

УДК 539.143.43

# ДОСЛІДЖЕННЯ МУЛЬТИПЛЕТНОСТІ СПЕКТРІВ ЯДЕРНОГО КВАДРУПОЛЬНОГО РЕЗОНАНСУ ІЗОТОПІВ $^{113,115}\text{In}$ В КРИСТАЛАХ $\text{InSe}$ ВИРОЩЕНИХ З РОЗПЛАВУ

Г. І. Ластівка

Кандидат технічних наук, доцент\*

E-mail: lasgal@ukr.net

О. Г. Хандожко

Доктор фізико-математичних наук, професор\*

E-mail: khand@chv.ukrpack.net

В. О. Хандожко

Аспірант\*

E-mail: khand@chv.ukrpack.net

\*Кафедра радіотехніки та інформаційної безпеки

Інститут фізико-технічних та комп'ютерних наук

Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича  
вул. Коцюбинського, 2, м. Чернівці, Україна, 58012

*Досліджено спектри ЯКР  $^{113,115}\text{In}$  (ядерний спин  $I = 9/2$ ) в кристалах  $\text{InSe}$  вирощених з розплаву. Спектри записані на імпульсному радіоспектрометрі з швидким Фур'є перетворенням сигналів спінової індукції для чотирьох резонансних переходів. Спостерігаються складні спектри ЯКР для  $^{113}\text{In}$  та  $^{115}\text{In}$ , що викликані як впливом політипної структури, так і присутністю гексадекапольного моменту ядер*

*Ключові слова: мультиплетність спектрів, структурні дефекти, політипи, ЯКР, гексадекапольна взаємодія*

*Исследованы спектры ЯКР  $^{113,115}\text{In}$  (ядерный спин  $I = 9/2$ ) в кристаллах  $\text{InSe}$ , выращенных из расплава. Спектры получены на импульсном радиоспектрометре с быстрым Фурье-преобразованием сигналов спиновой индукции для четырех резонансных переходов. Наблюдаются сложные спектры ЯКР для  $^{113}\text{In}$  и  $^{115}\text{In}$ , вызванные как влиянием политипной структуры, так и присутствием гексадекапольного момента ядер*

*Ключевые слова: мультиплетность спектров, структурные дефекты, политипы, ЯКР, гексадекапольное взаимодействие*

## 1. Вступ

Проблема інтерпретації природи походження мультиплетності спектрів ЯКР завжди залишається для дослідників однією із основних задач. Зокрема, проблема оцінювання внеску електронно-ядерних взаємодій вищого порядку в частоті ЯКР, зокрема, в гексадекапольну взаємодію (ГДВ).

Шаруваті кристали  $\text{InSe}$  володіють гексагональною структурою, для яких є характерним це наявність аксіальної симетрії градієнта електричного поля, що робить їх зручними об'єктами для вивчення тонкощі хімічної будови методом ЯКР. Ще однією особливістю  $\text{InSe}$ , яка й викликає посилений інтерес дослідників, це – сильна анізотропія фізичних властивостей, що відображається у хімічному зв'язку  $\text{In} - \text{Se}$ .

## 2. Аналіз літературних даних і постановка проблеми

За рахунок малої енергії утворення структурних дефектів у процесі вирощення кристалів в  $\text{InSe}$  виникають різні модифікації кристалічної структури – політипи. Це, в свою чергу відображається на зонній структурі шаруватої сполуки, а фазові перетворення в системі політипів призводять до нестійкості фізичних властивостей кристалу при зміні температури. Як

відомо з літературних джерел для  $\text{InSe}$  існують розбіжності в структурі, а деякі фізичні вимірювання були інтерпретовані на основі неадекватного структурного аналізу. Причиною цьому є слабо зв'язані шари в таких сполуках, що обумовлює, в залежності від процесу вирощення, різне упакування шарів і особливо дефекти упаковки, які суттєво впливають на інтенсивність рентгенівського спектру і затрудняють точність структурного аналізу [1].

Для атомних ядер  $^{113,115}\text{In}$  з великим масовим числом характерний нерівномірний розподіл електричних зарядів в об'ємі кристалу. При значній величині квадрупольного моменту це призводить до додаткових збуджень квадрупольних енергетичних рівнів завдяки наявності гексадекапольного моменту ядра та його взаємодії з анізотропним електричним полем кристалу. Можливість появи додаткових ліній в  $\text{InSe}$ , викликаних гексадекпольним розщепленням резонансних ліній в спектрі ЯКР зауважена авторами в роботі [2].

Хоча перші спроби знайти експериментальні докази існування ГДВ та визначення її константи  $e2M\mu$  зроблені Вангом [3] ще в 1955 р., що і поклато початок серії експериментальних, а також теоретичних робіт у даному напрямку. Проте, незважаючи на велику кількість експериментальних досліджень, жодна з робіт з даної проблеми не має однозначного підтвердження ГДВ в ЯКР. Як зазначалося дослідниками визначаль-

ною причиною цієї проблеми виявилось те, що ГДВ є зникаюче малим і знаходиться на межі виявлення виміральної техніки.

Крім того, головною умовою існування ГДВ є велика величина квадрупольного моменту досліджуваних ядер, внаслідок чого відбувається маскування прояву ГДВ малої величини.

З літературних джерел встановлено, що найзручнішими для проведення дослідження ГДВ є некубічні кристали, оскільки в них розщеплений зееманівський спектр ядер дозволяє збуджувати переходи між кожною парою рівнів в окремість, а тривалий час спин-граткової релаксації дає можливість проводити дослідження при кімнатних температурах [4].

У загальному вигляді, ядерні квадрупольні і гексадекапольні взаємодії в таких кристалах визначені у [5], а значення частот ЯКР для ядерних гексадекапольних взаємодій для спіна ядра  $I = 9/2$  наведено в [6]. Оскільки, найбільший внесок в ядерні квадрупольні взаємодії вносять валентні  $p$ -електрони резонуючого атома, а в ядерні гексадекапольні взаємодії – валентні  $d$  – або  $f$  – електрони [7], тому найбільше значення гексадекапольного моменту повинні мати ядра з максимально спотвореною електронною конфігурацією зарядового розподілу, а саме, біля ядра з максимальним квадрупольним моментом. Саме така ситуація спостерігається для ядер  $^{113,115}\text{In}$  в  $\text{InSe}$ .

### 3. Дослідження та аналіз спектрів ЯКР ізотопів $^{113,115}\text{In}$ у шаруватому кристалі $\text{InSe}$

З метою інтерпретації природи виникнення мультиплетності спектрів ЯКР у шаруватому кристалі  $\text{InSe}$  нами проведені дослідження спектрів ЯКР  $^{113,115}\text{In}$ .

Селенід індію належить до шаруватих напівпровідникових матеріалів групи  $\text{GaS}$ , кристалічна структура якого формується таким чином, що в межах основного шару хімічні зв'язки мають, в основному, ковалентний характер, а між шарами – ван-дер-ваальсовський. Завдяки цьому в  $\text{InSe}$  формуються моноатомні шари  $\text{Se-In-In-Se}$  з аксіально-симетричним градієнтом електричного поля в напрямі зв'язку “ $\text{In-In}$ ” (рис. 1, вісь  $c$ ).

Нами проведено експериментальні дослідження мультиплетних спектрів ЯКР двох ізотопів  $^{113}\text{In}$  та  $^{115}\text{In}$  для чотирьох спинових переходів  $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ ,  $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$ ,  $\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 7/2$ , при спрямованні радіочастотного поля ( $H_1$ ) вздовж шарів кристалу.

Наведемо найбільш показовими є спектри  $^{113,115}\text{In}$  в  $\text{InSe}$  для двох переходів  $\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 7/2$  і  $\pm 7/2 \leftrightarrow \pm 9/2$ . З метою зменшення впливу недосконалості кристалічної ґратки (дефектів упакування, дислокацій і розупорядкування в системі політипів) на отримані спектри ЯКР, досліджувані кристали підлягали тривалому відпалу у вакуумі при низьких температурах ( $150 \div 250$  °C). Спектри ЯКР отримані на заздалегідь відпалених зразках  $\text{InSe}$  об'ємом  $\geq 0,25$   $\text{cm}^3$  і записані імпульсним спектрометром ЯКР з Фур'є-перетворенням сигналу спінової індукції. Під час реєстрації температура зразка підтримувалась постійною, а з метою підвищення співвідношення сигнал/шум використано цифрове усереднення спектрів (рис. 2).

За рахунок низького природного вмісту ізотопу  $^{113}\text{In}$  (4,6 %) ЯКР цих ядер спостерігається з малою ін-

тенсивністю у порівнянні з ізотопами  $^{115}\text{In}$ . На рис. 2, 3 інтенсивність спектрів для  $^{113}\text{In}$  навмисно збільшена з метою зіставлення з інтенсивними спектрами  $^{115}\text{In}$ .

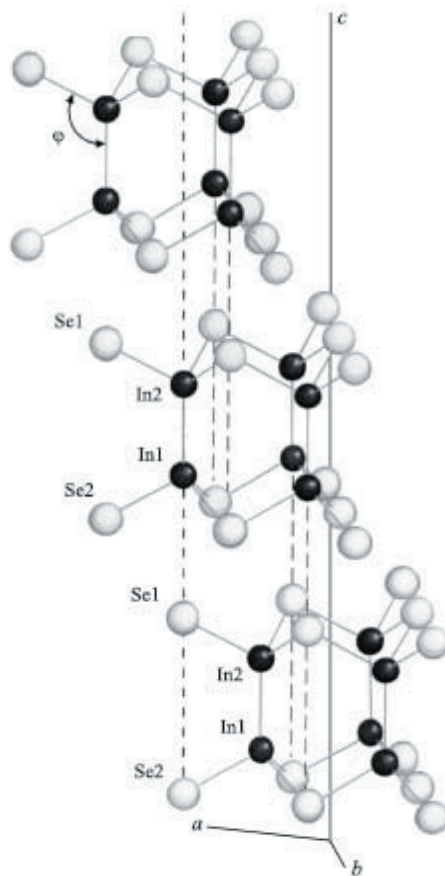


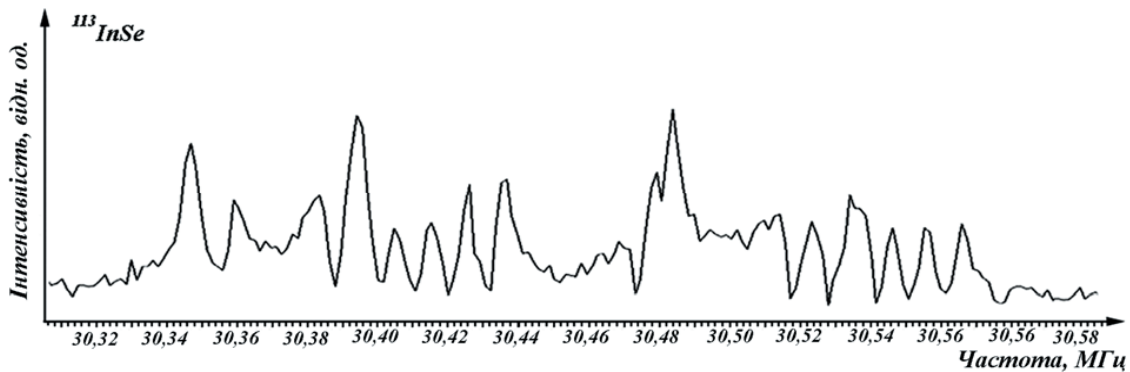
Рис. 1. Кристаліграфічна структура  $\gamma\text{-InSe}$ . Елементарна ромбоїдрична комірка вміщує два атоми  $\text{In}$  і два атоми  $\text{Se}$ , які утворюють структуру одного шару. Суцільними лініями зображені осі розширеної гексагональної комірки, яка вміщує три шари  $\gamma\text{-InSe}$  [8]

У досліджуваних спектрах ЯКР явно спостерігаються дві мультиплетні групи, які підтверджують наявність у кристалах політипної структури. Особливістю мультиплетних груп є наявність тонкої структури з постійною величиною розщеплення, яка чітко спостерігається для трьох вищих переходів й складає  $10 \pm 0,5$  кГц.

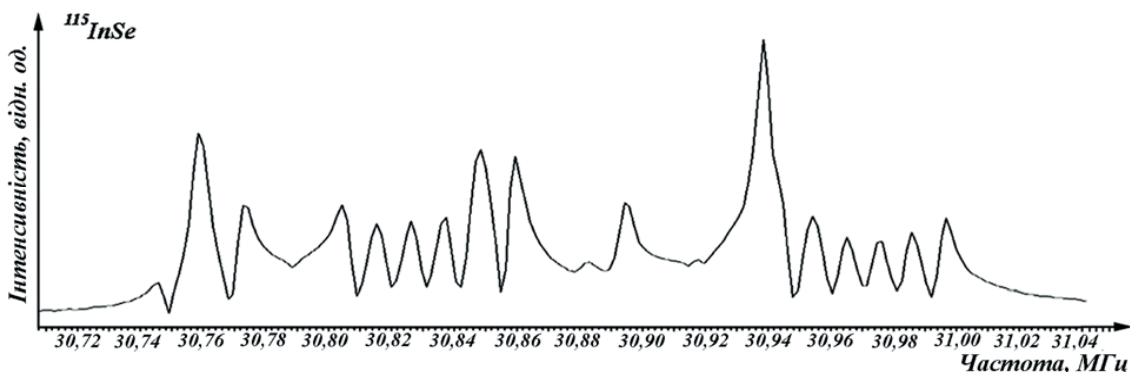
Кількісна подібність спектрів  $^{113,115}\text{In}$  в  $\text{InSe}$  (рис. 2, 3) відображає те, що відповідне розщеплення відбувається майже повністю за рахунок взаємодії ядер  $\text{In}$ .

Як вже зазначалось, кристалічна структура  $\text{InSe}$  володіє віською симетрією градієнта електричного поля ( $\eta = 0$ ), а тому для співвідношення частот резонансних переходів повинно виконуватись співвідношення  $\nu_1:\nu_2:\nu_3:\nu_4 = 1:2:3:4$  [6].

Нами експериментально виміряні частоти для характерних ліній спектра досліджуваних чотирьох резонансних переходів і визначено, що зазначені співвідношення виконуються лише для частот  $\nu_1$  і  $\nu_2$ , а для вищих частот ( $\nu_3, \nu_4$ ) спостерігається відхилення для співвідношення квадрупольних частот для ізотопів  $^{113}\text{In}$  і  $^{115}\text{In}$ .

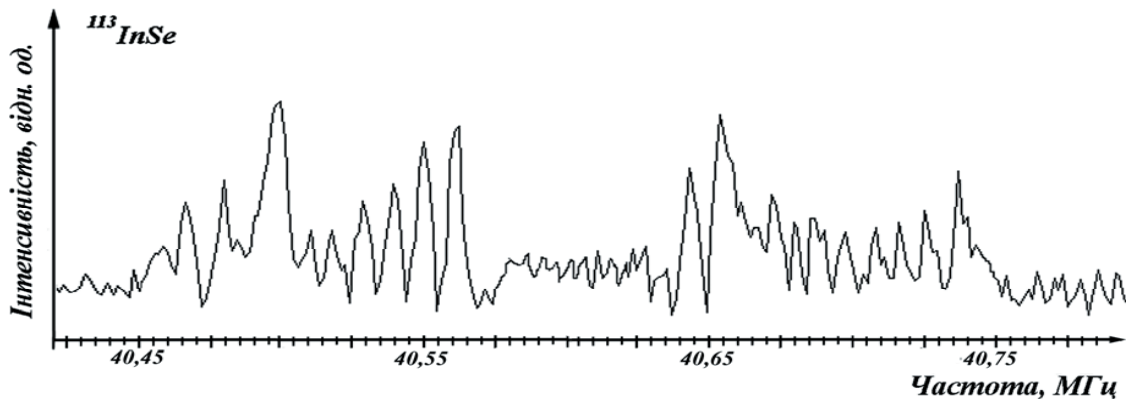


а

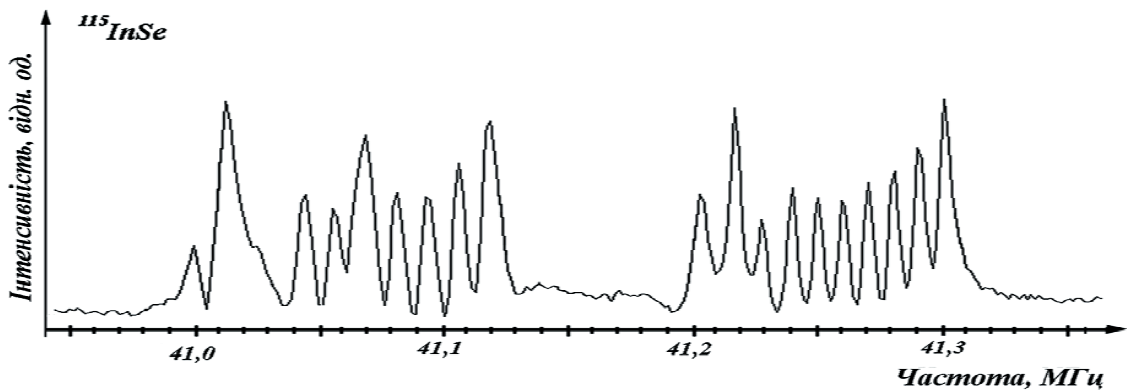


б

Рис. 2. Залежність інтенсивності спектрів ЯКР в InSe від частоти для переходу  $\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 7/2$  :  
а – ізоотп  $^{113}\text{In}$ ; б – ізоотп  $^{115}\text{In}$



а



б

Рис. 3. Залежність інтенсивності спектрів ЯКР в InSe від частоти для переходу  $\pm 7/2 \leftrightarrow \pm 9/2$  :  
а – ізоотп  $^{113}\text{In}$ ; б – ізоотп  $^{115}\text{In}$

Така різниця у спектрах ЯКР не може бути пов'язана із зміною параметру асиметрії  $\eta$  або політипної структури кристалу зі збільшенням частоти енергетичних переходів. Це також не можливо пояснити появою хвиль зарядової густини в кристалі, оскільки спостереження останніх більш ймовірно при низьких температурах, аніж – кімнатних.

На нашу думку, відмінність в спектрах ЯКР для резонансних переходів вищих порядків обумовлена тим, що для атомних ядер з великим масовим числом при значній величині квадрупольного моменту характерний гексадекапольний момент, що призводить до додаткових збуджень квадрупольних енергетичних рівнів, тому є ймовірність появи мультиплетних ліній в спектрах ЯКР InSe.

Звернемо увагу на структуру спектрів ЯКР для двох ізотопів. Для наведених спінових переходів в спектрах розрізняються дві мультиплетні групи, які особливо чітко формуються для четвертого переходу. В GaSe, з подібною кристалічною структурою, також спостерігаються дві групи ліній в спектрі  $^{69}\text{Ga}$  (спін ядра  $I = 3/2$ ), але вони мають більш просту структуру. Зауважимо, що кристалічна структура GaSe складається з суміші політипів  $\epsilon$  – і  $\gamma$  – модифікацій. Останні характеризуються нееквівалентними позиціями металевих ядер для сусідніх атомних мультишарів, які лежать в основі появи характерного дублету ЯКР  $^{69}\text{Ga}$  [9]. Відповідно, можна припустити, що в InSe з політипом  $\gamma$  – модифікації, ми маємо спостерігати також дублет з двох груп ліній. Наявність розщеплення в мультиплетних групах величиною  $\sim 10 \pm 0,5$  кГц дає можливість зробити висновок, що причинами появи складних упорядкованих спектрів в InSe є не тільки наявність вищих політипних модифікацій шаруватого кристалу, за рахунок малої енергії утворення дефектів упакування при вирощенні кристалів [10], але й гексадекапольна взаємодія ядер In з градієнтом електрич-

ного поля. Співставлення спектрів (рис. 2, 3) показало, що константа розщеплення мультиплетних груп ліній для ізотопів  $^{113}\text{In}$  і  $^{115}\text{In}$  залишається близькою для обох ядер.

## 5. Висновки

Досліджено мультиплетність спектрів ЯКР  $^{113,115}\text{In}$  в шаруватих монокристалах InSe для чотирьох спінових переходів, середні значення яких лише приблизно задовольнили співвідношенню  $v_1:v_2:v_3:v_4=1:2:3:4$ . Встановлено, що для вищих переходів спостерігається відхилення.

Зокрема показано, що в мультиплетних групах для переходів вищих порядків спостерігаються мультиплетні групи ліній, що за нашою думкою пов'язано із наявністю гексадекапольної взаємодії з градієнтом електричного поля кристалу.

Складна структура спектрів ЯКР – мультиплетні групи в InSe для резонансних переходів вищих порядків ( $\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 7/2$ ;  $\pm 7/2 \leftrightarrow \pm 9/2$ ), характеризує не тільки наявність політипів вищих порядків, але і вказує на присутність гексадекапольної взаємодії ядер In з градієнтом електричного поля. Встановлено, що досліджувані спектри ЯКР володіють величиною постійної мультиплету однакового порядку, як для ізотопів  $^{113}\text{In}$  так і  $^{115}\text{In}$ .

Ми вважаємо, що така ця взаємодія обумовлена не тільки p-, але і d-, f-електронами в шаруватому кристалі з сильно спотвореною конфігурацією розподілу заряду в околі ядер індію. Крім того, в нашому випадку за рахунок збудження електронів d- або f- оболонки атома індію координаційними взаємодіями може проявитися додатковий внесок гексадекапольного моменту у вигляді додаткових ліній у мультиплетних спектрах ЯКР.

## Література

1. Terhell, J. C.-J. M. Polytypism in the III-VI layer compounds [Текст] / J. C.-J. M. Terhell // Progr. Cryst. Growth and Characterization of Polytype Structures, 1983. – No.7. – P. 55-110.
2. Bastow, T. J.  $^{69}\text{Ga}$ ,  $^{115}\text{In}$  NQR study of polytypes of GaS, GaSe and InSe [Текст] / T.J. Bastow, I.D. Cambell, H.J. Whitfeld // Sol. St. Com. – 1981. – Vol. 39. – P. 307-311.
3. Wang, T. C. Pure nuclear quadrupole spectra of chlorine and antimony isotopes in solids [Текст] / T. C. Wang // Phys. Rev. – 1955. – Vol. 99, No.2. – P. 566-577.
4. Анисимов, В. В. Наблюдение гексадекапольных переходов ядер  $\text{Al}^{27}$  в корунде [Текст] / В. В. Анисимов, В. Л. Комашня // Письма в ЖЭТФ. – 1980. – Т. 31, вып. 2. – С. 81-84.
5. Ластивка, Г. И. Гексадекапольное взаимодействие в спектрах ЯКР  $^{115}\text{In}$  в InSe [Текст] / Г. И. Ластивка, А. Г. Хандожко, В. А. Хандожко, З. Д. Ковалюк // Международная конференция «Актуальные проблемы физики твердого тела», 15-18 октября 2013г. – Минск. – С. 125-127.
6. Гречишкин, В. С. Ядерные квадрупольные взаимодействия в твердых телах [Текст] / В. С. Гречишкин. – М.: Наука, 1973. – 263 с.
7. Семин, Г. К. Ядерные квадрупольные и гексадекапольные взаимодействия в кристаллах соединения лютеция [Текст] / Г. К. Семин, А. М. Раевский // Письма в ЖЭТФ. – 1986. – Т. 44, вып. 10. – С. 461-464.
8. Руцанский, К. З. Влияние гидростатического давления на статические и динамические свойства кристалла InSe: исследование из первых принципов [Текст] / К. З. Руцанский // ФТТ. – 2004. – Т. 46, вып. 1. – С. 177-184.
9. Ластівка, Г. І. Динаміка спектрів ЯКР у кристалах GaSe [Текст] / Г. І. Ластівка, О. Г. Хандожко, З. Д. Ковалюк // Науковий вісник Чернівецького університету. Фізика. Електроніка. – 2011. – Том 1, вип. 1. – С. 63 - 65.
10. Chevy, A. Growth of indium selenides by vapour phase chemical transport; polytypism of indium monoselenide [Текст] / A. Chevy // J. Cryst. Growth. – 1981. – № 51. – P. 157-163.