

05

Магнитные свойства композиционных материалов на основе твердого раствора типа $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{MeSe})_x$ ($\text{Me} = \text{Mn}, \text{Fe}$) и полиэтилена

© У.Ф. Самедова, Ш.М. Гасанли

Институт физики АН Азербайджана,
AZ-1143 Баку, Азербайджан
e-mail: neytrino7@gmail.com, hasanli_sh@rambler.ru

(Поступило в Редакцию 29 ноября 2016 г. В окончательной редакции 7 февраля 2018 г.)

В широком температурном интервале 100–300 К исследованы основные магнитные характеристики (H_c , M_r , M и M_s) твердых растворов типа $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{MeSe})_x$ ($\text{Me} = \text{Mn}, \text{Fe}$). При низких температурах установлено наличие магнитного фазового перехода у всех исследованных твердых растворов, а также из зависимостей намагничивания от температуры определены температуры Нееля. Показано, что температурные зависимости коэрцитивной силы H_c и намагниченности M описаны с помощью теории тепловой релаксации (тепловой флуктуации).

DOI: 10.21883/JTF.2018.08.46308.2115

Введение

В настоящее время магнитные материалы обеспечивают решения многих технических проблем, что способствует заметной степени научно-технического прогресса в современном мире. Например, можно отметить мягкие и твердые магнитные материалы в электро- и радиотехнике, двигатели и генераторы, СВЧ технологии, магнитной памяти и многие другие [1].

На расстояниях порядка размера атома или около десяти атомных размеров (около нанометра) ожидаются новые различные магнитные эффекты в результате того, что диапазон обменного взаимодействия, который приводит к магнитному упорядочению (ферромагнитного или антиферромагнитного), составляет несколько межатомных расстояний. В последнее десятилетие был достигнут определенный прогресс в разработке многослойных магнитных пленок и искусственных магнитных структур, в которых появляются новые эффекты, обусловленные взаимодействием „магнитного электрона“ в искусственно созданных наноразмерных структурах. В соответствии с разработанной методикой на этих принципах в устройствах используется сочетание магнетизма и электроники, поэтому мы можем говорить о рождении новой области магнетизма и технологии — магнитоэлектрика [2]. В связи с этим в последние годы стал более актуальным вопрос о создании материалов, которые одновременно обладают магнитными, оптическими и полупроводниковыми свойствами [2–8]. Например, введение атомов переходных элементов с незаполненной $3d$ -оболочкой, в частности, атомов марганца в соединении $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ дало возможность получать материалы с температурой Кюри 350 К. Отметим, что в настоящее время композиционные материалы на основе диэлектрических, полупроводниковых и других проводящих матриц с магнитными наночастицами

проявляют также ряд необычных эффектов [8–11]. Исследование таких композитных систем в магнитном поле представляет интерес как с фундаментальной, так и с практической точки зрения. Путем изменения проводимости самой матрицы, а также размеров и концентраций наночастиц, можно эффективно управлять знаком, величиной и видом магнитополевой зависимости магнетосопротивления. Таким способом можно получать композиты, проявляющие гигантский, колоссальный, туннельный, изотропный или анизотропный по характеру магниторезистивный эффект (МРЭ), и выявить основные физические механизмы процесса протекания тока в них [12–14].

Настоящая работа посвящена исследованию магнитных свойств композитных пленок на основе полиэтилена и твердых растворов типа $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{MeSe})_x$ ($\text{Me} = \text{Mn}, \text{Fe}$).

Методика эксперимента

Тройное соединение CuInSe_2 и кристаллы, содержащие FeSe и MnSe , были синтезированы из особо чистых элементов (индия In-000, высокой чистоты селена 17-3, электролитической меди, железа карбонильного (квалификации ТУ-6-09-3000-78), электролитического марганца). Методика синтеза образцов приведена в нашей работе [6]. В качестве объектов исследования были взяты полиэтилен (ПЭ) и твердый раствор типа $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{MeSe})_x$ ($\text{Me} = \text{Mn}, \text{Fe}$). Содержания компонентов в следующем составе: № 1 — 30% X_1 + 70% ПЭ ($X_1 = \text{FeSe}$), № 2 — 40% X + 70% ПЭ ($X = 10 \text{ mol\% FeSe} + 90 \text{ mol\% CuInSe}_2$) и № 3 — 40% Y + 70% ПЭ ($Y = 10 \text{ mol\% MnSe} + 90 \text{ mol\% CuInSe}_2$). Тонкопленочные композиты были получены из гомогенной смеси порошков компонентов путем горячего прессования [5]. Для измерения элек-

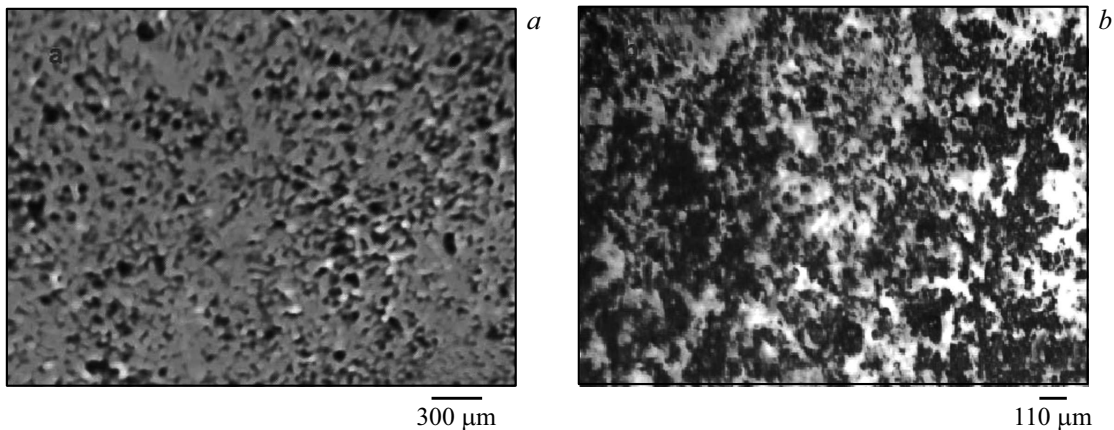


Рис. 1. Морфология поверхности композита: *a* — 25% *X* + 75% ПЭ, *b* — 60% *X* + 40% ПЭ.

трофизических и магнитных характеристик на образцах были созданы измерительные электроды с помощью серебряной пасты. Отметим, что при совместном синтезе компоненты не смачивают друг друга и магнитные частицы группируются в отдельные гранулы. Как видно из рис. 1, *a*, композиты, взятые при концентрации ферромагнитных частиц ниже порога перколяции, имеют ярко выраженную гранулярную структуру и достаточно четкую границу с диэлектрической матрицей (Altami MET 3M). Однако, как видно из рис. 1, *b*, с ростом процентного содержания магнитных частиц в некоторых частях композита гранулы начинают замыкаться в мостики. Из анализа диаграммы состояния установлено [15], что растворимость FeSe в системе $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{FeSe})_x$ равна $\sim 17\%$, а для MnSe соответственно равна $\sim 15\%$. Из рентгеновской дифрактограммы установлено, что кристаллическая структура соединений относится к упорядоченной структуре халькопирита, что следует из наличия типичных рефлексов типа (112), (220/204), (116/312), (316/332) [6]. Исследуемые твердые растворы однофазны.

Магнитные характеристики были измерены на свежеприготовленных композитах. Измерения проведены вибрационным методом с помощью магнетометра Lakshore 7404VSM. Перед измерениями образцы были размагничены. Исследования параметров композитов проведены в интервале температур 77–300 К. Измерительный диапазон магнитного поля был равен 0–10 кОе.

Обсуждение экспериментальных результатов

Экспериментальные результаты указывают на наличие ферромагнитного упорядочения во всех исследованных твердых растворах (за исключением матрицы CuInSe_2). CuInSe_2 в нормальном состоянии является диамагнитным материалом (рис. 2, *a*), что хорошо согласуется с данными работы [16], согласно которой причиной диамагнитности CuInSe_2 в нормальном состоянии явля-

ется вырождение электронных оболочек катионов. Полученные экспериментальные результаты показывают, что замещения атомов меди и индия атомами марганца и железа приводят к устранению вырождения, в результате которого магнитная восприимчивость композитов имеет положительные значения.

На рис. 3, 4 представлены температурные зависимости намагниченности M , остаточной намагниченности M_r , насыщения намагниченности M_s и обратной величины магнитной восприимчивости $1/\chi$.

Отметим, что температурные зависимости намагниченности M и обратной величины магнитной восприимчивости $1/\chi$ взяты при значении магнитного поля $H = 4 \text{ кОе}$. Из рисунков видно, что независимо от типа наполнителя температурные зависимости M_r , M_s , M носят сложный характер, а именно

а) для образца № 1 — 30% X_1 + 70% ПЭ ($X_1 = \text{FeSe}$ бинарное соединение) с уменьшением температуры величина намагниченности M растет до максимального значения и с дальнейшим понижением температуры уменьшается. Величина насыщения намагниченности M_s носит аналогичный характер, а значения остаточной намагниченности M_r с уменьшением температуры резко, а затем монотонно растут;

б) для образца № 2 — 40% X + 60% ПЭ ($X = 10 \text{ mol\% FeSe} + 90 \text{ mol\% CuInSe}_2$) величина намагниченности M с уменьшением температуры резко растет при $T = 173 \text{ К}$ (температура Нееля), достигает максимального значения и с дальнейшим уменьшением температуры монотонно растет;

с) для образца № 3 — 40% Y + 60% ПЭ ($Y = 10 \text{ mol\% MnSe} + 90 \text{ mol\% CuInSe}_2$) величина намагниченности M с уменьшением температуры резко растет при $T = 172 \text{ К}$ (температура Нееля), достигает максимального значения и с дальнейшим понижением температуры монотонно уменьшается. Отметим, что величина температуры Нееля, полученная для образца 40% Y + 60% ПЭ ($Y = 10 \text{ mol\% MnSe} + 90 \text{ mol\% CuInSe}_2$), хорошо согласуется с данными работы [16];

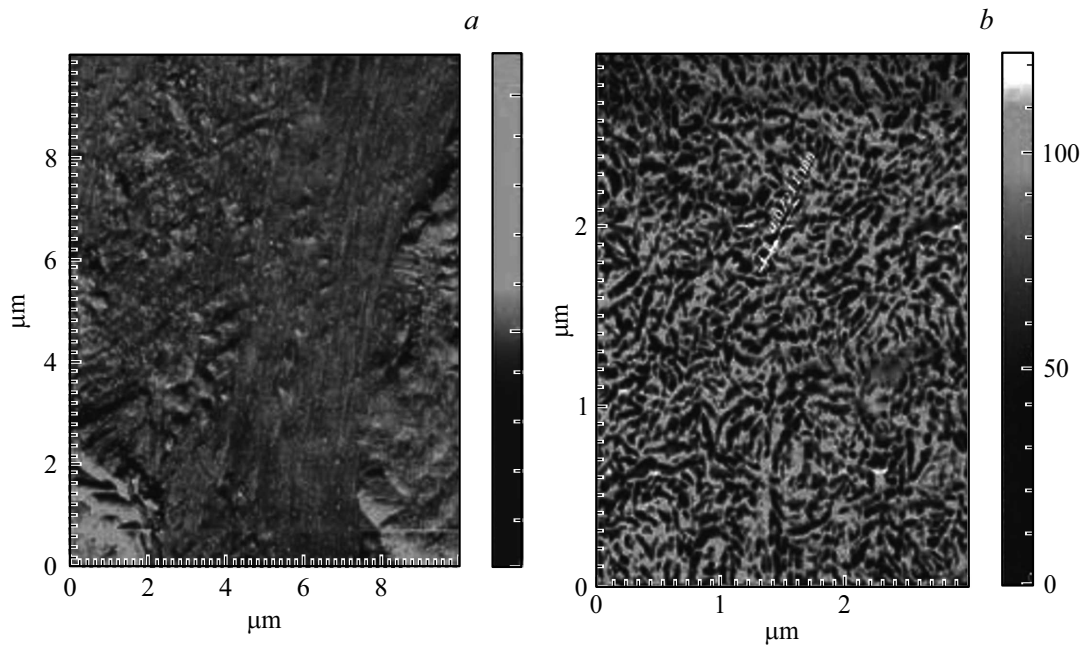


Рис. 2. Микрофотография композитов (АСМ): *a* — диамагнитный CuInSe₂, *b* — ферромагнитный 50%*X* + 50% ПЭ.

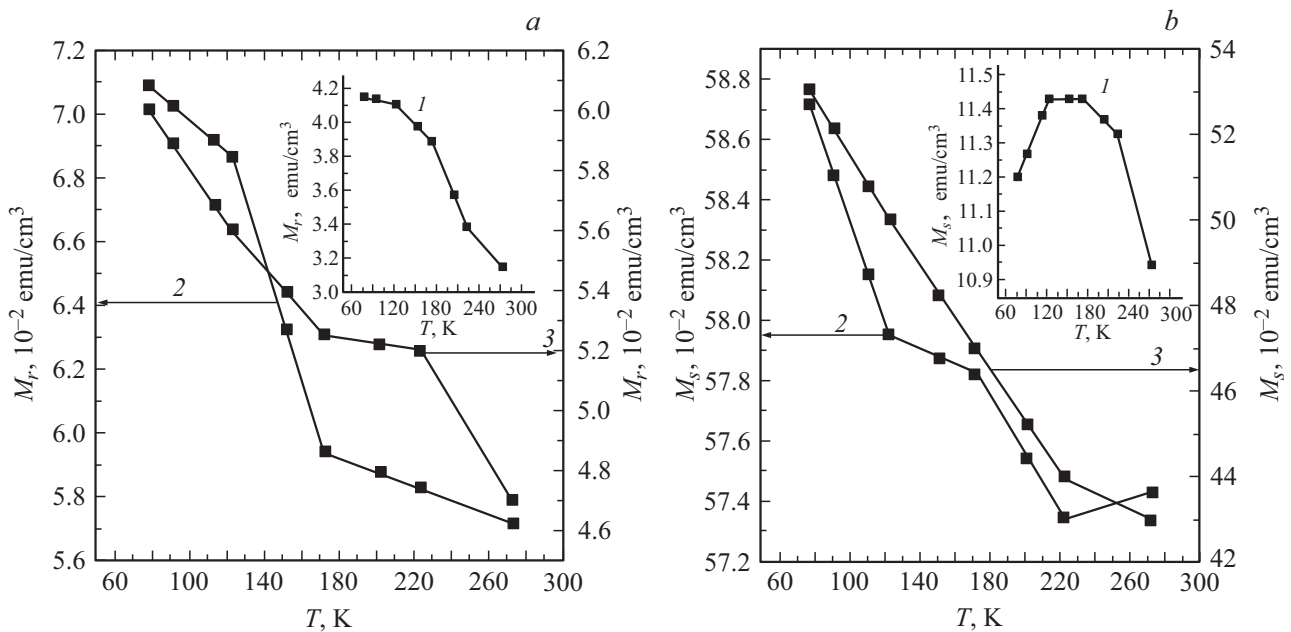


Рис. 3. Температурные зависимости остаточного намагничивания и насыщения намагниченности: 1 — 30%*X*₁ + 70% ПЭ, 2 — 40%*X* + 60% ПЭ, 3 — 40%*Y* + 60% ПЭ.

д) для образцов № 2,3 значения температурных зависимостей остаточной намагниченности M_r , насыщения намагниченности M_s носят одинаковый характер, а именно с уменьшением температуры в начале монотонно, а затем резко растут;

е) из рис. 5 видно, что независимо от типа наполнителя величина коэрцитивной силы H_c растет с уменьшением температуры. При этом наибольшая величина H_c наблюдается для образца № 1 $H_c = 796$ Ое.

При обработке экспериментальных результатов изменений магнитной восприимчивости обычно используют обратную температурную зависимость магнитной восприимчивости $1/\chi = f(T)$ [16]. Согласно работе [16], зависимости $1/\chi = f(T)$ позволяют определить асимптотические температуры $\theta_{\text{эф}}$ (константа Вейса). Из температурной зависимости обратной величины магнитной восприимчивости (образец № 1) видно, что с уменьшением температуры величина $1/\chi$ резко уменьшает-

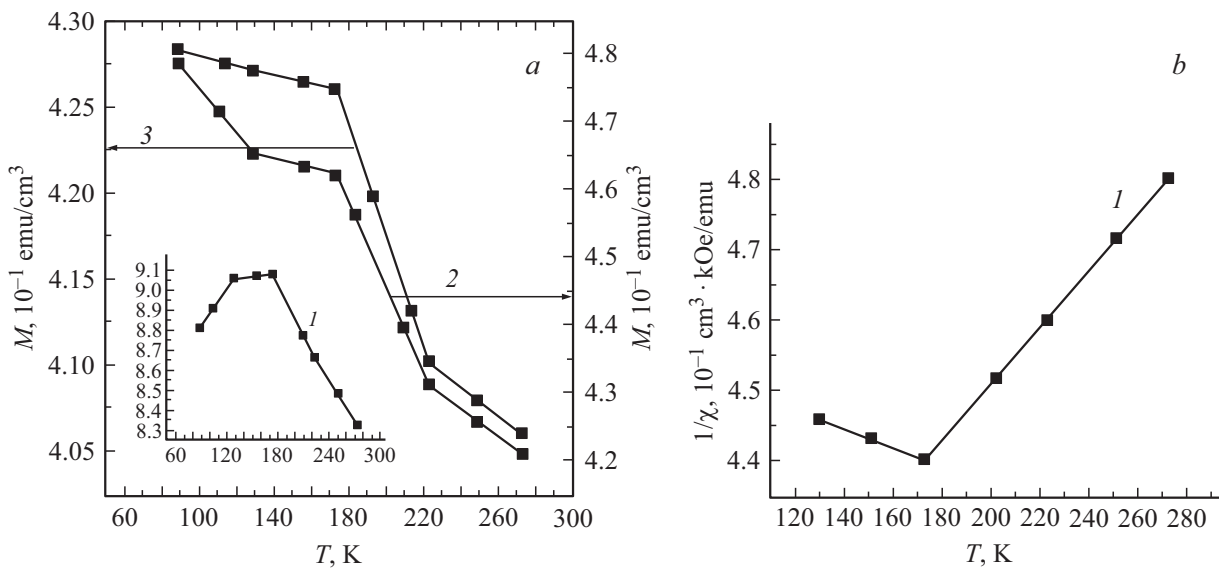


Рис. 4. Температурные зависимости намагничивания и магнитной восприимчивости: 1 — 30% X_1 + 70% ПЭ, 2 — 40% X + 60% ПЭ, 3 — 40% Y + 60% ПЭ.

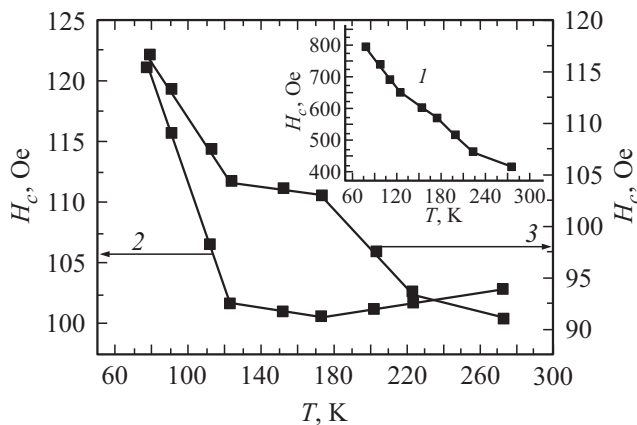


Рис. 5. Зависимость коэрцитивной силы от температуры: 1 — 30% X_1 + 70% ПЭ, 2 — 40% X + 60% ПЭ, 3 — 40% Y + 60% ПЭ.

ся до минимального значения, а затем с дальнейшим уменьшением температуры монотонно растет (рис. 4) (зависимости $1/\chi = f(T)$ для образцов № 2 и 3 носят аналогичный характер). Для исследованных образцов путем экстраполяции зависимости $1/\chi = f(T)$ в область низких температур были найдены величины ($\theta_{\text{эф}}$) (см. таблицу).

Значения констант Вейсса

№ образца	$\theta_{\text{эф}}$, K
1	-149
2	-148
3	-137

По данным работ [16–21] появление максимума на температурных зависимостях $M = F(T)$ свидетельствует о наличии магнитного фазового перехода в исследуемых композитах. При этом, согласно работе [16], в 3d-переходных элементах при изменениях температуры, концентрации и магнитного поля может иметь место магнитный фазовый переход с изменением спинового состояния. Кроме того, асимптотическая зависимость $1/\chi = f(T)$ также может быть следствием магнитного фазового перехода, обусловленного изменением спинового состояния [16]. Согласно работе [21], при низких температурах не исключено, что в антиферромагнитном состоянии магнитные моменты подрешеток не строго антипараллельны, имеет место слабый ферромагнетизм. Кроме того, ниже температуры Нееля в антиферромагнитном материале суммы магнитных моментов приблизительно равны и направлены противоположно. Несмотря на это, суммарный магнитный момент доменов не равен нулю [20], и магнитная восприимчивость в антиферромагнитном состоянии в сумме положительна. Подтверждением этого является полученный экспериментальный результат (рис. 4).

Отметим, что при переходе образцов в антиферромагнитное состояние в основном изменяется магнитная упорядоченность, а именно она уменьшается, в результате которой уменьшаются численные значения M , M_r , $M_s - F(T)$.

В работе [22] основными факторами, влияющими на магнитные параметры материалов являются: магнитная анизотропия, размеры частиц, температура (температурная флуктуация магнитных моментов доменов), дефектность материала. Дело в том, что препятствиями, мешающими свободному перемещению доменных границ при воздействии магнитного поля на материал, являются

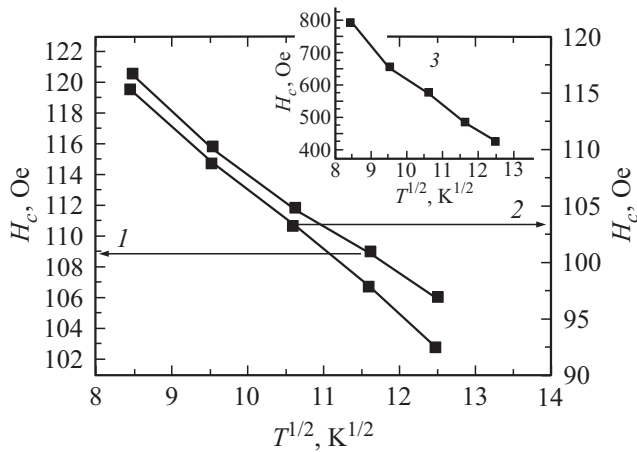


Рис. 6. Температурная зависимость коэрцитивной силы для исследованных композитов: 1 — 30% X_1 + 70% ПЭ, 2 — 40% X + 60% ПЭ, 3 — 40% Y + 60% ПЭ.

ся микроскопические поры, побочные фазы, дефектные участки кристаллической решетки и др. Кроме того, с ростом температуры, с одной стороны, уменьшается магнитная анизотропия, другими словами уменьшаются как препятствия, мешающие свободному перемещению доменных границ, так и силы, мешающие поворотам доменных моментов, с другой стороны, за счет тепловой энергии уменьшаются силы, действующие на магнитные моменты взаимодействующих атомов. В результате при значении температуры $T = T_N$ суммарный магнитный момент соседних атомов приближается к минимальному значению. При температурах $T > T_N$ за счет роста тепловой энергии значения магнитных параметров M, M_s, M_r, H_c уменьшаются.

С учетом вышеизложенного экспериментальные результаты могут быть объяснены следующим образом. Без магнитного поля магнитные моменты доменов ориентированы хаотично. При включении внешнего магнитного поля для поворота магнитного момента атомов в направлении магнитного поля необходимо преодолеть некоторый энергетический барьер. С другой стороны, тепловая энергия (КТ) приводит к тепловой флуктуации амплитуды магнитных моментов доменов. Причем чем больше температура, тем больше КТ и соответственно будет большей амплитуда тепловых флуктуаций магнитных моментов (разупорядоченность доменов). В результате при $H = \text{const}$ с ростом температуры уменьшаются величины магнитных параметров H_c, M_r, M_s, M , что подтверждается экспериментальными результатами (рис. 3–5). В частности, согласно работе [23], с учетом тепловой флуктуации температурная зависимость коэрцитивной силы H_c хорошо описывается формулой

$$H_c(T) = H_c(0) \left(1 - (T/T_B)^{1/2} \right), \quad (1)$$

где T_B — температура блокировки.

Как видно из рис. 6, уменьшение коэрцитивной силы H_c с ростом температуры хорошо описывается по степенному закону $H_c \sim T^{1/2}$. Кроме того, формула (1) позволяет определить температуры блокировки для исследованных композитов, которые были определены путем экстраполяции прямолинейного участка зависимости $H_c \sim T^{1/2}$ к точке $H_c = 0$ на оси ординат, которые соответственно равны $T_B = 127, 173$ и 223 К. Отметим, что все численные значения T_B не превышают температуры Кюри $T = 350$ К твердого раствора. По этой причине температурные зависимости $H_c(T)$ и $M(T)$ могут быть описаны с помощью выражений теории тепловой флуктуации.

Причиной наблюдаемого роста коэрцитивной силы H_c с уменьшением температуры наряду с другими факторами может быть и зависимость H_c от коэффициента магнитной анизотропии K [24]

$$H_c = \frac{2K}{M_s}. \quad (2)$$

Здесь M_s — спонтанная намагниченность.

Согласно закону Акулова [17], связь между K и другими магнитными параметрами описывается с помощью формулы (3)

$$\frac{M(H)}{M_s} = 1 - \frac{2}{15} \left(\frac{H_a}{H} \right)^2, \quad (3)$$

где $H_a = 2K/M_s$ — поле локальной магнитной анизотропии частиц.

Отметим, что формула (3) описывает намагниченность насыщения в поликристаллах с крупными зернами, не связанными с взаимодействиями [17]. Полученные нами результаты показывают, что этот закон также справедлив для магнитных микрочастиц. Как видно из рис. 7, зависимость H_a от T хорошо описывается с помощью формулы

$$H_a(T) = H_a(0) - CT^{5/2}, \quad (4)$$

где величина $C = AK^{-5/2}$, A — постоянная.

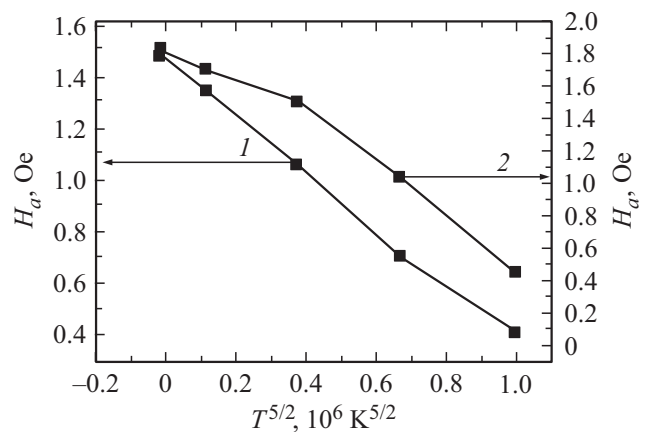


Рис. 7. Зависимость локальной магнитной анизотропии от температуры: 1 — 40% X + 60% ПЭ, 2 — 40% Y + 60% ПЭ.

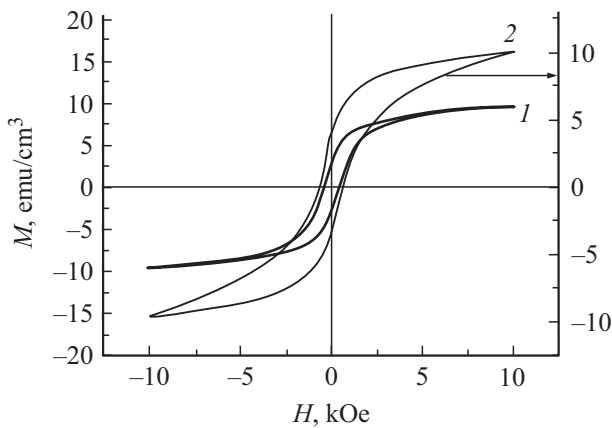


Рис. 8. Изменение намагничивания от значения магнитного поля при различных температурах 30% X_1 + 70% ПЭ ($X_1 = \text{FeSe}$). T : 1 — 290, 2 — 77 К.

В свою очередь, величина локальной магнитной анизотропии магнитных частиц H_a может быть обусловлена как вкладом кристаллографической магнитной анизотропии, так и вкладом анизотропии, наведенной внутренними напряжениями, а также вкладом анизотропии магнитных частиц. В работе [17] показано, что величина локальной анизотропии, связанной с анизотропией магнитных частиц, зависит от M_s линейно.

Согласно работам [24,25], локальную анизотропию исследуемых магнитных частиц в первую очередь следует связывать с анизотропией формы этих частиц. Таким образом, с уменьшением температуры, с одной стороны, увеличиваются значения коэффициента магнитной анизотропии K . С другой стороны, также уменьшается тепловая флуктуация магнитных моментов доменов, в результате этого, согласно формуле (2), растет величина H_c . В связи с этим должна увеличиваться площадь петли гистерезиса, что подтверждается экспериментальным результатом (рис. 8).

Заключение

Изучение магнитных свойств в интервале температур 77–300 К показывает на наличие ферромагнитного упорядочения во всех исследованных твердых растворах. Для магнитных композитов исследованы температурные зависимости основных магнитных параметров H_c , M_r , K и M_s и определены температуры Нееля и характеристические температуры. Установлено, что температурные зависимости коэрцитивной силы H_c и остаточной намагниченности M_r магнитных частиц описываются с помощью выражений теории тепловой флуктуации. Предполагается, что основной вклад в поле локальной магнитной анизотропии K магнитных частиц наряду с другими факторами вносит также и анизотропия формы самих частиц.

Магнитные характеристики были измерены в Институте физики при Латвийском государственном университете.

Список литературы

- [1] Летюка Л.М. Технология производства материалов магнитной электроники. М.: Металлургия, 1994. 300 с.
- [2] Коутса Т., Микина Дж. Современные проблемы полупроводниковой энергии. М.: Мир, 1988. 307 с.
- [3] Боднарь И.В., Руд В.У. // Журнал прикладной спектроскопии. 2006. Т. 73. Вып. 4. С. 502–505.
- [4] Гаджиев Т.М., Бабаев А.А., Магомедова Дж.Х., Хохлачев П.П. // Неорганические материалы. 2008. Т. 44. Вып. 12. С. 1436–1440.
- [5] Gashimov A.M., Gasanly Sh.M., Samedova U.F. // Surf. Engineer. Appl. Electrochem. 2010. Vol. 46. N 1. P. 75–79.
- [6] Gasanly Sh.M., Abdurragimov A.A., Samadova U.F. // Surf. Engineer. Appl. Electrochem. 2012. Vol. 48. N 5. P. 439–443.
- [7] Hasanly Sh.M., Basalaev Yu.M., Samedova U.F. // Semiconductors. 2014. Vol. 48. N 4. P. 417–422.
- [8] Hirota E., Sakakima H., Inomata K. // Springer. 2002. Vol. 30. P. 177–179.
- [9] Никитин С.А. Гигантское магнитосопротивление. // Соросовский образовательный журнал. 2004. Т. 8. Вып. 2. С. 92–98.
- [10] Mitani S., Fujimori H., Ohnuma S. // JMMM. 1997. Vol. 165. P. 141–148.
- [11] Sionczewski J.C. // Phys. Rev. B. 1989. Vol. 39. P. 6995–7002.
- [12] Rao C.N.R., Raveau B. World Scientific Publishing Co. 1998. P. 2. P. 356.
- [13] Honda S., Okada T., Nawate M. // JMMM. 1997. Vol. 165. P. 153–156.
- [14] Gerber A., Milner A., Groisman B., Karpovsky M., Gladkikh A. // Phys. Rev. B. 1997. Vol. 55. N 10. P. 6446–6452.
- [15] Мирзоева Р.Дж., Аллазова Н.М., Бабанлы М.Б. Вестник Бакинского ун-та. Баку. 2005. № 1. С. 20–25.
- [16] Янушкевич К.Н., Викторов И.Р., Боднарь И.В. // ФТТ. 2009. Т. 51. Вып. 1. С. 104–108.
- [17] Комогорцев С.В., Исхаков Р.С., Балаев А.Д., Кудашов А.Г., Окотруб А.В., Смирнов С.И. // ФТТ. 2007. Т. 49. Вып. 4. С. 700–703.
- [18] Vozorth R. Ferromagnetism. II. М. 1957. 784 p.
- [19] Вонсовский С.В. Магнетизм. М.: Наука, 1971. С. 736.
- [20] Дмитриев А.И., Коплак О.В., Натаи А., Токоро Н., Ohkoshi S., Моргунов Р.Б. // ФТТ. 2013. Т. 55. Вып. 11. С. 2140–2147.
- [21] Никитин С.А. // Соросовский образовательный журнал. 1996. № 11. С. 87–95.
- [22] Пасынков В.В., Сорокин В.С. Материалы электронной техники. М.: Высшая школа, 1986. 240 с.
- [23] Jacobs I.S., Bean C.P. Fine Particles; Superparamagnetism. / Eds G.T. Rado, H. Suhl. Magnetism 3. NY: Academic Press, 1963. 272 p.
- [24] Елсуков Е.П., Розанов К.Н., Ломаева С.Ф., Осипов А.В., Петров Д.А., Старостенко С.Н., Шуравин А.С., Ульянов А.Л., Чулкина А.А., Сурнин Д.В. // ЖТФ. 2009. Т. 79. Вып. 4. С. 125–130.
- [25] Коротков Л.Н., Ситников А.В., Тарасов Д.П. // ЖТФ. 2011. Т. 81. Вып. 4. С. 125–127.