

## Ядерний квадрупольний резонанс і сенсорні властивості шаруватих напівпровідникових кристалів GaSe та InSe

А.П. Саміла<sup>1,\*</sup>, В.О. Хандожко<sup>2</sup>, З.Д. Ковалюк<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Чернівецький національний університет ім. Ю.Федьковича, вул. Коцюбинського, 2, 58000 Чернівці, Україна

<sup>2</sup> Телерадіокомпанія «НБМ», вул. Електриків, 26, 04176 Київ, Україна

<sup>3</sup> Інститут проблем матеріалознавства імені І.М. Францевича Національної академії наук України, Чернівецьке відділення, вул. Ірини Вільде, 5, 58001 Чернівці, Україна

(Одержано 21.05.2015; у відредагованій формі – 23.06.2015; опубліковано online 20.10.2015)

Методами імпульсної радіоспектроскопії ЯКР з швидким перетворенням Фур'є сигналів спінової індукції досліджено температурні та баричні залежності ЯКР в моноселенідах індію та галію. Імпульсний спектрометр ЯКР реалізований на основі багатофункціонального програмно керованого цифрового обчислювального ядра на ПЛІС Altera Cyclone. Зі спектрів ЯКР ізотопів <sup>69</sup>Ga і <sup>113</sup>In встановлено, що напівпровідникові сполуки GaSe та InSe можна застосувати при створенні сенсорів температури в інтервалі 20÷130 °С. Для обох досліджених кристалів точність визначення температури складає ± 0,05 °С. Встановлено, що застосування даних шаруватих сполук для вимірювань одновісного тиску за допомогою ЯКР можливо при тисках до 50÷100 кг/см<sup>2</sup>, де прояв гістерезису не суттєвий.

**Ключові слова:** Ядерний квадрупольний резонанс, ПЛІС, InSe, GaSe, Сенсори температури і тиску.

PACS numbers: 76.60.Gv, 07.20.Dt, 07.07.Df

### 1. ВСТУП

Розроблення сенсорів фізичних величин на основі напівпровідникових матеріалів є актуальним напрямком мікро- та наноелектроніки [1-6]. Необхідність реалізації давачів температури, тиску, вологи, магнітних та електромагнітних полів у вигляді багатофункціональних, компактних сенсорів зумовлена широким спектром їх застосування. Такі пристрої є основою для створення розподілених сенсорних мереж. На сучасному етапі розвитку напівпровідникової сенсорики особливої уваги здобули шаруваті напівпровідникові матеріали, як перспективний матеріал для реалізації пристроїв твердотільної електроніки [7, 8]. Найбільш відомі методи вимірювання фізичних величин базуються на основі резистивних, акустичних, оптичних, п'єзоелектричних, Холлівських та інших явищ. Загальним недоліком більшості із них є не висока відтворюваність значень вимірюваних величин та необхідність періодичного калібрування та метрологічної повірки. Актуальною задачею напівпровідникової сенсорики є створення нових методів, які позбавлені вище вказаних недоліків. Цю задачу можна вирішити шляхом створення сенсорів на основі явища ядерного квадрупольного резонансу (ЯКР) в ряді шаруватих напівпровідникових сполук, зокрема – моноселенідах індію та галію [2]. Поєднання чутливої апаратури реєстрації сигналів ЯКР та сенсорних властивостей кристалів InSe і GaSe надає перспективу реалізації на їх основі стабільних в часі, високоточних сенсорів, що не потребують періодичного калібрування. Крім того, вказані сполуки характеризуються стійкістю до іонізуючого випромінювання. Саме метод ЯКР тут має найбільшу перспективу, оскільки він є одним із найбільш чутливих методів дослідження внутрішньомолекулярної структури речовин та їх фізико-хімічних властивостей.

Широкий інтервал частот при зміні температури та тиску дає можливість реалізувати високу роздільну

здатність вимірювальних приладів на основі ЯКР. У випадку термометра важливу роль відіграє об'єм і маса зразка, оскільки при значних об'ємах відбувається збільшення температурного градієнту зразка і розширення резонансної лінії ЯКР, що призводить до зменшення точності вимірювання температури [5, 9].

В даній роботі приведено результати комплексного дослідження, що стосується загальної методики реалізації апаратури ЯКР-сенсорів на базі шаруватих кристалів InSe і GaSe та дослідження температурних та баричних властивостей ЯКР у цих сполуках.

### 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИЙ МЕТОД ЯКР

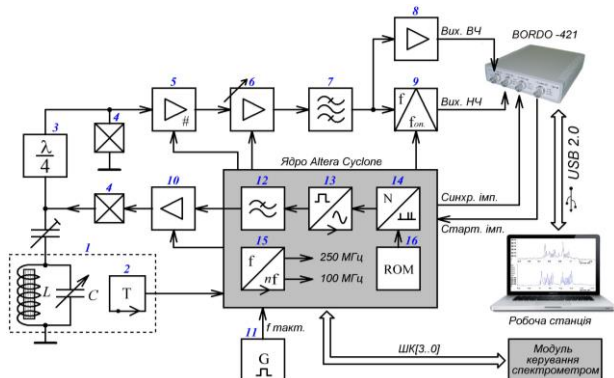
ЯКР-сенсор на основі шаруватих напівпровідників представляє собою кристалічний зразок розміщений в коливальному контурі спектрометра ЯКР та систему захоплення і слідування за частотою вибраної лінії резонансного спектру. На точність вимірюваних параметрів безпосередньо впливає, як досконалість кристалічної структури зразка, так і якісні параметри приймально-передавальної апаратури. Тому значна увага приділялась шумовим та сигнальним характеристикам електронної частини ЯКР-сенсорів.

При створенні ЯКР-сенсорів температури та тиску застосовують, як стаціонарну методику, так і імпульсну з швидким перетворенням Фур'є (ШПФ) сигналів спінової індукції.

Принципи роботи запропонованого нами автономного сенсора температури описано в роботі [10], де для покращення шумових і сигнальних характеристик застосована симетрична схема спін-детектора. Таке рішення дозволило збільшити чутливість порівняно з асиметричними схемами і відповідно, за рахунок зменшення маси речовини з температурною залежністю частоти ЯКР (Cu<sub>2</sub>O) до 0,2 г призвело до підвищення чутливості сенсора на 5÷10 %. Застосування стаціонарної методики спостереження ЯКР має певні обмеження пов'язані із зна-

\* asound@ukr.net

чним часом проведення експерименту (~ 30 хв.). Для проведення досліджень температурних і баричних залежностей ЯКР в моноселенідах індію та галію використовувався імпульсний метод з ШПФ, що має суттєву перевагу в часі проведення експерименту [11]. Структура запропонованої експериментальної установки приведена на рис. 1.



**Рис. 1** – Експериментальна установка імпульсного методу спостереження ЯКР з ШПФ сигналів спінової індукції: 1 – вимірювальна комірка; 2 – давач температури в комірці; 3 –  $\lambda/4$ -кабель; 4 – діодні обмежувачі; 5 – стробований підсилювач; 6 – атенюатор; 7 – смуговий фільтр; 8 – узгоджувальний підсилювач ВЧ; 9 – синхронний детектор; 10 – підсилювач потужності ВЧ; 11 – генератор тактової частоти; 12 – ФНЧ; 13 – синтезатор частот; 14 – формувач імпульсних послідовностей; 15 – помножувач частот; 16 – блок пам’яті

Особливістю запропонованої установки є її реалізація на основі багатофункціонального програмно керованого цифрового обчислювального ядра. На основі синтаксису моделювання динамічних режимів логічних структур розроблено імітаційну модель (рис. 2) та алгоритми функціонування основних функціональних вузлів імпульсного спектрометра ЯКР в одному модулі на основі програмованої логічної інтегральної схеми (ПЛІС) EP1C6Q240C8 сімейства Altera Cyclone [12]. Усі етапи проектування пристрою, починаючи від SPICE-моделювання схеми до 3D зображення фізичного макету (рис. 3) здійснено в комплексній САПР Altium Designer.

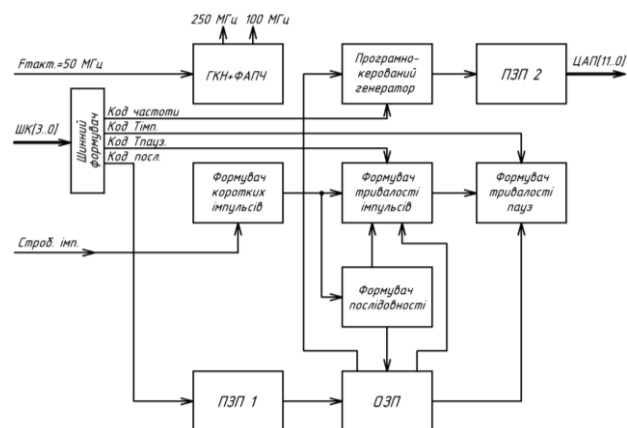
Джерелом несучої частоти є прямий цифровий синтезатор (13) на основі 48-розрядного акумулятора фази з можливістю швидкісної частотної та фазової маніпуляції [13]. Він забезпечує формування імпульсів збудження ЯКР у діапазоні частот  $1\div 80$  МГц. Крок встановлення частоти носійних коливань становить  $\Delta f_{out} \approx 1 \times 10^{-6}$  Гц. Програматор імпульсних послідовностей забезпечує формування 90-х імпульсів збудження тривалістю  $0,1\div 20$  мкс та періодом повторення  $0,1$  мкс. Тривалість паузи між імпульсами збудження регулюється у діапазоні  $0,1$  мкс  $\div$   $1$  с. Інші часові довжини, наприклад, в послідовності Карра-Паррселла [14], довжина 180-их імпульсів і проміжків між ними встановлюється автоматично, згідно вибраної програми записаної в енергонезалежній пам’яті ПЗП1. Дані про частоту носійного коливання, тривалість 90-го імпульсу збудження, тривалість паузи між імпульсами та тип послідовності поступають з блоку керування спектрометром на цифрове обчислювальне ядро по чотирьох-розрядній шині керування ШК[3..0].

Аналоговий тракт установки реалізовано у ви-

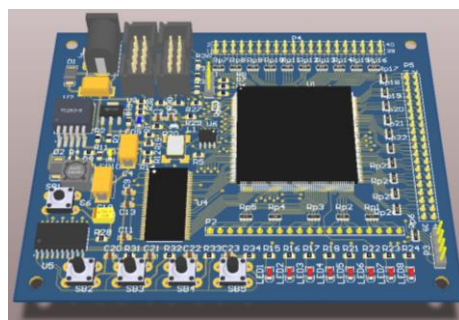
гляді функціонально завершеного передавально-приймального тракту, що містить ширококутовий підсилювач потужності (10), стробований підсилювач (5) та канал детектування резонансних сигналів. Вихідний ширококутовий підсилювач потужності представляє собою високочастотний передавач, навантажений на LC-контур (1), в котушці якого знаходиться досліджувана речовина. Підсилювач дозволяє розвивати в котушці потужні  $\delta$ -подібні імпульси з вихідною імпульсною потужністю 500 Вт.

Канал синхронного детектування (9) розроблено на основі балансного змішувача SA612 [15].

Для оброблення сигналів відгуку ядерної спінової системи з наступним виділенням спектру ЯКР застосовувався цифровий USB-осцилограф «BORDO-421», програмне забезпечення якого забезпечує функції швидкого Фур’є – перетворення та багатократного накопичення. Інтервал між вимірами задається частотою стартових імпульсів, які поступають з виходу ЦАП цифрового осцилографа.



**Рис. 2** – Структурна схема імітаційної моделі цифрового обчислювального ядра



**Рис. 3** – Цифрове обчислювальне ядро експериментальної установки імпульсного методу спостереження ЯКР реалізоване на ПЛІС EP1C6Q240C8

### 3. ТЕМПЕРАТУРНІ І БАРИЧНІ ЗАЛЕЖНОСТІ ЯКР В GASE ТА INSE

Моноселеніди галію та індію володіють ізотопами ( $^{69}\text{Ga}$ ,  $^{71}\text{Ga}$ ,  $^{113}\text{In}$ ,  $^{115}\text{In}$ ), які спричиняють ЯКР в кристалах з анізотропною структурою. Частоту ЯКР визначають фундаментальні константи кристалу. Якщо тиск на зразок незмінний, то частота резонансу є функцією температури. Монокристалічні зразки для досліджень отримані методом Бріджмена. З метою поліпшення структурної досконалості та впорядку-

вання політіпів застосований тривалий відпал з поступовим зниженням температури відпалу [16].

Резонансні спектри для ізотопів  $^{69}\text{Ga}$  в  $\text{GaSe}$  та  $^{115}\text{In}$  в  $\text{InSe}$  зареєстровані імпульсним методом ЯКР з ШФП представлені на рис. 4 та рис. 5. Дослідження проводились в результаті дії імпульсу збудження тривалістю 3 мкс і потужністю 250 Вт. Температура реєстрації спектрів  $T = 20^\circ\text{C}$ . Вимірювання температури полягає у стеженні за центральною частотою лінії мультиплетного спектру з найбільшою інтенсивністю. Як видно з експериментальних результатів, в кристалах досліджуваних моноселенідів проявляється значна залежність частоти ЯКР від температури.

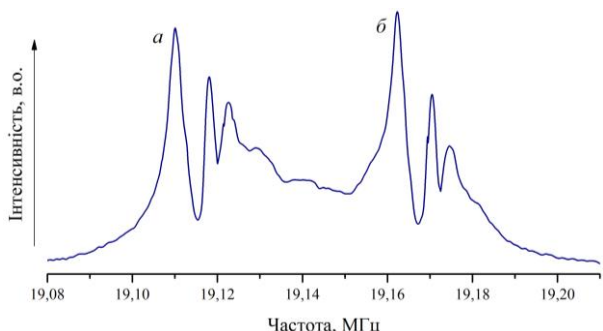


Рис. 4 – Експериментальний спектр ЯКР  $^{69}\text{Ga}$  в  $\text{GaSe}$

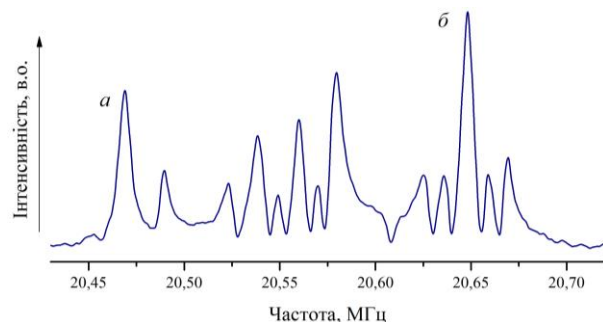


Рис. 5 – Експериментальний спектр ЯКР  $^{115}\text{In}$  в  $\text{InSe}$  для спінового переходу на частоті 20,5 МГц

Результати дослідження залежності частоти ЯКР від температури для обох ліній резонансних спектрів  $\text{GaSe}$  та  $\text{InSe}$  показано на рис. 6 та рис. 7. Встановлено, що для  $\text{GaSe}$  лінійне перетворення частота-температура з крутизною 1,54 кГц/град властиве інтервалу температур  $20\div 130^\circ\text{C}$ . Для  $\text{InSe}$  спостерігається перетворення з крутизною 2,35 кГц/град, яка в інтервалі температур  $20\div 100^\circ\text{C}$  є лінійним. Для обох досліджених кристалів точність визначення температури складає  $\pm 0,05^\circ\text{C}$ . Це обумовлено шириною лінії резонансного спектру і абсолютним значенням температури. При пониженні температури точність зростає до  $\pm 0,025^\circ\text{C}$ . Це пояснюється зменшенням ширини ліній резонансних спектрів. Високі коефіцієнти перетворення «частота-температура» дозволяють застосувати досліджувані напівпровідникові сполуки, в якості термометричної речовини для високоточного сенсора температури на основі ЯКР.

Для спостереження баричної залежності ЯКР в шаруватих кристалах  $\text{GaSe}$  та  $\text{InSe}$  застосований одновісний тиск  $F|c$ . Шаруваті кристали  $\text{InSe}$  та  $\text{GaSe}$  розміщувались в середині вимірювальної комірки, що представляє собою соленоїдальну котушку коливаль-

ного контуру радіоспектрометра. Зразки виготовлялися у вигляді пакетів шаруватого кристалу з розмірами  $7 \times 8 \text{ мм}^2$  і товщиною 3 мм, який затиснутий між двома жорсткими пластинами з сапфіру.

При збільшенні рівномірного тиску на площину шаруватого пакету кристалічного  $\text{GaSe}$  резонансний сигнал  $^{69}\text{Ga}$  монотонно послаблювався. Зміна інтенсивності спектру в зразку наведена на рис. 8.

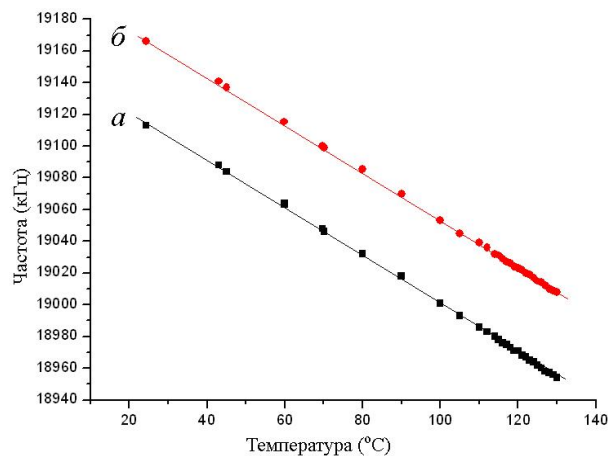


Рис. 6 – Перетворення частота-температура отримане для спектру ЯКР  $^{69}\text{Ga}$  в  $\text{GaSe}$

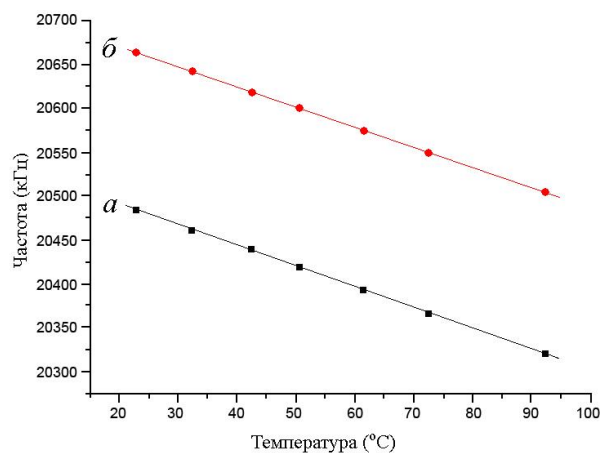


Рис. 7 – Перетворення частота-температура отримане для спектру ЯКР  $^{115}\text{In}$  в  $\text{InSe}$

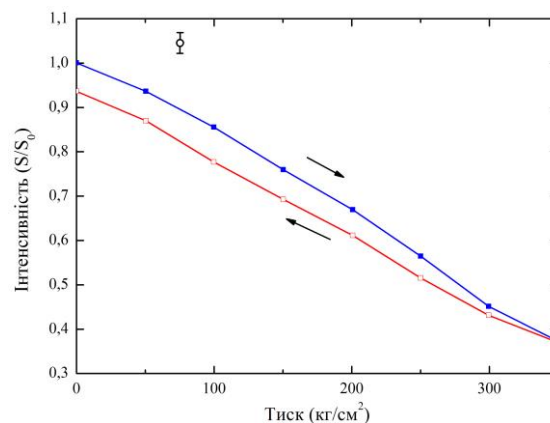


Рис. 8 – Залежність пікової інтенсивності резонансної лінії «а» спектру ЯКР  $^{69}\text{Ga}$  в  $\text{GaSe}$  при збільшенні і зменшенні тиску на зразок

Для спостереження баричної залежності ЯКР в InSe вибраний інструментально зручний третій перехід ( $\pm 5/2 \leftrightarrow \pm 7/2$ ) з частотою  $\approx 30,5$  МГц.

На рис. 9 показано зміну інтенсивності спектру ЯКР від прикладеного тиску при постійній температурі 25 °С. Встановлено, що відхилення від лінійної залежності в області 250÷350 кг/см<sup>2</sup> обумовлено шумами при зниженні рівня сигнал/шум із зростанням тиску. Ефект більш помітний при обчисленні площі спектру. Зменшення інтенсивності резонансного сигналу пов'язане з утворенням дефектів і появою деформації при зростанні тиску на кристал.

Важливою особливістю сполук GaSe та InSe при вимірюванні спектрів ЯКР є незмінність кристалічної структури при дії одновісного тиску в заданих межах.

#### 4. ВИСНОВКИ

Досліджено температурні та баричні залежності ЯКР в моноселенідах індію та галію засобами імпульсної радіоспектроскопії ЯКР з ШПФ сигналів спінової індукції.

Для досліджень запропоновано експериментальну установку імпульсного методу спостереження

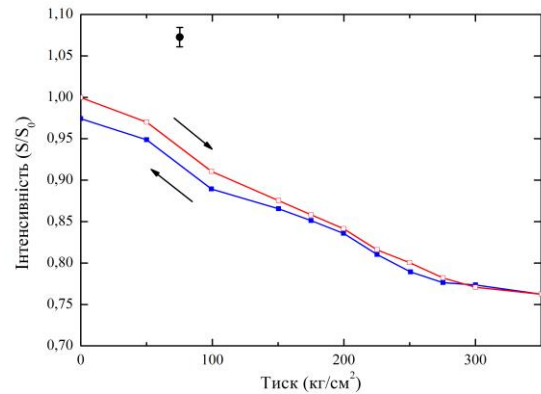


Рис. 9 – Залежність пікової інтенсивності резонансної лінії « $\alpha$ » спектру ЯКР <sup>115</sup>In в InSe при збільшенні і зменшенні тиску на зразок

ЯКР на основі багатофункціонального програмно керованого цифрового обчислювального ядра.

Показано, що напівпровідникові сполуки GaSe та InSe можна застосувати при створенні сенсорів температури та одновісного тиску із застосуванням ядерного квадрупольного резонансу.

### Ядерный квадрупольный резонанс и сенсорные свойства слоистых полупроводниковых кристаллов GaSe и InSe

А.П. Самила<sup>1</sup>, В.А. Хандождко<sup>2</sup>, З.Д. Ковалюк<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Черновицкий национальный университет им. Ю. Федьковича, ул. Коцюбинского, 2, 58012 Черновцы, Украина

<sup>2</sup> Телерадиокомпания «НБМ», ул. Электриков, 26, 04176 Киев, Украина

<sup>3</sup> Институт проблем материаловедения имени И.Н. Францевича Национальной академии наук Украины, Черновицкое отделение, ул. Ирины Вильде, 5, 58001 Черновцы, Украина

Методами імпульсної радіоспектроскопії ЯКР с быстрым преобразованием Фурье сигналов спиновой индукции исследованы температурные и барические зависимости ЯКР в моноселенидах индия и галлия. Импульсный спектрометр ЯКР реализован на основе многофункционального программно управляемого цифрового вычислительного ядра на ПЛИС Altera Cyclone. Из спектров ЯКР изотопов <sup>69</sup>Ga и <sup>115</sup>In установлено, что полупроводниковые соединения GaSe и InSe можно применить при создании сенсоров температуры в интервале 20÷130 °С. Для исследованных кристаллов точность определения температуры составляет  $\pm 0,05$  °С. Установлено, что применение данных слоистых соединений для измерений одноосного давления с помощью ЯКР возможно при давлениях до 50÷100 кг/см<sup>2</sup>, где проявление гистерезиса не существенно.

**Ключевые слова:** Ядерный квадрупольный резонанс, ПЛИС, InSe, GaSe, Сенсоры температуры и давления.

### The Nuclear Quadrupole Resonance and Sensory Properties of GaSe and InSe Layered Semiconductors

A.P. Samila<sup>1</sup>, V.O. Khandozhko<sup>2</sup>, Z.D. Kovalyuk<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, 2, Kotsjubynskyi Str., 58012 Chernivtsi, Ukraine

<sup>2</sup> Broadcasting company «NBM», 26, Elektrikov Str., 04176 Kyiv, Ukraine

<sup>3</sup> Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of the National Academy of Sciences of Ukraine, Chernivtsi Branch, 5, Iryna Vilde Str., 58001 Chernivtsi, Ukraine

The temperature and pressure dependences of NQR in indium and gallium monoselenides are studied by means of pulse NQR radiospectroscopy with fast Fourier transform of the spin induction signals. An experimental installation pulse NQR method based on multi-functional software-controlled digital processing core is implemented in the FPGA Altera Cyclone. It was found from NQR spectra of <sup>69</sup>Ga and <sup>115</sup>In isotopes that semiconductor GaSe and InSe compound can be used when creating the temperature sensors in the range of 20÷130 °С. For crystals investigated the accuracy of the temperature determination is  $\pm 0.05$  °С. It was found that the use of these layered compounds for measuring uniaxial pressure using NQR is possible at pressures up to 50÷100 kg/cm<sup>2</sup>, where the manifestation of the hysteresis is not significant.

**Keywords:** Nuclear quadruple resonance, FPGA, InSe, GaSe, Temperature and pressure sensors.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. M. Gatlulle, M. Fische, A. Ciibvy, *phys. status solidi b* **119**, 327 (1983).
2. U. Schwarz, A.R. Goni, K. Syassen, A. Cantarero, A. Chevy, *High Pressure Res.* **8**, 396 (1992).
3. J. Pellicer-Porres, A. Segura, V. Munoz, *Phys. Rev. B* **60**, 3757 (1999).
4. M. Gauthier, A. Polian, J.M. Besson, A. Chevy, *Phys. Rev. B* **40**, 3837 (1989).
5. D. Errandonea, A. Segura, F.J. Manjon, A. Chevy, E. Machado, G. Tobias, *Phys. Rev. B* **71**, 125206 (2005).
6. K.Z. Ruschansky, *Phys. Solid State* **46** No 1, 179 (2004).
7. С.І. Драпак, М.О. Воробец, З.Д. Ковалюк, *Фізика у техніка напівпровідників* **39** No 5, 633 (2005) (S.I. Drapak, M.O. Vorobets, Z.D. Kovalyuk, *Semiconductors* **39** No 5, 600 (2005)).
8. З.Д. Ковалюк, М.М. Пирля, В.Б. Боледзюк, В.В. Шевчук, *Укр. фіз. журн.* **56** No 4, 368 (2011) (Z.D. Kovalyuk, M.M. Pyrlya, V.B. Boledzyuk, V.V. Shevchik, *Ukr. J. Phys.* **56** No 4, 366 (2011)).
9. Л.Ф. Політанський, А.П. Саміла, В.О. Хандожко, *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології* **10** No 4, 23 (2013) (L.F. Politans'kyu, A.P. Samila, V.A. Khandozhko, *Sensor Electronics and Microsystem Technologies* **10** No 4, 23 (2013)).
10. Л.Ф. Політанський, А.П. Саміла, В.А. Хандожко, *Вісник НТУ «ХПІ»* No 68 (974), 104 (2012) (L.F. Politansky, A.P. Samila, V.A. Khandozhko, *Visnyk NTU «HPI»* No 68 (974), 104 (2012)).
11. H. Itozaki, G. Ota, *Int. J. Smart Sensing Intelligent Systems* **1** No 3, 705 (2007).
12. Uwe Meyer-Baese, *Digital Signal Processing with Field Programmable Gate Arrays* (Berlin: Springer-Verlag GmbH: 2007).
13. Yu. Bobalo, Z. Hotra, O. Hotra, L. Politans'kyu, A. Samila, *Metrol. Meas. Syst.* **22** No 3, 363 (2015).
14. L.E. Kay, L.K. Nicholson, F. Delaglio, A. Vax, D.A. Torchia, *J. Magn. Resonance* **97** No 2, 359 (1992).
15. А.Г. Хандожко, В.А. Хандожко, А.П. Саміла, *Восточно-Европейский журнал передовых технологий* **6** No 12(66), 21 (2013) (A.G. Khandozhko, V.A. Khandozhko, A.P. Samila, *Eastern-European J. Enterprise Technol.* **6** No 12(66), 21 (2013)).
16. З.Д. Ковалюк, О.Н. Сидор, Г.И. Ластивка, А.Г. Хандожко, *Фізика у техніка напівпровідників* **46** No 9, 1168 (2012) (Z.D. Kovalyuk, O.N. Sidor, G.I. Lastivka, A.G. Khandozhko, *Semiconductors* **46** No 9, 1145 (2012)).