

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 546.712

СИНТЕЗ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ДОПИРОВАННЫХ МАРГАНЦЕМ  
ХАЛЬКОПИРИТОВ  $\text{CuGaSe}_2:\text{Mn}$

© 2022 г. М. А. Зыкин<sup>а, б, \*</sup>, Е. В. Бушева<sup>а</sup>, Т. Г. Аминов<sup>а</sup>, Г. Г. Шабунина<sup>а</sup>, Н. Н. Ефимов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

<sup>б</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,  
Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: mzykin@gmail.com

Поступила в редакцию 08.06.2021 г.

После доработки 30.08.2021 г.

Принята к публикации 31.08.2021 г.

Методом твердофазного синтеза получены две серии допированных марганцем халькопиритов  $\text{Cu}_{1-x/2}\text{Ga}_{1-x/2}\text{Mn}_x\text{Se}_2$  и  $\text{CuGa}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}_2$ . В силу низкой растворимости марганца в халькопирите  $\text{CuGaSe}_2$  во всех образцах обнаружены марганецсодержащие примеси. Тем не менее марганец встраивается в структуру халькопирита в заметном количестве. Все марганецсодержащие халькопириты обладают в основном парамагнитными свойствами, однако для всех образцов обнаружен ферромагнитный вклад.

*Ключевые слова:* разбавленные магнитные полупроводники, халькопириты, марганец

DOI: 10.31857/S0044457X22020180

## ВВЕДЕНИЕ

Сочетание магнитных и полупроводящих свойств в одном материале крайне желательно для широкого применения, и в настоящее время уже открыто несколько семейств магнитных полупроводников [1]. Одно из них – разбавленные магнитные полупроводники с дырочной проводимостью, которые могут характеризоваться ферромагнитным упорядочением при относительно высоких температурах, являясь при этом классическими полупроводниками. Такая комбинация свойств необходима для материалов спинтроники второго поколения, которые могут прийти на смену материалам первого поколения, представляющим собой металлические гетероструктуры, работающие на принципе гигантского магнетосопротивления.

В разбавленных магнитных полупроводниках с дырочной проводимостью магнитные свойства возникают благодаря введению магнитных примесей, например марганца, а дальний ферромагнитный порядок обеспечивается за счет делокализованных носителей (дырок). Этот механизм хорошо описывается в рамках  $p$ - $d$ -модели Зенера [2]. В наиболее исследованном разбавленном магнитном полупроводнике – допированном марганцем арсениде галлия (семейство III–V) [3–5] – частичное замещение галлия на марганец приводит к одновременному возникновению необходимых магнитных примесей и свободных носителей (ды-

рок), это связано с различной степенью окисления замещающих и замещаемых ионов  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Ga}^{3+}$ . В то же время указанное различие является причиной очень низкой растворимости марганца, что, однако, удается преодолеть за счет применения неравновесных физических методов синтеза типа молекулярно-лучевой эпитаксии, которая позволяет достичь 20%-ной степени замещения галлия на марганец и получить материалы с температурой Кюри до 200 К [6].

Наряду с семейством III–V также исследуются близкие семейства составов II–IV–V<sub>2</sub> [7–9] и I–III–VI<sub>2</sub> со структурой халькопирита. Эти семейства характеризуются аналогичной GaAs алмазоподобной структурой, в которой, однако, присутствуют два типа катионов с различной степенью окисления, способных замещаться на магнитные примеси. Ранее возникновение ферромагнитного упорядочения было теоретически предсказано для различных соединений семейства I–III–VI<sub>2</sub>, допированных марганцем [10, 11]. Впоследствии были синтезированы и охарактеризованы с точки зрения магнитных свойств  $\text{CuInS}_2:\text{Mn}$  [12],  $\text{CuInSe}_2:\text{Mn}$  [13] и  $\text{CuGaTe}_2:\text{Mn}$  [14]. В то время как первые два соединения демонстрировали парамагнитное поведение с антиферромагнитным упорядочением на коротких расстояниях, для последнего были обнаружены суперпарамагнитные кластеры.

Другой областью, в которой соединения со структурой халькопирита вызывают большой интерес, является фотовольтаика. Наиболее практически значимым из всех соединений со структурой халькопирита в этой области является, пожалуй, твердый раствор  $\text{CuGaSe}_2$  и  $\text{CuInSe}_2$ , известный как CIGS [15]. Это соединение является прямозонным полупроводником с шириной запрещенной зоны, линейно зависящей от соотношения галлий/индий и лежащей в пределах от 1.05 эВ (для чистого  $\text{CuInSe}_2$ ) до 1.7 эВ (для чистого  $\text{CuGaSe}_2$ ) [16], и лежит в основе наиболее эффективных (эффективность >21%) на данный момент тонкопленочных поликристаллических солнечных батарей [17–23]. Характерный для CIGS большой коэффициент оптического поглощения позволяет использовать относительно тонкие слои (~2 мкм). Кроме того, наличие границ зерен не ухудшает качество солнечных батарей, и поликристаллические образцы могут демонстрировать эффективность, аналогичную монокристаллическим (обычно это не так, как мы знаем на примере кремния).

Возможность сочетания фотоэлектрических свойств и магнетизма выглядит интересной, однако  $\text{CuGaSe}_2$  до сих пор не исследован с точки зрения магнитного допирования. В настоящей работе синтезированы и исследованы магнитные свойства допированного марганцем халькопирита  $\text{CuGaSe}_2$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поликристаллические образцы  $\text{Cu}_{1-x/2}\text{Ga}_{1-x/2}\text{Mn}_x\text{Se}_2$  (обозначен “ $\mathbf{dx}$ ”,  $x$  в пределах от 0.04 до 0.2) и  $\text{CuGa}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}_2$  (обозначен “ $\mathbf{mx}$ ”,  $x$  от 0.02 до 0.12), а также недопированный образец  $\text{CuGaSe}_2$  (обозначен “ $\mathbf{00}$ ”) были получены методом твердофазного синтеза из простых соединений.

Медь, галлий, марганец и селен смешивали в стехиометрических соотношениях в количествах, соответствующих ~5 г конечного продукта, заплавляли в вакуумированных кварцевых ампулах (давление  $10^{-6}$  бар) и отжигали в трубчатой печи по ступенчатой схеме: нагрев до  $130^\circ\text{C}$  в течение 15 ч, выдержка 30 ч, нагрев до  $400^\circ\text{C}$  в течение 15 ч, выдержка 20 ч, нагрев до  $690^\circ\text{C}$  в течение 40 ч, выдержка 180 ч, медленное охлаждение до  $220^\circ\text{C}$  в течение 60 ч и дальнейшее медленное охлаждение до комнатной температуры в режиме остывающей печи. Трудность синтеза состояла в том, что температура плавления селена равна  $215^\circ\text{C}$ , а температура кипения –  $685^\circ\text{C}$ , следовательно, для него характерно высокое давление паров при повышенных температурах, поэтому приходилось медленно проходить точку плавления селена. Кроме того, было необходимо доста-

точно долгое время для полного протекания реакции селена с остальными реагентами. Полученные образцы извлекали из ампул, перетирали в агатовой ступке и исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА) и магнитометрии.

Порошковый рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance ( $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, интервал  $2\theta$   $10^\circ$ – $110^\circ$ ). Фазовый анализ и определение параметров элементарной ячейки выполняли в программном пакете WinXPow.

Магнитные измерения проводили на магнетометре PPM-9 Quantum Design. Перетертые порошки смешивали с диамагнитным маслом во избежание вращения частиц в сильном магнитном поле, запечатывали в полиэтиленовый пакет и помещали в пластиковую трубочку, непосредственно измеряемую в приборе. Полученные данные были скорректированы с учетом диамагнитного вклада трубочки, полиэтиленового пакета и масла, а также диамагнетизма самого образца (используя поправки Паскаля). Кроме того, был измерен стандартный недопированный образец  $\text{CuGaSe}_2$   $\mathbf{00}$ . Он продемонстрировал практически диамагнитное поведение с небольшим парамагнитным сигналом, на 3 порядка меньшим, чем в наиболее разбавленном образце  $\mathbf{m02}$ , и связанным, вероятно, с остаточными пузырьками воздуха, запечатанными в полиэтиленовый пакет вместе с образцом, или магнитным вкладом от носителей заряда. Для всех образцов были получены зависимости намагниченности от температуры  $M(T)$  (пересчитанные в зависимости магнитной восприимчивости от температуры  $\chi(T)$ ) в магнитном поле 5 кЭ в интервале температур от 300 до 4 К, а также в поле 1.5 кЭ для образца  $\mathbf{d06}$  и в малом поле 50 Э для некоторых образцов. Для всех образцов были получены петли гистерезиса  $M(H)$  при 4 К (а также при 30 К для образца  $\mathbf{d06}$ ) в магнитных полях  $\pm 5$  Тл.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Рентгенофазовый анализ

Структура халькопирита приведена на рис. 1. Эту структуру можно получить из кубической структуры сфалерита путем удваивания элементарной ячейки, поскольку позиция цинка в ZnS упорядоченно заполняется атомами двух сортов – меди и галлия в случае  $\text{CuGaSe}_2$  (в некоторых соединениях со структурой халькопирита существует переход халькопирит–сфалерит при повышенной температуре вследствие потери такого упорядочения, однако  $\text{CuGaSe}_2$  плавится раньше). Как медь, так и галлий располагаются в центрах тетраэдров из селенов. Ионные радиусы для  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ga}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  (для КЧ = 4) составляют 0.6, 0.47 и 0.66 Å соответственно [24], поэтому замещение и меди,

и галлия на марганец должно вызывать увеличение параметров элементарной ячейки. Кроме степени окисления +2 марганец может также иметь степень окисления +3, однако, согласно проведенным ранее исследованиям методом ЭПР [25], во всех исследуемых образцах марганец находится в степени окисления +2. Известно, что в наиболее хорошо исследованный разбавленный магнитный полупроводник GaAs:Mn марганец встраивается в двухвалентном состоянии, при этом компенсация заряда обеспечивается за счет одновременного появления дырок, ответственных за возникновение полупроводниковых свойств. В случае же одновременного замещения  $\text{Cu} + \text{Ga} \rightarrow 2\text{Mn}$  компенсация зарядового баланса достигается автоматически. Согласно теоретическим расчетам, более предпочтительным является встраивание марганца в позицию галлия несмотря на существенную разницу в размерах. Согласно Фриману [10], энергия замещения галлия на марганец составляет 0.48 эВ/атом, а энергия замещения меди на марганец – 0.73 эВ/атом.

Согласно данным РФА (табл. 1, рис. 2), основной фазой во всех образцах является  $\text{CuGaSe}_2$ , однако все образцы, кроме незамещенного **00**, являются неоднородными. Во всех допированных образцах присутствуют марганецсодержащие примеси ( $\text{MnSe}$ ,  $\text{MnSe}_2$  или обе), а наиболее концентрированные образцы **m**-серии, кроме того, содержат  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ . В то же время параметры решетки всех образцов возрастают по сравнению с недопированным образцом **00**. Таким образом, марганец встраивается в решетку халькопирита, од-

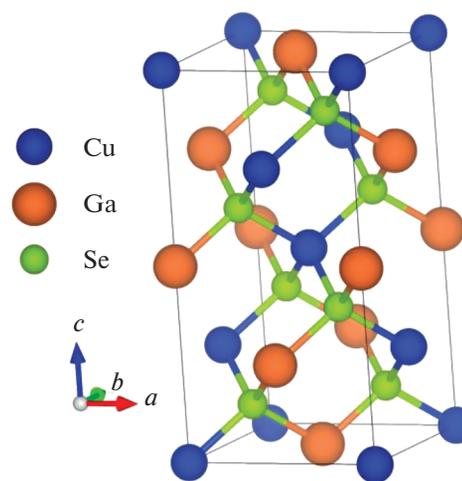


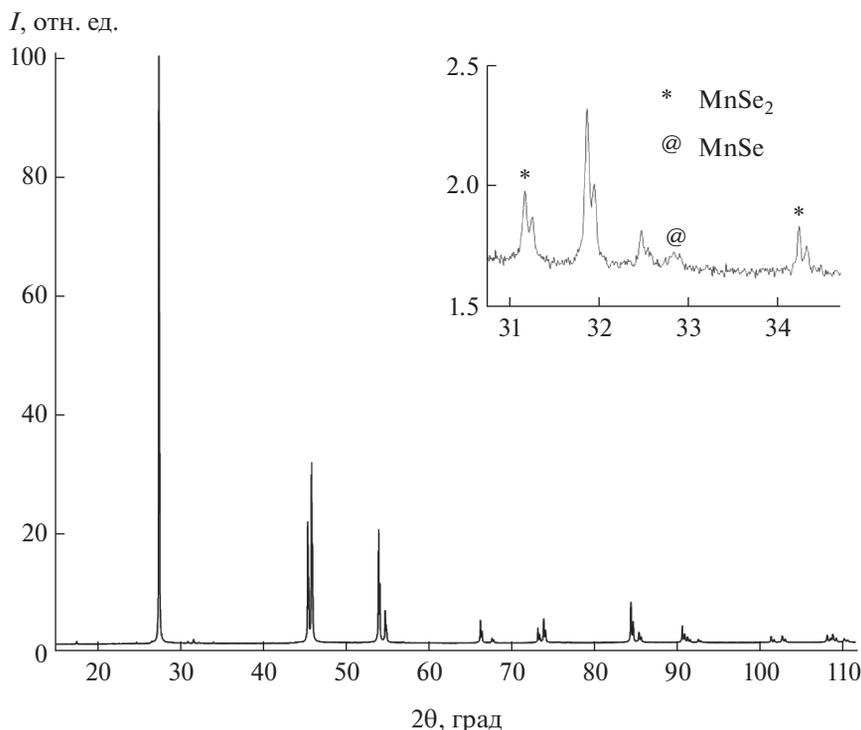
Рис. 1. Кристаллическая структура халькопирита  $\text{CuGaSe}_2$ .

нако в очень небольшом количестве, не превышающем мольную долю марганца к халькопириту 0.02.

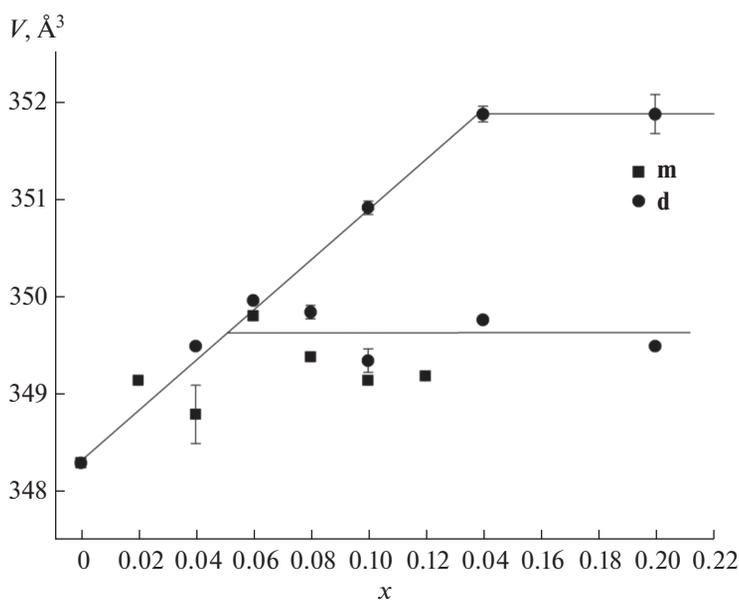
Зависимость параметров элементарной ячейки от номинального содержания марганца  $x$  довольно интересная (рис. 3). Параметры элементарной ячейки всех образцов немного отличаются от таковых для недопированного образца **00** и очень близки для разных образцов, по крайней мере после  $x = 0.06$ . Этот факт согласуется с низкой растворимостью марганца в халькопирите  $\text{CuGaSe}_2$ . Отметим, что даже самые разбавленные образцы **m02** и **d04** неоднородны и содержат марганцевые примеси, хотя параметры элементар-

Таблица 1. Параметры элементарной ячейки ( $a$ ,  $c$ ), объем ( $V$ ) и примесные фазы полученных образцов

Образец	$a$ , Å	$c$ , Å	$V$ , Å <sup>3</sup>	Примесные фазы
<b>00</b>	5.61991(11)	11.0281(3)	348.304(15)	
<b>d04</b>	5.62568(14)	11.0433(3)	349.50(2)	$\text{MnSe}_2$
<b>d06</b>	5.62800(12)	11.0490(3)	349.970(17)	$\text{MnSe}_2$ , ( $\text{MnSe}$ )
<b>d08</b>	5.6271(5)	11.0489(11)	349.85(7)	$\text{MnSe}$
<b>d10</b>	5.6254(8)	11.0396(15)	349.35(12)	$\text{MnSe}_2$ , $\text{MnSe}$
<b>d14</b>	5.6324(5)	11.0615(8)	350.92(7)	
	5.62735(11)	11.0452(3)	349.770(19)	$\text{MnSe}_2$ , $\text{MnSe}$
<b>d20</b>	5.6361(5)	11.0774(12)	351.88(8)	
	5.62597(18)	11.0421(3)	349.50(3)	$\text{MnSe}_2$ , $\text{MnSe}$
<b>m02</b>	5.6378(15)	11.071(2)	351.9(2)	
	5.6242(2)	11.0380(4)	349.15(3)	$\text{MnSe}_2$
<b>m06</b>	5.62717(19)	11.0474(4)	349.81(3)	$\text{MnSe}_2$
<b>m08</b>	5.6255(2)	11.0406(5)	349.39(3)	$\text{MnSe}_2$ , $\text{MnSe}$ , $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$
<b>m10</b>	5.62388(19)	11.0392(4)	349.15(3)	$\text{MnSe}_2$ , $\text{MnSe}$ , $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$
<b>m12</b>	5.62430(13)	11.0389(3)	349.193(19)	$\text{MnSe}_2$ , $\text{MnSe}$ , $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$



**Рис. 2.** Порошковая рентгенограмма образца **d06**. Основная фаза –  $\text{CuGaSe}_2$ , на вставке показаны примесные фазы:  $\text{MnSe}_2$  (наиболее интенсивный пик ~0.3% по сравнению с основным пиком  $\text{CuGaSe}_2$ ) и  $\text{MnSe}$  (0.04%).



**Рис. 3.** Зависимость объема элементарной ячейки  $V$  от номинальной концентрации марганца  $x$  для образцов  $\text{Cu}_{1-x/2}\text{Ga}_{1-x/2}\text{Mn}_x\text{Se}_2$  (**d**-серия) и  $\text{CuGa}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}_2$  (**m**-серия). Линии проведены для удобства. Величина экспериментальной ошибки приведена, если превышает величину использованных символов.

ной ячейки растут в ряду  $x = 0.02-0.06$ , что говорит о росте концентрации марганца в этом ряду.

Некоторые изменения происходят при  $x \approx 0.06$ : рост параметров прекращается для обеих **m**- и **d**-

серий, но для **d**-серии наблюдается сосуществование двух тетрагональных фаз с одинаковой структурой халькопирита, но с разными параметрами. Ранее в похожей системе  $\text{CuInSe}_2$  была об-

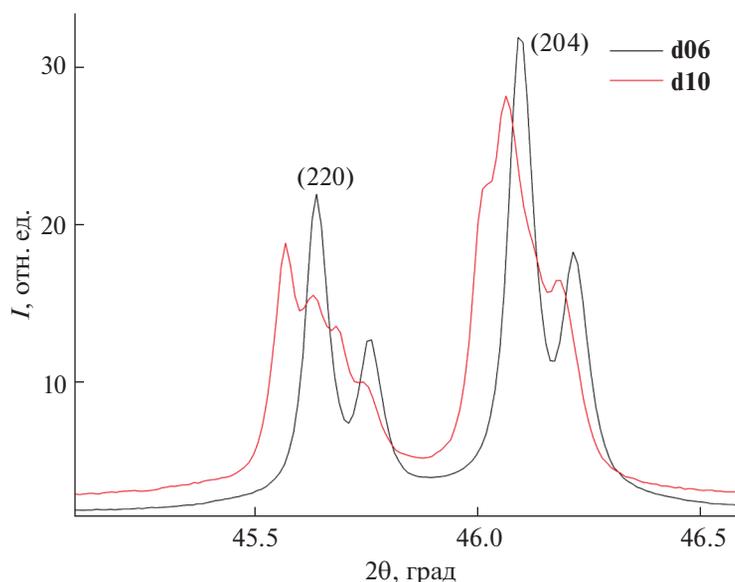


Рис. 4. Часть рентгенограммы образцов **d06** и **d10**. Дублеты, соответствующие (удваивание пиков связано с  $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$ -излучением) индексам  $(hkl)$  (220) и (204).

наружена стабилизация высокотемпературной кубической структуры сфалерита при допировании переходными металлами [13], при этом наблюдали сосуществование двух фаз: кубической фазы сфалерита и тетрагональной фазы халькопирита. Поскольку тетрагональная структура халькопирита получается из кубической структуры сфалерита путем удваивания элементарной ячейки, этот переход сопровождается расщеплением некоторых дифракционных пиков в дублеты. Однако в нашем случае не наблюдается превращения дублетов в одиночные пики, все дублеты сохраняются, но расщепляются, в свою очередь, на другие дублеты (рис. 4). Это означает, что наблюдается сосуществование двух близких тетрагональных фаз, а не одной тетрагональной и одной кубической.

Возможным объяснением наблюдаемой картины является то, что марганец замещает только один тип атомов (вероятно, галлий) в обеих **m**- и **d**-сериях, несмотря на разные условия синтеза (обогащенные и обедненные медью). После достижения предела растворимости в позиции галлия возможно образование второй фазы с замещением в позицию меди в условиях недостатка меди (**d**-серия). Тем не менее остается неясным, почему наблюдается сосуществование двух тетрагональных фаз вместо одновременного встраивания марганца в обе позиции с образованием одной фазы.

#### Магнитные данные: $\chi(T)$

Зависимости магнитной восприимчивости от температуры во внешнем поле 5 кЭ для всех образцов схожи: все образцы демонстрируют парамагнитное поведение (рис. 5) с некоторым вкладом от марганецсодержащих примесей. Обе примеси,  $\text{MnSe}$  и  $\text{MnSe}_2$ , являются антиферро-магнетиками (**АФ**) со слабой зависимостью  $\chi(T)$  ( $\chi$  для  $\text{MnSe}$  составляет около  $0.0067$  и  $0.0097 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$  при 300 и 50 К соответственно,  $\chi$  для  $\text{MnSe}_2$  —  $0.006$  и  $0.009 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$  при 300 и 50 К) и практически независимыми от поля  $\chi(H)$  (зависимости  $M(H)$  практически линейны для обеих примесей вплоть до высоких полей 7 Тл при 1.8 К) [26].

Полученные зависимости были описаны как сумма парамагнитной части, подчиняющейся закону Кюри–Вейсса, и постоянного температурно-независимого вклада, который соответствует антиферромагнитным примесям без учета их слабой температурной зависимости. Концентрация парамагнитных атомов марганца  $x_{para}$  и значение температурно-независимой части магнитной восприимчивости  $\chi_{const}$  были получены из параметров закона Кюри–Вейсса  $\chi = \chi_{const} + C/(T + \Theta)$  для всех образцов (константа Вейсса для всех образцов  $\sim 1$  К), учитывали данные только из интервала 5–100 К (при больших температурах сигнал слишком слаб). Парамагнитный вклад был отнесен к атомам марганца, встроенным в решетку халькопирита. Согласно полученным данным (табл. 2), меньшая часть марганца (не более 16%) встраивается в решетку халькопирита, в то время как остальной марганец остается в виде примесей.

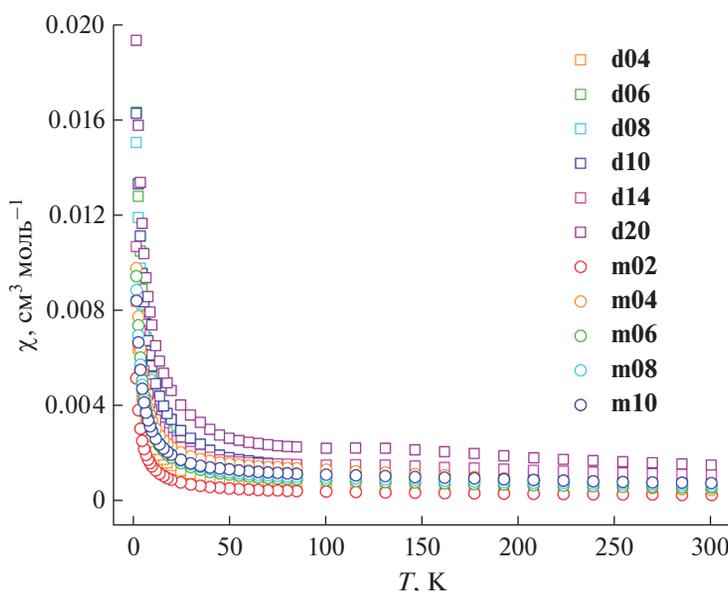


Рис. 5. Зависимости  $\chi(T)$  для полученных образцов в магнитном поле 5000 Э.

При пересчете содержания парамагнитного марганца на моль халькопирита (колонка  $x_{para}$  в табл. 2) выявлено, что граница растворимости марганца составляет  $\sim 0.011$  в серии **d** и  $0.005\text{--}0.006$  в серии **m**, что соответствует  $\sim 0.5\%$  замещаемых позиций в обоих случаях и достигается в образцах с на порядок большей номинальной концентрацией марганца. Такое низкое содержание парамагнитного марганца соответствует низкой растворимости марганца в решетке халькопирита и коррелирует с данными РФА.

Магнитные данные для образца **d06** в более слабом магнитном поле 1500 Э (рис. 6а) отклоня-

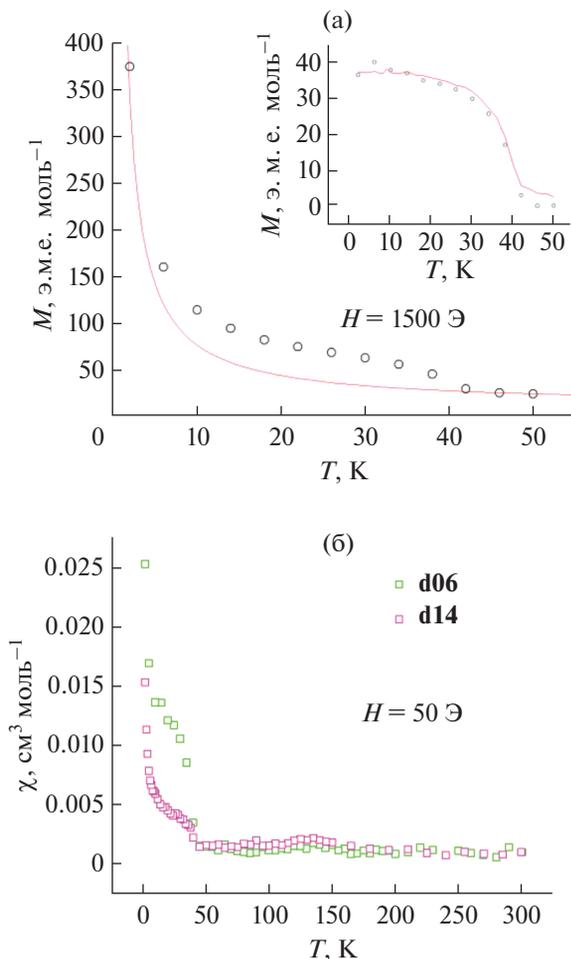
ются от модели парамагнитного вклада и вклада АФ-примеси – обнаруживается дополнительный ферромагнитный вклад.

Этот ферромагнитный вклад становится очевидным при измерениях в слабом поле 50 Э, где вклад парамагнитной и АФ-части становится в 100 раз слабее по сравнению с 5 кЭ, в то время как вклад ферромагнитной части остается таким же (рис. 6б). Этот вклад присутствует также и на измерениях в 5 кЭ, однако гораздо хуже виден на фоне сильного парамагнитного сигнала. Слабый ферромагнетизм обнаруживается для всех образцов **d**-серии, в то время как для образцов **m**-серии

Таблица 2. Магнитные данные для полученных образцов\*

Образец	$P, \%$	$x_{para}$	$\chi_{const}, \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$M_r, \text{э.м.е. mol}^{-1}$	$M_s, \text{э.м.е. mol}^{-1}$
<b>d04</b>	11	0.0044	0.008	1	1.15
<b>d06</b>	16	0.0096	0.01	35	44
<b>d08</b>	11	0.0088	0.006	1.4	
<b>d10</b>	11	0.0110	0.008	1.1	
<b>d14</b>	5	0.0070	0.008	3.6	4.25
<b>m02</b>	9.6	0.0019	0.009	6	
<b>m06</b>	8.7	0.0052	0.0088	2.7	
<b>m08</b>	7	0.0056	0.0088	6	
<b>m10</b>	5.2	0.0052	0.0081	2.5	
<b>m12</b>	2.9	0.0035	0.01	2.3	

\*Отношение парамагнитных атомов марганца к общему содержанию марганца в образце ( $P$ ), мольная доля парамагнитных атомов марганца по отношению к халькопириту ( $x_{para}$ ) и температурно-независимая часть магнитной восприимчивости ( $\chi_{const}$ ) были получены из зависимостей  $\chi(T)$  при 5000 Э. Остаточная намагниченность ( $M_r$ ) была определена из петель гистерезиса  $M(H)$  при 4 К. Намагниченность насыщения ферромагнитной части ( $M_s$ ) была определена (если возможно) из зависимостей  $\chi(T)$  при 50 Э (см. текст). Все магнитные данные приведены в расчете на атом марганца.



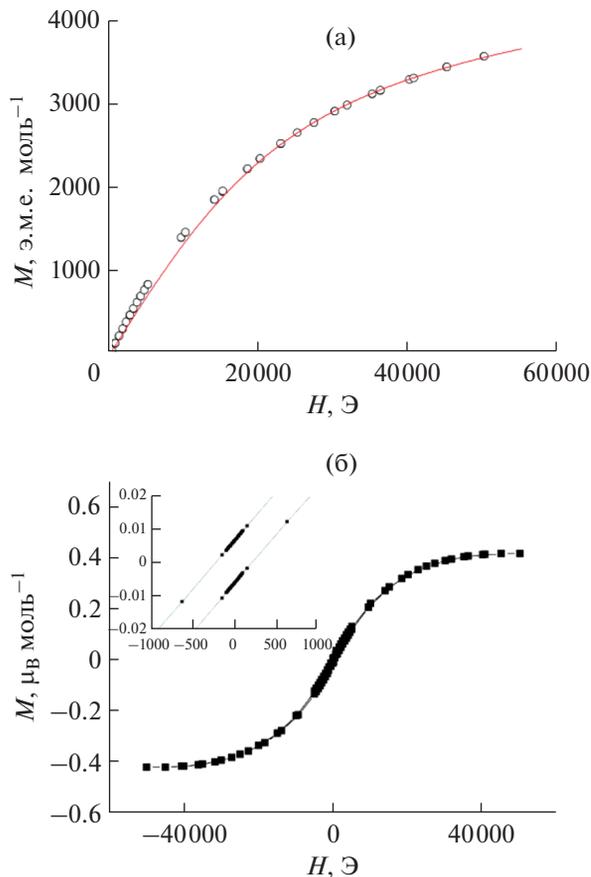
**Рис. 6.** Зависимость  $M(T)$  для образца **d06** при 1500 Э: экспериментальные точки и линия, соответствующая сумме парамагнитной (закон Кюри) и температурно-независимой (ТНП) части. На вставке показаны точки после вычитания парамагнитной части и ТНП (кружки) в сравнении с ферромагнитным сигналом  $M(T)$  при 50 Э (линия) (а); зависимость  $\chi(T)$  во внешнем поле 50 Э, видны парамагнитная и ферромагнитная части (б).

он не виден на более шумных данных при 50 Э и тем более на данных, полученных при 5 кЭ.

Таким образом, зависимости  $\chi(T)$  состоят как минимум из трех вкладов: 1) парамагнитного сигнала (атомы марганца, встроенные в решетку халькопирита, ~10% всего марганца в разбавленных образцах), 2) сигнала от марганецсодержащих примесей (практически весь остальной марганец) и 3) ферромагнитного сигнала (не более 1% встроенных атомов марганца согласно величине насыщения).

#### Магнитные данные: $M(H)$

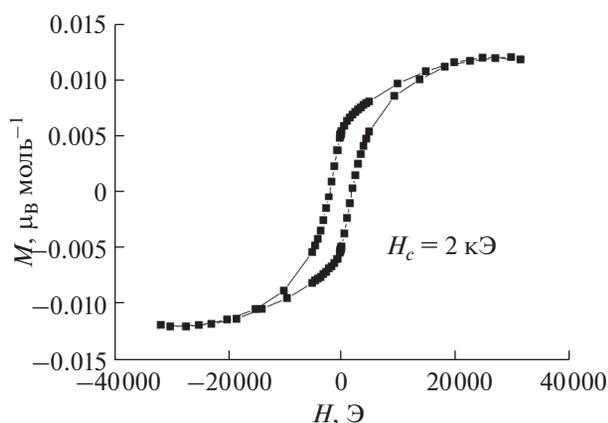
Аналогичная картина возникает при анализе зависимостей  $M(H)$  при 4 К для всех образцов:



**Рис. 7.** Зависимость  $M(H)$  для образца **d06**: кружки – экспериментальные точки, линия – сумма функции Бриллюэна и линейной зависимости (а); типичная петля гистерезиса  $M(H)$  (в качестве примера взят образец **d06**), на вставке увеличенная центральная часть петли гистерезиса (б).

они состоят из 1) парамагнитной части, описываемой функцией Бриллюэна, 2) линейной части АФ марганецсодержащих примесей и 3) слабого магнитного гистерезиса, соответствующего ферромагнитной части. Оценка распределения марганца между этими тремя вкладами качественно совпадает с полученной из анализа зависимостей  $\chi(T)$ . Действительно, сумма функции Бриллюэна и линейной зависимости с соответствующими коэффициентами удовлетворительно описывает экспериментальные точки (см. рис. 7а для образца **d06** в качестве примера), немного отклоняясь в низких полях, где наблюдается существенный гистерезис.

Интересно, что небольшой магнитный гистерезис фиксируется для всех образцов, включая **m**-серию (рис. 7б), при этом значения остаточной намагниченности коррелируют со значениями намагниченности насыщения, полученными при измерениях зависимостей  $\chi(T)$  (в случае **d**-серии, где они наблюдаются). Таким образом, обе серии



**Рис. 8.** Петля гистерезиса для ферромагнитной части образца **d06** при 30 К, полученная вычитанием линейной части  $M(H)$ .

демонстрируют наличие слабого магнитного гистерезиса, хотя только для **d**-серии он также обнаруживается на низкополевых зависимостях  $\chi(T)$  (с близкими значениями температуры Кюри  $T_C \sim 40$  К). Скорее всего, этот ферромагнитный сигнал имеется и на зависимостях  $\chi(T)$  образцов **m**-серии, однако слишком мал.

Поскольку наиболее значимый ферромагнитный сигнал был обнаружен в образце **d06** (~1.1% встроенных атомов марганца), он был выбран для дальнейшей характеристики. Петля гистерезиса, соответствующая ферромагнитному сигналу, может быть грубо получена путем вычитания линейной части из зависимости  $M(H)$  при 30 К, поскольку при этой температуре функция Бриллюэна практически линейна в исследуемых полях. Результат этой операции для образца **d06** приведен на рис. 8: оценка коэрцитивной силы составляет величину порядка 2 кЭ.

Таким образом, все исследованные образцы (обеих серий) имеют близкие (малые) значения концентрации встроенного марганца и похожие магнитные свойства – они в основном парамагнитны. Кроме того, образцы **d**-серии характеризуются очень слабым ферромагнитным сигналом с  $T_C \sim 40$  К. Очевидной корреляции между величиной этого сигнала и концентрацией марганца не наблюдается, это может быть связано с его более существенной зависимостью от других факторов, например, от концентрации носителей заряда. Кроме того, стоит отметить, что реальная концентрация марганца, встроенного в решетку халькопирита, также слабо меняется в образцах.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы две серии образцов допированного марганцем халькопирита  $\text{CuGaSe}_2$  (с целью заместить галлий и одновременно галлий и

медь). Предел растворимости марганца оказался очень низким в обоих случаях (~0.5%). Допирование марганцем приводит к возникновению парамагнетизма, однако, кроме этого, во всех образцах обнаруживается ферромагнитный сигнал. Этот сигнал довольно слабый (температура Кюри  $T_C$  также достаточно низкая), однако, возможно, эти показатели могут быть существенно улучшены в случае получения образцов с большей концентрацией марганца (что, возможно, может быть реализовано за счет использования физических методов синтеза).

### 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. Dietl T., Bonanni A., Ohno H. // J. Semicond. 2019. V. 40. № 8. P. 080301. <https://doi.org/10.1088/1674-4926/40/8/080301>
2. Dietl T., Ohno H., Matsukura F. // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. № 19. P. 195205. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.195205>
3. Ohno H. // Science. 1998. V. 281. № 5379. P. 951. <https://doi.org/10.1126/science.281.5379.951>
4. Ohno H., Chiba D., Matsukura F. et al. // Nature. 2000. V. 408. № 6815. P. 944. <https://doi.org/10.1038/35050040>
5. Chiba D., Yamanouchi H., Matsukura F. et al. // Science. 2003. V. 301. № 5635. P. 943. <https://doi.org/10.1126/science.1086608>
6. Chen L., Yang X., Yang F. et al. // Nano Lett. 2011. V. 11. № 7. P. 2584. <https://doi.org/10.1021/nl201187m>
7. Sato K., Medvedkin G.A., Ishibashi T. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2003. V. 64. № 9–10. P. 1461. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(03\)00101-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(03)00101-X)
8. Koroleva L.I., Zashchirinskii D.M., Khapaeva T.M. et al. // J. Magn. Magn. Mater. 2011. V. 323. № 23. P. 2923. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.05.054>
9. Marenkin S.F., Chernavskii P.A., Ril A.I. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 12. P. 1494. <https://doi.org/10.1134/S0036023619120088>
10. 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)

11. *Zhao Y.J., Zunger A.* // *Phys. Rev. B.* 2004. V. 69. № 10. P. 1.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.104422>
12. *Yao J., Rudyk B.W., Brunetta C.D. et al.* // *Mater. Chem. Phys.* 2012. V. 136. № 2–3. P. 415.  
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.06.066>
13. *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>
14. *Aminov T.G., Efimov N.N., Shabunina G.G. et al.* // *Inorg. Mater.* 2012. V. 48. № 6. P. 569.  
<https://doi.org/10.1134/S0020168512060027>
15. *Polman A., Knight M., Garnett E.C. et al.* // *Science.* 2016. V. 352. № 6283. P. A44424.  
<https://doi.org/10.1126/science.aad4424>
16. *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)
17. *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>
18. *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>
19. *Ramanujam J., Bishop D.M., Todorov T.K. et al.* // *Prog. Mater. Sci.* 2020. V. 110. P. 100619.  
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100619>
20. *Aberle A.G.* // *Thin Solid Films* 2009. V. 517. № 17. P. 4706.  
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.03.056>
21. *Chopra K.L., Paulson P.D., Dutta V.* // *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 2004. V. 12. № 23. P. 69.  
<https://doi.org/10.1002/pip.541>
22. *Fthenakis V.* // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2009. V. 13. № 9. P. 2746.  
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.05.001>
23. *Nakada T.* // *Electron. Mater. Lett.* 2012. V. 8. № 2. P. 179.  
<https://doi.org/10.1007/s13391-012-2034-x>
24. *CRC Handbook of Chemistry and Physics* / Ed. Lide D.R. CRC Press, 2004
25. *Zykin M.A., Aminov T.G., Minin V.V. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 1. P. 113.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023621010137>
26. *Peng Q., Dong Y., Deng Z. et al.* // *J. Phys. Chem. B.* 2002. V. 106. № 36. P. 9261.  
<https://doi.org/10.1021/jp020635f>