

Применение методов радиоспектроскопии для исследования термоэлектриков со структурой халькопирита

© В.Л. Матухин¹, А.Н. Гавриленко^{1,¶}, Е.В. Шмидт¹, С.Б. Орлинский², И.Г. Севастьянов¹,
С.О. Гарькавый¹, J. Navratil³, P. Novak³

¹ Казанский государственный энергетический университет,
420066 Казань, Россия

² Казанский федеральный университет,
420008 Казань, Россия

³ Institute of Physics of the Czech Academy of Sciences,
16200 Praha 6, Czech Republic

¶ E-mail: ang_2000@mail.ru

Поступила в Редакцию 19 сентября 2021 г.

В окончательной редакции 24 сентября 2021 г.

Принята к публикации 24 сентября 2021 г.

Рассмотрены легированные соединения халькопирита. Приведены результаты изучения спектральных параметров методом ядерного магнитного резонанса $^{63,65}\text{Cu}$ в локальном поле, а также методом электронного парамагнитного резонанса в интервале температур 15–300 К. Наблюдаемое уширение резонансных линий спектров ядерного магнитного резонанса и обнаружение парамагнитного сигнала в образце при температуре 15 К свидетельствуют о появлении антиструктурных дефектов. Быстрое изменение формы линии спектра электронного парамагнитного резонанса в интервале температур 100–130 К связывается со структурно-фазовым переходом.

Ключевые слова: термоэлектрики, соединения халькопирита, антиструктурные дефекты.

DOI: 10.21883/FTP.2022.01.51807.23

1. Введение

Высокоэффективные термоэлектрические материалы привлекают большое внимание из-за их потенциального применения в получении энергии, особенно для вторичного использования тепла, которое является побочным результатом технологических процессов. Недавно было предложено использовать магнитные полупроводники в качестве эффективных термоэлектриков [1]. Одной из характерных особенностей магнитных полупроводников является сильная связь между носителями и спинами магнитных ионов. Это сильное взаимодействие может привести к большой эффективной массе носителей, которая может увеличить коэффициент Зеебека при хорошей проводимости носителей. Одним из представителей этого класса соединений является широко известный полупроводниковый минерал халькопирит CuFeS_2 .

Недавние исследования показали возможное улучшение термоэлектрических свойств этого соединения, особенно за счет разбавленного легирования [2,3]. Для получения высокоэффективных термоэлектрических соединений необходимо детальное понимание изменений структурных характеристик и происходящих при легировании процессов.

В данной работе представлено исследование серии соединений $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeS}_2$ ($x = 0-0.02$) методами ядерного магнитного резонанса (ЯМР) $^{63,65}\text{Cu}$ в локальном поле и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Ранее были изучены термоэлектрические и транспорт-

ные свойства образцов $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeS}_2$ ($x = 0-0.1$) в виде горячепрессованных таблеток [4].

2. Эксперимент

Поликристаллические образцы с номинальным составом $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeS}_2$ ($x = 0, 0.01, 0.02$) были синтезированы из смеси чистых элементов, полученных от Sigma-Aldrich, включая Cu (4N порций), Pd (4N порошок), Fe (4N гранулированный) и S (5 порошок). Синтез образцов описан в работе [4].

Спектральные параметры ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$ в локальном поле в CuFeS_2 были измерены на многоимпульсном ЯКР/ЯМР-спектрометре Tecmag Redstone. Измерение формы линии ЯМР проводили с помощью квадратурного детектирования путем регистрации сигналов спинового эха с пошаговым прохождением частотного диапазона и накоплением сигнала.

Спектры ЭПР трех образцов $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeS}_2$ ($x = 0, 0.01, 0.02$) были исследованы на стационарном рентгеновском спектрометре ESP-300 в интервале температур 15–300 К. Массы образцов были примерно одинаковы и составляли ~ 20 мг.

3. Результаты и обсуждение

Детальное изучение формы резонансных линий показало их асимметричный характер с более пологим затуханием в высокочастотной области.

Экспериментальный спектр ЯМР Cu соединений при 77 К можно рассматривать как суперпозицию двух спектров ЯМР Cu: первый спектр, состоящий из низкочастотных резонансных линий, отнесенных к основной фазе (синие линии $l_1, l'_1, c_1, c'_1, h_1, h'_1$ на рис. 1), и второй спектр, состоящий из высокочастотных линий, обусловленных резонансными центрами, расположенными в дефектных областях кристаллической структуры (красные линии $l_2, l'_2, c_2, c'_2, h_2, h'_2$ на рис. 1).

Уширение резонансных линий может быть результатом увеличения количества дефектов в кристаллической решетке соединения, что приводит к большому разбросу градиента электрического поля (ГЭП) на резонансных ядрах меди. Образование таких дефектов (Fe_{Cu}^{2+} антиструктурные (AS) дефекты, как предложено в работе [4]) вызвано образованием фазы PdS в матрице халькопирита с увеличением номинального содержания Pd. Частотный сдвиг резонансных линий можно объяснить взаимодействием Рудермана–Киттеля–Касуя–Йосиды (РККИ) [5]. Об этом свидетельствует повышенная проводимость образца $Cu_{0.98}Pd_{0.02}FeS_2$ [4].

Спектры ЭПР всех образцов имеют свои особенности. Значительный сдвиг центра линии вправо и его сужение

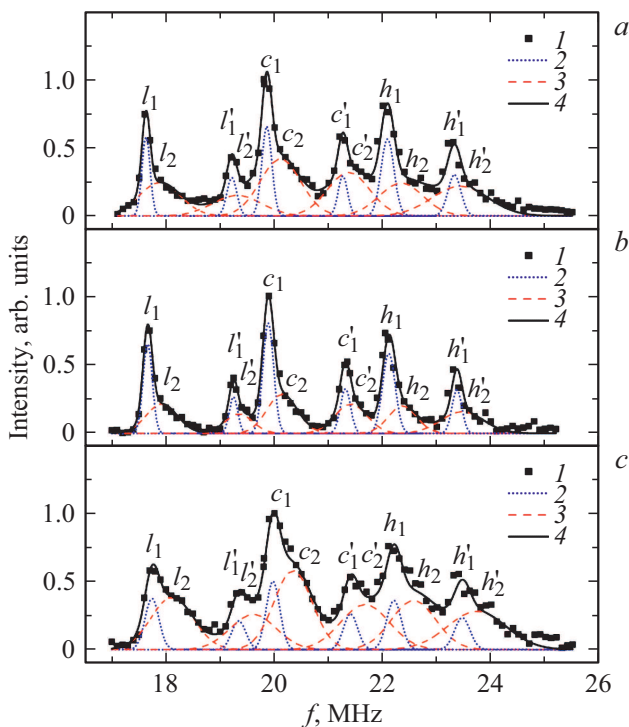


Рис. 1. ЯМР спектры $^{63,65}Cu$ в локальном поле при температуре 77 К образцов $CuFeS_2$ (a), $Cu_{0.99}Pd_{0.01}FeS_2$ (b) и $Cu_{0.98}Pd_{0.02}FeS_2$ (c). 1 — экспериментальные данные, 2 — узкая линия ($l_1, l'_1, c_1, c'_1, h_1, h'_1$), 3 — широкая линия ($l_2, l'_2, c_2, c'_2, h_2, h'_2$), 4 — линия накопления. На рисунке представлены пунктирная (2) и штриховая (3) кривые, указывающие на расщепление каждой резонансной линии (1 или 4) на две пары линий.

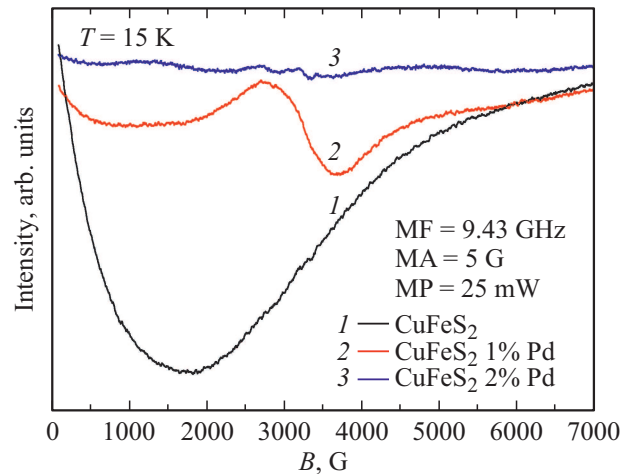


Рис. 2. Спектры ЭПР при температуре 15 К образцов $CuFeS_2$ (1), $Cu_{0.99}Pd_{0.01}FeS_2$ (2) и $Cu_{0.98}Pd_{0.02}FeS_2$ (3).

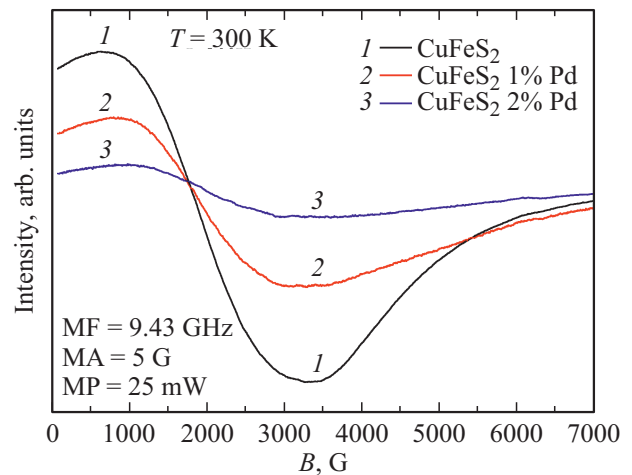


Рис. 3. Спектры ЭПР при температуре 300 К образцов $CuFeS_2$ (1), $Cu_{0.99}Pd_{0.01}FeS_2$ (2) и $Cu_{0.98}Pd_{0.02}FeS_2$ (3).

в образце $CuFeS_2$ (0% Pd) происходит в интервале температур 100–130 К.

При низкой температуре $T = 15$ К, в отличие от предыдущего образца без Pd, в образце с содержанием Pd, равным 1%, практически отсутствует часть широкого ферромагнитного сигнала; однако наблюдается, предположительно, парамагнитный сигнал с g -фактором, равным 2.08, и шириной ~ 1 кГц (рис. 2), который постепенно ослабевает и сужается с ростом температуры. В образце с содержанием Pd, равным 2%, сигнал около $g = 2.00$ имеет меньшую интенсивность (рис. 2). Он повторяет поведение сигнала в образце с содержанием Pd, равным 1%, при нагревании.

При температуре 150 К и выше характер температурной зависимости одинаков для всех образцов. Форма линий всех образцов одинакова и в этом интервале температур, хотя есть разница в интенсивностях. Спектры ЭПР образцов при 300 К представлены на рис. 3.

4. Заключение

Уширение резонансных линий ЯМР может быть результатом увеличения количества дефектов в кристаллической решетке соединения, что приводит к большему разбросу ГЭП на резонансных ядрах меди. Такими дефектами могут быть дефекты антиструктуры $\text{Fe}_{\text{Cu}}^{2+}$ (AS). Образование таких дефектов обусловлено образованием фазы PdS в матрице халькопирита с увеличением номинального содержания Pd. Таким образом, показано, что метод ЯМР Cu в локальном поле может быть использован для оценки дефектности поликристаллических соединений $\text{Cu}_{1-x}\text{Pd}_x\text{FeS}_2$ ($x = 0-0.02$).

Обнаружено быстрое изменение формы спектра ЭПР в интервале температур 100–130 К в образце CuFeS_2 , что, предположительно, соответствует возможному структурному фазовому переходу.

В спектрах ЭПР образца $\text{CuFeS}_2:\text{Pd}$ 1% при температуре $T = 15$ К наблюдается парамагнитный сигнал с g -фактором, равным 2.08, и шириной ~ 1 кГц, что может быть связано с появлением антиструктурных дефектов.

Благодарности

Авторы благодарят Чешский научный фонд за финансовую поддержку, проект № 18-12761S.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] N. Tsujii. *J. Electron. Mater.*, **42**, 1974 (2013).
- [2] H. Takaki, K. Kobayashi, M. Shimono, N. Kobayashi, K. Hirose, N. Tsujii, T. Mori. *Mater. Today Phys.*, **3**, 85 (2017).
- [3] H. Takaki, K. Kobayashi, M. Shimono, N. Kobayashi, K. Hirose, N. Tsujii, T. Mori. *Appl. Phys. Lett.*, **110**, 072107 (2017).
- [4] J. Navratil, J. Kasparova, T. Plechacek, L. Benes, Z. Olmrova-Zmrhalova, V. Kucek, C. Drasar. *J. Electron. Mater.*, **48**, 1795 (2019).
- [5] T. Koyama, M. Matsumoto, S. Wada, Y. Muro, M. Ishikawa. *J. Phys. Soc. Jpn.*, **70**, 3667 (2001).

Редактор А.Н. Смирнов

Application of radio spectroscopy methods for the study of thermoelectrics with a chalcopyrite structure

V.L. Matukhin¹, A.N. Gavrilenko¹, E.V. Schmidt¹, S.B. Orlinskii², I.G. Sevastianov¹, S.O. Garkavyi¹, J. Navratil³, P. Novak³

¹ Kazan State Power Engineering University, 420066 Kazan, Russia

² Kazan Federal University, 420008 Kazan, Russia

³ Institute of Physics of the Czech Academy of Sciences, 16200 Praha 6, Czech Republic

Abstract Doped chalcopyrite compounds are considered. The results of studying the spectral parameters by the $^{63,65}\text{Cu}$ NMR method in a local field, as well as by the EPR method in the temperature range 15–300 K are presented. The observed broadening of the resonance lines of the NMR spectra and the detection of a paramagnetic signal in the sample at a temperature of 15 K indicate the appearance of anti-structural defects. The rapid change in the shape of the EPR spectrum line, in the temperature range 100–130 K, is associated with the structural-phase transition.