

УДК 546.712

УВЕЛИЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ МАРГАНЦА И ВЕЛИЧИНЫ ФЕРРОМАГНИТНОГО СИГНАЛА В ХАЛЬКОПИРИТЕ $\text{CuGaSe}_2\text{:Mn}$ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАКАЛКЕ

© 2022 г. М. А. Зыкин¹, *, Н. Н. Ефимов¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: mzykin@gmail.com

Поступила в редакцию 02.09.2021 г.

После доработки 04.11.2021 г.

Принята к публикации 04.11.2021 г.

Методом твердофазного синтеза получены две серии образцов допированного марганцем халькопирита CuGaSe_2 . В силу низкой растворимости марганец распределяется между позициями в решетке халькопирита, что обеспечивает появление парамагнитных свойств, и примесными марганецсодержащими антиферромагнитными фазами. Закалка образцов с 1000°C позволяет существенно повысить величину ферромагнитного отклика, который начинает расти с определенной степени допирования.

Ключевые слова: халькопириты, марганец, разбавленные магнитные полупроводники

DOI: 10.31857/S0002337X22010158

ВВЕДЕНИЕ

Разбавленные магнитные полупроводники [1] привлекают интерес сочетанием в одном материале полупроводниковых и ферромагнитных свойств, что является необходимым условием для использования в устройствах спинтроники второго поколения. Согласно p - d -модели Зенера [2], в рамках которой описывается возникновение магнитных свойств в таких полупроводниках, дальний ферромагнитный порядок в них возникает за счет свободных носителей заряда, обеспечивающих магнитную связь между спинами, вводимыми при допировании магнитными атомами (чаще всего марганцем). В наиболее выдающемся представителе данного семейства, допированном марганцем арсениде галлия GaAs:Mn [3–5], частичное замещение галлия на марганец приводит одновременно к возникновению спинов за счет ионов марганца и необходимых свободных носителей – дырок, возникающих из-за несоответствия степени окисления замещающего двухвалентного марганца и замещаемого трехвалентного галлия. Это различие в степенях окисления, в свою очередь, определяет очень низкий предел растворимости марганца в арсениде галлия, однако за счет применения неравновесных физических методов получения (таких как молекулярно-лучевая эпитаксия) удается добиваться высоких

степеней замещения, вплоть до 20%, и получения материалов с температурой ферромагнитного упорядочения до 200 К [6].

Соединения со структурой халькопирита обладают родственной арсениду галлия алмазоподобной структурой, полупроводниковыми свойствами [7] и также способны к частичному встраиванию магнитных катионов, что позволяет рассматривать их как потенциальные разбавленные магнитные полупроводники. Так, теоретические расчеты предсказывали возникновение ферромагнитных свойств при допировании соединений со структурой халькопирита различными переходными металлами [8–11]. С этой точки зрения уже были исследованы такие замещенные марганцем халькопириты, как CuInS_2 [12, 13], CuInSe_2 [14, 15], CuGaTe_2 [16], CuInTe_2 [17], а также более сложные многокомпонентные составы [18]. Кроме того, факт того, что структура халькопирита является производной от структуры сфалерита, позволяет получать допированные марганцем твердые растворы халькопирит- $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ [19, 20]. Практически во всех случаях наблюдалось парамагнитное поведение допированных образцов без возникновения дальнего магнитного порядка, однако и степень допирования чаще всего была невысокой. Также были исследованы

представители семейства II–IV–V₂ [21–23]. В то же время наиболее широко используемый в области фотовольтаики халькопирит CuGaSe₂ [24] с точки зрения магнитного допирования исследован не был, хотя комбинация свойств разбавленного магнитного полупроводника и материала для солнечных батарей может представлять интерес.

В нашей последней работе [25] была получена и исследована серия допированных марганцем халькопиритов CuGaSe₂. Было обнаружено, что марганец встраивается в структуру халькопирита в очень небольшом количестве, обеспечивая возникновение парамагнитных свойств, однако, кроме того, в образцах был обнаружен слабый ферромагнитный вклад в общую намагниченность вещества. Поскольку зачастую в разбавленных магнитных полупроводниках ферромагнетизм возникает только при достижении определенной концентрации допирующего магнитного иона, возникает необходимость получения образцов халькопирита CuGaSe₂ с большим содержанием легирующей добавки.

Целью данной работы было получение серии образцов с различным количеством замещающего марганца в режиме закалки с 1000°C, а также подробная характеристика их магнитных свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Две серии образцов составов Cu_{1-x/2}Ga_{1-x/2}Mn_xSe₂ (*d*-серия, обозначены *dnn*, где *nn* соответствует концентрации марганца; например, образец *d04* соответствует составу Cu_{0,98}Ga_{0,98}Mn_{0,04}Se₂) и CuGa_{1-x}Mn_xSe₂ (*m*-серия, аналогичные обозначения) были получены из простых соединений методом твердофазного синтеза в вакуумированных кварцевых ампулах. Для этого стехиометрические соотношения простых веществ в количествах, соответствующих 1.5 г конечного продукта в каждом случае, смешивали, помещали в кварцевую ампулу, откачивали до остаточного давления 0.1 Па и запаивали. Реакцию проводили в трубчатых печах при нагревании по ступенчатой схеме, которая явилась результатом оптимизации методики, описанной в [16]: нагрев до 130°C в течение 15 ч, выдержка 30 ч, нагрев до 400°C в течение 15 ч, выдержка 20 ч, нагрев до 690°C в течение 40 ч, выдержка 180 ч, медленное охлаждение до 220°C в течение 60 ч и дальнейшее медленное охлаждение до комнатной температуры вместе с печью. После этого ампулы вскрывали, полученные образцы халькопирита перетирали в агатовой ступке, снова помещали в кварцевые ампулы (откачка до 0.1 Па, запайка) и

подвергали второму ступенчатому отжигу: нагрев до 200°C в течение 2 ч, нагрев до 250°C в течение 8 ч, выдержка 8 ч, нагрев до 600°C в течение 8 ч, выдержка 8 ч, нагрев до 1000°C в течение 4 ч, выдержка 4 ч, нагрев до 1100°C в течение 1 ч, выдержка 1 ч, остывание до 1000°C в течение 4 ч, выдержка при 1000°C в течение 54 ч, закалка в воду. Постепенность нагрева обусловлена низкой температурой плавления селена (220°C) и характерным для него высоким давлением паров, максимальная температура отжига была выбрана чуть выше температуры плавления CuGaSe₂ (около 1080°C). Закалку проводили путем быстрого извлечения кварцевой ампулы из печи в воду, после чего ампулу вскрывали. Полученные образцы перетирали и исследовали методами рентгенофазового анализа (РФА) и магнитометрии.

Порошковый РФА проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α-излучение). Для фазового анализа и определения параметров элементарной ячейки использовали программный пакет WinXPOW.

Магнитные измерения осуществляли с использованием автоматизированного комплекса проведения физических измерений PPMS-9 Quantum Design с опцией измерения магнитных свойств. Для проведения магнитных измерений предварительно перетертые порошки смешивали с диамагнитным инертным маслом, чтобы избежать ориентации частиц в сильном магнитном поле, и запечатывали в небольшой полиэтиленовый пакет, помещаемый в прободержатель. Полученные данные были скорректированы с учетом диамагнитных вкладов прободержателя, полиэтиленового пакета и масла, а также диамагнетизма образца (используя поправки Паскаля). Для всех образцов были получены зависимости намагниченности от температуры $M(T)$ (пересчитанные в зависимости магнитной восприимчивости от температуры $\chi(T) = M(T)/H$) в магнитном поле напряженностью в 5000 Э в интервале температур от 300 до 4 К, а также в малом поле 50 Э для выбранных образцов. Для всех образцов проведены измерения петель гистерезиса $M(H)$ при 4 К в магнитных полях ± 5 Тл (50000 Э).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным РФА (табл. 1), закалка в воду от температуры 1000°C позволяет существенно уменьшить количество примесных фаз, в том числе марганецсодержащих, что очень важно с точки зрения магнитных свойств.

По-видимому, предел растворимости марганца в фазе халькопирита при высоких температу-

Таблица 1. Примесные фазы в легированных марганцем образцах CuGaSe_2 без закалки и с закалкой от 1000°C , по данным РФА

Обра- зец	Марганецсодержащие фазы		Другие фазы	
	без закалки	1000°C	без закалки	1000°C
<i>m02</i>	MnSe_2 (0.45)	–	Cu_3Se_2 (0.25)	Cu_7Se_4 (0.65)
<i>m04</i>	MnSe_2 (1.1)	–	Cu_3Se_2 (0.25)	Cu_7Se_4 (0.71), Cu_3Se_2 (0.27)
<i>m06</i>	MnSe_2 (1.19)	MnSe (0.34)	Cu_3Se_2 (0.29)	Cu_7Se_4 (0.94), Cu_3Se_2 (0.22)
<i>m08</i>	MnSe_2 (2.13), MnSe (0.77)	MnSe (0.34)	Cu_7Se_4 (0.67), Cu_3Se_2 (0.29)	Cu_7Se_4 (0.72), Cu_3Se_2 (0.22)
<i>m10</i>	MnSe_2 (9.9), MnSe (0.61)	MnSe (0.69)	Cu_7Se_4 (0.5), Cu_3Se_2 (0.34)	Cu_7Se_4 (0.88)
<i>m12</i>	MnSe_2 (1.8), MnSe (1.61)	MnSe_2 (0.29), MnSe (0.91)	Cu_7Se_4 (0.59), Cu_3Se_2 (0.42)	Cu_7Se_4 (0.95), Cu_3Se_2 (0.3)
<i>m14</i>		MnSe_2 (0.63), MnSe (1.46)		Cu_7Se_4 (1.74), Cu_3Se_2 (0.33)
<i>d04</i>	MnSe_2 (0.36), MnSe (0.28)	–	Cu_3Se_2 (0.24)	Cu_7Se_4 (0.57)
<i>d06</i>	MnSe_2 (0.24)	–	–	Cu_7Se_4 (0.38)
<i>d08</i>	MnSe (0.37)	–	Cu_3Se_2 (0.19)	–
<i>d10</i>	MnSe_2 (0.4), MnSe (0.87)	–	Cu_3Se_2 (0.25)	–
<i>d14</i>	MnSe_2 (0.25), MnSe (1.5)	–	Cu_3Se_2 (0.25)	Cu_3Se_2 (0.43)
<i>d20</i>	MnSe_2 (0.2), MnSe (2.3)	MnSe (0.42)	Cu_3Se_2 (0.2)	–

Примечание. В скобках приведена интенсивность самого сильного дифракционного максимума в процентах по отношению к наиболее интенсивному пику халькопирита CuGaSe_2 .

рах заметно выше, чем при комнатной, т.е. закалка позволяет получить халькопириты с большим содержанием марганца. Зависимость объема элементарной ячейки от номинального содержания марганца (рис. 1) для закаленных образцов также приобретает более монотонный вид, чем для незакаленных образцов [25], где, в том числе, наблюдалось наличие предела роста параметров при концентрации марганца $x \approx 0.06$, а также сосуществование двух тетрагональных фаз халькопирита.

Объем элементарной ячейки закаленных образцов, с небольшими отклонениями, линейно зависит от концентрации вводимого марганца. В то же время, в концентрированных образцах даже по данным РФА наблюдается наличие марганецсодержащих примесей, а обсуждаемые ниже данные магнитных измерений свидетельствуют о неполном вхождении марганца в решетку халькопирита во всех образцах. Таким образом, закалка с 1000°C позволяет получить образцы, более богатые марганцем в структуре халькопирита, хотя часть марганца, по-видимому, все равно не встра-

ивается в решетку, а остается в составе примесных фаз.

Анализ данных магнитных измерений осложняется возможным присутствием в образцах примесных марганецсодержащих магнитных фаз: MnSe и MnSe_2 . Оба эти соединения характеризуются антиферромагнитным (АФ) поведением с монотонным увеличением произведения магнитной восприимчивости на температуру χT при повышении температуры, составляющим порядка $2 \text{ см}^3 \text{ К/моль}$ при 300 К (в расчете на атом марганца), и практически не зависящим от напряженности магнитного поля значением магнитной восприимчивости при 4 К (т.е. зависимости $M(H)$ при данной температуре практически линейны в полях вплоть до 7 Тл для обоих соединений). Кроме того, на зависимости $\chi T(T)$ для MnSe присутствует характерный размытый пик в интервале температур 100–200 К. При этом в случае встраивания всего марганца в решетку халькопирита в парамагнитном состоянии величина χT при больших температурах должна выходить на теоретическое

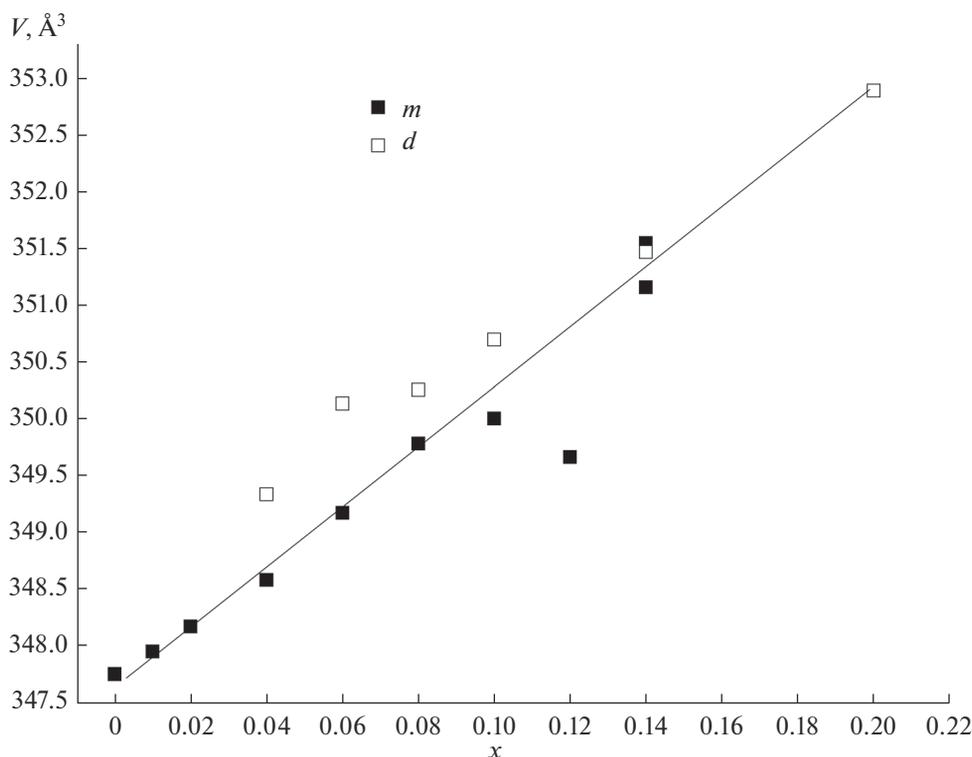


Рис. 1. Зависимости объема элементарной ячейки V от номинального содержания марганца для образцов $\text{Cu}_{1-x/2}\text{Ga}_{1-x/2}\text{Mn}_x\text{Se}_2$ (d) и $\text{CuGa}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}_2$ (m).

значение $4.375 \text{ см}^3 \text{ К/моль}$ в расчете на атом марганца.

Полученные зависимости $\chi T(T)$ для всех образцов свидетельствуют о том, что значительная часть марганца находится, по-видимому, в составе примесных марганецсодержащих АФ-фаз селенидов (рис. 2).

Так, для всех образцов эта зависимость выходит при 300 К на значение, существенно меньше теоретического, уменьшаясь с повышением номинальной концентрации, что соответствует падению доли парамагнитного марганца (и, видимо, увеличению доли марганца в составе АФ-примесей). На зависимостях для концентрированных образцов, кроме того, наблюдается появление характерного для MnSe пика в области 100–200 К.

Зависимости $M(H)$ для всех образцов, полученные при 4 К (рис. 3), демонстрируют наличие слабого магнитного гистерезиса, свидетельствующего о присутствии некоторого количества ферромагнитной фракции. Определить напрямую величину ферромагнитного вклада не представляется возможным, поскольку измеренные петли гистерезиса, по-видимому, соответствуют по меньшей мере сумме трех вкладов: парамагнитного, изменяющегося с увеличением напряженности магнитного

поля согласно функции Бриллюэна; практически линейного при 4 К АФ-сигнала от марганецсодержащих примесей MnSe и MnSe₂; ферромагнитного, обуславливающего наличие открытой петли гистерезиса. Косвенно судить о количестве ферромагнитной фракции можно по величине остаточной намагниченности M_r , которая коррелирует с величиной намагниченности насыщения, определяемой количеством ферромагнитно-связанных спинов.

Остаточная намагниченность в исследованных веществах колеблется около небольшого значения для образцов с малыми концентрациями легирующей примеси в обеих сериях (рис. 4). Однако начиная с некоторого объема решетки халькопирита (т.е. с определенной степени допирования марганцем) наблюдается значимый рост остаточной намагниченности, что сопровождается увеличением площади петли гистерезиса (рис. 3), а также возникновением характерного для ферромагнетиков увеличения значений χT при низких температурах, особенно ярко выраженного на зависимостях, полученных в малых магнитных полях 50 Э (рис. 5). Так, характерный подъем заметен на зависимостях $\chi T(T)$ для образцов $m08$ и $d08$ при $H = 50 \text{ Э}$, а для образца $m14$ он уже заметен и на

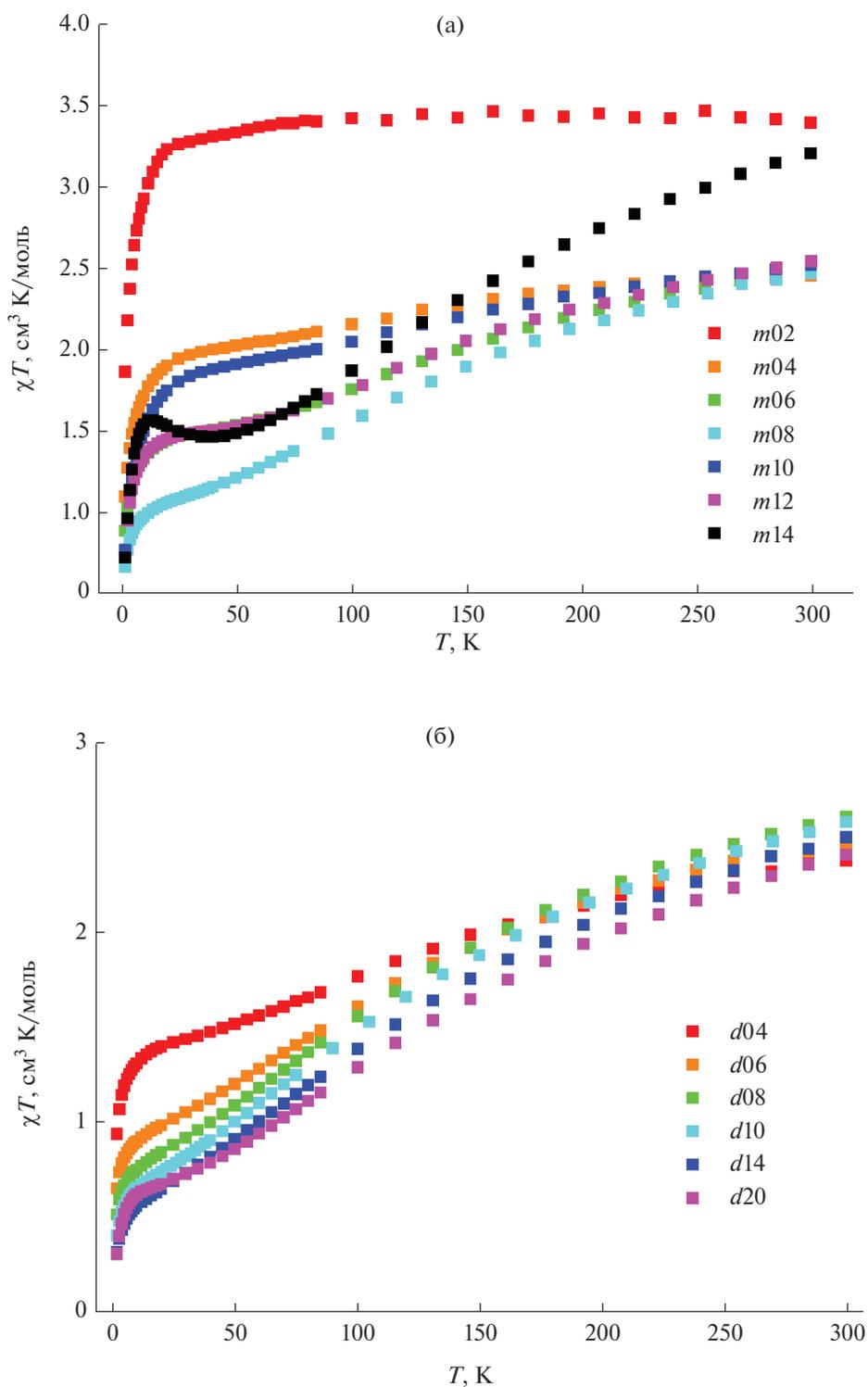


Рис. 2. Зависимости $\chi T(T)$ для образцов *m*- (а) и *d*- (б) серий в магнитном поле 5000 Э.

зависимости, полученной в сильном поле 5000 Э (на которой этот ферромагнитный вклад, не зависящий от поля, виден на фоне стократно усиленного по сравнению с полем 50 Э парамагнитного и АФ-вкладов).

На основе полученных экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что для возникновения ферромагнитных свойств в допированных марганцем халькопиритах необходимо преодоление некоторой минимальной пороговой концен-

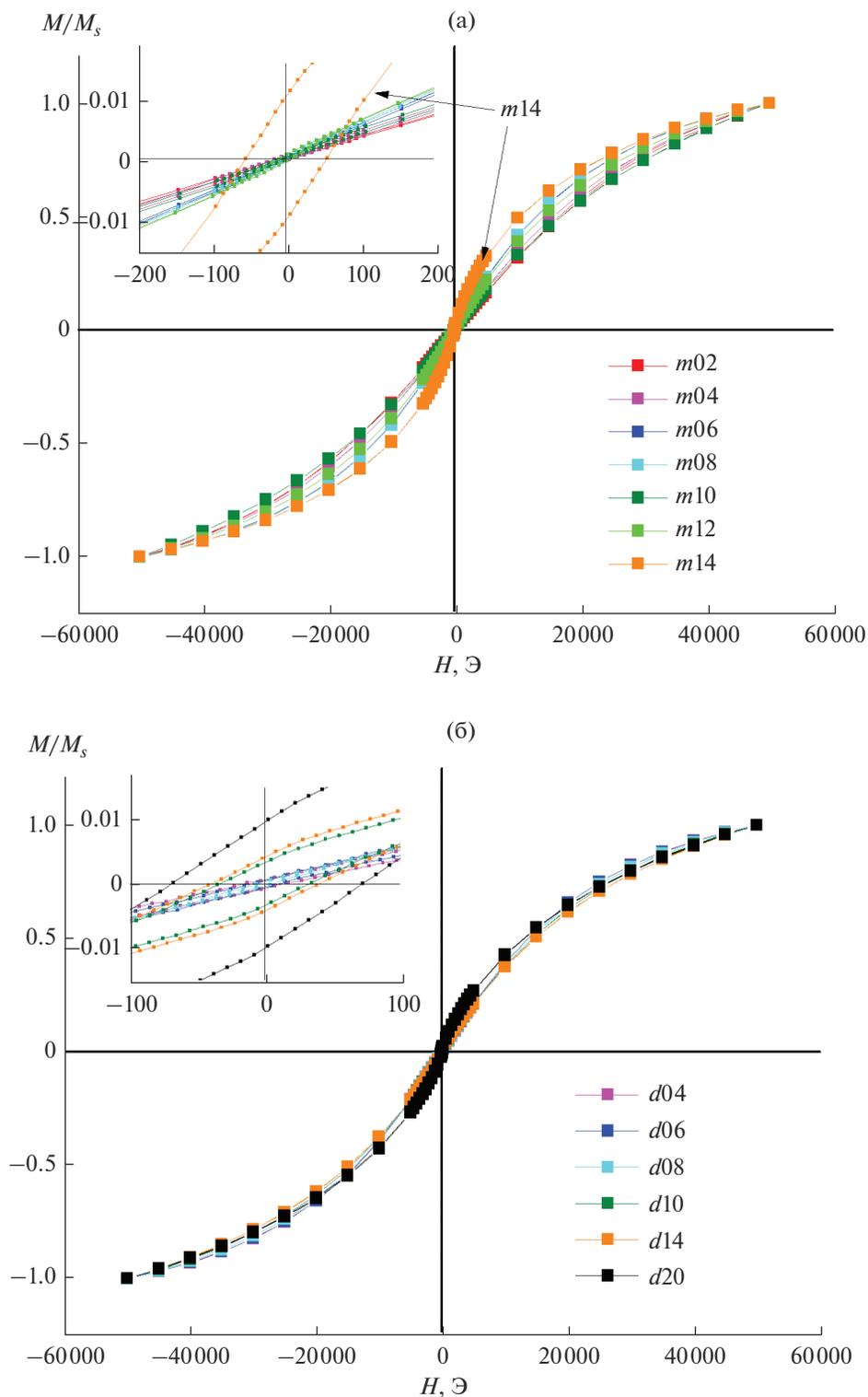


Рис. 3. Петли гистерезиса $M(H)$ для образцов m - (а) и d - (б) серий при температуре 4 К; на вставках — область малых полей (видно резкое увеличение площади петли гистерезиса при увеличении концентрации марганца для $m14$ и начиная с $d10$).

трации допирующих магнитных ионов, соответствующей объему решетки порядка 350.5 \AA^3 , что может быть связано как с минимальным необходи-

мым расстоянием между магнитными ионами, так и с минимальной необходимой для возникновения ферромагнетизма концентрацией свободных но-

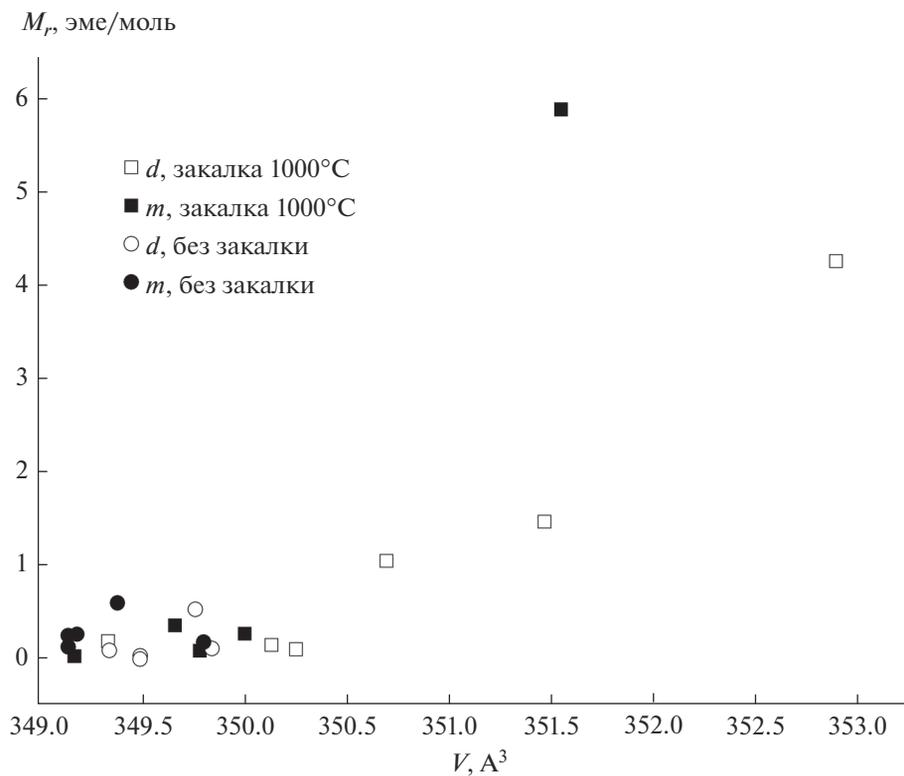


Рис. 4. Зависимости остаточной намагниченности M_r от объема элементарной ячейки V для обеих серий полученных образцов в сравнении с аналогичными образцами, полученными без закалки.

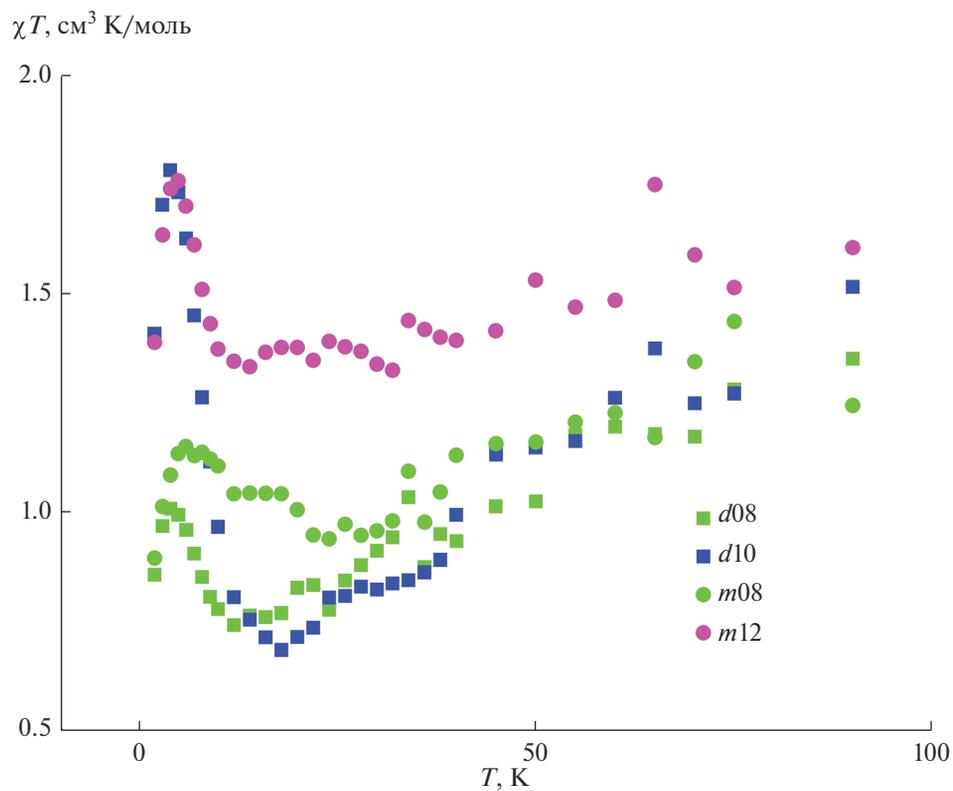


Рис. 5. Зависимости $\chi T(T)$ для образцов m - (а) и d - (б) серий в малом магнитном поле 50 Э.

сителей, которая будет способствовать установлению дальнего магнитного порядка.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Закалкой образцов халькопиритов $\text{CuGaSe}_2:\text{Mn}$ с 1000°C удалось добиться значимого повышения растворимости марганца, что подтверждается увеличением параметров элементарной ячейки по сравнению с незакаленными образцами, уменьшением количества марганецсодержащих примесей, а также более монотонной зависимостью объема элементарной ячейки от концентрации марганца. В то же время, судя по магнитным данным, значительная часть марганца не встраивается в решетку халькопирита, а остается в составе марганецсодержащих антиферромагнитных примесей. Однако повышение растворимости марганца позволяет существенно увеличить ферромагнитный сигнал, при этом появление ферромагнетизма начинается достаточно резко с определенного значения концентрации марганца.

БЛАГОДАРНОСТЬ

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

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dietl T., Bonanni A., Ohno H. Families of Magnetic Semiconductors – an Overview // *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. Hole-Mediated Ferromagnetism in Tetrahedrally Coordinated Semiconductors // *Phys. Rev. B.* 2001. V. 63. № 19. P. 195205. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.195205>
3. Ohno H. Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic // *Science.* 1998. V. 281. № 5379. P. 951–956. <https://doi.org/10.1126/science.281.5379.951>
4. Ohno H., Chiba D., Matsukura F., Omiya T., Abe E., Dietl T., Ohno Y., Ohtani K. Electric-Field Control of Ferromagnetism // *Nature.* 2000. V. 408. № 6815. P. 944–946. <https://doi.org/10.1038/35050040>
5. Chiba D., Yamanouchi H., Hatsukura F., Ohno H. Electrical Manipulation of Magnetization Reversal in a Ferromagnetic Semiconductor // *Science.* 2003. V. 301. № 5635. P. 943–945. <https://doi.org/10.1126/science.1086608>
6. Chen L., Yang X., Yang F., Zhao J., Misuraca J., Xiong P., von Molnár S. Enhancing the Curie Temperature of Ferromagnetic Semiconductor (Ga,Mn)As to 200 K via Nanostructure Engineering // *Nano Lett.* 2011. V. 11. № 7. P. 2584–2589. <https://doi.org/10.1021/nl201187m>
7. Jaffe J. E., Zunger A. Electronic Structure of the Ternary Chalcopyrite Semiconductors CuAlS_2 , CuGaS_2 , CuInS_2 , CuAlSe_2 , CuGaSe_2 , and CuInSe_2 // *Phys. Rev. B.* 1983. V. 28. № 10. P. 5822–5847. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.28.5822>
8. Zhao Y.J., Freeman A.J. First-Principles Prediction of a New Class of Ferromagnetic Semiconductors // *J. Magn. Magn. Mater.* 2002. V. 246. № 1–2. P. 145–150. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(02\)00042-2](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(02)00042-2)
9. Picozzi S., Zhao Y.J., Freeman A.J., Delley B. Mn-Doped (Formula Presented) Chalcopyrites: an Ab Initio Study of Ferromagnetic Semiconductors // *Phys. Rev. B – Condens. Matter.* 2002. V. 66. № 20. P. 1–6. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.205206>
10. Freeman A.J., Zhao Y.J. Advanced Tetrahedrally-Bonded Magnetic Semiconductors for Spintronic Applications // *J. Phys. Chem. Solids.* 2003. V. 64. № 9–10. P. 1453–1459. [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. Electronic Structure and Ferromagnetism of Mn-Substituted CuAlS_2 , CuGaS_2 , CuInS_2 , CuGaSe_2 , and CuGaTe_2 // *Phys. Rev. B – Condens. Matter.* 2004. V. 69. № 10. P. 1–8. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.104422>
12. Yao J., Rudyk B.W., Brunetta C.D., Knorr K.B., Figure H.A., Mar A., Aitken J.A. Mn Incorporation in CuInS_2 Chalcopyrites: Structure, Magnetism and Optical Properties // *Mater. Chem. Phys.* 2012. V. 136. № 2–3. P. 415–423. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.06.066>
13. Tsujii N., Kitazawa H., Kido G. Electric and Magnetic Properties of Mn- and Fe-Doped CuInS_2 Compounds // *Phys. Status Solidi Appl. Res.* 2002. V. 189. № 3. P. 951–954. [https://doi.org/10.1002/1521-396X\(200202\)189:3<951::AID-PSSA951>3.0.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/1521-396X(200202)189:3<951::AID-PSSA951>3.0.CO;2-7)
14. Yao J., Kline C.N., Gu H., Yan M., Aitken J.A. Effects of Mn Substitution on the Structure and Properties of Chalcopyrite-Type CuInSe_2 // *J. Solid State Chem.* 2009. V. 182. № 9. P. 2579–2586. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2009.07.014>
15. Quintero M., Grima P., Avon J.E., Lamarche G., Woolley J.C. Phase Diagram, Optical Energy Gap, and Magnetic Susceptibility of $(\text{CuIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Se}_2$ Alloys // *Phys. Status Solidi.* 1988. V. 108. № 2. P. 599–606. <https://doi.org/10.1002/pssa.2211080214>
16. Аминов Т.Г., Ефимов Н.Н., Шабунина Г.Г., Новоторцев В.М. Магнитные свойства $\text{CuGa}_{0.94}\text{Mn}_{0.06}\text{Te}_2$ // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. № 6. С. 661–668. <https://doi.org/10.1134/S0020168512060027>
17. Lin L.J., Wernick J.H., Tabatabaie N., Hull G.W., Meagher B. Structure and Magnetic Properties of the Dilute Magnetic Semiconductor $\text{Mn}:\text{CuInTe}_2$ // *Appl. Phys. Lett.* 1987. V. 51. № 24. P. 2051–2053. <https://doi.org/10.1063/1.98289>
18. Lamarche G., Woolley J.C., Tovar R., Quintero M., Sagredo V. Effects of Crystallographic Ordering on the Magnetic Behaviour of $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ and $(\text{CuIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ Alloys // *J. Magn. Magn. Mater.* 1989. V. 80. № 2–3. P. 321–328. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(89\)90137-6](https://doi.org/10.1016/0304-8853(89)90137-6)

19. *Quintero M., Woolley J.C.* Crystallography and Optical Energy Gap Values for $\text{Cd}_{2x}(\text{AgIn})_y\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ Alloys // *Phys. Status Solidi*. 1985. V. 92. № 2. P. 449–456. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210920214>
20. *Quintero M., Dierker L., Woolley J.C.* Crystallography and Optical Energy Gap Values for $\text{Cd}_{2x}(\text{CuIn})_y\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ Alloys // *J. Solid State Chem.* 1986. V. 63. № 1. P. 110–117. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(86\)90158-1](https://doi.org/10.1016/0022-4596(86)90158-1)
21. *Sato K., Medvedkin G.A., Ishibashi T., Mitani S., Takanashi K., Ishida Y., Sarma D.D., Okabayashi J., Fujimori A., Kamatani T., Akai H.* Novel Mn-Doped Chalcopyrites // *J. Phys. Chem. Solids*. 2003. V. 64. № 9–10. P. 1461–1468. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(03\)00101-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(03)00101-X)
22. *Koroleva L.I., Zashchirinskii D.M., Khapaeva T.M., Morozov A.I., Marenkin S.F., Fedorchenko I.V., Szymczak R.* Manganese-Doped CdGeAs_2 , ZnGeAs_2 and ZnSiAs_2 Chalcopyrites: a New Materials for Spintronics // *J. Magn. Magn. Mater.* 2011. V. 323. № 23. P. 2923–2928. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.05.054>
23. *Маренкин С.Ф., Чернавский П.А., Риль А.И., Панкина Г.В., Федорченко И.В., Козлов В.В.* Влияние дисперсности на калориметрические и магнитные свойства ферромагнитной фазы в композиционном сплаве эвтектического состава системы $\text{ZnSnAs}_2\text{–MnAs}$ // *Журн. неорган. химии*. 2019. Т. 64. № 12. С. 1258–1262. <https://doi.org/10.1134/S0036023619120088>
24. *Polman A., Knight M., Garnett E.C., Ehrler B., Sinke W.C.* Photovoltaic Materials: Present Efficiencies and Future Challenges // *Science*. 2016. V. 352. № 6283. P. aad4424–aad4424. <https://doi.org/10.1126/science.aad4424>
25. *Зыкин М.А., Ефимов Н.Н.* Синтез и магнитные свойства допированных марганцем халькопиритов $\text{CuGaSe}_2\text{:Mn}$ // *Журн. неорган. химии*. 2022. Т. 67. № 2.