

Viskovatich A.V., Zhigunov D.M. Reduction-induced polarons and optical response of Mg-doped LiNbO₃ crystals // *Appl. Phys. B.* – 2004. – Vol. 78. – P. 759–764. 18. Ахмадуллин И.Ш., Голенищев-Кутузов В.А., Мигачев С.А., Миронов С.П. Низкотемпературная электропроводность кристаллов ниобата лития конгруэнтного состава // *Физика твердого тела.* – 1998. – Т. 40, № 7. – С. 1307–1309. 19. Kim Ch.-D., Joo G.-T., Kim H.-G. Anomalous dielectric relaxation in reduced LiNbO₃ single crystals // *Jpn. J. Appl. Phys.* – 1997. – Vol. 36. – P. 5555–5557.

УДК 539.143.4:537.311.322

О.Г. Хандожко, Г.І. Ластівка, З.Д. Ковалюк¹

Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
¹Чернівецьке відділення Інституту проблем матеріалознавства НАН України

ЯМР ⁷Li В ІНТЕРКАЛЬОВАНОМУ КРИСТАЛІ GaSe:Li

Ó Хандожко О.Г., Ластівка Г.І., Ковалюк З.Д., 2008

O.G. Khandozhko, G.I. Lastivka, Z.D. Kovalyuk

NMR ⁷Li IN INTERCALATED CRYSTAL GaSe:Li

Ó Khandozhko O.G., Lastivka G.I., Kovalyuk Z.D., 2008

За допомогою ядерного магнітного резонансу (ЯМР) встановлено, що в міжшаровому просторі інтеркальованої Li шаруватої сполуки GaSe існують два стани літію – рухомі іони Li⁺ та фіксовані, жорстко пов'язані з ґраткою. Спостереження ЯМР в градієнтному магнітному полі дало можливість отримати інформацію про просторовий розподіл інтеркалянту в об'ємі зразка GaSe.

By means of the nuclear magnetic resonance method (NMR) was established, that in an intercalated GaSe there are two condition of an impurity Li – mobile and fixed. The spatial distribution of an intercalated Li impurity in GaSe samples is considered. Observation of NMR spectra in gradient magnetic field enables to receive information about distribution of lithium ions in a volume of a sample of layered compound GaSe.

Вступ

Шаруваті кристали групи GaS є унікальними матеріалами для дослідження внутрішньої рухливості іонів у твердих тілах. Структура таких кристалів складається із чотирикратних шарів, упакованих у послідовності аніон-катіон-катіон-аніон (рис. 1). У шарах діє переважно ковалентний зв'язок, між шарами – слабкий зв'язок типу Ван-дер-Ваальса [1]. Методом інтеркалювання можна вводити у ван-дер-ваальсовий простір домішки і вивчати механізми іонного переносу. Особливо цікаві у цьому розумінні іони з малим іонним радіусом, що схильні до дифузії. Дослідження рухливості домішкових іонів у кристалічних структурах має як фундаментальний, так і прикладний аспект. Особливий інтерес становлять “легкі” атоми H, Li, Na, з малим іонним радіусом у зв'язку з розробкою нових матеріалів для нетрадиційних джерел енергії. Сьогодні найінтенсивніше вивчаються суперіонні провідники з Li- і Na- іонною провідністю, оскільки саме вони дають максимальний виграш в енергії при оптимальних розмірах джерел струму [2].

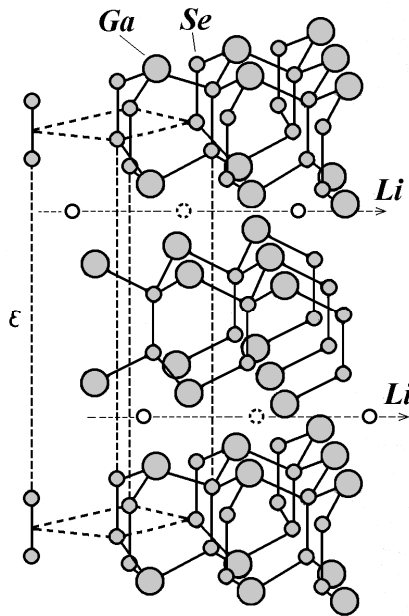


Рис. 1. Кристалічна структура селеніду галію.
Умовно показана міжшарова дифузія літію

Експеримент

У нашому випадку інтеркалювання GaSe літієм виконано електрохімічним методом, під час якого зразок перебуває у контакті з електролітом. На основі радіоізотопного аналізу встановлено, що концентрація впроваджених іонів інтеркалянту зростає із збільшенням величини сили струму і часу [3]. Отже, змінюючи вказані параметри, можна одержувати концентрації впроваджених домішок у широкому діапазоні. Але метод радіоізотопного аналізу, як і електрохімічна оцінка, дає тільки інтегральну оцінку кількості введеної у міжшаровий простір речовини. Проте тут немає інформації про локальний стан домішки-інтеркалянту і важко зробити однозначний висновок про оптимальний час тривалості процесу інтеркаляції. У такому разі метод ЯМР дає найнадійніші дані як про стан домішки-інтеркалянту, так і про її вміст у міжшаровому просторі GaSe.

Спектри ЯМР ${}^7\text{Li}$ у 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 [4]. Доволі високу чутливість спектрометра (5×10^{17} спінів/см³) досягали завдяки застосуванню спін-детектора індукційного типу [5] і цифрового нагромаджувача-аналізатора.

Двофазність стану інтеркальованого літію в GaSe

Ядерний магнітний резонанс ізоотопів ${}^7\text{Li}$ спостерігали на зразках GaSe з розмірами $4 \times 8 \times 3$ мм³. На рис. 2 показано спектр ЯМР ${}^7\text{Li}$ у зразку GaSe, інтеркальованого літієм. Резонансні спектри є суперпозицією вузької та широкої ліній (рис. 2, б). При $N_{\text{Li}} = 2,5 \cdot 10^{18}$ см⁻³ на фоні широкої лінії порівняно малої інтенсивності спостерігається вузька лінія ЯМР ${}^7\text{Li}$ завширшки $DB=60-80$ мГц (рис. 2, а). Зауважимо, що у водному розчині Li_2SO_4 ширина лінії (DB) ${}^7\text{Li}$ була такого самого порядку, у той час як в кристалічному Li_2CO_3 вона становила більше ніж 1Гс. Наведений спектр за інтегральною інтенсивністю дає можливість оцінити загальну кількість введеної домішки, а також зміст кожної фази окремо.

У зразках з $N_{\text{Li}}=1,3 \cdot 10^{20}$ см⁻³ спостерігається збільшення інтенсивності лише широкої лінії (рис. 2, б). Варто відмітити, що часи ядерної спін-граткової релаксації T_1 для компонент спектра доволі різні. Останнє встановлено під час вивчення динаміки зміни відносної інтенсивності компонент спектра у разі варіації рівня високочастотного поля H_1 на зразку.

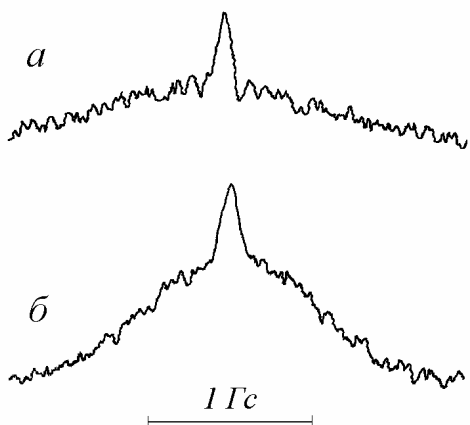


Рис. 2 Спектри ЯМР ${}^7\text{Li}$ в інтеркальованих кристалах GaSe:Li при $N_{\text{Li}} = 2,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (а) та $N_{\text{Li}} = 1,3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (б)

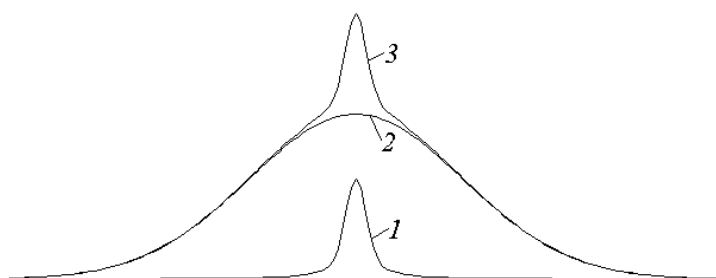


Рис. 3. Комп'ютерне моделювання спектра ЯМР ${}^7\text{Li}$ у GaSe : 1, 2 – складові спектра, 3 – сума ліній 1 і 2

Наприклад, вузька лінія не зазнавала помітного насичення аж до $H_1 = 50\text{--}80$ мГс, у той час як насичення для широкої лінії відбувалося в полях $H_1 = 5\text{--}7$ мГс. У зв'язку із цим для одержання неспотвореної насиченням форми спектра використовували невеликі значення H_1 (1–2 мГс).

З виконаного комп'ютерного аналізу (рис. 3) зрозуміло, що форма вузької резонансної лінії близька до лоренцової. Така форма характерна для рухливих ядер у рідинах, де швидка зміна локального поля ($H_{\text{лок}}$) усереднює дипольну взаємодію між резонуючими ядрами і зумовлює звуження лінії. Отже, можна зробити висновок, що вузькій лінії відповідають іони Li^+ , які не зв'язані жорстко з ґраткою, а рухаються між моношарами селену, тобто їхній стан подібний до стану іонів Li в рідині.

Форма широких ліній ($DB = 700\text{--}900$ мГс) при $N_{\text{Li}} = 2,5 \cdot 10^{18}$ і $1,3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ є гауссовою (рис. 3, 2), що є типовим для фіксованих ядер у твердих тілах. Найімовірніше 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. Із збільшенням N_{Li} кількість фіксованих іонів літію в міжшаровому просторі зростає, що проявляється у збільшенні інтенсивності широкої лінії (рис. 2, а і б).

Отже, спектри ЯМР в інтеркальованих кристалах GaSe:Li є суперпозицією вузької та широкої ліній. Звідси випливає, що в міжшаровому просторі GaSe існують як рухливі іони Li^+ , так і фіксовані іони, жорстко зв'язані з ґраткою. На користь висновку про два стани іонів літію слугують аналогічні спектри, отримані нами на ядрах ${}^{23}\text{Na}$ в гігроскопічному тіосульфаті натрію (рис. 4). У цьому разі досліджуваний зразок містить в собі іони Na у водному розчині (вузька компонента) і одночасно у нерозчиненій кристалічній фазі (широка лінія).

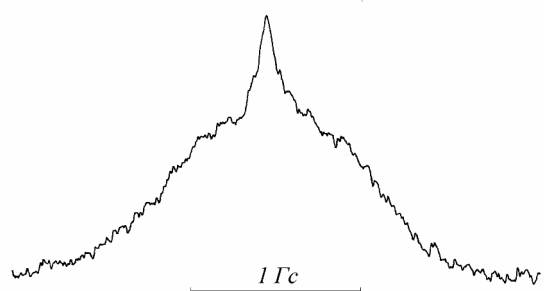


Рис. 4. Спектр ЯМР ${}^{23}\text{Na}$ в тіосульфаті натрію

ЯМР ${}^7\text{Li}$ у градієнтному магнітному полі

Наявність двовимірної атомної рухливості лужних металів у міжшаровому просторі шаруватих кристалів дає змогу за допомогою ЯМР спостерігати однорідність розподілу інтеркалянту. Така можливість ґрунтується на відомому принципі ЯМР-томографії [6], де спостереження резонансу від різних частин об'єкта виконують в градієнтному магнітному полі. З отриманої інформації у вигляді розподілу інтенсивності резонансного сигналу формується

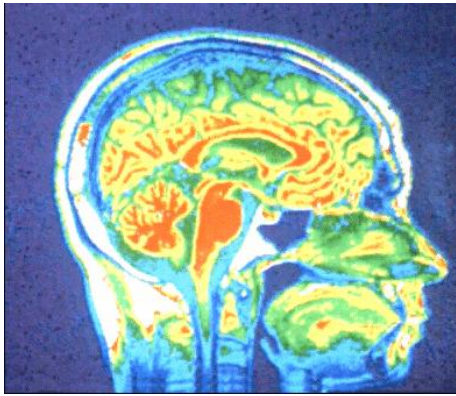


Рис. 5. Зображення голови людини, отримане за допомогою ЯМР-томографа

зображення досліджуваного об'єкта (рис. 5). Для біологічних об'єктів джерелом такої інформації найчастіше використовується ЯМР водню – ^1H .

Ідея ядерно-магнітної томографії спрощено ілюструється на рис. 6. Якщо пробірки з водою розміщуються в однорідному магнітному полі лінії від кожної судини зливаються в одну резонансну лінію, що задовольняє умову $w = g \times H_0$ (w – частота збуджуючого р.ч. поля, g – гіромагнітне відношення для досліджуваного ядра, H_0 – резонансне поле). Але під час накладання скануючого поля, яке має градієнт, можна спостерігати спектр із розділених ліній, що відображають наявність пробірок з різним вмістом рідини.

Для дослідження розподілу Li застосовувалися зразки у вигляді пакетів з набору тонких монокристалічних пластин селеніду галію, інтеркальованого літієм. Розмір пакетів прямокутної форми також становив $4 \times 8 \times 3 \text{ мм}^3$. В однорідному магнітному полі в цьому пакеті спостерігається вузька лінія ^7Li завширшки 60–80 мГс.

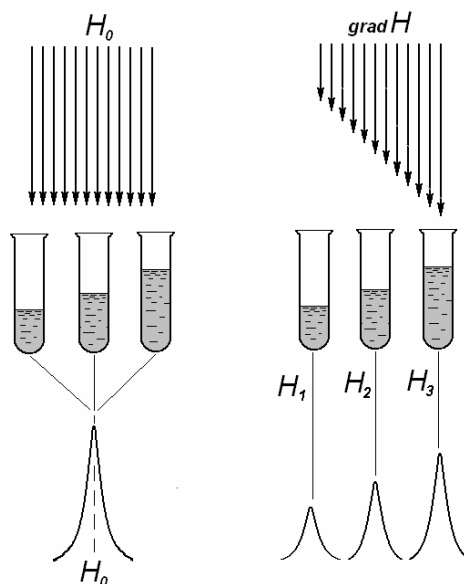


Рис. 6. Принцип ЯМР-томографії:

а – резонансний спектр в однорідному магнітному полі;

б – умовне зображення трьох пробірок з різним вмістом води у градієнтному полі

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. 7.

Градієнт магнітного поля спрямовано вздовж кристалічної осі c , тобто ортогонально атомним шарам. Під час такого розташування 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 ^7Li , кожна з яких має своє резонансне поле i , відповідно, просторові координати шару. У реальному ж спектрі лінії міжшарового літію перекриваються через природні механізми розширення і реєструється усереднений профіль розподілу інтеркалянту. Для послаблення впливу твердої фази Li на спектр рухливого компонента спостереження

виконували при підвищеному ВЧ полі на зразку (80–100 мГц), при якому широка резонансна лінія насичується, а інтенсивність вузької – сильно зростає. У деяких випадках, у разі підвищеного вмісту літію, вдається спостерігати окремі лінії, що виділяються на фоні інших, що, очевидно, вказує на надлишок інтеркалянту в окремих пластинах пакета. На рис. 8 зображені експериментальні спектри ЯМР ${}^7\text{Li}$ в інтеркальованому літієм GaSe в однорідному і градієнтному магнітних полях.

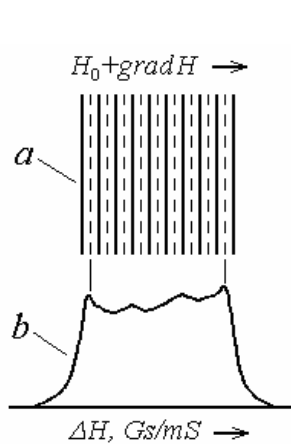


Рис. 7. Схема отримання профілю сигналу ЯМР ${}^7\text{Li}$ в інтеркальованому GaSe під час накладання градієнта магнітного поля. Паралельні пунктирні лінії – шари Li

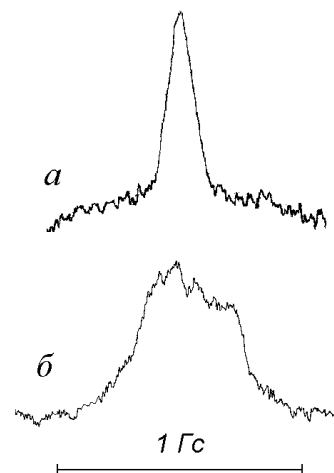


Рис. 8. ЯМР ${}^7\text{Li}$ в інтеркальованому GaSe: а – в однорідному магнітному полі; б – у присутності градієнта магнітного поля вздовж осі c. Частота резонансу 13,495 МГц, $T=293\text{K}$

Висновки

1. На основі досліджень спектрів ЯМР ${}^7\text{Li}$ 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.

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

Автори висловлюють щире подяку д-ру фіз.-мат. наук Є.І. Слинько за підтримку цієї роботи.

1. Depeursinge Y. *Electronic // IL Nuovo Cimento*. – 1981. – **64 В.** – Р. 111–150. 2. Иванов-Шниц А.К., Демьянец Л.Н. // *Природа*. – 2003. – **12**. – С. 35–43. 3. Григорчак И.И., Ковалюк З.Д., Юрценюк С.П. // *Неорганические материалы*. – 1981. – **17**. – С. 412–415. 4. Хандожко А.Г., Ермаков В.И., Слинько Е.И. // *ПТЭ*. – 1980. – **1**. – С. 129–132. 5. Хандожко О.Г., Слинько Є.І. // *Вісн. держ. ун-ту “Львівська політехніка”*. – 2000. – **397**. – С. 54–57. 6. Эрнст Р., Боденхаузен Дж., Вокаун А. *ЯМР в одном и двух измерениях*. – М., 1990.