

## СТАН ЙОНІВ ЛІТІЮ В ІНТЕРКАЛЬОВАНИХ КРИСТАЛАХ GaSe:Li

З. Д. Ковалюк<sup>1</sup>, В. В. Слинько<sup>1</sup>, О. Г. Хандожко<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Чернівецьке відділення інституту проблем матеріалознавства НАН України,  
вул. І. Вільде, 5, Чернівці, 58001, Україна

<sup>2</sup> Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича  
вул. Коцюбинського, 2, Чернівці, 58012, Україна

(Отримано 9 липня 2001 р.; в остаточному вигляді — 9 вересня 2002 р.)

Досліджено спектри ЯМР та ЯКР ізотопів <sup>69</sup>Ga, <sup>71</sup>Ga, <sup>7</sup>Li в інтеркальованих кристалах GaSe:Li з концентрацією  $N_{Li} = 2.5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$  і  $1.3 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Характер спектрів ЯМР <sup>7</sup>Li свідчить про існування в міжшаровому просторі двох станів йонів літію — рухливих йонів Li<sup>+</sup> та фіксованих, жорстко зв'язаних із ґраткою. В останньому випадку спостерігається квадрупольне розширення резонансних ліній.

**Ключові слова:** інтеркальовані кристали, йони, зарядовий стан, міжшаровий простір, резонансні спектри, квадрупольне розширення.

PACS number(s): 76.60.-k, 76.60.-Gv

### ВСТУП

Шаруваті кристали групи GaS є унікальними матеріалами для дослідження внутрішньої рухливості йонів у твердих тілах. Структура таких кристалів складається із чотирикратних шарів, упакованих у послідовності аніон–катіон–катіон–аніон. У шарах діє переважно ковалентний зв'язок, між шарами — слабкий зв'язок типу Ван дер Ваальса [1]. Методом інтеркалювання можна вводити у вандерваальсівський простір домішки й вивчати механізми йонного переносу. Особливо цікаві в цьому плані йони з малим йонним радіусом (зокрема Li), що схильні до дифузії. Стан таких йонів істотно залежить від їхньої концентрації, оскільки інтеркалювання змінює міжшарову взаємодію.

Раніше ми досліджували спектри ЯМР <sup>7</sup>Li (ядерний спіт  $I = 3/2$ , йонний радіус  $R_{Li^+} = 0.68 \text{ \AA}$ ) в кубічних кристалах SnTe, легуваних літієм [2]. Резонансні спектри за формою та структурою були схожі на аналогічні спектри <sup>7</sup>Li у водному розчині Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, що свідчило про дифузю йонів літію по вакансіях олова в SnTe. При цьому квадрупольного розширення резонансних ліній не виявлено. Очевидно, інша картина повинна спостерігатися при перебуванні йонів літію в міжшаровому просторі анізотропного GaSe, якщо врахувати його кристалічну структуру. В цій праці проведено дослідження спектрів ядерного маг-

нетного (ЯМР) та ядерного квадрупольного (ЯКР) резонансів на ізотопах <sup>69</sup>Ga, <sup>71</sup>Ga та <sup>7</sup>Li в інтеркальованих кристалах GaSe:Li і на їхній основі проаналізовано стан домішкової системи.

### І. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Кристали GaSe отримані методом Бріджмена, при якому, в основному, одержують (згідно з рентгенівськими даними) гексагональну  $\epsilon$ -модифікацію GaSe. У  $\epsilon$ -GaSe елементарна ґратка охоплює два 4-кратних шари, зміщені один щодо іншого паралельно площині  $oxy$  на величину  $\alpha/2$ , де  $\alpha$  — параметр ґратки [1]. Інтеркалювання GaSe літієм проведено електрохімічним методом, при якому зразок знаходиться в контакті з електролітом. На основі радіоізотопного аналізу встановлено, що концентрація впроваджених йонів інтеркалянта зростає зі збільшенням величини сили струму й часу інтеркалювання за експоненційним законом [3,4]. Отже, змінюючи вказані параметри, можна одержувати концентрації впроваджених домішок у широкому діапазоні. У таблиці наведені електричні параметри досліджуваних зразків залежно від концентрації  $N_{Li}$ . Видно, що домішка літію виявляє донорну дію, що узгоджується з результатами, які ми одержали з електронного парамагнетного резонансу (ЕПР).

Сполука	$N_{Li}, \text{ см}^{-3}$	$p, \text{ см}^{-3}$	$\sigma_{\perp C}, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ см}^{-1}$	$\mu_{\perp C}, \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{ с}$
GaSe	—	$4.1 \times 10^{14}$	$1.64 \times 10^{-3}$	25
GaSe:Li	$2.5 \times 10^{18}$	$1.2 \times 10^{14}$	$3.84 \times 10^{-4}$	20
GaSe:Li	$1.3 \times 10^{20}$	$6.0 \times 10^{13}$	$1.54 \times 10^{-4}$	16

Таблиця. Електричні параметри GaSe, інтеркальованого літієм.

У вільному стані атоми літію мають електронну конфігурацію  $1s^2 2s^1$ . Відсутність ЕПР сигналу на йонах Li в GaSe свідчить про те, що вони вже не володіють неспареним спіном. Очевидно, тут є ефект, установлений в [5] при вивченні рухливості йонів літію в інтеркальованих кристалах  $Nb_3Se_4Li$  методом ЯМР. У процесі інтеркаляції атоми літію йонізуються, передають  $2s^1$ -електрони матриці і тому знаходяться в зарядовому стані  $Li^+$  (конфігурація  $1s^2$ ).

Спектри ЯМР ізотопів  $^7Li$ ,  $^{69}Ga$  і  $^{71}Ga$  (ядерний спін  $I = 3/2$ ) записували на спектрометрі широких ліній методом швидкого безмодуляційного сканування магнетного поля в ділянці резонансних умов на частоті 13.495 МГц [6]. Застосування спін-детектора індукційного типу й цифрового накопичувача-аналізатора Ф37 забезпечили високу чутливість спектрометра. Дослідження ЯМР проведено на зразках-пакетах, що складаються з 10–15 монокристалічних пластин. Така методика виготовлення зразків значно збільшує відношення сигнал/шум.

Дослідження ЯКР на ізотопах  $^{69}Ga$ ,  $^{71}Ga$  і  $^7Li$  (з квадрупольними моментами  $eQ = +0.232 \times 10^{-24}$ ,  $+0.146 \times 10^{-24}$  і  $-0.042 \times 10^{-24}$  см<sup>2</sup> [7]) проведено стаціонарним методом на монокристалічних зразках об'ємом 0.25–10 см<sup>3</sup>. Використано типову схему спектрометра, яку звичайно застосовують при розгортці спектрів із синхронною демодуляцією резонансних сигналів [8]. Спектри записували методом зєман-модуляції при  $T = 291$  К.

## II. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Нам не вдалося виявити ЯМР-поглинання на ядрах  $^{69}Ga$  і  $^{71}Ga$  в інтеркальованих кристалах GaSe:Li. В SnTe:Ga кубічної сингонії таке поглинання спостерігали [9]. Очевидно, у першому випадку істотною є квадрупольна взаємодія ядер галію з неоднорідним (аксіально-симетричним [10]) електричним полем GaSe. Запишемо вираз для енергії квадрупольної взаємодії у випадку аксіально-симетричного електричного поля при відсутності магнетного поля [8]:

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

де  $M$  — магнетне квантове число, що приймає значення  $I, I-1, \dots, -I$ ,  $q_{zz}$  — градієнт електричного поля в місці розташування ядра. Якщо накласти магнетне поле вздовж осі симетрії електричного поля, енергія квадрупольної взаємодії просто складається з енергією взаємодії магнетного моменту ядра з магнетним полем.

З формули (1) видно, що квадрупольна взаємодія виникає лише при наявності як квадрупольного моменту, так і градієнта електричного поля  $q_{zz}$ . З огляду на особливості кристалічної структури GaSe

(кожен атом Ga оточений трьома атомами Se й одним атомом Ga) можна зробити висновок про значний градієнт  $q_{zz}$  на ядрах  $^{69}Ga$  і  $^{71}Ga$ . Очевидно, через значне квадрупольне розширення резонансних ліній ми не змогли спостерігати ЯМР на  $^{69}Ga$  і  $^{71}Ga$  в кристалах GaSe:Li.

Для перевірки цієї гіпотези проведено дослідження ЯКР на ізотопах галію в GaSe:Li. Коротко зупинимося на отриманих результатах, які яскравіше виражені на ядрах  $^{69}Ga$ . Згідно з правилами відбору для ядер зі спіном  $I = 3/2$  має спостерігатися один перехід ( $\pm 1/2 \leftrightarrow \pm 3/2$ ) [8], резонансна частота якого визначається виразом:

$$\nu = \frac{eQ \cdot q_{zz}}{2} \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}}, \quad (2)$$

де  $\eta$  — параметр асиметрії градієнта електричного поля на ядрі. Для GaSe  $\eta = 0$  [10].

Однак у спектрах ЯКР при  $T = 291$  К реєструються два чітко виражених дублети, вершини піків яких відповідають частотам 19.125; 19.133; 19.174 і 19.185 МГц (рис. 1). Поява двох дублетів зумовлена існуванням  $\epsilon$  і  $\gamma$ -політипів GaSe в досліджуваних зразках. Виникнення ж дублета пояснюється тим, що в елементарній ґратці кожного з політипів є два різні стани Ga [10].

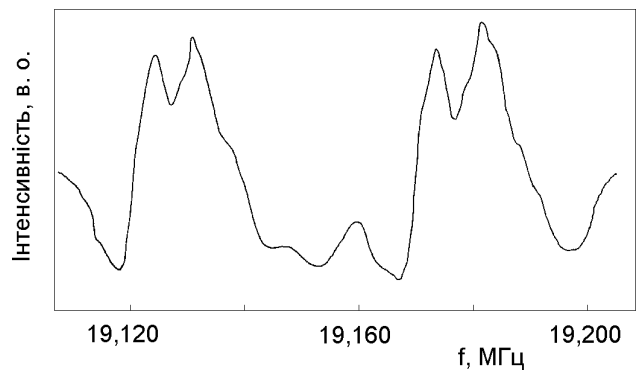


Рис. 1. Спектр ЯКР  $^{69}Ga$  в монокристалах GaSe при  $T = 291$  К. Наведена друга похідна резонансного поглинання.

Характер спектрів ЯКР (зокрема чіткість ліній та їхня інтенсивність) свідчить про великі градієнти  $q_{zz}$  на ядрах галію в  $\epsilon$  і  $\gamma$ -політипах GaSe, що унеможливило спостереження ЯМР на  $^{69}Ga$  і  $^{71}Ga$ . Протилежні результати отримано на ядрах  $^7Li$ . Незважаючи на наявність квадрупольного моменту, ЯКР на  $^7Li$  не спостерігаємо. Проте ЯМР-поглинання реєструється без труднощів. На рис. 2 зображено динаміку форми резонансної лінії залежно від концентрації  $N_{Li}$ . Криві б і в записано при різних напрямках магнетного поля В щодо шару.

Резонансні лінії є суперпозицією вузької та широкої ліній (рис. 2). При  $N_{Li} = 2.5 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$  на фоні широкої лінії малої інтенсивності спостерігаємо вузьку лінію ЯМР шириною  $\Delta B = 60 \div 80 \text{ мГс}$  (рис. 2а). У водяному розчині  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  вона була такою ж, тоді як у кристалічному  $\text{Li}_2\text{CO}_3$   $\Delta B > 1 \text{ Гс}$ .

У зразках з  $N_{Li} = 1.3 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$  спостерігаємо збільшення інтенсивності лише широкої лінії (рис. 2б, в). Слід відзначити, що часи ядерної спіногради релаксації  $T_1$  для компонент спектра досить різні. Останнє встановлено при вивченні динаміки зміни відносної інтенсивності компонент спектра при варіації рівня височастотного поля  $H_1$  на зразку.

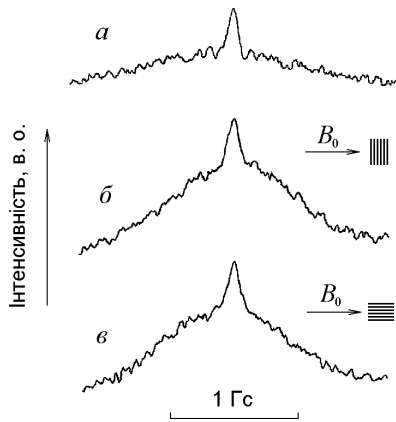


Рис. 2. Спектри ЯМР  ${}^7\text{Li}$  в інтеркальованих кристалах GaSe:Li при  $N_{Li} = 2.5 \times 10^{18}$  (а) та  $1.3 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$  (б, в).

Так, вузька лінія не зазнавала помітного насичення аж до  $H_1 = 50 \div 80 \text{ мГс}$ , тоді як насичення для широкої лінії відбувалося в полях  $H_1 = 5 \div 7 \text{ мГс}$ . У зв'язку з цим для одержання неспотвореної насичення картини спектра використовували невеликі значення  $H_1$ .

З проведеного комп'ютерного аналізу випливає, що форма вузьких резонансних ліній близька до лоренцової. Така форма характерна для рухливих ядер у рідинах, де швидко змінюється локальне поле ( $H_{\text{лок}}$ ) на ядрах не викликає розширення лінії. Таким чином, можна зробити висновок, що вузькій лінії відповідають йони  $\text{Li}^+$ , які не зв'язані жорстко з ґраткою, а рухаються між моношарами селену, тобто їхній стан подібний до стану йонів  $\text{Li}$  в рідині. Відсутність квадрупольного розширення вузьких ліній ЯМР при  $eQ \neq 0$  вказує на нульовий ґradient електричного поля на рухомих ядрах літію. Із порівняння ширини ліній ЯМР  ${}^7\text{Li}$  в GaSe і SnTe ( $\Delta B_{Li} \simeq 70$  і  $260 \text{ мГс}$ ) виходить, що інтенсивніша дифузія йонів літію відбувається в першому випадку.

Форма широких ліній ( $\Delta B = 700 \div 900 \text{ мГс}$ ) при  $N_{Li} = 2.5 \times 10^{18}$  і  $1.3 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$  близька до ґаус-

сової, що є типовим для фіксованих ядер у твердих тілах. Найімовірніше припустити, що широка лінія спектра пов'язана з тією частиною позитивно заряджених йонів  $\text{Li}^+$ , яка притягується до негативно заряджених моношарів селену і стає жорстко зв'язаною з ґраткою. Зі збільшенням  $N_{Li}$  кількість фіксованих йонів літію в міжшаровому просторі зростає, що проявляється у збільшенні інтенсивності широкої лінії (рис. 2а і б, в).

Як вище відзначалось, спектри ЯМР в інтеркальованих кристалах GaSe:Li є суперпозицією вузької та широкої ліній. Звідси випливає, що в міжшаровому просторі GaSe існують як рухливі йони, так і фіксовані йони  $\text{Li}^+$ . На користь висновку про два стани йонів літію служать аналогічні спектри, які ми отримали на ядрах  ${}^{23}\text{Na}$  в гіроскопічному тіосульфаті натрію.

Розширення ліній ЯМР на фіксованих ядрах  ${}^7\text{Li}$  може бути результатом як диполь-дипольної взаємодії ядер, так і квадрупольної взаємодії ядер з ґradientом електричного поля. Можливість розширення ліній за рахунок надтонкої взаємодії  ${}^7\text{Li}$  з носіями заряду виключається через низьку концентрацію дірок у GaSe:Li (таблиця).

Для диполь-дипольної взаємодії ширину ліній визначаємо локальним полем, що створюється ядром на сусідньому ядрі [11]:

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

де  $\hbar = h/2\pi$ ,  $h$  — постійна Планка,  $a$  — відстань між тотожними ядрами,  $\gamma$  — гіромагнетне відношення ядра. Ураховуючи відносний об'єм міжшарового простору в структурі GaSe, ми знайшли відстань між йонами  $\text{Li}^+$  при  $N_{Li} = 1.3 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$  ( $a = 19 \text{ \AA}$ ). Розраховане за формулою (3)  $H_{\text{лок}}$  складає  $1.58 \text{ мГс}$ , що значно менше від ширини широкої компоненти спектра ( $\Delta B = 700 \div 900 \text{ мГс}$ ). Таким чином, можна зробити висновок, що має місце квадрупольне розширення ліній ЯМР на фіксованих ядрах  ${}^7\text{Li}$ .

На рис. 2 наведені спектри ЯМР  ${}^7\text{Li}$ , які одержано при перпендикулярному (б) і паралельному (в) напрямкам магнетного поля  $B_0$  щодо шарів. Практично вони ідентичні. Це означає, що ґradient електричного поля на жорстко зв'язаних із ґраткою ядрах залишається майже незмінним при зміні напрямку  $B_0$ . Тому можна припустити, що фіксовані йони літію знаходяться в тетраедричних порожнечах, утворених моношарами селену сусідніх шарів. Утворення таких порожнеч цілком імовірно для  $\epsilon$  і  $\gamma$ -політипів GaSe [2, 10].

Необхідно підкреслити, що сам факт спостереження ЯМР на ядрах  ${}^7\text{Li}$  (при відсутності ЯКР-сигналів) свідчить про дуже незначний ґradient  $q_{zz}$  в міжшаровому просторі GaSe. І тому квадрупольні ефекти виявляються лише в розширенні резонансних ліній ЯМР.

- [1] Y. Depeursinge, *Nuovo Cimento* **64 B**, 111 (1981).  
 [2] S. D. Letyuchenko, E. I. Slynko, K. D. Tovstyuk, O. G. Khandozhko, N. K. Tovstyuk, *Phys. Status Solidi B* **128**, K87 (1985).  
 [3] И. И. Григорчак, З. Д. Ковалюк, С. П. Юрценюк, *Неорг. матер.* **17**, 412 (1981).  
 [4] З. Д. Ковалюк, В. К. Лукьянюк, *Журн. прикл. спектроскоп.* **47**, 850 (1987).  
 [5] Ю. Г. Кригер, А. В. Мищенко, А. Р. Семенов, С. В. Ткачев, В. Е. Федеров, *Физ. тверд. тела* **42**, 251 (2000).  
 [6] А. Г. Хандожко, Е. И. Слынько, В. Н. Ермаков, *Приборы техн. эксп.* **1**, 129 (1980).  
 [7] М. В. Власова, Н. К. Каказей, А. М. Калиниченко, А. С. Литовченко, *Радиоспектроскопические свойства неорганических материалов. Справочник* (Наукова думка, Киев, 1987).  
 [8] В. С. Гречишкин, *Ядерные квадрупольные взаимодействия в твердых телах* (Наука, Москва, 1973).  
 [9] Е. И. Слынько, А. Г. Хандожко, С. Д. Летюченко, А. Г. Копыл, В. Н. Кравченко, *Материалы электронной техники* Сб. научн. труд., (Днепропетровск, 1987).  
 [10] I. T. Bastov, I. D. Cambell, H. J. Whitfield, *Solid State Commun.* **39**, 307 (1981).  
 [11] А. Абрагам, *Ядерный магнетизм* (Иностран. лит., Москва, 1963).

### THE STATE OF Li IONS IN INTERCALATED CRYSTALS GaSe:Li

Z. D. Kovalyuk<sup>1</sup>, V. V. Slynko<sup>1</sup>, O. G. Khandozhko<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Chernivtsi Department of the Institute of Materials Science Problems of the National Acad. Sci. of Ukraine,  
5 I. Vilde Str., Chernivtsi, UA-58001, Ukraine,*

<sup>2</sup>*Yu. Fed'kovych Chernivtsi National University,  
2 Kotsyubinski Str., Chernivtsi, UA-58012, Ukraine*

The NMR and NQR spectra of the <sup>69</sup>Ga, <sup>71</sup>Ga, <sup>7</sup>Li isotopes have been investigated in intercalated GaSe:Li crystals with  $N_{\text{Li}} = 2.5 \times 10^{18}$  and  $1.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . The character of NMR spectra of <sup>7</sup>Li specifies the existence in the interlayer space of two lithium states-mobile Li<sup>+</sup> ions and fixed ones. The quadrupole broadening of the resonance lines is observed in the last case.