

СПЕКТРЫ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА СИСТЕМЫ  $H_x-GaSe$ 

Т.Р. МЕХТИЕВ

Институт Физики АН Азербайджана

370143, г. Баку, пр.Г. Джавида 33

(Поступило 16.01.96)

В температурном интервале 100-500 К исследованы спектры ЯМР  $\alpha$ -политипа селенида галлия, интеркалированного водородом. Установлены величина межпротонного расстояния, ориентация протонных пар и дисперсионный характер взаимодействия с селенами смежных слоев. Полученные результаты подробно анализируются в сравнении с имеющимися публикациями и предположениями.

Результаты экспериментальных исследований протонной интеркаляции слоистых материалов группы  $A^3B^6$ , в частности селенида галлия [1-6, 8], указывают на следующие основные выводы:

- пространственная группа симметрии кристаллической решетки и параметр 'а' не меняются, а параметр 'с' меняется незначительно;
- внедрение протонов приводит к увеличению анизотропии электропроводности ( $\sigma_{||}/\sigma_{\perp}$ );
- при степени интеркаляции  $\sim 4 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$  концентрация свободных носителей уменьшается примерно на один порядок;
- интеркалирование по электрохимической методике приводит к возникновению в селениде галлия поляризационного состояния в направлении оси 'С' кристалла, зависящего от концентрации протонов. Спектры ТСП указывают, что релаксация поляризационного заряда не зависит от концентрации введенных протонов;
- для  $H_xGaSe$  характерна немонотонная зависимость сопротивления от концентрации протонов;
- в спектрах ЯМР  $H_xGaSe$  обнаружены две компоненты, поведение которых в температурном интервале 100-370К определяет, по интерпретации авторов, существование квазисвободного и квазисвязанного состояний протонов в кристалле.

Следует отметить, что интеркаляция кристаллов  $GaSe$  подтверждается радионуклидным методом анализа.

Интерпретация полученных результатов, предложенная авторами вышеуказанных работ, достаточно очевидна и связана с предположением об уменьшении перекрытия волновых функций атомов соседних слоев (т.е. селенов) в направлении оси 'С' кристалла и увеличении ионности связи в плоскости слоя. Уменьшение концентрации свободных носителей заряда связывается со смещением уровня Ферми к середине запрещенной зоны, вследствие взаимодействия ионов интеркалянта с электрически активными дефектами структуры.

Экспериментальными исследованиями состояний примесей однозарядных ионов в селениде галлия был установлен факт, что они стремятся занять междоузельное пространство. Из работ [8,9] известно, что кристаллы селенида галлия обычно содержат большое количество вакансий галлия. Естественное в этом случае, предположение об образовании кластеров типа  $GaH$  в интеркалированном  $GaSe$  было проверено в [5] с помощью рентгеновского фазового анализа и не подтверждено. Однако, авторы публикации пришли к неожиданному выводу о замещении водо-

родом селена в узлах решетки. Это противоречит другим данным. По оценке интенсивностей отражений [5] свободный селен составил менее 10%, что, естественно, не может объяснить сравнительно большую интенсивность "широкой" компоненты.

Таким образом, использование метода протонного магнитного резонанса для изучения структурных изменений в кристалле селенида галлия интеркалированного водородом вполне оправдано и представляет большой интерес.

Кристаллы селенида галлия для экспериментальных исследований были выращены по методу Бриджмэна. Рентгеноструктурными исследованиями была установлена их принадлежность к  $\alpha$ -политипу с параметрами элементарной ячейки:  $a = 3.755 \text{ \AA}$ ,  $c = 15.94 \text{ \AA}$ . Интеркаляция проводилась электрохимическим методом из 0,1 N раствора  $HCl$ . Использованные потенциалы устраняли возможность газовой выделенности. В качестве электрода сравнения использовался хлор-серебряный электрод. Степень интеркаляции "х" (количество введенных протонов на одну формульную единицу) кристалла определялась по величине пропускаемого через образец тока и продолжительности процесса интеркалирования, с учетом данных [3].

Кинетические параметры и их температурная зависимость в  $H_xGaSe$  для различных значений "х" степени интеркаляции были исследованы в работе [4]. Вследствие низкой подвижности свободных носителей заряда электропроводность  $\sigma$  была измерена только вдоль слоев. Для значения х равного 4 температурная зависимость  $\sigma$  представлена на рис. 1.

Детальное изучение ЯМР-спектров поглощения соединения  $GaSe$ , интеркалированного водородом, для значения х равного 4 при  $T=300\text{K}$  указывает на существование двух компонент - "широкой" и "узкой", что подтверждает опубликованные в [5, 6] результаты. Температурная зависимость ширины линии резонанса в системе  $H_xGaSe$  приведена на рис.1 совместно с зависимостью  $\sigma$ . Сравнение их указывает, что в области температур, в которой наблюдается только широкая компонента, количество свободных носителей мало, а в области, в которой наблюдается только узкая компонента, число свободных носителей заряда максимально. Хорошо идентифицируются три характерных участка:  $T \leq 240\text{K}$ ,  $240\text{K} \leq T \leq 370\text{K}$  и  $T \geq 370\text{K}$ , в которых регистрируются: только "широкая" компонента, обе компоненты и только "узкая" соответственно. Температурные зависимости компонент не менялись при повторении эксперимента. Подобная температурная зависимость наблюдалась в экспери-

ментах с интеркалированными водородом гидридами металлов (например, в [10]). В этой же работе был сделан вывод, что этот типичный ход кривой не зависит от того, имеем ли мы дело с металлическим или неметаллическим образцом.

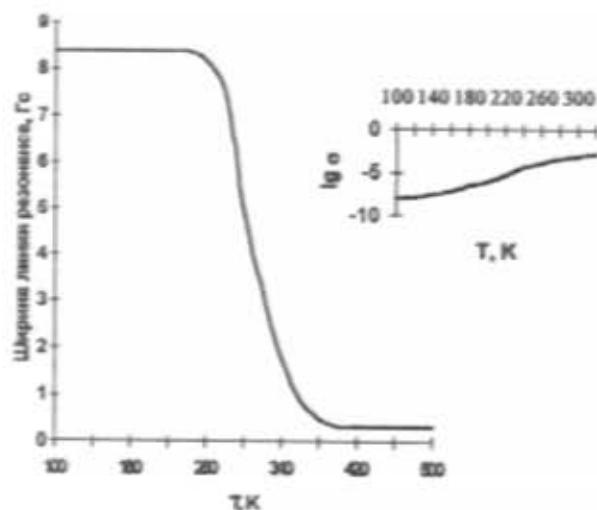


Рис. 1. Температурная зависимость ширины линии резонанса и электропроводности  $\sigma$  в  $H_2$ -GaSe

Правдоподобное объяснение наблюдаемого эффекта можно получить, исходя из работ [11-13]. Очевидно, что на время спин-решеточной релаксации могут влиять только такие изменения решетки GaSe, которые меняют магнитные величины. Несмотря на то обстоятельство, что количество базисных дислокаций, возникающих при пластических деформациях GaSe велико, их влияние на изменения межатомных расстояний мало (обычно не превышает значения 1%). Отсюда следует, что этот фактор слабо влияет на величину второго момента. Однако, значительное влияние на второй момент могут оказать дефекты (дырки, избыточные атомы), подвижность которых при повышении температуры увеличивается. Возникающее подобие "жидкости" приводит к уменьшению времени релаксации и ширины линии резонанса.

Авторы работы [7] считают, что механизм сужения линии отличается от вышеприведенного и предлагают схему, согласно которой при низких температурах водород в GaSe располагается в структуре слоевого пакета (в междуузлиях). При повышении температуры водород переходит в вандерваальсовскую щель, а затем выделяется в свободной молекулярной форме. Тогда "широкую" компоненту можно интерпретировать как "связанное", а "узкую" - квазисвободное состояние водорода. (В последнем случае, как это следует из интерпретации, ширина узкой компоненты должна быть близкой к ширине линии ЯМР поглощения молекулярного водорода).

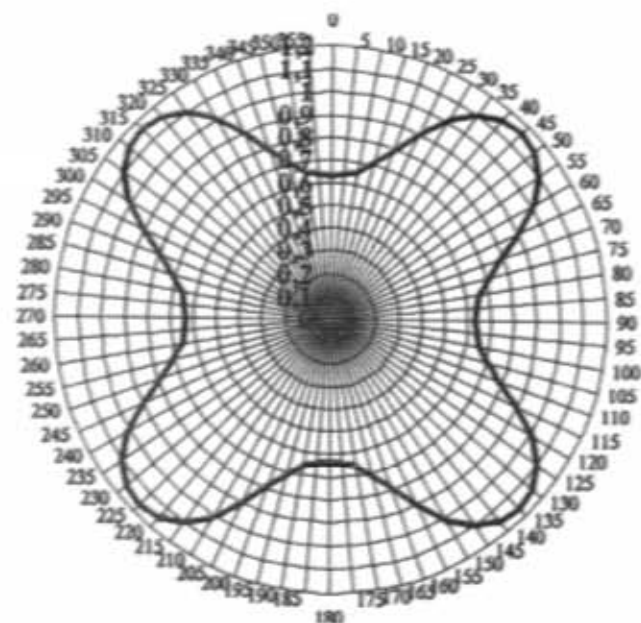


Рис. 2. Угловая зависимость расщепления дублета.

Спектр ЯМР поглощения, полученный в данной работе, характерен для двухспиновых систем. Он содержит дублет, угловая зависимость которого (см. рис. 2) показывает, что максимальному расщеплению дублета соответствуют углы  $\phi \approx 34^\circ$  и  $\phi \approx 146^\circ$ . При этом  $\Delta H = 8,4$  Гс. Отсюда следует, что расстояние между протонами, рассчитанное по теории двухспиновых систем [14], равно  $r \approx 2,73$  Å. Величина второго момента наблюдаемой "широкой" компоненты при 300 К и  $x=4$  составила 30 Гс<sup>2</sup>. Полученное значение  $r$  сильно отличается от расстояния (Se-Se) между слоями (равное 3,84 Å для  $\alpha$ -GaSe). Сравнить его с межслойным расстоянием (для  $\alpha$ -GaSe оно равно 3.187 Å), как это было сделано в работах [6,7] не совсем корректно. Анализируя ориентацию протонной пары можно заметить, что угол ее наклона по своему значению соответствует направлению "связи" (Se-Se) между слоями. Экспериментально зависимость угла  $\phi$  от концентрации водорода оказалась слабой, и не соответствующей результатам работы [6]. Таким образом, можно предположить, что в связанном состоянии положение протонной пары определяется ее взаимодействием с  $p_z$ -состояниями ближайших селенов соседних слоев. Взаимодействие протонов с селенами имеет характер дисперсионных сил, но, несмотря на свою слабость, приводит к увеличению межпротонного расстояния. Энергия взаимодействия порядка 2,2 - 2,8 Кдж/моль. Как показывают рентгеноструктурные исследования, сдвиг соседних слоев кристалла-матрицы относительно друг друга, с увеличением концентрации водорода до  $x=5$  не наблюдается. Последнее не укладывается в схему интерпретации предложенной авторами работы [6].

- [1] И.И. Григорчук, З.Д. Ковалюк, С.П. Юрченко. Изв. АН СССР, сер. Неорганические материалы, 1981, т.17, № 3, с. 412-415.
- [2] Shoji Ichimura, Chieji Tatsuayama and Osamu Ueno. Physica, 1981, v. 105 B+C, N 1-3, p. 238-242.
- [3] И.Д. Козьмич, З.Д. Ковалюк, И.И. Григорчук,

- Б.П. Бахматюк. Изв. АН СССР, сер. Неорганические материалы, 1987, т. 23, № 5, с. 754-757.
- [4] И.Д. Козьмич, И.И. Григорчук, З.Д. Ковалюк, И.З. Марчук. УФН, 1989, т. 34, № 5, с. 749-752.
- [5] И.Д. Козьмич, В.В. Нетьяга, Б.П. Бахматюк, И.И. Григорчук, З.Д. Ковалюк. ФТП, 1992, т.26,

- вып. 11, с.1992-1994.
- [6] З.Д. Ковалюк, Т.П. Прокипчук, А.И. Сердюк, К.Д. Товстюк. ФТТ, 1987, т.29, вып.7, с.2191-2193.
- [7] З.Д. Ковалюк, Т.П. Прокипчук, А.И. Сердюк, К.Д. Товстюк, С.Я. Голуб, В.И. Витковская. ФТТ, 1988, т. 30, вып. 8, с. 2510-2511.
- [8] Ю. П. Гнатенко, П.А. Схубенко, З.Д. Ковалюк, В.М. Каминский, С.В. Гаерлюк. ФТТ, 1987, т.29, вып. 7, с. 2163-2165.
- [9] *Thank Li Chi, C. Depeursinge. Sol.St.Commun.*, 1977, v. 21, №3, p.317-321
- [10] *H.S. Gutowsky, B.R. McGarvey. Journ. Chem. Phys.*, 1952, v. 20, p. 1472
- [11] *R.V. Pound. Rev. Sci. Instr.*, 1957, v. 28, p. 966
- [12] *N. Bloembergen. Conference "Defects in Crystal line Solids", Bristol, 1954, p.1*
- [13] *F. Reif. Phys. Rev.*, 1955, 100, p. 1597.
- [14] *П.М. Бородин и др. "Ядерный магнитный резонанс", Ленинград, Изд. Ленинградского Университета, 1982.*

T.R. Mehdliyev

 **$H_x$  - GaSe SİSTEMİNİN NÜVƏ MAQNİT REZONANSI SPEKTRLƏRİ**

Hidrojenlə interkalasiya edilmiş  $\epsilon$ -politipi hallium selenidinin N.M.R. spektrləri 100-500 K temperatur intervalında tədqiq edilir. Protonlar arasındakı məsafənin qiyməti, proton cütünün meyli və qonşu təbəqələrdə yerləşmiş Se-lə qarşılıqlı təsir xarakteri müəyyən olunmuşdur. Alınan nəticələr mətbuatda çap olunan məqalələrlə müqayisə yolu ilə hərtərəfli analiz edilir.

T.R. Mehtiyev

**NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE SPECTRA OF SYSTEMS  $H_x$ -GaSe**

The N.M.R. spectra of  $\epsilon$ -polytype of GaSe intercalated by the hydrogen have been investigated in the temperature region 100-500 K. The value of distance between protons, proton pairs orientation and dispersion character of their interaction with Se of contiguous layers have been established. The obtained results are analysed in comparison with that of known publications.

Pedaqog: Ф.М. Гауришадзе