

## Спектр ЯМР $^{77}\text{Se}$ в $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$

З. А. Ягафарова<sup>1</sup>, Н. Н. Биккулова<sup>1\*</sup>, К. Н. Михалев<sup>2</sup>,  
Ю. М. Степанов<sup>1</sup>, А. Р. Курбангулов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Башкирский государственный университет, Стерлитамакский филиал  
Россия, Республика Башкортостан, г. Стерлитамак, 453103, пр. Ленина, 49

<sup>2</sup> Институт физики металлов имени М. Н. Михеева Уральского отделения РАН  
Россия, г. Екатеринбург, 620137, ул. С. Ковалевской, 18

\*Email: bickulova@mail.ru

Образец селенида меди  $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$  был исследован с помощью метода ЯМР. Спектр ЯМР  $^{77}\text{Se}$  в  $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$  представляет собой одиночную линию с шириной на половине высоты  $\sim 4$  кГц. В области температур 200–450 К скорости поперечной и продольной релаксации равны (с точностью до погрешности). Основным механизмом, усредняющим диполь-дипольное взаимодействие является, вероятно, движение ионов меди.

**Ключевые слова:** ЯМР, селенид меди, суперионные проводники, ионная проводимость.

Селенид меди относится к полупроводниковым соединениям, в которых обнаружена высокая ионная проводимость. Помимо высокой ионной проводимости ( $\sigma_i$ )  $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Se}$  характеризуется высокими значениями коэффициентов химической диффузии ( $\tilde{D}$ ) и самодиффузии ( $D_i$ ).

Селенид меди  $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Se}$  существует в двух модификациях. При температуре  $\sim 403$  К наблюдается полиморфное превращение низкотемпературной  $\alpha$ - фазы в суперионную  $\beta$ - фазу. Температура фазового перехода понижается с увеличением степени нестехиометричности ( $\delta$ ). Переход в суперионное состояние сопровождается разупорядочением катионной подрешетки [1].

Исследование распределения подвижных ионов в  $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Se}$  в зависимости от температуры и степени нестехиометричности проведено Борхертом [2]. Им установлено, что  $\alpha$ - $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Se}$ , а  $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$  даже при комнатной температуре, кристаллизуются в гранцентрированной кубической решетке с пространственной группой  $F4-3m$ . Сравнением теоретических и экспериментальных значений интегральных интенсивностей Борхерт установил следующее расположение ионов в  $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$  при температуре 293 К и 523 К, представленное в таблице 1.

Соотношения интегральных интенсивностей рентгенограмм  $\alpha$ - $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Se}$  с повышением и с понижением температуры изменяются непрерывно, и эти изменения не могут быть объяснены только влиянием температурного фактора. Каждой температуре соответствует определенное расположение подвижных ионов. С повышением температу-

ры заполнение позиций 4d уменьшается и увеличивается заполнение 16e позиций. Дальнейшее уточнение структуры  $\text{Cu}_{1,8}\text{Se}$  при комнатной температуре проведено в работе [3]. В данной работе для 12 независимых отражений при температуре 298 К для  $\text{Cu}_{1,8}\text{Se}$  ( $a=5.765\text{Å}$ ) были просчитаны различные модели распределения ионов меди. Предпочтение было отдано модели, основанной на пространственной группе  $Fm\bar{3}m$  с атомами в следующих положениях: 5.12  $\text{Cu}^+$  расположены в тетраэдрических 8a позициях и 2  $\text{Cu}^+$ , распределены по тригональным 32e междоузлиям (табл. 2). Авторы считают эту модель, основанную на пространственной группе  $Fm\bar{3}m$ , более оправданной, так как тетраэдрические положения эквивалентны.

Таблица 1. Расположение ионов в  $\text{Cu}_{1,8}\text{Se}$  по данным Борхерта [2]

Междоузлия	293 К	523 К
4 m	4 $\text{Se}^{2-}$ жестко	4 $\text{Se}^{2-}$ жестко
4 a	4 $\text{Cu}^+$ жестко	4 $\text{Cu}^+$ жестко
4 d	2 $\text{Cu}^+$ подвижно	не занято
4 c	0.96 $\text{Cu}^+$ подвижно	0.64 $\text{Cu}^+$ подвижно
16 e	0.24 $\text{Cu}^+$ подвижно	2.56 $\text{Cu}^+$ подвижно

Таблица 2. Распределение катионов по междоузлиям в  $\text{Cu}_{1,8}\text{Se}$  при температуре 298 К по данным работы [3]

8a	32e	x(32e)	$B_{\text{Se}}, \text{Å}$	$B_{\text{Cu}}, \text{Å}$	R
5.12	2.02	0.333	$2.0\pm 0.3$	$2.5\pm 0.4$	0.031

В нашей работе образец селенида меди  $\text{Cu}_{1,75}\text{Se}$  был исследован с помощью метода ЯМР в Лаборатории кинетических явлений Институт физики металлов имени М. Н. Михеева Уральского отделения РАН (г. Екатеринбург). Спектр ЯМР  $^{77}\text{Se}$  в  $\text{Cu}_{1,75}\text{Se}$  представляет собой одиночную линию с шириной на половине высоты  $\sim 4$  кГц (рис. 1). По форме линия представляет собой смесь гауссовой и лоренцевой линий. Таким образом, все позиции Se в данной структуре должны быть кристаллографически эквивалентны, что соответствует данным рентгеновской дифракции [4, 5], и не имеется примесных фаз, содержащих селен.

При повышении температуры выше 250 К сдвиг этой линии возрастает (рис. 2), что согласуется с поведением магнитной восприимчивости. В области температур 100–200 К сдвиг практически не меняется.

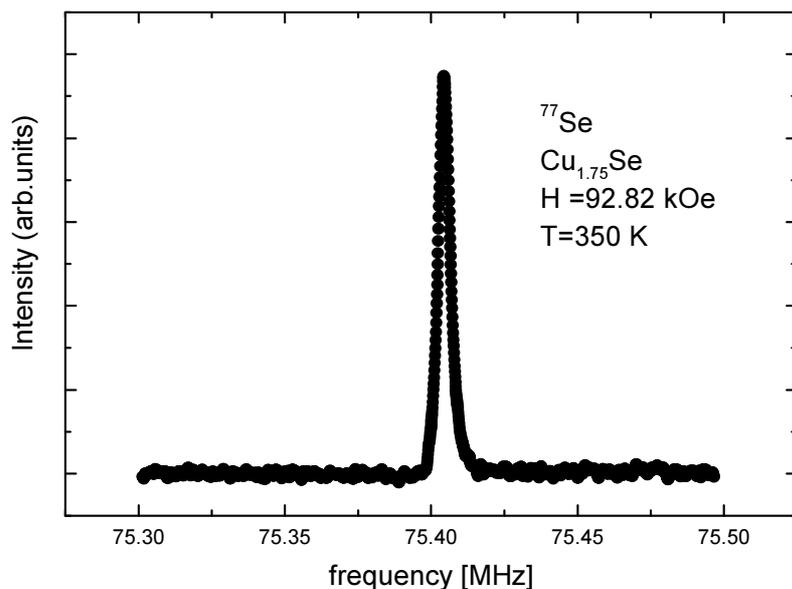


Рис. 1. Спектр ЯМР  $^{77}\text{Se}$  в  $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$ , записанный в поле 92.82 кЭ при  $T = 350$  К.

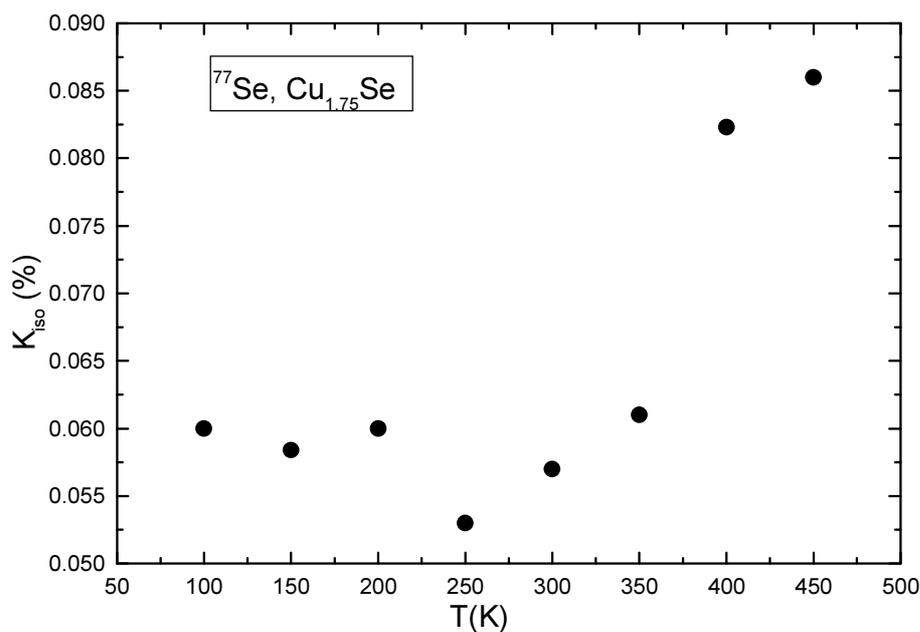


Рис. 2. Температурная зависимость изотропного сдвига линии ( $K$ ) ЯМР  $^{77}\text{Se}$  в  $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$ , в магнитном поле 92.82 кЭ. ( $K = (\nu - \nu_0) / \nu_0$ ; где  $\nu$  – частота, соответствующая максимуму линии ЯМР, а  $\nu_0 = 75.3528$  МГц.

В области температур 200–450 К скорости поперечной и продольной релаксации равны (с точностью до погрешности) (рис. 3). Это явление крайне редко наблюдается в твердых телах, в основном, это характерно для жидкости, где гомоядерное диполь-дипольное взаимодействие эффективно усредняется за счет броуновского движения

молекул. В данном случае, основным механизмом, усредняющим диполь-дипольное взаимодействие является, вероятно, движение ионов меди. Ниже 200 К (~230) вследствие фазового перехода, ионы меди частично локализованы и поведение скоростей спин-спиновой и спин-решеточной релаксации (а также их значения) отличаются.

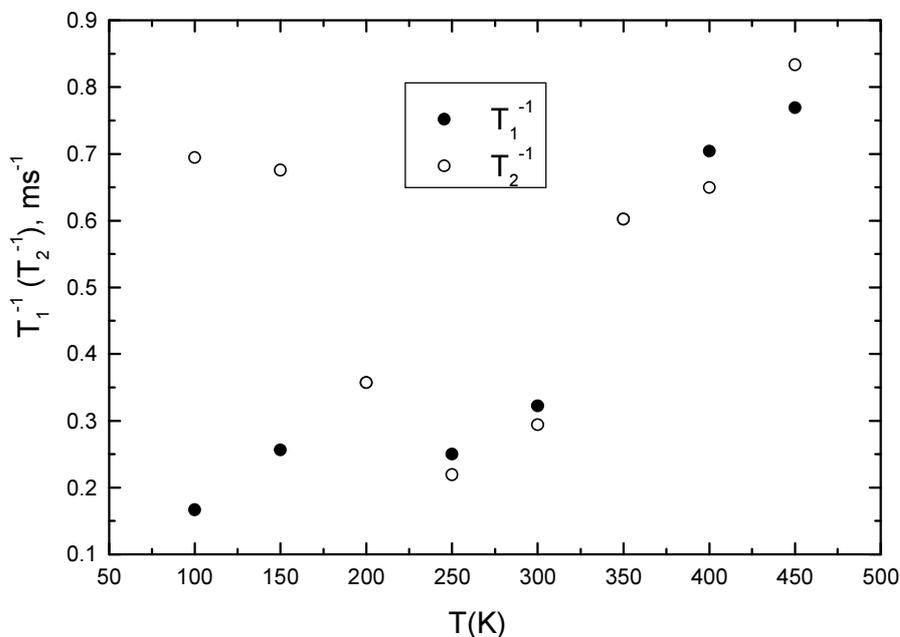


Рис. 3. Температурные зависимости скоростей спин-спиновой и спин-решеточной релаксации ( $T_2^{-1}$  и  $T_1^{-1}$ )  $^{77}Se$  в  $Cu_{1.75}Se$ .

## Литература

1. Данилкин С. А., Биккулова Н. Н., Семенов В. А., Ядровский Е. Л., Ягафарова З. А., Гареева М. Я. Низкочастотные колебательные моды в суперионном проводнике  $Cu_{2-x}Se$  // Вестник Башкирского Университета. 2000. №1. с. 33–35.
2. Borchert W. Gitterumwandlungenim System  $Cu_{2-x}Se$  // Z. Physik. 1939. V. 114. S. 515.
3. Heyding R. D., Murray R. M. The crystal structures of  $Cu_{1.8}Se$ ,  $Cu_3Se_2$ ,  $\alpha$ - and  $\gamma$  $CuSe$ ,  $CuSe_2$  and  $CuSe_2$  // Can. J. Chem. 1976. V.54. P.842–848.
4. Биккулова Н. Н., Асылгузина Г. Н., Титова С. Г., Яналиев А. Д. Исследование ближнего порядка в суперионных проводниках  $Cu_{2-x}Se$  // Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2005. Т. 69. №7. С. 939–940.
5. Биккулова Н. Н., Якшибаев Р. А., Сагдаткиреева М. Б., Асылгузина Г. Н. Суперионная проводимость в твердых растворах халькогенидов меди и серебра // Известия РАН, Серия физическая. 2003. Т.67. №7. С. 915–917.

Статья рекомендована к печати кафедрой общей и теоретической  
физики Стерлитамакского филиала БашГУ  
(д-р техн. наук, проф. А. И. Филиппов)

## NMR spectra $^{77}\text{Se}$ in $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$

Z. A. Yagafarova<sup>1</sup>, N. N. Bikkulova<sup>1\*</sup>, K. N. Mikhalev<sup>2</sup>,  
Yu. M. Stepanov<sup>1</sup>, A. R. Kurbangulov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Bashkir State University, Sterlitamak Branch  
49 Lenin prospect, 453103 Sterlitamak, Republic of Bashkortostan, Russia.*

<sup>2</sup> *M. N. Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch  
of the Russian Academy of Sciences  
Russian Federation, Ekaterinburg, 620137, S. Kovalevskaya, 18*

*Email: bickulova@mail.ru*

Sample of copper selenide  $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$  was investigated using the NMR method. NMR  $^{77}\text{Se}$  in  $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$  represents a single line with a width at half height of about 4 kHz. In the temperature range 200–450 K speed transverse and longitudinal relaxation times are equal (to within a margin of error). The main mechanism for averaging the dipole-dipole interaction is probably the movement of copper ions.

**Keywords:** NMR, copper selenide, superionic conductors, the ionic conductivity.