

# Магнитные и тепловые свойства $\text{CuFeS}_2$ при низких температурах

© В.В. Попов, С.А. Кижяев, Ю.В. Рудь

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: 13745pop@mail.ru

(Поступила в Редакцию 11 мая 2010 г.)

В интервале температур 10–310 К проведены измерения магнитного момента  $M$ , магнитной восприимчивости  $\chi$  и теплопроводности халькопирита  $\text{CuFeS}_2$  — бесщелевого полупроводника с антиферромагнитным упорядочением. Наблюдался аномально сильный рост  $\chi(T)$  и  $M(T)$  при температурах ниже  $\sim 100$  К. Температурный ход  $M(T)$  зависел от магнитной истории образца. Анализ показал, что магнитные аномалии связаны с наличием в исследуемом образце  $\text{CuFeS}_2$  системы невзаимодействующих магнитных кластеров. Причиной образования кластеров, по-видимому, является нарушение упорядоченного расположения атомов Fe и Cu в металлической подрешетке халькопирита, приводящее также к фазовой негомогенности кристаллической решетки. Негомогенность ведет к сильному рассеянию фононов, в результате чего зависимость коэффициента теплопроводности от температуры имеет вид, характерный для частично разупорядоченных кристаллов.

## 1. Введение

Магнитный полупроводник  $\text{CuFeS}_2$  принадлежит к группе тройных соединений типа I–III(VIII)–VI<sub>2</sub>, являющихся изоэлектронными аналогами соединений типа II–VI<sub>2</sub>. Соединения I–III–VI<sub>2</sub> (I — Cu, Ag; III — In, Al, Ga; VI — S, Se, Te) представляют собой полупроводники с шириной запрещенной зоны  $E_g = 0.8–3.5$  eV. Замена атомом III группы трехвалентным магнитным атомом Fe (группа VIII) сохраняет симметрию кристаллической решетки, но приводит к радикальному изменению зонной структуры с образованием в запрещенной зоне дополнительной зоны проводимости  $d$ -типа. В результате зонная структура магнитного полупроводника  $\text{CuFeS}_2$  приобретает бесщелевой характер [1,2]. Кристаллическую структуру тетрагональной фазы  $\text{CuFeS}_2$  ( $\alpha$ -фаза  $\text{CuFeS}_2$ , структура халькопирита) можно представить в виде чередующихся металлических слоев, разделенных слоями серы. В каждом металлическом слое при последовательном чередовании атомов меди и железа спины атомов железа расположены параллельно вдоль оси  $c$ , а в соседних слоях — антипараллельно, что приводит к антиферромагнитному (АФМ) упорядочению кристаллической решетки  $\text{CuFeS}_2$  с температурой Нееля, равной 823 К. Исследования эффекта Мессбауэра указывают на трехвалентное состояние ионов железа [3], однако экспериментальная величина магнитного момента составляет  $\mu_{\text{Fe}} = 3.85\mu_B$  [4], что существенно меньше значения  $\mu_{\text{Fe}} = 5\mu_B$ , характерного для трехвалентного изолированного атома  $\text{Fe}^{3+}(d^5)$ . Уменьшение магнитного момента атомов железа связывается с делокализацией  $d$ -орбиталей Fe вследствие их гибридизации с  $sp$ -орбиталями S.

При низких температурах магнитные свойства  $\text{CuFeS}_2$  приобретают аномальный характер. Магнитная восприимчивость  $\chi$  поликристаллического антиферромагнитного халькопирита ниже комнатной температуры слабо за-

висит от температуры, однако при уменьшении температуры ниже  $T \sim 100$  К  $\chi(T)$  начинает возрастать [5]. Рост магнитной восприимчивости при низких температурах связывают с наличием магнитных включений, характер и содержание которых зависят от частоты материала (природный халькопирит) или от условий его синтеза. Методом нейтронной дифракции в  $\text{CuFeS}_2$  при  $T \sim 50$  К был обнаружен магнитный фазовый переход, который объяснялся антиферромагнитным упорядочением магнитных моментов меди ( $\mu_{\text{Cu}} \sim 0.05\mu_B$ ) [6]. В области температур проявления магнитных аномалий обнаружены также особенности в поведении кинетических эффектов: при  $\sim 50$  К в степенной зависимости удельного сопротивления от температуры наиболее совершенных образцов наблюдается излом [1], а магнитосопротивление при дальнейшем понижении температуры приобретает гистерезисный характер [7]. Таким образом, исследование магнитных свойств  $\text{CuFeS}_2$  с варьируемой дефектностью при низких температурах может дать интересную информацию о природе этих дефектов и об особенностях взаимодействия электронной и магнитной подсистем.

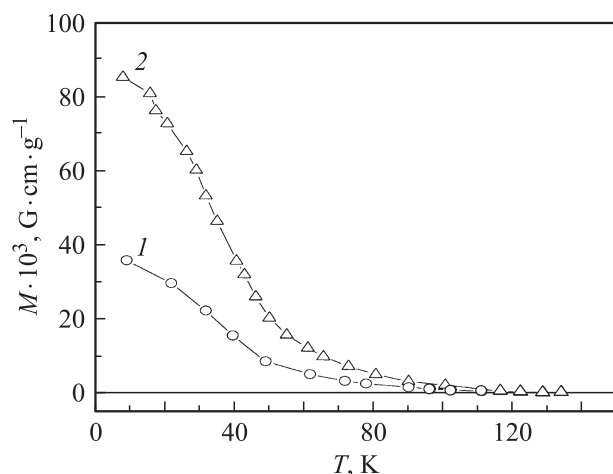
В настоящей работе приведены результаты исследования магнитной восприимчивости в поликристаллическом  $\text{CuFeS}_2$ , в котором наблюдались аномалии кинетических эффектов [6]. Измерялась также теплопроводность, величина и температурный ход которой при низких температурах сильно зависят от дефектности кристаллической структуры. Исследуемый образец  $\text{CuFeS}_2$  синтезирован методом направленной кристаллизации по технологии, описанной в [8], и по данным рентгеноструктурного анализа имел структуру халькопирита. Как было обнаружено в [1], электрические свойства такого материала зависят не только от высокотемпературного отжига, которым заканчивается процесс синтеза материала, но и от низкотемпературного отжига — длительной

выдержки материала при комнатной температуре. В настоящей работе исследовались свежеприготовленные образцы, не прошедшие процедуру низкотемпературного отжига.

Измерение магнитных свойств проводилось вибрационным методом. Теплопроводность измерялась методом стационарного теплового потока.

## 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 показаны зависимости магнитного момента образца  $M$  от температуры. Измерение магнитного момента проводилось в двух режимах. В первом (рис 1, кривая 1) измерение остаточной намагниченности производилось после предварительного воздействия на образец в исследуемых точках температурного интервала магнитным полем  $H = 5.25$  кОе при постепенном охлаждении образца. Во втором режиме (кривая 2) зависимость  $M(T)$  была получена путем одноразового воздействия на образец поля  $H = 22.5$  кОе при  $T = 4.2$  К с последующим измерением  $M$ , при нагреве образца. Видно, что ниже  $T = 130$  К наблюдается рост магнитного момента, который начинает проявлять тенденцию к насыщению только при самых низких температурах. Вид кривых  $M(T)$ , их зависимость от магнитной истории, а также гистерезисный характер зависимости намагниченности от магнитного поля, наблюдавшийся при  $T < 30$  К в исследуемом образце, характерны для системы из ферромагнитных (ФМ) кластеров, образование которых, по-видимому, связано с фазовой неомогенностью кристаллического халькопирита.



**Рис. 1.** Зависимость магнитного момента образца  $\text{CuFeS}_2$  от температуры, измеренная в различных режимах. 1 — предварительного воздействия на образец в исследуемых точках температурного интервала магнитным полем  $H = 5.25$  кОе при постепенном охлаждении образца, 2 — после одноразового воздействия на образец полем  $H = 22.5$  кОе при  $T = 4.2$  К с последующим измерением  $M$  при нагреве образца.

Исследование структурных свойств халькопирита показало, что его строение зависит от технологии приготовления материала [8]. Кристаллическая структура  $\text{CuFeS}_2$  имеет ряд модификаций: кубическую  $\beta$ -фазу ( $a_0 = 5.328 \text{ \AA}$ ), имеющую структуру сфалерита, и две тетрагональных, различающихся размерами тетрагональной ячейки: основания  $\alpha$ -фаза, или „структура халькопирита“ ( $a_0 = 5.292 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 10.407 \text{ \AA}$ ), характерная для стехиометрических составов, и  $\gamma$ -фаза ( $a_0 = 10.598 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 5.380 \text{ \AA}$ ),  $\alpha$ -фаза характеризуется упорядоченным чередованием атомов Fe и Cu в металлической катионной подрешетке и небольшим тетрагональным сжатием, в то время как в кубической  $\beta$ -фазе, идентичной по составу  $\alpha$ -фазе, атомы Fe и Cu располагаются в узлах металлической подрешетки неупорядоченно. С повышением температуры  $T > 830$  К  $\alpha$ -фаза распадается на  $\beta$ -фазу и пирит  $\text{FeS}_2$ . При дефиците серы в ее подрешетке не образуются вакансии. Избыточные по отношению к сере металлические ионы располагаются в междоузлиях. Кроме того, в подобных составах происходит стабилизация кубической  $\beta$ -фазы при комнатных температурах, а при повышении температуры выше  $230^\circ\text{C}$   $\beta$ -фаза трансформируется в тетрагональную  $\gamma$ -фазу. Различные дефекты роста и примеси в реальных кристаллах могут инициировать появление дополнительных фаз даже в совершенных составах. Исследование нейтронных дифракционных спектров стехиометрического  $\text{CuFeS}_2$  показало наличие помимо основной  $\alpha$ -фазы небольшого содержания дополнительных фаз — кубической гранцентрированной ( $a_0 = 5.415 \text{ \AA}$ ), которая соответствует параметрам пирита, и неопознанной кубической фазы ( $a = 7.99 \text{ \AA}$ ), дифракционные пики которой хорошо заметны только при низких температурах ( $T < 45$  К) [6]. В исследуемом в настоящей работе свежеприготовленном образце халькопирита, вероятно, присутствует примесь  $\beta$ -фазы со структурой сфалерита, характеризующаяся разупорядоченным расположением атомов в металлической подрешетке. Один атом железа, поменявшись местом с соседним атомом меди, приводит к образованию кластера из пяти соседних атомов железа в ферромагнитном металлическом слое. При большем беспорядке размеры кластеров железа могут увеличиваться. Наличие других фаз, а также междоузельных атомов Fe может способствовать образованию кластера железа, в которых возможно проявление ферромагнитного упорядочения. Включения парамагнитного пирита ( $\text{FeS}_2$ ) на магнитные свойства  $\text{CuFeS}_2$  при низких температурах заметного влияния оказывать не должны. Низкотемпературный отжиг, по-видимому, восстанавливает упорядоченное чередование атомов Fe и Cu в металлическом слое, меняя свойства  $\text{CuFeS}_2$  со временем [1].

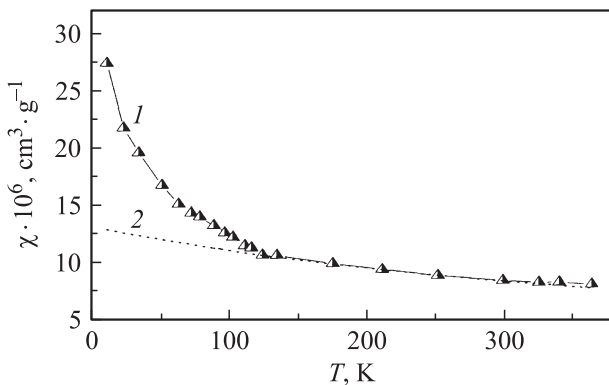
При анализе зависимости  $M(T)$  необходимо учитывать характер распределения кластеров по размерам. При малой концентрации ФМ-кластеров их полный магнитный момент при высоких температурах осциллирует между двумя положениями с минимальной энергией,

что соответствует поведению парамагнитных частиц (суперпарамагнетизм [9]). Энергетический барьер  $E$  между этими положениями определяется величиной магнитной анизотропии и размерами магнитного кластера. Соответствующее время суперпарамагнитной релаксации  $\tau$  имеет вид

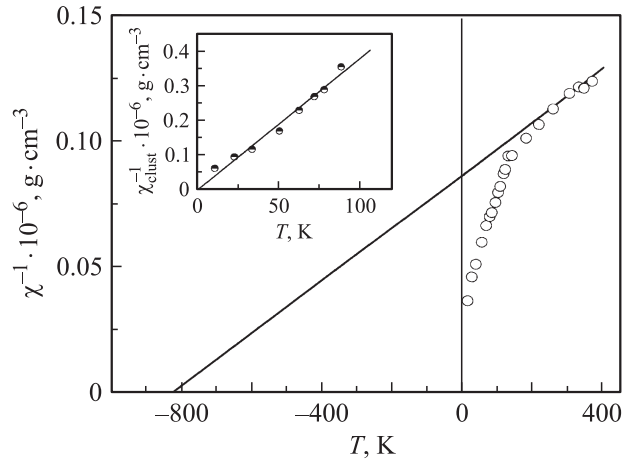
$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{kT}\right), \quad E = KV, \quad (1)$$

где  $K$  — константа энергии анизотропии,  $V$  — объем кластера. При понижении температуры  $\tau$  растет, и при температуре блокировки  $T = T_B$  положение кластера фиксируется вдоль оси легкого намагничивания (т.е. время  $\tau$  становится больше времени измерения  $M$ ). В нашем случае, если определять усредненную температуру блокировки  $T_B$  из соотношения  $M(T_B) \approx 0.5M_{\max}$ , получаем  $T_B \sim 35$  К. Эта же температура соответствует максимальному наклону обеих кривых на рис. 1. При достаточной концентрации ФМ-кластеров и большом разбросе их размеров между ними возможно обменное или диполь-дипольное взаимодействие. В результате магнитное поведение кластерной системы усложняется, а при высокой концентрации кластеров с понижением температуры в такой системе может возникнуть дальний ферромагнитный порядок. В ряде случаев возможно образование АФМ-кластеров, а также кластеров, сочетающих ФМ- и АФМ-свойства [10].

Для выяснения характера кластерной системы в исследуемом образце был проведен анализ поведения магнитной восприимчивости  $\chi$ . На рис. 2 показан температурный ход  $\chi(T)$ , а на рис. 3 эта зависимость представлена в координатах  $\chi^{-1}(T)$ . Видно, что она имеет различный характер в двух температурных областях — выше и ниже  $\sim 130$  К. Можно ожидать, что это связано с проявлением кластерного ферромагнетизма при низких температурах. В высокотемпературной области ход  $\chi^{-1}(T)$  имеет АФМ-характер. Полагая, что при высоких температурах  $\chi = \chi_{\text{cryst}}$ , где  $\chi_{\text{cryst}}$  — восприимчивость кристаллической решетки  $\text{CuFeS}_2$ , аппроксимируем высокотемпературную часть (рис. 2) прямой



**Рис. 2.** Температурная зависимость магнитной восприимчивости образца  $\text{CuFeS}_2$ . 1 —  $\chi$ , эксперимент; 2' —  $\chi_{\text{cryst}}$ .



**Рис. 3.** Зависимость величины  $\chi^{-1}$  от температуры. Прямая линия — экстраполяция высокотемпературного участка экспериментальной кривой. На вставке — выделенная кластерная составляющая  $\chi_{\text{clust}}^{-1}(T)$ .

$\chi^{-1}(T) = \chi_{\text{cryst}}^{-1}(T)$  (на рис. 2  $\chi_{\text{cryst}}(T)$  показана пунктиром), соответствующей закону Кюри

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta}, \quad (2)$$

где  $\Theta$  — температура Нееля. Отсюда можно выделить кластерную ФМ-составляющую восприимчивости  $\chi_{\text{clust}} = \chi - \chi_{\text{cryst}}$  при низких температурах. Зависимость  $\chi_{\text{clust}}^{-1}(T)$  показана на вставке к рис. 3. Видно, что при низких температурах зависимость кластерной магнитной восприимчивости соответствует закону Кюри (2) с величиной  $\Theta \approx 0$ . Это свидетельствует об отсутствии дальнего ФМ-порядка в кластерной системе исследуемого образца  $\text{CuFeS}_2$ .

Информацию о спектре энергетических барьеров в суперпарамагнитной системе можно получить из анализа времен релаксации  $\tau$  [11]. Если сориентировать моменты суперпарамагнитных кластеров магнитным полем, а затем его выключить, остаточный магнитный момент будет релаксировать к равновесному значению со временем релаксации  $\tau$ , определяемым уравнением (1),

$$M(t) = M_0 e^{-t/\tau}. \quad (3)$$

На рис. 4 показана зависимость остаточного магнитного момента нашего образца от времени при  $T = 15$  К. Видно, что в логарифмическом масштабе наблюдается прямолинейная зависимость с одним наклоном, т.е., согласно (1), в диапазоне экспериментально наблюдаемых времен основной вклад в поведение магнитной системы дают кластеры с близкими по величине размерами, определяющими энергетический барьер  $\Delta E$  и соответствующую им универсальную величину времени релаксации  $\tau$ .

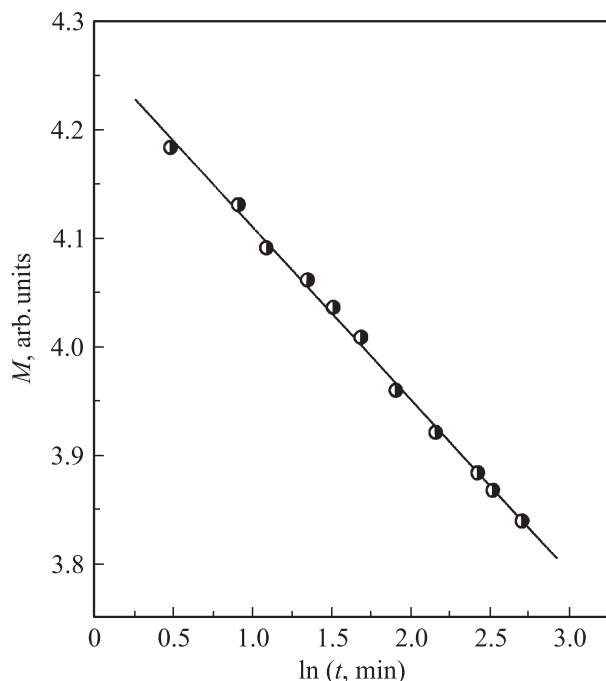


Рис. 4. Зависимость остаточного магнитного момента образца  $\text{CuFeS}_2$  от времени при  $T = 15 \text{ K}$ .

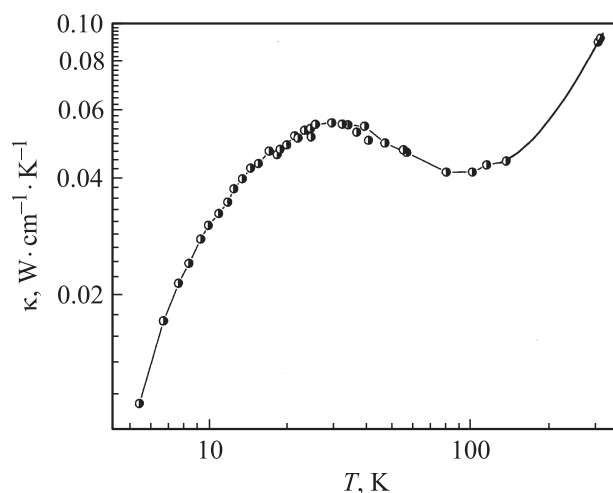


Рис. 5. Температурная зависимость коэффициента удельной теплопроводности  $\text{CuFeS}_2$ .

На рис. 5 показан температурный ход коэффициента удельной теплопроводности  $\kappa$  образца  $\text{CuFeS}_2$ . При комнатной температуре величина  $\kappa = 0.09 \text{ W}/(\text{cm} \cdot \text{K})$  близка к теплопроводности монокристаллов тройных соединений типа I–III–VI<sub>2</sub>:  $\text{CuInTe}_2$  ( $\kappa = 0.055 \text{ W}/(\text{cm} \cdot \text{K})$ ) [12],  $\text{AgInS}_2$  ( $\kappa = 0.03 \text{ W}/(\text{cm} \cdot \text{K})$ ) и  $\text{CuInS}_2$  ( $\kappa = 0.13 \text{ W}/(\text{cm} \cdot \text{K})$ ) [13]. Расчет показывает, что электронной составляющей теплопроводности  $\text{CuFeS}_2$  можно пренебречь по сравнению с решеточной. С понижением температуры теплопроводность падает, что характерно для частично разупорядоченных

кристаллов и аморфных материалов, однако при дальнейшем понижении температуры происходит рост  $\kappa(T)$  с максимумом при  $T \sim 30 \text{ K}$ , который характерен для фоновой теплопроводности кристаллических тел. Величина коэффициента теплопроводности в максимуме меньше, чем в совершенных кристаллах, но на два порядка больше, чем в типичных аморфных материалах [14]. Такое поведение теплопроводности при низких температурах характеризует несовершенные кристаллические структуры — поликристаллы и кристаллы с примесью других фаз и аморфизированных включений. В нашем случае это можно объяснить сосуществованием АФМ-упорядоченной  $\alpha$ -фазы  $\text{CuFeS}_2$ , имеющей структуру халькопирита, и включениями других фаз, в основном частично разупорядоченной  $\beta$ -фазы со структурой сфалерита. Включения фаз, имеющих другие размеры элементарной ячейки, приводят к сильному рассеянию фононов на локальных искажениях решетки и понижению величины теплопроводности при низких температурах.

### 3. Заключение

Исследование магнитных свойств поликристаллического  $\text{CuFeS}_2$ , не прошедшего законченной процедуры отжига после синтеза, показало, что причиной аномального роста магнитной восприимчивости при низких температурах является наличие в образце системы суперпарамагнитных кластеров. Образование таких кластеров возможно при нарушении упорядоченного чередования атомов меди и железа в металлических слоях кристаллической структуры халькопирита. Статическое разупорядочение этих атомов в отдельных областях кристалла приводит также и к фазовой неоднородности. Наряду с основной тетрагональной кристаллической структурой ( $\alpha$ -фаза) в ней сосуществуют области кубической  $\beta$ -фазы с отличными от тетрагональной параметрами решетки. Таким образом, образование магнитных кластеров в  $\text{CuFeS}_2$  влияет не только на электронные явления переноса (магнетосопротивление, зависимость сопротивления от температуры [1]), но и на фоновые: поведение и величина низкотемпературной решеточной теплопроводности  $\text{CuFeS}_2$  характерны для сильно дефектных кристаллов.

### Список литературы

- [1] Л.В. Крадинова, А.М. Полуботко, В.В. Попов, В.Д. Прочухан, Ю.В. Рудь, В.Е. Скорюкин. ФТТ **29**, 2209 (1987).
- [2] L.V. Kradinova, A.M. Polubotko, V.V. Popov, V.D. Prochukhan, Yu.V. Rud, V.E. Skorukin. Semicond. Sci. Technol. **8**, 1616 (1993).
- [3] C. Boekema, A.M. Krupski, M. Varasteh, K. Parvin, F. van Til, F. van der Wonde, G.A. Sawatzky. J. Magn. Magn. Mater. **272–276**, 559 (2004).
- [4] G. Donnay, L. Corliss, J.D.H. Donnay, N. Elliot, J.M. Hastings. Phys. Rev. **112**, 1917 (1958).

- [5] T. Teranishi, K. Sato. *J. Phys. (Paris)* **36**, Coll. C3, Suppl. 9, C3 (1975).
- [6] J.C. Woolley, A.-M. Lamarche, G. Lamarche, M. Quintero, I.P. Swainson, T.M. Holden. *J. Magn. Magn. Mater.* **162**, 347 (1996).
- [7] В.В. Попов, С.А. Кижаяев, Д.В. Машовец, Ю.В. Рудь. Сб. тр. VIII Междунар. сем. „Магнитные фазовые переходы“. Махачкала (2007). С. 14.
- [8] R. Adams, R. Beaulien, M. Vassiladis, A. Wold. *Mater. Res. Bull.* **7**, 87 (1972).
- [9] C.P. Bean, J.D. Livingston. *J. Appl. Phys.* **30**, Suppl. 120S (1959).
- [10] R.D. Zysler, D. Fiorani, A.M. Testa. *J. Magn. Magn. Mater.* **224**, 5 (2001).
- [11] K. O'Grady, M. El-Hilo, R.W. Chantrell. *J. Appl. Phys.* **76**, 6368 (1994).
- [12] Е.П. Петров, Е.Л. Штурм. *ФТТ* **4**, 6 (1962).
- [13] И.В. Бондарь, Л.В. Ясюкевич. *ЖТФ* **75**, **9**, 71 (2005).
- [14] R.C. Zeller, R.O. Pohl. *Phys. Rev. B* **4**, 2029 (1971).