

НИЗКОЧАСТОТНАЯ ДИНАМИКА НОСИТЕЛЕЙ В ПОЛУПРОВОДНИКЕ CuAlO_2 ПО ДАННЫМ ЯМР

В. В. Оглобличев^{a}, А. Г. Смольников^a, А. Л. Бузлуков^a, Ю. В. Пискунов^a,
И. Ю. Арапова^a, А. Ф. Садыков^a, В. Л. Матухин^b*

^a *Институт физики металлов имени М. Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук
620108, Екатеринбург, Россия*

^b *Казанский государственный энергетический университет
420066, Казань, Россия*

Поступила в редакцию 2 июня 2021 г.,
после переработки 24 июня 2021 г.
Принята к публикации 28 июня 2021 г.

В поликристаллическом образце CuAlO_2 получены спектры ЯМР на ядрах ^{63}Cu и ^{27}Al во внешнем магнитном поле $H_0 = 92.8$ кЭ в диапазоне температур 30–400 К. Анализ спектров ЯМР ^{27}Al показал, что при понижении температуры сдвиг ^{27}K линии ЯМР ядер ^{27}Al увеличивается по абсолютной величине и может быть описан законом Кюри–Вейсса. Такое поведение ^{27}K можно связать с возникновением эффективного магнитного момента на ионах меди вследствие движения дырок в подрешетке меди. В низкотемпературной области наблюдается максимум скорости спин-решеточной релаксации, T_1^{-1} , ядер ^{27}Al , обусловленный, наиболее вероятно, термоактивированной диффузией дырок. Анализ экспериментальных данных по T_1^{-1} дает оценку энергии активации $E_a \approx 0.1\text{--}0.2$ эВ. Температурное поведение параметров квадрупольного взаимодействия свидетельствует о сжатии кристаллической решетки вдоль осей a и c .

DOI: 10.31857/S0044451021110055

ных ионов в решетке. Наиболее подходящим кандидатом является дельтафосфит CuAlO_2 .

1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время интенсивно изучаются квазидвумерные фрустрированные дельтафосфиты CuMeO_2 ($\text{Me} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mn}$) как модельные системы со сложным магнитным порядком [1–3]. В этих соединениях конкуренция сравнимых по величине обменных взаимодействий магнитных ионов и кристаллографической магнитной анизотропии приводит к появлению богатых низкотемпературных фазовых диаграмм с различными типами магнитного порядка. Тем не менее многие особенности электронного строения и детали дефектной структуры соединений CuMeO_2 остаются невыясненными. Для исследования таких сложных магнитных структур и выявления различных вкладов в магнитную восприимчивость необходимо иметь эталонное соединение с близкой кристаллической структурой, но не содержащее магнит-

Дополнительный интерес к данному соединению вызван тем, что CuAlO_2 входит в группу прозрачных проводящих оксидов с электрической проводимостью p -типа, обладающих уникальной комбинацией оптических и электрофизических свойств. Механизмы электропроводности CuAlO_2 до сих пор остаются широко обсуждаемыми в литературе: прыжки с переменной длиной (variable-range hopping) [4], зона проводимости (conduction band) [5, 6], поляроны малого радиуса (small polaron transport) [7]. Кроме того, происхождение носителей в номинально нелегированном CuAlO_2 остается также невыясненным. Проводимость в номинально нелегированном CuAlO_2 неизменно p -типа, мала и резко возрастает с повышением температуры. Очевидно, что этот материал склонен к спонтанному образованию акцепторных дефектов. Авторы работ [8–11] рассчитали энергию образования дефектов в CuAlO_2 и в родственных ему материалах и пришли к выводу, что вакансии Cu являются наиболее

* E-mail: ogloblichev@imp.uran.ru

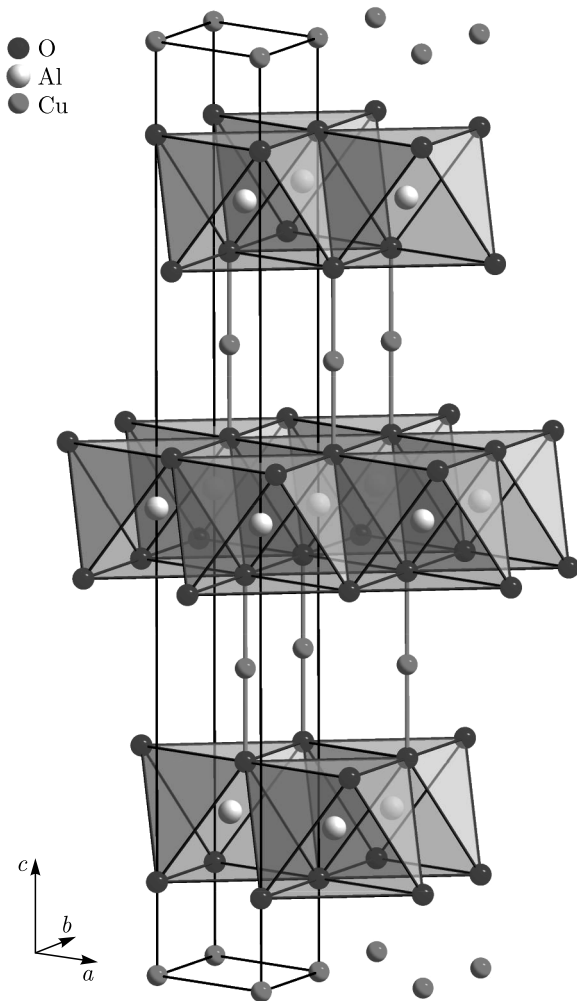


Рис. 1. (В цвете онлайн) Фрагмент кристаллической структуры CuAlO_2

вероятным дефектом. С появлением данного дефекта авторы связывают также возникновение парамагнитного момента при низких температурах в результате образования на ионах меди эффективного магнитного момента, но и этот вопрос остается пока открытым.

Соединение CuAlO_2 имеет ромбоэдрическую кристаллическую структуру с пространственной группой $R\bar{3}m$. Структура может быть представлена как последовательное чередование вдоль оси c слоев Al-O-Cu-O-Al (рис. 1). Трехвалентные ионы Al^{3+} находятся в центре кислородных октаэдров AlO_6 и формируют треугольную решетку в кристаллографической плоскости ab . Слои AlO_6 разделены между собой ионами одновалентной меди Cu^{1+} , в ближайшее окружение которых входят два иона кислорода O^{2-} . Каждый тип

ионов, входящих в состав CuAlO_2 , расположен в структурно-эквивалентных позициях.

Результаты предварительного исследования методом ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) ^{63}Cu приведены ранее в нашей работе [12]. В этой работе получено значение константы ядерного квадрупольного взаимодействия. В низкотемпературной области (ниже 276 К) на температурной зависимости скорости спин-решеточной релаксации, T_1^{-1} , обнаружен широкий максимум. Предполагая термоактивационный характер подвижности дырок, являющихся основными зарядовыми носителями в CuAlO_2 , мы получили оценку энергии активации. В настоящей работе проведено изучение в температурном диапазоне $T = 30\text{--}400$ К спектров ЯМР на ядрах ^{63}Cu , ^{27}Al и скорости спин-решеточной релаксации ядер ^{27}Al в полупроводниковом соединении CuAlO_2 в магнитном поле $H_0 = 92.8$ кЭ. Целью работы являлось исследование особенностей кристаллической структуры и низкочастотной динамики носителей (дырок).

2. ОБРАЗЦЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Поликристаллический образец CuAlO_2 приготовлен стандартным методом твердофазного синтеза и имеет ромбоэдрическую модификацию (пространственная группа $R\bar{3}m$). Детали синтеза, химические и структурные параметры соединения аналогичны приведенным в работах [13, 14].

Измерения ЯМР на ядрах ^{63}Cu и ^{27}Al проводились на самодельном импульсном спектрометре во внешнем магнитном поле $H_0 = 92.8$ кЭ в диапазоне температур от 30 до 400 К. Для исключения ЯМР-сигналов от металлической меди использовалась резонансная катушка из серебра.

ЯМР-спектры ^{63}Cu и ^{27}Al получены с использованием стандартной методики спинового эха $p\text{-}t_{del}\text{-}2p\text{-}t_{del}\text{-}echo$. Длительность первого импульса выбиралась равной $p = 1.7$ мкс, мощность радиочастотного усилителя — $N = 400$ Вт. Задержка между импульсами $t_{del} = 200$ мкс. Спектры ЯМР ^{63}Cu и ^{27}Al , представленные в работе, являются суммой фурье-преобразований полученных эхо-сигналов, накопленных в требуемом частотном диапазоне с шагом $\Delta\nu = 100$ кГц. Для описания спектров ЯМР использовали оригинальную программу моделирования спектров “Simul”, позволяющую численно рассчитывать форму линии на основе полного гамильтониана ядерной системы с учетом зеемановского

и квадрупольного вкладов [15–17]. Сдвиги линий ЯМР на ядре ^{27}Al , $K = (\nu - \nu_0) \cdot 10^6/\nu_0$, определялись относительно $\nu_0 = 102.95798$ МГц в оксиде алюминия Al_2O_3 , который имеет при комнатной температуре сдвиг +14 ppm [18, 19].

Время спин-спиновой релаксации измеряли на центральном переходе $m_I = -1/2 \leftrightarrow +1/2$ ядер алюминия ^{27}Al на частоте $\nu = 102.955$ МГц при изменении времени задержки между импульсами t_{del} в интервале 0.05–1.5 мс в импульсной последовательности спинового эха. Зависимости эхо-сигналов от t_{del} хорошо экстраполировались выражением для ядерной намагниченности

$$M(2t_{del}) = M_0 \exp(-2t_{del}/T_2). \quad (1)$$

Время спин-спиновой релаксации при $T = 295$ К составило $T_2 \approx 280(20)$ мкс и в пределах погрешности не зависело от температуры.

Времена спин-решеточной релаксации T_1 на ядрах ^{27}Al измеряли также на центральном переходе на частоте $\nu = 102.955$ МГц методом инвертирования и последующего восстановления ядерной намагниченности. При измерении T_1 использована импульсная последовательность $2p-t_{inv}-p-t_{del}-2p-t_{del}-echo$ при постоянной задержке $t_{del} = 200$ мкс и при изменении времени задержки t_{inv} между инвертирующим импульсом $2p$ и последовательностью спинового эха в интервале $t_{inv} = 0.05-5000$ мс. Количество точек измерения t_{inv} составляло не менее 35. Во всем исследованном интервале температур восстановление ядерной намагниченности отклонялось от описания экспоненциальной функцией. Следует отметить, что в случае ^{27}Al со спином $I = 5/2$ точный анализ кривой восстановления ядерной намагниченности $M(t)$ возможен только для некоторых частных случаев (см., например, работы [20, 21]). Причем даже в этих простейших случаях требуется наличие как минимум трех релаксационных компонент с различными весами. В наших ЯМР-экспериментах с неселективным возбуждением спектра точная аппроксимация зависимости $M(t)$ является крайне сложной. В этой связи мы ограничились грубыми оценками времен $T_{1,eff}$, полученными из предположения, что

$$M(t = T_{1,eff}) = M_0(1 - 1/e) \approx 0.63M_0, \quad (2)$$

где M_0 — равновесное значение намагниченности системы ядерных спинов, $T_{1,eff}$ — эффективное время спин-решеточной релаксации.

Измерения магнитной восприимчивости $\chi = M/H$ выполнялись на поликристаллическом об-

разце CuAlO_2 массой $m = 479$ мг с использованием СКВИД-магнетометра MPMS-XL7 (Quantum Design Inc., США) в магнитном поле $H = 5$ кЭ в интервале температур $T = 5-300$ К.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлен спектр ЯМР, полученный при комнатной температуре в поликристаллическом образце полупроводникового соединения CuAlO_2 во внешнем магнитном поле $H_0 = 92.8$ кЭ. Записанный спектр представляет собой суперпозицию ЯМР-сигналов от ядер алюминия ^{27}Al и меди ^{63}Cu .

3.1. Спектр ЯМР на ядре алюминия ^{27}Al

Спектр ЯМР от ядер ^{27}Al представляет собой узкую симметричную линию, расположенную на широком пьедестале сателлитных линий. Такая характерная структура обусловлена взаимодействием квадрупольного момента ядра ^{27}Q с градиентом электрического поля (ГЭП), создаваемым в месте расположения ядер их зарядовым окружением [22–24]. При наличии такого взаимодействия для ядер со спином $I = 5/2$ должно наблюдаться пять линий: центральная, соответствующая переходу $m_I = -1/2 \leftrightarrow +1/2$, и две пары сателлитных линий, соответствующих переходам $m_I = \pm 3/2 \leftrightarrow \pm 1/2$ и $m_I = \pm 5/2 \leftrightarrow \pm 3/2$. Положения резонансных частот центральной линии и са-

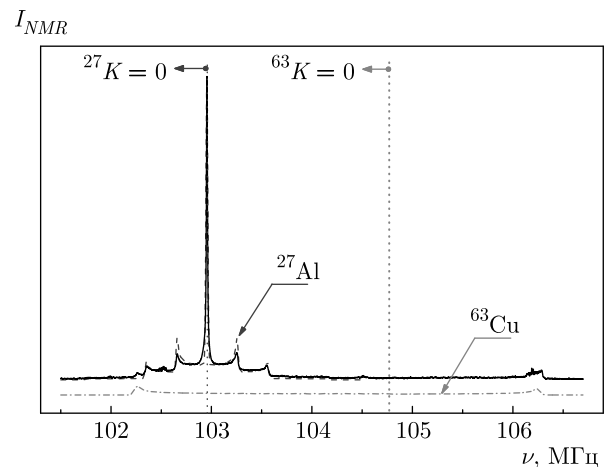


Рис. 2. (В цвете онлайн) Спектр ЯМР (сплошная кривая) в CuAlO_2 во внешнем магнитном поле 92.8 кЭ при температуре $T = 295$ К. Штриховая (синяя) и штрихпунктирная (красная) линии — моделирование экспериментального спектра ЯМР линиями от ядер ^{27}Al и ^{63}Cu

теллитов определяется компонентами тензора ГЭП V_{ij} ($i, j = x, y, z$):

$$\nu_Q = \frac{3eV_{zz}Q}{2I(2I-1)h} = \frac{3Q_{CC}}{2I(2I-1)}, \quad \eta = \frac{V_{yy}-V_{xx}}{V_{zz}}, \quad (3)$$

где ν_Q — квадрупольная частота, Q_{CC} — константа ядерного квадрупольного взаимодействия, h — постоянная Планка, η — параметр асимметрии тензора ГЭП.

Как показано на рис. 2, спектр ЯМР ядер ^{27}Al при $T = 295$ К удовлетворительно моделируется в предположении эквивалентности всех позиций ионов алюминия. В результате моделирования определены параметры ГЭП: значения квадрупольной частоты $^{27}\nu_Q = 608(5)$ кГц и параметра асимметрии $^{27}\eta = 0$. Полученные параметры хорошо согласуются со значениями, представленными в работе [25]. Температурная зависимость квадрупольной частоты $^{27}\nu_Q$ представлена ниже на рис. 6 (обсуждается там же совместно с данными, полученными на ядрах ^{63}Cu).

Сдвиг ^{27}K линий ЯМР ядер ^{27}Al при комнатной температуре равен -4 ppm и хорошо согласуется со сдвигами, наблюдаемыми для Al^{3+} в октаэдрическом окружении из атомов кислорода [26]. Температурная зависимость сдвига ^{27}K с учетом квадрупольной поправки второго порядка представлена на рис. 3а. Поведение кривой $^{27}K(T)$ удовлетворительно описывается зависимостью в форме закона Кюри – Вейсса

$$K(T) = K_0 + \frac{C}{T - \Theta_{nmr}}. \quad (4)$$

Как показано на рис. 3б, изменение с температурой величины $(^{27}K_0 - ^{27}K)^{-1}$, обратной сдвигу, хорошо аппроксимируется линейной функцией с характерной температурой Вейсса $\Theta_{nmr} = 0$ К, константой $C = -461$ ppm·К и температурно-независимым членом $K_0 = -2$ ppm. Не зависящий от температуры сдвиг $^{27}K_0$ обусловлен орбитальным и диамагнитным вкладами электронных оболочек. Наиболее интересен вклад в $K(T)$, зависящий от температуры, который обычно обусловлен дипольным вкладом и/или переносом спиновой поляризации от ближайших магнитных соседей. Данный вклад в $K(T)$ пропорционален магнитной восприимчивости $\chi(T)$ [23, 24].

На рис. 4 представлена зависимость магнитной восприимчивости $\chi = M/H$ от температуры во внешнем магнитном поле $H = 5$ кЭ, измеренной на том же поликристаллическом образце CuAlO_2 , на котором проводились эксперименты по ЯМР. Пове-

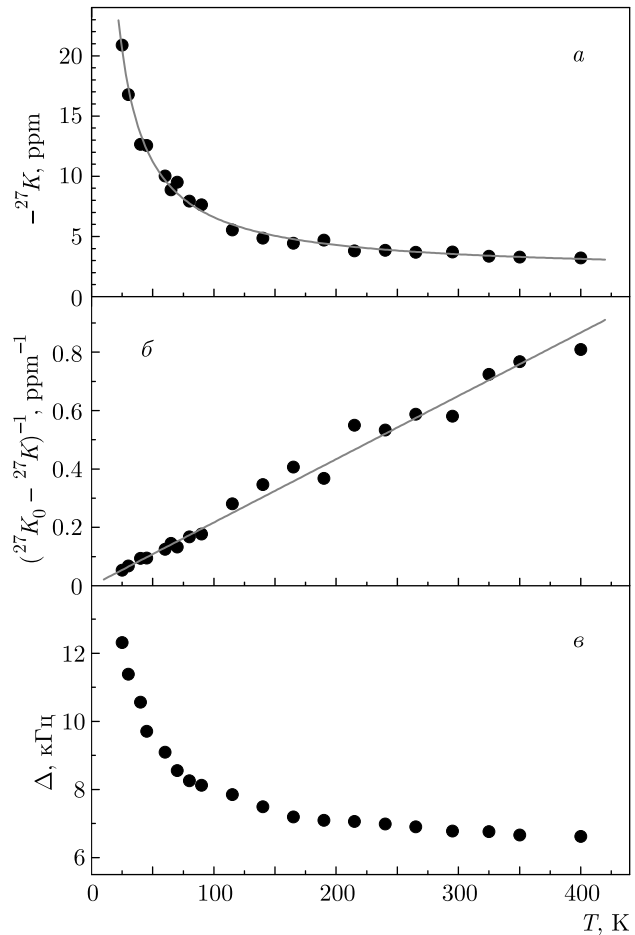


Рис. 3. Температурные зависимости сдвига ^{27}K линии ЯМР ядер ^{27}Al (а), обратной величины сдвига $(^{27}K_0 - ^{27}K)^{-1}$ (б), полуширины линии ЯМР ^{27}Al на половине высоты, Δ (в) в CuAlO_2 . Прямые линии — результат аппроксимации данных законом Кюри – Вейсса

дение $\chi(T)$ удовлетворительно описывается законом Кюри – Вейсса

$$\chi(T) = \chi_0 + \frac{C}{T - \Theta} \quad (5)$$

с константой $C = 0.017(2)$ см³·К/моль, $\Theta = -2(1)$ К, $\chi_0 = 4.9 \cdot 10^{-4}$ см³/моль. Соответствующий эффективный магнитный момент

$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3Ck_B}{\mu_B^2 N_A}}, \quad (6)$$

где k_B — константа Больцмана, N_A — число Авогадро, составил $0.369\mu_B$. Полученные значения удовлетворительно согласуются с данными, полученными в работах [11, 27, 28].

При понижении температуры величина Δ — полуширина на половине высоты линии центрального перехода спектра ЯМР ^{27}Al , также растет (рис. 3в).

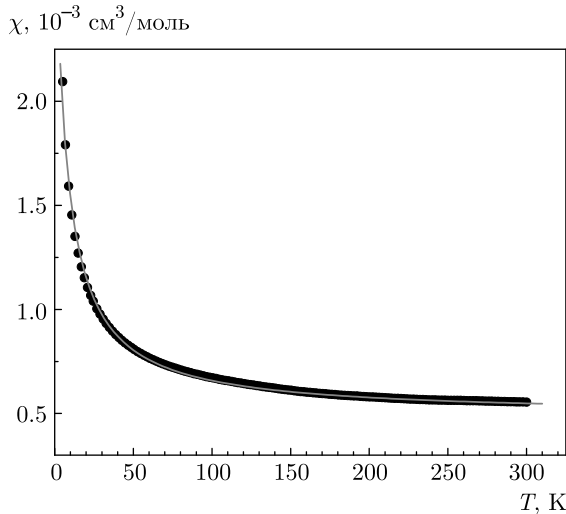


Рис. 4. (В цвете онлайн) Магнитная восприимчивость $\chi = M/H$ поликристаллического образца CuAlO_2 в зависимости от температуры, измеренная в магнитном поле $H = 5$ кЭ. Сплошная линия — результат аппроксимации данных законом Кюри–Вейсса

Увеличение ширины линии ЯМР обусловлено, наиболее вероятно, возникновением сверхтонких полей на ядрах алюминия, наводимых магнитными соседями. В полностью стехиометрическом соединении CuAlO_2 , свободном от магнитных примесей, существуют только ионы Cu^{1+} , Al^{3+} и O^{2-} , ни один из которых не имеет неспаренных электронов, и, следовательно, не должно существовать парамагнетизма. Однако в ряде работ [7–9] авторы рассчитали энергии образования дефектов в CuAlO_2 и родственных материалах и пришли к выводу, что вакансии в подрешетке Cu^{1+} являются наиболее вероятным дефектом. При возникновении данного дефекта для сохранения электронейтральности вещества в CuAlO_2 (при условии стехиометрии по кислороду) должны возникать ионы Cu^{2+} , которые можно рассматривать как ионы Cu^{1+} с одной дыркой в заполненной $3d$ -орбитали меди. Поскольку эти дырки подвижны, их наличие приводит к возникновению эффективного момента на каждой позиции ионов меди, которые, посредством наводимых сверхтонких полей [16, 29, 30], являются причиной сдвига и уширения линии ЯМР на ядрах ^{27}Al . Наблюдаемые различия в свойствах CuAlO_2 будут зависеть от концентрации вакансий в подрешетке ионов меди и, как следствие, носителей (дырок) в конкретном образце [28].

3.2. Температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации ядер ^{27}Al

Температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации ядер ^{27}Al в соединении

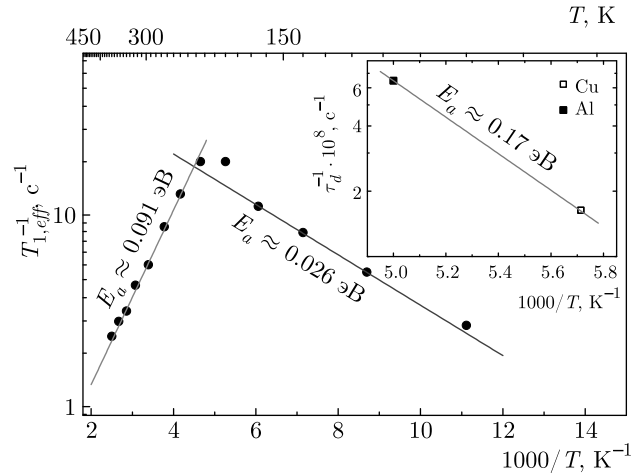


Рис. 5. Температурные зависимости скорости T_1^{-1} спин-решеточной релаксации ядер ^{27}Al в соединении CuAlO_2 . Прямые линии — результат аппроксимации данных в модели БПП. На вставке — частоты τ_d^{-1} дырочных перескоков, полученные по данным для T_1^{-1} для ядер ^{27}Al и ^{63}Cu [12]; прямая линия — аппроксимация данных выражением (8)

CuAlO_2 представлена на рис. 5. На зависимости $T_1^{-1}(T)$ обнаруживается ярко выраженный максимум при $T \approx 200$ К. Аномальный рост скорости ядерной спин-решеточной релаксации обычно наблюдается в районе существования структурных фазовых переходов. Однако какие-либо структурные превращения в CuAlO_2 в исследованном температурном диапазоне, по-видимому, отсутствуют, поскольку на температурных зависимостях сдвигов ЯМР ^{27}Al (см. рис. 3) и линии ЯКР ^{63}Cu [12] не наблюдаются заметные особенности и они носят монотонный характер.

Качественно аналогичные зависимости $T_1^{-1}(T)$ наблюдались ранее для ядер меди ^{63}Cu в целом ряде магнитных полупроводниковых соединений [31, 32] и рассматривались как доказательства замораживания движения дырок в медно-кислородных плоскостях. Можно предположить, что значительный вклад в скорость релаксации ядер ^{27}Al в исследуемом CuAlO_2 также определяется термоактивированными дырочными перескоками.

Простейший феноменологический подход для описания вклада в скорость спин-решеточной релаксации, обусловленного термоактивированной диффузией, был в свое время предложен Бломбергеном, Парселлом и Паундом (БПП) [33]. В рамках модели БПП предполагается, что корреляционная функция затухает как $\exp(-t/\tau_c)$. В простейшем случае одинаковых ядер и флуктуирующего диполь-дипольного межъядерного взаимодействия

зависимость скорости спин-решеточной релаксации определяется выражением вида

$$T_1^{-1} = \frac{2\gamma^2}{3\omega_L} M_2 \left[\frac{y}{1+y^2} + \frac{4y}{1+4y^2} \right], \quad y = \omega_L \tau_c, \quad (7)$$

где γ — гиромагнитное отношение ядра-зонда, M_2 — второй момент линии «жесткой решетки», ω_L — ларморовская частота, τ_c — так называемое время корреляции, определяющее длительность корреляции между двумя конфигурациями ядерного окружения в два разных момента времени. В случае термоактивированных перескоков время корреляции можно, как правило, приравнять к времени жизни атома в определенном состоянии: т. е. $\tau_c^{-1} = \tau_d^{-1}$, где частота атомных перескоков подчиняется закону Аррениуса

$$\tau_d^{-1} = \tau_{d0}^{-1} \exp(-E_a/k_B T). \quad (8)$$

Здесь E_a — энергия активации термоактивированной диффузии, а величина τ_{d0}^{-1} определяет частоту атомных перескоков при максимальной температуре.

В модели БПП зависимость $\ln T_1^{-1}$ от T^{-1} представляет собой симметричный пик. Максимум T_1^{-1} наблюдается при температуре, при которой частота атомных перескоков становится сравнимой с ларморовской частотой, $\tau_d^{-1} \approx \omega_L = 2\pi\nu_L$. При этом углы наклона прямых, соответствующих зависимостям $\ln T_1^{-1}$ от T^{-1} , в областях высоких и низких температур равны соответственно E_a/k_B и $-E_a/k_B$.

Необходимо отметить, что в нашем случае записать в явном виде выражение для $T_1^{-1}(T)$, аналогичное (7), представляется крайне затруднительным. Термоактивированные перескоки в электронной подсистеме CuAlO_2 вызывают флуктуации целого ряда взаимодействий на ядрах ^{27}Al : межъядерного диполь-дипольного взаимодействия ^{27}Al – ^{27}Al и ^{27}Al – $^{63,65}\text{Cu}$, диполь-дипольного электрон-ядерного взаимодействия, флуктуации ГЭП (что, естественно, приводит к возникновению квадрупольных механизмов спин-решеточной релаксации). Однако для всех этих случаев асимптотика поведения зависимости $\ln T_1^{-1}$ от T^{-1} должна сохраняться [22, 23]. Из этого следует, что полученные экспериментальные данные по скорости спин-решеточной релаксации ядер ^{27}Al позволяют нам оценить величину энергии активации для дырочных перескоков в CuAlO_2 . Результаты этой оценки показаны на рис. 5, где приведен «аррениусовский» (полулогарифмический) график T_1^{-1} от T^{-1} .

Как видно на рис. 5, значения E_a , полученные на низко- и высокотемпературном склоне зависи-

мости T_1^{-1} от T^{-1} различаются более чем в три раза. Подобные «асимметричные» зависимости неоднократно наблюдались для атомного движения. Для их описания был разработан ряд моделей, использующих более сложный вид корреляционных функций или распределение по E_a (как правило гауссовой формы) [34–39]. Следует отметить, что оценки энергии активации в рамках таких усовершенствованных моделей дают значения E_a , близкие к тем, что получаются при «линейной» аппроксимации на высокотемпературном склоне зависимости $\ln T_1^{-1}$ от T^{-1} . Учитывая сказанное выше и анализируя данные по скорости спин-решеточной релаксации ядер ^{27}Al , получаем оценку $E_a \approx 0.1$ эВ.

Параметры подвижности носителей (дырок) в CuAlO_2 можно оценить также из анализа данных по T_1^{-1} для ядер ^{27}Al и ^{63}Cu [12]. Зависимость $^{63}\text{T}_1^{-1}(T)$ для ядра меди также имеет максимум при $T \approx 175$ К на резонансной частоте 28 МГц. Предполагая, что условие $\tau_d \omega_L \approx 1$ для максимума скорости релаксации выполняется в обоих случаях, мы можем оценить величины $\tau_d^{-1} \approx 1.6 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ и $\tau_d^{-1} \approx 6.5 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ соответственно при 175 К и 200 К (вставка на рис. 5). Аппроксимация данных для τ_d^{-1} выражением (8) дает значения $E_a \approx 0.17$ эВ при $\tau_{d0}^{-1} \approx 1 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$.

Таким образом, температурное поведение скорости релаксации ядер ^{27}Al обусловлено, наиболее вероятно, диффузией дырок, являющихся основными зарядовыми носителями в образцах CuAlO_2 . Следует отметить, что ранее такой вывод был получен при анализе спин-решеточной релаксации в родственном соединении $\text{CuYO}_2 : \text{Ca}$, также имеющем кристаллическую структуру дельтафосфита [40].

Величина энергии активации для данного вида диффузионного движения составляет по нашим данным около 0.1–0.2 эВ, что значительно меньше не только ширины запрещенной зоны ($E_\Delta = 3\text{--}3.5$ эВ), но и энергии акцепторного уровня ($E_a = 750$ мэВ) в соединении CuAlO_2 [11]. Это свидетельствует о том, что активация дырок в низкотемпературном диапазоне происходит с дефектных уровней. Следует отметить, что в том же температурном диапазоне, где наблюдается максимум скорости релаксации, происходит заметное изменение характера поведения температурной зависимости коэффициента Зеебека [11].

3.3. Спектр ЯМР на ядре меди ^{63}Cu

Спектр ЯМР на изотопе меди ^{63}Cu , обладающем спином $I = 3/2$ (см. рис. 2), представляет

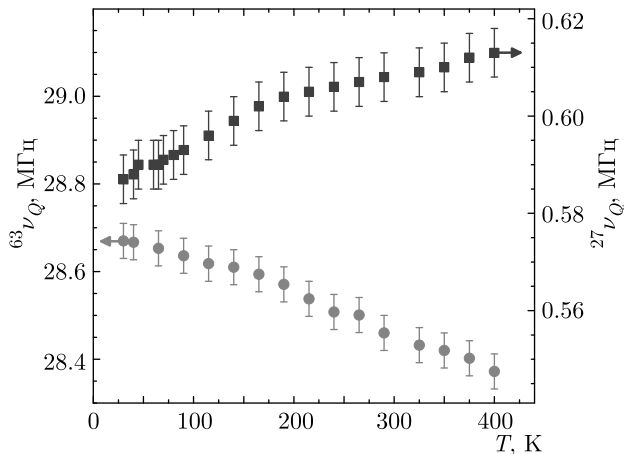


Рис. 6. Температурные зависимости квадрупольных частот $^{63}\nu_Q$ меди и $^{27}\nu_Q$ алюминия в CuAlO_2

собой центральный переход $m_I = -1/2 \leftrightarrow +1/2$. Сателлитные линии не записывались из-за широкого (более 50 МГц) спектра ЯМР ядер ^{63}Cu . Такой вид центрального перехода меди, расщепленного на два пика, возникает из-за вклада в полный сдвиг линии во втором порядке теории возмущений в результате взаимодействия большого квадрупольного момента ^{63}Q ядер меди с градиентом электрического поля [22–24]. Спектр можно описать квадрупольно-расщепленной линией с параметрами $^{63}\nu_Q = 28.46(4)$ МГц и $^{63}\eta = 0$. Эти величины хорошо согласуются с параметрами, полученными из анализа спектров ЯМР на ^{63}Cu в нашей работе на этом же образце [12]. Сдвиг ^{63}K линий ЯМР на ядре меди при комнатной температуре равен 1100 ppm. Выделить температурную зависимость сдвига ^{63}K проблематично из-за большой ширины спектра и, как следствие, большой погрешности определения сдвига линии.

Зависимости квадрупольной частоты от температуры для ^{63}Cu , $^{63}\nu_Q$, и алюминия ^{27}Al , $^{27}\nu_Q$, представлены на рис. 6. С понижением температуры происходит увеличение параметра $^{63}\nu_Q$ и уменьшение параметра $^{27}\nu_Q$. Моделирование такого поведения квадрупольных параметров было сделано в модели точечных зарядов. В этой модели каждый атом представлен материальной точкой с определенным зарядом: ион Al имеет заряд $+3e$; ион Cu — заряд $+1e$; ион O — заряд $-2e$. Модель точечных зарядов подразумевает вычисление вторых производных потенциала $V = e/r$, создаваемого атомами с зарядом e на расстоянии r от точки, где вычисляется ГЭП. Для построения кристаллической решетки исполь-

зовались координаты атомов в элементарной ячейке и элементарные трансляции. При искусственном увеличении или уменьшении параметра решетки c наблюдалось уменьшение или увеличение обоих параметров, $^{63}\nu_Q$ и $^{27}\nu_Q$. При искусственном уменьшении параметра решетки a наблюдалось уменьшение параметра $^{27}\nu_Q$, а параметр $^{63}\nu_Q$ не изменялся. При увеличении a наблюдался рост параметра $^{27}\nu_Q$, а параметр $^{63}\nu_Q$ также не изменялся. Из анализа такого поведения квадрупольных параметров можно сделать вывод, что наши экспериментальные данные свидетельствуют о сжатии кристаллической решетки вдоль осей a и c . Это вывод согласуется с данными по дифракции рентгеновский лучей на этом соединении [41].

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В поликристаллическом образце CuAlO_2 зарегистрированы спектры ЯМР на ядрах ^{63}Cu и ^{27}Al во внешнем магнитном поле $H_0 = 92.8$ кЭ в диапазоне температур 30–400 К. Анализ ЯМР-спектров показал, что сдвиги линий ЯМР алюминия (^{27}K) и меди (^{63}K) при температуре $T = 295$ К равны соответственно -4 ppm и 1100 ppm. При понижении температуры сдвиг линии ЯМР ^{27}K увеличивается по абсолютной величине и может быть описан законом Кюри–Вейсса. Значение квадрупольной частоты для ионов алюминия $^{27}\nu_Q = 612(5)$ кГц при $T = 400$ К и при понижении температуры уменьшается на 3.1%. В то же время значение квадрупольной частоты для ионов меди, $^{63}\nu_Q = 28.372$ МГц (при $T = 400$ К), увеличивается на 1%. Такое поведение квадрупольных параметров свидетельствует о сжатии кристаллической решетки вдоль осей a и c . В области $T = 200$ К на температурной зависимости скорости T_1^{-1} спин-решеточной релаксации ядер ^{27}Al обнаруживается широкий максимум. Его появление обусловлено термоактивированной диффузией дырок (с энергией активации $E_a \approx 0.1$ – 0.2 эВ), являющихся основными зарядовыми носителями в соединении CuAlO_2 . Мы интерпретируем полученные экспериментальные ЯМР-данные: максимум на температурной зависимости T_1^{-1} при $T \approx 200$ К, а также поведение сдвига и ширины линии ЯМР на ядрах ^{27}Al , как свидетельство движения дырок, приводящего к возникновению эффективного магнитного момента в подрешетке меди и парамагнетизму при низких температурах. Появление же дырок связано с появлением вакансий на позициях меди в CuAlO_2 .

Возникновение на ионах меди эффективного магнитного момента в соединениях со структурой делофоссита CuMeO_2 ($\text{Me} = \text{Cr, Fe, Mn}$) может играть важную роль в формировании ближнего или дальнего магнитного порядка в подрешетке магнитных ионов.

Благодарности. Авторы благодарны А. С. Волегову за обсуждение полученных результатов по магнитной восприимчивости.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для поддержки молодых ученых (МК-6094.2021.1.2) и в рамках государственного задания Министерства высшего образования и науки Российской Федерации (шифр «Функция» Г.р. АААА-А19-119012990095-0).

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Seki, Y. Onose, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 067204 (2008).
2. Yu. A. Sakhratov, L. E. Svistov, P. L. Kuhns, H. D. Zhou, and A. P. Reyes, *Phys. Rev. B* **94**, 094410 (2016).
3. T. T. A. Lummen, C. Strohm, H. Rakoto, and P. H. M. van Loosdrecht, *Phys. Rev. B* **81**, 224420 (2010).
4. M. S. Lee, T. Y. Kim, and D. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2028 (2001).
5. H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, and H. Hosono, *Nature (London)* **389**, 939 (1997).
6. H. Yanagi, S. Inoue, K. Ueda, H. Kawazoe, H. Hosono, and N. Hamada, *J. Appl. Phys.* **88**, 4159 (2000).
7. B. J. Ingram, T. O. Mason, R. Asahi, K. T. Park, and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **64**, 155114 (2001).
8. H. Raebiger, S. Lany, and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **76**, 045209 (2007).
9. M. Nolan, *Thin Sol. Films* **516**, 8130 (2008).
10. B. Ingram, G. Gonzalez, and T. Mason, *Chem. Mater.* **16**, 5616 (2004).
11. J. Tate, H. L. Ju, J. C. Moon, A. Zakutayev, A. P. Richard, J. Russell, and D. H. McIntyre, *Phys. Rev. B* **80**, 165206 (2009).
12. V. V. Ogloblichev, V. L. Matukhin, I. Yu. Arapova, C. V. Schmidt, and R. R. Khusnutdinov, *Appl. Magn. Res.* **50**, 619 (2019).
13. А. Г. Запазинский, В. Ф. Балакирев, Н. М. Чеботарев, Г. И. Чуфаров, *Ж. неорг. химии* **14**, 624 (1969).
14. V. L. Matukhin, I. N. Khabibullin, D. A. Shulgin, S. V. Schmidt, and E. I. Terukov, *Semicond.* **46**, 1102 (2012).
15. А. Г. Смольников, В. В. Оглобличев, С. В. Верховский, К. Н. Михалев, А. Ю. Якубовский, К. Кумагаи, Ю. Фурукава, А. Ф. Садыков, Ю. В. Пискунов, А. П. Геращенко, С. Н. Барило, С. В. Ширияев, *Письма в ЖЭТФ* **102**, 766 (2015).
16. А. Г. Смольников, В. В. Оглобличев, С. В. Верховский, К. Н. Михалев, А. Ю. Якубовский, Y. Furukawa, Ю. В. Пискунов, А. Ф. Садыков, С. Н. Барило, С. В. Ширияев, *Физика металлов и металловедение* **118**, 142 (2017).
17. А. Ф. Садыков, А. П. Геращенко, Ю. В. Пискунов, В. В. Оглобличев, А. Г. Смольников, С. В. Верховский, А. Ю. Якубовский, Э. А. Тищенко, А. А. Буш, *ЖЭТФ* **142**, 753 (2012).
18. J. J. Fitzgerald, S. D. Kohl, G. Piedra, S. F. Dec, and G. E. Maciel, *Chem. Mater.* **6**, 1915 (1994).
19. К. Н. Михалев, А. Ю. Гермов, А. Е. Ермаков, М. А. Уймин, А. Л. Бузлуков, О. М. Саматов, *ФТТ* **59**, 500 (2017).
20. A. Narath, in *Hyperfine Interactions*, ed. by A. J. Freeman and R. B. Frankel, Acad. Press, New York (1967), p. 287.
21. E. R. Andrew and D. P. Tunstall, *Proc. Phys. Soc.* **78**, 1 (1961).
22. A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, Clarendon Press, Oxford (1961).
23. C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Harper Row, New York (1963).
24. V. I. Chizhik, Y. S. Chernyshev, A. V. Donets, V. Frolov, A. Komolkin, and M. G. Shelyapina, *Magnetic Resonance and its Applications*, Springer, Berlin (2014).
25. *Magnetic Resonance*, ed. by C. K. Coogan, N. S. Ham, S. N. Stuart, J. R. Pilbrow, and G. V. H. Wilson, Plenum Press, New York (1970).
26. M. Haouas, F. Taulelle, and C. Martineau, *Progr. Nucl. Magn. Res. Spectr.* **94–95**, 11 (2016).
27. M. Aziziha, S. A. Byard, R. Beesely, J. P. Lewis, M. S. Seehra, and M. B. Johnson, *AIP Adv.* **9**, 035030 (2019).
28. M. Aziziha, R. Beesley, J. R. Magers, N. Mottaghi, M. B. Holcomb, J. P. Lewis, M. S. Seehra, and M. B. Johnson, *J. Magn. Magn. Mater.* **471**, 495 (2019).

- 29.** A. Freeman and R. Frankel, *Hyperfine Interactions*, Acad. Press, New York–London (1967).
- 30.** А. Г. Смольников, В. В. Оглобличев, А. Ю. Гермо́в, К. Н. Михале́в, А. Ф. Сады́ков, Ю. В. Пискунов, А. П. Геращенко, А. Ю. Якубовский, М. А. Муфлихонова, С. Н. Барило, С. В. Ширяев, Письма в ЖЭТФ **107**, 134 (2018).
- 31.** P. Carretta, M. Corti, and A. Rigamonti, *Phys. Rev. B* **48**(5), 3433 (1993).
- 32.** F. Raffa, M. Mali, J. Roos, D. Brinkmann, M. Matsumura, and K. Conder, *Phys. Rev. B* **58**(5), 2724 (1998).
- 33.** N. Bloembergen, E. M. Purcell, and R. V. Pound, *Phys. Rev.* **73**, 679 (1948).
- 34.** O. Kanert, J. Steinert, H. Jain, K. L. Ngai, *J. Non-Cryst. Sol.* **131–133**, 1001 (1991).
- 35.** K. L. Ngai and A. K. Rizo, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1296 (1996).
- 36.** D. Brinkmann, M. Mali, J. Roos, R. Messer, and H. Birli, *Phys. Rev. B* **26**, 4810 (1982).
- 37.** S. Sen and J. F. Stebbins, *Phys. Rev.* **55**, 3512 (1997).
- 38.** I. Svare, F. Borsa, D. R. Torgeson, and S. W. Martin, *Phys. Rev. B* **48**, 9336 (1993).
- 39.** P. A. Beckmann, *Phys. Rep.* **171**(3), 85 (1988).
- 40.** W. W. Warren Jr., A. Rajabzadeh, T. Olheiser, J. Liu, J. Tate, M. K. Jayaraj, and K. A. Vanaja, *Sol. St. Nucl. Magn. Res.* **26**, 209 (2004).
- 41.** T. Ishiguro, N. Ishizawa, N. Mizutani, and M. Kato, *J. Sol. St. Chem.* **41**, 132 (1982).