2X_3 // *Journal of Magnetic Resonance.* 20, pp.1-10 (1975).
- [5] T.J. Bastow, I.D. Cambell, H.J. Whitfeld. A ^{69}Ga , ^{115}In NQR study of polytypes of GaS, GaSe and InSe // *Solid State Commun.* 39 pp. 307-311 (1981).
- [6] З.Д. Ковалюк, Є.І. Слинко, О.Г. Хандожко. Ядерний квадрупольний резонанс в політипних сполуках GaSe та InSe // *Фізика і хімія твердого тіла.* 2(4), сс.579-583 (2001).

O.G. Khandozhko¹, G.I. Lastivka¹, Z.D. Kovalyuk², E.I. Slyn'ko²

Influence of the Polytype Modifications Upon the NQR and EPR Spectra in GaSe

¹*Yuriy Fedkovich Chernivtsy State University, Radiotechn. Dept,
58012, Chernivtsy, 2, Kotsyubynskiy Str. tel. (03722) 4-24-36,
E-mail: rmd@chnu.cv.ua*

²*Chernivtsy Department of Institute of Material Science Problems NAS Ukraine,
58001, Chernivtsy, 5, I. Vilde Str., tel. (03722) 2-51-55,
E-mail: chimsp@unicom.cv.ua*

The NQR and EPR spectra are explored in the GaSe and GaSe:Gd single crystals. It is ascertained that in GaSe:Gd (as well as in GaSe) the crystalline field is axially symmetric relatively to the axis c , perpendicular to crystalline layers. It means that parameter of asymmetry of electric field gradient on the ^{69}Ga nuclei is equal to zero. A conclusion is made, that splitting of the lines in the NQR ^{69}Ga spectrum is caused with the existence of the ε - γ -polytype modifications in the crystalline structure of GaSe, in which the Ga ions are in nonequivalent states.