

# Исследование перспективного термоэлектрического соединения $\text{CuAlO}_2$ методом ядерного квадрупольного резонанса $\text{Cu}$

© В.Л. Матухин<sup>¶</sup>, И.Х. Хабибуллин<sup>¶¶</sup>, 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

(Получена 12 марта 2012 г. Принята к печати 16 марта 2012 г.)

Представлены результаты исследования образцов перспективного термоэлектрического соединения  $\text{Cu}_x\text{AlO}_2$  методом ядерного квадрупольного резонанса ядер меди  $^{63,65}\text{Cu}$ . Из анализа асимметричной формы резонансных линий было сделано предположение о дефектной структуре кристаллов. Эксперименты по нутационному ядерному квадрупольному резонансу  $^{64}\text{Cu}$  указывают на аксиальную симметрию тензора градиента электрического поля на ядрах меди в исследованных образцах.

## 1. Введение

Полупроводник  $\text{CuAlO}_2$  относится к группе прозрачных проводящих оксидов, являющихся перспективными соединениями для применения в нескольких современных технологиях. В последнее время особое внимание уделяется использованию этих соединений в качестве материалов для термоэлектрических преобразователей энергии (ТПЭ) [1,2]. Известно, что для получения высокой эффективности ТПЭ необходимо создать материалы с максимальным значением безразмерной термоэлектрической добротности (figure of merit)  $ZT = \sigma S^2 T / \kappa$ , где  $\sigma$  — удельная электропроводность материала,  $S$  — его термоэдс (коэффициент Зеебека),  $\kappa$  — удельная теплопроводность,  $T$  — абсолютная температура. Термоэдс и проводимость определяются только электронными свойствами материала, и поэтому их часто объединяют в величину  $P = \sigma S^2$ , которую называют фактором мощности. Напротив, теплопроводность есть сумма электронного и фононного вкладов ( $\kappa = \kappa_{\text{el}} + \kappa_{\text{ph}}$ ). Из приведенной формулы для  $ZT$  видно, что высококачественный термоэлектрический материал должен одновременно иметь высокую электропроводность, большую термоэдс и низкую теплопроводность, а так как все эти параметры определяются концентрацией носителей заряда и взаимосвязаны, оптимизация величины термоэлектрической добротности оказалась сложной проблемой. Поскольку принципиальные физические ограничения эффективности термоэлектрического преобразования неизвестны, поиск и исследование электронных свойств новых термоэлектрических материалов с улучшенными параметрами являются сейчас приоритетной областью науки и техники [3].

Интерес к полупроводниковому соединению  $\text{CuAlO}_2$  как к перспективному термоэлектрику обусловлен большой величиной его фактора мощности —  $P = 1.04 \cdot 10^{-4}$  и  $2.0 \cdot 10^{-5}$  Вт/м · К<sup>2</sup> при  $T = 1073$  К для монокристалла и поликристалла соответственно [4].

Кроме того, обнаружено значительное улучшение термоэлектрических характеристик в результате допирования  $\text{CuAlO}_2$  металлами (Ag, Zn, Fe) [5,6]. Методы ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) стали за последние годы чрезвычайно эффективным инструментом исследования материалов с особыми физическими свойствами (высокотемпературные сверхпроводники, полупроводники, соединения с тяжелыми фермионами и т.д.). Характеристические параметры ЯКР определяются электрическими взаимодействиями, поэтому эти методы позволяют не косвенно, а прямо изучать электрические поля в месте расположения резонансных ядер. Ранее исследования методом ЯКР  $^{63,65}\text{Cu}$  соединений прозрачных проводящих оксидов позволили определить экспериментальные значения резонансных частот и сделать важные выводы об особенностях ядерной спин-решеточной релаксации как в чистых, так и в допированных соединениях прозрачных проводящих оксидов [7,8]. Ценные сведения о структуре и свойствах могут быть получены из анализа формы резонансных линий ЯКР. Цель настоящей работы — исследование влияния отклонений от стехиометрии и условий термообработки соединений  $\text{Cu}_x\text{AlO}_2$  на спектр ЯКР  $^{63,65}\text{Cu}$ .

## 2. Экспериментальная часть

Стандартным методом твердофазного синтеза было приготовлено несколько поликристаллических образцов соединения  $\text{Cu}_x\text{AlO}_2$ : образец 1 стехиометрического состава  $\text{CuAlO}_2$ , образец 2 с избытком меди  $\text{Cu}_{1.1}\text{Al}_{0.9}\text{O}_{2-x}$ , образец 3 с недостатком меди  $\text{Cu}_{0.9}\text{Al}_{1.1}\text{O}_{2-x}$ , образец 4 стехиометрического состава  $\text{CuAlO}_2$ , отличающийся от свежеприготовленного образца 1 длительным временем (более 20 лет) низкотемпературного отжига (17–23°C). Детали синтеза, химические и структурные параметры соединений  $\text{Cu}_x\text{AlO}_2$  аналогичны описанным в [9]. Дифрактограммы полученных образцов показывают, что основная фаза является преимущественно ромбоэдрической модификацией (3R). Исследование спектров ЯКР  $^{63,65}\text{Cu}$  проводилось на

<sup>¶</sup> E-mail: matukhin@mail.ru

<sup>¶¶</sup> E-mail: xildar@mail.ru

импульсном когерентном спектрометре ЯКР Testmag-Redstone в температурном диапазоне  $T = 77\text{--}300\text{ К}$ . Регистрация спектров осуществлялась с использованием квадратурного детектирования путем записи сигналов квадрупольного спинового эха с пошаговым прохождением частотного диапазона и накопления. Для исследуемых образцов длительности первого и второго радиочастотных 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

Полученные спектры ЯКР  $^{63}\text{Cu}$  в образцах  $\text{Cu}_x\text{AlO}_2$  состояли из одной резонансной линии (рис. 1), соответствующей единственной кристаллографической позиции атомов меди в структуре соединения, относящейся к кристаллической структуре дельтафосфита. 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  $\text{Al}^{3+}\text{O}_6$ . При детальном исследовании формы резонансных линий обнаружен их асимметричный характер с более пологим спадом в области высоких частот, причем наименьшая асимметрия получена для стехиометрического образца 4, выдержанного длительное время при низкой температуре, и образца с дефицитом атомов меди (образец 3). В области температур 77–297 К асимметричная форма линий ЯКР  $^{63}\text{Cu}$  в исследованных образцах не претерпевала каких-либо изменений. Линии ЯКР  $^{65}\text{Cu}$  — второго изотопа меди, имеющего меньший квадрупольный момент, — также асимметричны, но уширены заметно меньше, чем линии ЯКР  $^{63}\text{Cu}$ . Это означает, что неоднородное уширение обусловлено

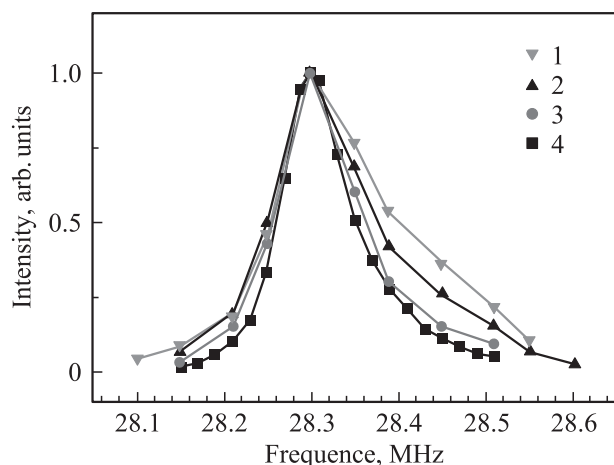


Рис. 1. Форма резонансной линии ЯКР  $^{63}\text{Cu}$  в образцах 1–4 полупроводникового соединения  $\text{CuAlO}_2$ .  $T = 77\text{ К}$ .

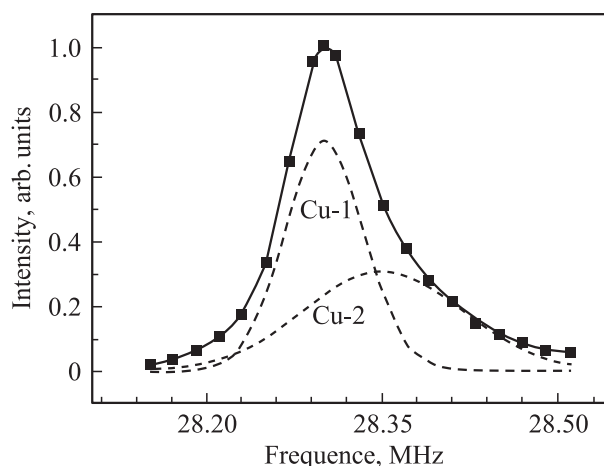


Рис. 2. Форма резонансной линии ЯКР  $^{63}\text{Cu}$  в образце 4. Точки — эксперимент, штриховая линия — разложение спектра на гауссовы кривые.

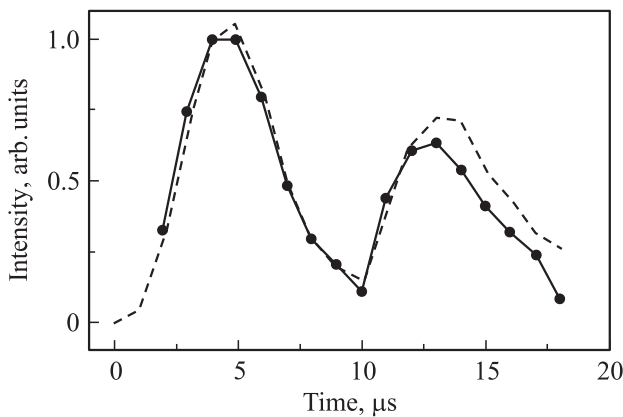
разбросом градиентов электрических полей (ГЭП) на резонансных ядрах меди. Полученные в эксперименте формы линии ЯКР  $^{63}\text{Cu}$  можно представить в виде суммы двух линий гауссовой формы Cu-1 и Cu-2:

$$A(\nu) = A_1 \exp[-(\nu - \nu_1)^2/2\sigma_1^2] + A_2 \exp[-(\nu - \nu_2)^2/2\sigma_2^2], \quad (1)$$

где амплитуды  $A_1, A_2$ , ширины линий  $\sigma_1, \sigma_2$ , частоты  $\nu_1$  и  $\nu_2$  определялись численной обработкой экспериментальных данных. В качестве примера разложение спектральной линии ЯКР  $^{63}\text{Cu}$  ( $T = 297\text{ К}$ ) для образца 4 показано на рис. 2. Для указанных параметров получены следующие значения:  $A_1 = (0.81 \pm 0.01)$ ,  $A_2 = (0.22 \pm 0.02)$ ,  $\nu_1 = (28.30 \pm 0.01)\text{ МГц}$ ,  $\nu_2 = (28.35 \pm 0.02)\text{ МГц}$ ,  $\sigma_1 = (0.042 \pm 0.001)\text{ МГц}$ ,  $\sigma_2 = (0.083 \pm 0.002)\text{ МГц}$ .

Таким образом, можно выделить узкую низкочастотную линию и широкую высокочастотную линию, обусловленную резонансными центрами, расположенными в сравнительно более разупорядоченных областях кристаллической структуры. Такие области могут быть связаны с остаточными напряжениями и дефектами упаковки в системе политипов кристалла. Эксперимент показал, что в свежеприготовленном стехиометрическом образце 1 линия Cu-2 имеет наибольшую ширину, а в стехиометрическом образце 4, который хранился длительное время при комнатной температуре, наблюдается узкая линия Cu-2. На этом основании можно сделать вывод, что именно низкотемпературный отжиг кристалла снижает до минимума концентрацию такого рода структурных дефектов.

Составляющую спектральной линии Cu-1 ЯКР можно отнести к сравнительно более упорядоченным структурным областям и предположить, что ширина этой линии, которая одинакова для всех исследованных образцов, обусловлена собственными дефектами соединения  $\text{CuAlO}_2$ . Такими дефектами могут быть комплексы,



**Рис. 3.** Зависимость интенсивности спинового эха ядер  $^{63}\text{Cu}$  в образце  $4\text{CuAlO}_2$  от длительности импульсов при фиксированном интервале между ними. Точки — эксперимент, штриховая линия — теоретическая кривая, расчет при параметре асимметрии  $\eta = 0.02$ .

включающие антиструктурные дефекты — атом алюминия в позиции меди  $\text{Al}_{\text{Cu}}$  и два межузельных атома кислорода  $\text{O}_i$ , т.е.  $(\text{Al}_{\text{Cu}}\ddot{\text{O}}_i'')''$ . С существованием таких дефектных комплексов связывается дырочная проводимость соединения  $\text{CuAlO}_2$  [10]. Следует отметить, что относительная интенсивность этих двух компонент, характеризующая доли высокочастотной и низкочастотной (разупорядоченной) фаз, оставалась для всех образцов постоянной в исследованном температурном диапазоне. Наименьшая ширина спектральной линии ЯКР  $^{63}\text{Cu}$  для образца 3 (дефицит атомов меди) может служить подтверждением тенденции стабильного существования соединения  $\text{CuAlO}_2$  с избытком атомов алюминия [10].

Известно, что для ядерных спинов  $I = 3/2$  единственная резонансная частота ЯКР определяется следующим выражением [11]:

$$\nu = (e^2 Q q_{zz} / 2h) (1 + \eta^2 / 3)^{1/2}, \quad (2)$$

где  $eQ$  — ядерный электрический квадрупольный момент,  $q_{zz} = V_{zz}$  — наибольшая компонента ( $z$ -компонента) тензора ГЭП в системе его главных осей  $x, y, z$ ,  $\eta = (V_{xx} - V_{yy}) / V_{zz}$  — параметр асимметрии ГЭП. В этом случае измерение одной резонансной частоты не позволяет раздельно определить два параметра ядерного квадрупольного взаимодействия: константу квадрупольной связи  $Q_{cc} = e^2 Q q / h$  и параметр асимметрии  $\eta$ . Обычно измерение параметра асимметрии выполняется с помощью наложения внешнего магнитного поля, т.е. исследования эффекта Зеемана в ЯКР. Регистрация модуляции огибающей сигналов спинового эха и анализ формы линии ЯКР, полученной после преобразования Фурье огибающей спинового эха, позволяют определить величину параметра асимметрии ГЭП [12]. Однако эта методика применима лишь при достаточно узких линиях ЯКР. В случае соединений прозрачных проводящих оксидов линии спектров ЯКР  $^{63}\text{Cu}$

сравнительно широки ( $\sim 100$  кГц), что не позволяет использовать эффект Зеемана. В представленной работе для определения параметра асимметрии использовалась методика нутационного ЯКР с применением программы возбуждения сигналов спинового эха с одновременным варьированием длительностей первого и второго радиочастотных импульсов [13]. При этом отношение длительности второго импульса к первому постоянно и равно двум ( $t_2 = 2t_1$ ) при фиксированном интервале ( $\tau$ ) между радиочастотными импульсами. Интенсивность сигналов ЯКР эха в этой программе для случая поликристалла определяется следующим выражением:

$$E(t_1, \omega_1, \eta) = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \sin \theta [\omega_n \sin^3(\omega_n t_1)] d\theta d\varphi, \quad (3)$$

где  $\omega_n$  — частота нутации,  $t_1$  — длительность первого радиочастотного импульса,  $\theta$  и  $\varphi$  — полярный и азимутальный углы вектора магнитного поля  $\mathbf{H}_1$  в системе главных осей тензора ГЭП. В качестве примера на рис. 3 изображен экспериментально наблюдаемый эффект модуляции интенсивности сигнала спинового эха в нутационном ЯКР  $^{63}\text{Cu}$  в образце 3, где нанесены экспериментальные точки с интервалом 2 мкс ( $T = 297$  К), на которые наложена теоретическая кривая, рассчитанная по приведенной формуле для величины параметра асимметрии  $\eta = 0.02$ . Аналогичные значения параметра асимметрии характерны и для других образцов, что является экспериментальным подтверждением сохранения аксиальной симметрии тензора ГЭП на ядрах атомов меди в исследованных соединениях  $\text{Cu}_x\text{AlO}_2$ .

#### 4. Заключение

В результате выполненной работы было установлено, что спектральные линии ЯКР  $^{63}\text{Cu}$  в образцах соединения  $\text{Cu}_x\text{AlO}_2$  носят в температурном диапазоне 77–300 К асимметричный характер. Спектры обработаны в предположении, что линии ЯКР содержат две компоненты гауссовой формы: узкую (Cu-1); более высокочастотную и широкую (Cu-2). Выявлена зависимость широкой компоненты от условий термообработки и показано, что длительный низкотемпературный термический отжиг улучшает качество образцов за счет уменьшения концентрации структурных дефектов кристалла (снятие внутренних остаточных напряжений, упорядочение в системе политипов). Сделано предположение о возможном вкладе в узкую компоненту линии (Cu-1) собственных дефектных комплексов кристалла  $(\text{Al}_{\text{Cu}}\ddot{\text{O}}_i'')''$ , определяющих дырочную проводимость кристаллов  $\text{CuAlO}_2$ . Эксперименты по нутационному ЯКР  $^{63}\text{Cu}$  указывают на аксиальную симметрию тензора ГЭП в месте расположения ядер меди.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИФТТ РАН Н.С. Сидорову и И.И. Зверьковой за синтез и снятие дифрактограмм приготовленных образцов.

## Список литературы

- [1] D.J. Singh. Phys. Rev. B, **77**, 205 126 (2008).
- [2] A.N. Banerjee, R. Maity, P.K. Ghosh, K.K. Chattopadhyay. Thin Sol. Films, **474**, 261 (2005).
- [3] А.В. Дмитриев, И.П. Звягин. УФН, **180**, 821 (2010).
- [4] K. Koumoto, H. Koduka, W.S. Seo. J. Mater. Chem., **11**, 251 (2001).
- [5] S. Yanagiya, N.V. Nong, J. Xu, N. Pryds. Materials, **3**, 318 (2010).
- [6] K. Park, K.Y. Ko, H.-C. Kwon, S. Nahm. J. Alloys Comp., **437**, 1 (2007).
- [7] Р.С. Абдуллин, И.Н. Пеньков, Н.Б. Юнусов. Изв. АН СССР. Сер. физ., **45**, 1787 (1981).
- [8] W.W. Warren Jr., A. Rajabzadeh, T. Olheiser, J. Liu, J. Tate, M.K. Jayaraj, K.A. Vanaja. Solid State Nucl. Magn. Res., **26**, 209 (2004).
- [9] А.Г. Запазинский, В.Ф. Балакирев, Н.М. Чеботаев, Г.И. Чуфаров. Журн. неогран. химии, **14**, 624 (1969).
- [10] B.J. Ingram, G.B. Gonzalez, T.O. Mason, D.Y. Shahriari, A. Barnabe, D. Ko, K.R. Poeppelmeier. Chem. Mater., **16**, 5616 (2004).
- [11] T.P. Das, E.L. Hahn. *Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy* (N.Y., Academic Press, 1958).
- [12] Ю.Е. Сапожников, Я.Б. Ясман. Изв. АН СССР. Сер. физ., **42**, 2148 (1978).
- [13] G.S. Harbison, A. Slokenbergs. Z. Naturforsch., **45a** (3–4), 575 (1990).

Редактор Л.В. Шаронова

## Research of the prospective thermoelectric compound $\text{CuAlO}_2$ by nuclear quadrupole resonance of Cu method

V.L. Matukhin, I.H. Khabibullin, D.A. Shulgin,  
S.V. Schmidt, E.I. Terukov\*

Kazan State Power Engineering University,  
420066 Kazan, Russia

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

**Abstract** In the article, results of research of perspective thermoelectric compound  $\text{Cu}_x\text{AlO}_2$  samples by the nuclear quadrupole resonance of copper  $^{63,65}\text{Cu}$  method are presented. From the analysis of asymmetric resonance line shape the defect structure of the crystals was assumed. The experiments on the nutational nuclear quadrupole resonance  $^{63}\text{Cu}$  indicate axial symmetry of the electric field gradient tensor on the copper nuclei in the investigated samples.