

## ПОРІВНЯННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДЕТЕКТУВАННЯ ЯКР МЕТОДАМИ НЕПЕРЕРВНОГО ТА ІМПУЛЬСНОГО СПОСТЕРЕЖЕННЯ

© Хандожко В.О., Саміла А.П., Політанський Л.Ф. 2013

V.O. Khandozhko, A.P. Samila, L.F. Politansky  
Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University

## COMPARISON RESULTS OF SENSING NQR USING CONTINUOUS WAVE AND PULSED NQR - FFT SPECTROMETERS

© Khandozhko V.O., Samila A.P., Politansky L.F. 2013

Traditional continuous wave methods of observation of NMR and NQR is now almost completely superseded by pulse Fourier transform spectroscopy. Compared with the method of continuous frequency scanning, pulse Fourier transform spectroscopy has advantages, which consists in a high sensitivity, increased spectrum resolution, much less distortion of the lines shape. In addition, pulse spectroscopy provides a reduction in the time of observation compared with stationary methods.

The aim of the paper is to determine the effectiveness of assessment of output materials for photoelectronics by NQR hardware methods.

The comparison of the NQR spectra obtained by the method of continuous passage of the resonance lines and the pulse method with a fast Fourier transformation are performed in this paper. Research was done both on the nitrogen containing substance and the annealed GaSe and InSe crystals important for heterostructures production. Resonance of nitrogen  $^{14}\text{N}$  nuclei is in the low-frequency region (100 kHz – 5 MHz) and has a weak intensity, caused by small value of the quantum transitions energy. Obtained results indicate a higher resolution of NQR pulse spectroscopy in comparison with continuous spectroscopy.

Based on these experimental results it can be concluded that the same signal / noise ratio, methods of continuous frequency scanning and pulsed excitation provide identical results, but the shapes of resonance lines obtained using these methods are different.

In the pulse method there is a simultaneous response of all resonant transitions, i.e. it is recorded that response of nuclear induction over which the Fourier transform is made. In case of stationary technique – slow passage of resonance while maintaining a quasi-equilibrium nuclear spin excitation conditions is made at a single frequency. This leads to a decrease in the spectrometer sensitivity, so that the registration process is much longer. Application of NQR pulse method of fast Fourier transform for the study of layered semiconductors is more appropriate than the stationary method based on continuous frequency scanning in resonance area. Pulse method provides better spectra resolution, and also enables to determine a time of nuclear spin relaxation.

It was found that in both cases the spectra with the same values of the signal / noise ratio can be obtained, while in the pulse method the time of spectra determination is for an order of magnitude smaller compared with the method of continuous passage.

Keywords - NQR spectra, nitrogen compounds, layered semiconductors, Fourier transform

**Проведено порівняння спектрів ЯКР, отриманих методами неперервного проходження резонансних ліній та імпульсного зі швидким Фур'є-перетворенням. Встановлено, що в обох випадках можна отримати спектри з однаковими значеннями сигнал / шум, при цьому в імпульсному методі час реєстрації спектрів є на порядок меншим у порівнянні з методом неперервного проходження. Крім того, застосування імпульсного методу забезпечує кращу роздільну здатність в спектрі при неспотвореній формі резонансних ліній, що є важливим при дослідженні шаруватих напівпровідникових матеріалів, резонансні спектри яких є складними і займають широкий частотний діапазон.**

**Ключові слова - спектри ЯКР, сполуки азоту, шаруваті напівпровідники, Фур'є перетворення**

### **Вступ**

Традиційні стаціонарні методи спостереження ЯМР і ЯКР [1] в даний час майже повністю витіснені імпульсною Фур'є-спектроскопією [2, 3]. У порівнянні з методом неперервного сканування частоти, імпульсна фур'є-спектроскопія має переваги, що полягають в більш високій чутливості, підвищеній роздільній здатності спектру, значно меншими спотвореннями форми ліній. Крім того, імпульсна спектроскопія забезпечує скорочення часу спостереження у порівнянні зі стаціонарними методами.

Вперше ЯКР в шаруватих напівпровідниках групи GaS вивчався в роботах [4, 5] із застосуванням як стаціонарної, так і імпульсної методики спостереження. В процесі досліджень використовувались полікристалічні зразки і зразки з малою кристалічною досконалістю, тому спостережувані спектри відрізнялись невисокою роздільною здатністю. В роботах не приводилось порівняння характеристик стаціонарного та імпульсного методів спостереження ЯКР. В нашій роботі приведені дослідження на відпалених кристалах GaSe та InSe. Режим відпалу забезпечує покращення електричних та фізичних параметрів кристалів, що уможливорює їх застосування для виготовлення гетероструктур. Метою роботи є визначення придатності апаратних методів ЯКР при оцінюванні якості вихідних матеріалів фотоелектроніки.

В роботі на основі зіставлення резонансних спектрів ЯКР, що отримані стаціонарним та імпульсним методами, показана доцільність їх застосування при дослідженні шаруватих напівпровідників GaSe та InSe.

### **ЯКР в сполуках азоту**

Для проведення досліджень використовувались спектрометри ЯКР автодинного та імпульсного типів лабораторного виготовлення.

У радіоспектрометрі з неперервним проходженням резонансу в якості чутливого давача використано генератор слабких коливань на польових транзисторах [6]. Напруга на контурі зі зразком становила 50-500 мВ. Імпульсний спектрометр ЯКР з фур'є-перетворенням спаду спінової індукції є аналогічним зі спектрометром приведеним в [3], однак замість вихідної радіолампи передавача в нашому випадку застосований потужний польовий транзистор з імпульсною потужністю до 1 кВт.

Результати досліджень з використанням спектрометра ЯКР автодинного типу показали, що резонанс ядер азоту  $^{14}\text{N}$  розміщений в низькочастотній області (100 кГц - 5 МГц) і відрізняється слабкою інтенсивністю, обумовленою малим значенням енергії квантових переходів. Можливість спостереження ЯКР ізотопів азоту вказує на задовільну чутливість спектрометра.

На рис.1 приведено результати опромінення кристалічного зразку  $\text{NaNO}_2$  радіочастотним імпульсом тривалістю  $\tau = 10$  мкс з потужністю  $P_i = 300$  Вт масою 10 г. На рис.1, а зображений перехідний процес в зразку після дії радіочастотного імпульсу, що являє собою биття коливань несучої частоти і частоти резонансу ядер азоту  $^{14}\text{N}$  в даній сполуці. Тривалість спаду спінової індукції (СІ) характеризує ефективний час спін-спінової релаксації ( $T_2^*$ ) і найбільш близько відображає ширину лінії. Результатом швидкого фур'є-перетворення (ШПФ) перехідного процесу є

резонансна лінія на частоті 4652,8 кГц (рис. 1, б). Початок дії імпульсу збігається з початком відліку шкали по осі «х». Ширина лінії, виміряна на її половині висоти, становила близько 500 Гц. Для проведення ШПФ і тимчасового усереднення використовувалося програмне забезпечення цифрового осцилографа «BORDO 421» [7].

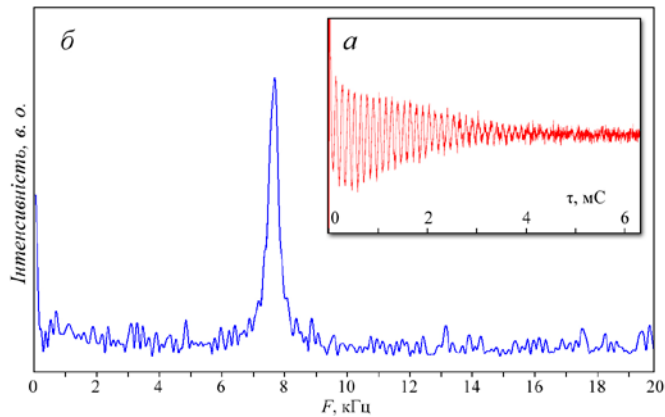


Рис. 1. Ядерний квадрупольний резонанс  $^{14}\text{N}$  в  $\text{NaNO}_2$ , отриманий на імпульсному спектрометрі. Частота імпульсу збудження  $F = 4,645$  МГц.

Результати імпульсного спостереження ЯКР  $^{14}\text{N}$  в гексаметилентетраміні (уротропін)  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$  масою 2 г приведені на рис.2. Параметри імпульсу збудження були аналогічними з параметрами імпульсу спостереження ЯКР у  $\text{NaNO}_2$ . Отримані результати вказують на вищу роздільну здатність імпульсної спектроскопії ЯКР в порівнянні з неперервною.

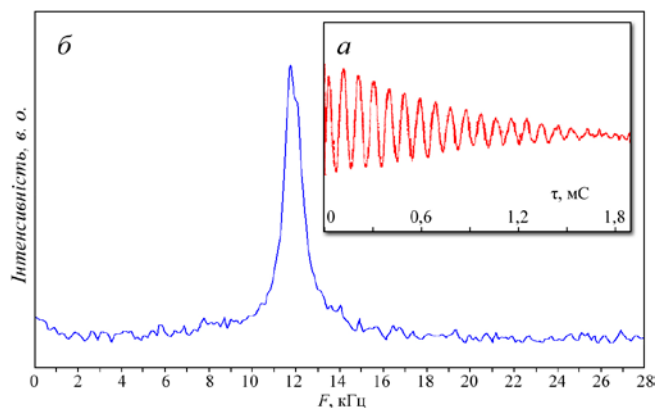


Рис. 2. Спад спінової індукції ЯКР  $^{14}\text{N}$  в уротропіні – а, та Фур'є-представлення резонансної лінії в результаті ШПФ сигналу ССІ – б.

Із зіставлення збільшених за масштаб фрагментів ліній  $^{14}\text{N}$ , отриманих імпульсним та неперервним методами ЯКР (рис.3, а, б) випливає, що має місце розщеплення лінії (рис.3, а) обумовлене наявністю нееквівалентних груп азоту в молекулі гексаметилентетраміну  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ , що спостерігалось авторами роботи [6].

Зауважимо, що час реєстрації лінії, отриманої імпульсним методом склав менше 1 хв. Для досягнення такого ж співвідношення сигнал / шум при реєстрації лінії методом неперервного проходження значення часу реєстрації перевищило 10 хв.

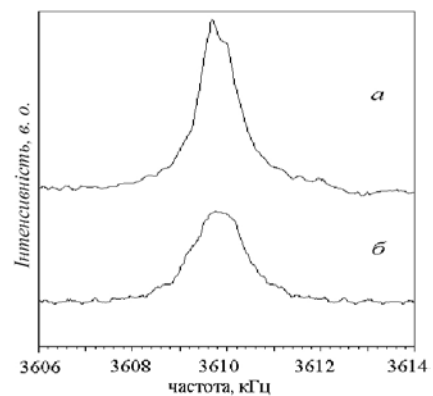


Рис.3. Лінії ЯКР  $^{14}\text{N}$  у спектрах уротропіну, отриманих імпульсним методом (а) і методом неперервного проходження (б) в  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$  з модуляцією Зесмана.

## ЯКР в селенідах галію та індію

Шаруваті напівпровідникові сполуки GaSe та InSe є перспективними матеріалами для фотоелектричних пристроїв на основі «оптичного контакту»  $p$ -GaSe -  $n$ -InSe [8]. Встановлено, що якість  $p$  -  $n$ -переходу суттєво залежить від передісторії матеріалу, що зумовлена, головним чином, відпалом вихідного матеріалу [9]. Шаруватим сполукам GaSe та InSe притаманна дефектність кристалічної структури - політипія, упорядкування в якій піддається контролю. Наявність таких дефектів призводить до мультиплетності спектрів ЯКР, значення частотного діапазону яких становить біля сотні кілогерц. У цьому випадку для збудження спектру необхідне використання коротких (порядку декількох мікросекунд) імпульсів. На відміну від синглетних ліній азоту (рис.1 і 2) мультиплетність ЯКР призводить до складної форми биття в спаді ядерної індукції (рис.4).

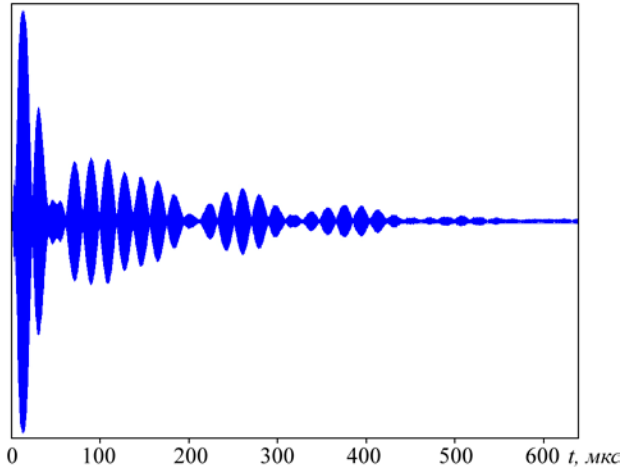


Рис. 4. Спад спінової ядерної індукції  $^{69}\text{Ga}$  в GaSe після імпульсу збудження. Тривалість імпульсу збудження  $\tau = 3$  мкс, потужність  $P_n = 200$  Вт.

Спектри ЯКР кристалічних зразків GaSe, отриманих вище описаними методами приведені на рис. 5. Крива «а» відображає запис квадрупольного резонансу  $^{69}\text{Ga}$  в діапазоні сканування частоти  $19,08 \div 19,21$  МГц. Дві групи ліній відображають наявність політипії  $\epsilon$ - і  $\gamma$ -модифікацій. При реєстрації спектру використовувався синхронний детектор, сигнал реєструвався на 2-й гармоніці частоти модуляції 122 Гц. В результаті сканування частоти відтворюється 2-похідна форми первісних резонансних ліній (рис.5,а). Модуляція сигналу здійснювалась імпульсним біполярним магнітним полем з амплітудою 5 Гс. Крива «б» відображає той же резонансний спектр, отриманий після ШПФ спаду ядерної індукції. Збудження лінії здійснювалося радіочастотним імпульсом тривалістю 3 мкс і потужністю 200 Вт. Як бачимо, використання імпульсного методу ЯКР забезпечує неспотворену форму резонансних ліній і вищу роздільну здатність компонент спектру, в порівнянні з неперервним скануванням частоти і магнітною модуляцією.

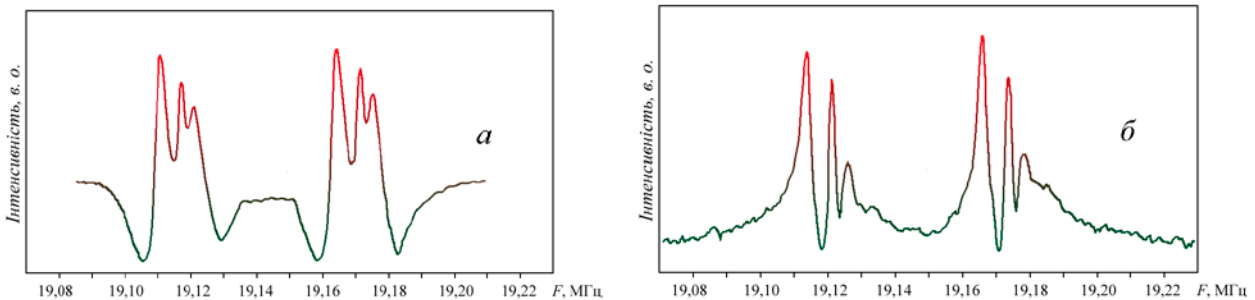


Рис.5. Спектр ЯКР  $^{69}\text{Ga}$  в кристалічному зразку GaSe: а - спектр, отриманий неперервним методом із модуляцією Зеемана; б - спектр, отриманий після ШПФ імпульсним методом.

Для напівпровідникової сполуки InSe характерні складні мультиплетні спектри ЯКР, розташовані в 4-х діапазонах з середніми частотами 10,25; 20,5; 30,75 і 41 МГц. На складність спектрів вказує форма сигналу ядерної індукції (рис. 6). Для порівняння вище зазначених методів була проведена реєстрація ЯКР у діапазоні з середньою частотою 20,5 МГц, яка відповідає

спіновому переходу  $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$ . На рис.7 наведено спектр ЯКР  $^{115}\text{In}$  в  $\text{InSe}$ , з використанням неперервного сканування частоти з модуляцією Зеємана.

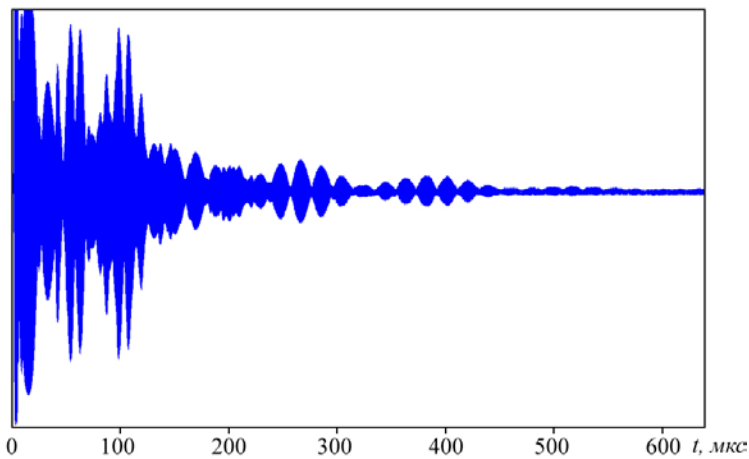


Рис.6. Сигнал ядерної спінової індукції в  $\text{InSe}$  після імпульсу збудження тривалістю  $\tau = 3$  мкс і піковою потужністю  $P_i = 200$  Вт.

ШПФ спаду ядерної спінової індукції в результаті дії на зразок  $\text{InSe}$  імпульсу збудження з  $\tau = 3$  мкс,  $P_i = 200$  Вт і частотою заповнення  $F = 20,4$  МГц (рис. 8) вказує на відсутність значних спотворені форми ліній і вищу роздільну здатність у порівнянні зі спектром отриманим неперервним скануванням частоти (рис.7). Спектри, що спостерігалися є характерним для суміші політипів  $\epsilon$ - і  $\gamma$ -модифікацій в кристалічній матриці  $\text{InSe}$  [10]. Зауважимо також, що час спостереження спектру ЯКР і реалізації ШПФ становив 10 секунд, а для неперервного сканування частоти (рис.7) знадобилося близько 30 хв.

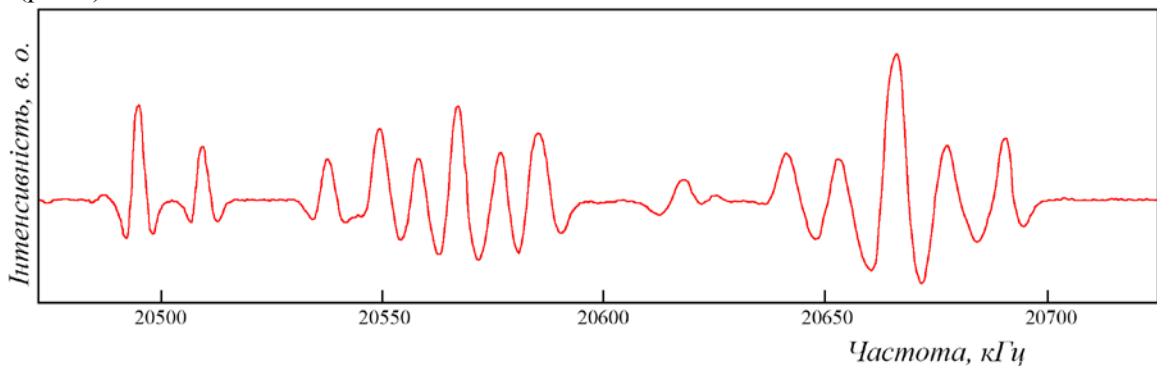


Рис. 7. ЯКР  $^{115}\text{In}$  в  $\text{InSe}$  для спінового переходу  $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$ . Спектр записаний неперервним скануванням частоти.

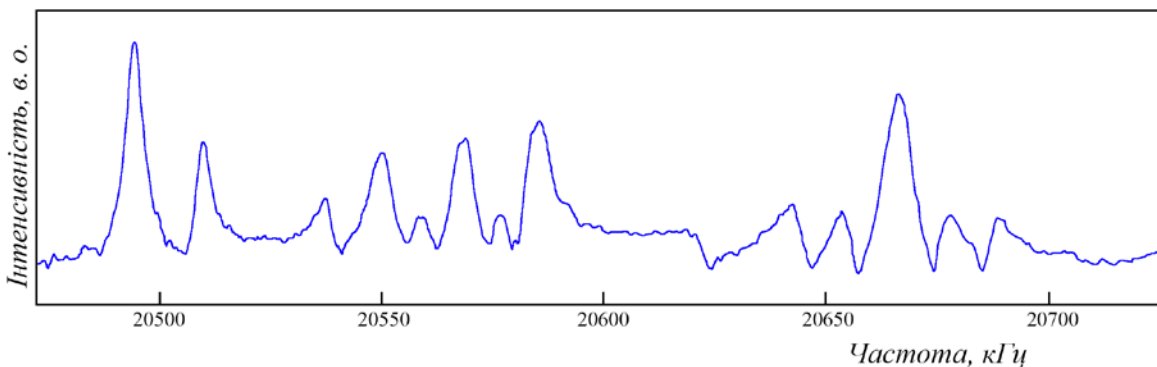


Рис. 8. Форма спектру ЯКР в  $\text{InSe}$  для спінового переходу  $\pm 3/2 \leftrightarrow \pm 5/2$ , одержаного імпульсним методом з використанням ШПФ. Спектр резонансних ліній відповідає спектру на рис.7.

**Висновки.** На підставі отриманих експериментальних результатів можна зробити висновок, що при однакових співвідношеннях сигнал / шум, методи неперервного сканування частоти та імпульсного збудження забезпечують ідентичні результати. Однак, для вище приведених методів форми резонансних ліній є різними.

В імпульсному методі спостерігається відгук всіх резонансних переходів одночасно і реєструється відгук ядерної індукції, якій потім підлягає перетворенню Фур'є. У випадку стаціонарної методики – повільне проходження резонансу при збереженні квазірівноважних умов збудження ядерних спінів здійснюється на одній частоті. Останнє приводить до витрат часу і зниження чутливості спектрометра.

Виходячи з наведених міркувань можна зробити висновок, що застосування імпульсного методу ЯКР з швидким Фур'є-перетворенням до шаруватих напівпровідників більш доцільно у порівнянні із стаціонарним методом з неперервним скануванням частоти в області резонансу. Імпульсний метод забезпечує кращу роздільну здатність спектрів і, крім того, дає можливість провести виміри часу ядерної спінової релаксації.

1. *Cevcovic L. An improved CW NMR broad-line spectrometer for weak signal detection. / L. Cevcovic // Acta Electrotechnol. Inform. – 2006. – Vol.4. – P.43-46.* 2. *Kubasek R. Building NMR/NQR spectrometer / R. Kubasek and M. Alkhaddour // Progress In Electromagnetics Research Symposium Proceedings, Moscow, Russia. - Aug. 19-23, 2012. – P.163-166.* 3. *Harding J. C. A Pulsed NQR-FFT Spectrometer for Nitrogen-14 / J. C. Harding, D. A. Wade, R. A. Marino, E. G. Sauer S. M. Klainer // Journal of Magnetic Resonance - 1979. - V. 36. - P. 21-33.* 4. *Bastow T.J. Nuclear Quadrupole Resonance of 69Ga and 115In in Chalcogenides MX and M2X3 / T.J. Bastow, H.J. Whitfield // Journal of Magnetic Resonance. –1975. –V.20. – P.1-10.* 5. *Bastow T.J. A 69Ga, 115In NQR study of polytypes of GaS, GaSe and InSe / T.J. Bastow, I.D. Cambell, H.J. Whitfeld // Sol. St. Com. – 1981. – V. 39. – P. 307-311.* 6. *Самила А.П. Автодинный спектрометр ядерного квадрупольного резонанса с равномерной частотной шкалой / А.П. Самила, А.Г. Хандожко, В.А. Хандожко // ТКЭА. - 2010. - № 5-6. - с. 17-22.* 7. *Цифровой осциллограф BORDO В-421 [электронный ресурс] / Режим доступа: <http://www.cims.bsu.by/files/B-421.pdf>.* 8. *Ковалюк З.Д. Фотодиоды на основе моноселенидов индия и галлия / З.Д.Ковалюк, В.П. Махний, А.И. Янчук // ТКЭА. - 2003. - № 2. - с. 42-44.* 9. *Ковалюк З.Д. Влияние отжига на спектры ядерного квадрупольного резонанса селенидов галлия-индия и характеристики структур на их основе / З.Д. Ковалюк, О.Н. Сидор, Г.И. Ластивка, А.Г. Хандожко // ФТП. - 2012. - Т. 46, В. 9. - с. 1168-1174.* 10. *Terhell J.C.J.M. Polytypism in the III-VI layer compounds // Progr. Cryst. Growth and Characterization of Polytype Structures. - 1983. - No.7. - P. 55-110.*