

## Вплив відпалу кристала на орієнтаційну залежність ядерного квадрупольного резонансу в InSe

В.О. Хандожко<sup>1</sup>, М.Д. Раранський<sup>1</sup>, В.Н. Балазюк<sup>1</sup>, З.Д. Ковалюк<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,  
вул. Коцюбинського, 2, 58012 Чернівці, Україна

<sup>2</sup> Чернівецьке відділення ІІМ ім. І. М. Францевича НАН України,  
вул. Ірини Вільде, 5, 58001 Чернівці, Україна

(Одержано 31.05.2013; опубліковано online 17.10.2013)

Використовуючи метод ЯКР, досліджено залежність інтенсивності спектра від орієнтації кристалографічних осей анізотропного кристала щодо вектора магнітної компоненти височастотного поля. Наявність залишкової інтенсивності резонансного спектру при  $H_{\parallel}c$  свідчить про присутність в монокристалі дефектів – блоків з малими кутковими границями або іншими порушеннями в атомних шарах. Відпал кристалу при температурі 550 °С супроводжується покращенням якості резонансних спектрів ЯКР та дифракційних максимумів на топограмах.

**Ключові слова:** ЯКР, шаруваті сполуки, кристалографічна орієнтація, відпал кристалу.

PACS numbers: 76.60. – K, 76.60.Gv, 41.50. + h

### 1. ВСТУП

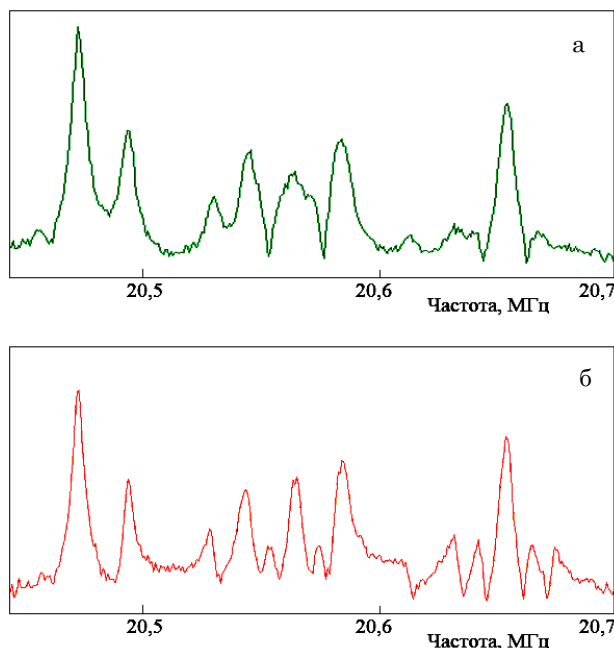
Наявність гексагональної симетрії кристалічної структури шаруватих сполук групи GaS, GaSe, InSe обумовлює аксіальну симетрію градієнта електричного поля в металевих вузлах. У цьому випадку ступінь асиметрії градієнта електричного поля (параметр асиметрії)  $\eta = 0$  [1]. Це призводить до того, що максимальна інтенсивність ЯКР спостерігається тільки при орієнтації вектора магнітного поля високої частоти спектрометра уздовж атомних шарів кристала. Даний ефект можна використовувати як для орієнтації кристала в заданих координатах, так і для виявлення порушень і дефектів кристалічної будови в самому зразку.

### 2. ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ

Для проведення експерименту використовувалися монокристали InSe, вирощені методом Бріджмена. Спостереження ЯКР проводилося з використанням імпульсного спектрометра з швидким Фур'є-перетворенням сигналів спінової індукції ядер  $^{115}\text{In}$ . Оскільки ядро індію має спин  $I = 9/2$ , то згідно з правилами відбору існують чотири резонансних переходи:  $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ ;  $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$ ;  $\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 7/2$ ;  $\pm 7/2 \leftrightarrow \pm 9/2$  [1]. У InSe для ізоотопу  $^{115}\text{In}$  були знайдені чотири області резонансних частот, середні значення яких (10,25; 20,5; 30,8; 41 МГц) приблизно відповідають співвідношенню  $\nu_1 : \nu_2 : \nu_3 : \nu_4 = 1 : 2 : 3 : 4$ .

Співвідношення частот переходів свідчить про незначну асиметрію градієнта електричного поля на  $^{115}\text{In}$ , тому його розподіл можна вважати аксіально-симетричним. Найбільш детально досліджувався інструментально зручний діапазон частот, який відповідає переходу  $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$ . У цьому випадку спектр ЯКР  $^{115}\text{In}$  при кімнатних температурах розташований в області частот 20,4 ÷ 20,7 МГц (рис. 1 а, б). На рис. 1, а-б проілюстровано вплив відпалу зразків InSe, призначених для виготовлення гетерофотодіодів на основі структури  $p\text{-InSe-n-InSe}$ , на зміну спектрів ЯКР. Вид-

но, що спектр ЯКР в вихідному зразку (рис. 1а) є набором розширених резонансних ліній з нечіткою формою. Відпал зразків при температурі 550 °С на протязі 6 годин помітно змінює вигляд резонансного спектру ЯКР (рис. 1б). У цьому випадку спостерігається упорядкований спектр, де лінії чітко розділяються, що вказує на покращення структурної досконалості зразків.



**Рис. 1** – Спектри ЯКР  $^{115}\text{In}$  в InSe, отримані швидким перетворенням Фур'є сигналів ядерної спінової індукції: а - резонансний спектр в монокристалічному зразку до відпалу; б - те ж, після відпалу

Для перевірки досконалості монокристалів методом орієнтаційної залежності зразок InSe розміщувався таким чином, щоб площини атомних шарів змогли повертатися у височастотному полі котушки коливального контуру спектрометра. Досліджувалася залежність інтегральної інтенсивності резо-

нансного спектру від кута між напрямком вектора  $H_1$  високочастотного поля і напрямком оптичної осі  $c$  (рис.2, вставка). У випадку ідеальної шаруватої структури кристала при  $H_1 \parallel c$  резонансний сигнал відсутній, а при  $H_1 \perp c$  інтенсивність сигналу стає максимальною [1, 2]. У реальному кристалі наявність дефектів і кристалічних блоків призводить до порушення упорядкованості атомних шарів і супроводжується появою складових компонент сигналу ЯКР в напрямку  $c$ .

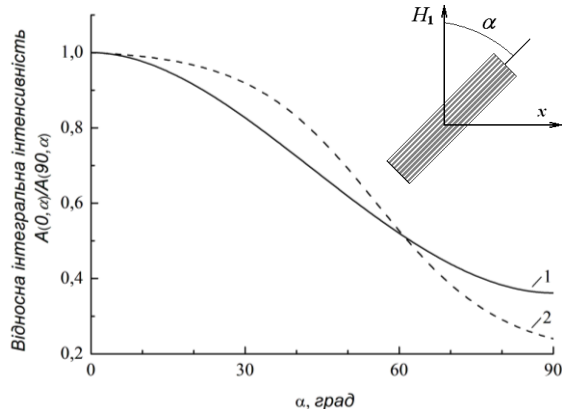


Рис. 2 – Залежність інтегральної інтенсивності спектру ЯКР  $^{115}\text{In}$  від кута ( $\alpha$ ) між атомною площиною (0012) і напрямком  $H_1$  (вставка): 1 – монокристал  $\text{InSe}$  до відпалювання; 2 – монокристал після відпалювання протягом 6 годин при  $550^\circ\text{C}$  відпалу

Дослідження проведено для двох зразків. Для відпаленого зразка 2 така компонента менша, ніж для вихідного зразка 1, тому при  $H_1 \parallel c$  крива підходить ближче до нульових значень у порівнянні з першим зразком. Це указує на те, що при  $H_1 \perp c$  компонента сигналу більша у вихідному кристалі, ніж у відпаленому. Таким чином, зміни в орієнтаційній залежності ЯКР поряд з перетворенням у спектрах можуть бути використані для дослідження досконалості монокристалів.

Рентгенографічні дослідження сполуки  $\text{InSe}$  показали також на істоті зміни структурної досконалості кристалів при відпалі. Рентгенограми, зняті за методом Берга-Барета [3] для вихідного і

відпаленого кристалів, наведені на рис. 3. Вхідна поверхня представлена сімейством площин  $\{001\}$ , площина відбивання – (0012). Як видно з представлених топограм, при відпалі структурна досконалість покращується. У той же час, напруги в кристалі повністю не зникають. При цьому, для вихідного зразка спостерігаються окремі рефлекси, які свідчать про блочність структури. Слід відмітити, що блоки зі незначною розорієнтацією залишаються і у відпаленому зразку. Дослідження орієнтаційної залежності ЯКР відносно магнітної складової високочастотного поля показує, що при відпалі вплив кристалічних дефектів зменшується, але їхня дія ще лишається помітною.

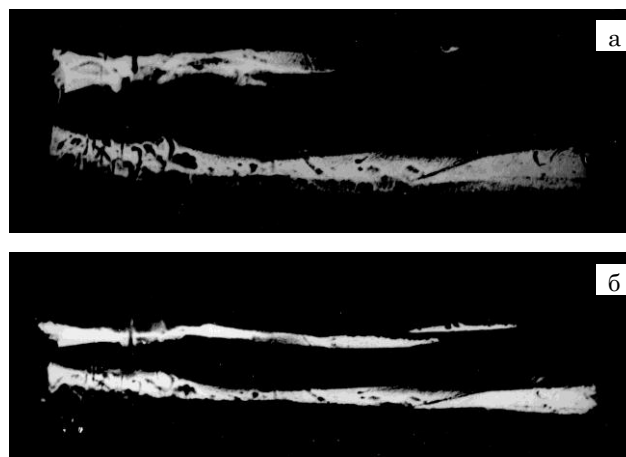


Рис. 3 – Рентгенограми зразка  $\text{InSe}$ : а – невідпалений зразок; б – відпалений при  $T = 550^\circ\text{C}$  протягом 6 годин.  $\text{Cu K}\alpha$  - випромінювання. Площина відбивання (0012)

### 3. ВИСНОВКИ

1. Структура сполуки  $\text{InSe}$  дозволяє з інтенсивності спектру ЯКР визначити напрямок осі градієнта електричного поля кристала, а із співвідношення частот спінових переходів оцінити ступінь його симетрії.

2. ЯКР в поєднанні з рентгеноструктурними дослідженнями дає чутливий метод виявлення кристалічних блоків з малими кутковими границями та інших порушень в площині атомних шарів кристалів типу  $A^3B^6$ .

### Влияние отжига кристалла на ориентационную зависимость ядерного квадрупольного резонанса в $\text{InSe}$

В.А. Хандожко<sup>1</sup>, Н.Д. Раранский<sup>1</sup>, В.Н. Балазюк<sup>1</sup>, З.Д. Ковалюк<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Черновицкий национальный университет имени Юрия Федьковича, ул. Коцюбинского, 2, 58012 Черновцы, Украина

<sup>2</sup> Черновицкое отделение ИПМ им. И. Н. Францевича НАН Украины, ул. Ирины Вильде, 5, 58001 Черновцы, Украина

Используя метод ЯКР, исследована зависимость интенсивности спектра от ориентации кристаллографических осей анизотропного кристалла относительно вектора магнитной компоненты высокочастотного поля. Наличие остаточной интенсивности резонансного спектра при  $H_1 \parallel c$  свидетельствует о присутствии в монокристалле дефектов – блоков с малыми угловыми границами или другими нарушениями в атомных слоях. Отжиг кристалла при температуре  $550^\circ\text{C}$  сопровождается улучшением качества резонансных спектров ЯКР и дифракционных максимумов на топограммах.

**Ключевые слова:** ЯКР, Слоистые соединения, Кристаллографическая ориентация, Отжиг кристалла.

## The Influence of Crystal Annealing on Orientation Dependence of Nuclear Quadrupole Resonance in InSe

V.O. Khandozhko<sup>1</sup>, M.D. Raranskii<sup>1</sup>, V.N. Balazjuk<sup>1</sup>, Z.D. Kovalyuk<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, 2, Kotsjubynskyi Str., 58012 Chernivtsi, Ukraine*

<sup>2</sup> *Chernivtsi department of Institute of material problems of NAS of Ukraine, 5, Vilde Str., 58001 Chernivtsi, Ukraine*

The dependence of the spectrum intensity on the orientation of crystallographic axes of anisotropic crystal with respect to the magnetic component vector of high-frequency field was studied using NQR method. The existence of residual intensity of the resonance spectrum while  $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$  indicates the presence of defects in single crystal – blocks with small angle boundaries or other violations of atomic layers. Crystal annealing at the temperature of 550°C is accompanied by improvement of quality of NQR resonance spectra and diffraction maxima at topograms.

**Keywords:** NQR, Layered compounds, Crystallographic orientation, Crystal annealing.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. В.С. Гречишкін, *Ядерные квадрупольные взаимодействия в твердых телах* (Москва: Наука: 1973).
2. S. Levy, A. Keren, *J. Magn. Reson.* **167**, 317 (2004).
3. М.Д. Раранський, В.Н. Балазюк, З.Д. Ковалюк, *Пружні властивості та динаміка кристалічної ґратки деяких напівпровідникових монокристалів* (Чернівці: Золоті литаври: 2012).