

Температурна залежність спектрів ЯКР і параметрів кристалічної ґратки InSe

Г.І. Ластівка¹, А.П. Саміла^{1,*}, М.Д. Раранський¹, З.Д. Ковалюк², В.Н. Балазюк¹, В.О. Хандошко³

¹ Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
вул. Коцюбинського, 2, 58000 Чернівці, Україна

² Інститут проблем матеріалознавства імені І.М. Францевича Національної академії наук України,
Чернівецьке відділення, вул. Ірини Вільде, 5, 58001 Чернівці, Україна

³ Телерадіокомпанія «НБМ», вул. Електриків, 26, 04176 Київ, Україна

(Одержано 20.02.2017, у відредагованій формі – 25.04.2017, опубліковано online 28.04.2017)

Вивчений вплив температурного відпалу на форму спектрів ЯКР ^{115}In в InSe . Показано, що з поетапним зниженням температури відпалу стабілізується політипний склад шаруватого кристалу, знижується кількість дефектів і деформаційних напруг. За X-дифрактограмами та спектрами ЯКР виявлений характер прояву блокової структури шаруватих кристалів.

Ключові слова: Мультиплетність спектрів, Структурні дефекти, Політипи, ЯКР, Міжшарова відстань.

DOI: 10.21272/jnep.9(2).02023

PACS numbers: 76.60.Gv, 73.61.Ey

1. ВСТУП

Моноселенід індію належать до ряду анізотропних напівпровідників типу A^3B^6 із шаруватою структурою, які є надзвичайно перспективними для твердотільної електроніки. Великий практичний інтерес до даних сполук обумовлений тим, що отримані на їх основі гетероструктури мають високу fotocутливість та радіаційну стійкість і набули широкого застосування в сонячній та атомній енергетиці, медицині, тощо. Шаруватість кристалічної структури напівпровідників A^3B^6 уможливило здійснення інтеркалювання (введення атомів або молекул у міжшаровий простір) монокристалів, що дозволяє застосовувати їх у твердотільних накопичувачах енергії – джерелах струму і конденсаторах фарадної ємності. Детальному вивченню фізичних властивостей InSe присвячено низку робіт, зокрема [1-3]. Разом із тим, було встановлено, що низька енергія утворення структурних дефектів і дислокацій в моноселеніді індію обумовлює множинну різноманітність дефектів, що погіршує якість приладів на їх основі і приводить до швидкої деградації характеристик останніх. Навіть невеликі коливання температури призводять до фазових перетворень у системі структурних дефектів – політипів. Більш того, наявність складної діаграми стану сполуки InSe при певних умовах приводить до існування інших фаз, а саме нових утворень з селеном.

Виходячи із вище наведеного є очевидним, що контроль вихідних матеріалів для гетероструктур необхідно здійснювати використовуючи більш чутливі експериментальні методи дослідження, зокрема ядерний квадрупольний резонанс (ЯКР).

Метою даної роботи є застосування методу ЯКР для дослідження температурної залежності спектрів ЯКР в InSe , вивчення впливу відпалу на структуру політипів та дефекти шаруватого кристалу, а також зіставлення отриманих результатів з даними X-променево-графічних досліджень.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

InSe є досить зручним об'єктом для застосування методу ЯКР. Наявність сильної анізотропії кристалічної ґратки даної сполуки призводить до некубічного оточення катіонів і, як наслідок, виникнення градієнту електричного поля на атомних ядрах In . Відносно великий квадрупольний момент ядер індію і високий природний вміст ізотопу ^{115}In (95,94 %) створюють сприятливі умови для спостереження ЯКР в InSe . Важливою характеристикою спектрів ЯКР ^{115}In є мультиплетність, яка обумовлена наявністю кристалографічних нееквівалентних позицій хімічно еквівалентних атомів. Саме в InSe спостерігаються складні мультиплетні спектри, що є підтвердженням наявності політипних модифікацій шаруватого кристалу.

Для дослідження монокристалів InSe використовувалася імпульсна методика спостереження ЯКР із застосуванням швидкого перетворення Фур'є для візуалізації резонансних спектрів. Для отримання сигналів індукції здійснювалося опромінювання зразка потужністю $P_1 = 300$ Вт в діапазоні частот $20,4 \div 20,7$ МГц [4]. З метою покращення співвідношення сигнал/шум застосовувалася часове усереднення спектрів із кількістю реалізацій $N = 500 \div 1000$. Для дослідів використовувалися орієнтовані монокристалічні зразки об'ємом $\leq 0,25$ мм³.

Для оцінки ступеня структурної досконалості досліджуваних кристалів InSe також проводилися їх рентгенографічні дослідження методом Берга-Баррета в $\text{Cu K}\alpha$ – випромінюванні при симетричній схемі дифракції.

Дослідження теплового розширення в діапазоні температур $80 \div 300$ К проводилися на дифрактометрі «Дрон-3» за допомогою модифікованої низькотемпературної камери КРН2.

* andriysamila@gmail.com

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1 Вплив термообробки на якість кристалічної ґратки InSe

Як відомо, ефективність гетеропереходу визначається насамперед якістю електричного контакту двох різномірних напівпровідникових матеріалів. Останнє досягається максимальним зниженням кількості структурних дефектів і локальних поверхневих станів на межі розділу. Таким чином, підбір режимів термообробки вихідних напівпровідників або самих гетероструктур, сприятиме покращенню фотоелектричних параметрів саме за рахунок зниження дефектності об'ємних матеріалів. Незважаючи на те, що метод ЯКР дає інформацію про стан локального кристалічного поля у більшості випадків в об'ємі зразка, а не поблизу границі переходу, крім того за параметрами спектрів можна прогнозувати стан дефектів і в межах самого гетеропереходу.

На рис. 1 наведена динаміка спектрів ЯКР у залежності від температури відпалу зразків InSe, призначених для виготовлення гетерофотодіодів на основі структури p -InSe- n -InSe.

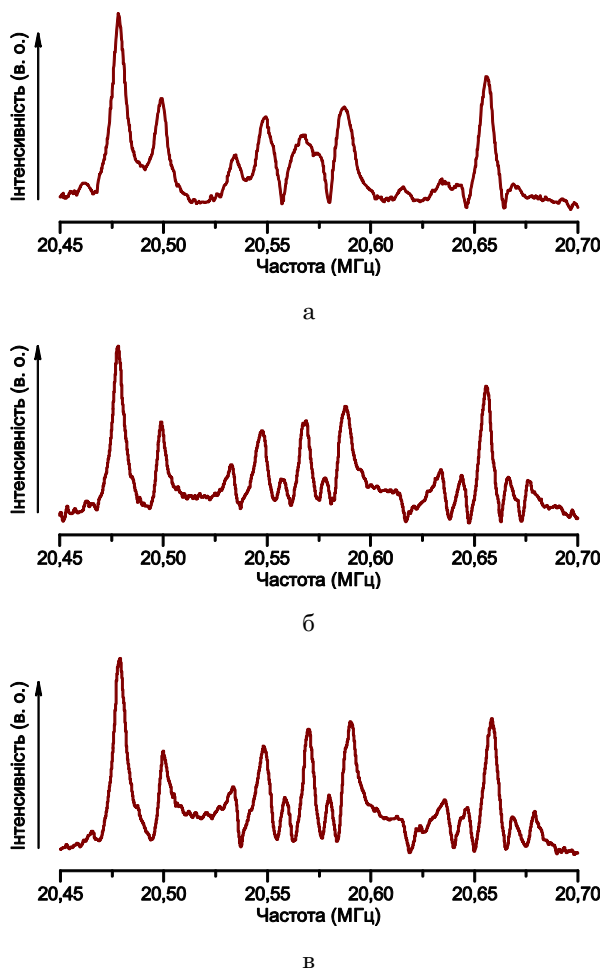


Рис. 1 – Динаміка перетворення спектру ЯКР ^{115}In у процесі відпалу монокристалічного зразка InSe: відразу після вирощування з розплаву методом Бріджмена (а); після відпалу у вакуумі при $550\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 6 годин (б); тривалий самовідпал при кімнатній температурі (в)

Спектр ЯКР у невідпаленому зразку (рис. 1а), отриманому відразу після вирощування з розплаву, являє собою не чіткий набір резонансних ліній різної інтенсивності. Порівняння даного спектру з наступними (отриманими при у відпалі зразків) показує, що резонанс спостерігається у зразку, кристалічна ґратка якого є спотвореною деформацією, а присутність множини дислокацій призводять до придушення типової форми спектру, характерної для політипії ε - і γ -модифікацій InSe. Розширення окремих ліній вказує на локальну деформацію в монокристалі. Відпал при температурі $550\text{ }^\circ\text{C}$ (впродовж 6 годин) змінює резонансний спектр (рис. 1б). У цьому випадку спостерігається упорядкований спектр, який за формою подібний до еталонного в моноселеніді індію (рис. 1в).

X-променево-структурні дослідження сполуки InSe підтвердили суттєве перетворення кристалічної структури. Структурна досконалість зразка покращується при температурі відпалу $550\text{ }^\circ\text{C}$, проте напруги у кристалі не зникають. Зокрема, це підтверджується і спектром ЯКР (рис. 1б), в якому лінії залишаються помітно розширеними порівняно з еталонним зразком. Для невідпаленого зразка спостерігаються окремі рефлекси, що свідчать про наявність блочної структури. Проте, блоки зі слабкою розорієнтацією залишаються й у відпаленому зразку. Дослідження орієнтаційної залежності ЯКР відносно магнітної складової височастотного поля дозволяє виявити блочність кристалу з малими кутовими межами.

3.2 Теплове розширення в шаруватому кристалі InSe

Методом Дебая-Шеррера нами встановлено, що сполука InSe при $T = 293\text{ }^\circ\text{C}$ кристалізується в гексагональну сингонію з просторовою групою P_6/mmc та періодами елементарної комірки $a = 4,0036\text{ \AA}$ і $c = 16,644\text{ \AA}$, що добре узгоджується з відомими літературними даними для InSe. Підтверджено, що дані кристали мають шарувату структуру, яка характеризується ван-дер-ваальсовими зв'язками між шарами і ковалентними – в середині шарів.

Результати X-променево-структурних досліджень структури кристалу InSe показали, що вирощені методом Бріджмена сполуки кристалізуються в γ -модифікації. Ромбодрична елементарна комірка γ -InSe містить дві формульні одиниці, що формують структуру одного шару у відповідності до зв'язків Se-In-In-Se. Взаємодія In-Se проявляє іонно-ковалентний характер, а субшари In-Se зв'язані між собою ковалентним зв'язком In-In, перпендикулярним площині атомного шару.

Проте, політипний склад, крім γ -модифікації, може включати і ε -фазу. Наявність ε -політипу уможливає існування у металевому шарі двох зв'язаних ковалентним зв'язком атомів In та їхнє нееквівалентне розташування по відношенню до сусідніх шарів. Останнє опосередковано підтверджується складною формою спектрів ЯКР в InSe. Очевидно, що це припущення також можна перевірити виходячи з температурних залежностей спектрів ЯКР.

У монохроматичному $\text{Cu K}\alpha$ – випромінюванні

проведено дослідження температурної залежності періодів кристалічної ґратки монокристалів InSe в діапазоні температур 80 ÷ 300 К (рис. 2). Вимірювання здійснювалися при двох інтерференційних максимумах (303) і (0012).

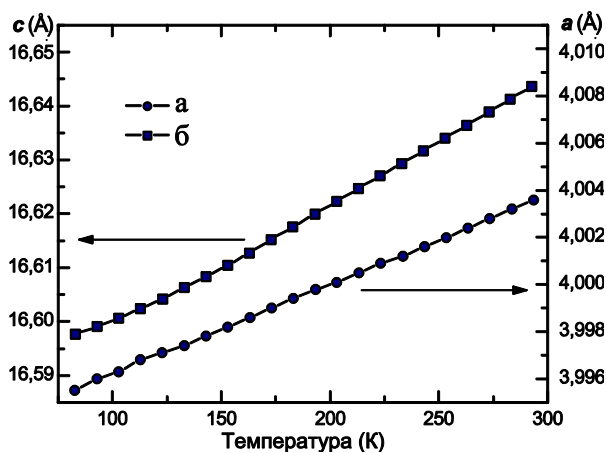


Рис. 2 – Температурна залежність параметрів ґратки для InSe: постійна елементарної комірки в напрямку [100] (а); в напрямку осі c (б)

Як видно з графіків на рис. 2 температурні залежності періодів ґратки є монотонно зростаючими функціями. Необхідно також відзначити, що зміна періоду Δc значно перевищує Δa , що свідчить про істотне послаблення міжшарового зв'язку в напрямку [001].

3.3 Температурна залежність параметрів спектру ЯКР ^{115}In

Як вже раніше відзначалося, окрім γ -модифікації в InSe може існувати й ε -фаза, що насамперед підтверджується складною формою спектрів ЯКР в InSe. Саме це припущення нами підтверджувалося дослідженням температурних залежностей спектрів ЯКР.

Температурна залежність спектру ЯКР ^{115}In у відпаленому кристалі InSe досліджувалося в діапазоні 250 ÷ 320 К. Ширина спектру визначалась за частотною відстанню dF між інтенсивними лініями I і II у мультиплетній групі для спінового переходу 3/2 – 5/2 (рис. 3, вставка).

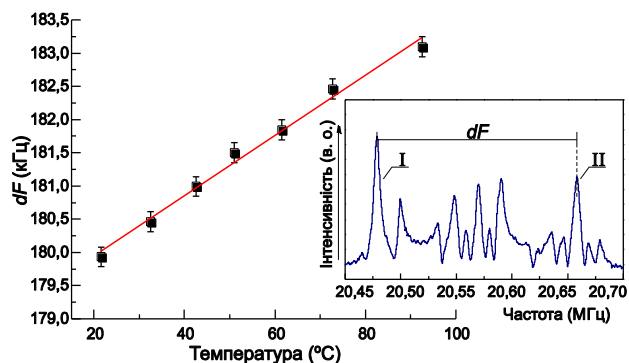


Рис. 3 – Температурна залежність ширини спектру ЯКР в діапазоні 20,4 ÷ 20,7 МГц. На вставці dF – частотна відстань між реперними лініями I і II

Наявність ε -фази та зміна періоду ґратки по відношенню до напрямку осі c призводить до зміни конфігурації різного електронного оточення катіонів In, що й спостерігається за спектром ЯКР. Залежність частотної відстані dF між політипними лініями I і II мультиплетної групи, характер якої наближений до лінійного (рис. 3), корелює із залежністю періодів ґратки a і c (рис. 2). Оскільки зміна постійної c від температури є значно більшою, то можна стверджувати, що саме цей параметр має більший вплив на оточення зв'язаної пари катіонів In зі сторони сусідніх шарів. Саме чутливість ЯКР до зміни локального електронного оточення ядер дозволяє спостерігати даний ефект у вигляді температурної залежності частоти ліній ЯКР.

ВИСНОВКИ

На основі проведених досліджень ЯКР в InSe можна стверджувати, що низькотемпературний відпал кристалу вирошеного з розплаву методом Бріджмена призводить до покращення якості зразка: зменшення дефектів, блочності та напруг. Це впливає з підвищення роздільної здатності та впорядкування ліній спектру ЯКР, що відображає складну політипну структуру шаруватого кристалу. Підвищення якості кристалу після відпалу підтверджується також отриманими X-променевими топограмами. Проте аналіз останніх показав, що у відпалених кристалах все ж залишаються напруги і деяка кількість розорієнтованих кристалічних блоків.

Дослідження температурних залежностей періодів елементарної комірки InSe a і c в інтервалі температур 80 ÷ 300 К виявили монотонне зростання параметрів із збільшенням температури та відсутність структурних фазових переходів. Спектри ЯКР, виміряні у високотемпературній області (20 ÷ 100 °C) підтверджують збільшення міжшарової відстані з підвищенням температури. Також в цій області температур не виявлено фазових міжполітипних перетворень – форма спектрів ЯКР не змінюється, окрім резонансної частоти, яка зростає з пониженням температури. Через наявність політипів спостерігається складний резонансний спектр, що займає широкий інтервал частот – близько 350 кГц.

Розбіжність результатів досліджень політипів у шаруватих кристалах частково виникає унаслідок того, що гексагональна структура виявляється при дослідженні дрібнодисперсних порошоків, а ромбоїдрична структура – в монокристалах. Крім того на утворення політипних модифікацій в кристалічній структурі шаруватих сполук значно впливає метод вирошування та умови росту монокристалів. Особливо це стосується саме монокристалів InSe, оскільки в них спостерігається найменша енергія дефектів пакування.

Температурная зависимость спектров ЯКР и параметров кристаллической решетки InSeГ.І. Ластивка¹, А.П. Самила¹, Н.Д. Раранский¹, З.Д. Ковалюк², В.Н. Балазюк¹, В.А. Хандожко³¹ Черновицкий национальный университет им. Ю. Федьковича, ул. Коцюбинского, 2, 58012 Черновцы, Украина² Институт проблем материаловедения имени И.Н. Францевича Национальной академии наук Украины, Черновицкое отделение, ул. Ирины Вильде, 5, 58001 Черновцы, Украина³ Телерадиокомпания «НБМ», ул. Электриков, 26, 04176 Киев, Украина

Изучено влияние температурного отжига на форму спектров ЯКР ^{115}In в InSe . Показано, что с поэтапным снижением температуры отжига стабилизируется политипный состав слоистого кристалла, снижается количество дефектов и деформационных напряжений. По рентгенограммам и спектрам ЯКР обнаружен характер проявления блочной структуры слоистых кристаллов.

Ключевые слова: Мультиплетность спектров, Структурные дефекты, Политипы, ЯКР, Межслоевое расстояние.

Temperature dependence of the NQR spectrums and the lattice parameter InSeG. Lastivka¹, A. Samila¹, N. Raransky¹, Z. Kovalyuk², V. Balazyuk¹, V. Khandozhko³¹ Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, 2, Kotsjubynskyi Str., 58012 Chernivtsi, Ukraine² Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of the National Academy of Sciences of Ukraine, Chernivtsi Branch, 5, Iryna Vilde Str., 58001 Chernivtsi, Ukraine³ Broadcasting company «NBM», 26, Elektrikov Str., 04176 Kyiv, Ukraine

The influence of annealing temperature on the shape of the NQR spectra ^{115}In in InSe was studied. It was shown, that by means of gradual diminution of the annealing temperature polytypical composition of the layered crystal is stabilized, the number of defects and deformation stresses are reduced. The X-ray images and NQR spectra revealed the occurrence of block structure of layered crystals.

Keywords: Multiplicity spectra, Structural defects, Polytypes, NQR, The interlayer distance.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. A.P. Samila, G.I. Lastivka, V.A. Khandozhko, Z.D. Kovalyuk, *Semiconductors* **50** No 8, 1034 (2016).
2. A.P. Samila, V.O. Khandozhko, Z.D. Kovalyuk, *J. Nano-Electron. Phys.* **7** No 3, 03024 (2015).
3. A.P. Samila, G.I. Lastivka, V.O. Khandozhko, *J. Nano-Electron. Phys.* **8** No 4, 04081 (2016).