

Чернівецьке відділення Інституту проблем матеріалознавства НАН України, Чернівці
* Чернівецький національний університет ім. Ю.Федьковича, Чернівці

ВПЛИВ КВАДРУПОЛЬНОЇ ВЗАЄМОДІЇ НА СПЕКТРИ ЯМР В ІНТЕРКАЛЬОВАНИХ КРИСТАЛАХ GaSe:Li

Проведені дослідження впливу квадрупольної взаємодії на спектри ЯМР ізотопів ${}^7\text{Li}$, ${}^{69}\text{Ga}$, ${}^{71}\text{Ga}$ в інтеркальованих кристалах GaSe:Li. Встановлено, що при $N_{\text{Li}}=2,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ стан іонів літію подібний до його стану в рідині. Характер спектрів ЯМР при $N_{\text{Li}}=1,3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ свідчить про існування в міжшаровому просторі двох станів літію – рухливого і фіксованого. В останньому випадку має місце квадрупольна взаємодія ядер ${}^7\text{Li}$ з градієнтом електричного поля.

Investigation of influence of quadrupole interaction on NMR spectra of isotopes ${}^7\text{Li}$, ${}^{69}\text{Ga}$, ${}^{71}\text{Ga}$ in intercalated GaSe:Li crystals are carried out. It is established, that at $N_{\text{Li}}=2,5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ a state of lithium ions is similar to his one in a liquid. The character of NMR spectra at $N_{\text{Li}}=1,3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ testifies to existence in interlayering space of two lithium states – mobile and fixed. In the last case quadrupole interaction of Li nuclei with a gradient of an electric field takes place.

Ядра зі спіном $I > 1/2$ мають квадрупольний момент і тому взаємодіють з градієнтами електричного поля кристала. Така взаємодія проявляється у зміні спектрів ядерного магнітного резонансу.

При дослідженні спектрів ЯМР ядер ${}^7\text{Li}$ ($I=3/2$) в кубічних кристалах SnTe не виявлено ознак квадрупольного розширення ліній. Ширина ліній $\Delta\nu$ була менша 0,5 Гс, а форма і структура резонансних спектрів подібні спектрам ${}^7\text{Li}$ у водному розчині Li_2SO_4 . Це свідчить про те, що в SnTe атоми літію не фіксуються на вузлах, а дифундують по вакансіях олова [1].

Мета даної роботи – дослідити резонансні спектри у випадку, коли резонує ядро має квадрупольний момент і знаходиться в неоднорідному електричному полі кристала. Таким умовам відповідають, зокрема, анізотропні шаруваті кристали GaSe ϵ -модифікації (гексагональна сингонія), інтеркальовані Li. Структура GaSe складається із 4-кратних пакетів (шарів) в послідовності аніон-катион-катион-аніон. В ϵ -GaSe елементарна ґратка охоплює два пакета, які зміщені паралельно площині xOy на величину $a/2$, де a – параметр ґратки (рис.1) [2].

Хімічний зв'язок у таких шарах має переважно ковалентний характер, утворений за рахунок sp^3 -гібридизації sp^2 -валентних електронів атомів металу і p -електронів атомів неметалу. Між шарами

діє слабкий зв'язок типу ван-дер-ваальсового, що дозволяє методом інтеркаляції вводити домішки у міжшаровий простір.

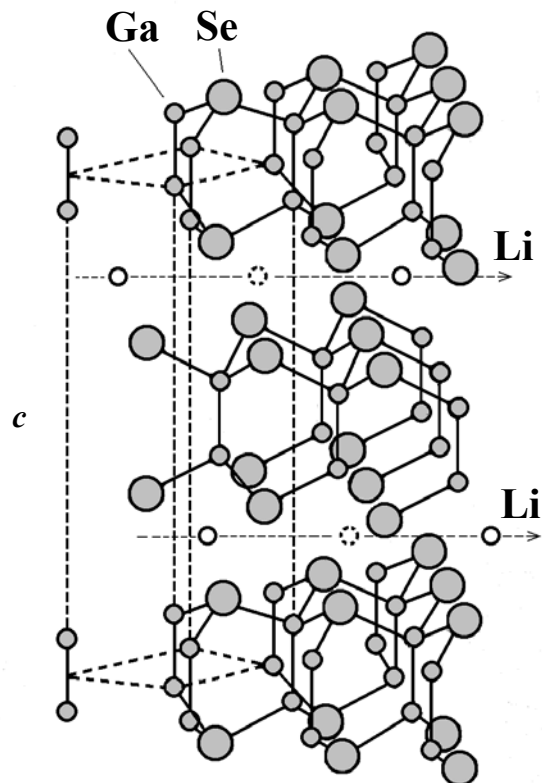


Рис.1. Кристалічна структура GaSe ϵ -модифікації.

Таблиця 1. Електричні параметри GaSe, інтеркальованого літієм.

Сполука	$p, \text{см}^{-3}$	$\mu, \text{см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$	$\sigma_{\perp c}, \text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	$N_{\text{Li}}, \text{см}^{-3}$
GaSe	$4,1\cdot 10^{14}$	25	$1,64\cdot 10^{-3}$	–
GaSe:Li	$1,2\cdot 10^{14}$	20	$3,84\cdot 10^{-4}$	$2,5\cdot 10^{18}$
GaSe:Li	$0,6\cdot 10^{14}$	16	$1,54\cdot 10^{-4}$	$1,3\cdot 10^{20}$

Спектри ЯМР ізотопів галію і літію в кристалах GaSe:Li вивчалися на спектрометрі широкх ліній на частоті резонансу 13,495 МГц методом швидкого безмодуляційного сканування магнітного поля в області резонансних умов [3]. Досить висока чутливість спектрометра одержана в результаті застосування спин-детектора індукційного типу і цифрового накопичувача-аналізатора Ф37. Досліджувані зразки виготовлялись у вигляді пакетів, що складались з 10-15 монокристалічних пластин інтеркальованого літієм GaSe. Інтеркаляція проводилась за методикою, описаною в праці [4].

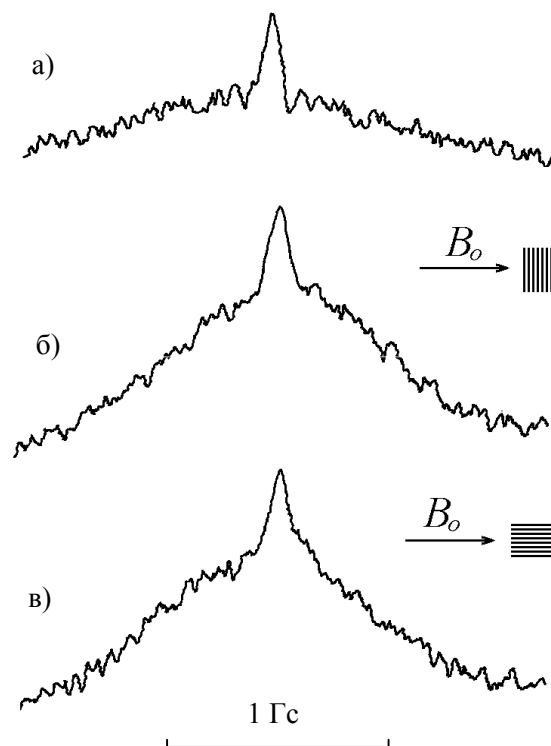
Вимірювання ефекту Холла і електропровідності показали, що в інтеркальованих зразках GaSe:Li концентрація дірок p зменшується. Відповідно зменшуються рухливість μ та електропровідність $\sigma_{\perp c}$ у шарі (таблиця 1).

На відміну від SnTe:Ga [5] в кристалах GaSe:Li резонансне поглинання на ядрах ^{69}Ga і ^{71}Ga (спін $I=3/2$, квадрупольний момент $eQ=+0,18$ і $+0,11$ [6]) не спостерігається. Це можна пояснити сильною взаємодією електричного квадрупольного моменту ядер галію з неоднорідним електричним полем GaSe, яка приводить до розширення резонансних ліній. Оскільки електричне поле GaSe симетричне відносно осі $0z$, яка паралельна осі \bar{c} , то енергію квадрупольної взаємодії при відсутності магнітного поля можна записати [7]:

$$W_M = \frac{eQ \cdot q_{zz}}{4I(2I-1)} [3M^2 - I(I+1)], \quad (1)$$

де M – магнітне квантове число, яке набуває значень $I, I-1, \dots, -I$, q_{zz} – градієнт електричного поля в місці розташування ядра. При накладанні магнітного поля, яке збігається з віссю симетрії електричного поля, енергія квадрупольної взаємодії просто складається з енергією взаємодії магнітного моменту ядра з магнітним полем.

Із співвідношення (1) випливає, що для ядер Ga значна квадрупольна взаємодія пов'язана з великим градієнтом q_{zz} , що природно для кристалічної структури GaSe – кожен атом Ga оточений трьома атомами Se і одним атомом Ga.

Рис.2. Спектри ЯМР ^{7}Li в GaSe:Li.

На ядрах ^{77}Se зі спіном $I=1/2$ спостерігається ЯМР – після тривалого накопичення сигналу реєструється широка насичена лінія, частота якої відповідає відомим табличним значенням. Незважаючи на наявність квадрупольного моменту, ЯМР-поглинання на ізотопах інтеркалянта ^{7}Li ($I=3/2$, $eQ=-0,012$ [6]) досить інтенсивне і реєструється без затруднень.

На рис.2 зображена динаміка форми резонансної лінії літію в залежності від N_{Li} . Вузька одиначна лінія шириною $\Delta B=60-80$ мГц спостерігається при $N_{\text{Li}}=2,5\cdot 10^{18} \text{см}^{-3}$ (рис.2а). Приблизно таку саму ширину мали резонансні лінії у водному розчині Li_2SO_4 . Зазначимо, що в кристалічному Li_2CO_3 спостерігається значне розширення ліній ЯМР ядер ^{7}Li ($\Delta B > 1$ Гс).

У зразках з $N_{\text{Li}}=1,3\cdot 10^{20} \text{см}^{-3}$ резонансна лінія на ^{7}Li є суперпозицією двох ліній – широкої і вузької (рис.2 б,в). Причому часи спінової ядерної релаксації для даних компонент спектра суттєво

різні. Це впливає із характеру зміни відносної інтенсивності компонент спектра при варіації рівня високочастотного поля H_1 на зразку. Якщо вузька лінія спектра не зазнавала помітного насичення аж до 50-80 мГс, то для широкої компоненти насичення спостерігалось при полях приблизно 5-7 мГс. При збільшенні напруженості високочастотного поля широка лінія швидко насичується і не виявляється. Тому для одержання неспотвореної насиченням картини спектра встановлювались малі значення високочастотного поля. Крім того, перед кожним проходженням через умови резонансу витримувалась пауза від 1 до 5 с і підбиралась швидкість проходження. Необхідно відзначити, що при підвищеній швидкості сканування спектра ($>1,25$ Гс/с) на вузькій лінії з'являються особливості, характерні для ліній у спектрах високого розділення у рідинах. Аналіз форми одержаних спектрів ЯМР проводився з використанням комп'ютерної техніки. Встановлено, що вузька резонансна лінія на ${}^7\text{Li}$ ($\Delta B=60-80$ мГс) при концентрації $N_{\text{Li}}=2,5 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$ має лоренцову форму. Зазвичай така форма спостерігається на рухомих ядрах у рідинах, де локальне поле $\bar{H}_{\text{лок}}$ швидко змінюється і тому не викликає розширення лінії. Отже, стан іонів літію в міжшаровому ван-дер-ваальсовому просторі подібний до стану літію у рідині – іони літію не зв'язані жорстко з ґраткою GaSe, а рухаються між моношарами селену. Відсутність квадрупольного розширення резонансних ліній при $eQ \neq 0$ свідчить про нульовий градієнт електричного поля у місці перебування рухомих ядер літію. Із порівняння ширини ліній виходить, що рухливість літію у міжшаровому просторі GaSe більша, ніж у SnTe по вакансіях олова ($\Delta B_{\text{Li}}=260$ мГс у SnTe).

Широка резонансна лінія ${}^7\text{Li}$ при $N_{\text{Li}}=1,3 \cdot 10^{20}$ см $^{-3}$ за формою близька до гауссової, що характерно для спектрів ядер у твердих тілах. З іншого боку спектр ЯМР є суперпозиція вузької і широкої ліній. Це означає, що літій може знаходитися в інтеркальованому GaSe у двох станах – рухливому і фіксованому. Цим станам, як зазначено вище, відповідають різний час спин-ґраткової релаксації. Висновок про існування двох станів літію підтверджується дослідженнями спектрів ЯМР ${}^{23}\text{Na}$ в гігроскопічному тіосульфаті натрію. Частина рухливих іонів натрію дає вузьку резонансну лінію на фоні широкої (рис.3).

Поява широкої лінії ЯМР, найімовірніше,

пов'язана з тим, що при високих концентраціях значна частина додатньо заряджених іонів Li^+ притягується полем від'ємно заряджених іонів селену і стає жорстко зв'язаною з ґраткою (фіксований стан). Розширення резонансних ліній фіксованих ядер ${}^7\text{Li}$ (ширина $\Delta B=700-900$ мГс) може бути результатом як диполь-дипольної, так і квадрупольної взаємодії ядер літію з градієнтом електричного поля. Вплив на ширину лінії надтонкої взаємодії ядер літію з вільними носіями виключається через низьку концентрацію дірок (таблиця 1).

Оцінімо ширину лінії у випадку диполь-дипольної взаємодії ядер літію при $N_{\text{Li}}=1,3 \cdot 10^{20}$ см $^{-3}$. Відомо, що ширина лінії в твердих тілах, викликана вказаною взаємодією, визначається локальним полем, яке створюється ядром на сусідньому ядрі [8]:

$$H_{\text{лок}} = \hbar \gamma / a^3, \quad (2)$$

де $\hbar = h/2\pi$, h – постійна Планка, a – відстань між тотожними ядрами, γ – гіромагнітне відношення ядра. В інтеркальованому GaSe іони літію знаходяться між 4-кратними шарами. Враховуючи відносний об'єм, який займає міжшаровий простір у структурі GaSe, ми знайшли відстань між ядрами літію ($a=19$ Å при $N_{\text{Li}}=1,3 \cdot 10^{20}$ см $^{-3}$). Розраховане за формулою (2) локальне поле $H_{\text{лок}}^{\text{Li}} = 1,58$ мГс значно менше за ширину широкої компоненти лінії. Отже, залишається єдиний висновок, що розширення резонансної лінії для фіксованого стану літію є результатом квадрупольної взаємодії ядер літію з градієнтом електричного поля. Як видно з рис.2 б, в спектр ЯМР ${}^7\text{Li}$ практично не залежить від напрямку магнітного поля \vec{B}_0 . Отже градієнт електричного поля у місці розташування фіксованих ядер літію не змінюється.

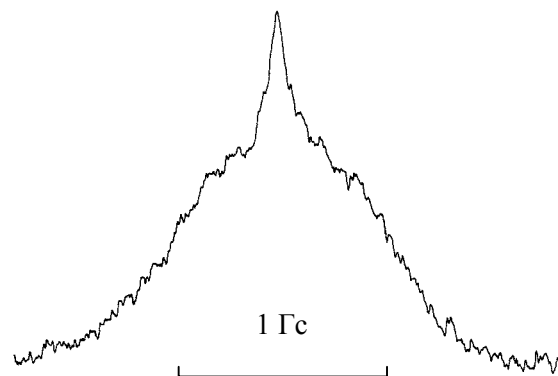


Рис.3. Спектр ЯМР ${}^{23}\text{Na}$ в тіосульфаті натрію.

На основі проведених досліджень встановлено:

1. При концентрації $N_{Li}=2,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ стан іонів Li^+ у міжшаровому просторі подібний до стану літію в рідині – іони не зв'язані жорстко з ґраткою, а вільно рухаються між моношарами селену.

2. При $N_{Li}=1,3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ у ван-дер-ваальсовому просторі існують одночасно два стани літію – вільний і фіксований. Останній пов'язаний з тим, що частина додатньо заряджених іонів Li^+ притягується полем від'ємно заряджених іонів селену і стає жорстко зв'язаною з ґраткою. Взаємодія квадрупольного моменту ядер літію з градієнтом електричного поля, який виникає при цьому, викликає квадрупольне розширення ліній ЯМР.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Letyuchenko S.D., Slynko E.I., Tovstyuk K.D., Khandozhko A.G., Tovstyuk N.K.* Jahn-Teller Effect in Li-Doped SnTe // *Phys. stat. sol.(b)*. - 1985. - **128**. - P. K87-K92.
2. *Depeursinge Y.* Electronic Properties of the Layer III-VI Semiconductors // *IL Nuovo Cimento*. - 1981. - **64 B**, No.1. - P.111-150.
3. *Хандожко А.Г., Слынько Е.И., Ермаков В.Н.* Генератор для сканирования магнитного поля в спектрометре широких линий ЯМР // *Приборы и техника эксперимента*. - 1980. - №1. - С.129-132.
4. *Григорчак И.И., Ковалюк З.Д., Юрценюк С.П.* Получение и свойства интеркалированных соединений типа A^3B^6 // *Неорганические материалы*. - 1981. - **17**, № 3. - С.412-415.
5. *Слынько Е.И., Хандожко А.Г., Летюченко С.Д., Копьл А.Г., Кравченко В.Н.* Неэквивалентные состояния примеси галлия в теллуриде олова // *Материалы электронной техники. Сб. научн.тр. Днепропетровск*. - 1987.- С.46-52.
6. *Леше А.* Ядерная индукция. Пер. с нем. - М.: ИЛ, 1963.
7. *Скрипов Ф.И.* Курс лекций по радиоспектроскопии. Изд. Ленинградского ун-та, 1964.
8. *Абрагам А.* Ядерный магнетизм. - М.: ИЛ, 1963.