

Особенности спин-решеточной релаксации ядерных спинов $^{63,65}\text{Cu}$ в полупроводниковом соединении CuAlO_2

© В.Л. Матухин, Д.А. Шульгин, С.В. Шмидт⁺, Е.И. Теруков*

Казанский государственный энергетический университет,
420066 Казань, Россия

* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

⁺ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“,
197376 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 23 сентября 2013 г. Принята к печати 27 сентября 2013 г.)

Представлены результаты исследования ядерной спин-решеточной релаксации ядерных спинов $^{63,65}\text{Cu}$ в полупроводниковом соединении CuAlO_2 ($T = 77, 300 \text{ K}$) методом ядерного квадрупольного резонанса Cu . Релаксационные скорости в CuAlO_2 содержат вклады от магнитных и квадрупольных релаксационных механизмов. Магнитный вклад в релаксационную скорость обусловлен магнитными сверхтонкими полями мобильных дырок. Сравнение магнитного вклада в скорость релаксации с электропроводностью позволило выполнить оценку концентрации и подвижности носителей.

1. Введение

В последние годы возрос интерес к новым термоэлектрическим материалам, что связано с их возможным практическим применением для термоэлектрического охлаждения и генерирования электроэнергии. Несмотря на существование значительных преимуществ термоэлектрического преобразования энергии, ему присущ серьезный недостаток — относительно низкая эффективность. Как известно, для достижения высокой эффективности термоэлектрического элемента необходимы материалы, которые будут одновременно иметь высокую удельную электропроводность (σ) и низкую удельную теплопроводность (χ), а также демонстрировать высокий коэффициент Зеебека (S), для того чтобы безразмерный параметр термоэлектрической эффективности $ZT = S^2 T \sigma / \chi$, где T — абсолютная температура, был максимален. Термоэлектрические устройства могли бы совершить прорыв в решении целого ряда задач, если бы их эффективность достигала значений $ZT = 1.5\text{--}2.0$. Поэтому поиску и исследованию новых термоэлектрических материалов с улучшенными параметрами уделяется сейчас очень большое внимание [1].

Полупроводниковое соединение CuAlO_2 входит в группу прозрачных проводящих оксидов с электрической проводимостью p -типа. Проявляемый в последнее время активный интерес к этой группе соединений, имеющих химическую формулу CuMO_2 , где M — трехвалентный металл (M — Al, Ga, Sc, Y, Cr), связан прежде всего с перспективой их практического применения во многих технических устройствах, в том числе и в качестве материалов для термоэлектрических преобразователей энергии [2,3].

Цель настоящей работы — изучение методом ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР $^{63,65}\text{Cu}$) ядерной спин-решеточной релаксации изотопов меди в полупроводниковом соединении CuAlO_2 . Такое изучение может дать ценные сведения о величине и механизмах взаимо-

действий между ядерными спинами и флуктуирующими локальными магнитными и электрическими полями [4]. Ранее исследование спектров ЯКР $^{63,65}\text{Cu}$ и ядерной релаксации в некоторых соединениях CuMO_2 было проведено в работах [5–7].

2. Образцы и методика измерений

Поликристаллический образец соединения CuAlO_2 , на котором проводилось исследование, был приготовлен стандартным методом твердофазного синтеза и имел преимущественно ромбоэдрическую модификацию (3R). Детали синтеза, химические и структурные параметры соединения аналогичны приведенным в [8]. Измерения проводились на многоимпульсном спектрометре ЯКР Tecmag-Redstone. Времена ядерной спин-решеточной релаксации обоих изотопов меди измерялись методом „инверсия–восстановление“ с последующей регистрацией кинетической кривой восстановления равновесного значения ядерной намагниченности. Интенсивность сигналов спинового ЯКР-эха измерялась в зависимости от временной задержки после начального инвертирующего 180° импульса, при этом релаксационная функция имеет сравнительно больший размах, чем при использовании метода „насыщение–восстановление“, что существенно при малом отношении сигнал/шум. Предварительно производилась настройка 90° и 180° импульсов, так как результаты измерения релаксационных параметров сильно зависят от точности установки длительности радиочастотных импульсов. Измерения формы линий ЯКР $^{63,65}\text{Cu}$ осуществлялись с использованием квадратурного детектирования путем записи квадрупольного спинового эха с пошаговым прохождением частотного диапазона и накопления сигналов, такие измерения необходимы для точной настройки спектрометра на резонансную частоту. Для исследуемого образца длительности первого и второго импульсов были 4 и 8 мкс соответственно.

Интервал между импульсами 70–90 мкс, период повторения 500 мс. Используемое число накоплений — 1000, период дискретизации сигнала 5 мкс.

3. Результаты и обсуждение

Спектр ЯКР $^{63,65}\text{Cu}$ в образце соединения CuAlO_2 , полученный при комнатной температуре, представлен на рис. 1. Спектр состоит из двух линий, отнесенных к сигналам ЯКР от двух изотопов меди ^{63}Cu и ^{65}Cu , с заметно отличающейся естественной распространенностью (natural abundance, $^{65}\text{N}_A/^{63}\text{N}_A = 0.45$). Оба изотопа меди имеют ядерный спин $I = 3/2$ и различные гиромагнитные отношения γ_N и квадрупольные моменты Q , $\gamma_N = 7.11 \cdot 10^{-7}$ и $7.60 \cdot 10^{-7}$ рад \cdot с $^{-1}$ T $^{-1}$, а $Q = -22 \cdot 10^{-30}$ и $-20.4 \cdot 10^{-30}$ м 2 для ^{63}Cu и ^{65}Cu соответственно [9]. Резонансные частоты изотопов меди ν_Q приведены в таблице, их отношение равно $^{63}\nu_Q/^{65}\nu_Q = ^{63}Q/^{65}Q = 1.08$. Полученный спектр ЯКР $^{63,65}\text{Cu}$ соответствует единственной кристаллографической позиции атомов меди в кристаллической структуре соединения CuAlO_2 , относящейся к кристаллической

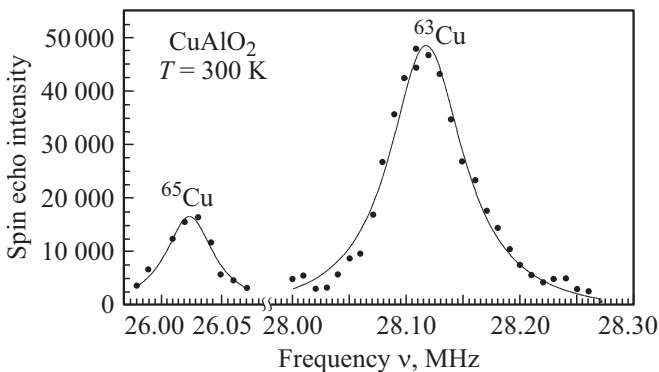


Рис. 1. Спектр ЯКР $^{63,65}\text{Cu}$ в полупроводниковом соединении CuAlO_2 ($T = 300$ К).

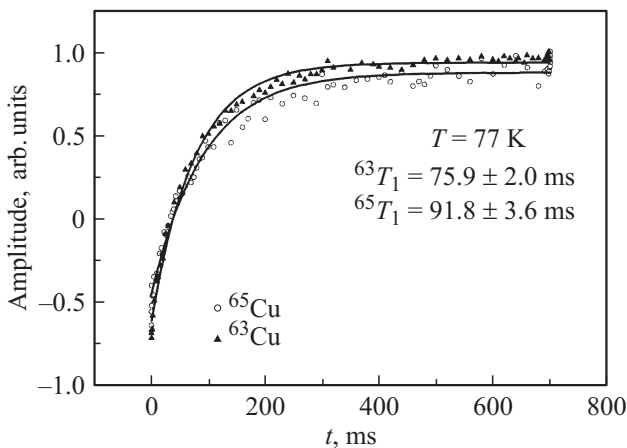


Рис. 2. Кривые восстановления ядерной намагниченности $^{63,65}\text{Cu}$ в полупроводниковом соединении CuAlO_2 ($T = 77$ К).

Спектральные и релаксационные параметры ЯКР $^{63,65}\text{Cu}$ в полупроводниковых соединениях CuAlO_2 и CuYO_2 [6]

Соединение	T , К	Изотоп	ν_0 , МГц	$1/T_1$, с $^{-1}$
CuAlO_2	77	^{63}Cu	28.312 ± 0.004	13.2 ± 0.4
		^{65}Cu	26.204 ± 0.005	10.9 ± 0.5
	300	^{63}Cu	28.108 ± 0.007	9.4 ± 0.8
		^{65}Cu	26.030 ± 0.010	9.5 ± 1.2
CuYO_2	300	^{63}Cu	28.858 ± 0.001	3.7 ± 0.4
		^{65}Cu	26.745 ± 0.001	3.2 ± 0.4

структуре минерала деляфоссита (CuFeO_2). В этой структуре каждый атом меди линейно окружен двумя атомами кислорода (O–Cu–O), расположенными выше и ниже базовой плоскости, т.е. координация меди такая же, как в оксиде одновалентной меди $\text{Cu(I)}\text{–Cu}_2\text{O}$. Атомы алюминия образуют слегка искаженный октаэдр Al^{3+}O_6 . Зависимости восстановления равновесного значения ядерной спиновой намагниченности после инвертирующего 180° импульса для обоих изотопов меди в образце CuAlO_2 ($T = 77$ и 300 К) показаны на рис. 1, 2. Заметное различие в значениях гиромагнитных отношений $r_M = (^{65}\gamma_N/^{63}\gamma_N)^2 = 1.167$ и квадрупольных моментов $r_Q = (^{65}Q/^{63}Q)^2 = 0.872$ позволяет разделить магнитный и электрический квадрупольный вклады в ядерную спин-решеточную релаксацию.

Кривые восстановления ядерной спиновой намагниченности для обеих линий ЯКР переходов ($|\pm\frac{3}{2}\rangle - |\pm\frac{1}{2}\rangle$) носят одноэкспоненциальный характер и могут быть описаны следующим выражением:

$$M(t) = M(\infty) - [M(\infty) - M(0)] \exp(-t/T_1), \quad (1)$$

где $M(\infty)$ — равновесное значение ядерной намагниченности ($t = \infty$), $M(0)$ — ядерная намагниченность после инверсии, T_1 — время ядерной спин-решеточной релаксации. Результаты измерений скорости ядерной спин-решеточной релаксации ($1/T_1$) приведены в таблице. Для сравнения в этой же таблице приведены значения скорости ядерной релаксации $^{63,65}\text{Cu}$ в соединении CuYO_2 , имеющем также структуру деляфоссита [6]. Из таблицы видно, что скорость спин-решеточной релаксации ядер $^{63,65}\text{Cu}$ в соединении CuAlO_2 значительно выше, чем в недопированном соединении CuYO_2 . В последнем случае был установлен квадрупольный механизм ядерной спиновой релаксации ($\rho = r_Q$) за счет взаимодействия с решеточными фононами и показано, что допирование кальцием ($\text{CuYO}_2:\text{Ca}$) приводит к ее увеличению на 1 или 2 порядка, в зависимости от температурного диапазона [6].

Полученные нами экспериментальные результаты указывают на существование в спин-решеточной релаксации ядер меди $^{63,65}\text{Cu}$ в CuAlO_2 при комнатной температуре как квадрупольного, так и магнитного вкладов, поскольку отношение измеренных значений

релаксационных скоростей изотопов меди $\rho(300\text{ K}) = (1/T_1)_{65}/(1/T_1)_{63} = 1.01 \pm 0.09$ оказалось в промежуточном интервале: $r_Q \leq \rho \leq r_M$. При 77 K ядерная спин-решеточная релаксация изотопов меди в CuAlO_2 носит квадрупольный характер: $\rho(77\text{ K}) = (1/T_1)_{65}/(1/T_1)_{63} = 0.83 \pm 0.04$. Представляя релаксационные скорости для изотопов меди в виде суммы двух вкладов, следует записать

$$(1/T_1)_i = (R_M)^i + (R_Q)^i, \quad i = 63, 65. \quad (2)$$

Известно, что любой процесс ядерной релаксации, обусловленный магнитными взаимодействиями, пропорционален квадрату ядерного гиромагнитного отношения $(R_M)^i \propto (i\gamma_N)^2$, релаксационный процесс, вызываемый динамическими флуктуациями градиентов электрических полей, пропорционален квадрату ядерного квадрупольного момента $(R_Q)^i \propto (iQ)^2$ (квадрупольный вклад). В этом случае отношение экспериментальных значений релаксационных скоростей изотопов меди ρ позволяет выполнить разложение полной скорости ядерной релаксации на магнитный и квадрупольный вклады:

$$(R_M)^{63} = (1/T_1)_{63}(\rho - r_Q)/(r_M - r_Q),$$

$$(R_Q)^{63} = (1/T_1)_{63}(r_M - \rho)/(r_M - r_Q). \quad (3)$$

Можно предположить, что магнитный вклад в скорость ядерной спин-решеточной релаксации при $T = 300\text{ K}$ обусловлен сверхтонкими магнитными полями, создаваемыми подвижными дырками. Эти дырки локализованы на электронных конфигурациях $3d^9$ (Cu^{2+}) в медных позициях. Временная зависимость сверхтонкого поля возникает из-за диффузионного транспорта Cu^{2+} конфигураций от одного состояния к другому в плоскостях Cu^+ ($3d^{10}$) ионов. Такой подход был использован при анализе экспериментальных данных по ядерной релаксации в соединении $\text{CuYO}_2:\text{Ca}$ [6]. В этом случае магнитный вклад в скорость ядерной спин-решеточной релаксации может быть представлен в виде

$$(R_M)^{63} = (3/2)(n/N_{\text{Cu}})(\omega_d)^2\tau_c, \quad (4)$$

где n — концентрация носителей, τ_c — время корреляции, характеризующее флуктуации сверхтонкого поля, N_{Cu} — концентрация резонансных ядер Cu , $\omega_d = 1.19 \cdot 10^9\text{ c}^{-1}$ — d -электронная сверхтонкая связь [10]. В свою очередь электропроводность (σ) также может быть выражена через концентрацию (n) и подвижность (μ) зарядовых носителей стандартным выражением:

$$\sigma = ne\mu. \quad (5)$$

Для диффузионного транспорта подвижность μ записывается через прыжковое время τ_h следующим образом:

$$\mu = ea^2/k_B T \tau_h, \quad (6)$$

где прыжковое расстояние $a = 3.52\text{ \AA}$ равно длине $\text{Cu}-\text{Cu}$ связи в кристаллической структуре дельтафосфита,

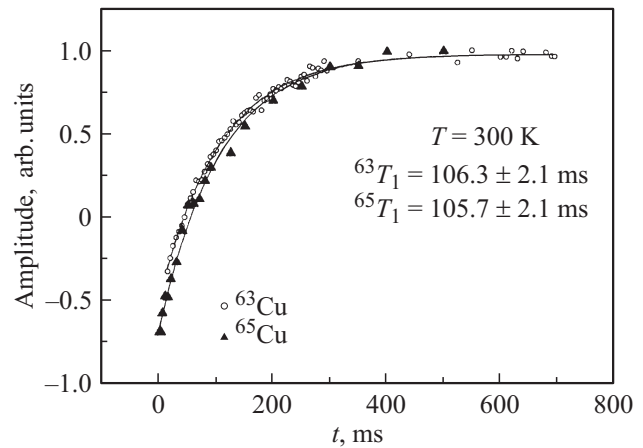


Рис. 3. Кривые восстановления ядерной намагниченности $^{63,65}\text{Cu}$ в полупроводниковом соединении CuAlO_2 ($T = 300\text{ K}$).

k_B — постоянная Больцмана. Если предположить, что корреляционное время τ_c и прыжковое время τ_h не зависят от температуры, то из приведенных выражений следует

$$(R_M)^{63} \propto \sigma T \propto n. \quad (7)$$

В этом случае по экспериментальному значению электропроводности и величине магнитного вклада в скорость ядерной спин-решеточной релаксации возможно оценить как концентрацию носителей, время корреляции, так и их подвижность, если сделать предположение об идентичности двух времен τ_h и τ_c . Используя экспериментальную величину коэффициента электропроводности $\sigma(300\text{ K}) = 0.340(\text{Om} \cdot \text{cm})^{-1}$ [11] и значение полученного нами магнитного вклада $(R_M)^{63} = 5.0\text{ c}^{-1}$ ($T = 300\text{ K}$) в уравнениях (4)–(6), получим:

$$n \approx 5 \cdot 10^{18}\text{ cm}^{-3},$$

$$\tau_c \approx \tau_h \approx 4 \cdot 10^{-14}\text{ c},$$

$$\mu \approx 1.2\text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{c}.$$

Следует отметить, что выполненные оценки весьма чувствительны к сделанным предположениям.

Учитывая структурные особенности соединения CuAlO_2 [12], нельзя исключить появление в области низких температур дополнительного эффективного канала ядерной спин-решеточной релаксации, связанного с флуктуациями градиентов электрического поля в месте расположения резонансных ядер меди. Экспериментально это проявляется в изменении соотношения релаксационных вкладов и в сохранении сравнительно высоких значений релаксационных скоростей изотопов ^{63}Cu и ^{65}Cu при низких температурах (рис. 2, 3). Можно предположить, что вклад, связанный с этим релаксационным процессом, компенсирует уменьшение термически активируемого магнитного вклада при снижении температуры.

4. Заключение

Таким образом, в данной работе при температурах $T = 77, 300$ К измерены спектр ЯКР $^{63,65}\text{Cu}$ и скорость ядерной спин-решеточной релаксации двух изотопов меди в полупроводниковом соединении CuAlO_2 , что позволило разделить магнитный и электрический квадрупольный вклады в ядерную спиновую релаксацию. Полученные результаты были использованы для оценки транспортных характеристик подвижных носителей заряда ($T = 300$ К). Обнаружено, что соотношение вкладов в ядерную спин-решеточную релаксацию изменяется с температурой и при $T = 77$ К релаксация ядер меди в CuAlO_2 носит квадрупольный характер. Для дальнейшего выявления особенностей ядерной спин-решеточной релаксации в CuAlO_2 необходимо проведение детальных исследований температурной зависимости релаксационных скоростей изотопов меди в расширенном температурном диапазоне.

Список литературы

- [1] А.В. Дмитриев, И.П. Звягин. УФН, **180**, 821 (2010).
- [2] D.J. Singh. Phys. Rev. B, **77**, 126 (2008).
- [3] A.N. Banerjee, R. Maity, P.K. Ghosh, K.K. Chattopadhyay. Thin Sol. Films, **474**, 261 (2005).
- [4] А. Абрагам. *Ядерный магнетизм* (М., ИЛ, 1963).
- [5] Р.С. Абдуллин, И.Н. Пеньков, Н.Б. Юнусов. Изв. АН СССР. Сер. физ., **45**, 1787 (1981).
- [6] W. Warren, jr., A. Rajabzadeh, T. Olheiser, J. Liu, J. Tate, M.K. Jayaraj, K.A. Vanaja. Sol. St. Nucl. Magn. Res., **26**, 209 (2004).
- [7] В.Л. Матухин, И.Х. Хабибуллин, Д.А. Шульгин, С.В. Шмидт, Е.И. Теруков. ФТП, **46**, 1126 (2012).
- [8] А.Г. Залазинский, В.Ф. Балакирев, Н.М. Чеботаев, Г.И. Чуфаров. Журн. неорганической химии, **14**, 624 (1969).
- [9] Bruker. *Алманас 2005* (2005).
- [10] А. Абрагам, Б. Блини. *Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов* (М., Мир, 1972).
- [11] H. Yanagi, S. Inoue, K. Ueda, H. Kawazoe, H. Hosono, N. Hamada. J. Appl. Phys., **88**, 4159 (2000).
- [12] J. Tate, H.L. Ju, J.C. Moon, A. Zakutayev, A.P. Richard, J. Russell, D.H. McIntyre. Phys. Rev. B, **80**, 165 206 (2009).

Редактор Т.А. Полянская

Features of nuclear spin-lattice relaxation of $^{63,65}\text{Cu}$ nuclei spins in semiconductor compound CuAlO_2

V.L. Matukhin, D.A. Shulgin, S.V. Shmidt⁺, E.I. Terukov*

Kazan State Power Engineering University, 420066 Kazan, Russia

* Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021 St. Petersburg, Russia

⁺ Saint Petersburg Electrotechnical University „LETI“, 197376 St. Petersburg, Russia

Abstract In the article, results of research of nuclear spin-lattice relaxation of $^{63,65}\text{Cu}$ nuclei spins in semiconductor compound CuAlO_2 ($T = 77, 300$ K) by the Cu nuclear quadrupole resonance method are presented. Relaxation rates in CuAlO_2 contain contributions from magnetic and quadrupolar relaxation mechanisms. The magnetic contribution to the relaxation rate is attributed to the magnetic hyperfine fields of mobile holes. Comparison of the magnetic contribution to the relaxation rate with the electrical conductivity permits an estimate of the carrier concentration and mobility.