

## ЭЛЕКТРОННО-ЗОНДОВЫЙ МИКРОАНАЛИЗ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ (CdGe)<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As<sub>2</sub>

В.П. Саныгин, С.Ф. Маренкин, С.Г. Михайлов, К.К. Палкина, 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)

Актуальность исследований химического состава монокристаллов разбавленных твердых растворов типа «CdGeAs<sub>2</sub> - Mn» с температурой Кюри T<sub>c</sub>>300 К диктуется возможным их применением в устройствах спинтроники [1]. Методом электронно-зондового микроанализа (САМЕВАХ) исследовали химические составы и распределение элементов по поверхности образцов слаболегированных монокристаллических твердых растворов (CdGe)<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As<sub>2</sub> (x ≤ 0,06), выращенных вертикальным вариантом метода Бриджмена. Целью исследований было определение типа образующихся твердых растворов замещения: изовалентного с образованием Cd<sub>1-x</sub>GeMn<sub>x</sub>As<sub>2</sub>, гетеровалентного с образованием CdGe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As<sub>2</sub> или мультивалентного с образованием Cd<sub>1-x</sub>Ge<sub>1-y</sub>Mn<sub>x+y</sub>As<sub>2</sub>.

Исследования проводили в режимах зондирования по точкам и сканирования по площадям поверхности образцов; в последнем случае расчетные составы отождествляли с общими составами твердых растворов. Расчеты химических составов проводили в программе ZAF [2]; в качестве эталонов использовали металлографические шлифы монокристалла халькопирита CdGeAs<sub>2</sub>, выращенного методом Бриджмена.

Метод электронно-зондового микроанализа основан на расчете содержания элементов, выраженного в массовых процентах, пропорциональных интенсивности линий характеристического излучения, возбужденного электронным зондом. В таблице 1 приведены расчетные значения составов твердых растворов для случаев изовалентного и гетеровалентного замещения марганцем катионов исходного халькопирита CdGeAs<sub>2</sub>.

Таблица 1. Расчетные химические составы твердых растворов (CdGe)<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As<sub>2</sub>

Mn, x	Формула	Содержание элементов, масс%			
		Cd	Ge	Mn	As
x = 0	CdGeAs <sub>2</sub>	33,57	21,68	-	44,75
x = 0,01	Cd <sub>0,99</sub> GeMn <sub>0,01</sub> As <sub>2</sub>	33,29	21,72	0,16	44,83
	CdGe <sub>0,99</sub> Mn <sub>0,01</sub> As <sub>2</sub>	33,59	21,47	0,16	44,77
x = 0,03	Cd <sub>0,97</sub> GeMn <sub>0,03</sub> As <sub>2</sub>	32,73	21,79	0,50	44,98
	CdGe <sub>0,97</sub> Mn <sub>0,03</sub> As <sub>2</sub>	33,62	21,06	0,49	44,82
x = 0,06	Cd <sub>0,94</sub> GeMn <sub>0,06</sub> As <sub>2</sub>	31,89	21,90	1,00	45,21
	CdGe <sub>0,94</sub> Mn <sub>0,06</sub> As <sub>2</sub>	33,68	20,44	0,99	44,89

Исследования в режиме сканирования электронным зондом показали, что общие составы монокристаллических твердых растворов в основном соответствовали задаваемым составам. Вместе с тем в ряде случаев наблюдались отклонения от расчетных составов Cd<sub>1-x</sub>GeMn<sub>x</sub>As<sub>2</sub> и CdGe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As<sub>2</sub> в сторону несколько увеличенного содержания марганца и мышьяка, превышающих их расчетные стехиометрические значения и в Cd<sub>1-x</sub>GeMn<sub>x</sub>As<sub>2</sub> и в CdGe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As<sub>2</sub>, а также микропор, недоступных для исследования электронным зондом.

Зондирование участков образцов с повышенным содержанием марганца и мышьяка выявило наличие фаз микроскопических размеров, обогащенных элементами Mn и As.

Зондирование участков образцов с равномерным распределением элементов показало, что составы исследованных образцов близки составам  $Cd_{1-x}GeMn_xAs_2$ . Результаты исследования согласуются как с представлениями энергетической кристаллохимии, согласно которым начальное образование твердых растворов должно происходить преимущественно по механизму изовалентного замещения кадмия марганцем [3], так и с результатами рентгеноструктурного анализа [4].

Вместе с тем, более точные расчеты и их анализ показывают, что истинные составы исследованных твердых растворов соответствуют более сложной формуле  $Cd_{1-x}Ge_{1-y}Mn_{x+y}As_2$  при  $x > y$ . В таблице 2 приведены экспериментально определенные химические составы твердых растворов, полученные методом электронно-зондового микроанализа, выраженные в массовых и атомных процентах.

Таблица 2. Экспериментальные химические составы твердых растворов, полученные методом электронно-зондового микроанализа.

Образец	Содержание элементов, масс% / ат%			
	Cd масс%	Ge масс%	Mn масс%	As масс%
	Cd ат%	Ge ат%	Mn ат%	As ат%
№1	32,91	21,77	0,18	45,14
	24,43	25,02	0,27	50,27
№2	31,96	21,50	0,50	46,04
	23,61	24,60	0,76	51,03
№3	31,12	23,80	1,00	44,08
	22,86	27,07	1,50	48,57

На рис. 1 приведены графики изменения химических составов твердых растворов  $(CdGe)_{1-x}Mn_xAs_2$  по данным таблиц 1 и 2 (масс%).

Данные по составам твердых растворов таблицы 2 соответствуют следующим химическим формулам:

Образец №1  $Cd_{0,98}Ge_{1,00}Mn_{0,01}As_{2,01}$   
 Образец №2  $Cd_{0,94}Ge_{0,98}Mn_{0,03}As_{2,05}$   
 Образец №3  $Cd_{0,91}Ge_{1,08}Mn_{0,06}As_{1,95}$

Таким образом, согласно проведенным исследованиям, монокристаллические твердые растворы характеризуются преобладанием изовалентного замещения кадмия с примесью гетеровалентного замещения германия марганцем, сопровождающееся образованием антиструктурных замещений катионов металлов и анионов мышьяка.

Экспериментально наблюдаемые мультивалентные замещения согласуются с данными [5], по которым тройные халькопиритные полупроводники II-IV-V<sub>2</sub> могут легко принять высокую концентрацию атомов марганца за счет природной особенности халькопиритов как двухкатионных полупроводников. При этом сильный ферромагнитный эффект возникает за счет связанного замещения марганцем в двухкатионных подрешетках (например, кадмия и германия в тройном соединении  $CdGeP_2$ ).

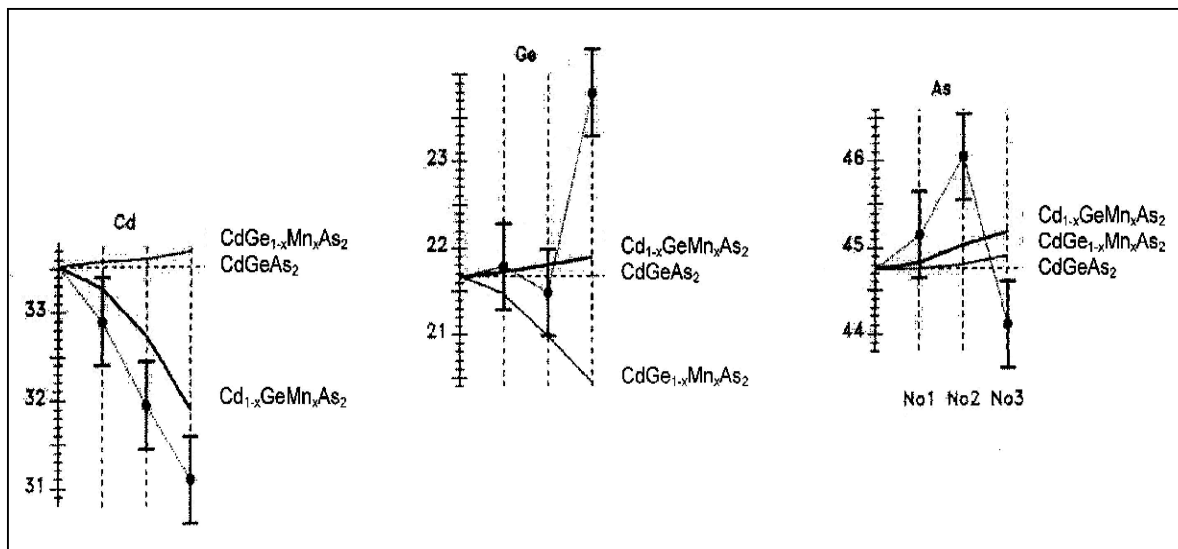


Рис. 1. Графики изменения расчетных составов твердых растворов замещения: изовалентного  $\text{Cd}_{1-x}\text{GeMn}_x\text{As}_2$  и гетеровалентного  $\text{CdGe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}_2$  (жирно выделенные линии, по данным таблицы 1) и экспериментально определенных составов (тонкие линии с обозначенными погрешностями определения, по данным таблицы 2), масс%.

По данным кристаллохимического анализа экспериментально наблюдаемые антиструктурные замещения должны сопровождаться образованием точечных дефектов с избытком/недостатком валентных электронов. Согласно [5], точечные дефекты дополнительно включаются в обменное взаимодействие со спиновой системой марганца, поставляя носителей заряда; существование ферромагнитного упорядочения на основе моделей, включающих точечные дефекты, теоретически было показано вскоре после экспериментального обнаружения ферромагнетизма в Mn-халькопиритах [6,7].

Структурные параметры кристаллохимических моделей твердых растворов определенных составов согласуются с экспериментально наблюдаемыми структурными параметрами твердых растворов аналогичных составов. Сравнение межатомных расстояний Cd-As и Ge-As, определенных экспериментальным путем, также находятся в хорошем согласии с их аппроксимацией суммами соответствующих атомных тетраэдрических радиусов [8].

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

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В.А. Иванов, Т.Г. Аминов, В.М. Новоторцев, В.Т. Калинин. Изв. АН. Серия химическая **11**, 2255 (2004).
2. С. Рид. Электронно-зондовый микроанализ. Мир, М. (1979). 424 с.
- 3 В.П. Саныгин и др. Неорган. Мат. **41**, 1 (2005).
4. В.М. Новоторцев, В.Т. Калинин, Л.И. Королева и др. Журн. неорган. химии **50**, 4, 552 (2005).
5. Г.А. Медведкин. Письма в ЖТФ **28**, 21, 22 (2002).
6. P. Mahadevan, A. Zunger. Phys. Rev. Lett. **88**, 4, 047205 (2002).
7. Y.-J. Zhao, S. Picozzi, A. Continenza. Phys. Rev. B **65**, 094415 (2002).
8. В.М. Новоторцев, К.К. Палкина, С.Г. Михайлов и др. Неорган. мат. **41**, 5, 519 (2005).