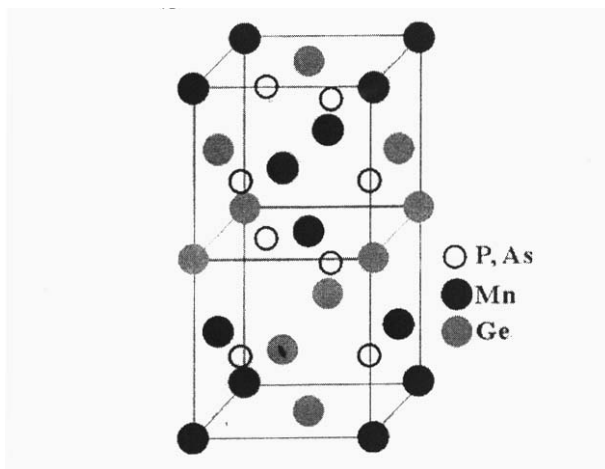


# РАСЧЕТЫ СТАНДАРНОЙ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ НОВЫХ ФЕРРОМАГНИТНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ $MnGeP_2$ и $MnGeAs_2$

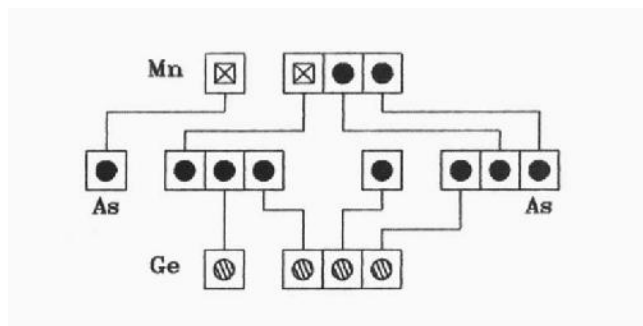
В.П. Саныгин, Г.Г. Шабунина, В.А. Иванов, В.М. Новоторцев

Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН,  
Ленинский пр, 31, 117907, Москва, Россия. E-mail: [sanygin@igic.ras.ru](mailto:sanygin@igic.ras.ru)

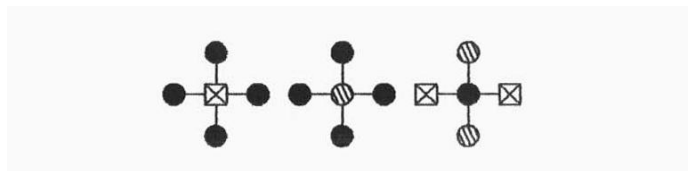
Термохимическая устойчивость новых ферромагнитных полупроводников  $MnGeP_2$  и  $MnGeAs_2$ , синтезированных в структуре халькопирита (рис. 1а) с  $T_c \sim 320$  и  $\sim 340$  К и шириной запрещенной зоны 0,24 и 0,06 эВ, соответственно [1], представляет первостепенный интерес в аспекте создания твердых растворов  $(CdGe)_{1-x}Mn_xP_2$  и  $(CdGe)_{1-x}Mn_xAs_2$  с температурой Кюри  $T_c > 300$  К [2].



а



б



в

Рис.1. Кристаллическая структура (а), распределение валентных электронов по энергетическим ячейкам формульных единиц (б) и составы координационных тетраэдров (в) новых ферромагнитных полупроводников на примере  $MnGeAs_2$ .

Стандартные энтальпии образования  $\text{MnGeP}_2$  и  $\text{MnGeAs}_2$  рассчитывали из энтальпий атомизации соединений, которые в соответствии с распределением валентных электронов по энергетическим ячейкам формульных единиц (рис. 1б) и составам координационных тетраэдров (рис. 1в) выражаются через энтальпии связей как

$$\begin{aligned} H^{\text{ат}}_{\text{MnGeP}_2} &= 2H_{\text{Ge-P}} + 2H_{\text{Mn-P}} \\ H^{\text{ат}}_{\text{MnGeAs}_2} &= 2H_{\text{Ge-As}} + 2H_{\text{Mn-As}} \end{aligned}$$

Энтальпии связей Mn-P и Mn-As рассчитывали из энтальпий атомизации соединений  $\text{MnP}$  и  $\text{MnAs}$  [3] в кристаллохимической модели тетраэдрического полупроводника по структурно-валентному правилу Мозера-Пирсона с использованием значений энтальпий связей  $H_{\text{As-As}}$  и  $H_{\text{P-P}}$  [4] по формулам:

$$\begin{aligned} H^{\text{ат}}_{\text{MnP}} &= 3H_{\text{Mn-P}} + 0,5H_{\text{P-P}} \\ H^{\text{ат}}_{\text{MnAs}} &= 3H_{\text{Mn-As}} + 0,5H_{\text{As-As}} \end{aligned}$$

Энтальпии связей Ge-P рассчитывали из энтальпий атомизации  $\text{ZnGeP}_2$  и  $\text{CdGeP}_2$ ; энтальпии связей Ge-As - из энтальпий атомизации  $\text{ZnGeAs}_2$  и  $\text{CdGeAs}_2$  [5] с использованием значений энтальпий связей  $H_{\text{Zn-P}}$ ,  $H_{\text{Cd-P}}$ ,  $H_{\text{Zn-As}}$  и  $H_{\text{Cd-As}}$  [4] по формулам:

$$\begin{aligned} H_{\text{Ge-P}} &= 0,5(H^{\text{ат}}_{\text{ZnGeP}_2} - 2H_{\text{Zn-P}}) \\ H_{\text{Ge-P}} &= 0,5(H^{\text{ат}}_{\text{CdGeP}_2} - 2H_{\text{Cd-P}}) \\ H_{\text{Ge-As}} &= 0,5(H^{\text{ат}}_{\text{ZnGeAs}_2} - 2H_{\text{Zn-As}}) \\ H_{\text{Ge-As}} &= 0,5(H^{\text{ат}}_{\text{CdGeAs}_2} - 2H_{\text{Cd-As}}) \end{aligned}$$

Согласно проведенным расчетам (табл.), энтальпии образования в стандартных условиях ( $T = 298 \text{ K}$ ,  $p = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Па}$ )  $\Delta_f H^\circ(298 \text{ K})$  новых ферромагнитных полупроводниковых соединений  $\text{MnGeP}_2$  и  $\text{MnGeAs}_2$  составляют **-135±25** (-135±42) и **-126±17** (-126±18) кДж/моль, соответственно.

Таблица. Расчетные значения  $\Delta_f H^\circ(298 \text{ K})$   $\text{MnGeP}_2$  и  $\text{MnGeAs}_2$ , кДж/моль

Соединение	Схема расчета			
	MnP ZnGeP <sub>2</sub>	<b>MnP</b> CdGeP <sub>2</sub>	MnAs ZnGeAs <sub>2</sub>	MnAs CdGeAs <sub>2</sub>
MnGeP <sub>2</sub>	-117,1±25	-152,8±25		
MnGeAs <sub>2</sub>			-128,0±17	-123,7±16

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ  
(проекты № 05-02-17666 и № 05-03-33068).*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. S. Cho. et al. Sol. State Com. **129**, 609 (2004).
2. В.М. Новоторцев, В.Т. Калинин, Л.И. Королева и др. Журн. неорган. химии **50**, 4, 552 (2005).
3. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник. Наука, М. (1979).
4. В.П. Саныгин. Неорган. мат. **35**, 10, 1213 (1999).
5. Ю.А. Валов. Тройные полупроводники  $\text{A}^2\text{B}^4\text{C}^5_2$  и  $\text{A}^2\text{B}^3\text{C}^6_4$ . Штиинца, Кишинев. (1972). 354с.