

Исследования полупроводникового минерала CuFeS_2 из гидротермальных отложений океанского рифта методом ЯМР ^{63}Cu в локальном поле

© В.Л. Матухин¹, А.И. Погорельцев¹, А.Н. Гавриленко^{1,¶}, С.О. Гарькавый¹,
Е.В. Шмидт¹, С.Ф. Бабаева², А.А. Суханова⁴, Е.И. Теруков³

¹ Казанский государственный энергетический университет,
420066 Казань, Россия

² Всероссийский научно-исследовательский институт геологии и минеральных ресурсов мирового океана
„ВНИИОкеангеология им. И.С. Грамберга“,
190121 Санкт-Петербург, Россия

³ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

⁴ Санкт-Петербургский горный университет,
199106 Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: ang_2000@mail.ru

(Получена 30 марта 2016 г. Принята к печати 4 апреля 2016 г.)

Представлены результаты исследования природных образцов минерала халькопирита CuFeS_2 из массивных океанических сульфидных руд Срединно-Атлантического хребта методом ядерного магнитного резонанса ^{63}Cu (ЯМР ^{63}Cu) в локальном поле при комнатной температуре. Значительная ширина обнаруженных резонансных линий в спектре ЯМР ^{63}Cu прямо свидетельствует о большом распределении локальных магнитных и электрических полей в исследованных образцах халькопирита. Это распределение может быть следствием заметного отклонения состава исследованных образцов халькопирита от стехиометрического. Полученные результаты показывают, что импульсный метод ЯМР ^{63}Cu может быть одним из эффективных методов изучения физических свойств глубоководных полиметаллических сульфидов Мирового океана.

DOI: 10.21883/FTP.2017.01.43987.8253

1. Введение

Полупроводниковые соединения с кристаллической структурой халькопирита привлекают к себе особое внимание из-за целого набора уникальных физических свойств. В последнее время повышенный интерес проявляется к термоэлектрическим свойствам соединений этого типа и прежде всего к термоэлектрическим свойствам самого соединения CuFeS_2 , который давно известен как магнитный полупроводниковый минерал [1–3]. В этой связи особый интерес вызвало сообщение об обнаружении эффективных термоэлектрических свойств у природных образцов CuFeS_2 из гидротермальных рудопроявлений островных дуг Тихого океана [4]. Для исследованных образцов были получены большие значения термоэлектрических характеристик и наблюдались максимумы на температурной зависимости термоэдс. Изменение транспортных свойств и проведенный теоретический анализ показал, что в этих легированных образцах носители имеют сильную связь с антиферромагнитными спинами, которая приводит к увеличению термоэдс и фактора мощности, что демонстрирует важное значение электрон-магнетонного рассеяния и большой эффективной массы в термоэлектрической эффективности. Следует отметить, что богатые сульфидные руды Мирового океана являются не только традиционным источником меди, цинка и золота, но также в дальнейшем могут использоваться в качестве исходных материалов для создания наноструктурированных термоэлектрических устройств.

Известно, что важнейшим параметром, определяющим свойства термоэлектрического материала, является безразмерное значение его термоэлектрической добротности (figure of merit):

$$ZT = \sigma S^2 T / k, \quad (1)$$

где σ — удельная электропроводность материала, S — его дифференциальная термоэдс, k — удельная теплопроводность, T — абсолютная температура. Термоэдс и электропроводность 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 ($k = k_{el} + k_{ph}$). Из приведенной формулы для ZT (1) следует, 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 и активная деятельность по увеличению ZT пока не привела к принципиальному прорыву [5].

В последнее время особое внимание было уделено наноструктурированным термоэлектрическим материалам [6]. В этих системах повышение ZT связано в основном с понижением теплопроводности за счет рассеяния фононов на наноразмерных неоднородностях. С другой

Состав халькопирита (рудное поле Юбилейное) по данным микронзондовых исследований (мас%)

Минерал	S	Fe	Cu	Сумма	Формула
Халькопирит	34.87	36.39	28.75	100.01	$\text{Cu}_{0.83}\text{Fe}_{1.19}\text{S}_{1.98}$
	34.62	36.46	28.93	100.01	$\text{Cu}_{0.83}\text{Fe}_{1.19}\text{S}_{1.97}$

стороны, значительное увеличение фактора мощности позволило бы привести к долгожданному скачку в разработке термоэлектрических устройств. Поскольку фактор мощности весьма чувствителен к особенностям электронной структуры, информация о ядерных квадрупольных взаимодействиях и сверхтонких полях является весьма важной для выяснения возможных причин увеличения фактора P при создании эффективных термоэлектрических материалов.

В настоящем сообщении приведены результаты исследования природных образцов минерала халькопирита (CuFeS_2) из массивных океанических сульфидных руд Срединно-Атлантического хребта (САХ) методом ЯМР ^{63}Cu в локальном поле. Цель работы заключалась в исследовании локальных электрических и магнитных полей в месте расположения резонансных ядер меди.

2. Образцы и методика проведения измерений

Исследовались образцы халькопиритов из гидротермальных рудных полей Семенов-2 и Юбилейное [7] на площади Российского разведочного района САХ, которые представляли собой поликристаллические порошки с размером зерен 0.3–1 мм. Состав образцов минералов из массивных океанических сульфидных руд САХ был исследован на электронно-зондовом микроанализаторе. Пример данных этих исследований приведен в таблице.

Измерения спектров проводились на многоимпульсном спектрометре ЯМР/ЯКР Tecmag-Redstone. Измерения формы линий ЯМР ^{63}Cu осуществлялись с использованием квадратурного детектирования путем записи квадрупольного спинового эха с пошаговым прохождением частотного диапазона и накопления сигналов. Предварительно проводилась настройка 90° и 180° импульсов, так как результаты измерений сильно зависят от точности установки длительности радиочастотных импульсов. 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 — 6000, период дискретизации сигнала 5 мкс.

3. Результаты и обсуждение

Спектры ЯМР ^{63}Cu в локальном поле в образцах минерала халькопирита (CuFeS_2) были исследованы при

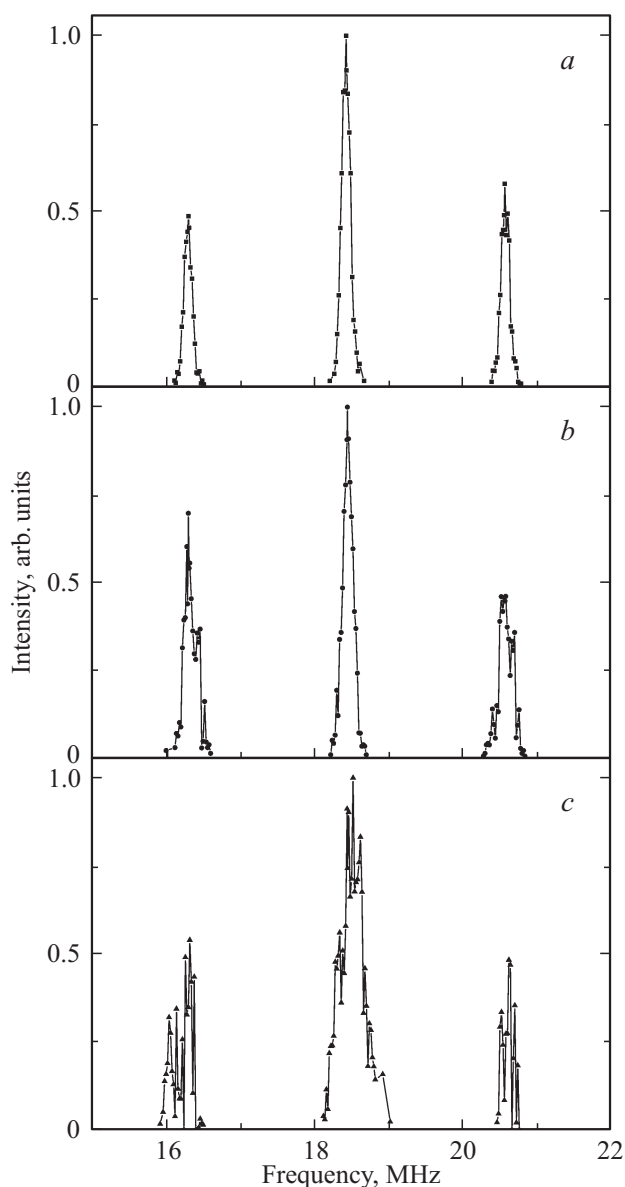


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{63}Cu в локальном поле в образцах минералов халькопирита: *a* — Талнахского месторождения (г. Норильск), *b* и *c* — гидротермальных полей Семенов-2 и Юбилейное соответственно (Срединно-Атлантический хребет).

комнатной температуре. Они состоят из трех резонансных линий (ядерный спин изотопа ^{63}Cu $I = 3/2$) — центральной линии и двух квадрупольных спутников, возникающих из-за взаимодействия квадрупольного момента ядра меди с градиентами электрических полей (ГЭП) (рис. 1, *a–c*).

Основные особенности наблюдаемых спектров образцов минерала гидротермального происхождения (рис. 1, *b, c*) состоят в следующем: полученные резонансные частоты практически совпадали с частотами спектра ЯМР ^{63}Cu в минерале халькопирита континентального происхождения (рис. 1, *a*) [8], однако интенсивность резонансных линий в образцах гидротермального проис-

хождения заметно меньше. Кроме того, эти линии имеют сравнительно большую ширину и „сложную“ форму. Измерения спектра ЯМР ^{65}Cu не проводились из-за малой интенсивности резонансных сигналов, связанных с меньшей естественной распространенностью этого изотопа. Полученные спектры соответствуют рентгеноструктурным данным, согласно которым в халькопирите отсутствуют кристаллографически неэквивалентные позиции атомов меди. Известно, что каждый атом катиона (Fe) или (Cu) в CuFeS_2 тетраэдрически окружен четырьмя анионами S, а каждый атом серы — двумя атомами Cu и двумя Fe. Слои катионов, состоящие из чередующихся атомов Fe и Cu, разделены слоями атомов S. Основное свойство халькопирита — это присутствие магнитных атомов железа, так что в целом кристалл является антиферромагнетиком (АФМ) с высокой температурой Нееля $T_N = 823$ К. Магнитные моменты на атомах Fe достигают значений $\mu_{ef} \approx 3.85 \mu_B$, а антиферромагнитное обменное взаимодействие ближайших атомов железа осуществляется в плоскостях (001), как это показано на рис. 2.

На основе экспериментальных результатов и расчетов энергетической структуры халькопирита был сделан вывод, что это соединение является бесщелевым полупроводником [9–11].

В присутствии магнитного поля полный гамильтониан ядерного спина с квадрупольным моментом можно представить в виде:

$$\hat{H} = \hat{H}_m + \hat{H}_q, \quad (2)$$

где \hat{H}_m — гамильтониан магнитного взаимодействия; \hat{H}_q — гамильтониан квадрупольного взаимодействия. Если $\hat{H}_m \gg \hat{H}_q$, то в спектрах ЯМР ^{63}Cu будет регистрироваться триплет с центральной линией, частота которой определяется ларморовской прецессией в локальном магнитном поле, и двумя равноотстоящими сателлитами для спина $I = 3/2$ (в первом приближении теории возмущения), что и наблюдается в экспериментальных спектрах (рис. 1). Необходимо отметить, что в присутствии магнитного поля H_0 вышеуказанные компоненты \hat{H}_m и \hat{H}_q гамильтониана ядерного спина с квадрупольным моментом можно записать в виде:

$$\hat{H}_m = -\gamma [I_x H_{0x} + I_y H_{0y} + I_z H_{0z}], \quad (3)$$

$$\hat{H}_q = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[(3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2) + \eta (\hat{I}_x^2 - \hat{I}_y^2) \right], \quad (4)$$

где Q — ядерный квадрупольный момент; γ — ядерное гиромангнитное отношение; I_x, I_y, I_z — компоненты оператора ядерного спина \hat{I} ; H_{0x}, H_{0y}, H_{0z} — компоненты локального магнитного поля H_0 вдоль главных осей тензора градиента электрического поля (ГЭП); I — ядерный спин; V_{xx}, V_{yy}, V_{zz} — компоненты тензора ГЭП. Оси x, y, z выбраны так, что для компонент V_{xx}, V_{yy}, V_{zz} и параметра асимметрии тензора ГЭП η выполняются соотношения:

$$\begin{aligned} |V_{zz}| &\geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|, \\ \eta &= |(V_{yy} - V_{xx})/V_{zz}|, \quad 0 \leq \eta \leq 1. \end{aligned} \quad (5)$$

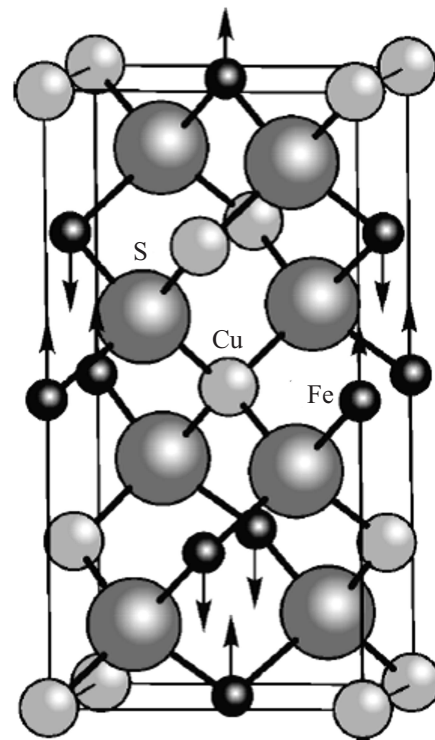


Рис. 2. Магнитные моменты атомов Fe в кристаллической структуре халькопирита CuFeS_2 обозначены стрелками.

В результате проведенного предварительного численного моделирования наблюдаемых спектров получены следующие величины: ларморовская частота $\nu_L \approx 19.87$ МГц, квадрупольная частота $\nu_Q \approx 2.21$ МГц. Значения внутреннего магнитного поля на квадрупольном ядре атома меди $H_0 = \nu_L/\gamma = 17.6$ кЭ и константа квадрупольной связи $Q_{CC} \approx 2\nu_Q \approx 4.42$ МГц (для ядерного спина $I = 3/2$).

Значительная ширина обнаруженных нами резонансных линий в спектре ЯМР ^{63}Cu прямо свидетельствует о большом распределении локальных магнитных и электрических полей в исследованных образцах халькопирита. Это распределение может быть результатом заметного отклонения состава исследованных образцов халькопирита от стехиометрического. Полученные результаты показывают, что импульсный метод ЯМР Cu может быть одним из весьма эффективных методов изучения физических свойств глубоководных полиметаллических сульфидов Мирового океана.

Список литературы

- [1] N. Tsujii. J. Electron. Mater., **42**, 1974 (2013).
- [2] N. Tsujii, T. Mori, Y. Isoda. J. Electron. Mater., **43** (6), 2371 (2014).
- [3] Y. Li, T. Zhang, Y. Qin, T. Day, G.J. Snyder, X. Shi, L. Chen. J. Appl. Phys., **116**, 203705 (2014).
- [4] R. Ang, A.U. Khan, N. Tsujii, K. Takai, R. Nakamura, T. Mori. Angew. Chem. Int. Ed., **54** (44), 12909 (2015).

- [5] А.В. Дмитриев, И.П. Звягин. УФН, **180** (8), 821 (2010).
- [6] H. Wang, Y. Pei, A.D. LaLonde, G.J. Snyder, ed. by K. Koumoto and T. Mori. *Thermoelectric Nanomaterials*. Springer Series in Materials Science, **182** (Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2013).
- [7] S. Babaeva, A. Sukhanova, S. Andreev, V. Beltenev. *The 43rd Conf. of the Underwater Mining Institute* (Lisbon, Portugal, 2014) v. 43, p. 3.
- [8] A.I. Pogoreltsev, A.N. Gavrilenko, V.L. Matukhin, B.V. Korzun, E.V. Schmidt. *J. Appl. Spectrosc.*, **80** (3), 351 (2013).
- [9] Л.В. Крадинова, А.М. Полуботко, В.В. Попов, В.Д. Прочухан, Ю.В. Рудь, В.Е. Скорюкин. ФТТ, **29**, 2209 (1987).
- [10] В.В. Попов, М.Л. Шубников, А.М. Полуботко, В.Д. Прочухан, Ю.В. Рудь, В.Е. Скорюкин. Физика и техника высоких давлений, **27**, 37 (1988).
- [11] В.В. Попов, С.А. Кижаяев, Ю.В. Рудь. ФТТ, **53** (1), 70 (2011).

Редактор Г.А. Оганесян

Research of a semiconductor mineral CuFeS_2 from an ocean rift hydrothermal vent field by NMR ^{63}Cu in the local field

V.L. Matukhin¹, A.I. Pogoreltsev¹, A.N. Gavrilenko¹,
S.O. Garkavyi¹, E.V. Shmidt¹, S.F. Babaeva²,
A.A. Sukhanova⁴, E.I. Terukov³

¹ Kazan State Power Engineering University,
420066 Kazan, Russia

² All-Russian Research Institute
of Geology and Mineral Resources
of the World Ocean „VNIIOkeangeologia
named after I.S. Gramberg“,
190121 St. Petersburg, Russia

³ Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

⁴ Saint-Petersburg Mining University,
199106 St. Petersburg, Russia

Abstract The results of examination of a natural mineral chalcopyrite CuFeS_2 from Mid-Atlantic ridge massive ocean sulfide ores by NMR ^{63}Cu in the local field at room temperature are submitted. Considerable line width of detected resonance lines in NMR ^{63}Cu spectrum directly testifies to great allocation local magnetic and electric fields in explored chalcopyrite samples. This distribution can be an implication of a noticeable deviation of explored composition chalcopyrite samples from stoichiometry. The obtained results display, the pulsing NMR ^{63}Cu method can be one of effective methods of study of physical properties of deep-sea polymetallic sulphides from World ocean.