


На правах рукописи



Ефимов Николай Николаевич

**МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ХАЛЬКОПИРИТОВ
 $A^I B^{III} C^{VI}_2$ (A = Cu; B = Ga, In; C = Se, Te), ЛЕГИРОВАННЫХ
МАРГАНЦЕМ И ЖЕЛЕЗОМ**

**02.00.04 – физическая химия
02.00.21 – химия твердого тела**

**АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Москва – 2012

**Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном
учреждении науки Институте общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова Российской академии наук**

Научные руководители: доктор химических наук, профессор
Аминов Тельман Газизович

академик

Новоторцев Владимир Михайлович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Маренкин Сергей Федорович

доктор технических наук, профессор
Кожитов Лев Васильевич

Ведущая организация: Воронежский Государственный
Университет (ФГБОУ ВПО «ВГУ»)

**Защита состоится « 17 » апреля 2012г. в 11⁰⁰ часов на заседании
диссертационного совета Д002.021.02 при Институте общей и
неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН по адресу: 19991,
г. Москва, Ленинский пр., 31.**

**С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОНХ РАН по адресу:
г. Москва, Ленинский пр., 31. Автореферат см. на сайте www.igic-ras.ru**

Автореферат разослан: « 16 » марта 2012г.

**Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук, доцент**



Л.И. Очертянова

Общая характеристика работы

Актуальность темы.

Одним из современных подходов по созданию новых материалов, получившим мощное развитие в последнее десятилетие, является направленный синтез наноструктур и объектов с заранее определенными физическими свойствами. Прогресс спинтроники и нанотехнологий стимулирует исследователей на поиск высокотемпературных магнитных полупроводниковых материалов, обладающих комплексом требуемых физических и химических параметров. Большой интерес вызывают тройные соединения $A^I B^{III} C^{VI}_2$, легированные атомами переходных элементов. Об их перспективности свидетельствует возможность изменения в них ширины запрещенной зоны и эффективной массы носителей заряда в зависимости от содержания атомов переходного металла. Варьируя количество примеси, можно добиваться оптимальных значений параметров решетки в создаваемых магнитных структурах, что очень важно при их совмещении с материалами современной электроники.

Теоретические расчеты показывают, что контролируемое введение атомов переходных элементов в катионные подрешетки $A^I B^{III} C^{VI}_2$, изменяя зонную структуру, может обеспечить переход материала в ферромагнитное состояние со сравнительно высокой точкой Кюри при сохранении основных полупроводниковых параметров [1, 2].

В работе исследованы системы $CuGaTe_2\{Fe\}\{Mn\}$ и $CuInSe_2\{Fe\}$, актуальность выбора которых определяется недостаточной изученностью согласно литературе их физико-химических и магнитных свойств, связанных с введением переходных элементов (Mn, Fe и др.) в кристаллическую решетку указанных соединений $A^I B^{III} C^{VI}_2$. Выяснение природы неоднородных магнитных состояний в таких полупроводниковых системах служит созданию научного фундамента при решении задачи поиска новых магнитных материалов для нано- и спиновой техники.

Цель работы: Разработка условий получения и исследование магнитных характеристик новых магнитоактивных материалов – тройных алмазоподобных полупроводников со структурой халькопирита $CuGaTe_2\{Fe\}\{Mn\}$ и $CuInSe_2\{Fe\}$ при контролируемом введении в их кристаллическую решетку атомов переходных металлов (Mn и Fe).

Научная новизна работы:

1. Разработаны условия получения новых магнитоактивных фаз на основе халькопиритов за счет введения в одну или обе тетраэдрические подрешетки базовых соединений CuGaTe_2 или CuInSe_2 парамагнитных катионов железа или марганца и синтезированы твердые растворы $\text{CuGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}_2$, $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_{2x}\text{Te}_2$, $\text{CuGa}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_2$ и $\text{Cu}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Fe}_{2x}\text{Se}_2$. Установлена протяженность их областей гомогенности.
2. Показано, что введение переходных элементов в исходные диамагнитные фазы CuGaTe_2 и CuInSe_2 приводит к получению суперпарамагнетиков – твердых растворов, в которых нанокластеры из атомов железа или марганца ведут себя как ферри- или антиферромагнетики.
3. Предложен способ определения относительного вклада магнитных кластеров и парамагнитных центров в основные параметры исследованных систем. Найден объем, занимаемый в образце суперпарамагнитными кластерами, и намагниченность, создаваемая этими кластерами. Показано, что в зависимости от концентрации парамагнитных атомов объем, занимаемый ферримагнитными кластерами, может составлять 90 и более процентов.
4. Вычислены средние и максимальные размеры ферримагнитных кластеров в заблокированном состоянии. Установлена зависимость их размеров от содержания легирующей примеси. Найденные концентрационные области твердых растворов, в которых разброс размеров кластеров незначителен.
5. Разработана методика определения основных параметров магнитных материалов по результатам измерения полевых зависимостей намагниченности в кластерном приближении. А именно: магнитного момента кластеров, концентрации магнитных кластеров и невзаимодействующих парамагнитных центров. Выявлена корреляция между концентрацией магнитных кластеров и парамагнитных центров при увеличении концентраций легирующей примеси.
6. Установлено влияние типа твердого раствора – одинарное или двойное замещение в $\text{CuGaTe}_2\{\text{Fe}\}$ или $\text{CuInSe}_2\{\text{Fe}\}$ – на их магнитные свойства. Показано, что максимальная температура блокировки, лежащая вблизи или выше комнатной температуры, достигается при двойном легировании железом, что обусловлено уменьшением расстояний между атомами железа по сравнению с одинарным замещением.

Научная и практическая ценность результатов диссертации:

1. Разработаны условия синтеза и получены поликристаллические образцы $\text{CuGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}_2$, $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_{2x}\text{Te}_2$, $\text{CuGa}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_2$, $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_{2x}\text{Te}_2$, а также $\text{Cu}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Fe}_{2x}\text{Se}_2$ с высокими температурами блокировки ($T_B = 220 \rightarrow 300$ К), относительно малым разбросом размеров магнитных наночастиц и достаточно большим процентом содержания ферромагнитных кластеров, что может послужить основой для их применения в качестве ячеек памяти.
2. Показано, что изученные твердые растворы представляют собой обменно-связанные системы, в которых за счет выбора подходящих ферро или ферри- и антиферромагнитных компонентов можно дополнительно стабилизировать магнитные моменты кластеров, используемых для создания ячеек с высокой плотностью записи.
3. Установлено, что образцы $\text{CuGaTe}_2\{\text{Mn}\} + \text{MnTe}$ и $\text{CuGaTe}_2\{\text{Fe}\} + \text{FeTe}$, расположенные в неоднородной области составов, являются наноккомпозитами, с магнитными свойствами, пригодными для использования в устройствах спинтроники.

Положения, выносимые на защиту:

1. Разработка методик получения твердых растворов $\text{CuGaTe}_2\{\text{Fe}\}$ и $\text{CuInSe}_2\{\text{Fe}\}$, являющихся полупроводниковыми суперпарамагнетиками, и определение в них растворимости железа.
2. Создание методики определения базовых магнитных параметров для тройных алмазоподобных магнитных полупроводников со структурой халькопирита по полевым зависимостям намагниченности, а именно: магнитного момента, концентрации магнитных кластеров и невзаимодействующих парамагнитных центров.
3. Установление магнитной структуры исследованных твердых растворов как неоднородных магнетиков, в которых содержатся суперпарамагнитные кластеры антиферромагнитного или ферромагнитного типа с температурами блокировки, близкими или превышающими комнатную температуру.
4. Выявление корреляции магнитных свойств и размеров кластеров с концентрацией легирующей парамагнитной добавки для $\text{CuGaTe}_2\{\text{Fe}\}$, где магнитные моменты кластеров практически не изменяются в случае одинарного замещения и резко возрастают в случае двойного замещения.
5. Определение вклада магнитных кластеров в измеряемые характеристики системы $\text{CuInSe}_2\{\text{Fe}\}$, где магнитные кластеры занимают до 90 и более процентов от объема образца, составляя до 46% от его общей намагниченности.

Личный вклад автора: Участие в постановке задач, синтез и подготовка образцов для измерений, проведение измерений, обработка данных; обсуждение, анализ и интерпретация полученных результатов, а также написание тезисов докладов, статей и диссертации.

Апробация работы. Материалы диссертации были доложены на 4 конференциях, в том числе и международных: 1) VIII Международной научной конференции «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии», Кисловодск, 2008. 2) XXI Международной конференции «Новое в магнетизме и магнитных материалах» (НМММ-XXI), Москва, 2009. 3) IV Euro-Asian Symposium "Trends in MAGnetism" EASTMAG-2010, Ekaterinburg, 2010. 4) XXII Международной конференции "Релаксационные явления в твердых телах", Воронеж, 2010.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 2 статьи в российских рецензируемых журналах, рекомендованных перечнем ВАК, а также 5 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения, выводов, списка литературы. Работа изложена на 123 страницах и содержит 12 таблиц, 30 рисунков, 118 наименований цитируемой литературы.

Основное содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность темы, охарактеризованы объекты, а также цели и задачи исследования.

Глава 1 Литературный обзор. Описаны условия получения исходных, нелегированных соединений, а также их основные физико-химические свойства. Рассмотрено влияние примесей $3d$ -элементов на магнитные свойства полупроводников различного состава. Приведены основные положения теории суперпарамагнетизма.

Глава 2. Экспериментальная часть состоит из четырех разделов 2.1-2.4.

2.1. Методики эксперимента. Описаны условия синтеза, методы исследования и способы расчета магнитных свойств твердых растворов $\text{CuGaTe}_2\{\text{Fe}\}\{\text{Mn}\}$ и $\text{CuInSe}_2\{\text{Fe}\}$, а также параметров магнитных кластеров.

Синтез образцов $\text{CuGaTe}_2\{\text{Mn}\}\{\text{Fe}\}$ проводили, используя в качестве исходных веществ элементы: теллур ОСЧ (99.999%), галлий ОСЧ (99.999%), медь (99.98%) и марганец (99.9%; Koch Light) или железо (99.99%; Aldrich). Навеску помещали в кварцевую ампулу, которую откачивали до 10^{-2} Па.

Образцы нагревали в печи сопротивления и выдерживали 12-15 часов при температуре 713 К для обеспечения взаимодействия с теллуrom, после чего температуру в печи повышали до 1173 – 1193 К, выдерживали при этой температуре в течение недели для гомогенизации расплава, после чего охлаждали до 813 К и 72 часа отжигали при этой температуре для приведения образцов в равновесное состояние.

Синтез твердых растворов $\text{CuInSe}_2\{\text{Fe}\}$ проводили, используя в качестве исходных веществ элементы: селен ОСЧ-22-4 (99.999%), индий ОСЧ (99.999%), медь (99.98%) и железо (99.99%; Aldrich). Смесь исходных элементов помещали в кварцевую ампулу, которую откачивали до 10^{-2} Па. Температуру печи повышали до 493-503 К, выдерживали сутки, затем повышали до 1238 К; образцы выдерживали при этой температуре 6 суток, понижали температуру и отжигали при температуре 1188-1193 К еще 5 суток. Далее вели охлаждение до 523 К, после чего охлаждали до комнатной температуры в режиме выключенной печи. Ампулы вскрывали, образцы перетирали. Для получения однофазных равновесных образцов проводили дополнительный отжиг при температуре 1123 К в течение недели с последующим охлаждением до комнатной температуры.

Регулирование температуры проводили, используя источник питания электрических печей сопротивления Д05-220/4.4-ВА с измерителем-регулятором температуры серии ПТ200-02. Скорость нагрева/охлаждения задавали равной ~ 10 град/час.

Образцы идентифицировали методом рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре Rigaku D/MAX 2500^{1,2} ($\text{Cu } k_\alpha$ с Ni-фильтром) в интервале углов $2\theta = 10-90^\circ$. Для ряда образцов при съемке дифрактограмм вводили эталон германия. Точность определения параметров изменялась от ± 0.001 до ± 0.003 Å. Для обработки спектров РФА использовали программу WinXrow (STOE).

Использовались методы термического анализа.

Магнитные свойства твердых растворов измеряли с помощью СКВИД - магнетометра MPMS-XL-5 фирмы «Quantum Design»^{3,4}, а также на автоматизированном комплексе для измерения физических свойств с опцией

¹ Измерения проводил Кнотько А.В. (МГУ)

² Измерения проводил Пинус И.Ю. (ИОНХ РАН)

³ Измерения проводил Богомяков А.С. (МТЦ СО РАН)

⁴ Измерения проводил Королев А.В. (ИФМ УрО РАН)

измерения АС и DC-намагниченности PPMS-9 фирмы «Quantum Design»⁵. Температурные зависимости намагниченности $\sigma(T)$ измеряли в интервале $T = 4-300$ К после охлаждения в нулевом магнитном поле (ZFC) и при охлаждении в поле (FC).

2.2. Получение и магнитные свойства твердых растворов $\text{CuGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}_2$ и $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_{2x}\text{Te}_2$. Были синтезированы два ряда твердых растворов: $\text{CuGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}_2$ ($0 < x < 0.3$) и $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_{2x}\text{Te}_2$ ($0 < 2x < 0.4$). В первом типе твердых растворов галлий замещали на железо (разрез $\text{CuGaTe}_2 - \text{CuFeTe}_2$). Во втором типе твердых растворов – атомы железа одновременно замещали галлий и медь (разрез $\text{CuGaTe}_2 - (\text{FeTe})_2$).

По данным РФА, образцы $\text{CuGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}_2$ были однофазными вплоть до $x = 0.10$, а при $x = 0.15$ появлялись линии второй фазы. Построены зависимости параметров решетки a (рис. 1а), c от концентрации введенного железа. Граница области гомогенности, уточненная по излому на зависимости $a = f(x)$, находилась при $x = 0.12$. Данный результат был подтвержден снятием термограмм образцов, составы которых ($x = 0.10$ и $x = 0.15$) лежат вблизи установленной границы области гомогенности. Так, на обеих термограммах регистрировались эффекты, обусловленные кристаллизацией твердых растворов при 1151-1138 К, а также эффекты, связанные с превращением неупорядоченной фазы в упорядоченную (халькопирит) при 1050-1038 К. Кроме этого, при охлаждении образца $x = 0.15$ в районе 887 К наблюдался дополнительный пик, связанный с присутствием новой фазы, а для образцов с $x = 0.20$ и 0.30 появлялись уже два дополнительных пика при 888 и 933 К. Следовательно, при одинарном замещении граница области существования твердых растворов $\text{CuGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}_2$ должна находиться в интервале составов от $x = 0.10$ до $x = 0.15$. В нашем случае, при $x = 0.12$.

Второй ряд твердых растворов с двойным замещением железом типа $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_{2x}\text{Te}_2$ был получен для расчетных составов $2x = 0-0.40$. По данным РФА, образцы были однофазными вплоть до $2x = 0.10$. При увеличении концентрации до $2x \geq 0.14$ они становились неоднородными. Граница области гомогенности $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_{2x}\text{Te}_2$, уточненная по излому на зависимости $a = f(2x)$, находилась при значении $2x \approx 0.10$ (рис. 1б).

⁵ Измерения проведены автором

Измеренные температурные зависимости намагниченности $\sigma = f(T)$ в сильном поле имели вид, указывающий на суперпарамагнитное поведение твердых растворов $\text{CuGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}_2$ ($x = 0.02; 0.04; 0.06; 0.10$) и $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_{2x}\text{Te}_2$ ($2x = 0.04; 0.06; 0.10$). Характерный вид полевой зависимости намагниченности $\sigma(H)$ образцов отражен на рис. 2. На вставке показано смещение низкотемпературной ($T = 5\text{K}$) петли гистерезиса по оси H в область отрицательных полей. Наличие в исследуемых твердых растворах смещенных петель гистерезиса указывает на сосуществование в системе блокированного магнитного состояния с обменным взаимодействием типа АФМ–ФМ/Фим.

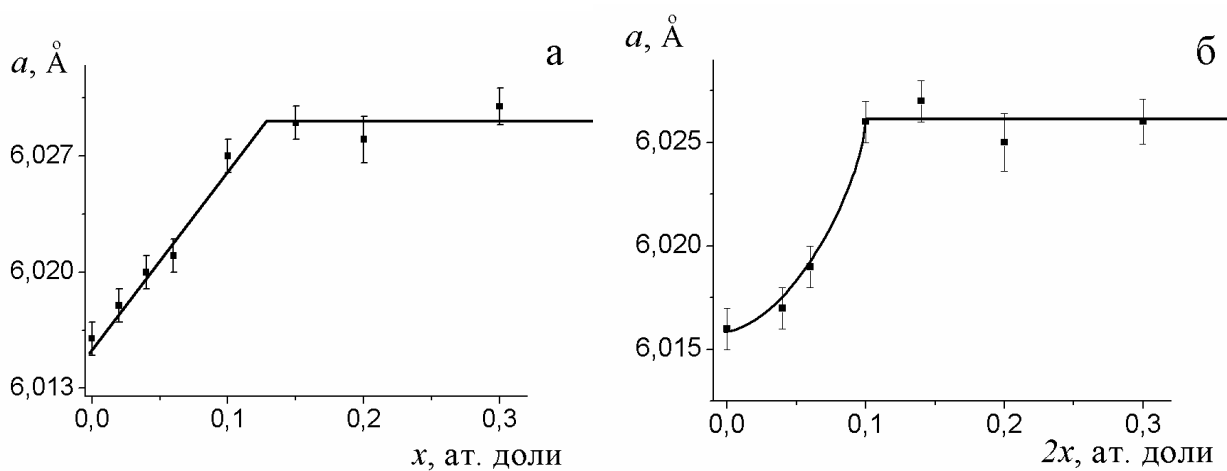


Рис. 1 – Зависимость параметра решетки a от концентрации железа в твердых растворах $\text{CuGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}_2$ (а) и $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_{2x}\text{Te}_2$ (б).

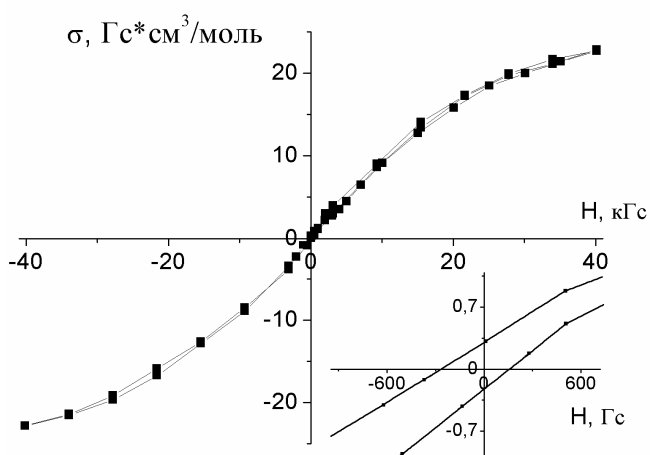


Рис. 2 – Полевая зависимость намагниченности и ее низкополевая часть (на вставке) $\text{CuGa}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{Te}_2$ при $T = 5\text{K}$.

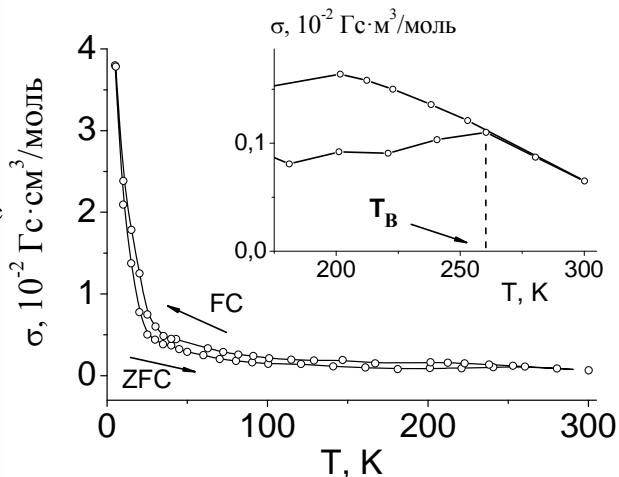


Рис. 3 – Температурные зависимости намагниченности при ZFC-FC ($H = 50\text{ Э}$) и определение температуры необратимости T_B (на вставке) образца $\text{CuGa}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{Te}_2$.

Согласно вставке к рис. 3, где представлены температурные зависимости намагниченностей $\sigma(T)_{ZFC}$ и $\sigma(T)_{FC}$, образец $\text{CuGa}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{Te}_2$ в слабом магнитном поле при понижении температуры переходит в точку необратимости $T_B \approx 260$ К в заблокированное состояние, свойственное суперпарамагнетикам. Различный ход зависимостей $\sigma(T)_{ZFC}$ и $\sigma(T)_{FC}$ при охлаждении ниже температуры блокировки ($T \leq T_B$) является одним из основных признаков, свидетельствующих в пользу такого перехода. Однако такое же поведение $\sigma(T)_{ZFC}$ и $\sigma(T)_{FC}$ – зависимостей может иметь место в случае обменно-связанных систем, где указанное взаимодействие, будучи источником дополнительной анизотропии, способно эффективно повышать температуру блокирования и тем самым стабилизировать моменты кластеров.

Таблица 1. Магнитные свойства твердых растворов $\text{CuGaTe}_2\{\text{Fe}\}$

$x/2x$	$\mu_{эф}, \mu_B$	$\theta, \text{К}$	$H_c, \text{Э}$	$\Delta H, \text{Э}$	$\sigma_s, \frac{\text{Гс} \cdot \text{см}^3}{\text{моль}}$	$T_B, \text{К}$
$\text{CuGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}_2$						
0.02	2.3	-16	270	58	29	253
0.04	1.6	-15	380	130	42	280
0.06	1.6	-28	219	58	42	221
0.10	1.3	-33	280	76	40	280
$\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_{2x}\text{Te}_2$						
0.04	2.7	-19	107	32	101	>300
0.06	2.6	-22	62	8	121	>300
0.10	3.6	-53	44	15	174	>300

В табл. 1 представлены результаты проведенных измерений магнитных свойств систем $\text{CuGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}_2$ и $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_{2x}\text{Te}_2$, а именно: полевой и температурных зависимостей намагниченности, по которым определяли температуру блокировки кластеров T_B , коэрцитивную силу H_c , сдвиг петли гистерезиса ΔH и намагниченность насыщения σ_s .

На рис. 3 при температурах $T < 50$ К значительно ниже температуры блокировки наблюдается сильный рост намагниченности за счет кластеров малого размера, у которых магнитные моменты не замораживаются даже при гелиевых температурах; поэтому их поведение следует закону Кюри. В этом случае размеры кластеров приближаются к атомным размерам, и энергия тепловых флуктуаций (kT) превышает энергию магнитного упорядочения (μH), обусловленную анизотропией.

Для определения магнитных характеристик твердых растворов $\text{CuGaTe}_2\{\text{Fe}\}$ в области температур выше T_B были построены температурные зависимости обратной парамагнитной восприимчивости $1/\chi(T) = H/\sigma(T)$ в сильном поле ($H = 45$ кЭ). Зависимость $1/\chi(T)$ для образца $\text{CuGa}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{Te}_2$ представлена на рис. 4, где на кривой просматриваются три участка. На первом участке (при $T < 50$ К) температурная зависимость $1/\chi(T)$ подчиняется закону Кюри. На промежуточном участке ($T \approx 50 - 200$ К) вклад парамагнитной восприимчивости уменьшается под влиянием суперпарамагнитных кластеров ферромагнитного типа и носителей заряда. В области температур выше $T = 200$ К поведение восприимчивости по преимуществу определяется свободными носителями и парамагнитными центрами.

Путем линейной аппроксимации зависимости обратной восприимчивости для средней области температур были рассчитаны эффективные магнитные моменты парамагнитных кластеров, представленные в табл. 1. При этом использованы следующие обозначения: $\mu_{\text{эф}}$ - эффективный магнитный момент, θ - парамагнитная температура Кюри. Как видно из таблицы, величины θ имеют отрицательный знак вследствие преобладания в кластерах антиферромагнитного взаимодействия. Об этом же свидетельствует вид температурной зависимости обратной восприимчивости, обращенной выпуклостью вверх.

2.3. Получение и магнитные свойства твердых растворов $\text{CuInSe}_2\{\text{Fe}\}$. Твердые растворы $\text{Cu}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Fe}_{2x}\text{Se}_2$ синтезировали с концентрацией железа $2x = 0; 0.04; 0.06; 0.08; 0.10; 0.12; 0.16; 0.20$ и 0.30 . При этом атомы железа одновременно замещали индий и медь (разрез $\text{CuInSe}_2 - (\text{FeSe})_2$). Согласно данным РФА, при комнатной температуре образцы были однофазными вплоть до $2x = 0.10$; при $2x > 0.12$ появлялись линии другой фазы. Граница области гомогенности, уточненная по излому на зависимости параметра решетки $a = f(2x)$, находилась при $2x = 0.09$.

На рис. 5 приведены температурные зависимости намагниченности твердого раствора $\text{Cu}_{0.97}\text{In}_{0.97}\text{Fe}_{0.06}\text{Se}_2$, измеренные в магнитных полях $H = 50$ Э и $H = 40$ кЭ. Несовпадение кривых ZFC и FC намагниченности - $\sigma(T)_{\text{ZFC}}$ (кривая 3) и $\sigma(T)_{\text{FC}}$ (кривая 4) ниже температуры блокировки обусловлено переходом в метастабильное состояние образца, содержащего суперпарамагнитные кластеры ферромагнитного типа. О наличии в кластерах упорядочения этого типа свидетельствуют отрицательная парамагнитная

температура Кюри (табл. 2) и выпуклая форма зависимости обратной восприимчивости от температуры.

Вид кривой Бете-Слейтера свидетельствует о том, что атомы железа взаимодействуют ферромагнитно; однако при сверхобмене это взаимодействие по преимуществу имеет антиферромагнитный или ферримагнитный характер, как например, в случае маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ или магнетита Fe_3O_4 . Согласно литературным данным [3], ионы железа, в структуре халькопирита CuFeS_2 , расположенные в первой координационной сфере, взаимодействуют антиферромагнитно, а ионы, находящиеся во второй и третьей координационных сферах – ферромагнитно.

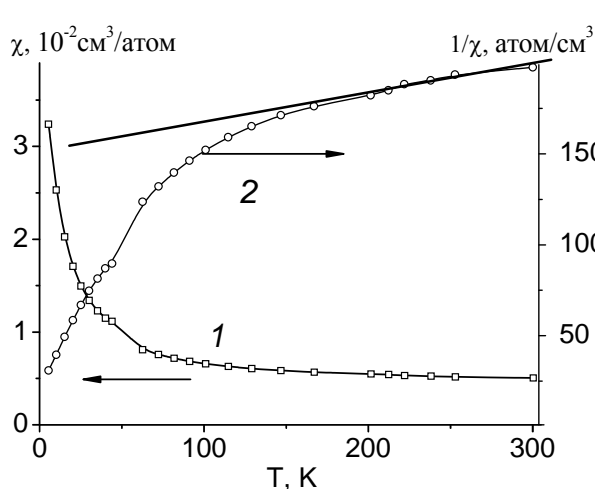


Рис. 4 – Температурные зависимости магнитной восприимчивости (1) и ее обратной величины (2) в сильном поле (45 кЭ) $\text{CuGa}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{Te}_2$.

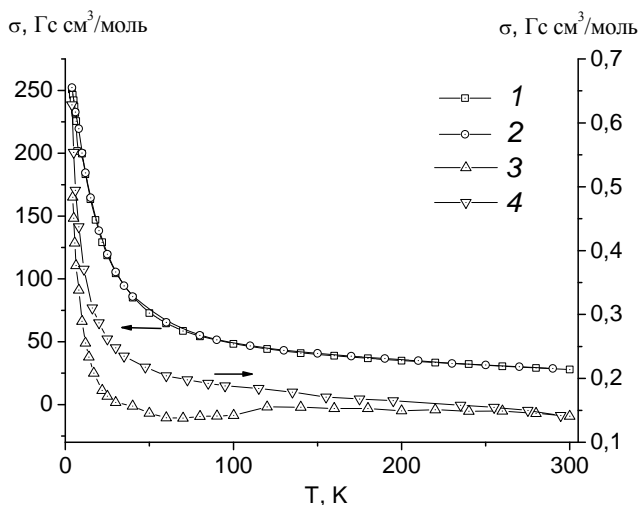


Рис. 5 – Температурные зависимости намагниченности $\text{Cu}_{0.97}\text{In}_{0.97}\text{Fe}_{0.06}\text{Se}_2$ в поле $H = 40$ кЭ (1 – ZFC, 2 – FC) и $H = 50$ Э (3 – ZFC, 4 – FC).

Из рис. 5 также видно, что для $\text{Cu}_{0.97}\text{In}_{0.97}\text{Fe}_{0.06}\text{Se}_2$ расхождение $\sigma(T)_{ZFC}$ и $\sigma(T)_{FC}$ – кривых начинается при температуре ~ 300 К. Эта температура, известная как точка необратимости T_B (см. вставку к рис. 3), отвечает температуре блокировки кластеров максимального размера. В случае же составов, где $2x > 0.06$, температура необратимости находится выше 300 К, но в силу приборных ограничений она была недоступна для измерений. Поэтому величина T_B указанных образцов в работе не идентифицирована. Однако в интервале температур $T \sim 100 - 200$ К на зависимостях $\sigma(T)_{ZFC}$ всех составов наблюдался максимум, который отвечает средней температуре блокировки кластеров.

На рис. 5 кривые намагниченности $\sigma(T)_{ZFC}$ и $\sigma(T)_{FC}$ в сильном магнитном поле $H = 40$ кЭ практически совпадают друг с другом, и температура блокировки здесь не видна. Уменьшение и исчезновение T_B с ростом напряженности внешнего магнитного поля происходит в $\text{Cu}_{0.97}\text{In}_{0.97}\text{Fe}_{0.06}\text{Se}_2$ по степенному закону $T_B(H) = T_B(0) \cdot [1 - H/H_C]^k$, где $k = 2$ (для слабых полей) и $2/3$ (для сильных полей), H_C – коэрцитивная сила. Деградация температуры блокировки с увеличением напряженности приложенного магнитного поля и сближение $\sigma(T)_{ZFC}$ и $\sigma(T)_{FC}$ – кривых намагниченности являются результатом уменьшения относительной высоты потенциальных барьеров между состояниями с различным направлением магнитного момента.

Таблица 2. Магнитные свойства твердых растворов $\text{Cu}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Fe}_{2x}\text{Se}_2$

$2x$	$\mu_{эф}, \mu_B$	θ_p, K	$H_c, \text{Э}$	$\sigma_s, \frac{\text{Гс} \cdot \text{см}^3}{\text{моль}}$	T_{max}, K
0.04	-	-	-	-	140
0.06	6.8	-190	57	367	140
0.08	-	-	101	386	220
0.10	4.1	-129	102	377	220
0.20	5.0	-223	338	434	80

Как видно из рис. 5, нижняя граница температуры блокировки в $\text{Cu}_{0.97}\text{In}_{0.97}\text{Fe}_{0.06}\text{Se}_2$ равна ~ 25 К. Ниже ее наблюдается резкий рост намагниченности, характерный для суперпарамагнетизма. Такое возрастание намагниченности обусловлено суммарным вкладом магнитных кластеров и невзаимодействующих ионов железа, у которых отсутствуют парамагнитные соседи в ближайших первой-третьей координационных сферах. Взаимодействия с ионами, расположенными в более отдаленных координационных сферах, являются несущественными.

На рис. 8 представлена полевая зависимость намагниченности образца $\text{Cu}_{0.97}\text{In}_{0.97}\text{Fe}_{0.06}\text{Se}_2$ при температуре $T = 4$ К, которая, как можно видеть, не достигает насыщения вплоть до максимальных полей измерения (40 кЭ). Этот факт, по-видимому, говорит о присутствии в образце невзаимодействующих парамагнитных ионов наряду с малыми ферромагнитными кластерами. О том же свидетельствует сильное возрастание намагниченности при низких температурах (рис. 5).

Величина коэрцитивной силы H_C в системе $\text{Cu}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Fe}_{2x}\text{Se}_2$ увеличивается от ~ 60 Э до ~ 340 Э с ростом атомной доли железа в образцах от

$x = 0.06$ до $x = 0.20$ (табл. 2). Наблюдающийся в опытах рост величины H_C происходит за счет увеличения константы анизотропии, которую можно оценить, согласно модели Стонера-Вольфарта [4], используя выражение $K_V = H_C \sigma_s / (2 \times 0.3)$. Однако полученная таким путем константа K_V в случае $\text{Cu}_{0.97}\text{In}_{0.97}\text{Fe}_{0.06}\text{Se}_2$ оказалась значительно меньше величины $\sim 10^4$ Дж/м³, свойственной железу. Этот результат можно объяснить незначительной концентрацией железа в диамагнитной матрице и связанном с этим увеличении расстояний Fe - Fe, и как следствие – ослаблением энергии магнитокристаллической анизотропии.

2.4. Магнитные свойства халькопирита $\text{CuGaTe}_2\{\text{Mn}\}$. Магнитные свойства твердых растворов $\text{CuGa}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_2$ рассмотрены на примере $\text{CuGa}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{Te}_2$. На рис. 6 показаны температурные зависимости намагниченности $\sigma(T)_{ZFC}$ и $\sigma(T)_{FC}$ твердого раствора $\text{CuGa}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{Te}_2$ в интервале температур от 2 до 400 К в слабых магнитных полях $H = 100$ Э и 400 Э. Как видно из хода обеих зависимостей $\sigma(T)$, с понижением температуры система в районе $T_B \approx 225$ К переходит в блокированное состояние, свойственное для суперпарамагнетика. В пользу такого перехода свидетельствует различный ход температурных зависимостей намагниченностей $\sigma(T)_{ZFC}$ и $\sigma(T)_{FC}$ образца при его охлаждении ниже температуры блокировки, когда $T \leq T_B$.

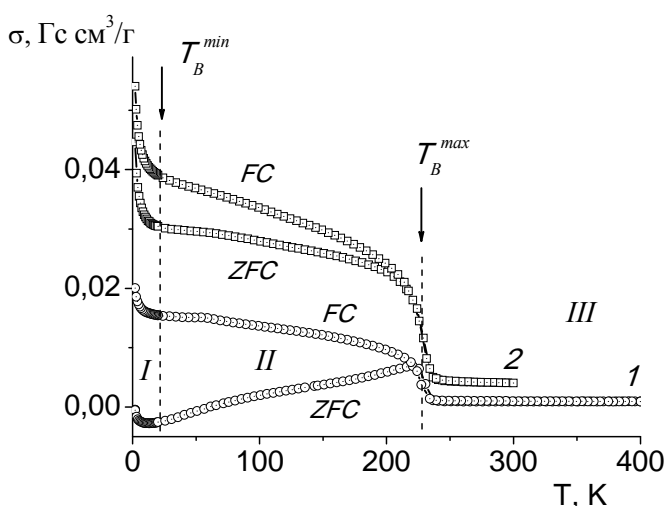


Рис. 6 – Температурные зависимости ZFC и FC намагниченности образца $\text{CuGa}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{Te}_2$ в поле $H = 100$ Э (1) и 400 Э (2).

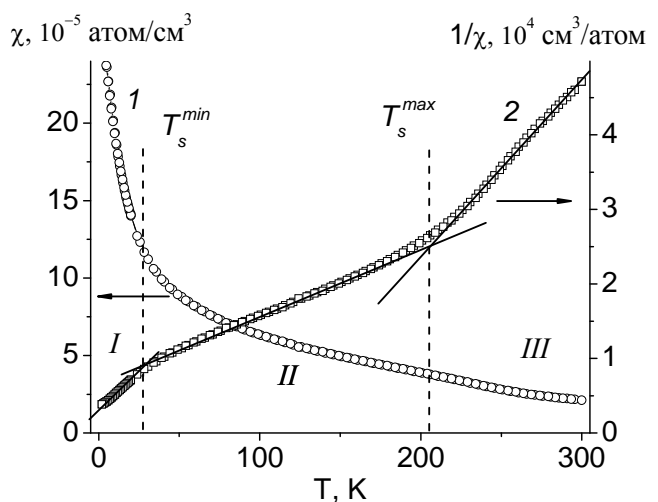


Рис. 7 – Температурные зависимости магнитной восприимчивости (1) и ее обратной величины (2) образца $\text{CuGa}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{Te}_2$ при $H = 50$ кЭ.

Из рис. 6 видно также, что область блокировки твердого раствора простирается от ~ 225 К (T_B^{max}) до ~ 25 К (T_B^{min}), охватывая интервал температур, равный $\Delta T \approx 200$ К. Ниже этого интервала от $T_B^{min} = 25$ К начинается быстрое возрастание намагниченности $\sigma(T)$, связанное с выходом системы за пределы блокировки, когда для малых кластеров вследствие уменьшения их размеров и относительного увеличения роли тепловых флуктуаций перестает выполняться условие блокировки Нееля-Брауна.

На графике (рис. 6) температурной зависимости намагниченности твердого раствора $\text{CuGa}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{Te}_2$ можно выделить 3 участка, границы которых обозначены пунктирными линиями. Участки (I и III) отвечают стабильному суперпарамагнитному поведению халькопирита, а участок (II) – его блокированному состоянию. Переходам (границам) между этими участками соответствуют температуры начала и окончания блокировки – T_B^{max} и T_B^{min} . С возрастанием внешнего магнитного поля они уменьшаются по степенному закону: $T_B(H) = T_B(0)(1 - H/H_C)^k$, где H_C – коэрцитивная сила, связанная с константой анизотропии и намагниченностью насыщения соотношением $H_C = 2 K/\sigma_S$. В нулевом магнитном поле средние значения $T_B^{max}(0)$ и $T_B^{min}(0)$, рассчитанные, исходя из зависимости намагниченности в поле $H = 100$ Э, с учетом приведенных соотношений равны 740 и 82 К, соответственно. То есть средняя температура блокировки в указанных условиях существенно превышает комнатную температуру и составляет ~ 410 К.

Исходя из полученных значений T_B^{max} и T_B^{min} , с помощью формулы $V = 25k_B T_B / K_V$, связывающей средний объем кластеров V с константой магнитокристаллической анизотропии K_V , можно оценить для $\text{CuGa}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{Te}_2$ размеры суперпарамагнитных кластеров, ответственных за возникновение блокированного состояния [4]. Величину T_B^{max} , по всей вероятности, следует отождествить с температурой блокировки для частиц максимального размера, а T_B^{min} – с температурой блокировки для частиц минимального размера. Кластеры промежуточных размеров блокируются в температурном интервале от ~ 225 К (T_B^{max}) до ~ 25 К (T_B^{min}) в соответствии с функцией распределения. Если она не известна, то можно предположить, что максимуму распределения всех кластеров по объему наиболее отвечает средняя температура их блокирования, отсчитываемая по максимуму на кривой намагничивания $\sigma(T)_{ZFC}$. Однако на рис. 6 этот максимум сильно размыт, что затрудняет получение нужного отсчета. Потому для приближенного определения размера кластера было взято

среднее арифметическое величин T_B^{max} и T_B^{min} , которое привело к среднему размеру кластера – 13 нм. Этот результат является оценочным. Ниже будут приведены другие, более точные способы вычисления размеров суперпарамагнитных кластеров.

На рис. 7 для $\text{CuGa}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{Te}_2$ представлены прямая и обратная зависимости магнитной восприимчивости $\chi(T)$ от температуры во внешнем поле $H = 50$ кЭ. Как видно, $\chi(T)$ (кривая 1) имеет гиперболический характер, типичный для парамагнетиков. Обратная зависимость $\chi^{-1}(T)$ (кривая 2), в отличие от $\chi(T)$, более информативна. В этом случае, аналогично рис. 6, на графике температурной зависимости $\chi^{-1}(T)$ можно выделить 3 участка (I, II и III), границы между которыми обозначены пунктирными линиями. Это – фактически те же участки, которые представлены на рис. 7, но с той существенной разницей, что напряженность поля измерения в данном случае на 2.5 порядка больше ($H = 50$ кЭ), чем в предшествующем измерении. В этих условиях заблокированное состояние, разумеется, не наблюдается, но «память» о нем, как видно, сохраняется в виде изломов на зависимости $\chi^{-1}(T)$, совпадающих с температурами начала и окончания блокировки – T_B^{max} и T_B^{min} .

Для каждого участка на рис. 7, аппроксимируя соответствующую часть зависимости $\chi^{-1}(T)$ линейным уравнением, были определены парамагнитная температура Кюри θ , постоянная Кюри C и эффективный магнитный момент $\mu_{эф} = \sqrt{8C} = g\sqrt{S(S+1)}\mu_B$. Полученные результаты свидетельствуют о том, что аналогично известным индиевым халькопиритам $\text{CuInX}_2\{\text{Mn}\}$ образец $\text{CuGa}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{Te}_2$ обнаруживает склонность к антиферромагнетизму и содержит ферромагнитные кластеры из ионов Mn^{2+} . Значения эффективных магнитных моментов отличает близость к теоретическому магнитному моменту $5.9 \mu_B$ для иона Mn^{2+} в d^5 – электронной конфигурации.

Глава 3. Обсуждение результатов.

Как было показано в предыдущей главе, температурные зависимости намагниченности всех исследуемых образцов указывают на присутствие в них суперпарамагнитных кластеров наряду с невзаимодействующими парамагнитными центрами. В виду этого, обработку экспериментальных зависимостей намагниченности $\sigma(H)$ при $T = 4$ К проводили путем аппроксимации функцией, представляющей собой сумму функции Ланжевена и функции, отвечающей парамагнитному поведению невзаимодействующих

ионов (закон Кюри) с магнитным моментом, равным магнитному моменту иона примеси. Вид используемой теоретической зависимости намагниченности от величины напряженности приложенного магнитного поля:

$$M(H) = \alpha \cdot L(\beta \cdot H) + \gamma \cdot H,$$

где $L(\mu_0 H/kT) = (N/V) \mu_0 [\text{cth}(\mu_0 H/kT) - (kT/\mu_0 H)]$ – функция Ланжевена (N – число невзаимодействующих магнитных частиц в объеме V с магнитным моментом μ_0 ; k – постоянная Больцмана; T – температура; H – напряженность внешнего магнитного поля); α , β , γ – коэффициенты аппроксимации. При подгонке использовали пакет программ Origin.

Для определения магнитного момента ($\mu_{\text{кл}}$) и оценки концентрации ($n_{\text{кл}}$) магнитных нанокластеров с нескомпенсированным результирующим магнитным моментом, а также концентрации невзаимодействующих ионов парамагнитной примеси ($n_{\text{пм}}$), полученные коэффициенты аппроксимации, а также соответствующие значения температуры и магнитного момента ионов примеси ($\mu_{\text{Mn,Fe}}$) подставляли в соотношения:

$$\mu_{\text{кл}} = \beta \cdot k_B T, \quad n_{\text{кл}} = \frac{\alpha}{\beta \cdot k_B T}, \quad n_{\text{пм}} = \frac{3 k_B T \cdot \gamma}{\mu_{\text{Mn}}^2}.$$

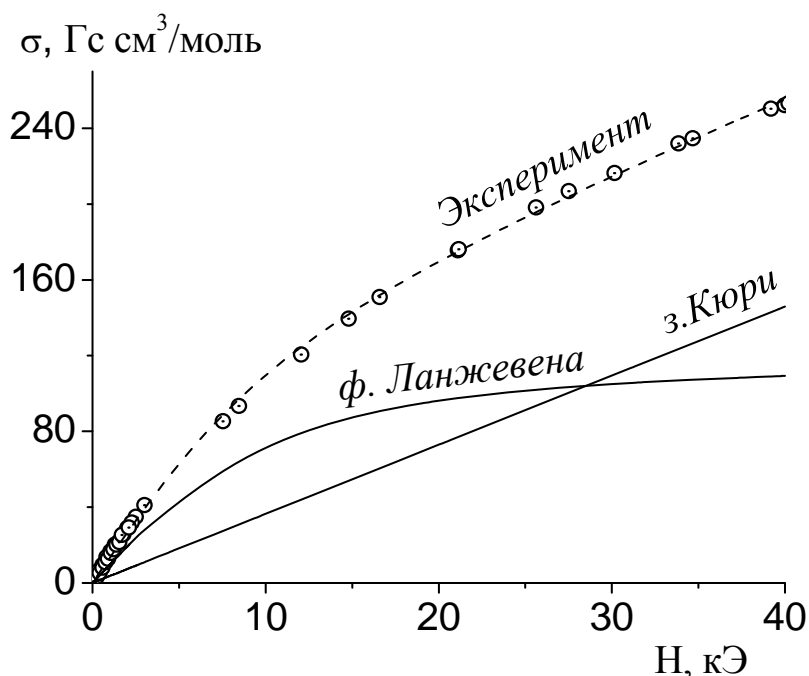


Рис. 8 – Экспериментальная зависимость намагниченности $\text{Cu}_{0.97}\text{In}_{0.97}\text{Fe}_{0.06}\text{Se}_2$ от поля при $T = 5$ К (точки), ее теоретическая аппроксимация (пунктир) суммой намагниченностей ионов Fe (закон Кюри) и кластеров (функция Ланжевена).

На рис. 8, на примере $\text{Cu}_{0.97}\text{In}_{0.97}\text{Fe}_{0.06}\text{Se}_2$, показана изотерма полевой зависимости намагниченности при температуре ниже точки блокирования образцов, охлажденных в отсутствии поля. Экспериментальные зависимости $\sigma(H)$ удовлетворительно описываются выражением для $M(H)$ (рис. 8, пунктир). Наряду с экспериментальными данными полевой зависимости намагниченности показаны кластерный вклад в намагниченность, описываемый функцией Ланжевена, и парамагнитный вклад от невзаимодействующих парамагнитных центров. Вычисленные с помощью вышеприведенных выражений параметры $\mu_{\text{кл}}$, $n_{\text{кл}}$, и $n_{\text{нм}}$ приведены в табл. 3.

Величины $\mu_{\text{кл}}$ в табл. 3 являются средними значениями в предположении о равномерном распределении парамагнитной примеси по образцу. Из табл. 3 видно, что в $\text{CuInSe}_2\{\text{Fe}\}$ изменение $\mu_{\text{кл}}$ с ростом содержания парамагнитной примеси происходит неравномерно вследствие возможных флуктуаций в ее распределении по объему образца или различной степени компенсации магнитных моментов, наблюдающихся в антиферромагнитных кластерах малого размера. Однако наблюдаемая тенденция к увеличению магнитного момента кластеров и уменьшение их концентрации с ростом x указывает на возрастание размеров кластеров ($d_{\text{кл}}$), которые также приведены в табл. 3.

Аппроксимация зависимости $\sigma(H)$ функцией $M(H)$ в случае $\text{CuGa}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{Te}_2$ привела к следующим параметрам суперпарамагнетика: эффективный магнитный момент кластера равен $\mu_{\text{кл}} = 23.4 \mu_{\text{Б}}$; концентрация магнитных кластеров составляет $n_{\text{кл}} = 2.4 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$; концентрация невзаимодействующих ионов Mn^{2+} равна $n_{\text{нм}} = 5.7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. С помощью этих данных были рассчитаны средний размер кластеров и число парамагнитных ионов Mn^{2+} , содержащихся в одном кластере. Оказалось, что в одном магнитном кластере содержится 21 атом Mn^{2+} при его среднем размере 33 \AA .

Значение эффективного магнитного момента образца $\text{CuGa}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{Te}_2$, рассчитывали как частное от деления экспериментального магнитного момента кластера $\mu_{\text{кл}} = 23.4 \mu_{\text{Б}}$ на число ионов Mn^{2+} в одном кластере $z_{\text{кл}} = 21 \text{ ат./кл.}$ Из сравнения, полученной таким образом, величины ($\mu_{\text{Mn}} = 1.1 \mu_{\text{Б}}/\text{ион } \text{Mn}^{2+}$) с теоретическим значением магнитного момента иона Mn^{2+} ($5.9 \mu_{\text{Б}}$) видно, что значение μ_{Mn} заметно ниже теоретического. Такой результат свидетельствует в пользу антиферромагнитного обменного взаимодействия в кластерах. О таком же характере обменного взаимодействия говорят отрицательные значения

парамагнитной температуры Кюри, являющейся отражением суммы магнитных взаимодействий в кристалле.

Таблица 3. Свойства магнитных кластеров в твердых растворах на основе CuInSe_2 и CuGaTe_2 .

$x/2x$	$\mu_{\text{кл}}, \mu\text{В}$	$n_{\text{кл}}, \text{см}^{-3}$	$n_{\text{ПМ}}, \text{см}^{-3}$	$d_{\text{кл}}, \text{Å}$	$Z_{\text{кл}}, \text{ат.}$	$\gamma_V, \%$	$\% \Phi_{\text{иМ}}$
$\text{Cu}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Fe}_{2x}\text{Se}_2$							
0.06	14.3	$2.7 \cdot 10^{19}$	$1.3 \cdot 10^{20}$	35	25	79	33
0.08	7.3	$7.8 \cdot 10^{19}$	$1.1 \cdot 10^{20}$	24	12	87	46
0.10*	9.9	$5.0 \cdot 10^{19}$	$1.1 \cdot 10^{20}$	28	24	92	41
0.20*	46.2	$6.9 \cdot 10^{18}$	$2.0 \cdot 10^{20}$	54	315	90	23
$\text{CuGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}_2$							
0.02	7.6	$1.0 \cdot 10^{19}$	$1.2 \cdot 10^{18}$	57	18	99	91
0.04	6.2	$1.5 \cdot 10^{19}$	$2.8 \cdot 10^{18}$	50	24	99	80
0.06	7.2	$9.6 \cdot 10^{18}$	$6.5 \cdot 10^{18}$	58	57	99	57
0.10	9.1	$2.9 \cdot 10^{18}$	$1.1 \cdot 10^{19}$	86	308	99	21
0.15*	6.4	$1.3 \cdot 10^{19}$	$7.8 \cdot 10^{18}$	53	108	99	53
$\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_{2x}\text{Te}_2$							
0.04	12.2	$6.1 \cdot 10^{18}$	$2.8 \cdot 10^{19}$	66	56	93	25
0.06	17.9	$3.7 \cdot 10^{18}$	$3.7 \cdot 10^{19}$	79	140	93	19
0.10	61.0	$2.7 \cdot 10^{18}$	$4.5 \cdot 10^{19}$	87	318	95	48
0.14*	42.7	$2.3 \cdot 10^{18}$	$4.8 \cdot 10^{19}$	93	547	96	25

Значительный интерес представляет вопрос о парциальных вкладах ферромагнитных кластеров и парамагнитных центров в основные параметры (намагниченность, объем) изученных систем. Исходя из предположения о равномерном распределении парамагнитной примеси, была проведена оценка относительного объема, занимаемого «кластерными» атомами, по формуле $\gamma_V = 1 - \frac{n_{\text{ПМ}}}{N}$, где $n_{\text{ПМ}}$ – концентрация невзаимодействующих парамагнитных центров; N – концентрация парамагнитной примеси в единице объема. Так, в случае $\text{CuInSe}_2\{\text{Fe}\}$ с возрастанием количества вводимого железа от $x = 0.06$ до $x = 0.20$ объем, который в образце занимают магнитные кластеры, увеличивался от 79% до 92%. Вклад кластеров в общую намагниченность был заметно меньше и в том же концентрационном интервале составлял от 33% до 46% (в максимуме). При этом характер зависимости намагниченности кластеров от

* неоднородный состав

состава близок к концентрационной зависимости общей намагниченности образца, что представляется вполне естественным, поскольку роль кластеров в формировании магнитного поведения образцов является определяющей. Величину вклада ферромагнитных кластеров в суммарную намагниченность определяли по формуле $\%ФиМ = \frac{\sigma_{кл}}{\sigma_S} \cdot 100\%$, где σ_S – намагниченность насыщения образца, полученная экстраполяцией зависимости $\sigma(1/H)$ к бесконечному полю; $\sigma_{кл}$ – намагниченность насыщения магнитных кластеров.

Для твердых растворов $CuGa_{1-x}Fe_xTe_2$ и $Cu_{1-x}Ga_{1-x}Fe_{2x}Te_2$ результаты оценки размеров, концентрации и величин магнитных моментов нанокластеров и невзаимодействующих парамагнитных центров также представлены в табл. 3. Из этой таблицы видно, что в системах при росте x существует тенденция к увеличению магнитного момента кластеров, которая сопровождается уменьшением их концентрации. Особенно быстрое возрастание магнитного момента кластеров наблюдается в твердых растворах $Cu_{1-x}Ga_{1-x}Fe_{2x}Te_2$, тогда как в случае одинарного замещения $CuGa_{1-x}Fe_xTe_2$ магнитный момент кластеров вначале остается почти постоянным, что свидетельствует о весьма малом изменении их размера. Возможное объяснение данного факта состоит в том, что в системе $CuGaTe_2\{Fe\}$ расстояния между атомами железа при одинарном замещении существенно больше, чем при двойном. В итоге «одинарная» система оказывается более «разбавленной» относительно переходного металла и, стало быть, менее восприимчивой к изменению его концентрации. На магнитных свойствах образцов это сказывается таким образом, что при одинарном замещении магнитные моменты кластеров в $CuGa_{1-x}Fe_xTe_2$ начинают расти лишь по достижении относительно большой критической концентрации легирующей добавки ($x = 0.10$). До этого момента происходит формирование магнитных кластеров практически постоянного размера, при этом возрастает концентрация невзаимодействующих парамагнитных центров. Вышесказанное подтверждается оценками концентрации $n_{кл}$ и размера кластеров $d_{кл}$ (табл. 3).

Согласно модели Нееля, подобные малые антиферромагнитные частицы с размером ~ 5 нм обнаруживают особые магнитные свойства, связанные с нарушением в них полной компенсации магнитных моментов. Это проявляется, например, в том, что такие кластеры часто ведут себя как ферромагнитные частицы, находящиеся в суперпарамагнитном состоянии. Более крупные

кластеры антиферромагнитного типа показывают аналогичное поведение в том случае, если в их магнитной структуре присутствует нечетное число ферромагнитных плоскостей. Разница в заселенности подрешеток при этом равна \sqrt{N} , где N – число атомов в частице с результирующим магнитным моментом $\mu \sqrt{z_{кл}}$.

Для $\text{CuGa}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{Te}_2$ и $\text{CuGaTe}_2\{\text{Fe}\}$ суммарные магнитные моменты кластеров составляют $\mu_{\text{Mn}}\sqrt{z_{кл}}$ и $\mu_{\text{Fe}}\sqrt{z_{кл}}$. Приравнивая эти теоретические значения магнитного момента кластера к его экспериментальному значению, можно найти среднее число ионов переходного металла, приходящееся в модели Нееля на один кластер. Использование этой величины при вычислении размера кластера дает среднее значение $d_{кл}$. Все расчетные данные, полученные путем аппроксимации зависимостей $\sigma(H)$ функцией $M(H)$ и по модели Нееля, не противоречат друг другу.

Проведенное экспериментальное исследование тройных систем $\text{CuGaTe}_2\{\text{Fe}\}\{\text{Mn}\}$, $\text{CuInSe}_2\{\text{Fe}\}$ и интерпретация полученных результатов в рамках существующей теории магнитных наночастиц открывает перспективу их практического использования в нано- и спиновой технике.

Выводы.

1. Впервые синтезированы новые магнитные материалы – твердые растворы тройных полупроводниковых соединений $\text{CuGa}_{1-x}\text{Fe}_x\text{Te}_2$, $\text{Cu}_{1-x}\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_{2x}\text{Te}_2$ и $\text{Cu}_{1-x}\text{In}_{1-x}\text{Fe}_{2x}\text{Se}_2$ со структурой халькопирита; протяженность их областей гомогенности равна $x = 0.12$, $2x = 0.10$ и 0.09 , соответственно.
2. Определены основные характеристики исследуемых систем: намагниченность насыщения, коэрцитивная сила, сдвиг петли гистерезиса, эффективный магнитный момент, константа Кюри-Вейсса, температура блокировки кластеров.
3. Установлено, что все исследованные твердые растворы представляют собой неоднородные магнетики, в которых содержатся суперпарамагнитные кластеры антиферромагнитного или ферримагнитного типа с температурами блокировки, близкими или превышающими комнатную температуру.
4. Показано, что все полевые зависимости намагниченности удовлетворительно описываются линейной комбинацией функции Ланжевена для невзаимодействующих суперпарамагнитных кластеров и закона Кюри для

невзаимодействующих парамагнитных центров. Для всех твердых растворов получены значения магнитного момента присутствующих кластеров, их концентрации, а также концентрации парамагнитных ионов.

5. Установлена корреляция магнитных свойств и размеров кластеров с концентрацией легирующей парамагнитной добавки. Показано, что для $\text{CuGaTe}_2\{\text{Fe}\}$ магнитные моменты кластеров практически не изменяются в области гомогенности в случае одинарного замещения и резко возрастают в случае двойного замещения.

6. Определен вклад магнитных кластеров в измеряемые характеристики $\text{CuGaTe}_2\{\text{Fe}\}\{\text{Mn}\}$ и $\text{CuInSe}_2\{\text{Fe}\}$. Установлено, что в исследованных твердых растворах, магнитные кластеры занимают до 90 и более процентов от объема образца, при относительно меньшем вкладе в общую намагниченность.

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК:

1) Н. Н. Ефимов, Г. Г. Шабунина, Л. А. Битюцкая, Т. Г. Аминов. *Нанокластеризация ферромагнитной примеси в твердых растворах $\text{CuGaTe}_2(\text{Fe})$* . // **Конденсированные среды и межфазные границы**, 2009, Том 11, № 1, С. 47-52.

2) Г. Г. Шабунина, Н. Н. Ефимов, Т. Г. Аминов, В. М. Новоторцев. *Условия получения и свойства CuGaTe_2 , легированного Fe*. // **Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология**, 2011, Том 54, № 12, С. 62-65.

Материалы конференций, тезисы:

3) В. М. Новоторцев, Н. Н. Ефимов, Т. Г. Аминов, Г. Г. Шабунина, Е. В. Бушева. *Магнитные наночастицы в $\text{CuGaTe}_2\{\text{Fe}\}$* . // **VIII Международная научная конференция «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии»**, Кисловодск, 2008, С. 176.

4) Н. Н. Ефимов, В. М. Новоторцев, Г. Г. Шабунина, Т. Г. Аминов. *Нанокластеризация ферромагнитной примеси в твердых растворах $\text{CuGaTe}_2\{\text{Fe}\}$* . // **XXI Международная конференция «Новое в магнетизме и магнитных материалах»**, Москва, 2009, С. 693.

5) Novotortsev V. M., Efimov N. N., Aminov T. G., Shabunina G. G., Busheva E. V. *Magnetism in $\text{CuGaTe}_2(\text{Fe})$* . // **IV Euro-Asian Symposium "Trends in MAGnetism": Nanospintronics. EASTMAG-2010**, Ekaterinburg, 2010, P. 132.

6) Efimov N. N., Minin V. V. *Relaxation and Fine Structure of Mn^{2+} in CuGaSe_2* . // **XXII Международная конференция «Релаксационные явления в твердых телах»**, Воронеж, 2010, С. 48.

7) Efimov N. N., Novotortsev V. M., Aminov T. G., Shabunina G. G. *Superparamagnetism in Iron-doped CuGaTe₂*. // **XXII Международная конференция «Релаксационные явления в твердых телах»**, Воронеж, 2010, С. 54.

Цитируемая литература:

- 1) A.J. Freeman, Y.-J. Zhao. *Advanced tetrahedrally-bonded magnetic semiconductors for spintronic applications* // **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, V.64, 2003, P.1453-1459.
- 2) Y.-J. Zhao, A. Zunger. *Electronic structure and ferromagnetism of Mn-substituted CuAlS₂, CuGaS₂, CuInS₂, CuGaSe₂, and CuGaTe₂*. // **Physical Review B**, V.69, I.10, 2004, 104422.
- 3) J.C. Woolley, A.-M. Lamarche, G. Lamarche, M. Quintero, I.P. Swainson, T.M. Holden. *Low temperature magnetic behaviour of CuFeS₂ from neutron diffraction data*. // **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, V.162, I.2-3, P.347-354.
- 4) С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров, Г.Б. Хомутов, Г.Ю. Юрков. *Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства*. // **Успехи химии**, Т.74, №6, 2005, С.3-36.

P.S.: Публикации, находящиеся в печати:

Т. Г. Аминов, Н. Н. Ефимов, Г. Г. Шабунина, В. М. Новоторцев. *Магнитные свойства CuGa_{0,94}Mn_{0,06}Te₂*. // **Неорганические материалы**, 2012, Том 48, № 6.