

РАСТВОРИМОСТЬ МАРГАНЦА В МОНОКРИСТАЛЛАХ $Cd_{1-x}Mn_xGeAs_2$

С.Ф. Маренкин*, Л.И. Очертянова*, В.М. Трухан**, С.Г. Михайлов*,
А.В. Молчанов*, Г.С. Юрьев***

* - Институт общей и неорганической химии им. Курнакова РАН, Москва
119991, ГСП-1, Ленинский проспект 31, e-mail marenkin@rambler.ru

** - Институт физики твёрдого тела и полупроводников ИАНБ

*** - Институт неорганической химии СО РАН

Растворимость марганца в монокристаллах $CdGeAs_2$ не превышает 0,9 масс. %, эффективный коэффициент распределения марганца приближается к 1, твердые растворы $Cd_{1-x}Mn_xGeAs_2$, в основном, образованы путем замещения кадмия атомами марганца.

Интерес к твёрдым растворам $Cd_{1-x}Mn_xGeAs_2$ обусловлен тем, что они являются высокотемпературными ферромагнитными полупроводниками с $T_c=355$ К и рассматриваются как перспективные материалы спинтроники [1]. В связи с этим представляло целесообразно получить крупные структурно-совершенные монокристаллы, определить предельную растворимость и установить положение атомов Mn в кристаллической решётке $CdGeAs_2$.

Рост кристаллов проводили по методу Бриджмена (вертикальный вариант). Особенности получения являлись: использование в качестве компонента шихты порошкообразного $CdAs_2$, приготовленного из монокристаллов; и затравок $CdGeAs_2$. Размер получаемых кристаллов составлял 16-18 мм в диаметре, длина 10-12 см. Плотность дислокаций $1 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$ [2]. Кристаллы обладали дырочным типом проводимости, с концентрацией носителей заряда $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, и Холловской подвижностью $250 \text{ см}^2 \text{ в}^{-1} \text{ с}^{-1}$ при 300К [3].

Для определения растворимости были приготовлены 2 типа монокристаллов $Cd_{1-x}Mn_xGeAs_2$. При получении первого типа, шихта готовилась с содержанием 0.5 масс % Mn, а при получении второго - шихта содержала 1.5 масс % Mn. После выращивания, в первом случае, весь слиток был монокристаллический. Во втором случае слиток на 2/3 состоял из монокристалла. Концентрационные профили распределения марганца по длине кристаллов представлены на рис.1(a,b). Содержание марганца в нижней части первого монокристалла, согласно данным атомно-абсорбционного анализа, составило 0.49 масс % и в верхней части – 0,5 масс %. Точность определения содержания марганца атомно-абсорбционным анализом была не хуже 0.6 % от измеряемой величины.

Верхняя часть второго слитка, составлявшая 1/3 слитка, не являлась монокристаллической, средняя концентрация Mn в ней 2.5 масс %. Эта часть слитка не была однофазной, согласно РФА, в ней присутствовали, кроме $Cd_{1-x}Mn_xGeAs_2$, включения бинарных соединений Mn с мышьяком.

Характер твёрдых растворов $Cd_{1-x}Mn_xGeAs_2$, согласно данным РСА [4], менялся с ростом содержания Mn. При малых концентрациях, марганец занимает вакансии в подрешётки As, с ростом концентрации марганец в основном замещает атомы кадмия, а при концентрациях, близких к пределу растворимости, атомы марганца начинают замещать атомы Ge.

Убедительные данные о том, что атомы марганца в основном занимают положение атомов кадмия в решётке $CdGeAs_2$, были получены на основе анализа дифракционных картин синхротронного излучения (рис.2). Для монокристаллического $CdGeAs_2$, не

содержащего марганец, картины 1 и 2 не имели пика (101). Эта плоскость содержит только атомы кадмия в кристаллической решетке CdGeAs_2 . Для монокристаллов твёрдых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeAs}_2$ на дифракционных картинах стал наблюдаться пик (101), что прямо указывает на замещение атомов кадмия на марганец и как следствие этого замещения наблюдается усиление

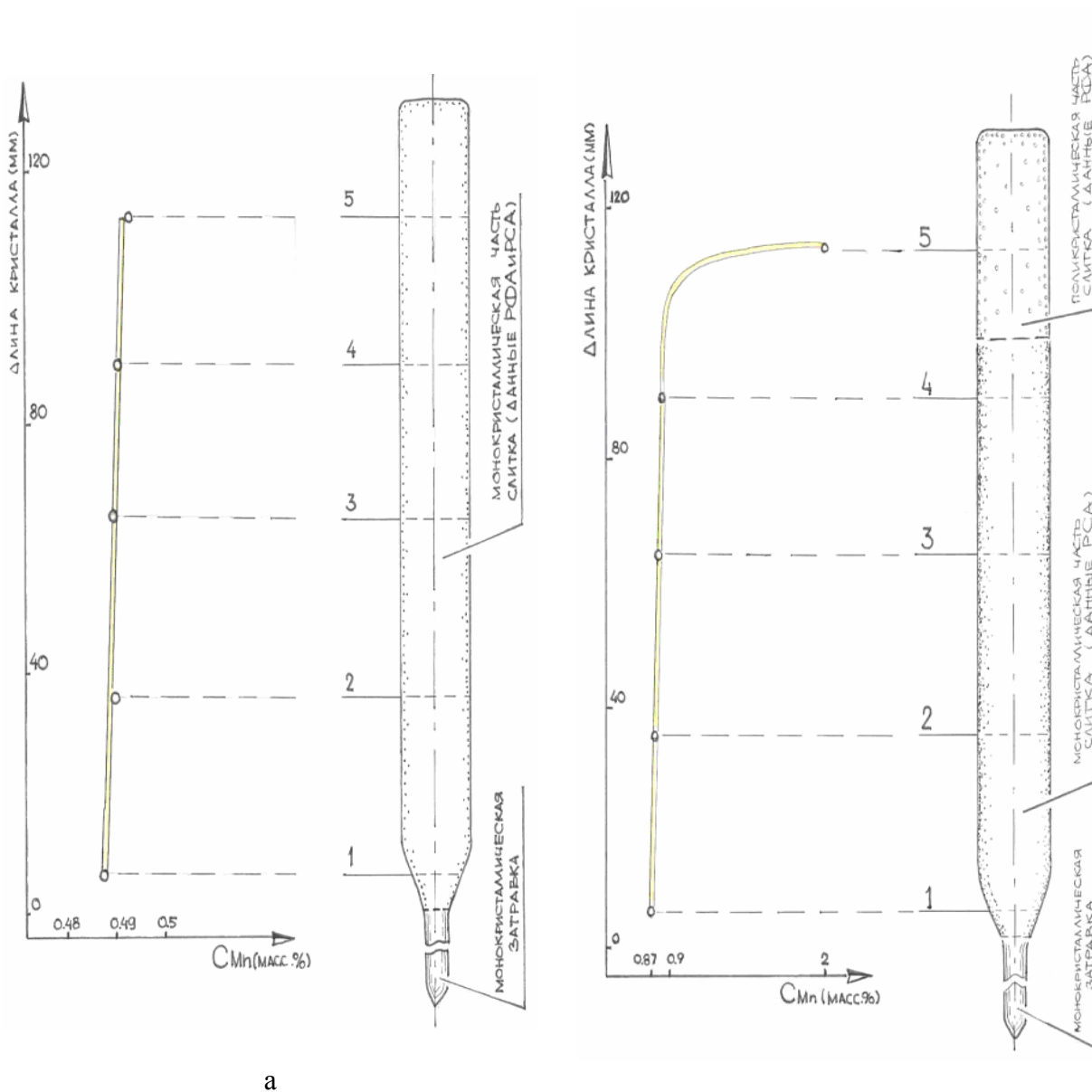


Рис.1 Концентрационный профиль распределения марганца по длине кристаллов CdGeAs_2 с исходным содержанием Mn, (а) – 0,5 масс. % , б – 1,5 масс. %.

дифракции, приводящей к появлению пика (101), рис.2, картина 3.

Выводом о влиянии на дифракционную картину замены одного сорта атомов другим может служить изменение интенсивности конкретных отражений от кристаллографических плоскостей, в которых находятся одни атомы, заменяющие другие. Например, при замене атома Cd ($d^{10}s^2$) (или Ge (p^2s^2)) на атом Mn (d^5s^2) в дифракционную картину в основном дают вклад внешние электроны, ответственные за химическую связь и, в связи с этим, возможно установление разницы в изменении интенсивности упомянутых конкретных отражений, в которых размещаются заменяемые атомы.

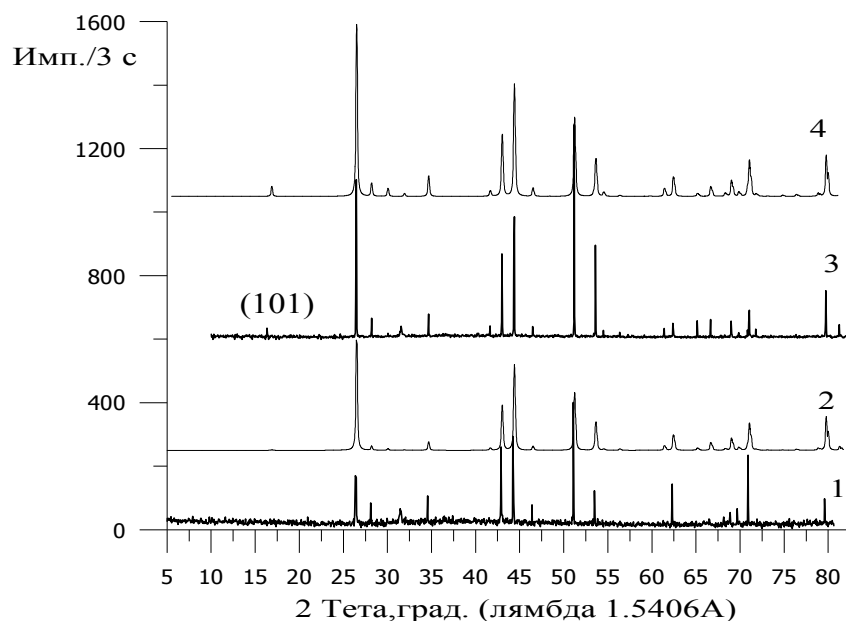


Рис.2. Дифракционные картины образцов $CdGeAs_2$ – I, $Cd_{0.946}Mn_{0.054}GeAs_2$ – II. Картины 1, 3 – экспериментальные картины образцов I и II. 2 – Теоретически рассчитанная картина образца I с параметрами [2]. 4 - Теоретически рассчитанная картина образца II с параметрами [2] и рассеивающей способностью атомов Cd равной рассеивающей способности ($0.946Cd + 0.056Mn$).

Согласно известной структуре $CdGeAs_2$ для образования тетраэдрической sp^3 химической связи необходимо по 4 электрона на внешних орбитах атомов. Интенсивность соответствующих отражений в рассчитанной дифракционной картине при замене одного атома на другой должна изменяться в соответствии с тяжестью атомов. В экспериментальных картинах при замене Cd на Mn наблюдается повышение интенсивности отражения (101) от кристаллографической плоскости, в которой размещается Mn (положение координат атома в плоскости вероятностное). Повышение интенсивности связывается с привлечением при образовании химической связи внешних электронов Mn вместо аналогичных электронов атома Cd.

При замене Ge (p^2s^2) на Mn должны быть использованы также внешние электроны этих атомов. Интенсивность соответствующих отражений в рассчитанной дифракционной картине при замене Ge на Mn аналогично должна изменяться в соответствии с содержанием Mn. Однако интенсивности отражений, в рассчитанных дифракционных картинах, мало меняется даже при повышении доли Mn, т.е. при замене на него атомов Ge, включая отражение (101), тем более, что в данной кристаллографической плоскости (101) не могут размещаться атомы Ge (рис. 3).

Можно отметить, что по сравнению экспериментальных дифракционных картин, одна из которых соответствует образцу с заменой Cd на Mn, и сравнению с теоретически рассчитанными картинками при замене как Cd на Mn, так Ge на Mn сделан вывод о замене в образце именно Cd на Mn. Кристаллохимическая возможность замены Ge на Mn вероятна, однако условия вступления атомов в химическую связь должны быть другими.

Дифракционные картины были получены на дифрактометре, установленном на втором канале ускорителя- накопителя на встречных электрон-позитронных пучках – ВЭПП-3, ИЯХ СО РАН, Новосибирск.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 05- 03- 3808) и программа №8 ОХНМ РАН.

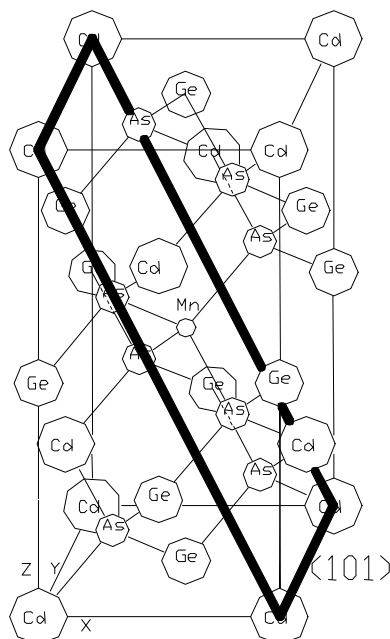


Рис.3. Схема элементарной ячейки CdGeAs₂ согласно параметрам решетки и координат атомов в элементарной ячейке [2]. Выделена кристаллографическая плоскость (101), в которой вероятно может находиться атом Mn.

Литература

1. В. М. Новоторцев, В. Т. Калинин, Л. И. Королёва, Р. В. Демин, С. Ф. Маренкин, Т. Г. Аминов, Г. Г. Шабунина, С. В. Бойчук, В. А. Иванов. Неорганическая химия. **50**, 4, 552 (2005)
- 2 С. Ф. Маренкин, В. М. Новоторцев, К. К. Палкина, С. Г. Михайлов, В. Т. Калинин. Неорг. мат. **40**, 2, 135 (2004)
3. А.Ю.Маллаев, Р.К. Арсланов, У. З. Залибеков, С. Ф. Маренкин, В. М. Новоторцев, С. Г. Михайлов, А. В. Молчанов. Неорг. мат. **41**, 1, 11 (2005)
4. В. М. Новоторцев, К. К. Палкина, С. Г. Михайлов, С. Ф. Маренкин, А. В. Молчанов. Неорг. мат. **41**, 5, 519 (2005)