

ЯМР В ВОДОРОДНОЙ ПОДСИСТЕМЕ
СОЕДИНЕНИЯ ВНЕДРЕНИЯ H_xGaSe З. Д. Ковалюк, Т. П. Прокипчук, А. И. Середюк,
К. Д. Товстюк, С. Я. Голуб, В. И. Витковская

В работе [1] проведено исследование спектров протонного магнитного резонанса (ПМР) соединения внедрения H_xGaSe , которое позволило связать полученные спектры с состояниями водорода в вандерваальсовых щелях слоистого кристалла. Однако из-за ограниченности метода ЯМР высокого разрешения не удалось исследовать полный спектр примеси, в частности его широкую компоненту.

Целью настоящей работы является исследование примесных состояний в H_xGaSe методом твердотельной ЯМР спектроскопии. Выращивание и интеркалирование монокристаллов GaSe водородом проводилось по методике, описанной в [1]; для измерений использовались образцы с содержанием $x \geq 2$. Измерение проведено на модернизированном спектрометре РЯ-2310. Результаты измерений представлены на рис. 1, 2.

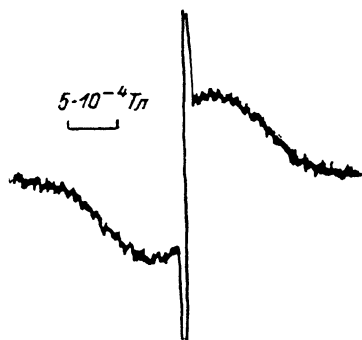
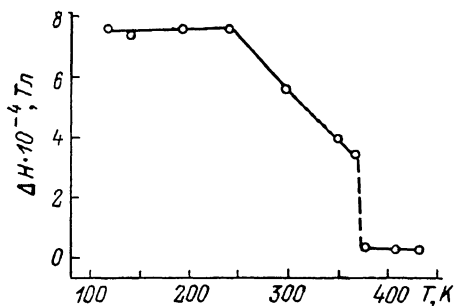
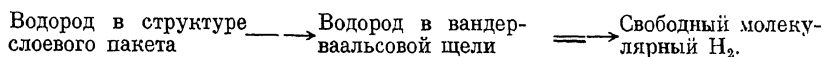
Рис. 1. Спектр ПМР соединения внедрения H_xGaSe .

Рис. 2. Температурная зависимость полуширины «широкой» спектральной компоненты.

Как видно из рис. 1, в спектре ПМР интеркалатов можно выделить «узкую» и «широкую» компоненты, причем необходимо отметить, что подобные спектры наблюдаются лишь в температурном интервале 130—370 К, ниже которого исчезает «узкая», а выше — «широкая» компоненты. Форма «узкой» компоненты, а также ее температурный и концентрационный генезис подробно исследованы в работе [1], поэтому отметим здесь лишь то, что ее появление обусловлено состоянием внедренной примеси в вандерваальсовых промежутках структуры кристаллов. Форма «широкой» компоненты линии свидетельствует о том, что за ее возникновение ответственно «связанное» [1] состояние примеси. Второй момент наблюдаемой в H_xGaSe линии составляет 27 Гс^2 (при комнатной температуре). Такие значения второго момента характерны для гидридов переходных металлов [2, 3], в которых внедренный водород находится в тетраэдрических или октаэдрических междуузлиях базисной решетки. Подобно гидридам металлов при температуре 230 К на кривой (рис. 2) наблюдается излом, а при 370 К резкое сужение линии до ширины ее «узкой» компоненты. Следовательно, при электрохимическом интеркалировании селенида галлия водородом происходит не только межслоевое внедрение примеси, но и гидрирование слоевых пакетов GaSe. Подобно гидридам металлов при температуре 230 К происходит плавное сужение линии за счет включения реориентации атомов интеркалянта в слоевом пакете GaSe (энергия активации $E_a = 11 \text{ ккал/моль}$). При температуре 370 К происходит выход атомов интеркалянта из слоевых пакетов (резкое сужение линии) в объем

щели и его интенсивная деинтеркаляция из кристалла. Причем, как показало многократное циклирование вблизи температуры перехода, процесс выхода водорода из слоевого пакета в межслойное пространство обратим (без учета деинтеркаляции) — при снижении температуры до $T = T_{кр}$ вновь наблюдается «широкая» компонента.

Следует отметить, что механизм сужения линии в интеркалатах отличается от последнего в гидридах металлов, в которых сужение связано лишь с реориентацией примеси и трансляционной диффузией по междуузлиям [2, 3]. Термостимулированное деинтеркалирование водорода из H_xGaSe можно схематически представить



Необходимо отметить, что обратимость перехода между двумя первыми состояниями представляется неожиданной. Разработанная в [4] теория интеркалирования исключает подобное поведение примеси, что многократно подтверждалось экспериментально. Подобный результат можно объяснить лишь в предположении, что свободная энергия интеркалата в щели и в фазе гидрида отличается незначительно. Последнее представляется возможным, учитывая малые размеры интеркалянта и термодинамические характеристики процессов гидрирования в металлах [5].

Определение «связанное состояние» неоднозначно, поскольку включает две возможности: замещение водородом атомов в узлах базисной решетки и его междуузельное размещение. С целью определения типа размещения примеси в структуре слоя проведены рентгеноструктурные исследования интеркалатов H_xGaSe . На рентгенограммах образцов со значительным содержанием водорода ($x \geq 2$) в окрестности основных отражений зарегистрированы эффекты дополнительного рассеяния в виде размытых максимумов (тяжей), что свидетельствует о локальном искажении структуры. Кроме этого, особенностью дифракционной картины является наличие дополнительных линий. Фазовый анализ позволил отнести эти отражения за счет дифракции на решетке гексагонального селена, находящегося в образце в свободном состоянии, причем неравномерная интенсивность вдоль ряда линий свидетельствует о текстурированном выделении Se.

Полученный результат может спровоцировать предположение о том, что «широкая» компонента обусловлена исключительно состоянием водорода, замещающего селен в узлах решетки. В связи с этим проверялась гипотеза об образовании кластеров типа GaH, структурно родственных исходному GaSe. Проведен расчет интенсивности отражений при дифракции на таких кластерах, однако предполагаемые особенности спектров экспериментально не наблюдались. Кроме того, по оценке интенсивности отражений, содержание свободного селена составляет менее 10 ат.%, что не может объяснить сравнительно большой интенсивности «широкой» компоненты. Таким образом, основной вклад в «широкую» компоненту дает междуузельный водород подобно гидридам металлов.

Л и т е р а т у р а

- [1] Ковалюк З. Д., Прокипчук Т. П., Середюк А. И., Товстюк К. Д. ФТТ, 1987 т. 29, № 10, с. 2191—2193.
- [2] Плетнев Р. Н., Золотухина Л. В., Губанов В. А. ЯМР в соединениях переменного состава. М.: Наука, 1983. 166 с.
- [3] Габуда С. П., Лундин А. Г. Внутренняя подвижность в твердом теле. Новосибирск: Наука, 1986. 174 с.
- [4] Товстюк К. Д. Полупроводниковое материаловедение. Киев: Наукова думка, 1984. 264 с.
- [5] Маккей К. Водородные соединения металлов. М.: Мир, 1968. 244 с.

Институт проблем материаловедения
АН УССР
Черновицкое отделение
Черновцы

Поступило в Редакцию
16 декабря 1987 г.