

Электропроводность, термоэлектрические свойства и ЭПР спектроскопия керамических образцов хромита меди, легированного магнием

В.А. Кульбачинский^{1,2,3,4}, В.Г. Кытин^{1,5}, Д.Ю. Кондратьева¹, Е.А. Константинова¹,
А.В. Павликов¹, А.Н. Григорьев¹, А.С. Манкевич¹, И.Е. Корсаков¹

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
Ленинские горы, г. Москва, ГСП-1, 119991, Россия

²Московский физико-технический институт (МФТИ), г. Долгопрудный, Московская обл., 141700, Россия

³Национальный исследовательский ядерный университет — Московский инженерно-физический институт
(НИЯУ-МИФИ), г. Москва, 115409, Россия

⁴Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», г. Москва, 123182, Россия

⁵ВНИИФТРИ, Менделеево, Московская обл., 141570, Россия
E-mail: kulb@mig.phys.msu.ru

Статья поступила в редакцию 24 сентября 2018 г., опубликована онлайн 20 декабря 2018 г.

Представлены результаты исследования керамических образцов хромита меди, легированного магнием. Образцы синтезированы твердофазным методом с использованием специальной процедуры приготовления исходной смеси, обеспечивающей однородное распределение магния при его содержании от 0,2 до 6%. Замещение хрома на магний в кристаллической решетке подтверждается комбинационным рассеянием света и ЭПР спектрами. При увеличении содержания магния от 0 до 6 ат.% удельное сопротивление синтезированных образцов уменьшается более чем на 3 порядка при комнатной температуре. Получены высокие значения термоэдс и показано, что основными носителями заряда являются дырки, а преобладающим механизмом переноса дырок в легированных образцах является прыжковый перенос по локализованным состояниям, плотность которых уменьшается при увеличении энергии вблизи энергии Ферми. Показано, что радиус локализации увеличивается при увеличении содержания магния.

Ключевые слова: хромит меди, электронный парамагнитный резонанс, прыжковая проводимость, термоэлектричество, керамика.

Введение

Хромит меди относится к классу дельтафосфитов [1] и является одновременно проводящим и прозрачным для видимого света материалом. При этом данный материал обладает дырочной проводимостью [1–3], а количество известных прозрачных полупроводников *p*-типа сильно ограничено. Это делает хромит меди перспективным для применений в оптоэлектронике. Недавно было обнаружено, что в хромите меди наблюдаются большие и слабо зависящие от температуры значения коэффициента Зеебека, что делает его перспективным также для термоэлектрических применений [1,4]. Основной проблемой для использования хромита меди в

электронике является его низкая электропроводность [1–5]. Было показано, что для повышения электропроводности хромит меди можно легировать элементами II группы периодической системы [3–8].

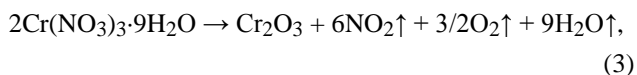
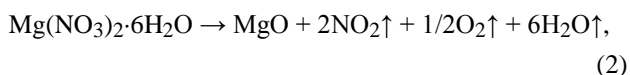
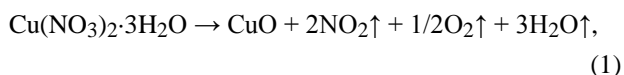
При этом поведение легирующей примеси и механизмы переноса заряда в легированном хромите меди остаются во многом неизученными и необъясненными. Это связано со сложностью электронной структуры хромита меди [1,9,10], достаточно высокой поляризуемостью кристаллической решетки [11] и наличием квазидвумерной решетки магнитных ионов хрома [12–14]. Кроме этого, имеются значительные экспериментальные трудности получения соединений меди с валентностью I с однородным распределением легирующей

примеси. В связи с изложенным выше, изучение легированного хромита меди актуально как с научной, так и с практической точки зрения.

Цель данной работы — синтез однородных легированных образцов хромита меди с магнием, изучение электропроводности, термоэлектрических свойств и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) для хромита меди с различным содержанием магния.

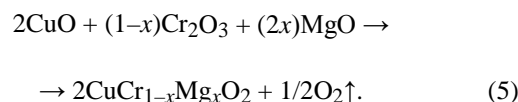
1. Синтез и характеристика образцов

В настоящей работе были синтезированы и исследованы образцы керамики $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$, где $x = 0; 0,002; 0,008; 0,015; 0,03; 0,06$. Синтез проводили нитратным методом. Получение легированных образцов для равномерного распределения примеси по образцам (вплоть до концентрации магния 0,2%) начиналось с получения однородной смеси оксидов хрома, меди и магния через жидкую фазу. Исходные оксиды получали термоллизом нитратов Cr, Mg, Cu в расплаве NH_4NO_3 в соответствии с реакциями:



Рассчитанное количество нитратов Cr, Mg, Cu перемешивали в стакане в сухом кристаллическом виде. К полученной смеси солей добавляли равное по весу количество NH_4NO_3 , нагревали на песчаной бане до плавления (фактически растворения солей в собственной кристаллизационной воде при температуре около 100 °С), разложение смесей нитратов проводили в расплаве NH_4NO_3 . Поскольку разложение происходит за доли секунды, по сути, взрывным образом, разложение проводили небольшими порциями по 5 г смеси солей за 10 подходов. К каждой порции сухой смеси нитратов металлов (5 г) добавляли по 5 г кристаллического NH_4NO_3 , перемешивали и помещали в стакан объемом 0,6 л, ставили на песчаную баню. При 100 °С происходило плавление порошка в собственной кристаллизационной воде. Перемешиванием добивались полного исчезновения осадка и образования истинного раствора темно-зеленого цвета. Раствор оставляли на песчаной бане, в течение 5 мин происходило его вскипание и резкое мощное разложение, сопровождающееся выделением дыма, бурых паров и частичным разлетом порошка продукта термоллиза. После охлаждения в стакане находился черно-коричневый порошок продуктов разложения нитратов, который собирали. Процедуру термоллиза

проводили с новыми порциями смеси солей. Для окончательного разложения нитратов продукт термоллиза отжигали в печи при 500 °С в течение 30 мин, затем перетирали, прессовали в таблетки диаметром 25 мм и спекали в потоке аргона при 1000–1100 °С, при которой протекала реакция



После спекания образцы охлаждали вместе с печью в потоке высокочистого аргона, чтобы предотвратить возможное окисление меди кислородом воздуха. Такая процедура синтеза обеспечивала однородность распределения магния в образце при его малом содержании.

Структура и состав синтезированных образцов исследованы методом рентгенофазового анализа. Согласно полученным дифрактограммам, примеры которых представлены на рис. 1, образцы с содержанием магния до $x = 0,03$ включительно представляли собой фазово-чистый делафоссит (кремний добавлен в качестве репера).

В образце с содержанием магния $x = 0,06$ появляется примесная фаза шпинели MgCr_2O_4 . Следовательно, граница области гомогенности твердого раствора $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ лежит между 3 и 6 ат.% магния. На рис. 1, кроме линий делафосита и шпинели, также указаны линии кремния, добавленного для определения параметров решетки.

Для дополнительного исследования структуры образцов были измерены спектры комбинационного рассеяния света (КРС) при комнатной температуре, возбуждение проводилось He–Ne лазером с длиной волны 632,7 нм. Для избегания перегрева образца лазерным излучением мощность лазерного излучения была выбрана такой, чтобы при увеличении ее в 3 раза сдвиг максимумов основных линий не превышал $0,2 \text{ см}^{-1}$. Измеренные спектры КРС представлены на рис. 2. В спектрах КРС наблюдались только две интенсивные линии от фононных мод A_{1g} и E_g и размытые особен-

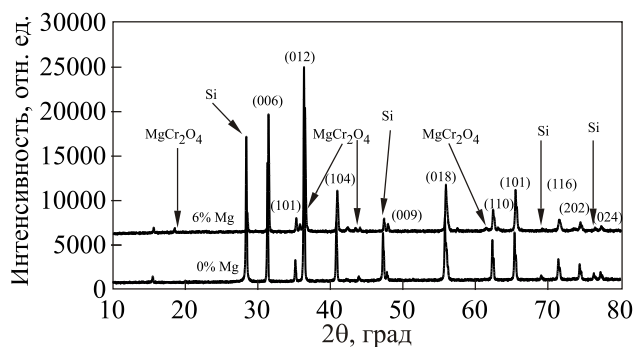


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы синтезированных образцов хромита меди с содержанием 0 и 6 ат.% Mg.

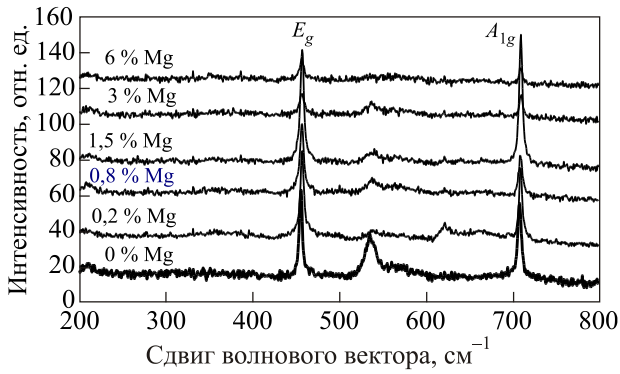


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния света образцов $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ с разным содержанием магния.

ности от фононных мод CuCrO_2 , проявление которых в спектрах запрещено правилами отбора [13]. Это подтверждает фазовый состав синтезированных образцов. На рис. 3 показано положение максимумов основных линий в спектрах комбинационного рассеяния для разного содержания магния, полученное аппроксимацией спектров КРС лоренцевской функцией.

При изменении содержания магния от $x = 0$ до $x = 0,06$ систематического изменения положения линий E_g в спектрах комбинационного рассеяния не наблюдается в пределах погрешности определения максимума. Для линии A_{1g} наблюдается слабая тенденция сдвига в сторону увеличения частоты при увеличении содержания магния до $x = 0,03$. Колебательная мода E_g представля-

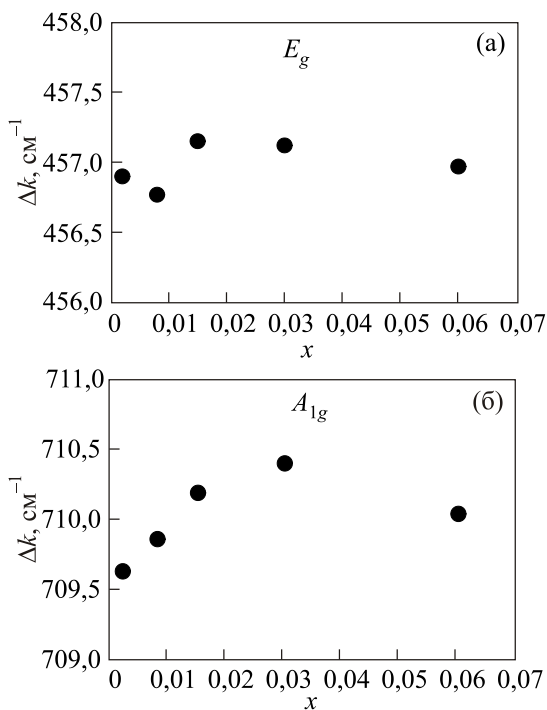


Рис. 3. Положения максимумов линий E_g (а) и A_{1g} (б) для разного содержания магния, полученные аппроксимацией спектров КРС лоренцевой функцией.

ет собой треугольные колебания решетки перпендикулярно оси c , а мода A_{1g} представляет колебания $\text{O}-\text{Cu}-\text{O}$ связей вдоль оси c , т.е. связана с относительным смещением слоев в структуре дельтафосита [13].

В связи с этим наблюдаемая тенденция увеличения частоты колебаний моды A_{1g} при увеличении содержания Mg от $x = 0$ до $x = 0,03$ может быть связана с уменьшением массы атомных слоев при замещении Cr на более легкий магний.

2. Влияние легирования магнием на электропроводность исследованных образцов

Температурные зависимости сопротивления изучены в широком диапазоне температур ниже 300 К. Сопротивление измерялось четырехконтактным методом при двух противоположных направлениях тока для исключения термоэдс. Для измерения сопротивления исходные образцы керамики вырезаны в форме прямоугольных параллелепипедов с помощью алмазного диска. Характерные размеры образцов: расстояние между токовыми контактами 10 мм, поперечное сечение 3×3 мм, расстояние между потенциальными контактами 3–4 мм. Контакты сделаны из сплава $\text{In}-\text{Sn}-\text{Pb}$. Измерения проводились в низкотемпературной вставке в транспортном сосуде Дьюара с жидким гелием. Температура образца измерялась двухспайной термопарой медь-константан. Один из спаев термопары находился в тепловом контакте с образцом, а второй — при температуре 0°C . Температурные зависимости удельного сопротивления ρ исследованных образцов представлены на рис. 4.

Для всех образцов удельное сопротивление быстро увеличивается при понижении температуры. Зависимость сопротивления от температуры образцов с содержанием 0 и 0,2 ат.% Mg описывается активационным законом во всем диапазоне температур:

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (6)$$

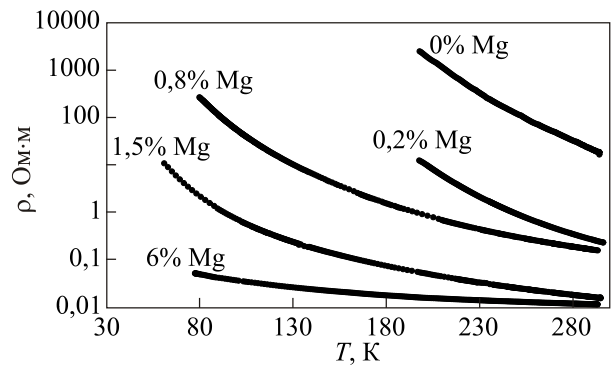


Рис. 4. Температурные зависимости удельного сопротивления образцов $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$.

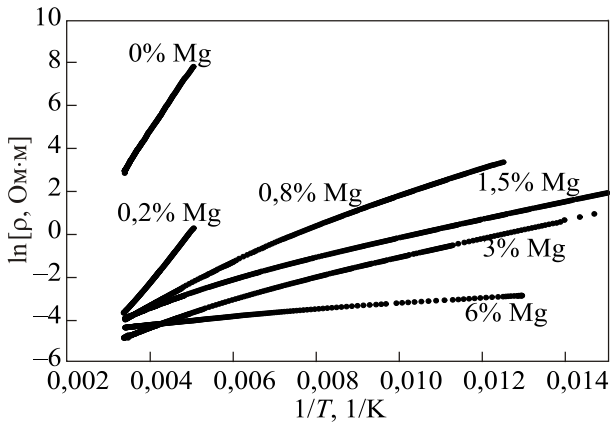


Рис. 5. Температурные зависимости удельного сопротивления образцов $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ в координатах $\ln \rho(1/T)$.

где ρ — удельное сопротивление керамики, ρ_0 — предэкспоненциальный множитель, E_a — энергия активации, k_B — константа Больцмана, T — температура. Эта зависимость представлена рис. 5 в координатах $\ln \rho(1/T)$. Энергии активации для этих образцов равны 0,28 и 0,17 эВ соответственно.

При этом сопротивление и энергия активации значительно уменьшаются при увеличении содержания Mg от 0 до 6 ат.%. Для образцов с содержанием магния 0,8; 1,5; 3; 6 ат.% энергия активации электропроводности уменьшается при понижении температуры.

Для выяснения механизма проводимости оценим отношение средней длины свободного пробега дырок l к средней длине волны λ для невырожденной статистики в предположении, что концентрация акцепторов равна концентрации магния, а комнатная температура соответствует области ионизации примеси. В этом случае концентрация дырок в валентной зоне определяется их активацией с примесного уровня, а наблюдаемая энергия активации сопротивления определяет также и энергию активации концентрации дырок. В этих предположениях

$$\frac{l}{\lambda} = k_T l = \frac{2mk_B T}{e^2 \hbar \rho \sqrt{N_{\text{Mg}} N_V}} \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (7)$$

$$N_V = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{2\sqrt{2}(mk_B T)^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3}, \quad (8)$$

где N_{Mg} — объемная концентрация Mg, m — эффективная масса дырок, которая принята равной массе свободного электрона. Результаты оценки представлены в табл. 1.

Для образцов с содержанием магния 0,8 ат.% и более полученные значения $k_T l$ меньше 1, что указывает на прыжковый механизм переноса дырок.

При прыжковом механизме проводимости уменьшение энергии активации при понижении температуры

Таблица 1. Рассчитанные значения $k_T l$ для образцов $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$

| Содержание Mg, ат.% | $k_T l$ |
|---------------------|---------|
| 0,2 | 26 |
| 0,8 | 0,96 |
| 1,5 | 0,16 |
| 3 | 0,15 |
| 6 | 0,025 |

часто связывают с проводимостью с переменной длиной прыжка. В случае, если плотность состояний вблизи уровня Ферми слабо изменяется в интервале энергий порядка нескольких $k_B T$, температурная зависимость сопротивления описывается законом Мотта [15]:

$$\rho = \rho_0 \exp\left[\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}\right], \quad (9)$$

$$T_0 = \frac{\beta}{k_B g_F r^3}, \quad (10)$$

где β — численный коэффициент ($\beta = 21,2 \pm 1,2$), g_F — плотность состояний на уровне Ферми, r — радиус локализации состояний, участвующих в переносе дырок.

При низких температурах вблизи уровня Ферми может открываться щель в плотности состояний, обусловленная кулоновским взаимодействием дырок. В случае, если ширина щели превышает $k_B T$, для температурной зависимости сопротивления выполняется закон Шкловского–Эфроса [15]:

$$\rho = \rho_0 \exp\left[\left(\frac{T_1}{T}\right)^{1/2}\right], \quad (11)$$

$$T_1 = \frac{2,8e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r k_B}. \quad (12)$$

Температурные зависимости сопротивления образцов в координатах $\ln \rho(1/T^{1/4})$ и $\ln \rho(1/T^{1/2})$ показаны на рис. 6. Видно, что температурные зависимости сопротивления лучше спрямляются в координатах $\ln \rho(1/T^{1/2})$. Это указывает на образование щели в плотности состояний вблизи уровня Ферми.

Параметры T_1 , полученные в результате аппроксимации температурных зависимостей сопротивления, представлены в табл. 2. Параметр T_1 использован для оценки радиуса локализации состояний, дающих вклад в прыжковую проводимость. Полученные значения радиуса локализации представлены в табл. 2. Для расчета радиуса локализации взято среднее геометрическое значение компонент тензора диэлектрической проницаемости для направлений вдоль и перпендикулярно оси c , равное 14 [11].

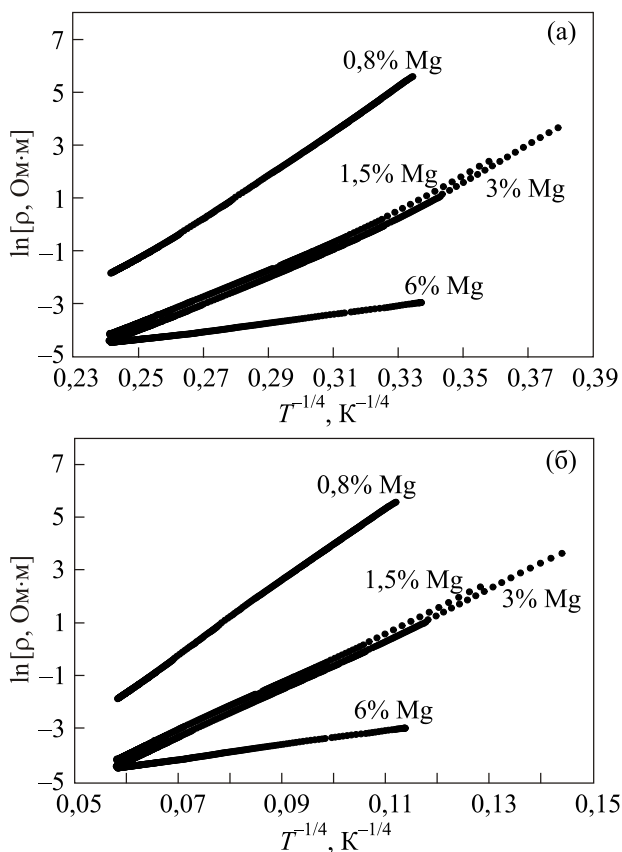


Рис. 6. Температурные зависимости удельного сопротивления образцов $\text{CuCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ в координатах $\ln \rho(T^{-1/4})$ (а) и $\ln \rho(T^{-1/2})$ (б).

Таблица 2. Параметры T_1 и радиус локализации r , определенные из температурных зависимостей сопротивления

| x | T_1, K | r, nm |
|-------|-----------------|----------------|
| 0,008 | 17939 | 0,52 |
| 0,015 | 8654,74 | 1,08 |
| 0,03 | 8824,36 | 1,06 |
| 0,06 | 684,402 | 13,65 |

3. Коэффициент Зеебека исследованных образцов

Измерения коэффициента Зеебека проводились четырехзондовым методом в условиях постоянного градиента температуры от 0,1 до 1 К. Примеры температурных зависимостей коэффициента Зеебека исследованных образцов представлены на рис. 7.

Для всех исследованных образцов наблюдался положительный коэффициент Зеебека, что соответствует дырочной проводимости. При понижении температуры величина коэффициента Зеебека уменьшалась. Для легированных образцов наблюдалась тенденция уменьшения коэффициента Зеебека при увеличении содержания

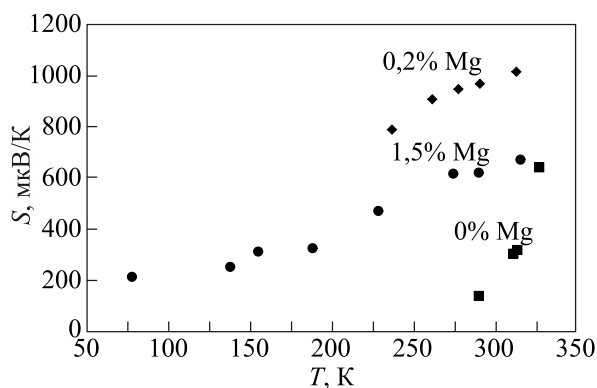


Рис. 7. Температурные зависимости коэффициента Зеебека.

магния. Однако наименьшее значение коэффициента Зеебека наблюдалось для нелегированного образца.

Наблюдаемые значения и температурные зависимости коэффициента Зеебека могут быть качественно объяснены в рамках прыжкового механизма проводимости, установленного из температурных зависимостей сопротивления. При прыжковом переносе заряда коэффициент Зеебека определяется выражением [16]

$$S = \frac{1}{eT} \frac{\int (E - F) v(E) b(E) dE}{\int v(E) b(E) dE}, \quad (13)$$

где $v(E)$ и $b(E)$ — плотность состояний и среднее число связей состояния с энергией E , F — энергия Ферми. Это выражение положительно, если произведение $v(E)$ и $b(E)$ уменьшается при увеличении энергии. Таким образом, положительный знак и большая величина коэффициента Зеебека как в легированных, так и в нелегированных образцах, указывают на то, что перенос дырок происходит по локализованным состояниям «хвоста» плотности состояний валентной зоны. При этом наблюдаемые температурные зависимости сопротивления и коэффициента Зеебека могут быть качественно объяснены видом плотности состояний и расположением уровня Ферми, показанным на рис. 8.

При достаточно высоких температурах для прыжкового переноса заряда в «хвостах» быстро меняющейся плотности состояний основной вклад в электропроводность дают прыжки между состояниями с энергией, близкой к энергии Ферми, и так называемой транспортной энергией E_t , при которой вероятность прыжка с увеличением энергии дырки имеет резкий максимум [17]. При понижении температуры транспортный уровень энергии сдвигается к уровню Ферми, и температурная зависимость электропроводности изменяется с активационной на зависимость, описываемую законом Мотта или законом Шкловского–Эфроса. Переход может осуществляться в широком диапазоне температур, в котором температурная зависимость сопротивления имеет промежуточный характер. При существовании

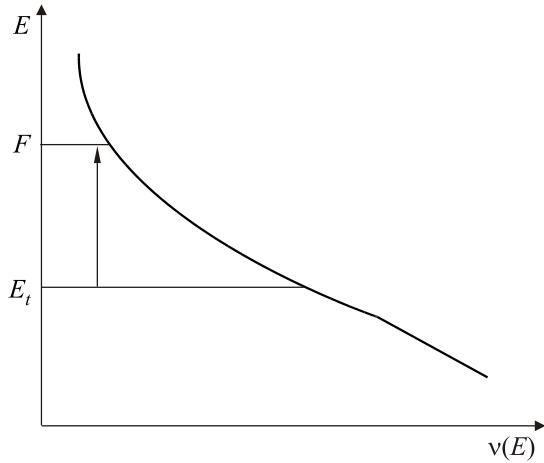


Рис. 8. Схематическое изображение хвоста плотности состояний в валентной зоне: F — энергия Ферми; E_t — транспортный уровень энергии термически активированных прыжков дырок, дающих наибольший вклад в электропроводность.

транспортного уровня энергии в области активационной зависимости энергия активации близка к $F - E_t$. В этом случае на основании выражения (8) для коэффициента Зеебека может быть получена грубая оценка:

$$S \approx \frac{E_A}{eT}. \quad (14)$$

Для исследованных образцов оценка по данной формуле дает несколько заниженные, но сопоставимые с экспериментальными значениями коэффициента Зеебека, например, 195 мкВ/К для образца с содержанием магния $x = 0,015$ и 560 мкВ/К для содержания магния $x = 0,02$. Заниженные по сравнению с экспериментальными значения, полученные из выражения (14), могут быть связаны с тем, что с изменением энергии изменяется не только плотность состояний, но и радиус локализации, а также с влиянием кулоновской щели в плотности состояний.

4. ЭПР спектроскопия исследованных образцов

Для получения дополнительной информации о парамагнитных свойствах исследованных образцов измерены спектры ЭПР при температурах от 30 до 295 К. Спектры ЭПР для образца с $x = 0$ при разных температурах представлены на рис. 9.

В спектрах ЭПР как легированных магнием, так и нелегированных образцов наблюдается одна широкая интенсивная линия, обусловленная присутствием взаимодействующих ионов хрома [12]. При понижении температуры ширина этой линии сильно увеличивается, и при температуре ниже 30 К данный сигнал становится практически неизмеримым. Зависимости ширины линии сигнала ЭПР от температуры для образцов с содержанием магния 0 и 3 ат.% представлены на рис. 10(а). На рис. 10(б) приведены зависимости относительной

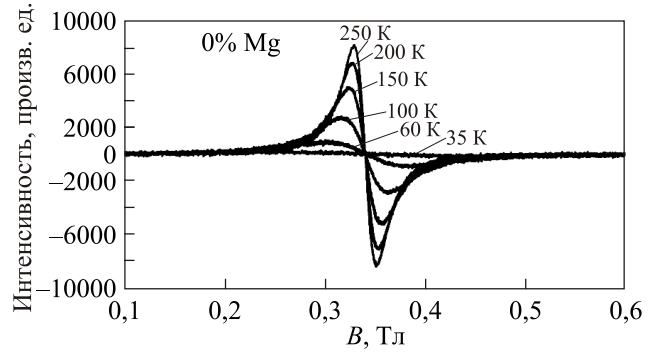


Рис. 9. Спектры ЭПР образца хромита меди с $x = 0$, измеренные при разных температурах.

парамагнитной восприимчивости — дважды проинтегрированного сигнала ЭПР, нормированного на значение при 250 К для тех же образцов.

Видно, что парамагнитная восприимчивость в легированных образцах увеличивается при понижении температуры от 250 до 100 К больше, чем в нелегированном образце, а температурная зависимость восприимчивости легированных образцов в интервале температур от 100–250 К ближе к закону Кюри–Вейсса, чем в нелегированном образце. Такая тенденция согласуется с результатами непосредственных измерений магнитной восприимчивости легированного магнием хромита меди [18] и может быть объяснена частичной

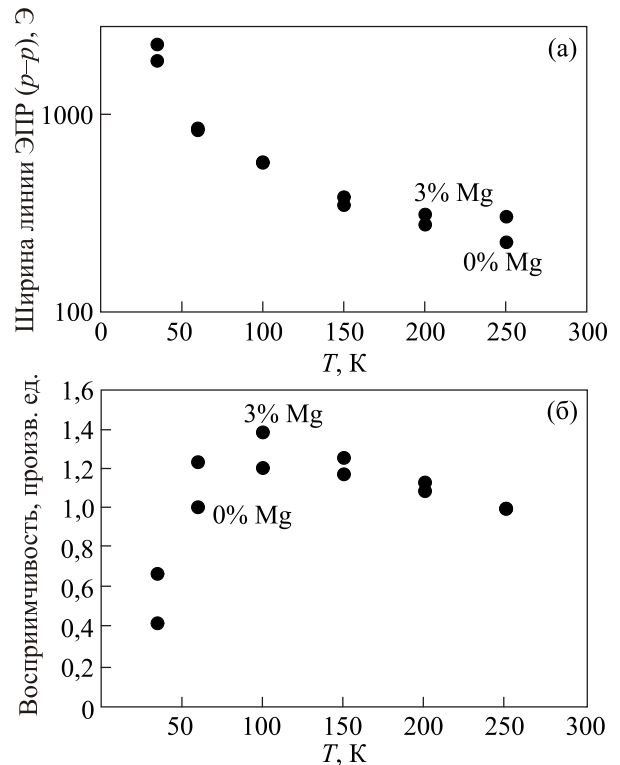


Рис. 10. Температурные зависимости ширины линии ЭПР сигнала (а) и относительной парамагнитной восприимчивости (б) для образцов с 0 и 3 ат.% Mg.

заменой магнитных ионов хрома на немагнитные ионы магния в квазидвумерной фрустрированной решетке. Увеличение ширины линии ЭПР при легировании магнием может быть связано с увеличением электропроводности и, соответственно, поглощения электромагнитного излучения в образцах.

Заклучение

Методом, обеспечивающим однородное распределение легирующей примеси, синтезированы керамические образцы хромида меди с содержанием магния 0; 0,2; 0,8; 1,5; 3; 6 ат.%. С помощью рентгенофазового анализа установлено, что образцы с содержанием магния до 3 ат.% являются однофазными. Фазовый состав образцов подтверждается спектроскопией комбинационного рассеяния света. Сдвиг линии A_{1g} при увеличении содержания магния указывает на замещение хрома на магний в кристаллической решетке, что подтверждается изменением температурных зависимостей спектров ЭПР при легировании магнием.

В широком диапазоне температур измерены температурные зависимости сопротивления и коэффициента Зеебека синтезированных образцов. Дырочный тип проводимости подтвержден положительным знаком коэффициента Зеебека. На основе проверки критерия Йоффе–Регеля показано, что в легированных магнием образцах преобладает прыжковый механизм переноса дырок.

Из анализа температурных зависимостей сопротивления получены оценки радиуса локализации состояний, участвующих в переносе дырок. Показано, что температурные зависимости сопротивления и коэффициента Зеебека для легированных образцов могут быть объяснены переносом дырок в «хвосте» плотности состояний вблизи валентной зоны.

1. R. Daoua, R. Frésarda, V. Eyerta, S. Héberta, and A. Maignana, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **18**, 919 (2017).
2. 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).
3. M.J. Han, Z.H. Duan, J.Z. Zhang S. Zhang, Y.W. Li Z. G. Hu, J.H. Chu, *J. Appl. Phys.* **114**, 163526 (2013).
4. Y. Ono, K. Sato, T. Nozaki, and T. Kajitani, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, 1071 (2007).
5. Y. Wang, Y. Gu, and T. Wang, *J. Alloys and Compounds* **509**, 5897 (2011).
6. D. Li, X. Fang, Z. Deng, S. Zhou, R. Tao, W. Dong, T. Wang, Y. Zhao, G. Meng, and X Zhu, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40**, 4910 (2007).
7. T.S. Tripathi and M. Karppinen, *Adv. Electr. Mater.* **3**, 1600341 (2017).

8. I. Sinnarasa, Y. Thimont, L. Presmanes, A. Barnabé, and P. Tailhades, *Nanomater.* **7**, 157 (2017).
9. R. Gillen and J. Robertson, *Phys. Rev. B* **84**, 035125 (2011).
10. D.O. Scanlon and G.W. Watson, *J. Mater. Chem.* **21**, 3655 (2011).
11. M. Poienar, V. Hardy, B. Kundys, K. Singh, A. Maignan, F. Damay, and C. Martin, *J. Solid State Chem.* **185**, 56 (2012).
12. M. Hemmida, H.-A.K. von Nidda, N. Büttgen, A. Loidl, L.K. Alexander, R. Nath, and A.V. Mahajan, *Phys. Rev. B* **80**, 054406 (2009).
13. A.B. Garg, A.K. Mishra, K.K. Pandey, and S.M. Sharma, *J. Appl. Phys.* **116**, 133514 (2014).
14. A.M. Vasiliev, L.A. Prozorova, L.E. Svistov, V. Tsurkan, V. Dziom, A. Shuvaev, Anna Pimenov, and A. Pimenov, *Phys. Rev. B* **88**, 144403 (2013).
15. Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос, *Электронные свойства легированных полупроводников*, Москва (1979).
16. И.П. Звягин, *Кинетические явления в неупорядоченных полупроводниках*, Москва (1984).
17. D. Monroe, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 146 (1985).
18. T. Okuda, N. Jufuku, S. Hidaka, and N. Terada, *Phys. Rev. B* **72**, 144403 (2005).

Електропровідність, термоелектричні властивості та ЕПР спектроскопія керамічних зразків хроміта міді, легованого магнієм

В.А. Кульбачинський, В.Г. Китін, Д.Ю. Кондратьєва, Е.А. Константинова, А.В. Павліков, А.Н. Григор'єв, А.С. Манкевич, І.Є. Корсаков

Представлено результати дослідження керамічних зразків хроміта міді, легованого магнієм. Зразки синтезовано твердофазним методом з використанням спеціальної процедури приготування вихідної суміші, що забезпечує однорідний розподіл магнію при його вмісті від 0,2 до 6 ат.%. Заміщення хрому на магній в кристалічній ґратці підтверджується комбінаційним розсіюванням світла та ЕПР спектрами. При збільшенні вмісту магнію від 0 до 6 ат.% питомий опір синтезованих зразків зменшується більш ніж на три порядки при кімнатній температурі. Отримано високі значення термоерс і показано, що основними носіями заряду є дірки, а переважаючим механізмом перенесення дірок в легованих зразках є стрибкові перенесення по локалізованим станам, щільність яких зменшується при збільшенні енергії поблизу енергії Фермі. Показано, що радіус локалізації збільшується при збільшенні вмісту магнію.

Ключові слова: хроміт міді, електронний парамагнітний резонанс, стрибкова провідність, термоелектрика, кераміка.

Electroconductivity, thermoelectrical properties
and ESR spectroscopy of copper chromite ceramic
samples doped with magnesium

V.A. Kulbachinskii, V.G. Kytin, D.Yu. Kondratieva,
E.A. Konstantinova, A.V. Pavlikov, A.N. Grigoriev,
A.S. Mankevich, and I.E. Korsakov

The results of investigation of copper chromite ceramic samples doped with magnesium are presented. Samples have been synthesized by solid state method with a special procedure of initial mixture preparation. Such procedure provides a uniform distribution of magnesium in the range from 0,2% to 6%. The

substitution of chromium by magnesium in crystal lattice was confirmed by Raman spectrum and ESR investigation. When content of Mg increases in the range from 0% to 6% the resistivity of samples decreases down to three orders of magnitude at room temperature. High values of thermopower were observed and have been shown that the main carriers are holes and the mechanism of a charged transfer is a hopping conductivity. The density of localized states participating in the hopping conductivity decreases when energy incases near the Fermi energy. The localization radius increases when Mg concentration increases.

Keywords: copper chromite, electron paramagnetic resonance, hopping conductivity, thermoelectricity, ceramic.