

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

З. А. Ягафарова¹, Н. Н. Биккулова^{1*}, К. Н. Михалев²,
Ю. М. Степанов¹, А. Р. Курбангулов¹

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

² 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}Se в $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$ представляет собой одиночную линию с шириной на половине высоты ~ 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 (σ_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 ~ 403 К наблюдается полиморфное превращение низкотемпературной α - фазы в суперионную β - фазу. Температура фазового перехода понижается с увеличением степени нестехиометричности (δ). 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 α - $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Se}$, 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 α - $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Se}$ 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 Cu^+ расположены в тетраэдрических 8a позициях и 2 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 Se^{2-} жестко	4 Se^{2-} жестко
4 a	4 Cu^+ жестко	4 Cu^+ жестко
4 d	2 Cu^+ подвижно	не занято
4 c	0.96 Cu^+ подвижно	0.64 Cu^+ подвижно
16 e	0.24 Cu^+ подвижно	2.56 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 ± 0.3	2.5 ± 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}Se в $\text{Cu}_{1,75}\text{Se}$ представляет собой одиночную линию с шириной на половине высоты ~ 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.

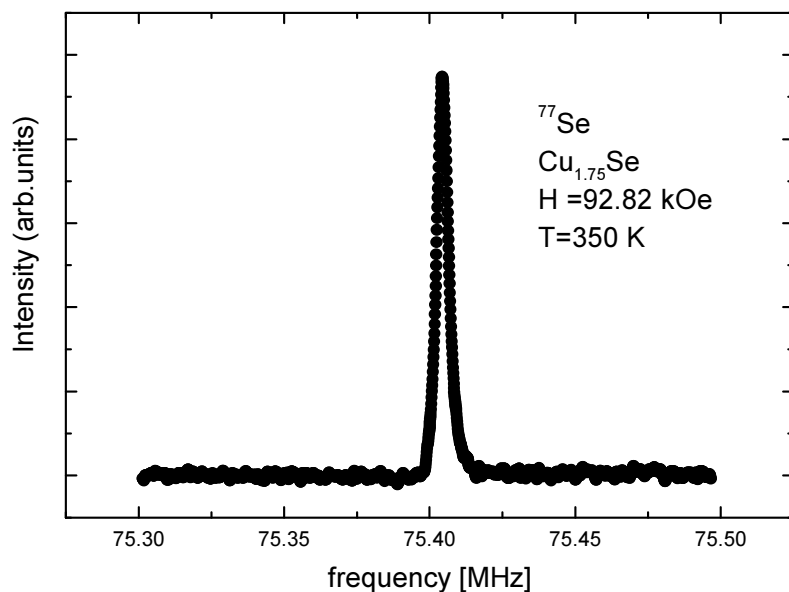


Рис. 1. Спектр ЯМР ^{77}Se в $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$, записанный в поле 92.82 кЭ при $T = 350$ К.

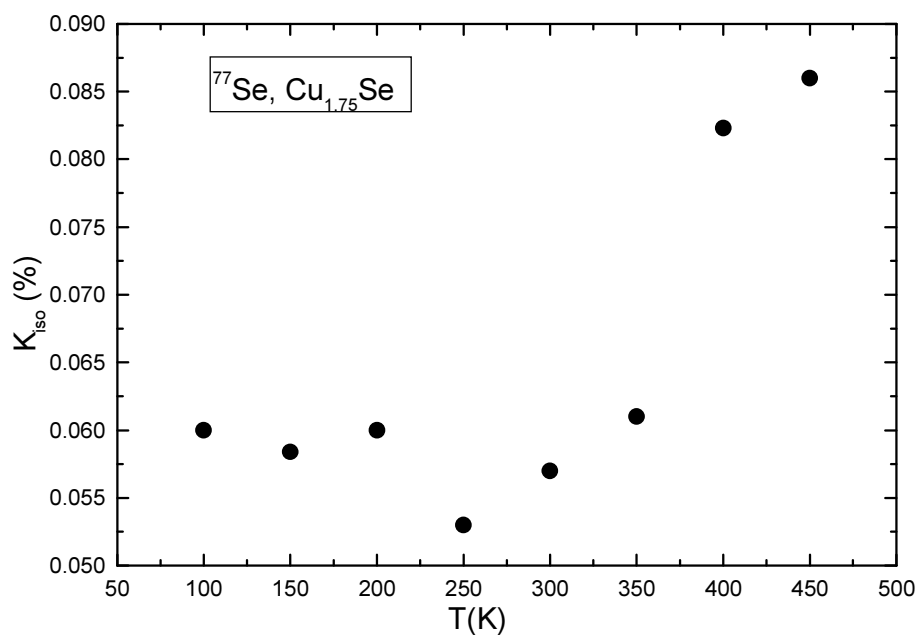


Рис. 2. Температурная зависимость изотропного сдвига линии (K) ЯМР ^{77}Se в $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$, в магнитном поле 92.82 кЭ. ($K = (\nu - \nu_0) / \nu_0$; где ν – частота, соответствующая максимуму линии ЯМР, а $\nu_0 = 75.3528$ МГц.

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.

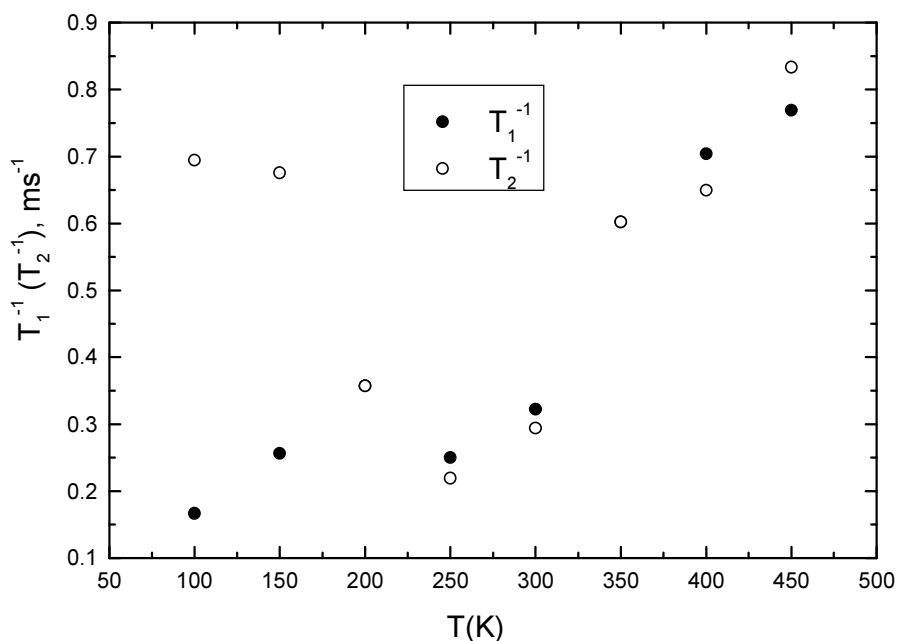


Рис. 3. Температурные зависимости скоростей спин-спиновой и спин-решеточной релаксации (T_2^{-1} и T_1^{-1}) ^{77}Se в $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$.

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 $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$, Cu_3Se_2 , α - and γCuSe , CuSe_2 and CuSe // 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}Se in $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$

Z. A. Yagafarova¹, N. N. Bikkulova^{1*}, K. N. Mikhalev²,
Yu. M. Stepanov¹, A. R. Kurbangulov¹

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

² *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: bikkulova@mail.ru

Sample of copper selenide $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$ was investigated using the NMR method. NMR ^{77}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.