

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.73

СИНТЕЗ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ДОПИРОВАННЫХ
КОБАЛЬТОМ ХАЛЬКОПИРИТОВ CuGaSe_2

© 2023 г. М. А. Зыкин^а, *, С. В. Голодухина^а, Н. Н. Ефимов^а

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: mzykin@gmail.com

Поступила в редакцию 27.10.2022 г.

После доработки 30.12.2022 г.

Принята к публикации 15.01.2023 г.

Получены две серии допированных кобальтом халькопиритов $\text{CuGa}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}_2$ и $\text{Cu}_{1-x/2}\text{Ga}_{1-x/2}\text{Co}_x\text{Se}_2$. Кобальт частично встраивается в структуру халькопирита, обеспечивая возникновение парамагнитных свойств, а частично остается в составе примесей селенидов кобальта. Применение высокотемпературной закалки позволяет добиться практически полного встраивания кобальта в образцах серии $\text{Cu}_{1-x/2}\text{Ga}_{1-x/2}\text{Co}_x\text{Se}_2$. В наиболее концентрированном образце $\text{Cu}_{0,9}\text{Ga}_{0,9}\text{Co}_{0,2}\text{Se}_2$ наблюдается возникновение значимого ферромагнетизма, в том числе при комнатной температуре.

Ключевые слова: халькопириты, кобальт, CuGaSe_2 , магнитные свойства, разбавленные магнитные полупроводники

DOI: 10.31857/S0044457X22601845, EDN: FLSFPM

ВВЕДЕНИЕ

Полупроводниковые соединения CuGaSe_2 и CuInSe_2 со структурой халькопирита, а также твердый раствор на их основе (известный как CIGS) в настоящее время активно исследуются как потенциальные материалы для фотовольтаики [1–3]. Эти материалы являются прямозонными полупроводниками с подходящей шириной запрещенной зоны около 1.5 эВ [4, 5] и высоким коэффициентом оптического поглощения, что делает их крайне востребованными для тонкопленочных солнечных батарей. Более того, варьируя соотношение Ga/In в твердом растворе CIGS, можно эффективно менять ширину запрещенной зоны [6] и создавать структуры с двухградIENTным профилем запрещенной зоны, существенно повышая таким образом эффективность итогового устройства [7]. На данный момент устройства на основе CIGS являются одними из наиболее эффективных среди тонкопленочных поликристаллических солнечных батарей.

С другой стороны, материалы со структурой халькопирита вызывают интерес в области полупроводниковой электроники и спинтроники. Они характеризуются алмазоподобной структурой, производной от кубической структуры сфалерита, но с удвоенной элементарной ячейкой, поскольку позиции металла (цинка в сфалерите) упорядоченно занимают два типа катионов (например, галлий и медь). При допировании алмазоподобных полупроводников (арсенида галлия

[8–12], германия [13] и др.) катионами переходных металлов возможно возникновение ферромагнитного упорядочения введенных магнитных спинов, при этом дальний магнитный порядок появляется за счет взаимодействия локализованных на 3d-оболочках неспаренных электронов со свободными носителями заряда самого материала [14]. Таким образом реализуется сочетание магнитных и полупроводниковых свойств в одном материале (такие материалы получили название разбавленных магнитных полупроводников) [15, 16].

Для соединений со структурой халькопирита было теоретически предсказано возникновение ферромагнитных свойств при допировании катионами переходных металлов [17–20]. Таким образом, CuGaSe_2 и CuInSe_2 , являясь перспективными материалами для фотовольтаики, потенциально могут сочетать в себе полупроводниковые и ферромагнитные свойства. Впоследствии были исследованы магнитные свойства CuInSe_2 [21] и CuGaSe_2 [22], допированных марганцем, которые характеризовались парамагнитным поведением. В то же время высокотемпературная закалка допированных марганцем образцов CuGaSe_2 позволила обнаружить небольшой ферромагнитный сигнал [23], что было связано с увеличением растворимости марганца в халькопирите.

Недавно был охарактеризован CuInSe_2 , допированный кобальтом, для которого было обнаружено появление слабого ферромагнитного сигнала

Таблица 1. Маркировка, состав, параметры a и c , объем элементарной ячейки V , остаточная намагниченность в расчете на моль халькопирита M_r , а также обнаруживаемые на рентгенограмме примесные фазы (в скобках указана интенсивность максимального пика этой фазы в процентах относительно максимального пика, соответствующего фазе халькопирита CuGaSe_2) для всех полученных образцов

| Образец | Состав | a , Å | c , Å | V , Å ³ | M_r , э.м.е./моль | Примеси |
|-------------|---|-------------|--------------|----------------------|------------------------|---|
| 00 | CuGaSe_2 | 5.61863(23) | 11.0266(5) | 348.10(3) | | |
| d02 | $\text{Cu}_{0.99}\text{Ga}_{0.99}\text{Co}_{0.02}\text{Se}_2$ | 5.6191(5) | 11.0279(9) | 348.19(7) | 0.054* | |
| d04 | $\text{Cu}_{0.98}\text{Ga}_{0.98}\text{Co}_{0.04}\text{Se}_2$ | 5.6183(4) | 11.0278(9) | 348.09(6) | 0.056* | |
| d08 | $\text{Cu}_{0.96}\text{Ga}_{0.96}\text{Co}_{0.08}\text{Se}_2$ | 5.6183(4) | 11.0323(7) | 348.24(5) | 0.04* | Co_3Se_4 (0.36) |
| d20 | $\text{Cu}_{0.9}\text{Ga}_{0.9}\text{Co}_{0.2}\text{Se}_2$ | 5.61605(17) | 11.0341(4) | 348.02(3) | 0.14* | Co_3Se_4 (0.8) |
| m02 | $\text{CuGa}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Se}_2$ | 5.6201(5) | 11.0285(10) | 348.35(7) | 0.046* | Se (0.3) |
| m05 | $\text{CuGa}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{Se}_2$ | 5.6183(7) | 11.0264(15) | 348.05(10) | 0* | Se (0.7) |
| m10 | $\text{CuGa}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Se}_2$ | 5.6204(4) | 11.0332(7) | 348.53(5) | 0* | Cu_7Se_4 (1.86), CoSe_2 (0.59) |
| 00q | CuGaSe_2 | 5.61632(17) | 11.0250(3) | 347.761(24) | | |
| d02q | $\text{Cu}_{0.99}\text{Ga}_{0.99}\text{Co}_{0.02}\text{Se}_2$ | 5.61761(22) | 11.0235(4) | 347.87(3) | 0.18 | |
| d04q | $\text{Cu}_{0.98}\text{Ga}_{0.98}\text{Co}_{0.04}\text{Se}_2$ | 5.61818(23) | 11.0250(5) | 347.99(3) | 0.16 | |
| d08q | $\text{Cu}_{0.96}\text{Ga}_{0.96}\text{Co}_{0.08}\text{Se}_2$ | 5.61822(9) | 11.03562(19) | 348.333(13) | 0.15 | |
| d20q | $\text{Cu}_{0.9}\text{Ga}_{0.9}\text{Co}_{0.2}\text{Se}_2$ | 5.6085(4) | 11.0456(7) | 347.44(6) | 12.8 | |
| m02q | $\text{CuGa}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{Se}_2$ | 5.6184(5) | 11.0199(10) | 347.86(7) | 0.14 | |
| m05q | $\text{CuGa}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{Se}_2$ | 5.6175(9) | 11.0239(19) | 347.87(14) | 0.19 | |
| m10q | $\text{CuGa}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Se}_2$ | 5.6142(4) | 11.0254(9) | 347.52(6) | 0.275 | Cu_7Se_4 (1.22), CoSe_2 (0.5) |

* Данные получены при температуре 4 К, для остальных образцов данные получены при 2 К.

ла [24]. Целью данной работы является получение и исследование магнитных свойств, возникающих при допировании кобальтом CuGaSe_2 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В ходе работы получены две серии образцов (полные составы приведены в табл. 1), обозначенные далее **mXX** ($\text{CuGa}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}_2$) и **dXX** ($\text{Cu}_{1-x/2}\text{Ga}_{1-x/2}\text{Co}_x\text{Se}_2$). При этом предполагалось, что в серии **mXX** будет происходить встраивание кобальта в позиции галлия, а в серии **dXX** кобальт будет встраиваться одновременно в позиции меди и галлия с сохранением зарядового баланса при замещении. Кроме того, в качестве образца сравнения был получен незамещенный образец **00** состава CuGaSe_2 . Все образцы были получены вакуумно-ампульным методом. Стехиометрические навески меди “х. ч.”, галлия (Sigma Aldrich, 99.999%), селена (Sigma Aldrich, 99.5%), кобальта “х. ч.” (стружка) в количествах, соответствующих 2 г получаемого продукта, смешивали и запаивали в кварцевых ампулах, предварительно откачанных до остаточного давления не более 0.3 Па. Ампулы помещали в вертикально расположенную трубчатую печь сопротивления и подвергали ступенчатому отжигу: нагрев до 200°C

в течение 2 ч, нагрев до 250°C в течение 8 ч, выдержка 20 ч, нагрев до 600°C в течение 12 ч, выдержка 20 ч, нагрев до 1000°C в течение 4 ч, выдержка 4 ч, нагрев до 1100°C в течение 1 ч, выдержка 1 ч, охлаждение до 800°C в течение 4 ч, выдержка 72 ч, охлаждение до комнатной температуры в режиме выключенной печи. Нагревание проводили выше температуры плавления целевой фазы CuGaSe_2 (~1040–1090°C), после чего завершали длительным отжигом при высокой температуре в твердом состоянии для достижения равновесия и кристалличности образцов. Как правило, все образцы одной серии отжигали одновременно в одной печи, т.е. условия отжига в пределах одной серии были полностью идентичными.

Приблизительно половину каждого полученного образца после извлечения из ампул перетирали в агатовой ступке, вновь помещали в откачанную (остаточное давление не более 0.3 Па) кварцевую ампулу и повторно подвергали ступенчатому отжигу в аналогичном режиме с чуть укороченным временем: нагрев до 200°C 2 ч, нагрев до 250°C 8 ч, выдержка 12 ч, нагрев до 600°C 8 ч, выдержка 8 ч, нагрев до 1000°C 4 ч, выдержка 4 ч, нагрев до 1100°C 1 ч, выдержка 1 ч, остывание до 1000°C 4 ч, выдержка 50 ч. Отжиг заканчивали за-

калкой ампул с 1000°C в воду. Такие образцы обозначены **mXXq**, **dXXq** и **00q**.

После остывания печи или закалки ампулы вскрывали, полученные поликристаллические порошки перетирали и исследовали методами рентгенофазового анализа (**РФА**), растровой электронной микроскопии и магнитометрии. В процессе вскрытия ампул в образцы иногда попадали мелкие частицы кварца, которые обнаруживали себя на рентгенограммах и микрофотографиях, но, являясь диамагнитными, не вносили никакого значимого вклада в магнитные свойства исследуемых образцов.

РФА проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение, съемка в геометрии Брэгга–Брентано). Элементный состав наиболее концентрированных образцов всех четырех серий (**m10**, **m10q**, **d20** и **d20q**) исследовали на растровом электронном микроскопе высокого разрешения Carl Zeiss NVision 40 с опцией локального рентгеноспектрального микроанализа (**РСМА**). При этом сначала проводили картирование, чтобы оценить равномерность распределения элементов по образцу, а затем исследовали элементный состав как на выбранной площади (чтобы оценить суммарное соотношение элементов в образце), так и в выбранных точках. Точки при этом выбирали как из основной фазы, так и из обнаруженных неоднородностей элементного распределения, что соответствовало определенным примесям. Из различных частей каждого образца исследовали по три площадки, в каждой из которых выбирали порядка десяти точек для исследования.

Магнитные измерения проводили на магнитометре Quantum Design PPMS-9. Для всех образцов получали зависимость намагниченности от температуры $M(T)$, которую в дальнейшем пересчитывали в зависимость произведения магнитной восприимчивости на температуру от температуры $\chi T(T)$ или обратной магнитной восприимчивости от температуры $\chi^{-1}(T)$. Как правило, эти измерения проводили в магнитном поле с напряженностью $H = 5$ кЭ (для образца **d04** в поле $H = 1.5$ кЭ). Кроме того, для всех образцов были получены зависимости намагниченности от напряженности магнитного поля $M(H)$ в интервале полей ± 50 кЭ при температуре 2 или 4 К, а для образца **d20q** — также при температурах 35 и 300 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным рентгенофазового анализа, все полученные образцы представляют собой практически чистую фазу халькопирита (на рис. 1а приведена для примера рентгенограмма наиболее интересного образца **d20q** в сравнении с референсной рентгенограммой CuGaSe_2 (карточка ICSD 75-104), пик $\sim 30^\circ$ относится к SiO_2 ампулы).

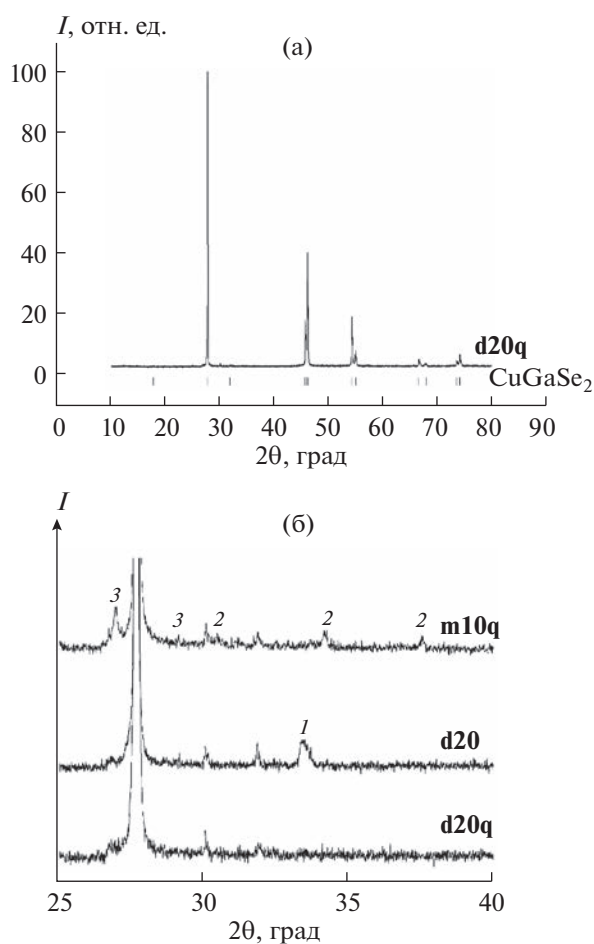


Рис. 1. Рентгенограмма образца **d20q** (а), штрихами отмечены рефлексы чистого CuGaSe_2 ; фрагменты рентгенограмм образцов **m10q**, **d20** и **d20q** в интервале углов 2θ 25° – 40° (б). Цифрами обозначены пики, соответствующие примесным фазам: 1 – Co_3Se_4 , 2 – CoSe_2 , 3 – Cu_7Se_4 .

Возникновение примесей (рис. 1б, табл. 1) наблюдается во всех незакаленных образцах **m**-серии и наиболее концентрированных образцах **d**-серии, при этом максимальная интенсивность рефлексов, относящихся к кобальтсодержащим примесям, не превышает 1%. Закалка образцов приводит к исчезновению всех примесей в образцах, за исключением образца **m10q**, где их все же становится меньше по сравнению с **m10** (необходимо отметить, что фоновый сигнал на рентгенограммах закаленных образцов не отличается от такового для незакаленных, хотя, по данным **РФА**, нельзя полностью исключать образование рентгеноаморфных примесей).

Таким образом, закалка, по-видимому, способствует большей степени встраивания кобальта в решетку CuGaSe_2 . Кроме того, встраивание облегчено в образцах **d**-серии по сравнению с образцами **m**-серии (аналогичный эффект наблюдался

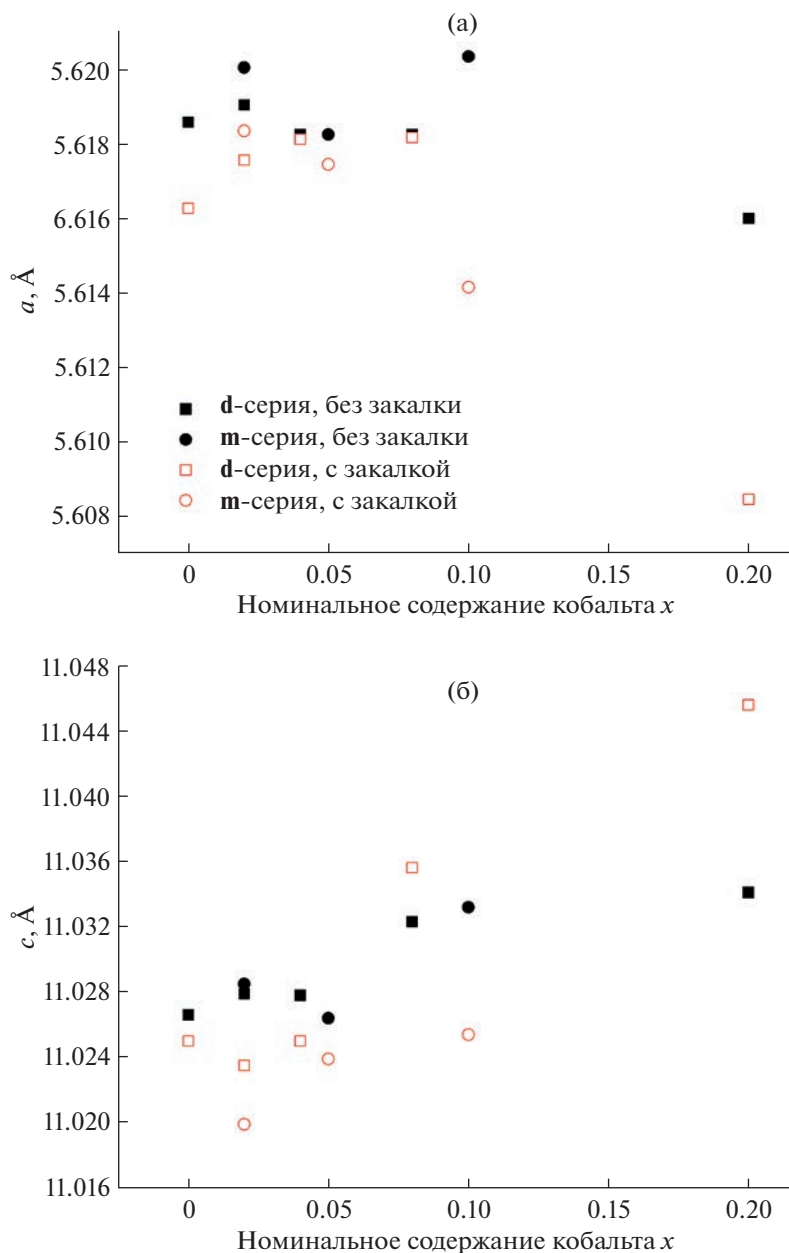


Рис. 2. Зависимости параметров элементарной ячейки a (а) и c (б) от номинального содержания кобальта x .

ранее при встраивании кобальта в кристаллическую решетку CuInSe_2 [24]). Характер изменения параметров элементарной ячейки халькопирита (табл. 1) коррелирует с фазовым составом: параметры очень слабо изменяются в незакаленных образцах (чуть больше для образцов **d**-серии) и более значительно после закалки, особенно это заметно для образца **d20q** (рис. 2).

При этом наблюдается уменьшение параметра a и увеличение параметра c . По размеру кобальт занимает промежуточное положение между медью и галлием (для КЧ 4 ионный радиус Co^{2+} составляет 0.56 Å, для Cu^+ – 0.6 Å, для Ga^{3+} – 0.47 Å

[25]), поэтому для образцов **d**-серии можно было ожидать наблюдаемое разнонаправленное изменение параметров, при этом реализуется тенденция к уменьшению тетрагонального искажения (для CuGaSe_2 $c/2a < 1$, при росте c и уменьшении a это отношение будет приближаться к 1), что также объяснимо в условиях увеличения количества разновидностей ионов, занимающих тетраэдрические позиции. В то же время для образцов **m**-серии можно было ожидать рост обоих параметров, в то время как характер их изменения аналогичен образцам **d**-серии (для наиболее концентрированных образцов). Это может косвенно

свидетельствовать о том, что кобальт предпочитает встраиваться в кристаллическую решетку CuGaSe_2 , замещая одновременно медь и галлий, а не только галлий. В пользу этого предположения говорит и появление примеси селенида меди в образцах **m**-серии. Данные микроскопического исследования наиболее концентрированных образцов подтверждают выводы РФА. На рис. 3 приведены характерные данные элементного картирования наиболее отличающихся из исследованных образцов: **d20** и **d20q** (для каждого образца исследовали три различные площадки, при этом характер полученных данных оказался идентичен). В незакаленном образце **d20** наблюдается довольно большое содержание примесных частиц селенида кобальта (на рисунке хорошо видна одна крупная и ряд более мелких частиц, в которых отсутствует галлий и медь, но есть кобальт и селен), кроме того обнаруживаются редкие очень мелкие частицы, по-видимому, металлического галлия. Согласно данным РСМА для частиц селенида кобальта, соотношение элементов в них соответствует составу $\text{Co}_{1.00(9)}\text{Se}_{1.24(9)}$, что удовлетворительно совпадает с фазой Co_3Se_4 , обнаруживаемой на рентгенограмме. После закалки в образце **d20q** наблюдается гораздо более равномерное распределение элементов и резкое уменьшение (на порядки) содержания примеси селенида кобальта: обнаруживаются лишь очень редкие и мелкие неоднородности в распределении галлия и кобальта. Картина для образца **m10** качественно похожа на незакаленный образец **d20**: наблюдается довольно большое количество примеси селенида кобальта, а также некоторое количество примеси селенида меди, надежно определить соотношение элементов в которых не удалось. В образце **m10q** по-прежнему наблюдается некоторое количество примеси селенида кобальта, но существенно меньшее по сравнению с незакаленным образцом **m10**.

Суммарное соотношение элементов в исследованных образцах, а также состав основной фазы, полученные с помощью РСМА, приведены в табл. 2.

Суммарное соотношение элементов во всех образцах близко к заложенному в процессе синтеза. При этом только в образце **d20q** количество кобальта в основной фазе совпадает с общим его содержанием в образце. Таким образом, в образце **d20q** практически весь кобальт встраивается в решетку халькопирита, тогда как в остальных образцах значительная часть кобальта оказывается в виде примесей селенида кобальта, которые наблюдаются как на рентгенограммах, так и на микрофотографиях (по данным РСМА). Можно также отметить, что различие между содержанием кобальта в основной фазе и его суммарным содержанием меньше для образца **m10q** и наиболее

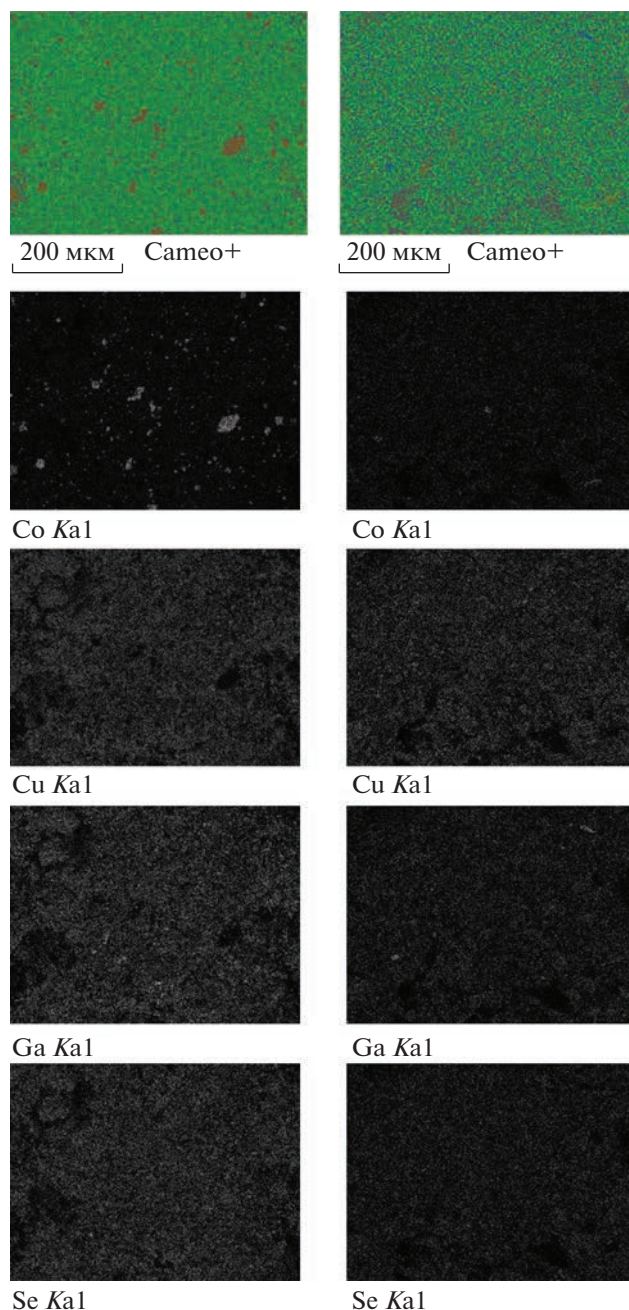


Рис. 3. Распределение элементов (согласно данным РСМА) для образцов **d20** (слева) и **d20q** (справа). Сверху вниз: суммарное, кобальта, меди, галлия, селена.

существенно для образца **m10**. Таким образом, закалка способствует встраиванию кобальта в решетку халькопирита, при этом кобальт лучше встраивается в образцах **d**-серии, чем **m**-серии.

Следует также отметить небольшое занижение содержания меди по отношению к галлию в основной фазе (особенно для образцов **m**-серии), что может говорить о некотором предпочтении

Таблица 2. Суммарное соотношение элементов в образце, соотношение элементов в основной фазе, а также обнаруженные (по данным РСМА) примеси для исследованных образцов

| Образец | Суммарное соотношение элементов в образце | | | | Основная фаза | | | | Примесь |
|-------------------------------|---|-----------|----------|-----------|---------------|---------|----------|-----------|--------------------------------------|
| | Cu | Ga | Se | Co | Cu | Ga | Se | Co | |
| Номинальный состав d20 | 0.9 | 0.9 | 2 | 0.2 | | | | | Co ₃ Se ₄ , Ga |
| Без закалки d20 | 0.844(11) | 0.900(6) | 1.629(8) | 0.166(18) | 0.84(6) | 0.90(6) | 1.96(12) | 0.082(15) | |
| С закалкой d20q | 0.840(6) | 0.900(13) | 1.75(2) | 0.179(3) | 0.83(6) | 0.90(7) | 2.11(14) | 0.184(14) | |
| Номинальный состав m10 | 1 | 0.9 | 2 | 0.1 | | | | | Co–Se, Cu–Se |
| Без закалки m10 | 0.92(3) | 0.900(17) | 1.77(3) | 0.081(5) | 0.86(4) | 0.90(5) | 2.00(10) | 0.033(7) | |
| С закалкой m10q | 0.93(2) | 0.90(2) | 1.73(4) | 0.097(11) | 0.84(6) | 0.90(7) | 2.18(13) | 0.079(13) | |

кобальтом позиции меди при встраивании в решетку халькопирита.

В суммарном соотношении элементов в образцах наблюдается занижение содержания селена, который, вероятно, частично не вступает в реакцию и остается на стенках ампулы. Этим, в частности, можно объяснить факт обнаружения небольшого количества примеси металлического галлия и селенида меди (с повышенным содержанием меди). В то же время состав основной фазы близок к заложенному с чуть-чуть завышенным содержанием селена, что может соответствовать некоторому количеству вакансий в подрешетке меди-галлия.

Таким образом, комбинация методов РФА и РСМА позволяет сделать вывод, что во всех образцах, кроме закаленных образцов **d**-серии, значительная часть кобальта остается в составе примесных фаз селенидов кобальта, а часть встраивается в решетку халькопирита. В наиболее концентрированном образце **d**-серии **d20q**, по-видимому, весь кобальт встраивается в решетку халькопирита и наличие кобальтсодержащих примесей практически не наблюдается. Это позволяет предположить, что в менее концентрированных закаленных образцах **dq**-серии также весь кобальт встраивается в решетку халькопирита.

Перед изучением магнитных свойств полученных допированных образцов были измерены свойства образца сравнения **00q**. Образец **00q** характеризуется диамагнитным откликом вплоть до температуры 20 К, ниже которой становится слабопарамагнитным. После вычитания температурно-независимой диамагнитной поправки парамагнетизм образца **00q** оказывается на два порядка слабее, чем у всех исследованных образцов, т.е. матрица CuGaSe₂ фактически не вносит вклада в магнитные свойства образцов.

Магнитные свойства всех допированных образцов, кроме **d20q**, который рассмотрен ниже,

схожи (на рис. 4 показаны характерные данные для некоторых образцов, для остальных они выглядят аналогично). Зависимости $\chi T(T)$ демонстрируют линейный рост с увеличением температуры от 50 до 300 К (рис. 4а), что соответствует наличию температурно-независимого вклада магнитной восприимчивости χ_{const} . После аппроксимации высокотемпературных данных линейной зависимостью и вычитания полученного значения χ_{const} температурная зависимость оставшейся части магнитной восприимчивости хорошо подчиняется закону Кюри–Вейса (рис. 4б) с близкими к нулю константами Вейса Θ , что соответствует парамагнитному поведению.

Таким образом, магнитное поведение всех образцов, кроме **d20q**, можно описать суммой парамагнитного вклада, связанного, вероятнее всего, с ионами кобальта, встроившимися в структуру халькопирита, и температурно-независимого парамагнетизма, который может быть связан с кобальтсодержащими примесями CoSe₂ или Co₃Se₄, наблюдаемыми в наиболее концентрированных образцах, в том числе по данным РФА (CoSe₂ [26] и гексагональный CoSe [27] со структурой NiAs являются парамагнетиками Паули со слабо зависящим от температуры значением магнитной восприимчивости; Co₃Se₄ является дефектным селенидом кобальта со структурой, аналогичной гексагональному CoSe [28]), а также с вкладом свободных носителей заряда.

На рис. 4в приведены полученные зависимости $M(H)$ при низкой температуре, на которых видно практически полное отсутствие гистерезиса для всех составов, кроме образца **d20q**. Отметим, что очень небольшие значения остаточной намагниченности (наличие небольшого гистерезиса) появляются в закаленных образцах серий **mq** и **dq**, а также в незакаленном образце **d20** (табл. 1), в которые, по-видимому, встраивается чуть большее количество кобальта по сравнению

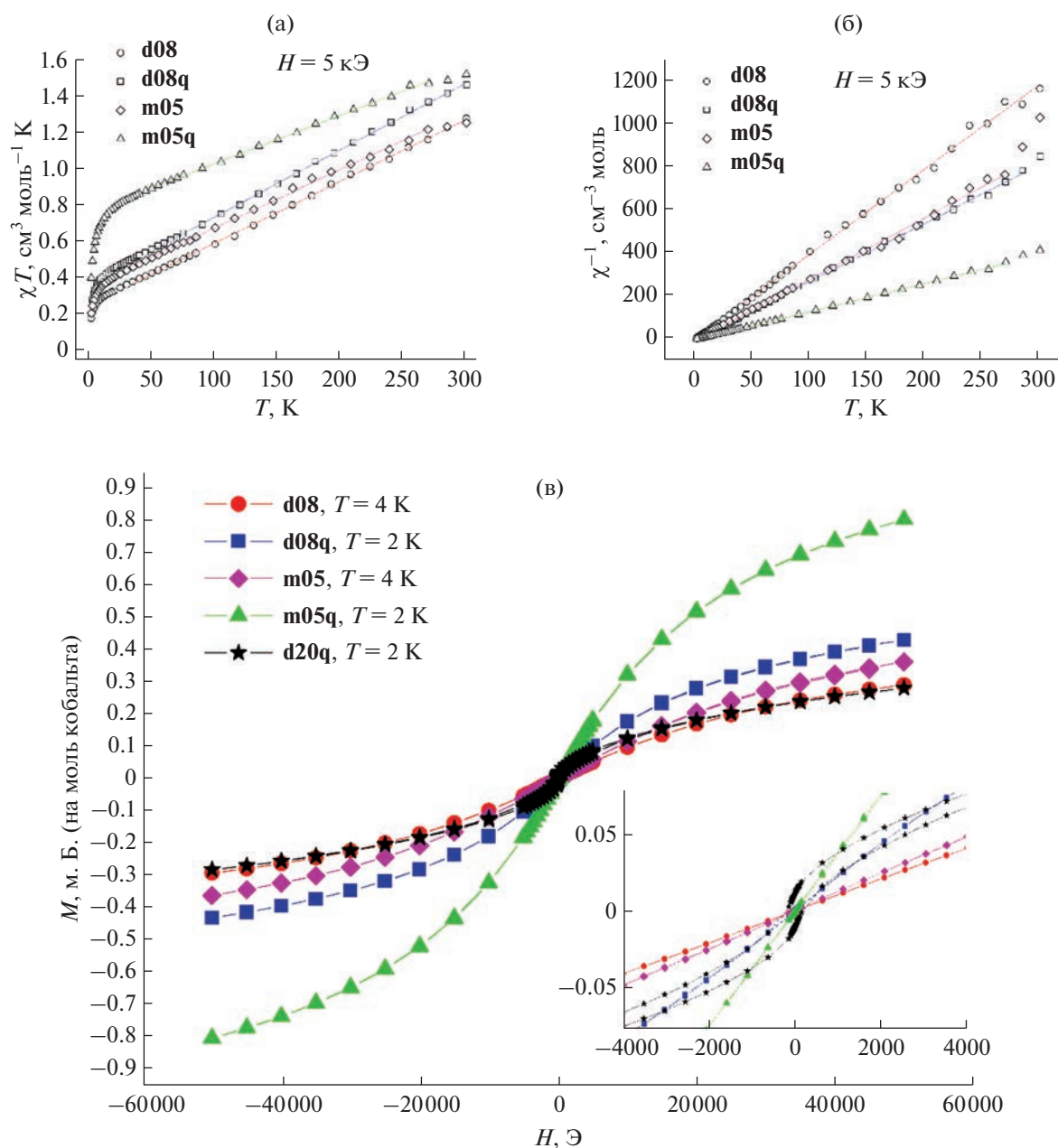


Рис. 4. Зависимости $\chi T(T)$ в расчете на моль кобальта для выбранных образцов (а); символы – экспериментальные точки, линии – аппроксимации линейной зависимостью высокотемпературных участков; зависимости обратной магнитной восприимчивости от температуры в расчете на моль кобальта для выбранных образцов (б); символы – экспериментальные точки после вычитания χ_{const} , линии – аппроксимации линейной зависимостью, т.е. законом Кюри–Вейсса; зависимости намагниченности от напряженности магнитного поля в расчете на моль кобальта для выбранных образцов (в), на врезке показан участок в области малых магнитных полей.

с другими незакаленными образцами. Значимый гистерезис наблюдается только для образца **d20q** (в нем практически весь кобальт встраивается в решетку халькопирита и, таким образом, количество встроенного кобальта наибольшее), поэтому он охарактеризован подробнее. Зависимость $\chi T(T)$ для него (рис. 5) значительно отличается от рассмотренных выше и не демонстрирует ни ли-

нейного роста при увеличении температуры (в отличие от остальных образцов), ни выхода на насыщение, что можно было бы ожидать для парамагнетика. Наибольший вклад в эту величину вносит ферромагнетизм (особенно при высоких температурах), что резко повышает абсолютные значения χT и не позволяет проанализировать саму температурную зависимость.

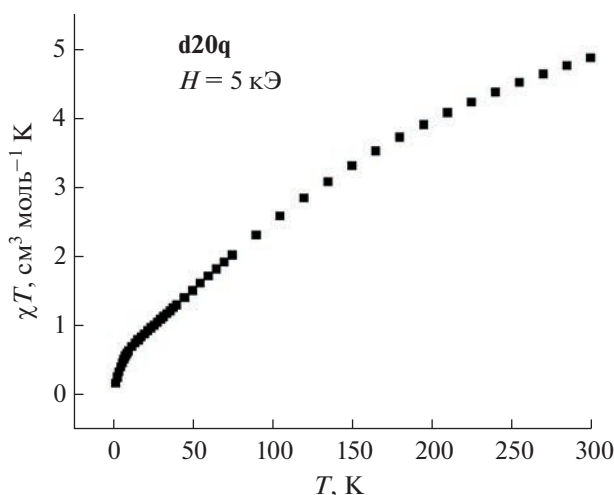


Рис. 5. Зависимость $\chi T(T)$ для образца **d20q** в расчете на моль кобальта.

Зависимости $M(H)$ для образца **d20q**, полученные при температурах 2, 35 и 300 К (рис. 6а), демонстрируют наличие существенного по сравнению с остальными образцами гистерезиса при всех трех температурах и представляют собой сумму ферромагнитного сигнала, довольно быстро выходящего на насыщение, и парамагнитного сигнала, что видно по линейному росту намагниченности в больших полях. При температурах 35 и 300 К удается разделить парамагнитный и ферромагнитный сигналы, поскольку парамагнитный сигнал является линейным с постоянным значением магнитной восприимчивости χ_{para} . При 2 К парамагнитный сигнал уже должен описываться функцией Бриллюэна и поэтому просто разделить их не получается.

Вычитанием линейного парамагнитного вклада из зависимостей $M(H)$ при 35 и 300 К были получены зависимости, соответствующие ферромагнитному сигналу (рис. 6б). Определенные из полученных кривых намагниченность насыщения M_S , остаточная намагниченность M_r и коэрцитивная сила H_C приведены в табл. 3.

Наблюдается очевидный рост магнитных характеристик с понижением температуры, однако соотношение M_r/M_S остается неизменным ($\sim 1/6$), т.е. форма петель гистерезиса имеет схожий вид,

хотя с повышением температуры уменьшается намагниченность насыщения M_S , т.е. количество ферромагнитной фазы.

Полученные данные свидетельствуют о том, что ферромагнетизм возникает при встраивании кобальта в решетку. Так, он отсутствует в образцах, содержащих различные примеси селенидов кобальта, а в образце **d20q**, в котором, согласно данным РФА и РСМА, практически весь кобальт встраивается в решетку, он появляется. В закаленных образцах серий **dq** и **mq** с меньшим содержанием кобальта в решетке халькопирита наблюдаются лишь еле заметные признаки ферромагнетизма, т.е. для его возникновения необходимо достижение определенной концентрации допанта. Причина возникновения ферромагнетизма в наиболее концентрированном образце **d20q** после закалки остается неясной и может быть связана, например, с достижением определенной концентрации свободных носителей заряда, обеспечивающих возникновение дальнего магнитного порядка. В то же время величина ферромагнитного сигнала достаточно мала и соответствует лишь 1% введенного кобальта при 35 К (согласно величине намагниченности насыщения, рис. 6б), поэтому нельзя полностью исключать (хотя нет никаких свидетельств в пользу такого предположения) его обусловленность возникновением кобальтсодер-

Таблица 3. Ферромагнитные характеристики образца **d20q**, полученные при различных температурах: остаточная намагниченность M_r , намагниченность насыщения M_S , их соотношение M_r/M_S , магнитная восприимчивость парамагнитной части χ_{para} в расчете на моль кобальта, коэрцитивная сила H_C

| T , К | M_r , э.м.е./моль | M_S , э.м.е./моль | M_r/M_S | χ_{para} , см ³ /моль | H_C , Э |
|---------|---------------------|---------------------|-----------|---------------------------------------|-----------|
| 300 | 2 | 12 | 0.167 | 0.0043 | 32 |
| 35 | 4.8 | 30 | 0.16 | 0.0120 | 94 |
| 2 | 13 | | | | 220 |

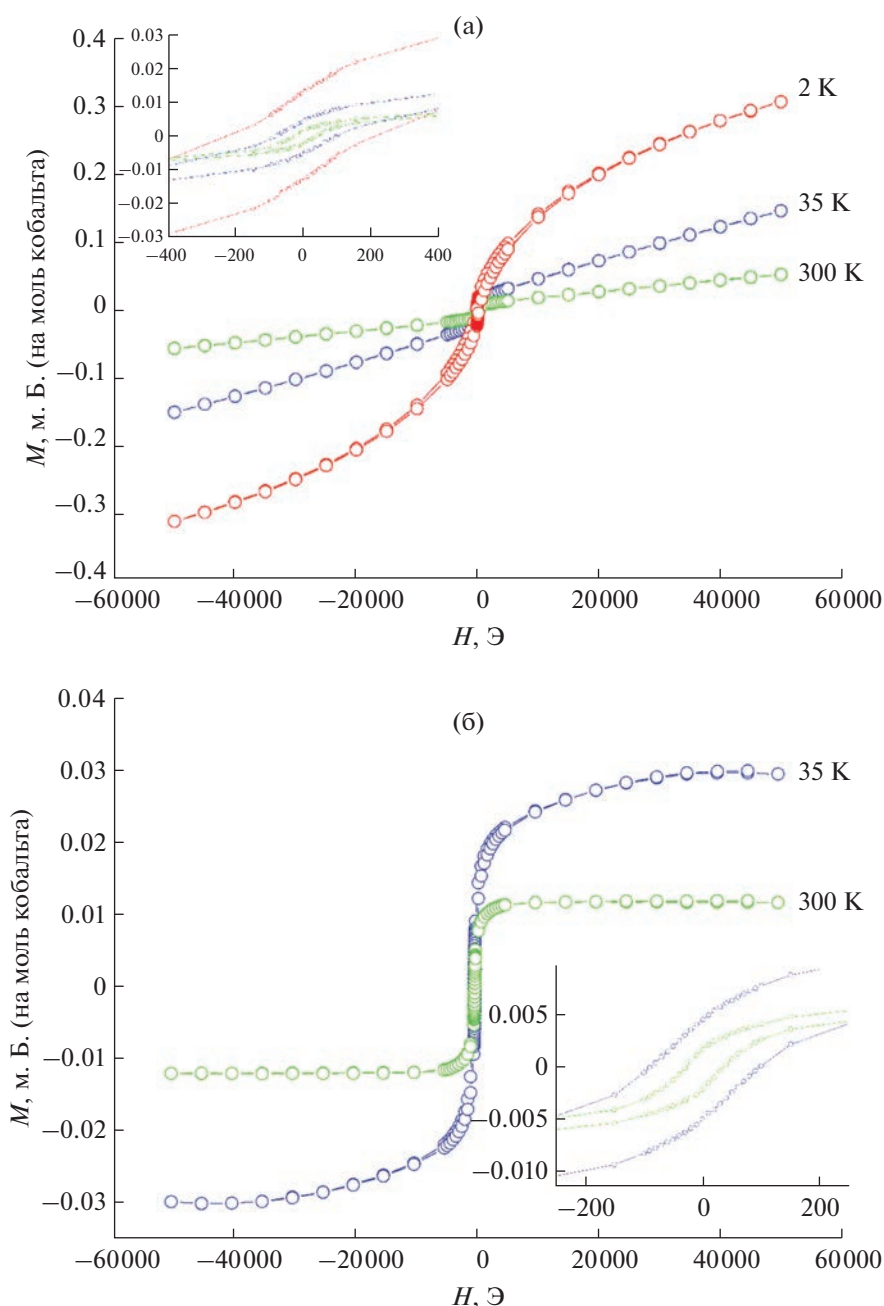


Рис. 6. Зависимости намагниченности от напряженности магнитного поля для образца **d20q** в расчете на моль кобальта, полученные при температурах 2, 35 и 300 К (слева сверху показан участок в области малых магнитных полей) (а); зависимости намагниченности от напряженности магнитного поля для образца **d20q** после вычитания линейного (парамагнитного) вклада (справа внизу показан участок в области малых магнитных полей) (б).

жащей ферромагнитной примеси, термодинамически стабильной выше определенной температуры и не появляющейся в менее концентрированных образцах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе получены и изучены две серии кобальтзамещенных халькопиритов на

основе CuGaSe_2 . Согласно результатам исследования методами РФА и РСМА, для встраивания значимого количества кобальта в решетку халькопирита необходимо проведение высокотемпературной закалки. В наиболее концентрированном образце $\text{Cu}_{0.9}\text{Ga}_{0.9}\text{Co}_{0.2}\text{Se}_2$, в котором практически весь кобальт встраивается в решетку халькопирита, возникает ферромагнетизм, сохраняющийся и при комнатной температуре.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа проведена с использованием оборудования Центра коллективного пользования ИОНХ РАН (дифрактометр Bruker D8 Advance и магнетометр PPMS-9 Quantum Design).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект №19-33-60080.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Polman A., Knight M., Garnett E.C. et al.* // *Science*. 2016. V. 352. № 6283. P. Aa4424. <https://doi.org/10.1126/science.aad4424>
2. *Lee T.D., Ebong A.U.* // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2017. V. 70. № September 2015. P. 1286. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.028>
3. *Regmi G., Ashok A., Chawla P. et al.* // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 2020. V. 31. № 10. P. 7286. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03338-2>
4. *Jaffe J.E., Zunger A.* // *Phys. Rev. B.* 1983. V. 28. № 10. P. 5822. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.28.5822>
5. *Shaukat A.* // *J. Phys. Chem. Solids.* 1990. V. 51. № 12. P. 1413. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(90\)90024-A](https://doi.org/10.1016/0022-3697(90)90024-A)
6. *Turcu M., Kötschau I.M., Rau U.* // *J. Appl. Phys.* 2002. V. 91. № 3. P. 1391. <https://doi.org/10.1063/1.1432126>
7. *Nakada T.* // *Electron. Mater. Lett.* 2012. V. 8. № 2. P. 179. <https://doi.org/10.1007/s13391-012-2034-x>
8. *Ohno H.* // *Science*. 1998. V. 281. № 5379. P. 951. <https://doi.org/10.1126/science.281.5379.951>
9. *Ohno H., Chiba D., Matsukura F. et al.* // *Nature*. 2000. V. 408. № 6815. P. 944. <https://doi.org/10.1038/35050040>
10. *Chiba D., Yamanouchi H., Hatsukura F. et al.* // *Science*. 2003. V. 301. № 5635. P. 943. <https://doi.org/10.1126/science.1086608>
11. *Yamanouchi M., Chiba D., Matsukura F. et al.* // *Nature*. 2004. V. 428. № 6982. P. 539. <https://doi.org/10.1038/nature02441>
12. *Ohno H.* // *Phys. B: Condens. Matter*. 2006. V. 376–377. № 1. P. 19. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2005.12.007>
13. *Park Y.D., Hanbicki A.T., Erwin S.C. et al.* // *Science*. 2002. V. 295. № 5555. P. 651. <https://doi.org/10.1126/science.1066348>
14. *Dietl T., Ohno H., Matsukura F.* // *Phys. Rev. B.* 2001. V. 63. № 19. P. 195205. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.195205>
15. *Dietl T., Ohno H.* // *Rev. Mod. Phys.* 2014. V. 86. № 1. P. 187. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.86.187>
16. *Dietl T., Bonanni A., Ohno H.* // *J. Semicond.* 2019. V. 40. № 8. P. 080301. <https://doi.org/10.1088/1674-4926/40/8/080301>
17. *Zhao Y.J., Freeman A.J.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2002. V. 246. № 1–2. P. 145. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(02\)00042-2](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(02)00042-2)
18. *Freeman A.J., Zhao Y.J.* // *J. Phys. Chem. Solids*. 2003. V. 64. № 9–10. P. 1453. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(03\)00120-3](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(03)00120-3)
19. *Zhao Y.J., Zunger A.* // *Phys. Rev. B: Condens. Matter. Mater. Phys.* 2004. V. 69. № 10. P. 1. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.104422>
20. *Kamatani T., Akai H.* // *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2003. V. 6. № 5–6. P. 389. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2003.08.005>
21. *Yao J., Kline C.N., Gu H. et al.* // *J. Solid. State. Chem.* 2009. V. 182. № 9. P. 2579. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.07.014>
22. *Зыкин М.А., Бушева Е.В., Аминов Т.Г. и др.* // *Журн. неорган. химии*. 2022. Т. 67. № 2. С. 168. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22020180>
23. *Зыкин М.А., Ефимов Н.Н.* // *Неорган. материалы*. 2022. Т. 58. № 1. С. 21. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22010158>
24. *Зыкин М.А., Ефимов Н.Н.* // *Изв. АН Сер. хим.* 2022. № 4. P. 701.
25. *Lide D.R. (ed.)* // *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 84th ed. CRC Press, 2003.
26. *Teruya A., Suzuki F., Aoki D. et al.* // *J. Phys. Conf. Ser.* 2017. V. 807. № 1. P. 012001. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/807/1/012001>
27. *Umeyama N., Tokumoto M., Yagi S. et al.* // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2012. V. 51. № 5. Part 1. P. 053001. <https://doi.org/10.1143/JJAP.51.053001>
28. *García-García F.J., Larsson A.-K., Norèn L. et al.* // *Solid State Sci.* 2004. V. 6. № 7. P. 725. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2004.03.030>