

Особенности спектров ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$ в локальном поле образцов полупроводникового минерала CuFeS_2 из сульфидных месторождений океана

© В.Л. Матухин¹, А.И. Погорельцев¹, А.Н. Гавриленко^{1,¶}, С.О. Гарькавый¹, Е.В. Шмидт¹, С.Ф. Бабаева², А.А. Суханова³, Е.И. Торуков⁴

¹ Казанский государственный энергетический университет, 420066 Казань, Россия

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

³ Санкт-Петербургский горный университет, 199106 Санкт-Петербург, Россия

⁴ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: ang_2000@mail.ru

(Получена 21 августа 2017 г. Принята к печати 22 ноября 2017 г.)

Представлены результаты исследования природных образцов минерала халькопирита CuFeS_2 из гидротермальных рудопроявлений островных дуг Тихого океана методом ядерного магнитного резонанса ^{63}Cu (ЯМР ^{63}Cu) в локальном поле при комнатной температуре. Асимметричная форма обнаруженных резонансных линий в спектре ЯМР ^{63}Cu свидетельствует о присутствии как минимум двух перекрывающихся линий. Наличие двух перекрывающихся центральных компонент может быть следствием существования вблизи резонансных ядер областей с различным типом структурных искажений. 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.2018.08.46206.8707

1. Введение

Халькопирит CuFeS_2 — хорошо известный магнитный полупроводник в последние годы интенсивно исследуется как перспективный термоэлектрический материал [1–4]. Особый интерес вызвало обнаружение термоэлектрических свойств у природных образцов CuFeS_2 из гидротермальных рудопроявлений островных дуг Тихого океана [5]. Были исследованы термоэлектрические характеристики и обнаружены максимумы на температурной зависимости термоэдс. Измерение транспортных свойств и проведенный теоретический анализ показали, что в образцах CuFeS_2 носители зарядов имеют сильную связь с антиферромагнитными спинами, которая приводит к увеличению термоэдс и фактора мощности, что показывает важное значение электрон-магнетонного рассеяния и большой эффективной массы в термоэлектрической эффективности [2]. 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.

Несмотря на высокое значение коэффициента Зеебека ($S \approx 480$ мкВ/К), соединение CuFeS_2 имеет низкое значение электрической проводимости (σ) и высокую теплопроводность (κ), что в результате приводит к небольшому значению термоэлектрической добротности ZT

($ZT = S^2\sigma T/\kappa$), где T — температура. С целью оптимизации электронных транспортных свойств CuFeS_2 был выполнен целый ряд исследований как по изменению его химического состава, так и по допированию этого соединения различными элементами [1,6–8]. Так, например, для увеличения концентрации носителей зарядов в соединении CuFeS_{2-x} использовался дефицит серы, в то же время решеточная теплопроводность уменьшалась за счет фононного рассеяния [1]. В результате было получено максимальное значение $ZT = 0.21$ при 573 К для состава $\text{CuFeS}_{1.8}$. С другой стороны, формирование антиструктурных дефектов Fe/Cu в $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{S}_2$ путем изменения стехиометрического отношения приводило к росту концентрации носителей заряда и электропроводности [6]. Кроме того, формирование антиструктурных дефектов увеличивало рассеяние и значительно уменьшало теплопроводность. Повышение термоэлектрической эффективности CuFeS_2 достигалось за счет допирования кобальтом [7]. Исследование термоэлектрических свойств $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{S}_2$ и $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{FeS}_2$ показало, что в отличие от допирования железом (Fe), допирование цинком (Zn) увеличивает концентрацию носителей заряда без заметного влияния на их подвижность [8]. В результате было обнаружено, что фактор мощности для состава $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{FeS}_2$ заметно выше, чем для соединения $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1+x}\text{S}_2$. Хотя цинк и является эффективным допантом, его растворимость в кристаллической решетке халькопирита ограничена и увеличение его

концентрации вызывает появление антиструктурных дефектов Fe/Cu. Изучение влияния структурных дефектов на тепловые и электронные свойства материалов имеет особое значение при рассмотрении их термоэлектрической добротности [9]. Эффективными методами исследования дефектов в полупроводниковых кристаллах являются методы ЯМР квадрупольных ядер [10–12]. В настоящей работе проведено исследование спектров ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$ в локальном поле образцов CuFeS_2 из океанических глубоководных гидротермальных отложений с целью получения сведений о дефектной структуре этих минералов. Предварительные результаты исследований были опубликованы ранее в работе [13].

2. Образцы и методика проведения измерений

Исследовались образцы халькопиритов из массивных сульфидных руд гидротермальных полей „Семенов-2“ (на площади Российского разведочного района Срединно–Атлантического хребта) и „Сольвара-1“ (в задуговом бассейне восточный Манус, Тихий океан, море Бисмарка), которые представляли собой поликристаллические порошки с размером зерен 0.3–1 мм. Измерения спектров проводились на многоимпульсном спектрометре ЯМР/ЯКР Tecmag-Redstone. Регистрация формы линий ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$ осуществлялась с использованием квадратурного детектирования путем записи квадрупольного спинового эха с пошаговым прохождением частотного диапазона и накопления сигналов. Предварительно проводилась настройка 90- и 180-градусных 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

Характерные спектры ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$ в локальном поле при комнатной температуре (293 К) в исследуемых образцах CuFeS_2 из гидротермальных полей Мирового океана представлены на рис. 1, *a, b*. Для сравнения на этом же рисунке показан спектр ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$ в локальном поле образца из уральского медно-цинкового колчеданного месторождения „Сибай“ (рис. 1, *c*). Полученные в данной работе параметры спектров в целом соответствуют известным данным для халькопиритов подобных древних гидротермальных отложений, различие обнаруживается в „сложной“ форме центральной линии спектра [14,15]. Для антиферромагнитного состояния CuFeS_2 в спектре ЯМР Cu в локальном поле во всех образцах удалось обнаружить шесть резонансных линий, по три линии для каждого из распространенных естественных

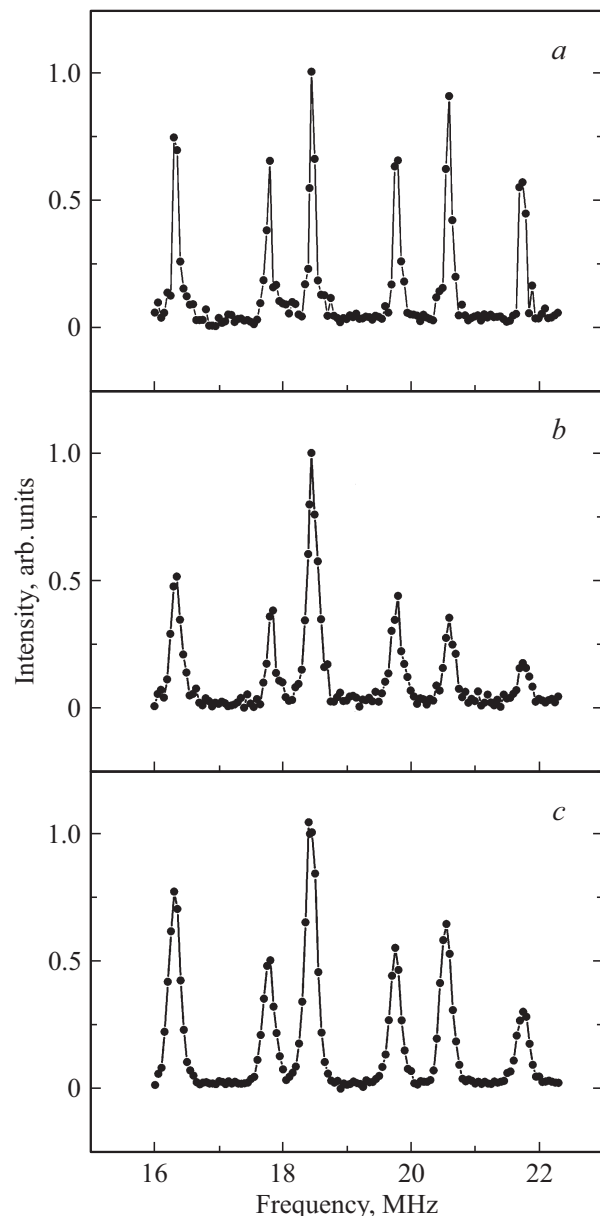


Рис. 1. Спектры ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$ в локальном поле при комнатной температуре в образцах CuFeS_2 : *a* — „Сольвара-1“, *b* — „Семенов-2“, *c* — „Сибай“.

изотопов меди: ^{63}Cu и ^{65}Cu (соотношение 69:31%). В состав этих трех линий входит спектральная линия, соответствующая центральному переходу в локальном магнитном поле ($-1/2 \leftrightarrow 1/2$), и две сателлитные линии с переходами ($3/2 \leftrightarrow 1/2$), ($-3/2 \leftrightarrow -1/2$) [14–16].

Полученные спектры соответствуют рентгеноструктурным данным, согласно которым в халькопирите отсутствуют кристаллографически неэквивалентные позиции атомов меди. Кристаллическая структура CuFeS_2 — тетрагональная с параметрами $a = 5.29 \text{ \AA}$, $c = 10.41 \text{ \AA}$, пространственная группа $I\bar{4}2d$ [17].

Известно, что каждый атом катиона (Fe или Cu) в CuFeS_2 тетраэдрически окружен четырьмя анионами S,

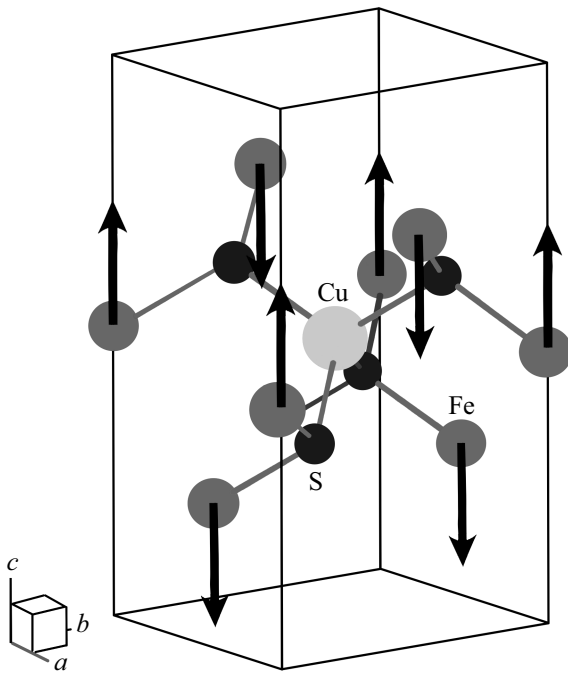


Рис. 2. Структура ближайшего окружения CuS_4 в соединении CuFeS_2 .

а каждый атом серы — двумя атомами Cu и двумя Fe (рис. 2).

Слои катионов, состоящие из чередующихся слоев металлических атомов Fe и Cu, разделены слоями атомов S. Незначительное искажение тетраэдра CuS_4 вдоль кристаллографической оси c приводит к возникновению градиентов электрического поля (ГЭП) в месте расположения ядер меди. В металлическом слое атомы Fe упорядочены ферромагнитно, но соседние металлические слои имеют противоположно направленные спины, так что в целом кристалл является антиферромагнетиком (АФМ) с высокой температурой Нееля $T_N = 823$ К. Полный гамильтониан ядерного спина Cu (ядерный спин изотопов ^{63}Cu и ^{65}Cu $I = 3/2$) в антиферромагнитном состоянии халькопирита можно представить в виде

$$H = H_Z + H_Q = -\gamma_n \hbar I B_{\text{in}} + \left(\frac{h\nu_Q}{6} \right) [3I_Z^2 - I^2], \quad (1)$$

где первый член, H_Z представляет гамильтониан зеемановского взаимодействия магнитного момента ядра $\mu_n = \gamma_n \hbar I$ и локального поля B_{in} ; второй член, H_Q , — гамильтониан ядерного квадрупольного взаимодействия между ГЭП и ядерным квадрупольным моментом Q , ν_Q — квадрупольная частота,

$$\nu_Q = \frac{3eQV_{ZZ}}{2I(2I-1)}. \quad (2)$$

V_{ZZ} — компонента тензора ГЭП.

Если $H_Z \gg H_Q$, то в спектрах ЯМР для каждого изотопа меди регистрируется триплет с центральной

линией, частота которой определяется ларморовской прецессией в локальном магнитном поле, и двумя равноотстоящими сателлитами для спина $I = 3/2$, что и наблюдается в экспериментальном спектре. Ранее были определены следующие параметры локального магнитного поля и ядерных квадрупольных взаимодействий: $B_{\text{in}} = 1.76$ Тл, константа квадрупольной связи $Q_{CC} = 2\nu_Q = 4.46$ МГц, параметр асимметрии $\eta = 0$ ($T = 77$ К) [16].

Основной особенностью наблюдаемых спектров ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$ в образцах CuFeS_2 гидротермальных полей является асимметричная форма центральной линии, что предполагает присутствие как минимум двух перекрывающихся линий. Известно, что в первом порядке теории возмущений линия центрального перехода ($-1/2 \leftrightarrow 1/2$) в спектре ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$ не подвержена действию ядерных квадрупольных взаимодействий и может характеризовать как распределение локальных магнитных полей, так и дефектность в структуре. На рис. 3 центральная линия для двух образцов CuFeS_2 гидротермального происхождения представлена как суперпозиция двух гауссовых компонент: относительно узкой компоненты 1, с частотой, соответствующей „чистому“ халькопириту, и более широкой компоненты 2. Наличие

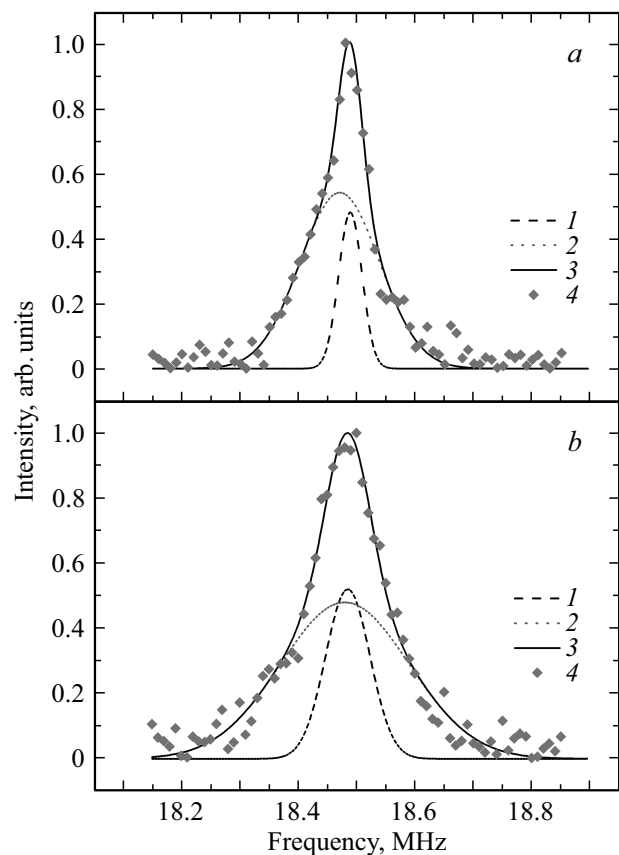


Рис. 3. Разложение центральной линии спектра ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$ на компоненты 1 и 2. Образцы: a — „Сольвара-1“, b — „Семенов-2“. 3 — сумма компонент 1 и 2, 4 — экспериментальная кривая.

двух перекрывающихся центральных компонент, как отмечалось ранее, указывает на существование вблизи резонансных ядер структурных областей с различным типом искажений. Такие области могут быть связаны с нарушением упорядоченного расположения атомов Fe и Cu в металлической подрешетке халькопирита. Полученные результаты указывают на сравнительно малый уровень дефектности образца из задугового бассейна Восточный Манус Тихого океана, ширина центральной экспериментальной линии $\Delta\nu$ (^{63}Cu) образца „Сольвара-1“ (92 кГц) в полтора раза меньше, чем в образце „Семенов-2“ (137 кГц) (рис. 3).

В работе [18] был сделан вывод о наличии в халькопирите системы суперпарамагнитных кластеров. Образование таких кластеров возможно при нарушении упорядоченного чередования атомов меди и железа в металлических слоях кристаллической структуры CuFeS_2 . Один атом железа, поменявшись местами с соседним атомом меди, приводит к образованию кластера из пяти соседних атомов железа в ферромагнитном металлическом слое. При большом беспорядке размеры кластеров железа могут увеличиваться. Появление магнитных кластеров в халькопирите вызывает разброс магнитных полей в месте расположения резонансных ядер меди и может привести к асимметричной форме линий центрального перехода спектра ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$. Следует отметить, что на данном этапе исследований нельзя исключить также существование различного рода примесей, которые могут быть источником уширения резонансных линий в сильно дефектных образцах халькопирита. Халькопирит рудного поля „Семенов-2“ содержит Co, Ni, и As (по данным микросондового анализа). Co и Ni, по-видимому, замещают железо, а As — серу. Zn является главной примесью в халькопирите рудного поля „Сольвара-1“. Однако этот фактор оказывает в первую очередь заметное влияние на разброс ГЭП в месте расположения резонансных ядер и проявляется, как правило, в симметричном уширении сателлитных линий.

Полученные результаты показывают, что импульсный ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$ в локальном поле может быть одним из перспективных методов изучения дефектной структуры глубоководных полиметаллических сульфидов Мирового океана.

Список литературы

- [1] J. Li, Q. Tan, J. Li. *J. Alloys Comp.*, **551**, 143 (2013).
- [2] N. Tsujii. *J. Electron. Mater.*, **42**, 1974 (2013).
- [3] N. Tsujii, T. Mori, Y. Isoda. *J. Electron. Mater.*, **43** (6), 2371 (2014).
- [4] Y. Li, T. Zhang, Y. Qin, T. Day, G.J. Snyder, X. Shi, L. Chen. *J. Appl. Phys.*, **116**, 203705 (2014).
- [5] R. Ang, A.U. Khan, N. Tsujii, K. Takai, R. Nakamura, T. Mori. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54** (44), 12909 (2015).
- [6] Y. Li, T. Zhang, Y. Quin, T. Day, G.J. Snuder, X. Shi, L. Chen. *J. Appl. Phys.*, **116**, 203705 (2014).
- [7] D. Berthebaud, O.I. Lebedev, A. Maignan. *J. Materiomics*, **1**, 68 (2015).
- [8] N. Tsujii, T. Mori. *Appl. Phys. Express*, **6**, 043001 (2013).
- [9] H. Xie, X. Su, G. Zheng, T. Zhu, K. Yin, Y. Yan, C. Uher, M.G. Kanatzidis, X. Tang. *Adv. Energy Mater.*, **7**, 1601299 (2017).
- [10] И.Х. Хабибуллин, В.Л. Матухин, В.Л. Ермаков, О.И. Гнездилов, Б.В. Корзун, Е.В. Шмидт. *ФТП*, **43**, 3 (2009).
- [11] Е.В. Шмидт, В.Л. Ермаков, В.Л. Матухин, О.И. Гнездилов, И.Х. Хабибуллин, Б.В. Корзун Е.А. Фадеева. *ЖПС*, **76**, 10 (2009).
- [12] В.Л. Матухин, И.Х. Хабибуллин, Д.А. Шульгин, С.В. Шмидт, Е.И. Теруков. *ФТП*, **46**, 1126 (2012).
- [13] В.Л. Матухин, А.И. Погорельцев, А.Н. Гавриленко, С.О. Гарькавый, Е.В. Шмидт, С.Ф. Бабаева, А.А. Суханова, Е.И. Теруков. *ФТП*, **51**, 1 (2017).
- [14] В.П. Кальчев, Р.С. Абдуллин, И.Н. Пеньков. *ФТТ*, **21**, 3132 (1979).
- [15] А.И. Погорельцев, А.Н. Гавриленко, В.Л. Матухин, Б.В. Корзун, Е.В. Шмидт. *ЖПС*, **80**, 362 (2013).
- [16] В.В. Оглобличев, И.Г. Севастьянов, А.Н. Гавриленко, В.Л. Матухин, И.Ю. Арапова, Е.Ю. Медведев, С.О. Гарькавый, Е.В. Шмидт. *ЖПС*, **85**, 731 (2016).
- [17] L. Pauling, L.O.Z. Brockway. *Z. Kristollogr. — Cryst. Mater.*, **82**, 1 (1932).
- [18] В.В. Попов, С.А. Кижаяев, Ю.В. Рудь. *ФТТ*, **53** (1), 70 (2011).

Редактор Л.В. Шаронова

Specific features of $^{63,65}\text{Cu}$ NMR spectra of samples of the semiconductor mineral CuFeS_2 in the local field from ocean sulfide deposits

V.L. Matukhin¹, A.I. Pogoreltsev¹, A.N. Gavrilenko¹, S.O. Garkavyi¹, E.V. Shmidt¹, S.F. Babaeva², A.A. Sukhanova³, E.I. Terukov⁴

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

⁴ Ioffe Institute, 194021 St. Petersburg, Russia

Abstract The results of examination of a natural mineral chalcopyrite CuFeS_2 from hydrothermal ore manifestations of island arcs of the Pacific Ocean by NMR ^{63}Cu in the local field at the room temperature are presented. The asymmetric shape of the detected resonance lines in the ^{63}Cu NMR spectrum indicates the presence of at least two overlapping lines. The presence of two overlapping central components can be a consequence of the existence of regions with different types of structural distortion near resonant nuclei. The obtained results display, the pulsing NMR ^{63}Cu method can be one of effective methods to study physical properties of deep-sea polymetallic sulphides from World Ocean.