ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 6, № 3 (2002) с. 343–346

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 6, No. 3 (2002) p. 343–346

СТАН ЙОНІВ ЛІТІЮ В ІНТЕРКАЛЬОВАНИХ КРИСТАЛАХ GaSe:Li

З. Д. Ковалюк[1], В. В. Слинько[1], О. Г. Хандожко[2]
[1] *Чернівецьке відділення інституту проблем матеріялознавства НАН України,*
вул. І. Вільде, 5, Чернівці, 58001, Україна
[2] *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 ^{69}Ga, ^{71}Ga, ^{7}Li в інтеркальованих кристалах GaSe:Li з концентрацією $N_{\mathrm{Li}} = 2.5 \times 10^{18}$ см$^{-3}$ і 1.3×10^{20} см$^{-3}$. Характер спектрів ЯМР ^{7}Li свідчить про існування в міжшаровому просторі двох станів йонів літію — рухливих йонів Li^{+} 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 матеріялами для дослідження внутрішньої рухливости 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 ^{7}Li (ядерний спін $I = 3/2$, йонний радіус $R_{\mathrm{Li}^+} = 0.68$ Å) в кубічних кристалах SnTe, леґованих літієм [2]. Резонансні спектри за формою та структурою були схожі на аналогічні спектри ^{7}Li у водному розчині Li$_2$SO$_4$, що свідчило про дифузію 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 магнетного (ЯМР) та ядерного квадрупольного (ЯКР) резонансів на ізотопах ^{69}Ga, ^{71}Ga та ^{7}Li в інтеркальованих кристалах GaSe:Li і на їхній основі проаналізовано стан домішкової системи.

I. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Кристали GaSe отримані методом Бріджмена, при якому, в основному, одержують (згідно з рентґенівськими даними) гексагональну ε-модифікацію GaSe. У ε-GaSe елементарна ґратка охоплює два 4-кратних шари, зміщені один щодо іншого паралельно площині oxy на величину $\alpha/2$, де α — параметр ґратки [1]. Інтеркалювання GaSe літієм проведено електрохемічним 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 діяпазоні. 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}, см$^{-3}$	p, см$^{-3}$	$\sigma_{\perp C}$, Ом$^{-1}\cdot$см$^{-1}$	$\mu_{\perp C}$, см^2/В$\cdot$ с
GaSe	–	4.1×10^{14}	1.64×10^{-3}	25
GaSe:Li	2.5×10^{18}	1.2×10^{14}	3.84×10^{-4}	20
GaSe:Li	1.3×10^{20}	6.0×10^{13}	1.54×10^{-4}	16

Таблиця. Електричні параметри GaSe, інтеркальованого літієм.

У вільному стані атоми літію мають електронну конфіґурацію $1s^2 2s^1$. Відсутність ЕПР сиґналу на йонах Li в GaSe свідчить про те, що вони вже не володіють неспареним спіном. Очевидно, тут є ефект, установлений в [5] при вивченні рухливости йонів літію в інтеркальованих кристалах Nb_3Se_4:Li методом ЯМР. У процесі інтеркаляції атоми літію йонізуються, передають $2s^1$-електрони матриці і тому знаходяться в зарядовому стані Li^+ (конфіґурація $1s^2$).

Спектри ЯМР ізотопів ^{7}Li, ^{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 сиґнал/шум.

Дослідження ЯКР на ізотопах ^{69}Ga, ^{71}Ga і ^{7}Li (з квадрупольними моментами $eQ = +0.232 \times 10^{-24}$, $+0.146 \times 10^{-24}$ і -0.042×10^{-24} см^2 [7]) проведено стаціонарним методом на монокристалічних зразках об'ємом 0.25–10 см^3. Використано типову схему спектрометра, яку звичайно застосовують при розгортці спектрів із синхронною демодуляцією резонансних сиґналів [8]. Спектри записували методом зеєман-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 синґонії таке поглинання спостерігали [9]. Очевидно, у першому випадку істотною є квадрупольна взаємодія ядер галію з неоднорідним (аксіяльно-симетричним [10]) електричним полем GaSe. Запишемо вираз для енерґії квадрупольної взаємодії у випадку аксіяльно-симетричного електричного поля при відсутності магнетного поля [8]:

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

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

З формули (1) видно, що квадрупольна взаємодія виникає лише при наявності як квадрупольного моменту, так і ґрадієнта 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 ґрадієнт 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 ґалію 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:

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

де η — параметр асиметрії ґрадієнта 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 ε і γ-політипів GaSe в досліджуваних зразках. Виникнення ж дублета пояснюється тим, що в елементарній ґратці кожного з політипів є два різні стани Ga [10].

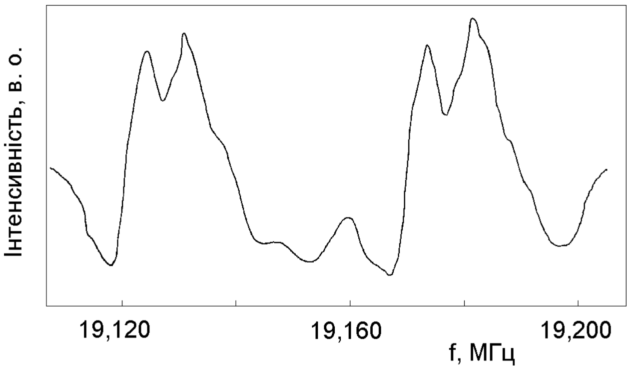

Рис. 1. Спектр ЯКР ^{69}Ga в монокристалах GaSe при $T = 291$ К. Наведена друга похідна резонансного поглинання.

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

Резонансні лінії є суперпозицією вузької та широкої ліній (рис. 2). При $N_{\rm Li} = 2.5 \times 10^{18}$ см$^{-3}$ на фоні широкої лінії малої інтенсивности спостерігаємо вузьку лінію ЯМР шириною $\Delta B = 60 \div 80$ мҐс (рис. 2а). У водяному розчині $\rm Li_2SO_4$ вона була такою ж, тоді як у кристалічному $\rm Li_2CO_3$ $\Delta B > 1$ Ґс.

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

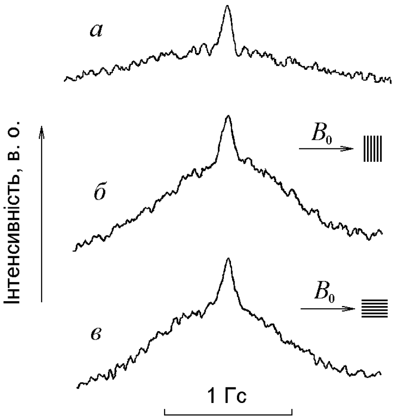

Рис. 2. Спектри ЯМР ^{7}Li в інтеркальованих кристалах GaSe:Li при $N_{\rm Li} = 2.5 \times 10^{18}$ (а) та 1.3×10^{20} см$^{-3}$ (б, в).

Так, вузька лінія не зазнавала помітного насичення аж до $H_1 = 50 \div 80$ мҐс, тоді як насичення для широкої лінії відбувалося в полях $H_1 = 5 \div 7$ мҐс. У зв'язку з цим для одержання неспотвореної насиченням 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 швидка зміна локального поля ($H_{\text{лок}}$) на ядрах не викликає розширення лінії. Таким чином, можна зробити висновок, що вузькій лінії відповідають йони $\rm Li^+$, які не зв'язані жорстко з ґраткою, а рухаються між моношарами селену, тобто їхній стан подібний до стану йонів Li в рідині. Відсутність квадрупольного розширення вузьких ліній ЯМР при $eQ \neq 0$ вказує на нульовий ґрадієнт електричного поля на рухомих ядрах літію. Із порівняння ширини ліній ЯМР ^{7}Li в GaSe і SnTe ($\Delta B_{\rm Li} \simeq 70$ і 260 мҐс) виходить, що інтенсивніша дифузія йонів літію відбувається в першому випадку.

Форма широких ліній ($\Delta B = 700 \div 900$ мҐс) при $N_{\rm Li} = 2.5 \times 10^{18}$ і 1.3×10^{20} см$^{-3}$ близька до ґаусової, що є типовим для фіксованих ядер у твердих тілах. Найймовірніше припустити, що широка лінія спектра пов'язана з тією частиною позитивно заряджених йонів $\rm Li^+$, яка притягується до неґативно заряджених моношарів селену і стає жорстко зв'язаною з ґраткою. Зі збільшенням $N_{\rm Li}$ кількість фіксованих йонів літію в міжшаровому просторі зростає, що проявляється у збільшенні інтенсивности 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 $\rm Li^+$. На користь висновку про два стани йонів літію служать аналогічні спектри, які ми отримали на ядрах ^{23}Na в гігроскопічному тіосульфаті натрію.

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

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

$$H_{\text{лок}} = \frac{\hbar\gamma}{a^3}, \tag{3}$$

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

На рис. 2 наведені спектри ЯМР ^{7}Li, які одержано при перпендикулярному (б) і паралельному (в) напрямках магнетного поля $\mathbf{B}_0$ щодо шарів. Практично вони ідентичні. Це означає, що ґрадієнт електричного поля на жорстко зв'язаних із ґраткою ядрах залишається майже незмінним при зміні напрямку $\mathbf{B}_0$. Тому можна припустити, що фіксовані йони літію знаходяться в тетраедричних порожнечах, утворених моношарами селену сусідніх шарів. Утворення таких порожнеч цілком імовірно для ε і γ-політипів GaSe [2,10].

Необхідно підкреслити, що сам факт спостереження ЯМР на ядрах ^{7}Li (при відсутності ЯКР-сиґналів) свідчить про дуже незначний ґрадієнт 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 електронной 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* (Иностр. лит., Москва, 1963).

THE STATE OF Li IONS IN INTERCALATED CRYSTALS GaSe:Li

Z. D. Kovalyuk[1], V. V. Slynko[1], O. G. Khandozhko[2]
[1] *Chernivtsi Department of the Institute of Materials Science Problems of the National Acad. Sci. of Ukraine, 5 I. Vilde Str., Chernivtsi, UA–58001, Ukraine,*
[2] *Yu. Fed'kovych Chernivtsi National University, 2 Kotsyubinski Str., Chernivtsi, UA–58012, Ukraine*

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