

Abstract

The analysis of electrical properties of anisotype heterojunctions $\text{TiO}_2/p\text{-CdTe}$, prepared by TiO_2 thin film deposition onto freshly cleaved CdTe single crystal substrates using the spray pyrolysis technique, was carried out. The determined height of the potential barrier of the heterojunction under investigation $e\phi_k$ are equal to 1.36 and 2.94 eV at $T=295$ K and $T=0$ K. Since the electrical junction is formed in CdTe ($E_g=1,5$ eV), the obtained values of $e\phi_k$ were explained by the formation of a thin high-resistance layer on the semiconductor's surface as well as by the presence of surface states at the heterojunction interface. The established features of the C-V characteristics well correlate with the mentioned assumptions

Keywords: CdTe, TiO_2 , heterostructures, spray-pyrolysis method

Представлені спектри ЯКР ^{115}In в кристалах InSe вирошених з розплаву, записані неперервним методом для чотирьох резонансних переходів ^{115}In зі спіном 9/2. Виявлена мультиплетність спектрів ЯКР з лініями, які відповідають забороненим переходам. Вважається, що така аномалія викликана наявністю гексадекапольної взаємодії ядер ^{115}In з градієнтом електричного поля в InSe

Ключові слова: мультиплетність спектрів, структурні дефекти, політипи, ЯКР, гексадекапольні взаємодії

Представлены спектры ЯКР ^{115}In в кристаллах InSe выращенных с расплава, записанные непрерывным методом для четырех резонансных переходов ^{115}In со спином 9/2. Обнаружена мультиплетность спектров ЯКР с линиями, которые отвечают запрещенным переходам. Считается, что такая аномалия вызвана наличием гексадекапольного взаимодействия ядер ^{115}In с градиентом электрического поля в InSe

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

УДК 539.1

ПРО ІСНУВАННЯ ГЕКСАДЕКАПОЛЬНОЇ ВЗАЄМОДІЇ В СПЕКТРАХ ЯКР ^{115}In В InSe

Г.І. Ластівка

Кандидат технічних наук, доцент*

Контактний тел.: (03722) 4-24-36

E-mail: lasgal@ukr.net

О.Г. Хандожко

Доктор фізико-математичних наук, професор*

Контактний тел.: (03722) 4-24-36

E-mail: khand@chv.ukrpack.net

*Кафедра радіотехніки та інформаційної безпеки

Чернівецький національний університет

ім. Ю. Федьковича

вул. Коцюбинського, 2, м. Чернівці, Україна, 58012

1. Вступ

За результатами досліджень усіх фундаментальних електростатичних взаємодій звичайних речовин встановлено, що ядерний гексадекапольний зв'язок є найбільш невизначеним. Починаючи з перших спостережень за взаємодією ядра з його оточенням через електричний момент, багато експериментів було проведено для дослідження, як статичних, так і часових залежностей цього явища.

2. Аналіз літературних даних і постановка проблеми

Припущення про існування ядерної гексадекапольної взаємодії було висунуто дослідниками ще до відкриття ядерного квадрупольного резонансу, проте експериментальне дослідження цього явища проводилися значно пізніше і продовжуються до теперішнього

часу, і, на жаль, немає однозначності в отриманих результатах.

Ще в 1948 р. Паунд [1] продемонстрував часову залежність квадрупольної взаємодії, яка відповідала за релаксацію ядер Br^{79} і Br^{81} у розчинах. Автор спостерігав статичний ефект по розщепленню ліній ядерного резонансу в кристалі з симетрією нижче за кубічну. Група дослідників у 1956 р. спостерігала зовнішню індуквані квадрупольні переходи Cl^{35} , які відбувалися між виродженими квадрупольними рівнями в NaClO_3 .

Особливої уваги заслуговує робота Ванга [2], який вперше експериментально виявив зміну в квадрупольних спектрах Sb^{121} і Sb^{123} , що відбулася за рахунок статичної ядерно-електричної гексадекапольної взаємодії.

Махлер і Джеймс [3] в 1966 р. спостерігали ядерно-електричні гексадекапольні переходи між магнітно-розщепленими рівнями ^{115}In в InAs , а також авторами

[4] показано, що для спіна ядер 9/2 гексадекапольні взаємодії дозволяють переходи $\Delta m = \pm 1, 2, 3, \text{ і } 4$. Ними спостерігався максимум насиченості спектра переходу $\Delta m = \pm 3$ при кристалічній орієнтації, при якому співвідношення сигнал ЯМР до шуму було максимальним, і зменшувалася при відхиленні від цього кута.

Проте, при аналізі можливих причин $\Delta m = \pm 3$ переходів необхідно враховувати заборонені переходи за рахунок перемішування спінових станів. В ряді кристалів ймовірність заборонених і дозволених квадрупольних переходів є співрозмірною. Загалом, ідентифікація гексадекапольних переходів у кубічних кристалах супроводжується експериментальними складностями, а більш зручними для таких досліджень є некубічні кристали, в яких розщеплений зеєманівський спектр ядер дозволяє збуджувати переходи між кожною парою рівнів в окремоті, а тривалий час спін-граткової релаксації дає можливість проводити дослідження при кімнатних температурах [5].

3. Елементи теорії

В загальному вигляді, ядерні квадрупольні і гексадекапольні взаємодії в кристалах можна описати гамільтоніаном [6]

$$H = H_Q + H_M, \quad (1)$$

де H_Q – гамільтоніан, який описує ядерні квадрупольні взаємодії і H_M – гамільтоніан, який описує ядерні гексадекапольні взаємодії.

Для ядер із зовнішнім нульовим магнітним полем, гамільтоніан, який описує ядерні квадрупольні взаємодії, може бути записаний у вигляді [7]

$$H_Q = \frac{e^2 Qq}{4I(2I-1)} \left[(3I_z^2 - \mathbf{I} \cdot \mathbf{I}) + \frac{\eta}{2} (I_+^2 + I_-^2) \right], \quad (2)$$

де I – спин ядра, \mathbf{I} – оператор ядерного спіна ($I_{\pm} = I_x \pm iI_y$), eQ – квадрупольний момент ядра, eq – друга похідна електричного потенціалу у місці розташування ядра, η – параметр асиметрії, і $e^2 Qq$ – константа квадрупольного зв'язку. В загальному випадку гамільтоніан, що описує ядерні гексадекапольні взаємодії має наступний вигляд

$$H_M = \frac{e^2 Hh}{128I(I-1)(2I-1)(2I-3)} \left[35I_z^4 - 30I_z^2(\mathbf{I} \cdot \mathbf{I}) + 3(\mathbf{I} \cdot \mathbf{I})^2 + 25I_z^2 - 6(\mathbf{I} \cdot \mathbf{I}) \right], \quad (3)$$

де eH – гексадекапольний момент ядра, eh – четверта похідна електричного потенціалу у місці розташування ядра, $e^2 Hh$ – константа гексадекапольного зв'язку.

При аксіально-несиметричному оточенні ядра частота для ЯКР буде визначатися з врахуванням параметра асиметрії і для ізотопів зі спином $I=9/2$ частота переходів дорівнює [8]

$$\nu = \frac{eQq_{zz}}{2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2}, \quad (4)$$

де q_{zz} – градієнт електричного поля в місці розташування ядра, а параметр асиметрії, що вказує ступінь

відхилення q_{zz} від аксіального розподілу буде визначатися як

$$\eta = \left| \frac{q_{xx} - q_{yy}}{q_{zz}} \right|, \quad (5)$$

де напрям вісей вибрано таким чином, що $q_{xx} < q_{yy} < q_{zz}$ і $0 < \eta < 1$. Сумісне вирішення секулярних рівнянь в аксіальному наближенні для ядерних гексадекапольних взаємодій для спіна ядра $I=9/2$ отримуємо наступні значення частот ЯКР [8]

$$\begin{aligned} \nu_1 &= \frac{1}{24} eQq_{zz} (1 + 9,0333\eta^2 - 45,691\eta^4), \\ \nu_2 &= \frac{2}{24} eQq_{zz} (1 - 1,3381\eta^2 + 11,724\eta^4), \\ \nu_3 &= \frac{3}{24} eQq_{zz} (1 - 0,1857\eta^2 - 0,1233\eta^4), \\ \nu_4 &= \frac{4}{24} eQq_{zz} (1 - 0,0809\eta^2 - 0,0043\eta^4). \end{aligned} \quad (6)$$

Оскільки, найбільший внесок в ядерні квадрупольні взаємодії вносять валентні р-електрони резонуючого атома, а в ядерні гексадекапольні взаємодії – валентні d – або f –електрони [6], тоді найбільше значення гексадекапольного моменту мають ядра з максимально спотвореною фігурою зарядового розподілу, а саме – для ядер з максимальним квадрупольним моментом.

4. Результати та їх обговорення

З метою інтерпретації природи виникнення мультиплетності спектрів ЯКР у шаруватому кристалі InSe нами були проведені дослідження спектрів ЯКР ^{115}In .

В шаруватих кристалах InSe, за рахунок малої енергії утворення структурних дефектів, при їх вирощенні виникають модифікації кристалічної структури – політипи. Останні, в свою чергу впливають на зонну структуру шаруватої сполуки, а фазові перетворення в системі політипів можуть призводити до нестійкості фізичних властивостей кристалу при зміні температури. Як відомо з літературних джерел для InSe існують розбіжності в трактуванні структурних дефектів, 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, а особливо наявність структурних дефектів, які суттєво впливають на інтенсивність рентгенівського спектру і затрудняють точність структурного аналізу [9].

Для атомних ядер з великим масовим числом характерний нерівномірний розподіл електричних зарядів в їх об'ємі. 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 InSe, викликаних гексадекапольним розщепленням резонансних ліній в спектрі ЯКР була ще зауважена в роботі [10].

Для експерименту використані монокристали InSe вирошені методом Бріджмена. Спектри ЯКР отримані на заздалегідь відпалених зразках об'ємом $0,25 \text{ см}^3$ на спектрометрі ЯКР з неперервним скануванням частоти із застосуванням Зееман-модуляції. Спектри записані за температури $T=290 \text{ К}$. В даній роботі ми спостерігали складні мультиплетні спектри ЯКР, які за формою суттєво відрізняються для чотирьох спінових переходів $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$, $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$, $\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 7/2$, $\pm 7/2 \leftrightarrow \pm 9/2$. Радіочастотне поле (H_1) у цьому випадку було спрямоване вздовж шарів кристалу, а поле магнітної модуляції – за напрямком оптичної вісі с.

В отриманих спектрах спостерігаються три мультиплетні групи, що вказують на наявність у кристалі суміші політипів [10]. Особливістю мультиплетних груп є наявність тонкої структури з постійною ве-

личиною розщеплення, яка спостерігається для усіх чотирьох переходів й складає $10,3 \pm 0,3 \text{ кГц}$.

Кристалічна структура InSe володіє осьовою симетрією градієнта електричного поля, а тому у формулах (6) $\eta = 0$ і відношення частот переходів має співвідноситися, як $\nu_1:\nu_2:\nu_3:\nu_4=1:2:3:4$. Таке співвідношення виконується лише наближено. Експериментально виміряні частоти для характерних ліній спектра чотирьох резонансних переходів показали, що це співвідношення справедливе тільки для частот ν_1 і ν_2 , в той час коли для вищих частот (ν_3, ν_4) спостерігається відхилення: 10,25; 20,5; 30,76; 41,05.

Таку різницю в спектрах неможна пов'язати із зміною політипною структурою або параметру асиметрії η із збільшенням частоти енергетичних переходів [11]. Це також важко пов'язати із появою хвиль зарядової

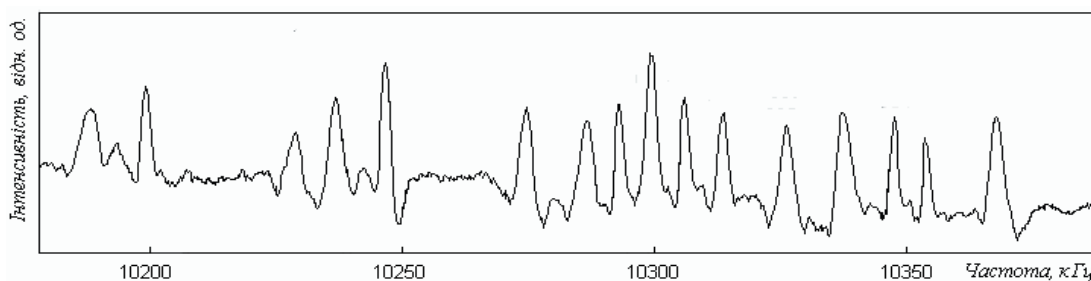


Рис. 1. Форма спектру ^{115}In в InSe для переходу $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$

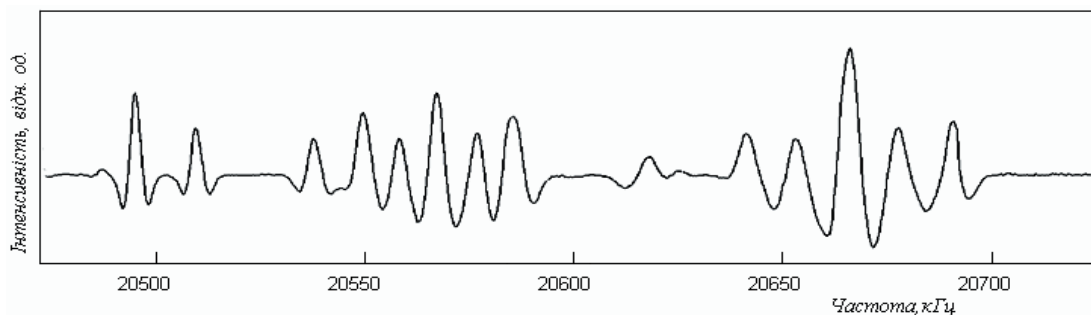


Рис. 2. Форма спектру ^{115}In в InSe для переходу $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$

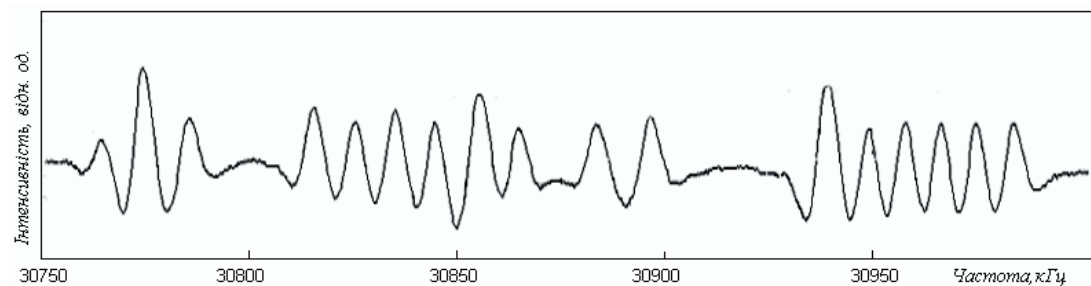


Рис. 3. Форма спектрів ^{115}In в InSe для переходу $\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 7/2$

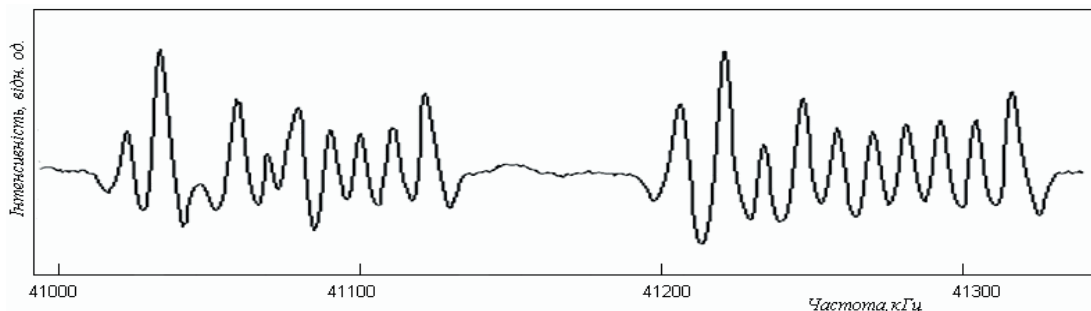


Рис. 4. Форма спектрів ^{115}In в InSe для переходу $\pm 7/2 \leftrightarrow \pm 9/2$

густини в кристалі, що швидше можливо для більш низьких температур, аніж для кімнатних.

Як вже зазначалося раніше, для атомних ядер з великим масовим числом при значній величині квадрупольного моменту характерний гексадекапольний момент, який сприятиме додатковому збудженню квадрупольних енергетичних рівнів [3, 10].

Саме тому, враховуючи вище наведені міркування і докази експериментальних досліджень, ми припускаємо, що досліджувана відмінність в спектрах ЯКР ^{115}In в InSe для резонансних переходів вищих порядків обумовлена додатковою модуляцією квадрупольних рівнів гексадекапольною взаємодією ядер індію з градієнтом аксіального електричного поля кристалу.

5. Висновки

Досліджено спектри ЯКР ^{115}In в шаруватих монокристалах InSe для чотирьох спінових переходів, середні значення яких лише приблизно задовольнили

співвідношенню $\nu_1:\nu_2:\nu_3:\nu_4 = 1:2:3:4$. Встановлено, що для вищих переходів спостерігається відхилення. Зокрема показано, що в мультиплетних групах для переходів вищих порядків спостерігаються додаткові лінії, що за нашою думкою пов'язано із наявністю гексадекапольної взаємодії з градієнтом електричного поля кристалу.

Таким чином, 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, але і вказує на присутність гексадекапольної взаємодії, що забезпечується р-, d- і f-електронами в шаруватому кристалі і сильно спотвореною фігурою розподілу заряду ядер ^{115}In . По аналогії з дослідженнями ядер лютетію проведеними в роботі [6], ми вважаємо, що в нашому випадку відбувається збудження електронів d- або f-оболонки атома індію координаційними взаємодіями може проявитися додатковий внесок в ядерно-гексадекапольну взаємодію у вигляді додаткових ліній в мультиплетних спектрах ЯКР.

Література

1. Proctor W.G. and Robinson W. Phys. Rev, 1956, Vol 104, p. 1344.
2. Wang T.C. Phys. Rev, 1955, Vol 99, p. 566.
3. Mahler R.J., James L.W., Tanttala W.H. Possible Observation of In115 Nuclear Electric Hexadecapole Transitions. Phys. Rev. Lett. , 1966, Vol 16, p.p. 259-261.
4. Mahler R.J. Nuclear hexadecapole interactions. Phys. Rev, 1966, Vol 152, P.P. 325-330.
5. Анисимов, В.В. Наблюдение гексадекапольных переходов ядер Al27 в корунде [Текст] / В.В. Анисимов, В.Л. Комашня // Письма в ЖЭТФ, 1980, том 31, вып. 2, С. 81-84.
6. Семин, Г.К. Ядерные квадрупольные и гексадекапольные взаимодействия в кристаллах соединения лютетия [Текст] / Г.К. Семин, А.М. Раевский // Письма в ЖЭТФ, 1986, том 44, вып. 10, С.461-464.
7. Ming-Yuan Liao Gerard S. Harbison The nuclear hexadecapole interaction of iodine-127 in cadmium iodide measured using zero-field two dimensional nuclear magnetic resonance. J. Chem. Phys., 1994, Vol. 100, No. 3, p.p. 1895-1901.
8. Гречишкин, В.С. Ядерные квадрупольные взаимодействия в твердых телах [Текст] / В.С. Гречишкин. – М.: Наука, 1973. -263 с.
9. Terhell J.C.J.M. Polytypism in the III-VI layer compounds// Progr. Cryst. Growth and Characterization of Polytype Structures, 1983, No.7, pp. 55-110.
10. Bastow T.J., Cambell I.D., Whitfield H.J. A 69Ga, 115In NQR study of polytypes of GaS, GaSe and InSe. Sol. St. Com., 1981, Vol. 39, p.p. 307-311.
11. Ластивка, Г.И. Мультиплетная структура спектров ЯКР в InSe ФТТ-2009. "Актуальные проблемы физики твердого тела" [Текст] / Г.И. Ластивка, А.Г. Хандожко, Е.И. Слынько // Сборник докладов международной научной конференции. Минск, 2009, Т. 2. С. 107-109.

Abstract

Researchers assumed the existence of nuclear hexadecapole interaction of nuclei with a significant quadrupole moment long ago, but, unfortunately, there is no definiteness in the results. The scientific literature presents the direct experimental evidence only in some cases for the nuclei with large mass number, such as ^{127}I , ^{121}Sb , ^{123}Sb or ^{175}Lu . The problem of detection of this effect is that it is vanishingly small and, according to the researches, it is on the border of detectability of measuring equipment. Moreover, the situation is aggravated by the fact that this effect exists along with the high value of the quadrupole moment of the nuclei, which masks the occurrence of the hexadecapole interaction of small value. The purpose of the article is to prove the occurrence of the hexadecapole interaction in layered crystals with the strong anisotropy of the chemical bond, such as InSe . The presence of two-dimensional electronic structure of these crystals leads to the unusual physical properties, and the hexagonal crystal structure with axial symmetry makes these compounds perfect for studying the electronic distribution by the NQR method. The spectra NQR ^{115}In in InSe crystals, grown from the melt, and recorded by continuous method for four resonance transitions of ^{115}In with spin 9/2, were suggested. The multiplicity of spectra NQR with additional lines, which meet the forbidden transitions, was detected. It is believed, that this anomaly is caused by the presence of the hexadecapole interaction of nuclei ^{115}In with the electric field gradient in InSe

Keywords: spectra multiplicity, structural defects, polytypes, NQR, hexadecapole interaction