

# COMPORTAMIENTO SUPERPARAMAGNÉTICO DE ALEACIONES $(\text{CuGaSe}_2)_{1-x}(\text{FeSe})_x$ CON $x = 0,1, 0,3$ Y $0,4$

M. Soto,<sup>1,2,\*</sup> P. Grima-Gallardo,<sup>1</sup> M. Quintero,<sup>1</sup> M. Salas,<sup>1,3</sup> S. Torres,<sup>1</sup>  
L. Nieves,<sup>1</sup> R. Tovar<sup>1</sup> y E. Rondón<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Centro de Estudios en Semiconductores, Departamento de Física, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela

<sup>2</sup>Facultad de Ingeniería, Núcleo Alberto Adriani, Universidad de Los Andes, El Vigía, Mérida, Venezuela

<sup>3</sup>Programa Ciencias de la Educación, UNELLEZ, Guanare, Portuguesa, Venezuela

Recibido: 22/04/2015 Corregido: 10/07/2015 Aceptado: 07/08/2015

**RESUMEN** Se realizaron medidas de susceptibilidad magnética en el sistema de aleaciones  $(\text{CuGaSe}_2)_{1-x}(\text{FeSe})_x$  con  $x = 0,1, 0,3$  y  $0,4$  usando la técnica del Dispositivo Superconductor de Interferencia Cuántica (DSIC) en la configuración de Corriente Directa (CD) y el protocolo de Enfriamiento Sin Campo–Enfriamiento con Campo (ESC–EC). Se encontró que la incorporación de los átomos magnéticos de Fe en la matriz diamagnética del  $\text{CuGaSe}_2$  produce que las aleaciones se comporten como sistemas nanoscópicos superparamagnéticos con una temperatura de bloqueo cercana a la temperatura ambiente (300 K). Adicionalmente, la aleación con composición  $x = 0,4$  presenta una transición superconductor a la temperatura  $T_c = 5$  K. **Palabras claves:** susceptibilidad magnética, aleaciones, calcopiritas,  $\text{CuGaSe}_2$ , FeSe.

## SUPERPARAMAGNETIC BEHAVIOR OF THE ALLOY SYSTEM $(\text{CuGaSe}_2)_{1-x}(\text{FeSe})_x$ WITH $x = 0,1, 0,3$ AND $0,4$

**ABSTRACT** Magnetic susceptibility measurements in polycrystalline samples belonging to the  $(\text{CuGaSe}_2)_{1-x}(\text{FeSe})_x$  alloy system with  $x = 0,1, 0,3$  and  $0,4$  were performed using the Superconducting Quantum Interference Device (SQUID) technique in the Direct Current (DC) configuration and the Zero Field Cooling–Field Cooling (ZFC–FC) protocol. It was found that the inclusion of magnetic Fe atoms in the diamagnetic  $\text{CuGaSe}_2$  matrix produces superparamagnetic nanoscopic alloys with a blocking temperature close to 300 K. Additionally, a transition to the superconductor state, with a critical temperature  $T_c = 5$  K, was observed for  $x = 0,4$ . **Keywords:** magnetic susceptibility, alloys, chalcopyrites,  $\text{CuGaSe}_2$  and FeSe.

## INTRODUCCIÓN

El descubrimiento del ferro-magnetismo (FM) a temperatura ambiente en los compuestos con estructura calcopirita del tipo  $II-IV-V_2$  aleados con Mn ha generado un renovado interés en el estudio de estas aleaciones.<sup>1</sup> Adicionalmente, cálculos *ab initio* han sugerido que los compuestos de la familia  $I-III-VI_2$ , al alearse con metales de transición (MT),<sup>2,3</sup> también pueden presentar FM a temperatura ambiente. Particularmente, se ha demostrado que para la familia  $I-III-VI_2$  la sustitución en el si-

tio III con un  $MT^{+2}$  estabiliza el estado FM generando huecos, mientras que la sustitución en el sitio I produce electrones; pero aun así, da lugar a una interacción FM predominante debido a que se generan interacciones entre los huecos con el momento local de los electrones de la capa d de los átomos del  $MT^{+2}$ .

Las aleaciones de compuestos  $I-III-VI_2$  con Fe como MT han sido relativamente poco estudiadas. En uno de los primeros reportes (2001) se estudió la solubilidad del FeSe en los compuestos  $\text{CuAlSe}_2$ ,  $\text{CuGaSe}_2$  y  $\text{CuInSe}_2$ , encontrando que ésta es del orden del 70 % molar;<sup>4</sup> sin embargo, más recientemente

te (2013), se encontró que la solubilidad del FeSe en  $\text{CuGaSe}_2$  está en el rango de 40–50% molar ya que para la composición 50% molar se observaban trazas de la fase FeSe.<sup>5</sup>

Con respecto a las propiedades magnéticas, también de forma reciente (2012) se reportó que las aleaciones  $(\text{CuInTe}_2)_{1-x}(\text{FeTe})_x$  y  $(\text{CuGaTe}_2)_{1-x}(\text{FeTe})_x$  con  $x = 1/2$  (i.e.  $\text{CuFeInTe}_3$  y  $\text{CuFeGaTe}_3$ ) se comportan como sistemas nanoscópicos en el estado superparamagnético (SPM) con temperaturas de bloqueo  $T_B > 300$  K.<sup>6</sup> Este último resultado sugiere que estas aleaciones pudieran tener aplicaciones en el almacenamiento magnético de datos.

Siguiendo esta línea de investigación, en el presente trabajo reportamos el comportamiento magnético de las aleaciones  $(\text{CuGaSe}_2)_{1-x}(\text{FeSe})_x$  con  $x = 0, 1, 0, 3$  y  $0, 4$  usando la técnica de DSIC en la configuración CD y el protocolo EC–ESC.

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para la preparación de las muestras se empleó el método de fusión y recocido que se describe a continuación. Se utilizaron elementos puros (99,9%) de Cu, Ga, Fe y Se en cantidades estequiométricas, las cuales se introducen en una capsula de cuarzo sellada al vacío ( $10^{-4}$  Torr). Seguidamente la capsula se lleva a un horno de perfil plano y se calienta hasta los 493 K (punto de fusión del Se), dejándola a esta temperatura por 48 horas y agitando constantemente mediante un motor electromecánico. Este procedimiento garantiza la formación de especies binarias a baja temperatura impidiendo que exista gas de Se libre cuando se incrementa los valores de temperatura, lo cual podría producir, o bien la explosión de la capsula, o la formación de un lingote con deficiencia de Se.

A continuación se vuelve a subir la temperatura de forma lenta ( $10$  °C/h) hasta los 1423 K con el agitador mecánico conectado para una mejor mezcla de los componentes. Después de 24 horas, se comienza el proceso de enfriamiento a la misma tasa de  $10$  °C/h hasta la temperatura de recocido (600 K) con el agitador térmico desconectado. La capsula se deja a la temperatura de recocido durante un mes a fin de asegurar el equilibrio térmico de la(s) fase(s) presente(s). Al cabo de un mes se enfrían hasta que alcancen la temperatura ambiente desconectando la potencia eléctrica del horno.

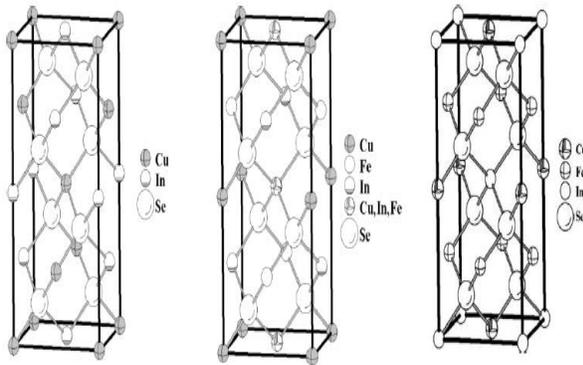
Las medidas de susceptibilidad magnética CD en función de la temperatura se realizaron usando un magnetómetro DSIC, provisto de un imán superconductor capaz de producir campos de hasta 5 T en el rango de temperaturas 2–300 K. Las muestras se envuelven en un trozo de algodón en el interior del soporte con el fin de evitar que ésta se mueva. El protocolo ESC-EC consiste en enfriar la muestra desde altas temperaturas hasta la más baja medida de temperatura posible sin campo magnético; a continuación, se aplica un pequeño campo magnético estático, y se mide la magnetización durante la etapa del calentamiento. Seguidamente se enfría de nuevo la muestra pero en presencia del campo magnético, y se mide la magnetización durante el enfriamiento.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En cuanto al aspecto cristalográfico, en trabajos anteriores en  $\text{CuFeInSe}_3$ ,  $\text{CuTaInSe}_3$ ,  $\text{CuNiGaSe}_3$  y  $\text{CuNiInSe}_3$  pertenecientes a la composición  $x = 1/2$  en las aleaciones  $(\text{Cu-III-Se}_2)_{1-x}(\text{MT-Se})_x$ , y en  $\text{CuTa}_2\text{InSe}_4$  y  $\text{CuFe}_2\text{InSe}_4$  correspondientes a  $x = 2/3$ , hemos sugerido la sucesiva transformación del grupo espacial de la calcopirita  $I\bar{4}2d$  ( $x = 0$ ) al grupo  $P\bar{4}2c$  ( $x = 1/2$ ) y, finalmente, al grupo espacial  $I\bar{4}2m$  ( $x = 2/3$ ).<sup>7–9</sup> Justificamos esta aseveración con el siguiente razonamiento: al comenzar a introducir un MT en la matriz calcopirítica, un primer efecto es el desorden de la subred catiónica antes conformada solamente por dos cationes, y que a temperatura ambiente se encuentran ordenados en dicha subred.

La introducción de un tercer catión desordena y rompe el elemento de simetría  $I$  pasando a tipo  $P$ . Los átomos del MT se introducen aleatoriamente en la subred catiónica en los sitios cristalográficos de los cationes  $I$  o  $III$  (en el caso de los compuestos  $I-III-VI_2$ ) o en los sitios  $II-IV$  (en el caso de los compuestos  $II-IV-V_2$ ); la preferencia entre un sitio u otro es todavía objeto de investigación.<sup>10,11</sup> Para un valor grande de  $x$  ya los átomos del MT no son una minoría en la subred catiónica, y se produce un reordenamiento de la estructura cristalina pasando del grupo espacial  $P\bar{4}2c$  al grupo espacial  $I\bar{4}2m$  (nuevamente ordenado). En la Figura 1 mostramos las celdas unitarias de los tres grupos espaciales nombrados.

Desde el punto de vista magnético, en la estructura calcopirita ( $x = 0$ , grupo espacial  $I\bar{4}2d$ ) no hay átomos magnéticos presentes; por lo tanto, todos los compuestos son diamagnéticos. Al comenzar a intro-



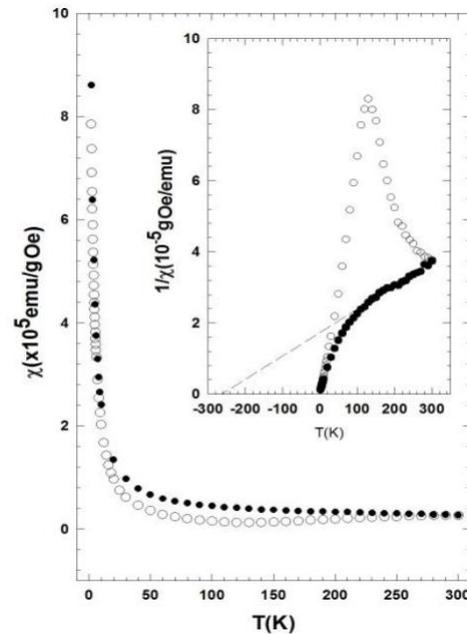
**Figura 1:** Celdas unitarias de los grupos espaciales  $I42d$  (izquierda),  $P42c$  (centro) y  $I42m$  (derecha) correspondientes al  $\text{CuInSe}_2$   $x = 0$ ,  $\text{CuFeInSe}_3$   $x = 1/2$  y  $\text{CuFe}_2\text{InSe}_4$   $x = 2/3$  del sistema de aleaciones  $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}(\text{FeSe})_x$ .<sup>12</sup>

ducir átomos de un MT, se producen huecos o electrones que producen un efecto magnético. Cuando la cantidad de átomos del MT es pequeña (valores pequeños de  $x$ ), éstos se encuentran dispersos, y la probabilidad de formación de monodominios magnéticos (clústeres) es pequeña, por lo que debe predominar una componente para- (o dia-) magnética superpuesta a una pequeña componente ferro- (o ferri-) magnética. Si observamos en la Figura 1, en la estructura cristalina de la composición  $x = 1/2$  (grupo espacial  $P42c$ ) existen dos sitios cristalográficos para el Fe: el sitio 2e ocupado solamente por Fe y el sitio 2f compartido por los tres cationes Cu, In y Fe. Es decir, existen dos subredes magnéticas, lo que permite y posibilita el estado ferrimagnético. Para  $x = 2/3$  ya no existen dos subredes magnéticas sino una sola, puesto que todo el Fe se encuentra ocupando el sitio cristalográfico 4d. Al mismo tiempo, el número de clústeres ha aumentado alcanzando muy posiblemente el valor de percolación; por lo tanto, el comportamiento debe ser del tipo ferromagnético.

Regresando al sistema de aleaciones objeto de la presente investigación, en la Figura 2 mostramos la susceptibilidad magnética ESC–EC (en emu/g Oe) de la aleación  $(\text{CuGaSe}_2)_{1-x}(\text{FeSe})_x$  con  $x = 0,1$ . El peso de la muestra en estudio fue de 118,7 mg y el campo magnético aplicado igual a 100 Gauss. Se observa que ambas curvas (ESC y EC) exhiben un comportamiento tipo paramagnético, pero con una histéresis entre las dos que comienza aproximadamente a temperatura ambiente. Este comportamiento (de histéresis entre las curvas ESC y EC) es típico de un sistema nanoscópico (presencia de clústeres magnéticos) superparamagnético con una temperatura de bloqueo

( $T_B$ ) cercana a la temperatura ambiente.<sup>13,14</sup>

Por debajo de  $T_B$  la magnetización está conformada por la superposición de dos componentes: una pequeña componente ferrimagnética que proviene de los clústeres magnéticos, más una componente paramagnética dominante que proviene de la matriz. En la misma figura hemos insertado el inverso de la susceptibilidad; en ella se observa mucho mejor la histéresis entre las curvas ESC y EC. El máximo que se observa en el inverso de la susceptibilidad de la curva ESC, aproximadamente a 130 K, se corresponde con el inicio del desbloqueo de los clústeres magnéticos. También se muestra en la curva EC una extrapolación lineal (línea a trazos) del inverso de la susceptibilidad a altas temperaturas donde se cumple la Ley de Curie. La extrapolación indica una temperatura de Curie de aproximadamente 290 K.



**Figura 2:** Susceptibilidad magnética ( $\chi$ ) de la aleación  $(\text{CuGaSe}_2)_{1-x}(\text{FeSe})_x$  con  $x = 0,1$ . Círculos blancos: enfriamiento sin campo (ESC). Círculos negros: enfriamiento con campo (EC). En el inserto se muestra el inverso de la susceptibilidad; la línea en trazos es una extrapolación lineal del inverso de la susceptibilidad EC a alta temperatura donde se cumple la Ley de Curie.

En la Figura 3 mostramos la susceptibilidad magnética ESC–EC (en emu/g Oe) de la aleación  $(\text{CuGaSe}_2)_{1-x}(\text{FeSe})_x$  con  $x = 0,3$ . El peso de la muestra en estudio fue de 115,7 mg y el campo aplicado ( $H$ ) igual a 100 Gauss. En este caso observamos claramente la histéresis entre las curvas ESC y EC con una temperatura de irreversibilidad,  $T_{irr}$ , de

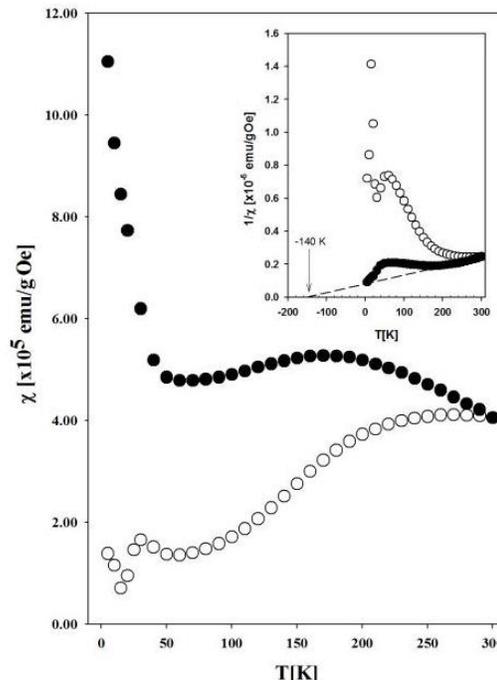
aproximadamente 300 K. La temperatura de irreversibilidad se define como la temperatura a la cual se separan las curvas ESC y EC que no necesariamente coincide con la temperatura de bloqueo,  $T_B$ . La temperatura  $T_B$  se define como la temperatura a la cual se observa un máximo en la curva ESC; este máximo está claramente definido cuando existe un solo tamaño de clústeres. En ese caso la temperatura de bloqueo,  $T_B$ , viene dada por la expresión

$$T_B = \frac{KV}{25K_B} \quad (1)$$

donde  $K$  es la densidad de energía anisotrópica del orden de  $4,8 \times 10^4 \text{ J m}^{-3}$  para el Fe,<sup>15</sup>  $V$  es el volumen crítico para el cual el tiempo de relajación de la nanopartícula es igual al tiempo de relajación de la medida ( $\tau_m = \tau$ ) y  $k_B = 1,38066 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$  es la constante de Boltzmann.

Por lo general, en los casos reales no existe un tamaño único de los clústeres, sino una distribución de tamaños y, por lo tanto, también existe una distribución de temperaturas de bloqueo. En nuestro caso observamos un máximo ancho con un valor máximo cercano a 260 K que sugiere una distribución de tamaños. Si consideramos el valor de 260 K y lo sustituimos en la ecuación (1) obtenemos un diámetro del clúster de 15,3 nm; es decir, nuestro sistema estaría compuesto por clústeres cuyos tamaños se distribuyen alrededor del valor de 15,3 nm. Sin embargo, en la curva ESC también se observa un pequeño máximo a 30 K el cual puede ser debido a clústeres de menor tamaño, de aproximadamente 7,4 nm según la ecuación (1).

El comportamiento de la curva EC confirma lo expuesto anteriormente y se interpreta de la siguiente manera. El valor inicial de la susceptibilidad magnética a 300 K ( $4 \times 10^{-5} \text{ emu/g Oe}$ ) se corresponde con el valor de la componente ferrimagnética ya que a esa temperatura la componente paramagnética es casi cero. El máximo ancho local alrededor de 180 K corresponde al valor a media altura del máximo de la curva ESC.<sup>16,17</sup> Y, finalmente, el comportamiento asintótico a alta temperatura indica que la interacción entre las nanopartículas es casi nula, lo cual era de esperarse puesto que el valor de la composición  $x$  es todavía relativamente pequeño. En el inserto de la Figura 3 hemos representado el inverso de la susceptibilidad de las curvas ESC y EC. Al igual que para la composición  $x = 0,1$  el máximo de la curva ESC a 55 K corresponde al inicio del desbloqueo de los clústeres de 15,3 nm. Por otro lado, observamos

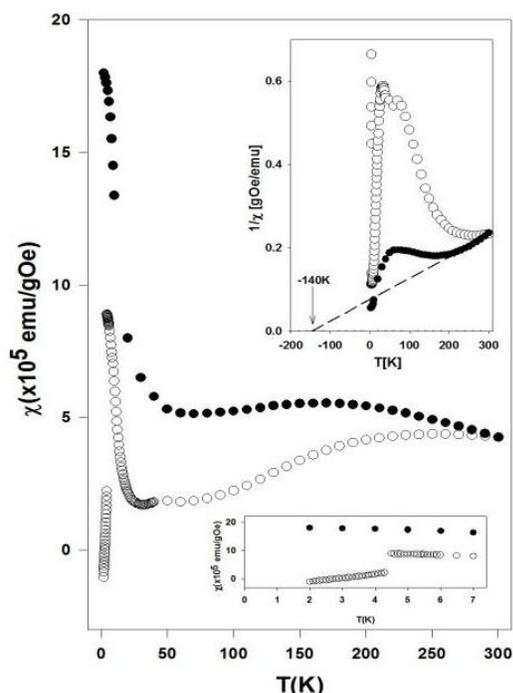


**Figura 3:** Susceptibilidad magnética ( $\chi$ ) de la aleación  $(\text{CuGaSe}_2)_{1-x}(\text{FeSe})_x$  con  $x = 0,3$ . Círculos blancos: enfriamiento sin campo (ESC). Círculos negros: enfriamiento con campo (EC). En el inserto se muestra el inverso de la susceptibilidad; la línea en trazos es una extrapolación lineal del inverso de la susceptibilidad EC a alta temperatura donde se cumple la Ley de Curie.

que la curva EC sigue la ley de Curie a altas temperaturas obteniéndose un valor de la temperatura de Curie de  $-140 \text{ K}$ .

En la Figura 4 mostramos la susceptibilidad magnética ESC-EC (en  $\text{emu/g Oe}$ ) de la aleación  $(\text{CuGaSe}_2)_{1-x}(\text{FeSe})_x$  con  $x = 0,4$ . El peso de la muestra fue de 148,0 mg y el campo aplicado ( $H$ ) igual a 100 Gauss. El comportamiento de la susceptibilidad es análogo al de la composición  $x = 0,3$ , observándose una histéresis entre las curvas ESC y EC con una temperatura de irreversibilidad cercana a la temperatura ambiente. Igualmente se percibe un máximo ancho a 260 K en la curva ESC y también un máximo ancho en la curva EC que coincide con el valor a media altura del máximo de la curva ESC. La curva EC sigue un comportamiento asintótico a bajas temperaturas indicativo que la interacción entre los clústeres es todavía pequeña. La extrapolación lineal a altas temperaturas de la curva EC muestra una temperatura de Curie cercana a los  $-140 \text{ K}$ , al igual que en la composición  $x = 0,3$  corroborando una interacción antiferromagnética a altas temperaturas entre las nanopartículas. Sin embargo, se ob-

serva un nuevo comportamiento a baja temperatura en la curva ESC: una transición abrupta a 4–5 K a un estado diamagnético (susceptibilidad magnética negativa) característica de una transición a un estado superconductor. Es conocido que la fase  $\alpha$ -FeSe tiene una transición superconductor a 8 K;<sup>18</sup> por lo tanto, la transición observada pudiera ser debida a la presencia de esta fase aunque en la difracción de rayos X no se observó la fase  $\alpha$ -FeSe.



**Figura 4:** Susceptibilidad magnética ( $\chi$ ) de la aleación  $(\text{CuGaSe}_2)_{1-x}(\text{FeSe})_x$  con  $x = 0,4$ . Círculos blancos: enfriamiento sin campo (ESC). Círculos negros: enfriamiento con campo (EC). En el inserto superior se muestra el inverso de la susceptibilidad; la línea en trazos es una extrapolación lineal del inverso de la susceptibilidad EC a alta temperatura donde se cumple la Ley de Curie. En el inserto inferior se amplifica la región a bajas temperaturas para observar con más claridad el valor de temperatura a la cual se produce la transición superconductor.

En caso que la transición no sea debida a la presencia de una fase secundaria tipo  $\alpha$ -FeSe sino a la aleación  $(\text{CuGaSe}_2)_{1-x}(\text{FeSe})_x$  con  $x = 0,4$ , sería la primera vez que se observa una transición superconductor en este tipo de aleaciones, lo que da lugar a la necesidad de realizar más experimentos y añade un nuevo foco de interés a la investigación de las aleaciones del tipo  $(\text{Cu-III-Se}_2)_{1-x}(\text{FeSe})_x$ .

## CONCLUSIONES

En el presente trabajo hemos investigado el comportamiento magnético de las aleaciones  $(\text{CuGaSe}_2)_{1-x}(\text{FeSe})_x$  con  $x = 0,1, 0,3$  y  $0,4$ . Se encontró que este sistema de aleaciones presenta características nanoscópicas con temperatura de bloqueo cercanas a la temperatura ambiente. Los clústeres tienen un diámetro aproximado de 15,3 nm aunque también se observaron clústeres más pequeños con un diámetro cercano a los 7,4 nm. Sin embargo, el tamaño de los clústeres obtenidos a partir de la ecuación (1) deben tomarse con cierta reserva pues en el cálculo hemos utilizado el valor de la constante anisotrópica de Fe en bulto, mientras que en nuestro caso el Fe se encuentra en aleación.

Para medir experimentalmente el tamaño de los clústeres magnéticos se deben utilizar técnicas tales como, microscopía por efecto túnel (STM)<sup>19</sup> o Microscopía de Fuerza Magnética (AFM)<sup>21–23</sup> que por ahora no están disponibles en el país.

Adicionalmente se observó una transición superconductor a 4–5 K en la aleación con composición  $x = 0,4$ . Se sugiere la complementación de los experimentos presentados en este trabajo con medidas de la susceptibilidad magnética en función del campo magnético aplicado y la temperatura, a fin de determinar el valor de los campos coercitivos por debajo de la temperatura de bloqueo, los cuales representan un parámetro importante para la eventual fabricación de dispositivos de almacenamiento magnéticos de datos.

## AGRADECIMIENTOS

Estamos agradecidos al CDCHT-ULA por el financiamiento del presente trabajo, código C-1630-09-05-B.

## REFERENCIAS

1. Medvedkin, G.A., Ishibashi, T., Nishi, T., Hayata, K., Hasegawa, Y., Sato, K. Room temperature ferromagnetism in novel diluted magnetic semiconductor  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeP}_2$ . *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**:L949–L951, 2000.
2. Katamani, T., Akai, H. Magnetic properties of chalcopyrite-based diluted magnetic semiconductors. *J. Supercond. Nov. Magn.*, **16**:95–97, 2003.

3. Sarkisov, S.Y., Picozzi, S. Transition-metal doping of semiconducting chalcopyrites: half-metallicity and magnetism. *J. Phys. Condens. Matter.*, **19**:016210–016223, 2007.
4. Grima-Gallardo, P., Cárdenas, K., Molina, L., Quintero, M., Ruiz, J., Delgado, G.E., Briceño, J.M. A comparative study of  $(\text{Cu-III-Se}_2)_x\text{-(FeSe)}_{1-x}$  alloys (III: Al, Ga, In) ( $0 \leq x \leq 1$ ) by X-ray diffraction, differential thermal analysis and scanning electron microscopy. *Phys. Status Solidi A*, **187**(2):395–406, 2001.
5. Soto, M., Grima-Gallardo, P., Quintero, M., Salas, M., Muñoz, M., Duran, S., Nieves, L., Moreno, E., Ramos, M.A., Briceño, J.M. Diagrama de fases de las aleaciones  $(\text{CuGaSe}_2)_{1-x}\text{(FeSe)}_x$  ( $0 < x < 0,5$ ). *Rev. LatinAm. Metal. Mat.*, en prensa.
6. Grima-Gallardo, P., Alvarado, F., Muñoz, M., Durán, S., Quintero, M., Nieves, L., Quintero, E., Tovar, R., Morocoima, M., Ramos, M.A. Superparamagnetism in  $\text{CuFeInTe}_3$  and  $\text{CuFeGaTe}_3$  alloys. *Phys. Status Solidi A*, **209**:1141–1143, 2012.
7. Mora, A.J., Delgado, G.E., Grima-Gallardo, P. Crystal structure of  $\text{CuFeInSe}_3$  from X-ray powder diffraction data. *Phys. Status Solidi A*, **204**:547–554, 2007.
8. Grima-Gallardo, P., Muñoz, M., Durán, S., Delgado, G.E., Quintero, M., Ruiz, J. Preparation and investigation of the quaternary alloy  $\text{CuTaInSe}_3$ . *Mater. Res. Bull.*, **42**:2067–2072, 2007.
9. Delgado, G.E., Mora, A.J., Grima-Gallardo, P., Durán, S., Muñoz, M., Quintero, M. Preparation and crystal structure characterization of  $\text{CuNiGaSe}_3$  and  $\text{CuNiInSe}_3$  quaternary compounds. *B. Mater. Sci.*, **33**:637–640, 2010.
10. Zhao Y.-J., Zunger, A. Electronic structure and ferromagnetism of Mn-substituted  $\text{CuAlS}_2$ ,  $\text{CuGaS}_2$ ,  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuGaSe}_2$ , and  $\text{CuGaTe}_2$ . *Phys. Rev. B*, —bf 69:075208–075212, 2004.
11. Pietnoczka, A., Bacewicz, R., Schorr, S. Local structure in  $(\text{MnS})_{2x}\text{(CuInS}_2)_{1-x}$  alloys. *Phys. Status Solidi A*, **203**:2746–2750, 2006.
12. Grima-Gallardo, P., Torres, S., Quintero, M., Nieves, L., Moreno, E., Delgado, G.E. Phase Diagram of  $(\text{CuInSe}_2)_{1-x}\text{(FeSe)}_x$  alloys. *J. Alloy. Compd.*, **630**:146–150, 2015.
13. Knobel, M., Nunes, W.C., Socolovsky, L.M., De Biasi, E., Vargas, J.M., Denardin, J.C. Superparamagnetism and other magnetic features in granular materials: a review on ideal and real systems. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **8**:2836–2845, 2008.
14. Knobel, M., Socolovsky, L.M., Vargas, J.M. Propiedades magnéticas y de transporte de sistemas nanocristalinos: conceptos básicos y aplicaciones a sistemas reales. *Rev. Mex. Fis. E*, **50**:8–28, 2004.
15. Lacroix, L.-M., Lachaize, S., Falqui, A., Blon, T., Carrey, J., Respaud, M., Dumesire, F., Amiens C., Margeat, O., Chaudret, B., Lecante, P., Snoeck E. Ultrasmall iron nanoparticles: effect of size reduction on anisotropy and magnetization. *J. Appl. Phys.*, **103**:07D521, 2008.
16. Sasaki, M., Jonsson, P.E., Takayama, H., Mamiya, H. Aging and memory effects in superparamagnets and superspin glasses. *Phys. Rev. B*, **71**:104405.1–104405.9, 2005.
17. Sankar, C.R., Vijayanand, S., Verma, S., Joy, P.A. Direct comparison of the aging and memory effects of magnetic nanoclusters and nanoparticles. *Sol. State Commun.*, **141**:307–310, 2007.
18. Hsu, F.-Ch., Luo, J.-Y., Yeh, K.-W., Chen, T.-K., Huang, T.-W., Wu, P.-M, Huang, Y.-L., Chu, Y.-Y., Yan, D.-Ch., Wu, M.-K. Superconductivity in the PbO-type structure  $\alpha\text{-FeSe}$ . *P. Natl. Acad. Sci. USA*, **105**(38):14262–14264, 2008.
19. Wiesendanger, R. Spin mapping at the nanoscale and atomic scale. *Rev. Mod. Phys.*, **81**:1495–1550, 2009.
20. Rugar, D., Mamin, H.J., Guethner, P., Tambert, S.E., Stern, J.E., Fadyen, I.Mc., Yogi, T. Magnetic force microscopy: General principles and application to longitudinal recording media. *J. Appl. Phys.* **68**:1169, 1990.

21. Rugar, D., Mamin, H.J., Guethner, P., Tambert, S.E., Stern, J.E., Fadyen, I.Mc., Yogi, T. *Microsc. Microanal. Microstructure*; 1991; 2: 649.
22. Sarid, D., Coratger, R., Ajustron, F., Beauvillain, J. Scanning force microscopy - with applications to electric, magnetic and atomic forces. *Microsc. Microanal. Microstruct.*, 2:649, 1991.
23. Hartmann, U. Magnetic force microscopy. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 29:53-87, 1999.

\***Correspondencia:** Miguel Soto, Centro de Estudios en Semiconductores, Departamento de Física, Universidad de Los Andes, Sector La Hechicera, Mérida 5101, Venezuela.

**CE:** sotomh47@gmail.com