

УДК 539.143.4: 537.311.322

ЯМР І ЯКР В ІНТЕРКАЛЬОВАНІЙ СПОЛУЦІ GaSe:Li

О. Г. Хандожко¹, Г. І. Ластівка¹, З. Д. Ковалюк²

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

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

ЯМР І ЯКР В ІНТЕРКАЛЬОВАНІЙ СПОЛУЦІ GaSe:Li

О. Г. Хандожко, Г. І. Ластівка, З. Д. Ковалюк

Анотація. Методом ядерного магнітного резонансу було встановлено, що в міжшаровому просторі інтеркальованої Li шаруватої сполуці GaSe існують два стани літію — рухомі іони Li^+ та фіксовані, жорстко пов'язані з ґраткою. Спостереження ЯМР ^7Li в градієнтному магнітному полі дозволило отримати інформацію про просторовий розподіл інтеркалянта в об'ємі зразка GaSe. Із спектрів ЯКР ^{69}Ga випливає, що деформація кристалічного шару (Se-Ga-Ga-Se) стає відчутною при вмісті інтеркалянту $N_{\text{Li}} \geq 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

Ключові слова: шаруваті напівпровідники, інтеркаляція, ядерний магнітний резонанс, ядерний квадрупольний резонанс

NQR AND NMR IN INTERCALATED COMPOUND GaSe:Li

Alexander Khandozhko, Galina Lastivka, Zachar Kovalyuk

Abstract. By method of the nuclear magnetic resonance it has been established, that in interlaminar space of layered compound GaSe which was intercalated by Li there are two conditions of lithium — mobile ions Li^+ and fixed, rigidly connected with a lattice. Supervision of the NMR ^7Li in the gradient magnetic field allows to receive the information about the spatial distribution of intercalant in volume of sample GaSe. From spectra NQR ^{69}Ga comes up that deformation of a crystal layer (Se-Ga-Ga-Se) becomes perceptible at the maintenance of intercalant $N_{\text{Li}} \geq 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

Keywords: layered semiconductors, intercalation, nuclear magnetic resonance, nuclear quadrupole resonance

ЯМР И ЯКР В ИНТЕРКАЛИРОВАННОМ СОЕДИНЕНИИ GaSe:Li

А. Г. Хандожко, Г. И. Ластивка, З. Д. Ковалюк

Аннотация. Методом ядерного магнитного резонанса было установлено, что в межслойном пространстве интеркалированной Li слоистого соединения GaSe существуют два состояния лития — подвижные ионы Li^+ и фиксированные, жестко связанные с решеткой. Наблюдение ЯМР ^7Li в градиентном магнитном поле позволило получить информацию о пространственном распределении интеркалянта в объеме образца GaSe. Из спектров ЯКР

^{69}Ga следует, что деформация кристаллического слоя (Se-Ga-Ga-Se) становится ощутимой при содержании интеркалянта $N_{\text{Li}} \geq 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

Ключевые слова: слоистые полупроводники, интеркаляция, ядерный магнитный резонанс, ядерный квадрупольный резонанс

1. Вступ

Напівпровідникова сполука GaSe відноситься до шаруватих кристалів групи A^3B^6 , які представляють значний практичний інтерес. Наприклад, створені на їх основі фотодетектори володіють досить високою чутливістю і знаходять застосування в пристроях оптичного діапазону [1, 2]. З іншого боку, наявність слабого хімічного зв'язку, типу Ван-дер-Ваальсовського між кристалічними шарами дозволяє здійснювати інтеркаляцію, тобто впроваджувати в міжшаровий простір “чужорідні” атоми або молекули. В цьому випадку шаруваті кристали даної групи можуть застосовуватися як багатшарові структури з унікальними властивостями [3].

Найбільш цікавими у цьому сенсі являються іони з малим іонним радіусом, яким притаманна дифузія. Дослідження рухливості домішкових іонів в кристалічних структурах має як фундаментальне, так і прикладне значення. Особливий інтерес викликають “легкі” атоми H, Li, Na, з малим іонним радіусом. Це викликано необхідністю розробки нових матеріалів з іонною провідністю для нетрадиційних джерел енергії [4].

Мета даної роботи полягає у вивченні стану іонів Li, яким інтеркалювався GaSe, його розподілу в шаруватій структурі, а також впливу інтеркалянту на кристалічну структуру основної матриці. Для проведення вищезгаданих досліджень були застосовані методи ядерного магнітного і квадрупольного резонансів (ЯМР, ЯКР).

2. Експеримент

Сполуки A^3B^6 (GaS, GaSe, InSe) кристалізуються у вигляді гексагональних шарів, кожен з яких створений із чотирьох атомних площин упакованих в послідовності аніон-катион-катион-аніон (рис.1). Кристалічна структура кожного шару повторюється (рис. 2), але наявність слабого міжшарового хімічного зв'язку приводить до різних способів укладання шарів, тобто політипів.

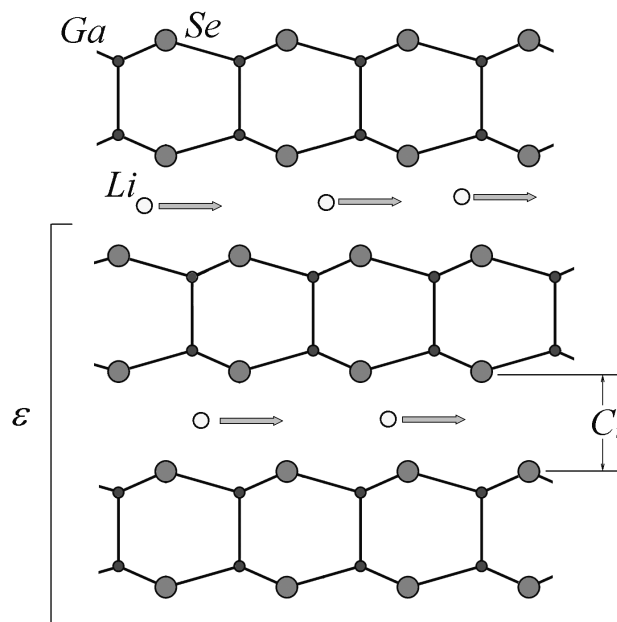


Рис. 1. Кристалічна структура. ϵ — GaSe у двовимірному представленні. Умовно показана міжшарова дифузія літію при накладанні електричного поля.

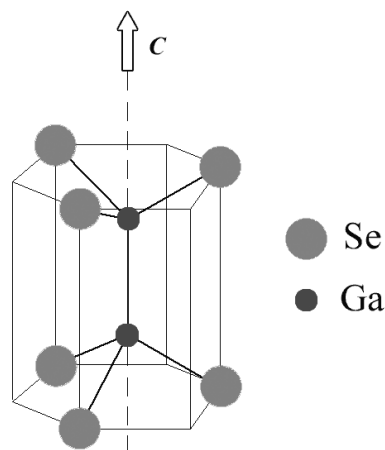


Рис. 2. Структурний елемент кристалічного шару сполук групи A^3B^6 (GaS, GaSe, InSe).

В нашому випадку монокристали GaSe були вирощені методом Бріджмена. Для зразків, отриманих з розплаву, переважаючими є дві кристалічні модифікації: політипи ϵ і γ . Наявність суміші цих модифікацій у вирощених методом Бріджмена монокристалах GaSe була

підтверджена нами зі спектрів ЯКР ізотопу ^{69}Ga [5]. При цьому було встановлено, що співвідношення між ϵ і γ змінюється в залежності від умов вирощування і наступної температурної обробки, але вміст політипу ϵ у GaSe є домішучим.

Інтеркалювання GaSe літієм проведено електрохімічним методом, при якому зразок знаходиться в контакті з електролітом. На основі радіоізотопного аналізу встановлено, що концентрація впроваджених іонів інтеркалянту зростає із збільшенням величини сили струму і часу [6]. Отже, змінюючи вказані параметри, можна одержувати концентрації впроваджених домішок в широкому діапазоні. Але метод радіоізотопного аналізу, як і електрохімічна оцінка дає тільки інтегральну оцінку кількості введеної у міжшаровий простір речовини. Проте, при цьому методі аналізу не можливо отримати інформацію про локальний стан домішки-інтеркалянту і важко зробити однозначний висновок про оптимальний час тривалості процесу інтеркаляції. У такому випадку метод ЯМР дає найбільш надійні дані як про стан домішки-інтеркалянту, так і про її вміст у міжшаровому просторі монокристалу GaSe.

Сpektри ЯМР ^7Li в інтеркальованому літієм GaSe спостерігалися на спектрометрі широких ліній на частоті резонансу $f_0 = 13,495$ МГц методом швидкого безмодуляційного сканування магнітного поля в області резонансу [7]. Така методика дає можливість отримати неспотворені первісні спектри ЯМР, що зручно для наступного аналізу форми резонансних ліній поглинання.

3. Двофазність стану інтеркальованого літію в GaSe

ЯМР ізотопів ^7Li спостерігався на зразках GaSe з розмірами $4 \times 8 \times 3$ мм³. На рис. 3 наведено спектр ЯМР ^7Li у зразку GaSe, інтеркальованого літієм. Резонансні спектри є суперпозицією вузької та широкої ліній (рис. 3, б). При $N_{\text{Li}} = 2,5 \cdot 10^{18}$ см⁻³ на фоні широкої лінії, яка має відносно малу інтенсивність, спостерігається вузька лінія ЯМР ^7Li шириною $\Delta B = 60-80$ мГс (рис. 3, а). Наведений спектр за інтегральною інтенсивністю дає можливість оцінити загальну кількість введеної домішки, а також вміст кожної фази роздільно.

В зразках з $N_{\text{Li}} = 1,3 \cdot 10^{20}$ см⁻³ спостерігається збільшення інтенсивності лише широкої лінії (рис. 3, б). Слід зазначити, що часи ядерної спин-граткової релаксації T_1 для компонент спектра суттєво відрізняються. Останнє встановлено при вивченні динаміки зміни відносної інтенсивності компонент спектра при варіації рівня високочастотного поля H_1 на зразку.

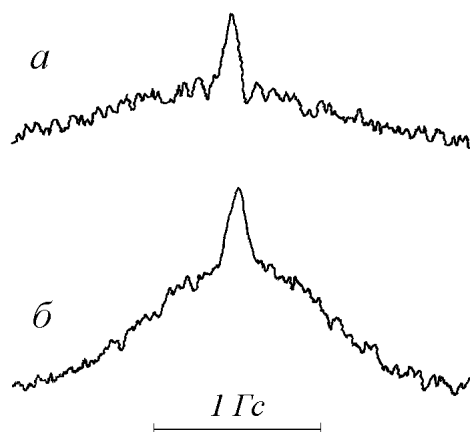


Рис. 3. Сpektри ЯМР ^7Li в інтеркальованих кристалах GaSe:Li при $N_{\text{Li}} = 2,5 \cdot 10^{18}$ см⁻³ (а) та $N_{\text{Li}} = 1,3 \cdot 10^{20}$ см⁻³ (б).

Так, вузька лінія не зазнавала помітного насичення аж до величини радіочастотного (р.ч.) поля $H_1 = 50-80$ мГс, у той час як насичення для широкої лінії відбувалося в полі $H_1 = 5-7$ мГс. В зв'язку з цим для одержання неспотвореної насиченням форми спектра використовувалися невеликі значення H_1 ($1 \div 2$ мГс).

З проведеного комп'ютерного аналізу (рис. 4) випливає, що форма вузької резонансної лінії близька до лоренцевої. Така форма характерна для рухливих ядер у рідинах, де швидко зміна локального поля ($H_{\text{лок}}$) усереднює дипольну взаємодію між резонуючими ядрами і приводить до звуження лінії. Таким чином, можна зробити висновок, що вузькій лінії відповідають іони Li^+ , які не зв'язані жорстко з граткою, а рухаються між моношарами селену, тобто їхній стан подібний до стану іонів Li в рідині. Зауважимо, що форма вузької лінії (рис. 4, а) не є "чисто" лоренцевою. Аналіз комп'ютерного образу лінії показує, що в її формі присутня гаусова компонента. Це вказує на обмеження "свободи" руху іонів Li у міжшаровому просторі, що, очевидно, викликано двовимірним характером дифузії інтеркалянту.

Форма широких ліній ($\Delta B=700-900$ мГс) при $N_{Li}=2,5 \cdot 10^{18}$ і $1,3 \cdot 10^{20} \text{см}^{-3}$ являється гаусовою (рис. 4, б), що є типовим для фіксованих ядер в твердих тілах. Найбільш ймовірно припустити, що широка лінія спектра пов'язана з тією частиною позитивно заряджених іонів Li^+ , яка притягується до негативно заряджених моношарів селену і стає жорстко зв'язаною з ґраткою. Не виключено, що при цьому можуть створюватися молекули Li_2Se . Із збільшенням N_{Li} кількість фіксованих іонів літію в міжшаровому просторі зростає, що проявляється у збільшенні інтенсивності широкої лінії (рис. 3, а і б).

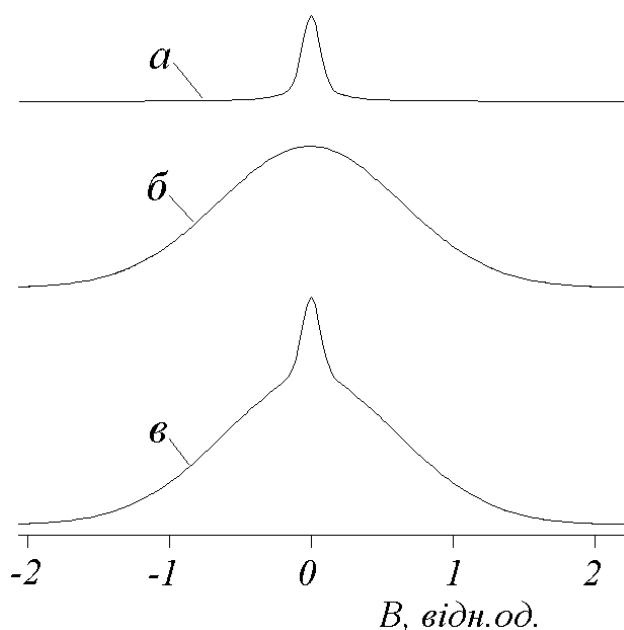


Рис. 4. Комп'ютерне моделювання спектра ЯМР 7Li у GaSe: а, б – складові спектра, в – результуюча крива (сума ліній а і б), що імітує експериментальний спектр, рис. 3, б. У відносних одиницях відкладено магнітне поле В.

Таким чином, спектри ЯМР в інтеркальованих кристалах GaSe:Li є суперпозицією вузької та широкої ліній. Отже впливає, що в міжшаровому просторі GaSe існують як рухливі іони Li^+ , так і фіксовані іони, жорстко зв'язані з ґраткою.

4. ЯМР 7Li у градієнтному полі

Наявність двовимірної атомної рухливості лужних металів у міжшаровому просторі шаруватих кристалів дозволяє за допомогою ЯМР спостерігати однорідність розподілу інтеркалянту. Така можливість базується на відомому принципі ЯМР-томографії [8], де спостереження резонансу від різних частин об'єкта

проводиться в градієнтному магнітному полі. З отриманої інформації у вигляді розподілу інтенсивності резонансного сигналу формується зображення досліджуваного об'єкта. Для біологічних об'єктів в якості джерела такої інформації найчастіше використовується ЯМР водню — 1H .

Ідея ЯМР-томографії спрощено ілюструється на рис. 5.

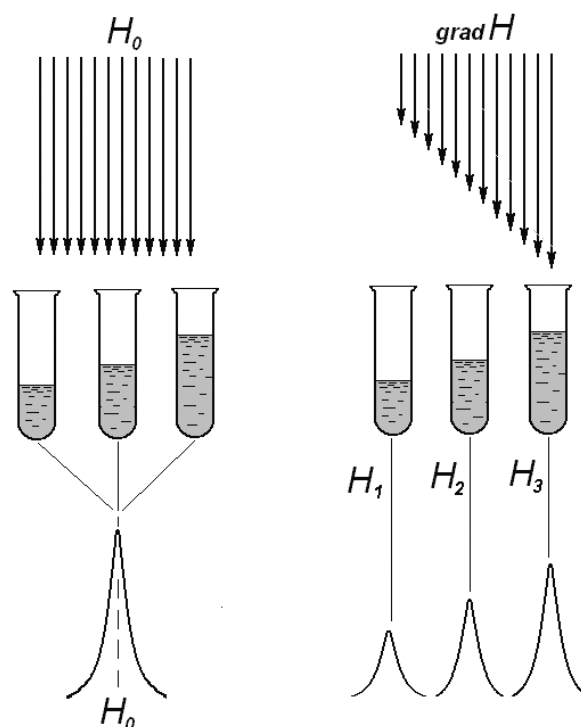


Рис. 5. Принцип ЯМР-томографії: а – резонансний спектр в однорідному магнітному полі; б – умовне зображення трьох пробірок з різним вмістом води у градієнтному полі.

Якщо пробірки з водою розміщуються в однорідному магнітному полі, тоді лінії від кожної посудини зливаються в одну резонансну лінію, що задовольняє умові $\omega = \gamma \cdot H_0$ (ω – частота збуджуючого р.ч. поля, γ – гіромагнітне відношення для досліджуваного ядра, H_0 – резонансне поле). Але при накладанні скануючого градієнтного поля можна спостерігати спектр із розділених ліній, що відображають наявність пробірок з різним вмістом рідини.

Для досліджень застосовувалися зразки у вигляді пакетів з набору тонких монокристалічних пластин селеніду галію, інтеркальованих літієм. Розмір пакетів прямокутної форми також складав $4 \times 8 \times 3$ мм³. В однорідному магнітному полі в даному пакеті спостерігається вузька лінія 7Li шириною 60ч80 мГс.

Для одержання профілю просторового розподілу Li на пластинах GaSe за допомогою додаткових котушок створювався лінійний градієнт магнітного поля. Схема здійснення такого експерименту показана на рис. 6.

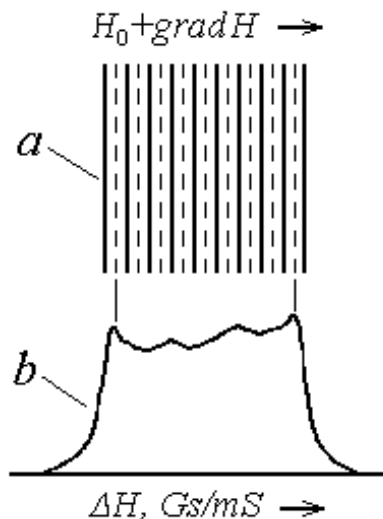


Рис. 6. Схема отримання профілю сигналу ЯМР ${}^7\text{Li}$ в інтеркальованому GaSe при накладанні градієнтного магнітного поля. Паралельні пунктирні лінії — інтеркальований Li.

Градієнт магнітного поля спрямовано вздовж кристалічної осі c , тобто ортогонально атомним шарам. При такому розміщенні зразка в магнітному полі внаслідок відсутності дифузії літію між шарами при нескінченно малій ширині резонансу можна було б спостерігати спектр із множини окремих ліній ЯМР ${}^7\text{Li}$, кожна з яких має своє резонансне поле і, відповідно, просторові координати шару. В реальному ж спектрі лінії міжшарового літію перекриваються внаслідок природних механізмів розширення і реєструється усереднений профіль розподілу інтеркалянту. Для послаблення впливу твердої фази Li на спектр рухливого компонента спостереження проводилося при підвищеному р.ч. полі на зразку (80ч100 мГц), при якому широка резонансна лінія насичується, а інтенсивність вузької — сильно зростає. У деяких випадках, при підвищеному вмісті літію, можна спостерігати окремі лінії, що виділяються на фоні інших, що, очевидно, вказує на надлишок інтеркалянту в окремих пластинах пакета. На рис. 7 приведені експериментальні спектри ЯМР ${}^7\text{Li}$ в інтеркальованому літієм GaSe в однорідному і градієнтному магнітних полях.

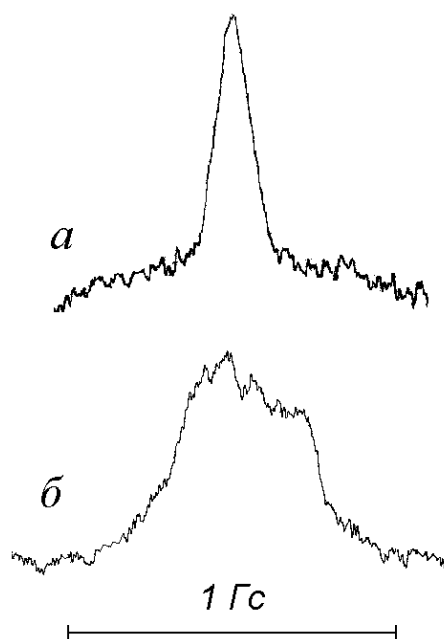


Рис. 7. ЯМР ${}^7\text{Li}$ в інтеркальованому GaSe: a — в однорідному магнітному полі; b — в присутності градієнта магнітного поля вздовж осі c . Частота резонансу 13,495 МГц, $T=293\text{K}$.

5. ЯКР в GaSe інтеркальованому Li

Дослідження ЯМР ${}^7\text{Li}$ в інтеркальованому GaSe показали ефективність цього локального методу для вивчення стану і динаміки домішки в основній матриці монокристалу. Важливість результату полягає в тому, що ЯМР дозволяє розрізнити і контролювати вміст фаз інтеркальованих атомів літію у міжшаровому просторі.

Але використання ЯМР для дослідження основних ядер GaSe (Ga, Se) обмежене тільки ізотопом ${}^{77}\text{Se}$. Це пов'язано з наявністю квадрупольних моментів магнітоактивних ізотопів ${}^{69}\text{Ga}$ і ${}^{71}\text{Ga}$, що приводить до “розмиття” ЯМР в анізотропному кристалічному середовищі. Для ядер ${}^{77}\text{Se}$ квадрупольний момент відсутній, але інтенсивність резонансу дуже мала. Найбільш цінну інформацію можна одержати при дослідженні ядерного квадрупольного резонансу (ЯКР) на ізотопах ${}^{69}\text{Ga}$, ${}^{71}\text{Ga}$. Ефективність використання методу ЯКР обумовлена надзвичайно високою чутливістю резонансної частоти до зміни градієнта електричного поля в кристалі. Оскільки локальний градієнт електричного поля значно залежить від симетрії найближчого оточення, то метод ЯКР являється чутливим інструментом не тільки для спостереження структурних перетворень, але

й вивчення деформації і напруг кристалічної ґратки під дією домішок, дислокацій та зовнішнього впливу [9].

Оскільки ЯКР чутливий до деформації кристалічної ґратки, цікаво порівняти резонансні спектри в GaSe та інтеркальованому GaSe:Li. Очевидно, що методом ЯКР можна контролювати процеси стискання і розтягнення шарів кристалу під дією інтеркаляції. Такі ефекти спостерігалися за допомогою рентгеноструктурного аналізу [6].

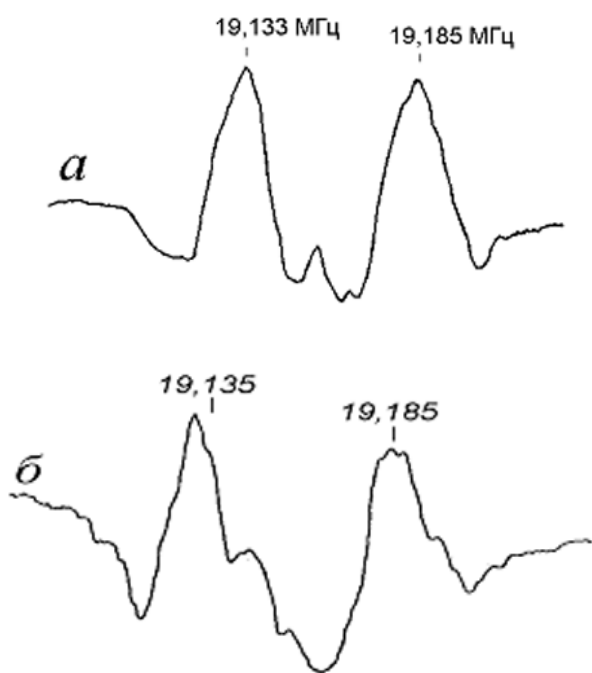


Рис. 8. ЯКР ізотопу ^{69}Ga в GaSe: *a* — вихідний матеріал GaSe; *б* — інтеркальований GaSe:Li ($N_{\text{Li}}=10^{20}\text{см}^{-3}$). $T=293\text{ К}$.

Спектри ЯКР спостерігалися на інтеркальованих зразках GaSe з $N_{\text{Li}}=10^{18}\text{см}^{-3}$ і 10^{20}см^{-3} . Для дослідження застосована методика неперервного проходження резонансних умов, яка наведена у роботі [10]. Для інтеркаляції літієм використані кристали GaAs, які вирощені методом Бріджмена при фронті кристалізації ($\Delta T \approx 20\text{ }^\circ\text{C}/\text{см}$). Необхідно відзначити, що на відміну від роботи [5] у даному випадку ми не спостерігали розщеплення ліній спектру (частоти 19,133 і 19,185 МГц) на дублети. Це вказує на те, що в досліджуваних зразках GaSe суттєво переважає фаза ϵ — політипу у порівнянні з γ - і β - політипами. Для спостереження спектрів ЯКР були використані зразки малого об'єму ($\leq 1\text{ см}^3$), але співвідношення сигнал/шум при записуванні спектрів було достатнім для інтерпретації ре-

зультатів. В інтеркальованих зразках інтенсивність сигналу ЯКР помітно зменшується, оскільки за рахунок іонного переносу Li виникають електропровідні шари, які екранують р.ч. поле.

При введенні Li до $N_{\text{Li}}=10^{18}\text{см}^{-3}$ не спостерігалось відчутних змін у частотах резонансів і формах спектрів. Але при $N_{\text{Li}}=10^{20}\text{см}^{-3}$ різниця у формах спектрів стає помітною. На рис. 8 наведено співставлення резонансних спектрів у чистому зразку і в зразку з введенням домішки Li. З аналізу рис. 8 видно, що в цілому частота резонансу не змінюється, разом з тим лінії розширюються, з'являються додаткові компоненти. Оскільки частота основних двох резонансних піків, характерних для GaSe, помітно не змінюється, то можна говорити про незмінність кристалографічних параметрів у шарі. Це підтверджується рентгенографічними дослідженнями GaSe, інтеркальованого Li. Оскільки іони ^7Li мають малий іонний радіус ($0,68\text{ \AA}$) і легко впроваджуються у міжшаровий простір, тому останній змінюється несуттєво [6]. Але при збільшенні N_{Li} наявність фіксованого літію у міжшарових порожнечках приводить до деформації кристалічного шару і, відповідно, “розмиття” спектрів ЯКР ізотопів Ga.

5. Висновки

1. На основі досліджень спектрів ЯМР ^7Li в інтеркальованих кристалах GaSe:Li з $N_{\text{Li}}=2,5\cdot 10^{18}$ та $N_{\text{Li}}=1,3\cdot 10^{20}\text{ см}^{-3}$ встановлено, що в міжшаровому просторі існують два стани літію — рухомі іони Li^+ та фіксовані, жорстко пов'язані з ґраткою. Спектри ЯМР дозволяють визначити вміст інтеркальованої домішки в шаруватій сполуці GaSe:Li.

2. Спостереження ЯМР в градієнтному магнітному полі дає можливість отримати інформацію про розподіл інтеркалянту в об'ємі зразка шаруватій сполуці.

3. Інтеркалювання GaSe літієм в кількості $N_{\text{Li}} < 10^{20}\text{см}^{-3}$ не викликає суттєвих змін в структурі кристалічних шарів. Про це свідчить той факт, що ЯКР в нелегованому GaSe та інтеркальованому GaSe:Li відбувається при одній і тій же резонансній частоті. Проте, фіксовані атоми Li все ж таки помітно модулюють градієнт електричного поля біля матричних атомів кристалу, що спостерігається за розширенням спектрів ЯКР.

Автори висловлюють щире подяку доктору

фіз. — мат. наук Слинько Є.І. за корисні дискусії при підготовці даної роботи.

Література

1. *Depursinge Y.* Electronic Properties of the Layer III-VI Semiconductors// *IL Nuovo Cimento.* — 1981. — V. 64 B, № 1. — P. 111-150.
2. *Драпак С.І., Ковалюк З.Д.* Влияние буферного слоя собственного окисла селенида галлия у нанометровых размеров на электрические, фотоэлектрические свойства гетероструктур ИТО-GaSe// *ФТТ.* — 2007. — Т.41, № 3. — С.312-317.
3. *Слинько В.В., Хандожко А.Г., Ковалюк З.Д., Заслонкин А.В.* та інш. //Слабый ферромагнетизм в слоистых кристаллах InSe:Mn. — *ФТП.* — 2005. — Т.39, № 7. — С.806-810.
4. *Иванов-Шиц А.К., Демьянец Л.Н.* Материалы ионники твердого тела // *Природа.* — 2003. — №12. — С.35-43.
5. *Ковалюк З.Д., Слинько Є.І., Хандожко О.Г.* Ядерный квадрупольный резонанс в политипных сполуках GaSe та InSe//*Фізика і хімія твердого тіла.* — 2001. — т.2, № 4. — С. — 579-583.
6. *Григорчак И.И., Ковалюк З.Д., Юрченко С.П.* Получение и свойства интеркалированных соединений типа A^3B^6 // *Неорганические материалы.* — 1981. — Т. 17, № 3. — С.412-415.
7. *Хандожко А.Г., Ермаков В.И., Слинько Е.И.* Генератор для сканирования магнитного поля в спектрометре широких линий ядерного магнитного резонанса // *ПТЭ.* — 1980. — № 1. — С. 129-132.
8. *Эрнст Р., Боденхаузен Дж., Вокаун А.* ЯМР в одном и двух измерениях. — М.: Мир, 1990. — 711 с.
9. *S. K. Song, B. S. Kim, T. H. Noh, Y. M. Park, I. Jeon and Y. M. Seo K. H. Kang* NQR Line shape Study of the Local Properties of Disorder in Solids/ *J. of the Korean Phys. Soc., Vol. 36, No. 5, May 2000, P. 287-292.*
10. *В.В. Брайловський, І.О. Григораши, О.Е. Іларіонов, О.Г.Хандожко.* Виявлення азоту в речовинах методом ЯКР//*Фундаментальні і прикладні проблеми сучасної фізики. Матеріали міжнародного смакулового симпозиуму. Тернопіль: ТДТУ, Джура.* — 2000. — С. 199-200.