

**UNIVERSIDAD DE LOS ANDES  
FACULTAD DE CIENCIAS  
POSTGRADO INTERDISCIPLINARIO  
EN QUÍMICA APLICADA**

**PROPIEDADES CRISTALOGRÁFICAS, ÓPTICAS Y MAGNÉTICAS  
DEL SISTEMA DE ALEACIONES  $Zn_{1-z}Mn_zGa_2Se_4$**

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

**Tesis presentada por  
Rubén Cadenas para optar al  
Título de Doctor en Química Aplicada,  
Opción Estudio de Materiales.**

**Mérida, Junio 2003.**

**C.C.Reconocimiento**

## RESUMEN

En este trabajo se presenta, en primer lugar, un resumen de las propiedades de los sistemas magnéticos diluidos basados en los compuestos binarios II-VI en los cuales se substituye  $Mn^{2+}$ . Se muestra también un resumen de los parámetros cristalográficos de los compuestos semiconductores de la familia de los II-III<sub>2</sub>-VI<sub>4</sub> y sus aleaciones magnéticas, con Mn, del tipo  $II_{1-z}Mn_zIII_2IV_4$  donde  $0 < z < 1$ .

En especial, se presentará un resumen de la caracterización cristalográfica, óptica y magnética del sistema  $Zn_{1-z}Mn_zGa_2Se_4$ . Estudios previos de rayos X (R-X), junto con el análisis térmico diferencial (ATD), mostraron que esta familia cristaliza en la estructura tetragonal calcopirita, tipo defectuosa, grupo espacial  $I\bar{4}$  y  $c/a < 2$ . Medidas ópticas mostraron que estos materiales presentan brecha óptica de energía directa. La variación de la brecha de energía  $E_g$  con la composición  $z$  para estos materiales muestra un comportamiento no lineal.

Se estudiaron las propiedades magnéticas del sistema  $Zn_{1-z}Mn_zGa_2Se_4$  a partir de medidas de susceptibilidad dc en función de la temperatura ( $\chi$  vs. T) y de imantación en función del campo (M vs. B), con el método de campo magnético pulsado. En particular, las medidas de susceptibilidad a bajo campo mostraron que el comportamiento magnético del compuesto  $MnGa_2Se_4$  es el típico de un material antiferromagnético (AF). Las medidas a alto campo mostraron que para temperaturas inferiores a la temperatura de transición antiferro-paramagnética,  $T < T_N$ , el comportamiento del compuesto  $MnGa_2Se_4$  es el típico de un AF uniaxial de baja anisotropía cuando el campo se aplica paralelamente al eje fácil

de imantación. Se determinaron los campos críticos de transición y se propone la red magnética del compuesto.

En el caso de las aleaciones  $Zn_{1-z}Mn_zGa_2Se_4$  no se encontró evidencia alguna de la presencia de la fase vidrio de espín en ninguno de los materiales estudiados. El diagrama de fases  $T(z)$  magnético está constituido por una única fase paramagnética (P) presente en las muestras con  $z < 0,50$ , mientras que en aquellas con composiciones superiores está también presente la fase AF para  $T < T_N$ .

El estudio de los valores de las constantes de intercambio sugiere que estos pueden ser hasta dos órdenes de magnitud más pequeñas que las mostradas por los sistemas magnéticos diluidos del tipo  $III_{1-z}Mn_zVI$  e indica un ordenamiento parcial de los iones Mn en los sitios catiónicos, en concordancia con lo concluido a partir de los análisis de R-X y ATO.

## Originalidad

A nuestro juicio los siguientes aspectos constituyen una contribución original:

- 1) Estudio de la transición magnética de *spin-flop* para el compuesto  $\text{MnGa}_2\text{Se}_4$ .
- 2) Determinación de los campos magnéticos inter-subred e intra-subred del compuesto  $\text{MnGa}_2\text{Se}_4$ .
- 3) Determinación de los campos críticos para las transiciones magnéticas del compuesto  $\text{MnGa}_2\text{Se}_4$ .
- 4) Determinación del diagrama de fases magnético B(T) del compuesto  $\text{MnGa}_2\text{Se}_4$ .
- 5) Estimación de la constante de intercambio entre iones Mn primeros, segundos y terceros vecinos para el compuesto  $\text{MnGa}_2\text{Se}_4$ .

## **Agradecimientos**

Quisiera expresar mi agradecimiento al Dr. Miguel Quintero, del Departamento de Física de la Universidad de los Andes (ULA), por proponer y dirigir este trabajo. También quiero expresar mi agradecimiento al Dr. Jesús González, Director del Centro de Estudio de Semiconductores (CES) de la ULA por sus recomendaciones y sugerencias; al Dr. Jean Marc Broto, Dr. Beltran Raquet, Dr. Harrison Racoto e Ing. Robert Barbaste, del Laboratorio Nacional de Campos Magnéticos Pulsados de Toulouse (LNCMP), por su asistencia, recomendaciones y discusiones sobre las medidas de alto campo magnético, al M. Sc. Manuel Morocoima por la preparación de las muestras y asistencia en las medidas de alto campo y al Dr. Rafael Tovar, M.Sc. Eugenio Quintero y Tecnólogo Pablo Bocaranda, del Departamento de Física de la ULA, por su asistencia en las medidas magnéticas a bajo campo.

Este trabajo fue financiado, en parte, por el Programa Nanomateriales del PCP-Conicit.

## Indice

	Pag.
Resumen .....	iii
Originalidad .....	v
Agradecimientos .....	vi
Lista de Figuras .....	ix
Lista de tablas .....	xii
Introducción General .....	xiii
<b>Capítulo 1:</b> Cristalografía y propiedades ópticas y magnéticas de los compuestos MnVI y sus aleaciones semi conductoras (Resumen) .....	1
1.1.- Introducción .....	1
1.2.-Compuestos semiconductores diamantinos y derivados .....	2
1.3.- Compuestos MnVI: Sistemas Manganeso-Sulfuro, Manganeso-Selenio y Manganeso- Teluro .....	6
1.4.- Estructura cristalina y parámetros de red de los SMD $III_{1-8} xMn_x VI$ .....	7
1.5.- Estructura de bandas y propiedades electrónicas de los SMD $II_{1-z} Mn_z VI$ .....	11
1.6.- Transiciones <i>intra-celdas d</i> .....	12
1.7.- Propiedades magnéticas de los SMD $II_{1-z} Mn_z VI$ .....	16
1.7.1.- La interacción de intercambio entre iones $Mn^{2+}$ .....	16
1.7.2.- Propiedades magnéticas estáticas .....	17
1.7.2.1- La fase paramagnética .....	19
1.7.3.- Imantación en alto campo: Escalones Magnéticos .....	21
<b>Capítulo 2:</b> Diagrama de fases de los sistemas de aleaciones semiconductoras semimagnéticas $III_{1-z} Mn_z III_2 VI_4$ (Resumen) .....	26
2. 1.- Introducción .....	26
2.2.- Diagrama de fases del sistema $Cd_{1-z} Mn_z Ga_2 Se_4$ .....	26
2.3.- Diagrama de fases del sistema $Cd_{1-z} Mn_z In_2 Te_4$ .....	28
2.4.- Diagrama de fases de los sistemas $Cu_{2(1-z)} Mn_z In Te_4$ y $Ag_{2(1-z)} Mn_z In_2 Te_4$ .....	30
2.5.- Las estructuras calcopiritas defectuosas con grupos espaciales $1 \bar{4} 2m$ e $1 \bar{4}$ .....	34
<b>Capítulo 3:</b> Cristalografía y propiedades ópticas del sistema de aleaciones semiconductoras semimagnéticas $Cd_{1-z} Mn_z Ga_2 Se_4$ .....	36
3. 1. - Introducción .....	36
3.2.- Cristalografía .....	37
3.3.- Medidas ópticas .....	48

<b>Capítulo 4:</b> Propiedades magnéticas del sistema de aleaciones $Zn_{1-z}Mn_zGa_2Se_4$ .....	50
4.1.- Introducción .....	50
4.2.- Medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura para el compuesto $MnGa_2Se_4$ : Curvas $\chi$ vs. T .....	52
4.3.- Medidas de imantación en función del campo para el compuesto $MnGa_2Se_4$ : Curvas M vs. B .....	61
4.4.- Transiciones magnéticas: La transición de <i>spin-flop</i> .....	66
4.5.- Interacciones de intercambio (I) .....	74
4.6.- Diagrama de fases magnético .....	77
4.7.- Interacciones de intercambio (II) .....	81
4.8.- Propiedades magnéticas de las aleaciones $Zn_{1-z}Mn_zGa_2Se_4$ .....	84
4.8.1.- Medidas de susceptibilidad en función de la temperatura .....	84
<b>Capítulo 5:</b> Conclusiones Generales .....	93
<b>Referencias</b> .....	95
<b>Anexos: Publicaciones</b> .....	103

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

## Lista de Figuras

ix

1.1. Derivación de algunos compuestos con estructura diamantina normal.. .....	5
1.2. Derivación de algunos compuestos con estructura diamantina defectuosa .....	6
1.3. Variación del parámetro de celda $a$ con la composición $z$ para los SMD $\text{II}_{1-z}\text{Mn}_z\text{Te}$ ( $\text{II}=\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$ ).....	10
1.4. Diagrama de la estructura de bandas de una aleación ZB $\text{II}_{1-z}\text{Mn}_z\text{VI}$ .....	12
1.5. Diagrama de la posición del estado excitado más bajo del nivel $3d^5$ ( $^4G$ ) en relación con el estado base ( $^6S$ ) para el ión $\text{Mn}^{2+}$ en presencia de un campo cristalino tetraédrico.....	14
1.6. Diagrama de fases magnético para las aleaciones $\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{Te}$ y $\text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{Te}$ .....	18
1.7. Recíproco de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para aleaciones $\text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{Se}$ .....	21
1.8. Curva de imantación en función del campo aplicado para la aleación $\text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{S}$ con $z=0,023$ medida a $T=1,25\text{ K}$ .....	22
1.9. Diagrama esquemático de los escalones magnéticos .....	24
2.1. Diagrama $T(z)$ para el sistema de aleaciones $\text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{Se}_4$ .....	27
2.2. Diagrama $T(z)$ para el sistema de aleaciones $\text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{InTe}_4$ .....	29
2.3. Diagrama $T(z)$ para el sistema de aleaciones $\text{Cu}_{(1-z)}\text{Mn}_z\text{In}_2\text{Te}_4$ .....	32
2.4. Diagrama $T(z)$ para el sistema de aleaciones $\text{Ag}_{2(1-z)}\text{Mn}_z\text{In}_2\text{Te}_4$ .....	33
2.5. Estructuras calcopiritas defectuosas con grupos espaciales $I \bar{4} 2m$ e $I \bar{4}$ ...	35
3.1. Diagrama de fases del sistema de aleaciones $\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{Ga}_2\text{Se}_4$ .....	40
3.2. Variación de los parámetros de celda $a$ y $c/a$ con la composición $z$ .....	45

	x
3.3. Variación de las longitudes de enlace catión-anión para el sistema de aleaciones $Zn_{1-z}Mn_zGa_2Se_4$ .....	47
3.4. Variación del valor de la brecha de energía $E_g$ en función de la composición $z$ para el sistema $Zn_{1-z}Mn_zGa_2Se_4$ .....	49
4.1. Susceptibilidad en función de la temperatura, $\chi$ vs. T, para el compuesto $Mn_zGa_2Se_4$ para campos de 50 Gauss y 50 k Gauss.....	54
4.2. Detalle del recíproco de la susceptibilidad en función de la temperatura, $1/\chi$ vs T, para la muestra de $MnGa_2Se_4$ en la región de transición magnética .....	55
4.3. Recíproco de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para el $MnGa_2Se_4$ .....	56
4.4. Arreglos antiferromagnéticos de los momentos atómicos en una red tetragonal centrada en el cuerpo de la primera clase y de segunda clase ..	58
4.5. Notación para las constantes de intercambio $J_1$ y $J_2$ para el $MnGa_2Se_4$ .....	58
4.6. Arreglo AF sugerido para el $MnGa_2Se_4$ a partir de las medidas de susceptibilidad magnética a bajo campo.....	60
4.7. Pulso magnético utilizado en las medidas de alto campo .....	61
4.8. Curvas isothermas M vs. B obtenidas con campo magnético pulsado para el $MnGa_2Se_4$ .....	62
4.9. Diagrama de la transición <i>spín- flop</i> .....	66
4.10. Determinación gráfica de los campos críticos a partir de la curva M(B) para el compuesto $MnGa_2Se_4$ .....	67
4.11. Susceptibilidad diferencial (numérica) dM/dB obtenida para el $MnGa_2Se_4$ .....	69
4.12. Determinación gráfica de los campos críticos a partir de la curva dM/dB vs. B para el compuesto $MnGa_2Se_4$ .....	70

4.13. Variación del campo crítico $B_s$ (SF-P) con $(T/T_N)^{3/2}$ .....	72
4.14. Variaciones de los campos intersubred, $B_E$ e intrasubred $B_K$ con $(T/T_N)^{3/2}$ .....	73
4.15. Notación para las constantes de intercambio $J_i$ para el $MnGa_2Se_4$ .....	74
4.16. Diagrama de fases magnético para el $MnGa_2Se_4$ .....	78
4.17. Bordes de estabilidad AF-SF, SF-AF y AF-P del diagrama de fases $B(T)$ del $MnGa_2Se_4$ .....	79
4.18. Borde de estabilidad SF-P del diagrama de fases $B(T)$ del $MnGa_2Se_4$ .....	80
4.19. Susceptibilidad magnética en función de la temperatura para las aleaciones $Zn_{1-z} Mn_z Ga_2 Se_4$ .....	84
4.20. Porción del recíproco de la susceptibilidad en función de la temperatura, $\chi^{-1}$ vs. $T$ , para la aleación $Zn_{0,3} Mn_{0,7} Ga_2 Se_4$ .....	85
4.21. Ajustes de la parte lineal de las curvas $\chi^{-1}$ vs. $T$ para aleaciones $Zn_{1-z} Mn_z Ga_2 Se_4$ .....	86
4.22. Variación de la temperatura de Curie-Weiss con la composición para las aleaciones $Zn_{1-z} Mn_z Ga_2 Se_4$ .....	87
4.23. Curvas $\chi$ vs. $T$ , para $z \geq 0,7$ , de la serie $Zn_{1-z} Mn_z Ga_2 Se_4$ .....	88
4.24. Curvas (porción) $\chi^{-1}$ vs. $T$ para algunas composiciones de la serie $Zn_{1-z} Mn_z Ga_2 Se_4$ .....	89
4.25. Diagrama de fases $T(z)$ magnético para el sistema $Zn_{1-z} Mn_z Ga_2 Se_4$ .....	90
4.26. Variación de la constante de intercambio $J_1$ con la composición para el sistema $Zn_{1-z} Mn_z Ga_2 Se_4$ .....	91

## Lista de Tablas

xii

1.1 Algunos parámetros físico-químicos de los compuestos MnS, MnSe y MnTe .....	8
1.2. Semiconductores Magnéticos Diluidos (SMD) $II_{1-z}Mn_z$ VI más estudiados .....	9
1.3. Distancia promedio catión-catión para aleaciones $II_{1-z}Mn_z$ VI .....	10
1.4. Máximos de absorción <i>intra</i> - $Mn^{2+}$ para varias aleaciones SMD con estructuras blenda de zinc o wurtzita .....	16
1.5. Valores de la constante de intercambio $J_1$ determinados a partir de medidas de susceptibilidad magnética para los SMD $II_{1-z}Mn_z$ VI .....	18
1.6. Valores de las constantes de intercambio $J_1$ determinados a partir de medidas con alto campo magnético (escalones magnéticos) .....	25
3.1. Parámetros de celda $a$ , $c$ y $c/a$ para el sistema de aleaciones $Zn_{1-z}Mn_zGa_2Se_4$ .....	42
3.2. Valores de la composición nominal y de la composición calculada para el sistema $Zn_{1-z}Mn_zGa_2Se_4$ .....	48
4.1. Valores de los campos críticos obtenidos para el $MnGa_2Se_4$ a partir de los gráficos de susceptibilidad diferencial .....	70
4.2. Campos de intercambio intersubred e intrasubred calculados para el $MnGa_2Se_4$ .....	71
4.3. Valores de las temperaturas de Curie-Weiss obtenidas para la serie $Zn_{1-z}Mn_zGa_2Se_4$ .....	86
4.4. Temperaturas de Néel para la serie $Zn_{1-z}Mn_zGa_2Se_4$ con $z > 0,7$ .....	89
4.5. Valores de la constante de intercambio $J_1$ para la serie $Zn_{1-z}Mn_zGa_2Se_4$ .....	91

## Introducción General

Los semiconductores magnéticos diluidos (SMD), también llamados semiconductores semimagnéticos, son semiconductores cuya red está formada por átomos magnéticos sustitucionales. Ellos son ideales para estudiar la influencia de la interacción de intercambio *sp-d* sobre las propiedades semiconductoras (1). Las propiedades semiconductoras, tales como la brecha de energía y los parámetros de red pueden ser variados en una forma controlada cambiando la composición (1). Las propiedades magnéticas tiene que ver con transiciones de vidrio-espín, grupos antiferromagnéticos, transiciones de magnones (ondas de espín) y otros efectos magnéticos (2-4). La existencia de la interacción de intercambio entre iones magnéticos y los electrones y huecos cerca del borde de banda lleva a la aparición de nuevos efectos físicos tales como rotación de Faraday muy grande, polarón magnético y magnetorresistencia negativa gigante(5-7) los cuales hacen de los SMD también buenos candidatos para aplicaciones en el campo de la magneto-electrónica(8).

Los SMD mejor conocidos son los materiales II- VI, con estructura blenda de zinc o wurzita, en los cuales una fracción *z* de los cationes ha sido remplazada por iones  $Mn^{2+}$ ;  $Cd_{1-z}Mn_zX$  y  $Zn_{1-z}Mn_zX$ , en donde  $X=S, Se, Te$  (1,9). Las aplicaciones prácticas de estos materiales presentan algunas limitaciones las cuales surgen, entre otras causas, de la fuerte interacción antiferromagnética entre los iones Mn primeros vecinos (10) y a valores de la temperatura de Néel,  $T_N$ , inferiores a la temperatura ambiente (11,12). Asimismo se han efectuado estudios de caracterización estructural, óptica y magnética en los sistemas de

aleaciones  $\text{II}_{1-z}\text{Mn}_z\text{III}_2\text{VI}_4$  y  $\text{I}_2(1-z)\text{Mn}_z\text{III}_2\text{VI}_4$ , con I=Cu;Ag, II=Cd;Zn, III=In;Ga, VI=Se;Te, ver por ejemplo, ( 13-19).

En el primer capítulo haremos una revisión de las propiedades más resaltantes de los sistemas Mn-VI y sus aleaciones  $\text{II}_{1-z}\text{Mn}_z\text{VI}$ . En el capítulo 2 se presentará un resumen en el cual se muestran los diagramas de fases, T(z), contruidos a partir de análisis térmico diferencial (ATD) y una revisión de las distintas fases presentes en los sistemas  $\text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{In}_2\text{Te}_4$ ,  $\text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{Ga}_2\text{Te}_4$ ,  $\text{Cu}_{2(1-z)}\text{Mn}_z\text{In}_2\text{Te}_4$  y  $\text{Ag}_{2(1-z)}\text{Mn}_z\text{In}_2\text{Te}_4$ . En el tercer capítulo presentaremos también un resumen de los parámetros cristalográficas y propiedades ópticas del sistema  $\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{Ga}_2\text{Te}_4$ . En el capítulo 4 se presentarán, en primer lugar, los resultados obtenidos del estudio de las propiedades magnéticas del compuesto  $\text{MnGa}_2\text{Se}_4$  (z= 1) y, posteriormente, un resumen de las propiedades magnéticas del sistema  $\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{Ga}_2\text{Te}_4$ . Finalmente, en el capítulo V se presentarán las conclusiones generales del presente trabajo.

## Capítulo 1

### **Cristalografía y propiedades ópticas y magnéticas de los compuestos MnVI y sus aleaciones magnéticas semiconductoras: Resumen.**

#### **1.1.- Introducción.**

Los semiconductores magnéticos diluidos (SMD) son de gran interés debido a distintas razones entre las que podemos mencionar: a) Sus parámetros de red y brecha de energía pueden ser modulados en forma controlada cambiando su composición; b) La distribución aleatoria de los iones magnéticos en la subred catiónica conlleva a importantes efectos magnéticos debido a la presencia de desorden, lo cual podría implicar *frustración* (20) lo que daría como resultado la formación de la fase de *vidrio-espín* (21) a baja temperatura; c) Una alta eficiencia electroluminiscente para aplicaciones como paneles ópticos(22); d) La presencia de iones magnéticos localizados en estas aleaciones semiconductoras conlleva a una interacción de intercambio entre los electrones de banda *sp* y a los electrones *d* asociados con el  $Mn^{2+}$  (interacción *sp-d*) lo cual da como resultado un desplazamiento Zeeman extremadamente grande de los niveles electrónicos(23 ); e) Esta amplificación selectiva de las propiedades que dependen del espín conlleva, además, a nuevos efectos tales como rotación de Faraday gigante, transición metal-aislante inducida por campo magnético y a la formación de polarones magnéticos ligados(22-24).

Las soluciones sólidas (II-VI)-Mn VI constituyen los sistemas conteniendo Mn más investigados. Este grupo de materiales ha sido objeto de una considerable atención en los últimos años debido a sus interesantes propiedades físico-químicas. Dado que los compuestos MnVI presentan transiciones de fase paramagnética-antiferromagnética y que los compuestos

II-VI son diamagnéticos es de esperarse entonces transiciones del tipo orden-desorden.

En este capítulo haremos, en primer lugar, una revisión de las propiedades físico-químicas de los compuestos MnVI y de los sistemas (II-VI)-Mn VI para luego resumir las propiedades cristalográficas, ópticas y magnéticas de los SMD  $\text{II}_{1-z}\text{Mn}_z\text{VI}$ .

### **1.2.-Compuestos semiconductores diamantinos y derivados.**

Al correr de los años, varios esquemas y fórmulas empíricas, basadas esencialmente en la regla de Grimm-Sommerfeld han sido propuestos para la obtención de los llamados compuestos con estructura diamantina. Esta compuestos pueden ser obtenidos sustituyendo en forma cruzada los cationes de los compuestos binarios II-VI y III-V, los cuales, a su vez, se derivan de los elementos semiconductores del grupo IV. En esta forma se pueden obtener los compuestos con estructura tetraédrica normal y compuestos con estructura tetraédrica defectuosa. En estos últimos un arreglo ordenado o desordenado de *vacancias* ocupan algunos de los sitios catiónicos. Pamplin postuló que estos sitios vacantes pueden ser considerados como "átomos" los cuales contribuyen a la estructura apoyando cero electrones. Los compuestos binarios con estructura esfalerita o la estructura wurzita pueden ser derivados a partir de las dos estructuras tetraédricas básicas en los cuales los átomos de un elemento pueden ser acomodados: la estructura cúbica diamantina y la estructura diamantina hexagonal. Esta derivación puede ser lograda con la sustitución ordenada de los átomos por cationes y aniones en una forma tal que cada catión esté rodeado por cuatro aniones y cada anión por cuatro cationes.

Muchos de los materiales semiconductores de uso común en la investigación y aplicaciones tecnológicas presentan esta estructura tipo diamante. Es por esta razón que los mismos son llamados *compuestos con estructura diamantina*. La derivación de los compuestos con estructura diamantina se basa en la idea de la sustitución mejorada en los sitios catiónicos en una forma tal que se mantenga un número promedio de cuatro electrones de valencia por sitio atómico y de ocho electrones de valencia aniónico. Esto ha sido generalizado por Parthé para compuestos de composición  $C_m A_n$ , sobre la base de dos conceptos fundamentales: la concentración total de electrones de valencia,  $CEV$ , y la concentración parcial de electrones de valencia del anión,  $CEV_A$ . El primero de ellos se define como

$$CEV = \frac{m \cdot e_c + n \cdot e_A}{m + n} \quad [1.1]$$

en donde  $e_c$  y  $e_A$  son, respectivamente, los electrones de valencia de los cationes y de los aniones en el estado no ionizado, el cual corresponde al número de grupo en la Tabla Periódica. Si introducimos el número promedio de orbitales no enlazantes por átomo  $N_{one}$ , la relación anterior puede ser escrita como

$$CEV = 4 + N_{one} \quad [1.2]$$

Tenemos además, la regla generalizada 8-N según la cual

$$CEV_A = 8 + \frac{CC}{n/m} - AA \quad [1.3]$$

en donde  $CC$  es el número promedio de electrones de valencia por catión los cuales no se transfieren al anión pero permanecen con el catión, bien utilizado como un enlace catión-catión o como un electrón aislado y  $AA$  es el número promedio de electrones de valencia por anión utilizado por enlaces covalentes anión-anión. Si un compuesto dado no tiene enlaces catión-catión o enlaces anión-anión, es decir  $CC=AA=0$ , entonces tendremos  $CEV_A=8$ ; esto quiere decir que los cationes del compuesto comparten todos sus electrones de valencia con sus aniones más vecinos y sus aniones tienen todos los octetos completos. A estos tipos de compuestos se conocen como *compuesto de valencia normal*. El cálculo de  $CEV$  permite encontrar si una determinada estructura tetraédrica puede ser posible y de qué clase sería: Si  $CEV=4$  se puede esperar una estructura tetraédrica basada en cuatro orbitales híbridos  $sp^3$ . Si  $CEV>4$  el compuesto puede exhibir una estructura tetraédrica con  $N_{one}>0$ . Bajo esta condición, algunos de los sitios catiónicos podrían estar vacantes en modo de acomodar al electrón aislado del orbital no enlazante sobre algún anión. A estos compuestos se les conoce como *compuestos con estructura tetraédrica defectuosa*. De esta misma forma podemos distinguir entre compuestos con estructura diamantina normal y compuestos con estructura diamantina defectuosa. En las primeros tipos de estructura  $CEV=4$  y  $CEV_A=8$  y todos los sitios Zn y S de la estructura esfalerita o wurzita están completamente ocupados. Por otra parte, cuando  $CEV>4$  y  $CEV_A=8$ , todos los sitios S están ocupados pero algunos sitios Zn no lo están. En las figuras 1.1 y 1.2 se muestran las posibles familias de compuestos con estructura diamantina normal y defectuosa, respectivamente, obtenidas basándose en las consideraciones anteriores.

*n-fold derivatives*

	$2n$ $Zn_2S_2$	I III VI <sub>2</sub>	
	$3n$ $Zn_3S_3$	I <sub>2</sub> IV VI <sub>3</sub>	
			I II III VI <sub>3</sub>
	$4n$ $Zn_4S_4$	I <sub>3</sub> V VI <sub>4</sub>	
			I <sub>2</sub> II IV VI <sub>4</sub>
			I II <sub>2</sub> III VI <sub>4</sub>
II VI (ZnS)	$5n$ $Zn_5S_5$		I <sub>3</sub> III IV VI <sub>5</sub>
			I <sub>2</sub> II V VI <sub>5</sub>
			I <sub>2</sub> II <sub>2</sub> IV VI <sub>5</sub>
			I <sub>2</sub> II III <sub>2</sub> VI <sub>5</sub>
			I II <sub>3</sub> III VI <sub>5</sub>
	$6n$ $Zn_6S_6$		I II <sub>2</sub> III VI <sub>6</sub>
			I <sub>2</sub> II <sub>2</sub> IV VI <sub>6</sub>
			I <sub>2</sub> II <sub>2</sub> V VI <sub>6</sub>
			I <sub>4</sub> III V VI <sub>6</sub>
IV (C)			I <sub>3</sub> II III IV VI <sub>6</sub>
	$2n$ $Ga_2As_2$	II IV V <sub>2</sub>	
	$3n$ $Ga_3As_3$	I IV <sub>2</sub> V <sub>3</sub>	
			II III IV V <sub>3</sub>
III V (GaAs)	$4n$ $Ga_4As_4$		II III <sub>2</sub> IV V <sub>4</sub>
			I III IV <sub>2</sub> V <sub>4</sub>
	$5n$ $Ga_5As_5$		II III <sub>3</sub> IV V <sub>5</sub>
			II <sub>2</sub> III IV <sub>2</sub> V <sub>5</sub>
			I III <sub>2</sub> IV <sub>2</sub> V <sub>5</sub>
	$6n$ $Ga_6As_6$		II III <sub>4</sub> IV V <sub>6</sub>

Figura 1.1. Derivación de algunos posibles compuestos con estructura diamantinas multicatómicos normales(25).

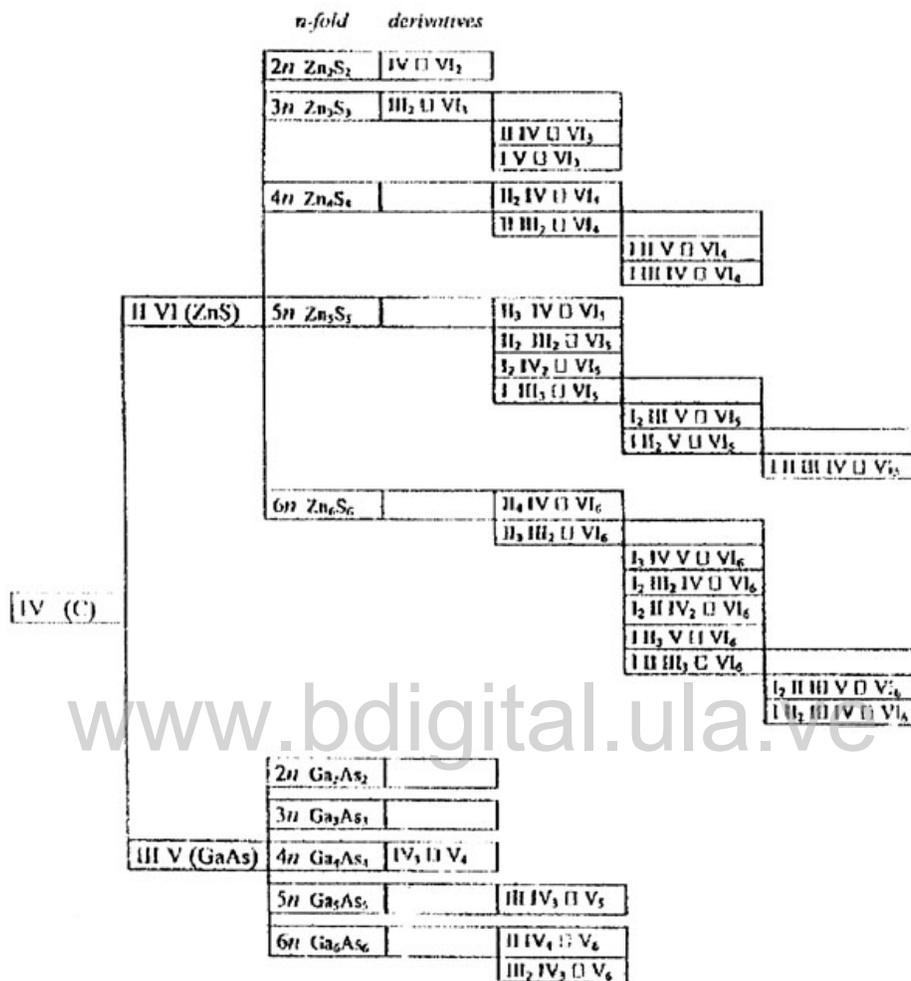


Figura 1.2. Derivación de algunos posibles compuestos con estructura diamantinas multicatiónicos defectuosos(25). El símbolo  $\square$  indica una vacancia.

### 1.3.- Compuestos MnVI: Sistemas Manganeso-Sulfuro, Manganeso-Selenio y Manganeso- Teluro.

En el sistema manganeso-sulfuro se conocen dos compuestos estables: MnS y MnS<sub>2</sub>. El primero de ellos ocurre en tres modificaciones (26): El compuesto estable (verde)  $\alpha$ -MnS, con estructura rocksalt (NaCl) y las dos

estructuras (rosadas) diamantinas metastables  $\beta$ -MnS, tipo esfalerita, y  $\gamma$ -MnS, tipo wurtzita. Por su parte el compuesto  $\text{MnS}_2$  tiene estructura pirita. En el sistema manganeso-selenio se conocen los compuestos estables MnSe y  $\text{MnSe}_2$ . Para el MnSe han sido reportados tres modificaciones: La fase estable  $\alpha$ -MnSe con estructura rocksalt (NaCl) y las dos fases metastables  $\beta$ -MnSe, con estructura esfalerita y  $\gamma$ -MnSe con estructura tipo wurtzita. También el compuesto  $\text{MnSe}_2$  tiene estructura pirita. En el sistema manganeso-teluro se conocen los compuestos MnTe, con estructura tipo NiAs y  $\text{MnTe}_2$  con estructura pirita. En la tabla 1.1 se muestran algunos parámetros fisicoquímicos de los compuestos MnS, MnSe y MnTe.

#### 1.4.- Estructura cristalina y parámetros de red de los SMD $\text{II}_{1-x}\text{Mn}_x\text{VI}$ .

En la tabla 1.2 se muestra la familia de aleaciones ternarias  $\text{II}_{1-z}\text{Mn}_z\text{VI}$  (con  $\text{II}=\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$ ;  $\text{VI}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) junto con su estructura cristalina y sus correspondientes rangos de composición. Los dos tipos de estructura cristalina en las cuales las aleaciones  $\text{II}_{1-z}\text{Mn}_z\text{VI}$  se forman, blenda de zinc (ZB) y wurtzita (W), están ambos formados por enlaces tetraédricos ( $s-p^3$ ) constituidos por los dos electrones  $s$  de valencia del elemento del grupo II y los seis electrones  $p$  de valencia del elemento del grupo VI. El manganeso, Mn, es un metal de transición con electrones de valencia correspondientes a orbitales  $4s^2$ . Si bien el Mn difiere de los elementos del grupo II por el hecho que su celda  $3d$  está llena *exactamente* hasta la mitad, este aporta sus electrones  $4s^2$  para formar el enlace  $s-p^3$  y por lo tanto puede reemplazar sustitucionalmente a los elementos del grupo II en las estructuras tetraédricas II-VI. También puede observarse de la tabla 1.2 que, como regla general las aleaciones ternarias formadas sustituyendo el elemento II del compuesto II-VI por Mn retiene la estructura cristalina del compuesto II-VI.

Compuesto	MnS	MnSe	MnTe
Radio iónico, $Mn^{2+}$ (Å)	0.80		
Punto de fusión, °C	1530	1510	1165
Parámetro de red, Å	cúbica (NaCl), $\alpha$ -MnS a=5.223 esfalerita, $\beta$ -MnS a=5.60 wurtzita a=3.985 c=6.45	cúbica (NaCl), $\alpha$ -MnSe a=5.462 esfalerita, $\beta$ -MnSe a=5.82 wurtzita a=4.12 c=6.72	cúbica (NaCl) a=4.1475 hexagonal (NiAs) a=4.1475 c=6.710
Brecha de energía, eV	3.2	2.5	1.25 (300 K)
Temperatura de Néel, K	152	247	306.7

Tabla 1.1. Algunos parámetros físico-químicos de los compuestos MnS, MnSe y MnTe.

Existe un límite superior al valor del contenido  $z$  de Mn ( $z_{\max}$ ) en las aleaciones  $\text{II}_{1-z}\text{Mn}_z\text{VI}$  debido a que los compuestos MnVI no cristalizan en forma natural en las estructuras ZB o W. Para  $0 \leq z \leq z_{\max}$ , los parámetros de red de todas las aleaciones  $\text{II}_{1-z}\text{Mn}_z$  siguen la ley de Vegard, tal como puede apreciarse en la figura 1.3 para las tres aleaciones  $(\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg})_{1-z}\text{Mn}_z\text{Te}$ . Es interesante notar que, la extrapolación hasta  $z=1$ , la cual indica el parámetro de red para el hipotético compuesto ZB MnTe es el mismo para las tres aleaciones, por lo cual, a pesar de que el compuesto ZB MnTe no existe naturalmente, podemos pensar el sistema  $\text{II}_{1-z}\text{Mn}_z\text{Te}$  como aleaciones pseudobinarias de II-Te y MnTe. En general, podemos expresar el parámetro de red  $a$  para las aleaciones  $\text{II}_{1-z}\text{Mn}_z\text{VI}$  con cualquier composición  $z$ , bajo la forma( 1)

$$a = (1 - z)a_{\text{II-VI}} + za_{\text{MnVI}} \quad [1.4]$$

en donde ( $a_{\text{II-VI}}$  y  $a_{\text{MnVI}}$  son los parámetros de red de los constituyentes binarios (por ejemplo, ZnTe y del hipotético ZB MnTe).

Material	Estructura Cristalina	Rango de Composición
$Zn_{1-z}Mn_zS$	Blenda de zinc	$0 < z \leq 0.10$
	Wurtzita	$0.10 < z \leq 0.45$
$Zn_{1-z}Mn_zSe$	Blenda de zinc	$0 < z \leq 0.30$
	Wurtzita	$0.30 < z \leq 0.57$
$Zn_{1-z}Mn_zTe$	Blenda de zinc	$0 < z \leq 0.86$
$Cd_{1-z}Mn_zS$	Wurtzita	$0 < z \leq 0.45$
$Cd_{1-z}Mn_zSe$	Wurtzita	$0 < z \leq 0.50$
$Cd_{1-z}Mn_zTe$	Blenda de zinc	$0 < z \leq 0.77$
$Hg_{1-z}Mn_zS$	Blenda de zinc	$0 < z \leq 0.37$
$Hg_{1-z}Mn_zSe$	Blenda de zinc	$0 < z \leq 0.38$
$Hg_{1-z}Mn_zTe$	Blenda de zinc	$0 < z \leq 0.75$

Tabla 1.2. Semiconductores magnéticos diluidos  $II_{1-z}Mn_zVI$ .

En la figura 1.3 se muestra la variación del parámetro de red  $a$  con la composición de las aleaciones  $II_{1-z}Mn_zTe$  con  $II=Zn, Cd, Hg(27)$ . El comportamiento ilustrado en la figura 1.3 para el parámetro  $a$  también ha sido observado para la distancia  $d$  entre átomos vecinos del mismo tipo *independientemente* de la estructura. En la tabla 1.3 se muestran expresiones analíticas para la distancia catión-catión  $d$  encontradas para las aleaciones  $II_{1-z}Mn_zVI(28)$ .

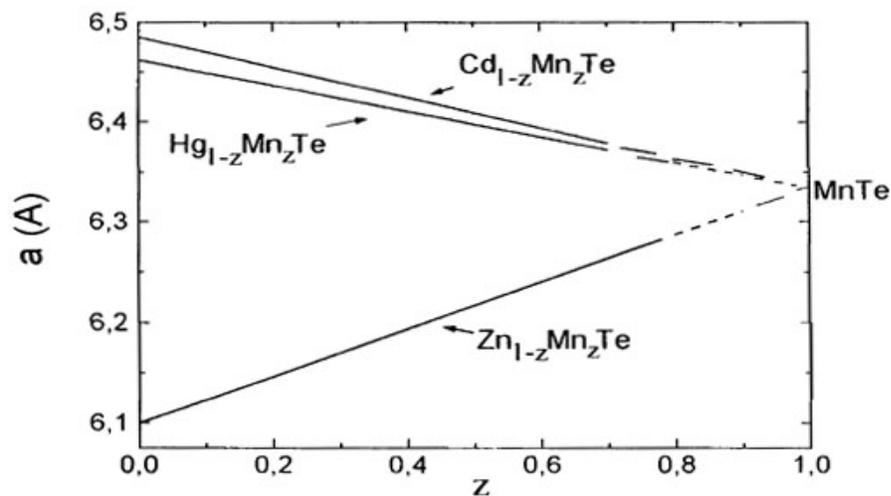


Figura. 1.3. Variación del parámetro de red  $a$  con la composición  $z$  para los SMD (Zn, Cd, Hg) $_{1-z}$ Mn $_z$ Te(28)

Material	$z_{\max}$ , limite superior	Distancia catión-catión, $d(\text{Å})$
Zn $_{1-z}$ Mn $_z$ S	0.45	$3.8300 + 0.1391z$
Zn $_{1-z}$ Mn $_z$ Se	0.57	$4.0090 + 0.1645z$
Zn $_{1-z}$ Mn $_z$ Te	0.86	$4.315 + 0.168z$
Cd $_{1-z}$ Mn $_z$ S	0.45	$4.123 - 0.151z$
Cd $_{1-z}$ Mn $_z$ Se	0.50	$4.296 - 0.123z$
Cd $_{1-z}$ Mn $_z$ Te	0.77	$4.587 - 0.105z$
Hg $_{1-z}$ Mn $_z$ S	0.37	$4.139 - 0.167z$
Hg $_{1-z}$ Mn $_z$ Se	0.38	$4.301 - 0.123z$
Hg $_{1-z}$ Mn $_z$ Te	0.75	$4.5678 - 0.0800z$

Tabla 1.3. Distancia promedio catión-catión,  $d$ , para aleaciones  $\text{II}_{1-z}\text{Mn}_z\text{VI}$  (II=Zn, Cd, Hg, VI=S, Se, Te)(28).

A partir de los valores de la distancia  $d$  listados en la tabla 1.3 se pueden obtener los parámetros de red como

$$\text{ZB, } a = \sqrt{2}d \quad [1.5]$$

$$\text{W, } a=d, c = \left(\frac{8}{3}\right)^{1/2} d \quad [1.6]$$

El conocimiento preciso de los parámetros de red tiene un interés práctico considerable dado que a través de él es posible determinar la composición cristalina de las aleaciones ternarias. En el caso de los SMD  $\text{II}_{1-z}\text{Mn}_z\text{VI}$  la variación lineal de los parámetros de red con  $z$  es bastante amplia lo que permite la determinación precisa de la composición. Larson y *col.*(29) mostraron que las propiedades magnéticas de los SMD están dominadas por la *interacción de super-intercambio*( 30), es decir por las interacciones  $\text{Mn}^{2+} - \text{Mn}^{2+}$ , en las cuales el anión juega un papel mediador. La distancia anión-Mn así como el ángulo formado por el triángulo Mn-anión-Mn parecen tener una gran importancia en este proceso.

### 1.5.- Estructura de bandas y propiedades electrónicas de los SMD $\text{II}_{1-z}\text{Mn}_z\text{VI}$ .

Cualitativamente, la estructura de bandas de los SMD  $\text{II}_{1-z}\text{Mn}_z\text{VI}$  tienen una gran semejanza con sus "parientes" II-VI. En particular estas aleaciones son semiconductores a brecha directa cuyos extremos de banda están situados en los puntos  $\Gamma$ , tal como se ilustra en la figura 1.4 en la cual se muestra la curva de dispersión  $E$  vs.  $k$  típica para un semiconductor II-VI. Las bandas, las cuales son comunes tanto para los II-VI como para los SMD  $\text{II}_{1-z}\text{Mn}_z\text{VI}$ , se originan a partir de los orbitales  $s$  y  $p$  de los átomos constituyentes; a estos orbitales nos referiremos simplemente como orbitales  $sp$ . Superpuesto a la estructura de bandas antes mencionada, característica de los semiconductores II-VI, está el

efecto de la celda  $3d^5$  del Mn (23). En la figura 1.4 la presencia del Mn se tiene en cuenta introduciendo los niveles marcados con  $e_d^{+\sigma}$  y  $e_d^{-\sigma}$  correspondientes a los estados mayoritarios (ocupados) y minoritarios (desocupados) del orbital  $3d$ , separados por una energía  $U_{ef} \approx 7$  eV(23).

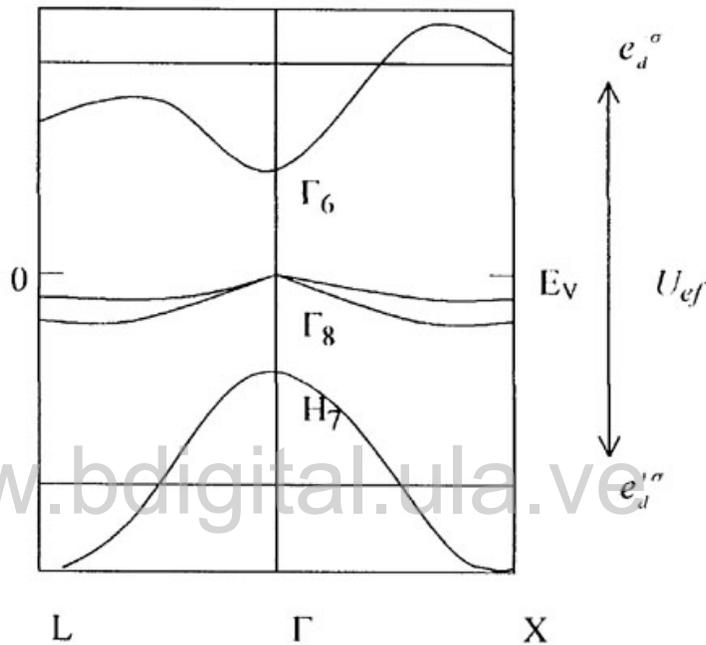


Figura 1.4. Diagrama de la estructura de bandas de una aleación ZB  $II_{1-z}Mn_zVI$ .

### 1.6.- Transiciones *intra-celdas d*.

Como mencionamos anteriormente, los sistemas  $II_{1-z}Mn_zVI$  difieren de los compuestos II-VI y de los ternarios "ortodoxos" tales como  $Cd_{1-z}Zn_zTe$  en que la celda  $3d$  del ión  $Mn^{2+}$  está llena sólo hasta la mitad. Esto trae como consecuencia la aparición de nuevas transiciones *intra-electrónicas* entre iones Mn, generalmente con energía cercanas a 2.2 eV, las cuales dominan las propiedades ópticas de las aleaciones  $II_{1-z}Mn_zVI$  para valores altos de  $z$  (23) y responsables del característico color rojo en ese intervalo de composición.

Además, esas transiciones intra celda  $3d$  hace que materiales  $\text{II}_{1-z}\text{Mn}_z\text{VI}$  de brecha ancha, tales como  $\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{Se}$  y  $\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{S}$ , tengan gran importancia como dispositivos electroluminiscentes. Un átomo de Mn libre tiene la configuración electrónica  $3d^5 4s^2$  con los espines de los cinco electrones  $3d$  alineados en el estado base de acuerdo con la regla de Hund ( $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$ ). En este estado el átomo tiene un número cuántico de espín total  $S=5/2$  y momento angular total  $L=0$ . Los estados excitados corresponden a  $L= 1, 2, 3$  Y  $4$ . Para hacer una transición electrónica a uno de estos estados con  $L \neq 0$  se requiere que, al menos, uno de los electrones  $d$  "voltee" su espín ( $\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow$ ), es decir se requiere el cambio al número cuántico de espín  $S=3/2$ . En notación espectroscópica los estados se denotan con  $(^{2S+1})L$ . Así, el estado base del Mn ( $S=5/2, L=0$ ) se denota con  $^6S$  mientras que los estados excitados  $L= 1, 2, 3$  Y  $4$  se indican con la notación  $^4P, ^4D, ^4F$  y  $^4G$ , respectivamente. El último nivel,  $^4G$  ( $S=3/2, L=4$ ), posee la energía más baja, tal como se muestra esquemáticamente en la figura 1.5. Dado que las transiciones entre los estados a más baja energía ( $^6S \rightarrow ^4G$ ) son las que dominan las propiedades ópticas de los SMD  $\text{II}_{1-z}\text{Mn}_z\text{VI}$ , no consideraremos los estados con  $S=1/2$  ( $\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow\downarrow$ ) los cuales poseen energías superiores al nivel  $^4G$ .

Cuando un átomo de Mn es colocado sustitucionalmente en un sitio catiónico del compuesto II-VI, sobre él actúa el campo cristalino(30) el cual surge a partir de los cuatro aniones circundantes y, en este sentido, el efecto del campo cristalino es el mismo en los SMD ZB y W.

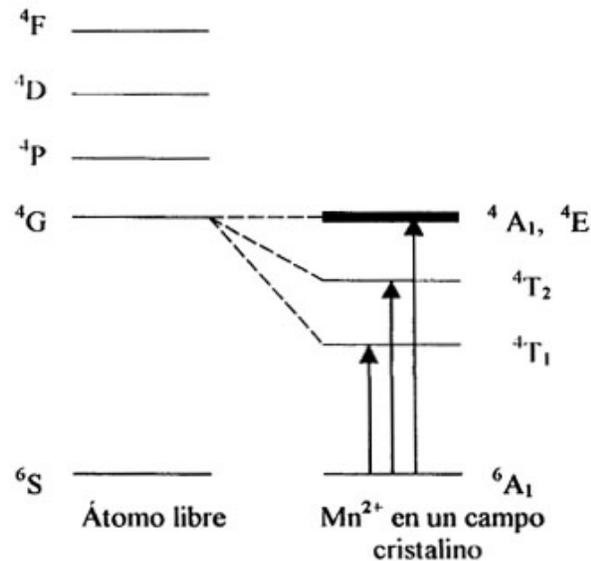


Figura 1.5. Diagrama de la posición del estado excitado más bajo del nivel  $3d^5$  ( ${}^4G$ ) en relación con el estado base ( ${}^6S$ ) para el ión  $Mn^{2+}$  en presencia de un campo cristalino tetraédrico. Las flechas indican las posibles transiciones *intra Mn* (23).

La degeneración de los estados del átomo libre es  $2L+1$ , la cual es removida por el campo cristalino el cual desplaza los niveles de acuerdo con la simetría de los orbitales del  $Mn^{2+}$  y de la configuración del campo cristalino circundante(31). Los niveles resultantes son entonces etiquetados de acuerdo con sus propiedades de transformación en la teoría de grupo. El estado base  ${}^6S$  es esféricamente simétrico y no degenerado y en la notación de campo cristalino se designa con  ${}^6A_1$ . El estado (nueve veces degenerado)  ${}^4G$  del átomo libre se desdobra en cuatro niveles designados, en teoría de grupo, con las notaciones  ${}^4T_1$ ,  ${}^4T_2$ ,  ${}^4E$  y  ${}^4A_1$ . Se ha mostrado (32) que el efecto del campo cristalino sobre estos niveles es el de colocar a  ${}^4T_1$ , y  ${}^4T_2$ , cercanos al estado base y el de hacer que  ${}^4E$  y  ${}^4A_1$  sean casi coincidentes, tal como se ilustra en la figura 1.5. Las transiciones entre el nivel  ${}^6S$  ( $S=5/2$ ,  $L=0$ ) y cualquier estado

excitado ( $S=3/2$ ,  $L \neq 0$ ) en el átomo de Mn libre son, en principio, prohibidas por las reglas de selección  $\Delta S=0$ . Sin embargo, para el ión  $Mn^{2+}$  colocado en la red catiónica de un compuesto II-VI, esta regla de selección se relaja debido a la interacción espín-órbita y a la pérdida de simetría de inversión del ambiente cristalino. Esto hace que transiciones desde el nivel  ${}^6A_1$  a cualquiera de los estados excitados originados a partir del nivel  ${}^4G$  sean entonces posibles, como se indica con las flechas en la figura 1.5. Entre estas, la transición  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$  es la de más baja energía y por tanto la más importante. Corresponde aproximadamente a 2.2 eV y constituye, para todos los efectos, un borde de absorción óptica en cristales que contienen una concentración relativamente alta de Mn ( $z > 0.1$ )(23). Esto explica el característico color rojo de las aleaciones  $II_{1-z}Mn_zVI$  aún cuando la brecha de energía de la aleación sea superior a 2.2 eV. En los SMD  $II_{1-z}Mn_zVI$ , por tanto, el borde de absorción óptica está determinado o por la brecha de energía o por la transición  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$  dependiendo de cual sea menor y los resultados experimentales(33) muestran que el comportamiento térmico tanto de la brecha de energía como de la transición *intra-Mn<sup>2+</sup>* es, cualitativamente, el mismo. Intuitivamente, se podría pensar que las transiciones indicadas con las flechas en la figura 1.5 deberían aumentar a medida que aumenta el contenido de Mn en la aleación de modo tal que la línea  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$  podría, en efecto, superponerse a la línea  ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$  y a cualquier otra transición posible. En la tabla 1.4 se muestran los máximos de absorción *intra-Mn<sup>2+</sup>* para varios SMD con estructura blanda de zinc o wurzita(34).

Compuesto	z	Transición		
		${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$	${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$	${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1, {}^4E$
Zn <sub>1-z</sub> Mn <sub>z</sub> Se	0,001	2,34	2,48	2,66
(zb)	0,23	2,38	2,57	2,68
	0,5	2,42	2,54	2,70
Zn <sub>1-z</sub> Mn <sub>z</sub> S	0,007	2,22	2,44	2,63
(zb, w)	0,08	2,32	2,49	2,67
	0,5	2,38	2,52	2,68
Zn <sub>1-z</sub> Mn <sub>z</sub> Te	0,5	2,30	2,38	2,58
(zb)	0,6	2,33	2,44	2,61
Cd <sub>1-z</sub> Mn <sub>z</sub> S	0,4	2,43	2,58	2,72
(w)				

Tabla 1.4. Máximos de absorción  $m\mu\text{ra-Mn}^{2+}$  (en electronvoltios) para varias aleaciones SMD con estructuras blenda de zinc (zb) o wurtzita (w) (tomado de la Ref. 34, p. 1688).

## 1. 7.- Propiedades magnéticas de los SMD $\text{II}_{1-z}\text{Mn}_z\text{VI}$ .

### 1. 7.1.- La interacción de intercambio entre iones $\text{Mn}^{2+}$ .

Durante el pasado reciente se ha dedicado un gran esfuerzo en investigar el rol jugado por el anión en la mediación de las interacciones entre iones  $\text{Mn}^{2+}$  en las aleaciones  $\text{II}_{1-z}\text{Mn}_z\text{VI}$ . Una de las mayores contribuciones al respecto fue realizada por Larson y *col.*(29) quienes encontraron que tanto los procesos de intercambio entre primeros vecinos, descritos por la constante  $J_1$ , así como aquellos entre segundos vecinos, descritos por la constante  $J_2$ , son *antiferromagnéticos* y que  $J_1 \approx 5J_2$ . Además, mostraron que es posible determinar la jerarquía de las interacciones constituyentes las interacciones

$Mn^{2+} - Mn^{2+}$ . Se encontró que dichas interacciones pueden ser de tres tipos diferentes: Procesos *hueco-hueco* (*h-h*) procesos *electrón-hueco* (*e-h*) y proceso *electrón-electrón* (*e-e*). Entre estos, la mayor contribución proviene del proceso *h-h*, denominada *interacción de superintercambio*, la cual puede ser vista como una interacción de intercambio *indirecta* mediada por el anión y por lo tanto envuelve la banda de valencia dado que los aniones dominan las propiedades de valencia en los SMD basados en los compuestos II-VI(23). Los procesos *e-h*, llamada *interacción de Bloembergen-Ruwland*, aporta sólo el 5% a la interacción de intercambio, mientras que la interacción *e-e* es despreciable(29). Medidas experimentales de la constante de intercambio han sido efectuadas utilizando las más variadas técnicas: imantación a alto campo, difusión de neutrones, difusión Raman y susceptibilidad a bajo campo. De estas, las tres primeras dan la medida más directa de  $J_1$  y en la tabla 1.5 se muestran los resultados disponibles para los SMD  $II_{1-z}Mn_zVI$  (23). Algunas cosas resaltan en la tabla 1.5, como por ejemplo que para aleaciones con el mismo catión el valor de la integral de intercambio aumenta al disminuir el tamaño del anión. Podría entonces pensarse que este comportamiento de  $J_1$  refleja los cambios en la constante de red.

### 1. 7.2.- Propiedades magnéticas estáticas.

Medidas de susceptibilidad magnética a bajo campo indican que en los SMD  $II_{1-z}Mn_zVI$  pueden presentarse diferentes fases magnéticas dependiendo de la concentración  $z$  y de la temperatura  $T$ . En la figura 1.6 se muestra el diagrama de fase magnético para las aleaciones  $Zn_{1-x}Mn_xTe$ (35) y  $Cd_{1-x}Mn_xTe$ (36) el cual consiste en dos regiones: una fase paramagnética (P) a alta temperatura y una fase "congelada" (SG) a baja temperatura. En la región de baja temperatura, la

difracción de neutrones (37,38) no ha revelado orden magnético de *largo alcance* y si el pico observado en la susceptibilidad corresponde a una genuina transición de fase deberíamos concluir que la fase a baja temperatura es una fase desordenada "congelada" tipo *vidrio de espín*.

Aleación	$J_1/k_B$ (K)
$Zn_{1-z}Mn_zS$	-16.1
$Zn_{1-z}Mn_zSe$	-12.3, -13
$Zn_{1-z}Mn_zTe$	-9.5, -10
$Cd_{1-z}Mn_zS$	-10.6
$Cd_{1-z}Mn_zSe$	-7.9, -8.3
$Cd_{1-z}Mn_zTe$	-6.3, -6.9
$Hg_{1-z}Mn_zSe$	-10.5
$Hg_{1-z}Mn_zTe$	-7.15

www.bdigital.ula.ve

Tabla 1.5. Valores de la constante de intercambio  $J_1$  para los SMD  $II_{1-z}Mn_zVI$  (23).

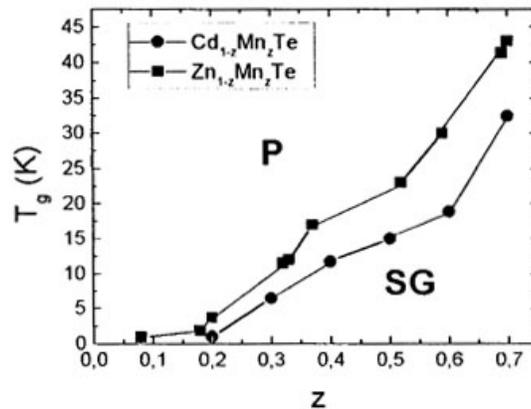


Figura 1.6. Diagrama de fases magnético para las aleaciones  $Zn_{1-z}Mn_zTe$ (35) y  $Cd_{1-z}Mn_zTe$ (36).  $T_g$  es la temperatura de transición a la fase "congelada" SG y P es la fase paramagnética.

### 1.7.2.1- La fase Imramagnética.

Cuando la concentración de Mn es pequeña ( $z < 0,01$ ) los iones  $Mn^{2+}$  pueden ser vistos como espines aislados, es decir independientes unos de otros(39). La imantación puede ser entonces descrita(23) por la función de Brillouin, por lo que podemos escribir

$$M = -zN_0g\mu_B \langle S_z \rangle = -zN_0g\mu_B S B_S(g\mu_B SH/k_B T) \quad [1.7]$$

en donde  $\langle S_z \rangle$  es el número de espín promedio,  $N_0$  es el número de cationes por unidad de volumen,  $B_S$  es la función estándar de Brillouin,  $H$  es el campo aplicado y  $S=5/2$  para el  $Mn^{2+}$ . En la ecuación anterior la diferencia de signo entre  $M$  y  $\langle S_z \rangle$  y entre esta última y  $B_S$  es una consecuencia de la relación entre el *momento magnético de espín* y el espín del electrón

$$\mu = -g\mu_B S \quad [1.8]$$

En la región de *bajo campo* o en el límite de *alta temperatura*, es decir para  $g\mu_B SH \ll k_B T$ ,  $M$  es lineal con  $H$  y la susceptibilidad magnética estática  $\chi$ , definida como  $M = \chi H$ , sigue la relación de Curie

$$\chi = \frac{C_0 z}{T} \quad [1.9]$$

$$C_0 = \frac{N_0 S(S+1)}{3k_B} (g\mu_B)^2 \quad [1.10]$$

es la constante de Curie.

Las medidas experimentales efectuadas sobre los SMD  $\text{II}_{1-z}\text{Mn}_z\text{VI}$  a bajo campo muestran(40) que para valores arbitrarios de la concentración de Mn, la susceptibilidad magnética  $\chi$  sigue, en la región de alta temperatura, la relación de Curie- Weiss

$$\chi = \frac{C(z)}{T - \theta(z)} \quad [1.11]$$

La temperatura de Curie-Weiss  $B(z)$  obtenida experimentalmente es negativa, indicando con esto interacciones antiferromagnéticas entre los espines. En la región de bajas temperaturas para valores altos de  $z$ , se observa también una desviación de la ley de Curie-Weiss bajo la forma una curvatura hacia abajo en la gráfica de  $\chi^{-1}$  vs.  $T$  (ver por ejemplo figura 1.7). Este tipo de comportamiento es común para los SMD  $\text{II}_{1-z}\text{Mn}_z\text{VI}$  y parece estar relacionado con la fase vidrio de espín.

Los dos casos discutidos anteriormente, es decir el régimen diluido y el de bajo campo y alta temperatura, permiten una descripción analítica de la imantación o al menos el de la susceptibilidad a bajo campo, pero para valores arbitrarios de la concentración  $z$  y de la temperatura  $T$ , la función estándar de Brillouin es inadecuada para explicar los resultados experimentales.

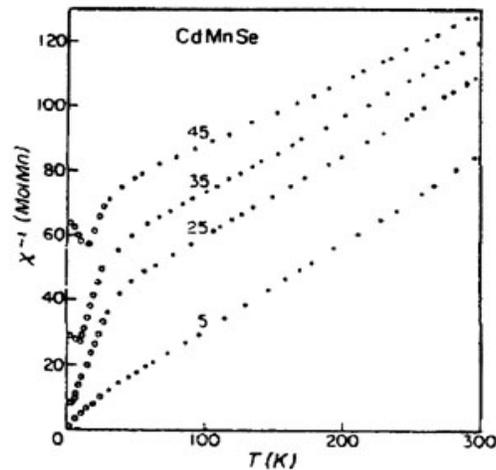


Figura 1.7. Recíproco de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para aleaciones  $\text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{Se}$  (2).

Sin embargo, hay una similitud cualitativa entre el comportamiento observado de  $M$  vs.  $H$  y la función de Brillouin basada en el reemplazo de la concentración  $z$  y la temperatura  $T$  de la ecuación [1.7] por los *valores efectivos*  $z_{ef}$  y  $T_{ef}$ , es decir(41)

$$M = z_{ef} N_0 g \mu_B S B_S (g \mu_B S H / k_B T) \quad [1.12]$$

en donde  $z_{ef}$  y  $T_{ef}$  son parámetros de ajuste *fenomenológicos*. El perfil de la curva de  $M$  vs.  $H$  está determinado por  $T_{ef}$  la cual es una función tanto de  $z_{ef}$  como de  $T_{ef}$  y la correcta magnitud de la imantación  $M$  se obtiene ajustando  $z_{ef}$ .

### 1. 7.3.- Imantación en alto campo: Escalones Magnéticos.

Para valores altos del campo aplicado ( $B > 10$  Tesla) los resultados experimentales para los SMD  $\text{II}_{1-z}\text{Mn}_z\text{VI}$  no pueden ser explicados utilizando la ecuación [1.7] ni la relación empírica [1.12] debido a que la

imantación muestra(39) un comportamiento tipo *escalón* en función del campo aplicado (ver por ejemplo figura 1.8). Este efecto no es único de los SMD  $\text{II}_{1-z}\text{Mn}_z\text{VI}$ ; también poder ser observado en otros materiales magnéticos diluidos en los cuales las interacciones de intercambio sean antiferromagnéticas (43). Sin embargo, hasta los momentos, estos efectos han sido estudiados mayoritariamente sobre los SMD  $\text{II}_{1-z}\text{Mn}_z\text{VI}$ .

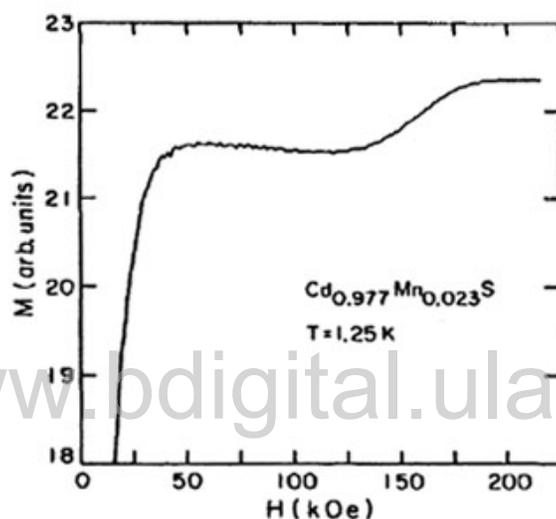


Figura 1.8. Porción superior de la curva de imantación en función del campo aplicado para la aleación  $\text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{S}$  con  $z=0,023$  medida a  $T=1,25\text{ K}$ (42).

Para muchos aspectos prácticos se pueden considerar los SMD como compuestos por dos subsistemas (44): (a) los iones magnéticos  $3d$  y (b) los electrones tipo  $s$  y los huecos tipo  $p$  cerca del borde de banda. Las propiedades únicas de los SMD surgen de la interacción  $sp-d$  la cual acopla ambos sistemas. Algunas preguntas básicas concernientes a los subsistemas  $3d$  son: 1) ¿Están los iones magnéticos distribuidos aleatoriamente sobre todos los sitios catiónicos, o tienen ellos preferencia por agruparse? 2) Cuáles son los valores de las constantes de intercambio  $J_i$ ? Estas preguntas pueden ser respondidas

experimentalmente sobre la base de medidas en alto campo magnético a bajas temperaturas. Se ha mostrado (44) que, la imantación a alto campo muestra un comportamiento tipo escalón, en función del campo aplicado, como consecuencia directa de la existencia del acoplamiento antiferromagnético entre pares de iones  $Mn^{2+}$  primeros vecinos.

La aparición de los *escalones magnéticos* pueden ser explicado de la siguiente manera: Los niveles de energía de un par de iones  $Mn^{2+}$  están dados por(39)

$$E = -J \left[ S_T(S_T + 1) - \frac{35}{2} \right] + g\mu_B m H \quad [1.13]$$

en donde  $J$  es la integral de intercambio  $Mn^{2+} - Mn^{2+}$  primeros vecinos,  $S_T$ , es el espín total del par el cual puede asumir valores enteros comprendidos entre 0 y 5; para cada valor de  $S_T$ ,  $m$  asume los valores  $-S_T, -S_T + 1, \dots, S_T$ . Para  $J < 0$ , el estado fundamental a campo cero ( $H=0$ ) es no magnético, con  $S_T = 0$ ; este continuará siendo el estado fundamental hasta que  $g\mu_B H < 2|J|$ . Mientras permanezca válida esta condición los pares de iones  $Mn^{2+}$  no contribuyen a la imantación total. Sin embargo, una vez que se cumpla la condición  $g\mu_B H > 2|J|$  entonces el nivel de energía para  $S_T = m = -1$  será el nivel fundamental, como se muestra en la parte superior de la figura 1.9. Repentinamente, habrá una contribución a la imantación total de todos los pares y esto resulta en un escalón en la curva de  $M$  vs.  $H$  (parte baja de la figura 1.9). Para campos superiores, se producirán escalones similares al descrito anteriormente y el campo al cual estos escalones ocurren da una medida directa de las integrales de intercambio del material. En la tabla 1.6 se muestran los valores de las constantes de intercambio entre primeros vecinos determinados a partir de los escalones magnéticos (39). Como puede observarse, estos valores son

comparables con los mostrados en la tabla 1.5 los cuales fueron obtenidos a partir de medidas de susceptibilidad magnética a bajo campo.

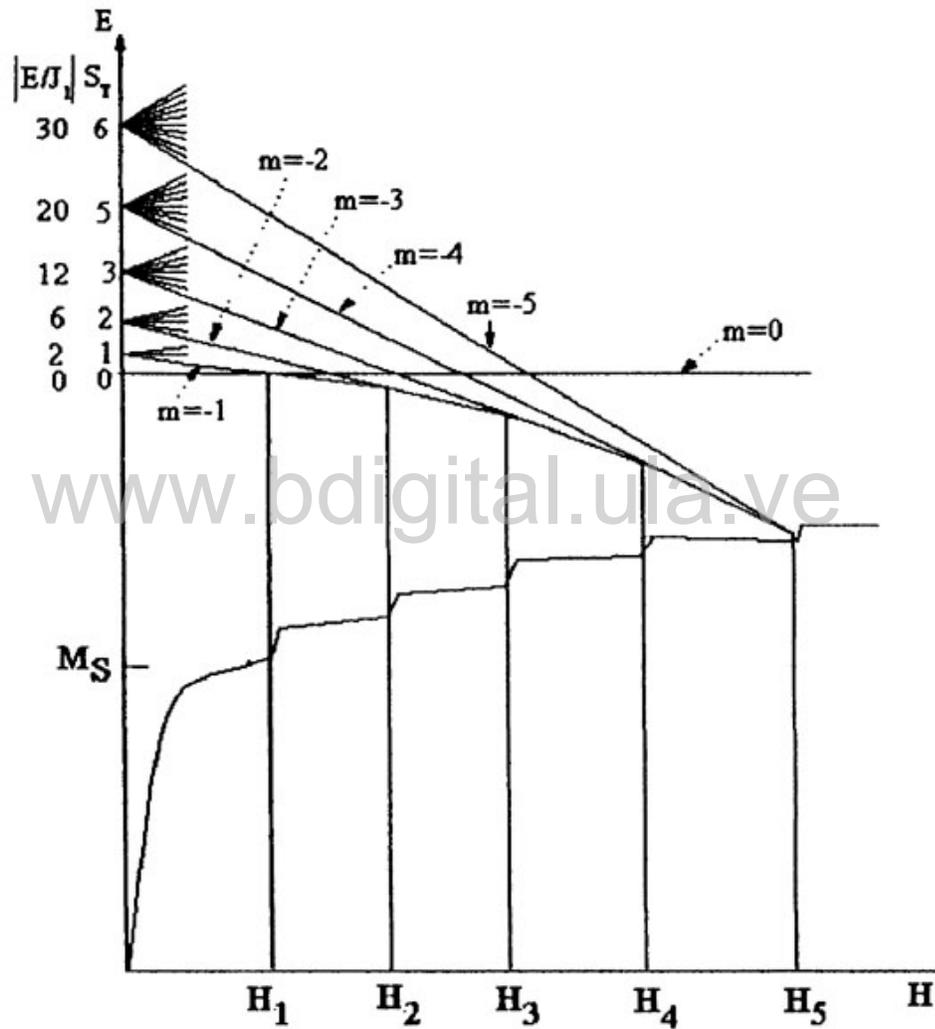


Figura 1.9. Niveles de energía para un par de iones  $Mn^{2+}$  en el cual se muestra cómo se forman los escalones magnéticos a alto campo(23).

Alcación	$J_1/k_B$ (K)
Zn <sub>1-z</sub> Mn <sub>z</sub> S	-16.9
Zn <sub>1-z</sub> Mn <sub>z</sub> Se	-12.2
Zn <sub>1-z</sub> Mn <sub>z</sub> Te	-9.0
Cd <sub>1-z</sub> Mn <sub>z</sub> S	-10.4
Cd <sub>1-z</sub> Mn <sub>z</sub> Se	-7.7
Cd <sub>1-z</sub> Mn <sub>z</sub> Te	-6.1

www.bdigital.ula.ve

Tabla 1.6. Valores de las constantes de intercambio entre primeros vecinos  $J_1$  determinados a partir de los escalones magnéticos(23).

## Capítulo 2

### Diagrama de fases de los sistemas de aleaciones semiconductoras semimagnéticas $\text{II}_{1-z}\text{Mn}_z\text{III}_2\text{VI}_4$ (Resumen)

#### 2.1.- Introducción.

Los compuestos  $\text{Mn}_z\text{III}_2\text{VI}_4$  pertenecen a la familia de los  $\text{II-III}_{2-x}\text{VI}_4$ , en donde el símbolo "□" representa una vacancia (ver parágrafo 2.5). Recientemente se han estudiado aleaciones entre los  $\text{Mn}_z\text{III}_2\text{VI}_4$  y compuestos ternarios no magnéticos a ellos relacionados. De esta forma se han determinado los diagramas de fases,  $T(z)$ , para sistemas de aleaciones del tipo  $\text{II}_{1-z}\text{Mn}_z\text{III}_2\text{VI}_4$  y en este capítulo presentaremos un resumen de los diagramas de fases,  $T(z)$ , obtenidos para los sistemas  $\text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{□Ga}_2\text{Se}_4$ (14),  $\text{Cu}_{1-z}\text{Mn}_z\text{□In}_2\text{Te}_4$ (15),  $\text{Cu}_{2(1-z)}\text{Mn}_z\text{□In}_2\text{Te}_4$ (16),  $\text{Ag}_{2(1-z)}\text{Mn}_z\text{□In}_2\text{Te}_4$ (17) y  $\text{Cu}_{2(1-z)}\text{Mn}_z\text{□Ga}_2\text{Se}_4$ (18)

#### 2.2.- Diagrama de fases del sistema $\text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{□Ga}_2\text{Se}_4$ .

El diagrama  $T(z)$  para este sistema se muestra en la figura 2.1. En el compuesto terminal  $\text{Cd□Ga}_2\text{Se}_4$  ( $z=0$ ) uno de cada cuatro sitios catiónicos está vacante. Las vacancias y los cationes están ordenados dando como resultado la simetría  $I\bar{4}$ . A bajas temperaturas la simetría es la misma a través de todo el rango de composición y no se observa ningún cambio discontinuo de simetría.

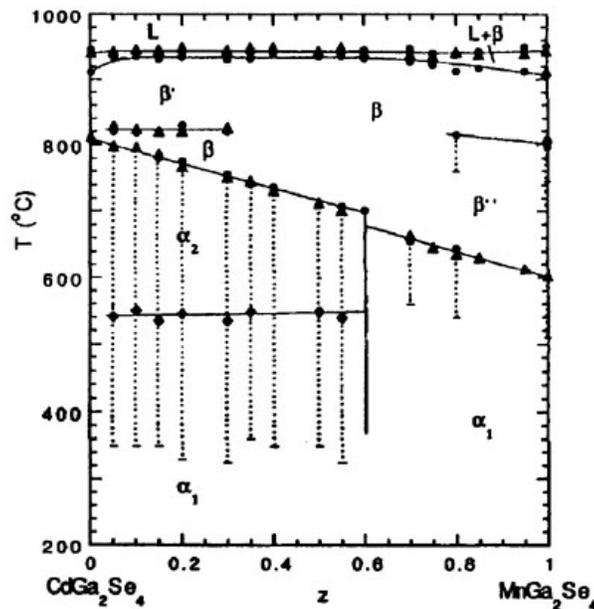


Figura 2.1. Diagrama  $T(z)$  para el sistema de aleaciones  $\text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{Ga}_2\text{Se}_4$  (45).

La discontinuidad que se observa en  $z \approx 0.62$  a altas temperaturas no se atribuye a un cambio en la simetría del grupo espacial de la fase sólida completamente ordenada sino más bien a un comportamiento diferente en los procesos de orden. La fase  $\beta$  es una fase cúbica blanda de zinc centrada en las caras con todos los cationes y vacancias ubicadas al azar en la subred catiónica. En el rango  $0 < z < 0.60$  esta fase transita a la fase ordenada  $\alpha_2$ , la cual tiene simetría tetragonal centrada en el cuerpo con  $c/a \approx 2$ . En la curva del ATC se observa, por debajo de la transición  $\beta \rightarrow \alpha_2$ , una larga cola la cual es observable hasta aproximadamente  $350^\circ\text{C}$ , por debajo de la cual está presente la fase completamente ordenada  $\alpha_1$ . Pareciera que antes de que la transición  $\beta \rightarrow \alpha_2$  se complete, comienza la transición  $\alpha_2 \rightarrow \alpha_1$ . La larga cola observable en la curva del ATC muestra un máximo cerca de  $550^\circ\text{C}$ . Este punto se muestra en la

figura 2.1 como una línea horizontal y ha sido asumido como la temperatura a la cual inicia la transición  $\alpha_2 \rightarrow \alpha_1$ . En el rango  $0 < z < 0,30$  se observa una ulterior transición sólido-sólido alrededor de los  $820^\circ\text{C}$ . No se dispone de información acerca de la fase  $\beta'$  pero de la forma del diagrama pareciera que ésta es una transición que involucra el Mn. Trabajos anteriores que involucran soluciones sólidas de Mn en sistemas calcopiritas (46,47) indican que a altas temperaturas y bajas concentraciones de Mn algunos de estos átomos ocupan sitios intersticiales en la subred aniónica diferentes de los considerados en el presente trabajo. Ha sido sugerido que ese mismo efecto ocurre en la fase  $\beta'$  del presente diagrama. En el intervalo  $0,6 < z < 1$  la fase transita a aproximadamente  $800^\circ\text{C}$  ( $\beta \rightarrow \beta''$ ) y los correspondientes picos del ATD muestran una cola similar a la encontrada en la transición de orden discutido anteriormente. Sin embargo,  $\beta''$  es básicamente una estructura blenda de zinc pero con defectos "amontonados". Cerca de los  $600^\circ\text{C}$  esta fase muestra una transición a la fase  $\alpha_1$  al que corresponde a la fase  $I \bar{4}$ , ordenada relacionada con el  $\text{Mn} \square \text{Ga}_2\text{Se}_4$ . A baja temperatura hay entonces una solución sólida  $\alpha_1$  a través de todo el rango de composición, pero a altas temperaturas se observa la discontinuidad previamente reportada (48,49).

### 2.3.- Diagrama de fases del sistema $\text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z \square \text{In}_2\text{Te}_4$

En la figura 2.2 se muestra el diagrama  $T(z)$  para este sistema. A baja temperatura y para  $z=0$ , el compuesto  $\text{Cd} \square \text{In}_2\text{Te}_4$  tiene la estructura ordenada  $I \bar{4}$ , mientras que para  $z=1$  el compuesto  $\text{Mn} \square \text{In}_2\text{Te}_4$  presenta las vacancias ordenadas en la subred catiónica y los átomos Mn e In aleatoriamente situados

sobre los remanentes sitios catiónicos dando como resultado la simetría desordenada  $F\bar{4}2m$ .

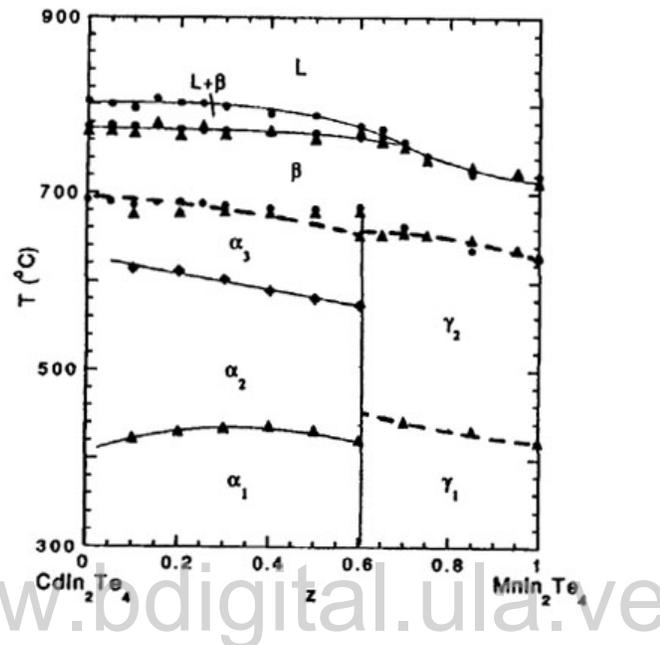


Figura 2.2. Diagrama  $T(z)$  para el sistema de aleaciones  $Cd_{1-z}Mn_zIn_2Te_4$  (45).

Como puede observarse, hay un cambio discontinuo en el comportamiento cerca del centro del rango de composición. En el rango de valores altos de  $z$  ( $MnIn_2Te_4$ ) y a altas temperaturas la estructura  $\beta$  es del tipo blenda de zinc desordenada con simetría  $F\bar{4}3m$  en donde los cationes y las vacancias están ubicadas aleatoriamente en la subred catiónica. Entre los 620 o C y los 640 o C se observa un ordenamiento a una forma tetragonal centrada en el cuerpo  $\gamma_2$  y luego, entre los 420 o C y 440 o C se observa una segunda transición ordenada nuevamente a una estructura tetragonal  $\gamma_1$ . Para cada una de estas transiciones los picos del análisis térmico diferencial (ATD) mostraron la forma de transiciones discontinuas sin cola apreciable. En ambas estructuras  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  los átomos de Mn se encuentran aleatoriamente distribuidos y se ha propuesto que

en los dos casos las vacancias están ordenadas como sucede en el  $\text{Mn}\square\text{In}_2\text{Te}_4$  y para  $\gamma_2$  los átomos de Mn están aleatoriamente sobre todos los sitios catiónicos, mientras que para  $\gamma_1$  los átomos de Mn están aleatoriamente ubicados sobre todos los sitios excepto en aquellos ocupados por las vacancias. En el rango de bajos valores de  $z$ ,  $\text{Cd}\square\text{In}_2\text{Te}_4$ , a alta temperatura, la estructura es nuevamente del forma cúbica tipo blenda de zinc con los cationes desordenados  $\beta$ . En este rango de valores de  $z$ , el A TD mostró tres transiciones ordenadas:  $\beta \rightarrow \alpha_3$  desde  $690^\circ \text{C}$  hasta  $680^\circ \text{C}$ ,  $\alpha_3 \rightarrow \alpha_2$  desde  $600^\circ \text{C}$  hasta  $580^\circ \text{C}$  y  $\alpha_2 \rightarrow \alpha_1$  desde  $440^\circ \text{C}$  hasta  $420^\circ \text{C}$ ; estas tres fases  $\alpha$  presentan similares formas tetragonales. Las formas de los picos en el ATO indicaron que las transiciones  $\beta \rightarrow \alpha_3$  y  $\alpha_2 \rightarrow \alpha_1$ , son discontinuas mientras que la transición  $\alpha_3$  y  $\alpha_2$  mostró una cola que indica la presencia de un componente continuo. El análisis magnético(50) mostró que, en este rango de composición,  $\alpha_1$  es de la forma  $1 \bar{4}$  reportada previamente para el  $\text{Cd}\square\text{In}_2\text{Te}_4$  (51). Sin embargo, las estructuras detalladas de las fases  $\alpha_2$  y  $\alpha_3$  aún no han sido determinadas. El cambio de fase de  $\beta$  a  $\alpha_1$  tiene que ver con el ordenamiento de los átomos de Mn, Cd, In y de las vacancias, así que es probable que las tres transiciones observadas correspondan separadamente a ordenamiento de las vacancias, ordenamiento de los átomos Mn y ordenamiento de los átomos Cd/In.

#### 2.4- Diagrama de fases de los sistemas $\text{Cu}_{2(1-z)}\text{Mn}_z\square\text{In}_2\text{Te}_4$ y $\text{Ag}_{2(1-z)}\text{Mn}_z\square\text{In}_2\text{Te}_4$

Los compuestos terminales de estos sistemas son  $\text{CuIn}_2\text{Te}_4$ ,  $\text{AgIn}_2\text{Te}_4$  y  $\text{Mn}_z\text{In}_2\text{Te}_4$ . En las figuras 2.3 y 2.4 se muestran los diagramas  $T(z)$  para ambos

sistemas. En ambos compuestos  $\text{Cu/AgIn}_2\text{Te}_4$ , a baja temperatura, los átomos  $\text{Cu/Ag}$  e  $\text{In}$  están ordenados en la forma calcopirita normal, no tienen vacancias en la subred catiónica y presentan la simetría  $I \bar{4} 2d$ . La composición del extremo del sistema, el  $\text{MnIn}_2\text{Te}_4$  ha ya sido discutida en la precedente sección. Este tiene uno de cada cuatro sitios catiónicos vacante y, a baja temperatura, las vacancias están ordenadas con los átomos  $\text{Mn}$  e  $\text{In}$  ubicados en forma aleatoria en los remanentes sitios catiónicos dando lugar a la simetría  $I \bar{4} 2m$ .

En estos sistemas se presenta una ulterior complicación en el problema del orden debido a que la concentración de las vacancias es también una función de la composición  $z$ . Para estos sistemas se mostró (52,53) que, a bajas temperaturas, el cambio de la simetría resulta en la aparición de un amplio rango de soluciones sólidas bifásicas. Como puede observarse en la figura 2.3, para el sistema  $\text{Cu}_{2(1-z)}\text{Mn}_z\text{In}_2\text{Te}_4$ , a alta temperatura, hay una solución sólida monofásica a través de todo el rango de composición cuya forma es la de blenda de zinc cúbica desordenada  $\beta$  discutida precedentemente. En el rango de baja composición  $z$  ( $\text{CuInTe}_2$ ) esta forma se ordena en una fase tetragonal  $\alpha_2$  y luego, a más bajas temperaturas, a una fase tetragonal  $\alpha_1$ . La temperatura de la transición  $\beta \rightarrow \alpha_2$  varía casi linealmente con la composición  $z$ , desde los  $670^\circ\text{C}$ , en  $z=0$ , hasta  $480^\circ\text{C}$ , en  $z=0,4$ . El ATD mostró un pequeño pico inicial seguido por una cola que se extiende hasta por aproximadamente  $60^\circ\text{C}$ . Para la transición  $\alpha_2 \rightarrow \alpha_1$ , el ATD no mostró ningún pico inicial. En la figura 2.3, se muestran las estimaciones de los rangos de temperatura observados. Como puede observarse la temperatura de transición podría caer desde los  $\sim 480^\circ\text{C}$ , en  $z=0,4$ , hasta los  $-240^\circ\text{C}$  en  $z=0,1$ . Como se discutió en la sección

precedente, en la fase  $\alpha_2$  los átomos de Mn están ubicados aleatoriamente en la red catiónica y de allí que la transición  $\beta \rightarrow \alpha_2$  pueda ser atribuida al ordenamiento de los átomos de Cu e In consistente con el comportamiento del  $\text{CuInTe}_2$  en  $z=0$ . El análisis magnético (50) mostró que en la fase  $\alpha_1$  los átomos de Mn están ordenados en la red catiónica ocupando sitios en la subred de Cu. Esto indica que la transición  $\alpha_2 \rightarrow \alpha_1$  corresponde al ordenamiento del Mn (y probablemente de las vacancias).

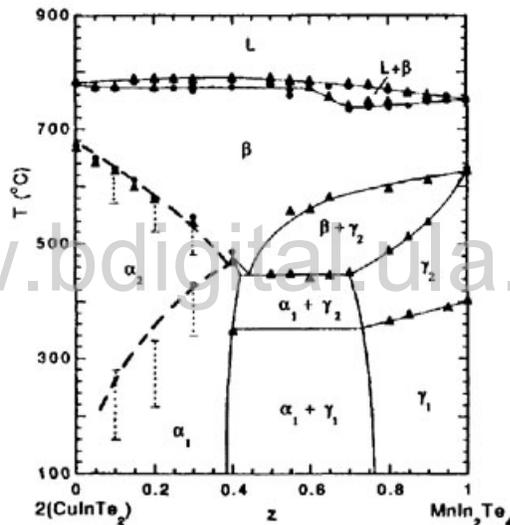


Figura 2.3. Diagrama  $T(z)$  para el sistema de aleaciones  $\text{Cu}_{2(1-z)}\text{Mn}_z\text{In}_2\text{Te}_4$  (45).

En el caso del sistema  $\text{Ag}_{2(1-z)}\text{Mn}_z\text{In}_2\text{Te}_4$  (Figura 2.4), para bajos valores de la composición  $z$ , el comportamiento es muy similar al descrito para el sistema  $\text{Cu}_{2(1-z)}\text{Mn}_z\text{In}_2\text{Te}_4$  y las mismas conclusiones aplican también en este caso. Sin embargo, se puede observar una notable diferencia en la forma de la transición  $\beta \rightarrow \alpha_2$ . En el rango  $0,2 < z < 0,5$ , la temperatura de transición varía prácticamente en forma lineal con  $z$  y el ATD muestra una cola de aproximadamente  $60^\circ\text{C}$ , tal

y como se observa en el  $\text{Cu}_{2(1-z)}\text{Mn}_z\text{In}_2\text{Te}_4$ , pero en el rango  $0 < z < 0,2$  la temperatura de transición se hace casi independiente de  $z$  y el ATD muestra unos picos de forma puntiaguda los cuales son atribuidos a una transición discontinua. Esto sugiere que estos resultados puedan nuevamente ser atribuidos al comportamiento del Mn en la fase p tipo blenda de zinc. Si, en el rango  $0 < z < 0,2$  una fracción apreciable de Mn tiende a ocupar otros sitios intersticiales entonces la simetría  $\beta$  debería cambiar y la transición  $\beta \rightarrow \alpha_2$  no podría ser una transición ordenada.

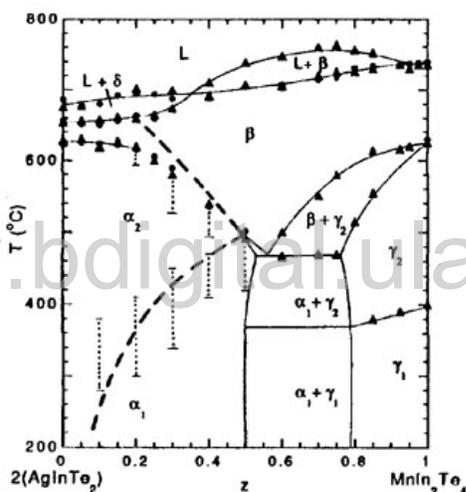


Figura 2.4. Diagrama  $T(z)$  para el sistema de aleaciones  $\text{Ag}_{2(1-z)}\text{Mn}_z\text{In}_2\text{Te}_4$  (Ref.45)

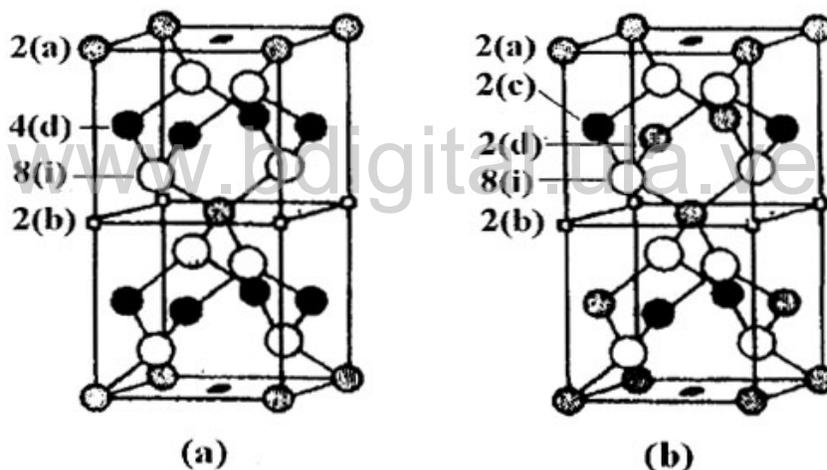
En los dos sistemas  $\text{Cu}_{2(1-z)}\text{Mn}_z\text{In}_2\text{Te}_4$  y  $\text{Ag}_{2(1-z)}\text{Mn}_z\text{In}_2\text{Te}_4$  el comportamiento, para valores altos de la composición  $z$ , es similar al del  $\text{Mn}_z\text{In}_2\text{Te}_4$  y al del extremo de altos valores de  $z$  en el  $\text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{In}_2\text{Te}_4$ , con las tres correspondientes fases  $\beta$ ,  $\gamma_2$  y  $\gamma_1$ . Sin embargo, la transición  $\beta \rightarrow \alpha_2$  tiene lugar a través de una región bifásica  $\beta + \alpha_2$  y por lo tanto no puede ser considerada como una transición de orden. El ATD muestra también que los picos correspondientes a la transición  $\gamma_2 \rightarrow \gamma_1$  tienen la forma discontinua descrita

para el  $\text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{In}_2\text{Te}_4$ . El análisis magnético es consistente con la sugerencia que en la fase  $\gamma_2$  los átomos de Mn están distribuidos aleatoriamente sobre los cuatro sitios catiónicos, mientras que en la fase  $\gamma_1$  lo están solamente sobre tres estos sitios.

### **2.5.- Las estructuras calcopiritas defectuosas con grupos espaciales $I \bar{4}$ $2m$ e $I \bar{4}$ .**

Los compuestos  $\text{II}$ ,  $\text{III}_2$ ,  $\text{IV}_4$  fueron sintetizados por primera vez por Hand y col. (54,55) a partir de la mezcla de  $(\text{II-VI}) + (\text{III}_2\text{-VI}_3)$ . Los compuestos  $\text{II-VI}$  tienen normalmente coordinación tetraédrica (ver parágrafo 1.1) mientras que los compuestos  $\text{III}_2\text{-VI}_3$  presentan generalmente coordinación tetraédrica defectuosa, con algunas excepciones como  $\text{In}_2\text{S}_3$  que presenta la estructura espinela. El término *defectuoso* significa que determinados átomos de la celda unidad presentan orbitales no enlazados y dirigidos hacia algún punto de la red llamado *vacancia*. Generalmente los compuestos  $\text{II-III}_2\text{-IV}_4$  mantienen el carácter tetraédrico y en el caso de los extremos de los sistemas de aleaciones  $\text{II}_{1-z}\text{Mn}_z\text{III}_2\text{VI}_4$  estudiadas el grupo espacial asignado es  $I \bar{4}$ , para  $I \bar{4}2m$ , para  $z=1$ . Las estructuras asociadas a estos grupos espaciales son muy similares (ver figura 2.9). Así, por ejemplo, en el caso de los extremos de la serie  $\text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{In}_2\text{Te}_4$ , las diferencias en las intensidades entre  $I \bar{4} 2m$  e  $I \bar{4}$  son únicamente debidas en este caso a las pequeñas diferencias en el factor de *scattering* entre el Cd e In y al ligero movimiento del Te de la posición  $x, -x, -z$

( $I \bar{4} 2m$ ) 8(i) a la posición 8(g),  $x,y,z$  ( $I \bar{4}$ ). En ambos grupos la posición de las vacancias es la misma y la diferencia radica en que las estructuras  $I \bar{4} 2m$  un tipo de cationes se ubica en las posiciones 2(a) y el otro en los sitios 4(d), mientras que en  $I \bar{4}$  los sitios 4(d) se desdoblán en dos posiciones no equivalentes cristalográficamente, 2(c) y 2(d), estando estas compartidas por las dos clases de cationes de una manera ordenada, es decir un tipo de catión de ubica en 2(a) y el otro en 2(d).



**Fig. 2.5.** Estructuras calcopirita defectuosas con grupos espaciales a)  $I \bar{4} 2m$  y b)  $I \bar{4}$ .

En este tipo de estructuras cada anión está pseudo-tetraédricamente coordinado con tres cationes y una vacante. Ello implica un ligero desplazamiento del anión de la posición 8(i) ideal hacia la posición de la vacancia 2(b). Asimismo, esta pequeña distorsión hace que existan dos longitudes de enlace catión-anión diferentes. Tal distorsión da lugar a una cierta anisotropía de las propiedades física del material.

## Capítulo 3

### Cristalografía y propiedades ópticas del sistema de aleaciones semiconductoras semimagnéticas $Zn_{1-z}Mn_zGa_2Se_4$

#### 3.1.- Introducción.

En los SMD se ha encontrado (ver por ejemplo, (2)) que las propiedades semiconductoras pueden ser complementadas y modificadas por los efectos magnéticos asociados con la interacción entre los electrones de bandas *sp* y aquellos localizados en los orbitales *d* o *f* del ión magnético. Los principales esfuerzos han sido efectuados sobre los SMD II-VI basados en Mn, como por ejemplo  $Cd_{1-z}Mn_zTe$ . El gran interés mostrado sobre estos materiales reside en sus potenciales aplicaciones magneto-ópticas. Sin embargo estas aplicaciones presentan limitaciones debido a la presencia de fuertes interacciones antiferromagnéticas (AF) entre iones Mn primeros vecinos(10). En los SMD con fórmula  $II_{1-z}Mn_zVI$  cada catión está tetraédricamente enlazado a cuatro aniones. En estos materiales las interacciones  $Mn^{2+}-Mn^{2+}$  primeros vecinos son de corto alcance, antiferromagnéticas y típicamente del orden de -10 K (24,29) (ver tabla 1.5). Si se desea incrementar la magnitud de los efectos magneto-ópticos en los SMD se deben buscar materiales en los cuales las interacciones AF entre iones magnéticos primeros vecinos sean más débiles(10). La serie  $II_{1-z}Mn_zVI_4$ , si bien ha sido menos estudiada que los SMD  $II_{1-z}Mn_zVI$ , parece tener distancias entre iones Mn comparativamente más grandes y consecuentemente se podría esperar que sus interacciones de intercambio tengan valores más pequeños.

En este capítulo resumiremos los aspectos cristalográficos y las propiedades ópticas más relevantes reportadas para el sistema, de aleaciones

$Zn_{1-z}Mn_zGa_2Se_4$ , en la primera parte describiremos la cristalografía de la serie haciendo mas énfasis en los compuestos extremos del sistema  $ZnGa_2Se_4$  y  $MnGa_2Se_4$  mientras que en la segunda parte se mostrarán los resultados obtenidos de las medidas de absorción óptica.

### 3.2- Cristalografía

Los compuestos extremos del sistema  $ZnGa_2Se_4$  ( $z=0$ ) y  $MnGa_2Se_4$  ( $z=1$ ), pertenecen a la familia de compuestos con estructura básicamente blenda de zinc con formula  $II-□-III_2-VI_4$ , en donde el símbolo "□" representa una vacancia. Para el compuesto  $ZnGa_2Se_4$  ha sido reportado( 51) que posee o la estructura calcopirita defectuosa, con grupo espacial  $I \bar{4}$  la estructura estanita defectuosa con grupo espacial  $I \bar{4} 2m$ . Los factores de difusión del Zn y del Ga son bastantes similares por lo que el problema podría ser dilucidado con, por ejemplo, estudios de difracción de neutrones. Esto fue efectuado por Hanada y col.(52) quienes observaron que el patrón de difracción tomado exhibía la simetría  $4RmmR$  mostrando así que el  $ZnGa_2Se_4$  poseía planos especulares y que por lo tanto dicho compuesto pertenece al grupo espacial  $I \bar{4} 2m$ . Además, el refinamiento de los parámetros estructurales con el método de Rietveld mostró que las vacancias están completamente ordenadas en los sitios 2(b), mientras que las posiciones 4( d) están ocupadas simultáneamente por átomos Zn y Ga. Por otra parte, Ursaki y col.( 13) a partir de estudios de espectroscopía Raman bajo presión hidrostática en los compuestos  $A^{II}Ga_2X_4^{VI}$  con  $A=Cd, Zn$  y  $X=S, Se$  y de medidas de la dependencia del ancho medio a media altura (FWHM), para aquellos modos que exhiben un valor relativamente alto para la relación señal-ruido (signal-tonoise ratio), concluyen que los compuestos con  $A=Zn$  cristalizan en la estructura famatinita defectuosa (estanita defectuosa) con

grupo espacial  $1 \bar{4} 2m$  caracterizado por un desorden parcial de los cationes. Para el compuesto  $\text{MnGa}_2\text{Se}_4$  se han reportado dos fases diferentes; una tetraédrica, fase  $\beta$  ( $\text{MnGa}_2\text{Se}_4\text{-}\alpha$ ) a baja temperatura y una ortorrómbica, fase  $\alpha$  ( $\text{MnGa}_2\text{Se}_4\text{-}\beta$ ), alta temperatura(53). La estructura asociada a la fase  $\alpha$  ha sido la tetragonal, posiblemente isomorfa con  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4\text{-}\alpha$  (53), con grupo espacial  $1 \bar{4}$  con dos fórmulas químicas por celda unidad. Sin embargo, también se ha propuesto (14) el grupo espacial  $1 \bar{4} 2m$  como el correspondiente a la fase  $\alpha$ . La diferencia entre ambos grupos espaciales es realmente mínima. En ambos grupos la posición de las vacancias es la misma y la diferencia radica en que en la estructura  $1 \bar{4} 2m$  un tipo de cationes se ubica en las posiciones 2(a) y el otro en los sitios 4(d), mientras que en  $1 \bar{4}$  los sitios 4(d) se desdoblan en dos posiciones no equivalentes cristalográficamente, 2(c) y 2(d), estando estas compartidas por las dos clases de cationes de una manera ordenada, es decir un tipo de catión se ubica en 2(a) y el otro en 2(d). En la figura 2.5 se muestran las estructuras asociadas a los grupos espaciales  $1 \bar{4}$  e  $1 \bar{4} 2m$ . Si asumimos el grupo espacial  $1 \bar{4} 2m$  como el correspondiente al compuesto  $\text{MnGa}_2\text{Se}_4$  entonces debe presentarse un cambio gradual en la simetría del cristal en algún punto del diagrama de fases del sistema lo cual sugeriría, además, una transición de segundo orden dado que  $1 \bar{4}$  es un subgrupo de  $1 \bar{4} 2m$ . Recientemente Morón y col.(55) utilizando muestras preparadas con el método de transporte químico en fase de vapor (CVT) presentaron evidencias de dicha transición a partir de análisis de difracción de neutrones.

Morocoima (56) preparó muestras policristalinas, de aproximadamente 1 g, utilizando el método de fundición y recocido térmico. Los componentes fueron sometidos a 1150 °C por aproximadamente una hora y posteriormente recocidos a 500°C por 50 días después de lo cual fueron enfriadas a una tasa de 50 °C/día ( $\approx 2^\circ\text{C}/\text{h}$ ) hasta alcanzar la temperatura ambiente. Para explorar la influencia del desorden sobre las medidas magnéticas algunas muestras ( $z=0,5, 0,7, 0,75, 0,85$ ) fueron templadas a partir de 700°C. Se efectuaron medidas de difracción de rayos X para muestras de polvo en modo de determinar las condiciones de equilibrio de cada muestra y calcular los parámetros de red y, para determinar las temperaturas de transición, se efectuó análisis térmico diferencial (ATD) empleando el equipo DT A-7 de la Perkin-Elmer. El diagrama de fases  $T(z)$  correspondiente al sistema  $\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{Ga}_2\text{Se}_4$  se muestra en la figura 3.1. Para las transiciones discontinuas el ancho de los picos observados normalmente no supera los 40°C y la temperatura de transición se determina a partir de la intercepción de la línea base con la tangente al borde frontal. Para transiciones continuas y transiciones continuas discontinuas el comportamiento (continuo) resultó en una cola del lado del pico correspondiente a las más bajas temperaturas cuya longitud dependió del tipo de transición y cuya extensión alcanzó en algunos casos los 200°C o más. Para transiciones ordenadas la señal del ATD es, en cualquier caso, relativamente pequeña y cuando esta señal se diluye en un rango de temperatura de hasta 200°C, la magnitud del voltaje del ATD a cualquier temperatura dada mostró una pequeña señal apenas por arriba del fondo.

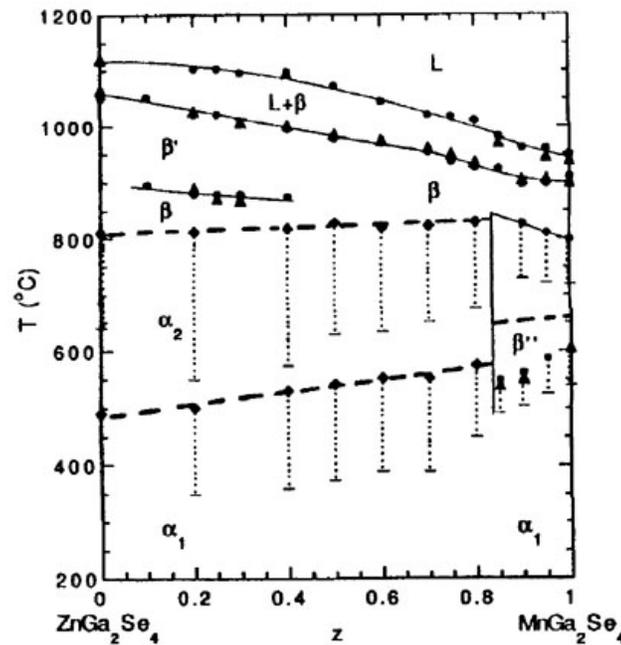


Figura 3.1. Diagrama de fases del sistema de aleaciones  $Zn_{1-z}Mn_zGa_2Se_4$  (57)

En algunos casos el método de la tangente antes mencionado no dio una razonable indicación de una temperatura de transición y en otros casos resultó en un pequeño máximo cerca del límite superior de temperatura del pico. En estos casos este máximo se indica en el diagrama  $T(z)$  con una línea discontinua la cual indica el intervalo observado de la extensión de la cola. En el diagrama  $T(z)$  se observan las transiciones  $\beta \rightarrow \alpha_2$  y  $\alpha_2 \rightarrow \alpha_1$  en el intervalo  $0 < z < 0,8$  y  $\beta'' \rightarrow \alpha_1$  en el intervalo  $0,8 < z < 1$ . Análisis teóricos (57) utilizando el método de Bragg-Williams muestran que la transición  $\beta \rightarrow \alpha_2$  corresponde a una transición  $F 43m$  (desordenada)  $\rightarrow I 4 2m$  (desordenada). En la forma desordenada  $F 43m$  todos los cationes y las vacancias están distribuidas aleatoriamente sobre todos los sitios disponibles mientras que en la forma desordenada  $I 4 2m$  las vacancias ocupan los sitios  $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4}$  y  $0, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}$  (2d) con los cationes ocupando aleatoriamente los sitios  $0,0,0$  y  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$  ( $2^a$ ),  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ,

$\frac{1}{2}$  y  $0, 0, \frac{1}{2}$  (2b) y  $0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}$  y  $\frac{1}{2}, 0, \frac{3}{2}$  (2c); la transición  $\alpha_2 \rightarrow \alpha_1$  corresponde a una transición  $I \bar{4} 2m$  (desconectada)  $\rightarrow I \bar{4}$  (ordenada) siendo  $\alpha_2$  una fase en la cual las vacancias ocupan los sitios (2a), (2b) y (2c) mientras que la transición  $\beta'' \rightarrow \alpha_1$  corresponde a una transición  $F \bar{4} 3m$  (desordenada), siendo  $\beta''$  una fase que podría mostrar muchos defectos (56). De acuerdo con estos análisis, a baja temperatura la simetría es siempre  $I \bar{4}$  a lo largo de todo el rango de composición y no hay por lo tanto cambios discontinuos en la simetría. La discontinuidad observada en  $z \approx 0,82$ , también presente a alta temperatura no se atribuye entonces a un cambio en la simetría sino a un comportamiento diferente en los procesos de orden(58) los cuales deberían tener alguna implicación sobre las medidas magnéticas. Posiblemente las diferencias encontradas en la asignación de los grupos espaciales a los compuestos terminales  $ZnGa_2Se_4$  y  $MnGa_2Se_4$  se debe a los distintos tratamientos térmicos lo que produciría ordenamientos diferentes.

Los patrones de difracción de polvo de cada tina de las muestras del sistema  $Zn_{1-z}Mn_zGa_2Se_4$  fueron indexados y se calcularon los correspondientes parámetros de celda(56). De estos estudios se concluye que el grupo espacial es  $I \bar{4}$  y los resultados se muestran en la tabla 3.1 junto con los reportados por Campo(59) para muestras monocristalinas crecidas con la técnica CVT usando iodo como agente transportador. Campo indica que el grupo espacial de las muestras parece ser  $I \bar{4} 2m$  aunque no descarta el grupo  $I \bar{4}$ .

Composición, z	a (Å)	c (Å)	c/a
0	5,530(9)	10,95(0)	1,97(9)
0,1	5,544(7)	10,92(7)	1,97(0)
0,2	5,560(0)	10,91(1)	1,96(2)
0,3	5,573(7)	10,89(4)	1,95(4)
0,37*	5,542(3)	10,963(5)	1,978
0,37**	5,540(3)	10,953(8)	1,978
0,4	5,589(4)	10,87(2)	1,94(5)
0,5	5,599(5)	10,86(1)	1,93(9)
0,6	5,616(4)	10,83(8)	1,92(9)
0,7	5,633(9)	10,82(3)	1,92(1)
0,75	5,640(9)	10,81(0)	1,91(6)
0,77*	5,61(2)	10,82(3)	1,928
0,8	5,647(3)	10,75(9)	1,90(5)
0,9	5,657(6)	10,78(7)	1,90(6)
0,95	5,670(5)	10,76(6)	1,89(8)
1	5,676(0)	10,76(1)	1,86(5)

Tabla 3.1. Parámetros de celda  $a$ ,  $c$  y  $c/a$  para el sistema de aleaciones  $Zn_{1-z}Mn_zGa_2Se_4$  (56). Los datos señalados con "\*" y "\*\*" son los reportados por Campo(59). Los parámetros para 0,37\*\* provienen de experimentos de difracción de neutrones en monocristal.

En las calcopiritas defectuosas una misma estructura puede dar lugar a diferentes grados de ordenamiento entre cationes y vacancias en la subred metálica. La relación de parámetros  $c/a=2$  usualmente se asume como evidencia de una subred catiónica desordenada o parcialmente desordenada(54). Como puede observarse en la tabla 3.1 los valores obtenidos con la relación de parámetros  $c/a$  para el sistema en estudio es cercana a 2 lo cual podría indicar la presencia de un cierto grado de desorden en la subred

metálica lo cual tendría una incidencia directa sobre las medidas magnéticas(22). Ha sido reportado (23,60,61) para compuestos que contienen Mn que si este se encuentra ordenado en la subred catiónica el compuesto muestra un comportamiento antiferromagnético mientras que si se encuentra desordenado, una distribución aleatoria del mismo resulta en un comportamiento de vidrio de espín (SG). Este tema será tratado posteriormente cuando se discutan las medidas magnéticas.

En la figura 3.2 se muestra la variación de los parámetros de celda  $a$  y  $c/a$  en función de la composición  $z$  para el sistema de aleaciones en estudio (círculos abiertos) comparados con los reportados por Campo( 59).

Los radios tetraédricos de Zn, Ga y Se obtenidos del trabajo de Pauling (62) son 1,31 Å, 1,26 Å y 1,14 Å, respectivamente. Dado que la longitud de enlace Mn-anión para los compuestos MnS, MnSe y MnTe en la estructura tetraédrica son 2,432, 2,557 y 2,746 Å, respectivamente(28), entonces el radio tetraédrico del Mn si usamos los radios de Pauling para S, Se y Te es  $r_{Mn} = 1,411 \pm 0,019$  Å. Este valor es superior al  $r_{Zn}$  por lo cual pareciera lógico esperar que el parámetro de celda  $a$  aumente a medida que sustituimos Zn por Mn. El comportamiento experimental del parámetro  $a$  concuerda con esta descripción, tal como puede apreciarse en la figura 3.2(a), mientras que el parámetro de celda  $c/a$  disminuye sugiriendo un reordenamiento de la estructura. En general la estructura calcopirita defectuosa puede ser derivada a partir de la estructura cúbica blenda de zinc, caracterizada por una coordinación tetraédrica de los aniones y de los cationes, redoblando el eje  $e$  de la celda unitaria e introduciendo dos tipos de cationes diferentes y vacancias en la subred metálica. Esta reducción en la simetría introduce dos tipos de distorsiones estructurales: Una distorsión tetragonal de la celda unitaria a lo largo del eje  $c$ ,

la cual puede ser medida con el parámetro  $\eta = c/2a$  y una distorsión interna medida con el parámetro  $u$  debido al desplazamiento del anión con respecto a la posición ideal que este ocupa en la blenda de zinc ( $u=1/4$ ). Varios autores han analizado los parámetros de celda de las calcopiritas en términos de las interacciones presentes en la red cristalina (63-67). Jaffe-Zunger(68) propusieron algunas reglas efectivas para las constantes de celda en estructuras calcopiritas  $A^I B^{III} C_2^{VI}$ .

Las longitudes de enlace catión-anión entre primeros vecinos están dadas por

$$R_{AC} = a \sqrt{u^2 + \frac{1 + \eta^2}{16}} \quad [3.1]$$

$$R_{BC} = a \sqrt{\left(u - \frac{1}{2}\right)^2 + \frac{1 + \eta^2}{16}} \quad [3.2]$$

en donde  $\eta = c/2a$ .

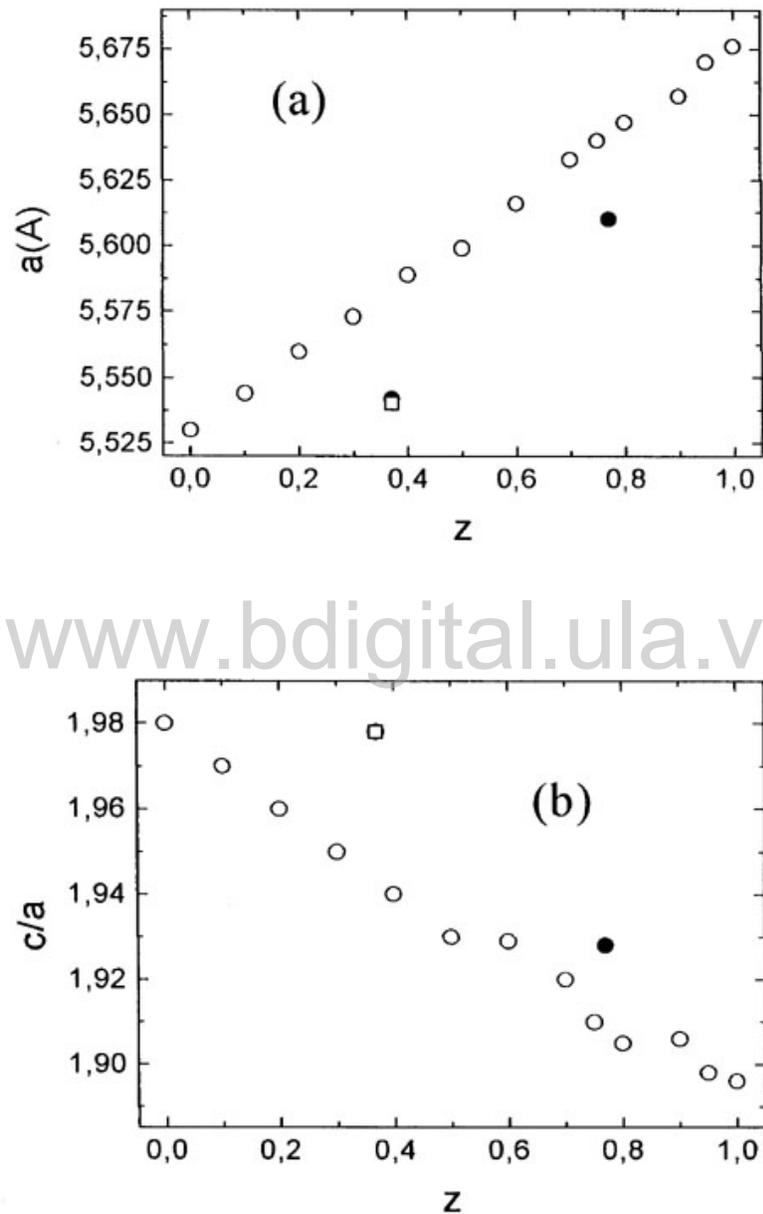


Figura 3.2. Variación de los parámetros de celda  $a$  (a) y  $c/a$  (b) con la composición  $z$  (tomados de la Ref. 58). Los círculos llenos y los cuadros representan los valores obtenidos por Campo (Ref. 59) a partir de análisis de difracción de rayos X y de difracción de neutrones, respectivamente.

Abrahams-Bernstein(67) propusieron que los ángulos de enlace en los átomos B de las calcopiritas podrían tener valores tetraédricos ideales y que  $u$  y  $\eta$  están ligados mediante la relación

$$u = \frac{1}{2} - \frac{1}{4} \sqrt{2\eta^2 - 1} \quad [3.3]$$

Utilizando los valores experimentales de  $a$  y  $c/a$  (ver tabla 3.1) podemos determinar  $u$  y luego las longitudes  $R_{AC}$  y  $R_{BC}$  en donde

$$R_{AC} \equiv R_{(Zn,Mn)-Se} ; \quad R_{AC} \equiv R_{Ga-Se}$$

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

En la figura 3.3 se muestra, gráficamente, los resultados obtenidos para las longitudes de enlace catión-anión. Como puede observarse ambas longitudes varían aproximadamente en forma lineal. La distancia (Zn,Mn)-Se aumenta mientras que la correspondiente a Ga-Se disminuye lo cual podría ser indicativo del mayor tamaño del Mn en relación con el del Zn y de que el primero ocupa íntegramente todo el sitio del segundo. Proporcionalmente, la disminución observada en el enlace Ga-Se es menor que la del (Zn,Mn)-Se lo cual pudiese indicar que el anión (Se) se mantiene siempre más cerca del catión con más alta valencia (Ga). Este efecto ha sido observado en general para compuestos calcopiritas  $A^I B^III C_2^{VI}$  (67,68).

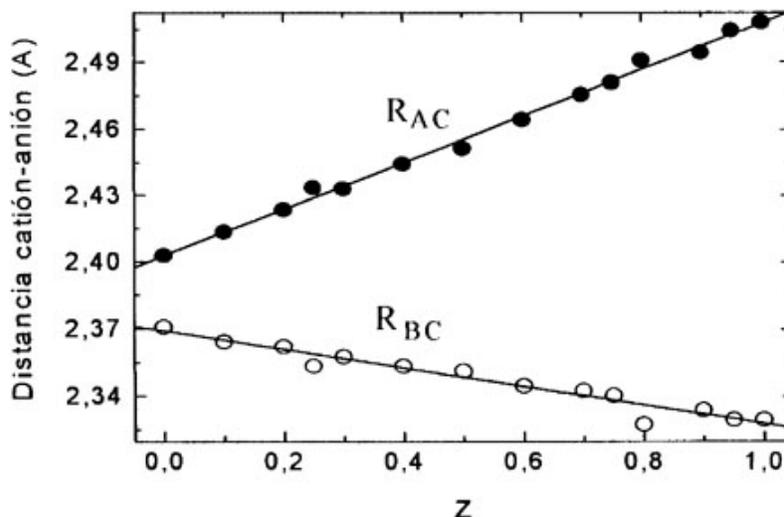


Figura 3.3. Variación de las longitudes de enlace catión-anión para el sistema de aleaciones  $Zn_{1-z}Mn_zGa_2Se_4$ . Las líneas representan el ajuste de los datos.

www.bdigital.ula.ve

Los valores de las longitudes de enlace calculados para  $z=0$ ,  $R_{Zn-Se}$  y  $R_{Ga-Se}$ , son ligeramente inferiores ( $\sim 2,5\%$  y  $\sim 1,8\%$ , respectivamente) a los reportados por Antonioli y *col.* (51) para el mismo compuesto obtenidos a partir de medidas de absorción de rayos X de estructura fina extendida (EXAFS) y concluyen que los mismos concuerdan con una estructura ordenada  $1\bar{4}$  con un alto desplazamiento del anión de su posición de equilibrio.

El comportamiento aproximadamente lineal del parámetro de celda  $a$  (figura 3.2(a)) indica que este cumple con la ley de Vegard. Podemos usar este hecho para determinar a partir de los parámetros de celda de los compuestos terminales del sistema,  $ZnGa_2Se_4$  ( $z=0$ ) y  $MnGa_2Se_4$  ( $z=1$ ), los valores reales de la composición  $z$  de Mn en la muestra. Si vemos a los materiales  $Zn_{1-z}Mn_zGa_2Se_4$  como aleaciones de los compuestos ternarios  $(Zn,Mn)Ga_2Se_4$

entonces el parámetro de celda puede ser expresado, para cualquier valor de la composición  $z$ , como

$$a = (1 - z) a_{z=0} + z a_{z=1} \quad [3.4]$$

en donde  $a_{z=0}$  y  $a_{z=1}$  son los parámetros de celda de los compuestos  $\text{ZnGa}_2\text{Se}_4$  y  $\text{MnGa}_2\text{Se}_4$ , respectivamente. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3.2 como  $z^*$ . En general, la discrepancia mostrada entre los valores nominales y los calculados con la ecuación 3.4 es inferior al 5%, excepto para el valor  $z=0.25$ .

$z$	0	0,1	0,2	0,25	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,75	0,8	0,9	0,95	1
$z^*$	0	0,096	0,205	0,281	0,294	0,404	0,472	0,589	0,705	0,753	0,801	0,870	0,958	1

Tabla 3.2. Valores de la composición nominal  $z$  y de la composición calculada  $z^*$  (Ec. 3.4) para el sistema  $\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{Ga}_2\text{Se}_4$ .

### 3.3.- Medidas ópticas.

Se efectuaron (58) medidas de absorción óptica a temperatura ambiente en el intervalo 4000-18000 Å empleando el monocromador Cari 17. La gráfica del cuadrado del coeficiente de absorción en función de la energía del fotón,  $\alpha^2$  vs.  $h\nu$ , resultó ser una línea recta cerca del borde de absorción. Esto indica que la brecha de energía es directa (70). Con este método se encontró un valor para la brecha de energía,  $E_g$ , de 2,21 eV, para el compuesto  $\text{ZnGa}_2\text{Se}_4$  y de 2,31 eV para el  $\text{MnGa}_2\text{Se}_4$ . Estos se encuentran entre los valores previamente reportados por otros autores: 2,17, 2,18 y 2,46 eV(71-73) para el primero de los compuestos y 2,33, 2,56, 2,70 y 2,77 eV(40,74,75) para el segundo de ellos.

Recientemente, Millán y *col.*(76) efectuaron medidas de absorción óptica, en el intervalo 3500-25000 Å, a muestras monocristalinas crecidas con el método CVT para temperaturas comprendidas entre 10 K y 298 K. Los resultados obtenidos por Morocoima (56) junto con algunos de los valores reportados por Millán(76) se muestran en la figura 3.4. Como puede observarse,  $E_g$  no varía en forma lineal y el comportamiento mostrado ha sido también observado en otros SMD del tipo  $II_{1-z}Mn_zVI$ , tales como  $Cd_{1-z}Mn_zS$  y  $Zn_{1-z}Mn_zSe$ (77,78). Para estos últimos se ha asumido que el mínimo observado a bajas concentraciones de Mn es probablemente una consecuencia de la interacción de intercambio  $sp-d$ . Esta interacción (ver parágrafo 1.5) es particularmente importante cuando se aplica un campo magnético a la muestra, si bien puede también manifestarse aún en ausencia de este (78).

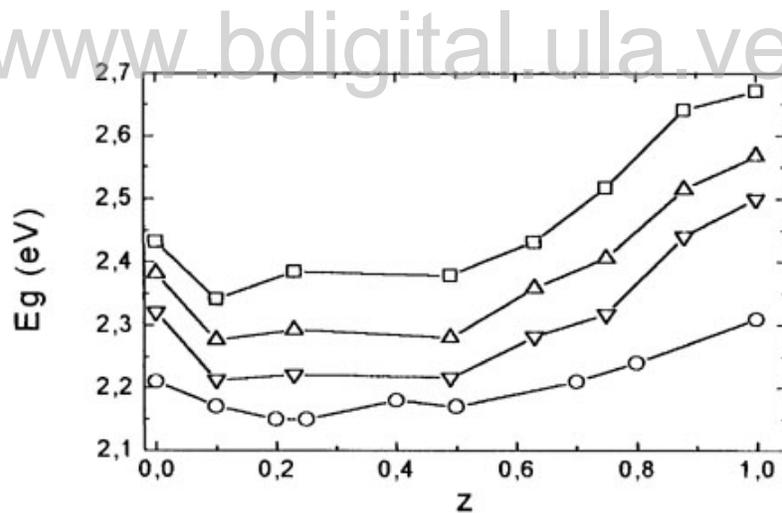


Figura 3.4. Variación del valor de la brecha de energía  $E_g$  en función de la composición  $z$  para el sistema  $Zn_{1-z}Mn_zGa_2Se_4$ . Los valores representados con círculos fueron obtenidos por Morocoima(56) a  $T=300K$ . El resto de los valores fueron obtenidos por Millán y *col.*(76) y representan las brechas de energía para  $T=10 K$  (□),  $180 K$  (Δ) y  $298 K$  (▽).

## Capítulo 4

### Propiedades magnéticas del sistema de aleaciones $Zn_{1-z}Mn_zGa_2Se_4$

#### 4.1.- Introducción.

La mayor parte del trabajo magnético sobre los SMD ha sido efectuado sobre materiales del tipo  $II_{1-z}Mn_zVI$  (23). En estos materiales los átomos de Mn están dispuestos aleatoriamente en la subred catiónica y muestran comportamientos de tipo vidrio de espín (SG). Se pueden producir aleaciones similares a las obtenidas con los II-VI a partir de los compuestos calcopirita I-III-VI<sub>2</sub>, los cuales constituyen sus análogos ternarios (ver figura 1.1). Este tipo de aleaciones, por ejemplo  $(I-III)_{1-z}Mn_{2z}Te_2$  (79-84), son interesantes debido a que sus propiedades ópticas y magnéticas pueden ser cambiadas apreciablemente modificando el tratamiento térmico durante la preparación de los materiales. Sin embargo, las fotografías de rayos X, obtenidas para muestras de polvo preparadas con métodos térmicos distintos, no revelan diferencia alguna. Los resultados indican que se retiene la forma tipo empaquetamiento cúbico compacto de los aniones, como el mostrado por la estructura blenda de zinc, sólo con una pequeña cantidad de distorsión y por lo tanto los diferentes comportamientos ópticos y magnéticos observados son una consecuencia de los diferentes arreglos de los cationes en los varios sitios de la subred aniónica. Así, por ejemplo, en los sistemas  $(CuIn)_{1-z}Mn_{2z}Te_2$  y  $(AgIn)_{1-z}Mn_{2z}Te_2$  (85), se ha asumido que la diferencia en los comportamientos se debe al ordenamiento del Mn en una celda tipo calcopirita, más sin embargo *no* se han observado líneas de orden en los diferentes difractogramas.

Se han realizado estudios sobre SMD del tipo  $\text{II}_{1-z}\text{Mn}_z\text{III}_2\text{VI}_4$ , tales como por ejemplo  $\text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{Ga}_2\text{Se}_4$  (86), los cuales han mostrado poseer la estructura tetragonal calcopirita defectuosa. En estos materiales los iones magnéticos están separados por dos aniones y un catión diamagnético. Esta separación entre iones  $\text{Mn}^{2+}$  resulta ser mayor(22-24) que la observada en los SMD del tipo  $\text{II}_{1-z}\text{Mn}_z\text{VI}$  con estructura blenda de zinc o wurtzita los cuales los hace muy prometedores como materiales con posibles aplicaciones en magneto-óptica. Las actividades magneto-ópticas, tales como rotación de Faraday gigante, magneto-resistencia negativa gigante, etcétera, están regidas por las interacciones entre los electrones de banda y los iones Mn (acoplamiento *sp-d*) y por el valor de la imantación que puede ser producida en estos materiales(23). Una de las mayores limitaciones que presentan estos materiales (10) surge de la fuerte interacción AF entre iones Mn primeros vecinos, la cual está descrita por la constante de interacción  $J_1$ . Las medidas magnéticas, en particular las medidas de susceptibilidad magnética  $\chi$  en función de la temperatura,  $\chi$  vs. T, y de imantación en función del campo, M vs. B, constituyen una fuente muy útil de información acerca de las interacciones de intercambio entre iones magnéticos las cuales son largamente responsables de las propiedades magnéticas de los SMD(22,23). Las curvas  $\chi$  vs T muestran picos que corresponden a transiciones magnéticas y la forma del pico así como la temperatura a la cual estas ocurren pueden indicar las condiciones de la muestra investigada (87). Los resultados indican que, inclusive, en las así llamadas aleaciones Mn-ordenadas algún comportamiento aleatorio puede permanecer, es decir el Mn podría estar desordenado en una subred catiónica particular.

En este capítulo presentaremos la caracterización magnética de la serie de SMD  $Zn_{1-z}Mn_zGa_2Se_4$ . Inicialmente mostraremos los resultados obtenidos para el compuesto  $MnGa_2Se_4$  y posteriormente para el resto de la serie ( $0 < z < 1$ ).

#### **4.2.- Medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura para el compuesto $MnGa_2Se_4$ : Curvas $\chi$ vs. T.**

Las medidas de susceptibilidad de en función de la temperatura para el compuesto  $MnGa_2Se_4$  fueron efectuadas en modo ZFC-FC, en el rango de temperatura comprendido entre 2 y 300 K, utilizando el magnetómetro SQUID DC MPMS-5 de la Quantum Design del Centro de Estudios de Semiconductores de la Universidad de los Andes. Las medidas ZFC-FC no mostraron irreversibilidad y en la figura 4.1 (a) se muestran las curvas  $\chi$  vs. T obtenidos para una muestra policristalina enfriada lentamente cuando se aplica un campo de 50 Gauss (0,005 Tesla) (círculos vacíos) y para un campo de 50000 Gauss (5 Tesla) (círculos llenos). La figura 4.1 (b) enfatiza la forma ligeramente redondeada de los picos para ambas medidas. La forma de la curva  $\chi$  vs. T asemeja la mostrada por materiales AF ideales (88). Como puede observarse, después de alcanzar el máximo, la susceptibilidad  $\chi$  no parece anularse cuando que  $T \rightarrow 0$ . Para materiales policristalinos es razonable asumir que las direcciones de fácil imantación están distribuidas al azar y que el campo aplicado forma un cierto ángulo con el eje fácil de cada cristalito. Por lo tanto la susceptibilidad observada figura 4.1 debería corresponder a un promedio de las susceptibilidades cuando el campo se aplica paralelamente al eje fácil,  $\chi_{||}$ , y cuando se aplica perpendicularmente a este,  $\chi_{\perp}$ . Según la teoría de campo molecular, este promedio está dado por la relación (Ref.30, p.453)

$$\chi_p = \frac{1}{3} \chi_{//} + \frac{2}{3} \chi_{\perp} \quad [4.1]$$

con  $\chi_{//} = 0$ , para  $T = 0$  K y  $\chi_{//} = \chi_{\perp}$  para  $T = T_N$ . La temperatura cercana al punto máximo corresponde entonces a una transición de Néel,  $T_N$ , por debajo de la cual los espines se arreglan antiferromagnéticamente mientras que por arriba muestran un comportamiento paramagnético. La larga cola que disminuye gradualmente a cero después de la transición pareciera indicar que el orden antiferromagnético de largo alcance no cambia inmediatamente al estado paramagnético sino que lo hace gradualmente (89).

La temperatura de transición,  $T_N$ , se asume de las gráficas de  $1/\chi$  vs.  $T$  como aquella a partir de la cual  $1/\chi$  aumenta bruscamente cuando  $T \rightarrow 0$ , tal como se muestra en la figura 4.2. Así, los valores estimados para las temperaturas de transición son  $T_N \approx 8.2$  K y  $T_N \approx 8.0$  K a 50 Gauss y 50000 Gauss, respectivamente. Como era de esperarse (30) la temperatura de Néel disminuye cuando aumenta el campo aplicado.

Para temperaturas superiores a  $\sim 20$  K, se observa un comportamiento tipo Curie-Weiss en ambos casos, tal como se observa en la figura 4.3 en la que aparece la variación del recíproco de la susceptibilidad con la temperatura,  $1/\chi$  vs.  $T$ .

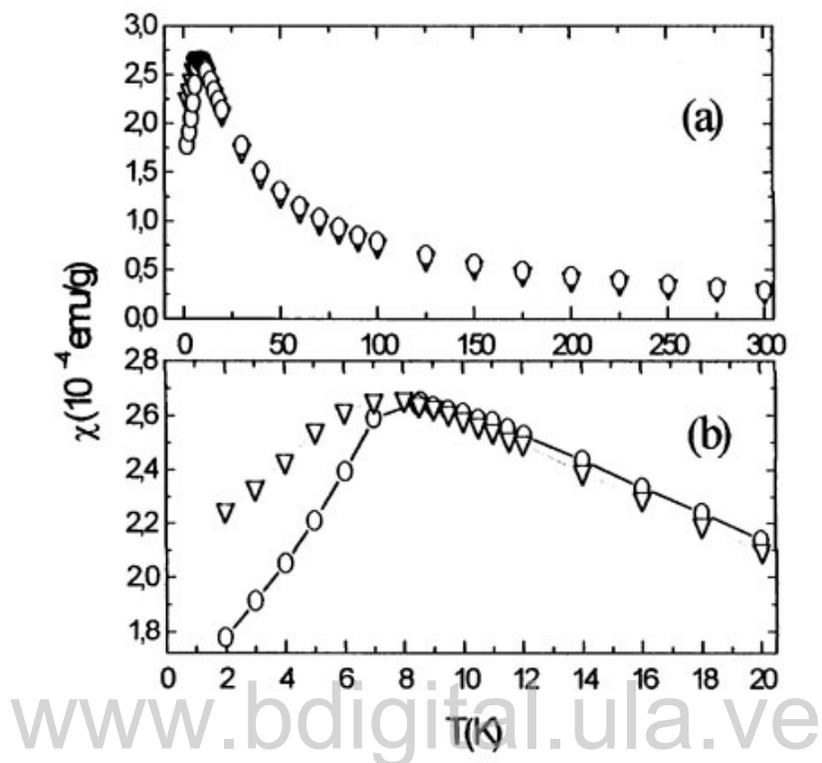


Figura 4.1. (a) Susceptibilidad en función de la temperatura,  $\chi$  vs.  $T$ , para el compuesto  $\text{MnGa}_2\text{Se}_4$  para un campo de 50 Gauss (O) y para un campo de 50000 Gauss ( $\nabla$ ). (b) Ampliación de la curva anterior en la región de transición magnética.

El ajuste de la parte lineal de la curva con una ecuación del tipo

$$\chi = C^*/T + \theta \quad [4.2]$$

dio como resultado un valor de la temperatura de Curie-Weiss,  $\theta$ , de -22,5 K y de -22,3 K cuando se aplica un campo de 50 G y 50 kG, respectivamente, mientras que para ambos casos  $C^* \approx 11.0 \times 10^{-3}$  emu.K/g. Los valores negativos de  $\theta$  indican que la interacción entre iones Mn es predominantemente antiferromagnética (90).

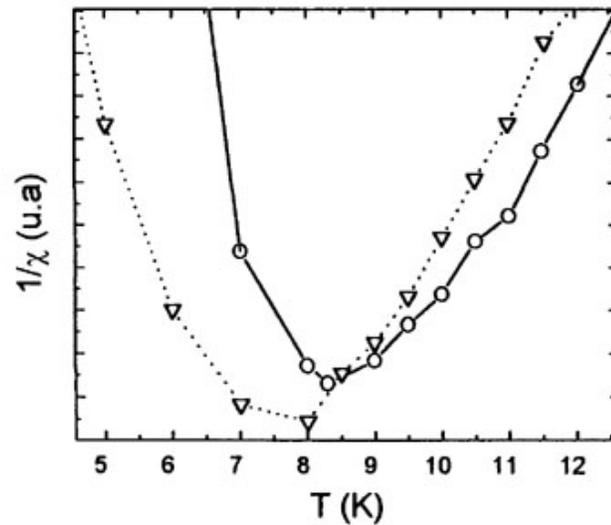


Figura 4.2. Detalle del recíproco de la susceptibilidad en función de la temperatura,  $1/\chi$  vs  $T$ , para la muestra de  $\text{MnGa}_2\text{Se}_4$  a 50 Gauss (O) y a 50000 Gauss (∇) en la región de transición magnética.

El valor de la constante  $C^*$  estimada puede ser utilizado para calcular el número de magnetones de Bohr efectivo; este está dado por la relación(88)

$$\mu_{ef}^* = (3k_B w C^* / N_A \mu_B^2)^{1/2} \approx (8wC^*)^{1/2} \quad [4.3]$$

en donde  $K_B$  es la constante de Boltzmann,  $w$  es el peso molecular del  $\text{MnGa}_2\text{Se}_4$ ,  $N_A$  es el número de Avogadro y  $\mu_B$  es el magnetón de Bohr.

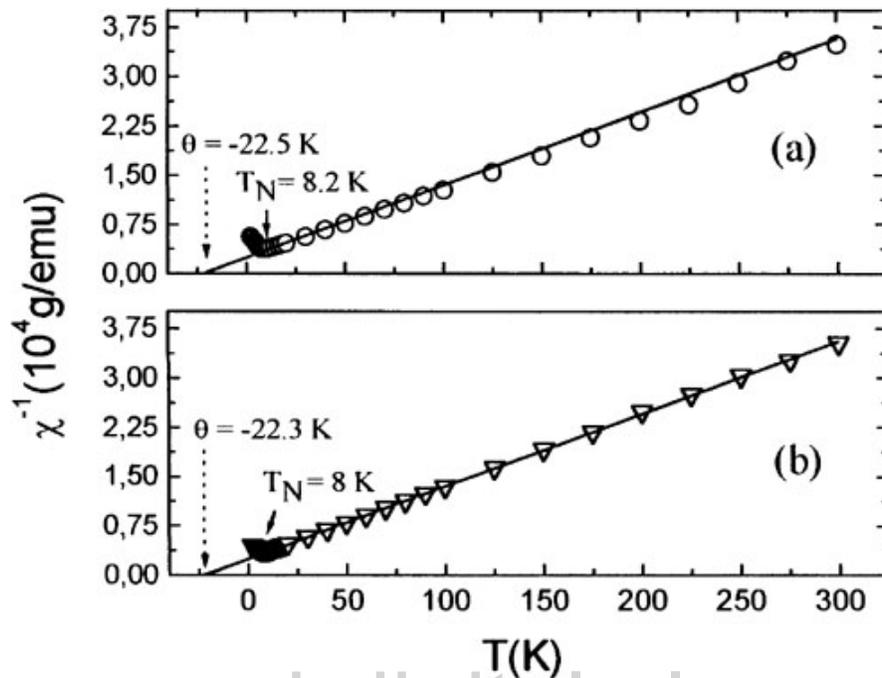


Figura 4.3. Recíproco de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para el  $\text{MnGa}_2\text{Se}_4$  cuando se aplica un campo de 50 Gauss (a) y 50000 Gauss (b). La línea recta representa el ajuste de los datos con la ecuación 4.2.

De la relación 4.3 se obtiene un magnetón de Bohr efectivo de 6,7 el cual resulta ser  $\sim 13\%$  mayor que el correspondiente número de magnetones de

Bohr teórico (90)  $\mu_{ef} = g\sqrt{S(S+1)} = 5,92$ , obtenido asumiendo  $g=2$  y  $S=5/2$  para el ión  $\text{Mn}^{2+}$ .

Como ha sido mostrado (56,57) el ordenamiento antiferromagnético (AF) ocurre cuando los átomos de Mn están ordenados en la subred catiónica, mientras que si estos están desordenados con una distribución aleatoria entonces ocurre el comportamiento magnético de vidrio de espín (SG)(20).

Como explicado anteriormente, las medidas de  $\chi$  vs. T ZFC-FC no mostraron irreversibilidad por debajo de la temperatura de transición. La irreversibilidad es típica de los sistemas magnéticos desordenados y el desorden se asume como condición necesaria (si bien *podría* ser una condición no suficiente) para obtener un comportamiento tipo SG (23). Sin embargo, como puede observarse en la figura 4.1 (b), los picos que dan los valores de las temperaturas de transición son un poco redondeados lo cual sugiere que el comportamiento magnético observado es debido a que la muestra pudiese presentar un cierto grado de desorden. Sin embargo, si existe desorden este debe ser muy pequeño.

La relación de parámetros  $|\theta/T_N|$  es de  $\sim 2,7$  y  $\sim 2,8$  para las muestras con campos aplicados de 50 G y 50 kG, respectivamente. Ambos valores se encuentran comprendidos en el intervalo  $1 \leq |\theta/T_N| \leq 3$  predicho por la teoría de campo medio para un ordenamiento AF de los momentos atómicos en una estructura cúbica centrada en el cuerpo de primera o de segunda clase (30, 90). Esta descripción junto con la caracterización cristalográfica (ver parágrafo 3.2) permite deducir que la estructura del material es del tipo calcopirita defectuosa (ver figura 2.5) (la cual puede derivarse precisamente de una estructura cúbica) y en la figura 4.4 se muestran los arreglos magnéticos que pudiese mostrar el  $\text{MnGa}_2\text{Se}_4$  en concordancia con las conclusiones anteriores. Sin embargo, es bueno resaltar que las mismas están basadas sobre medidas de susceptibilidad magnética y rayos X, las cuales no permiten determinar el orden de los cationes con gran precisión. Por lo tanto, medidas de difracción de neutrones podrían ser un medio muy útil para dilucidar este problema.

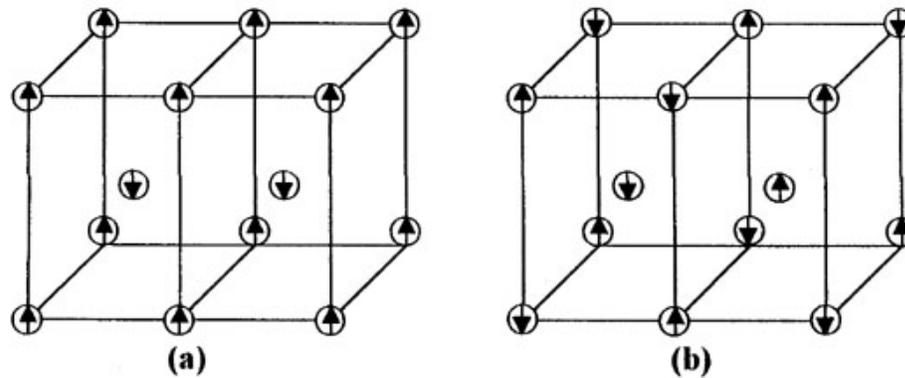


Figura 4.4. Arreglos antiferromagnéticos de los momentos atómicos en una red tetragonal centrada en el cuerpo de la primera clase (a) y de segunda clase (b). Las flechas hacia arriba (abaxo) indican un alineamiento paralelo (antiparalelo) a la “dirección fácil”.

En un arreglo de la primera clase cada átomo tiene a sus ocho vecinos más cercanos dispuestos antiparalelamente y a sus seis segundos vecinos dispuestos paralelamente, mientras que en uno de la segunda clase cada átomo tiene a cuatro de sus ocho vecinos más cercanos dispuestos paralelamente y a los otros cuatro dispuestos antiparalelamente mientras que los segundos vecinos están todos dispuestos antiparalelamente al átomo central.

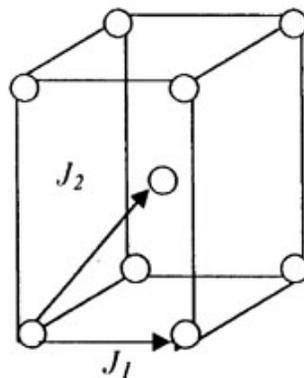


Figura 4.5. Notación para las constantes de intercambio  $J_1$  y  $J_2$  para el  $\text{MnGa}_2\text{Se}_4$ .

Los valores de la constante de Curie-Weiss,  $\theta$ , pueden ser utilizados para determinar las constantes de intercambio *inter-subred*. $J_1$  e *intra-subred*. $J_2$  (ver figura 4.5). El valor de  $\theta$  es proporcional a la suma algebraica de las interacciones de intercambio que actúan sobre un determinado átomo (Ref.90, p.64), precisamente

$$\theta = \frac{2S(S+1)}{3k_B} \sum_i z_i J_i \quad [4.4]$$

en donde  $z_i$  es el número de *i-ésimos* vecinos más cercanos a un átomo dado y  $J_i$  es la interacción de intercambio entre los *i-ésimos* vecinos. Así, si restringimos el cálculo a solamente las dos primeras constantes de intercambio, dado que para una estructura tetragonal calcopirita defectuosa es  $z_1 = 4$  y  $z_2 = 8$ , asumiendo  $S = 5/2$  para el  $Mn^{2+}$  y el valor de  $\theta$  obtenido a más bajo campo ( $\theta = -22.5$  K), tendremos

$$\frac{J_1 + 2J_2}{k_B} = -0.964 \text{ K} \quad [4.5]$$

A este punto no es posible obtener una segunda ecuación que permita calcular ambas constantes. En el próximo párrafo discutiremos otro método que permite el cálculo explícito de las constantes de intercambio a partir de medidas de imantación para valores altos del campo. Sin embargo, resulta interesante notar de la ecuación 4.5 que si restringimos el cálculo sólo a la primera de las constantes, entonces el valor estimado de ésta es  $J_1/k_B \approx -1$ K, el cual es largamente inferior a cualquiera de los valores de  $J_1$  determinados para los SMD del tipo  $II_{1-z}Mn_zVI$ , típicamente del orden de  $-10$  K (ver tablas 1.5, 1.6). La

teoría de Larson y *col.*(29) y la versión modificada de Rusia (91) prevén que para estos materiales es  $J_2/J_1 \approx 0,08$ , por lo que podemos también estimar a  $J_2$  en  $\sim 0,1$  K. Sin embargo, los signos de ambas constantes permanece en incógnita aunque normalmente se asume(22-24,29,66) que  $J_1$  es la mayor de las constantes y ambas son AF. Esto sugeriría que el arreglo AF para el compuesto  $\text{MnGa}_2\text{Se}_4$  podría ser como el indicado en la figura 4.6.

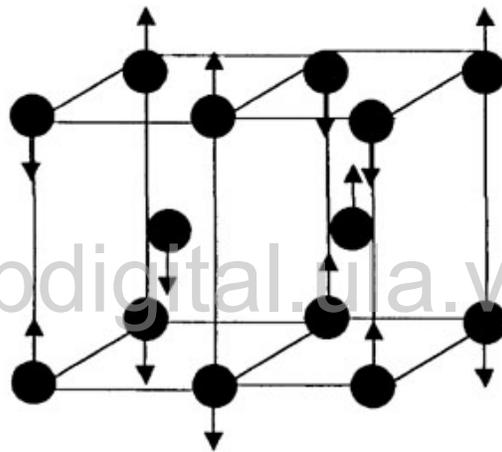


Figura 4.6. Arreglo AF sugerido para el  $\text{MnGa}_2\text{Se}_4$  a partir de las medidas de susceptibilidad magnética a bajo campo.

#### 4.3- Medidas de imantación en función del campo para el compuesto $\text{MnGa}_2\text{Se}_4$ : Curvas M. vs. B.

Las medidas de imantación en función del campo magnético, M vs. B, fueron efectuadas empleando las facilidades del campo magnético pulsado de Toulouse (LNCMP). Las medidas fueron efectuadas en campos magnéticos hasta de 35 Tesla y para valores de la temperatura de  $T = 2, 4.2, 6, 8, 10, 30, 77$  y  $150$  K. En la figura 4.7 se muestra la forma típica del pulso magnético utilizado en las medidas de alto campo.

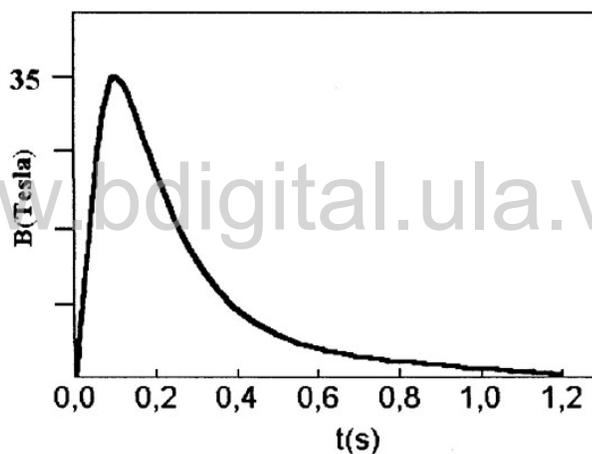


Figura 4.7. Pulso magnético utilizado en las medidas.

Las curvas isotermas M vs. B para el compuesto  $\text{MnGa}_2\text{Se}_4$  se muestran en las figuras 4.8a-b. Como puede observarse, para temperaturas superiores a  $\sim 30$  K la curva de imantación no satura incluso a altos campos. Las curvas muestran cierta ineversibilidad siendo esta más evidente entre  $4,2$  K y  $10$  K disminuyendo luego gradualmente. Este comportamiento podría significar que las fluctuaciones térmicas fácilmente disturban el orden magnético(92) y que a

partir de 8 K los espines comienzan a alinearse ferromagnéticamente con el campo aplicado y que su respuesta es mas lenta a medida que éste descende. Las medidas de susceptibilidad en función de la temperatura,  $\chi$  vs.  $T$ , muestran en efecto (ver parágrafo 4.2) que para temperaturas superiores a  $\sim 8$  K se produce una transición del estado ordenado AF al estado desordenado paramagnético (P). Por lo tanto el estado ferro-forzado observado en las curvas  $M$  vs.  $B$  para  $T > 8$  K debe necesariamente pertenecer a la región P del correspondiente diagrama de fases.

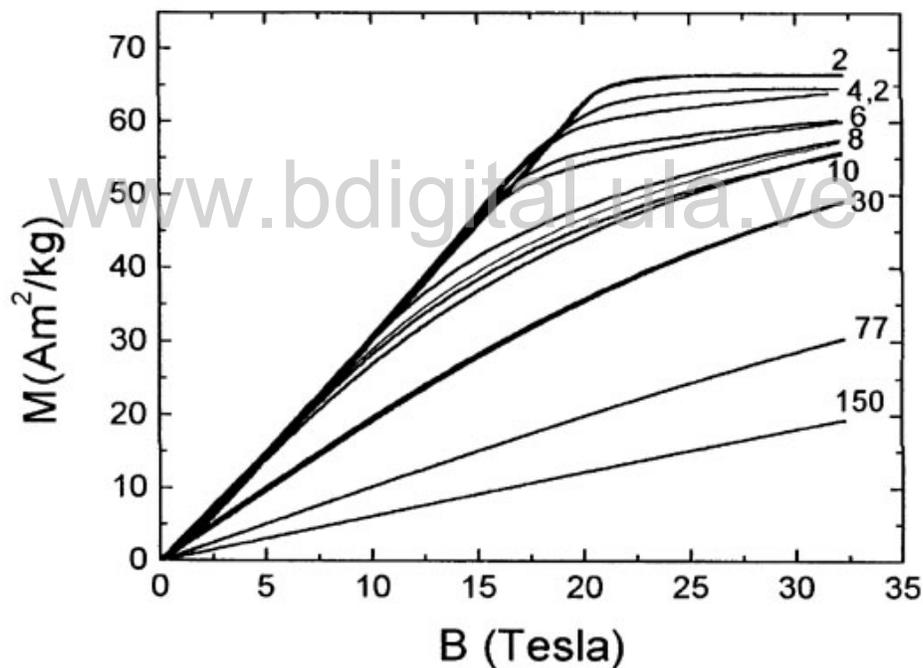


Figura 4.8a. Curvas isotermas  $M$  vs.  $B$  obtenidas con campo magnético pulsado para el  $\text{MnGa}_2\text{Se}_4$ . Los valores de temperaturas mostrados están dados en K.

Como puede observarse los campos de transición magnética y la irreversibilidad dependen de la temperatura y probablemente también de la rata de variación del campo durante el pulso magnético(99-101). Sin embargo, pareciera que la histéresis misma está relacionada con la transición AF puesto que esta es más evidente a medida que  $T \rightarrow T_N$ .

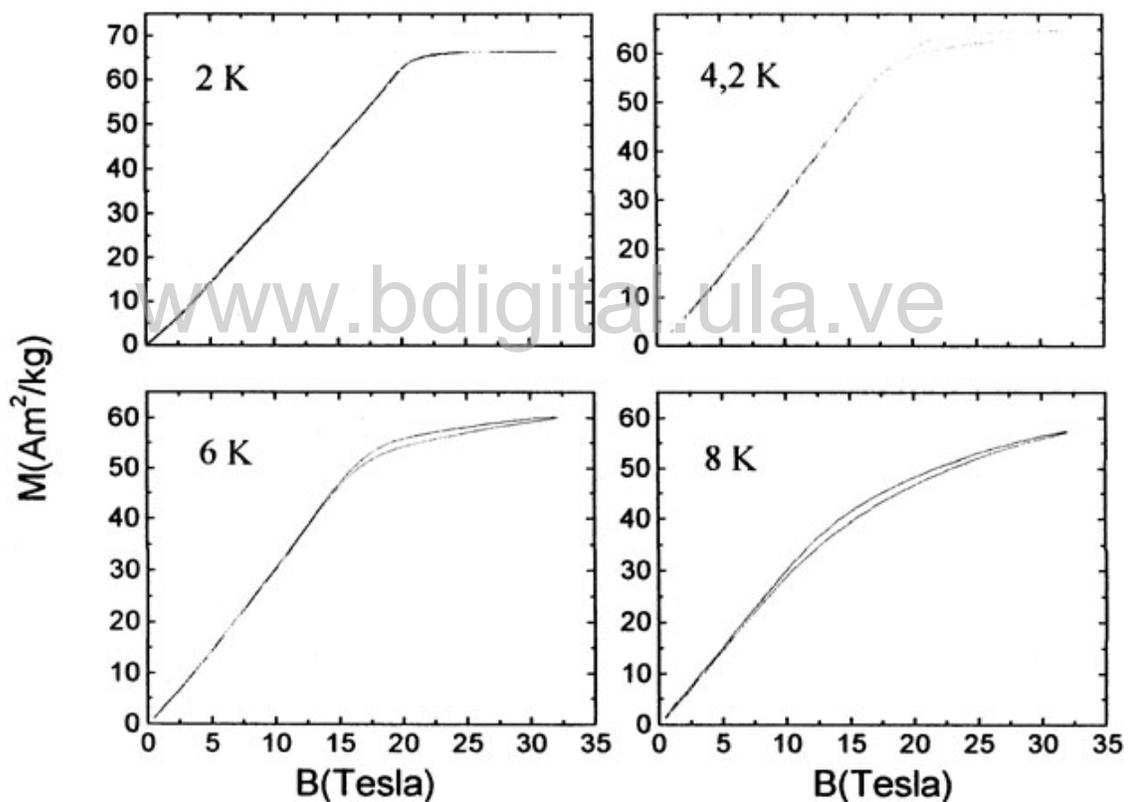


Figura 4.8b. Curvas isotermas  $M$  vs.  $B$  para el  $\text{MnGa}_2\text{Se}_4$  medidas a  $T=2, 4.2, 6$  y  $8$  K.

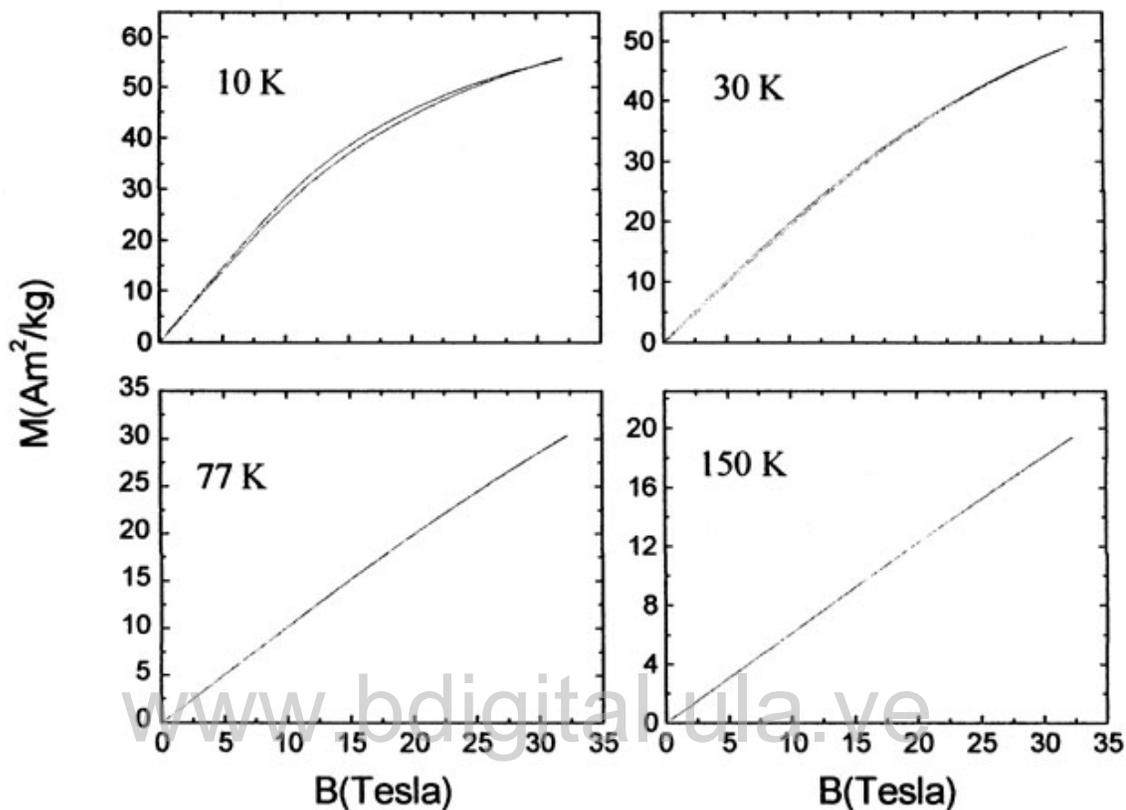


Figura 4.8c. Curvas isotermas  $M$  vs.  $B$  para el  $\text{MnGa}_2\text{Se}_4$  medidas a  $T=10, 30, 77$  y  $150$  K.

Al disminuir la temperatura se observa histéresis a lo largo de toda la curva hasta alcanzar una temperatura cercana a la transición de Néel ( $\sim 8$  K), que marca la transición P-AF. Por debajo de este valor la histéresis es más evidente cuando el campo disminuye hasta alcanzar  $\sim 15$  Tesla para  $T = 6$  K y  $\sim 18$  Tesla para  $T = 4,2$  K. Un comportamiento similar ha sido observado en el compuesto  $\text{Ag}_2\text{FeGeSe}_4$  (95) y ha sido atribuido al hecho que los espines en las subredes magnéticas no están dispuestos exactamente AF sino que forman un cierto ángulo entre si (*canting*) dando como resultado una débil componente ferromagnética (WF).

El momento de saturación observado de la curva a más baja temperatura (2K) es  $M_s \approx 66.5$  emu/g el cual corresponde a un momento magnético(94) de  $\mu = \frac{wM_s}{N_A} = 6,08\mu_B$ , el cual está en razonable acuerdo con el calculado a partir de las medidas de susceptibilidad magnética pero resulta notablemente mayor al magnetón eficaz teórico  $\mu_H = gS\mu_B = 5\mu_B$  obtenido asumiendo  $g=2$  y  $S=5/2$  para el  $Mn^{+2}$ .

El comportamiento de histéresis parece ser el que generalmente se observa(103, 104) en materiales antiferromagnéticos cuando se espera ocurra la así llamada transición de *salto de espín* que discutiremos a continuación.

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

#### 4.4.- Transiciones magnéticas: La transición de *spin-flop*.

Las curvas  $M(B)$  (figuras 4.8) muestran que en el intervalo de temperatura  $2 \leq T \leq 8\text{K}$  se observan dos variaciones diferentes de  $M$  para  $0 \leq B \leq 3$  Tesla y  $\sim 15 \leq B \leq 21$  Tesla. Este comportamiento es el esperado en el caso de materiales antiferromagnéticos tipo eje fácil de baja anisotropía para temperaturas inferiores a la temperatura de Néel (30,98),  $T_N$ . Por debajo de este valor y para campo cero, las imantaciones  $\mathbf{M}_A$  y  $\mathbf{M}_B$  de las subredes magnéticas de un AF uniaxial tipo eje fácil apuntan a lo largo de  $\pm \mathbf{n}$ , siendo este un vector unitario en la dirección del eje de simetría. Cuando se aplica un campo magnético  $\mathbf{B}$  paralelamente a  $\mathbf{n}$  entonces para un cierto valor de  $B = B_f$ , las imantaciones de las subredes rotarán abruptamente desde las direcciones  $\pm \mathbf{n}$  a direcciones que son casi perpendiculares a  $\mathbf{n}$  (figura 4.9). A esta rotación abrupta se conoce con el nombre de transición de salto de espín o de *spin-flop* (SF) y el sistema pasa del estado AF al estado SF.

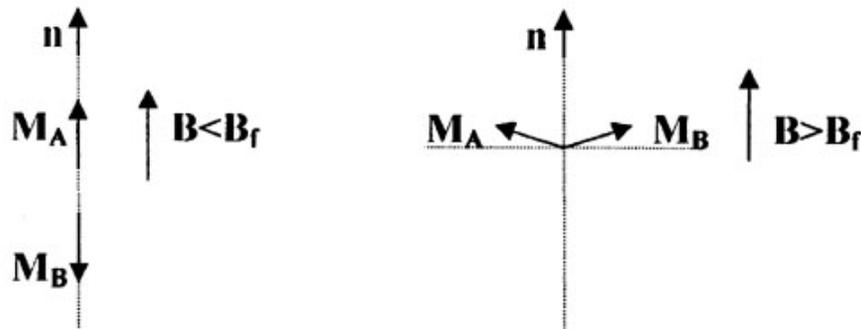


Figura 4.9. Spin-flop.  $\mathbf{M}_A$  y  $\mathbf{M}_B$  son las imantaciones de las subredes magnéticas,  $\mathbf{n}$  es un vector unitario paralelo al eje de simetría y  $B_f$  es el campo de transición.

La transición AF-SF es una transición del primer orden (10, 106-110) la cual está acompañada de un aumento brusco de la imantación  $M$  y tiene lugar aproximadamente en el intervalo  $0 \leq B \leq 3$  Tesla. Durante la fase SF un

aumento de  $B$  provoca que las imantaciones de las subredes apunten cada vez más en la dirección del campo. Para campos suficientemente altos,  $B = B_{so}$ , se produce una transición orden-desorden desde la fases SF a la fase P la cual constituye una transición del segundo orden (10, 99-103) en la que el ángulo entre los vectores de imantación de las subredes magnéticas es cero.

La transición SF-P ocurre aproximadamente en el intervalo  $\sim 15 \leq B \leq 21$  Tesla. En la figura 4.10 se muestra el método gráfico la forma para determinar en modo aproximado los campos de transición AF-SF y SF-P para la curva  $M(B)$  del compuesto  $MnGa_2Se_4$  medida a 2K. Las líneas discontinuas separan los campos para las tres fases, AF, SF y P, que usualmente se presentan en los antiferros uniaxiales tipo eje fácil cuando se aplica el campo magnético paralelamente al eje fácil de imantación (101, 102).

www.bdigital.ula.ve

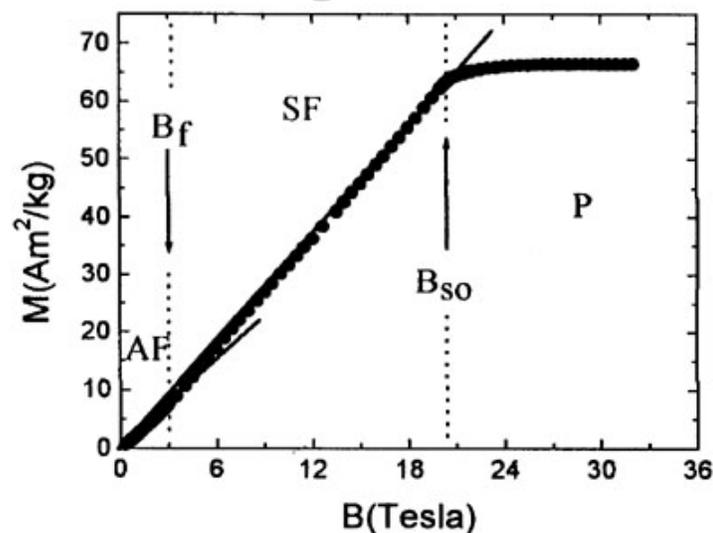


Figura 4.10. Curva  $M(B)$  para el compuesto  $MnGa_2Se_4$  medida a 2K con el campo en subida. ( $\uparrow\downarrow$ ) valores del campo en la transición. (-----) regiones de los campos para las fases AF, SF y P.

Como puede observarse, por arriba de  $\sim 2.5$  Tesla la imantación aumenta en forma aproximadamente lineal con el campo y para un cierto valor de este la imantación se aparta de este comportamiento lineal y se curva hacia una región que muestra una débil dependencia del campo.

Según la teoría de campo molecular, la transición AF-SF está caracterizada por un rápido aumento de la imantación y de un pico en la susceptibilidad diferencial  $dM/dB$  para  $B=B_f$ . Después de alcanzar este valor  $dM/dB$  se mantiene aproximadamente constante hasta que el campo alcanza un valor  $B=B^s$  a partir del cual se produce la transición SF-P. Esta transición está acompañada de una abrupta disminución en la susceptibilidad diferencial. En práctica, en la transición SF-P se esperaría la aparición de un pico tipo  $\lambda$  superpuesto a la disminución de  $dM/dB$  (101-103). Esta transición está acompañada por un lento aumento gradual de la imantación ( $M$  vs.  $B$ ) hasta alcanzar el valor de saturación.

El comportamiento descrito anteriormente puede ser utilizado para determinar con mayor precisión los campos críticos  $B_f$  y  $B_s$ , tal como se muestra en la figura 4.11 en la que aparece la susceptibilidad diferencial,  $dM/dB$ , obtenida derivando numéricamente la curva  $M(B)$  para  $T=2K$  (figura 4.10). Las líneas discontinuas señalan los campos críticos los cuales se asumen como aquellos valores a partir de los cuales  $dM/dB$  aumenta bruscamente. Debido a la presencia de histéresis en las curvas los campos críticos  $H_f$  mostrarán valores distintos los cuales denotaremos como  $B_{fu}$  y  $B_{fd}$ , para las curvas con el campo en subida y en bajada, respectivamente. Esto se muestra en las figuras 4.12 en la que aparecen la curva  $M$  vs.  $B$  (a) y la susceptibilidad diferencial  $dM/dB$  vs.  $B$  (b) para el  $MnGa_2Se_4$  para  $T=2K$ .

El procedimiento descrito anteriormente se repitió para las curvas  $M(B)$  obtenidas para  $T < T_N$ , es decir para  $T = 2, 4, 2$  y  $6\text{K}$  y en la tabla 4.1 se muestran los resultados obtenidos. Dichos valores serán utilizados posteriormente para trazar el diagrama de fases magnético correspondiente al compuesto en estudio.

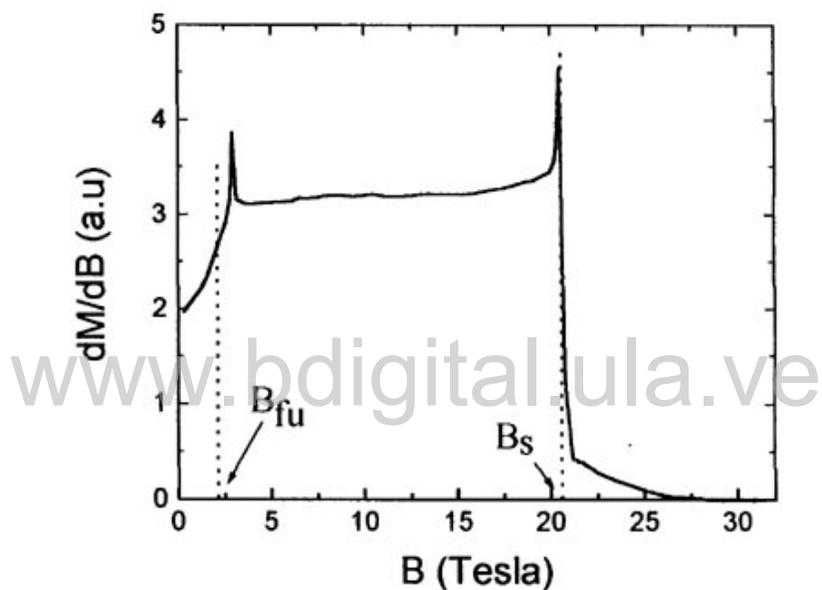


Figura 4.11. Susceptibilidad diferencial  $dM/dB$  obtenida derivando numéricamente la curva  $M(B)$  obtenida para el  $\text{MnGa}_2\text{Se}_4$  a  $T=2\text{K}$  con el campo en subida. Las líneas discontinuas señalan los campos críticos.

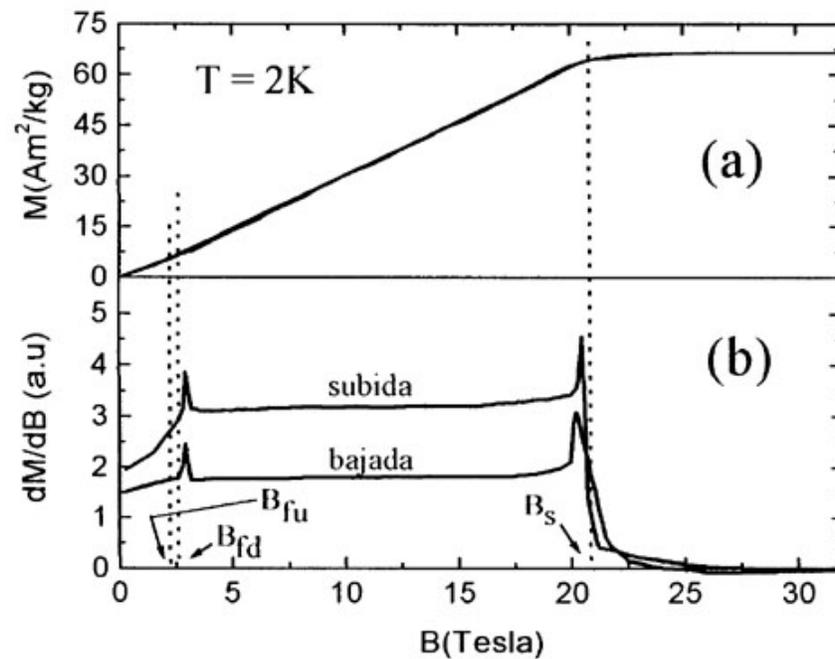


Figura 4.12. Curva  $M(B)$  (a) y susceptibilidad diferencial  $dM/dB$  (b) para el  $MnGa_2Se_4$  a  $T=2K$ . Las líneas discontinuas señalan los campos críticos.

$T(K)$ \ $B(Tesla)$	2	4,2	6
$B_{fu}$	$2,29 \pm 0,25$	$2,54 \pm 0,60$	$2,54 \pm 0,56$
$B_{fd}$	$2,29 \pm 0,33$	$2,01 \pm 0,43$	$2,31 \pm 0,33$
$B_s$	$20,70 \pm 0,43$	$18,50 \pm 0,59$	$16,70 \pm 0,46$

Tabla 4.1. Valores para los campos críticos obtenidos para el  $MnGa_2Se_4$  a partir de los gráficos de susceptibilidad diferencial.

Los campos críticos para las transiciones SF-P,  $B_S$ , y AF-SF,  $B_f$ , han sido calculados utilizando varios modelos. En teoría de campo molecular estos campos están dados por las relaciones

$$B_S = 2B_E - B_K ; B_f \approx \sqrt{2B_E B_K} \quad [4.6]$$

en donde  $B_E$  y  $B_K$  son los campos de intercambio *intersubred* e *intrasubred*(10), respectivamente. En el caso de antiferromagnetos de baja anisotropía se tiene que (104)  $B_S \approx 2B_E$  y es casi independiente de la dirección del campo aplicado. Utilizando los valores mostrados en la tabla 4.1 para los campos críticos es entonces posible estimar los valores de los campos  $B_E$  y  $B_K$ . Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.2.

	Campo		
	2 K	4,2 K	6 K
(Tesla)			
$B_E$	10,35	9,26	8,35
$B_K$	0,23	0,28	0,35

Tabla 4.2. Campos de intercambio intersubred,  $B_E$ , e intrasubred,  $B_K$  calculados utilizando las ecuaciones 4.6 para el  $MnGa_2Se_4$  y varios valores de temperaturas bajo la condición de baja anisotropía.

Los primeros valores se obtiene para una *temperatura reducida*  $T/T_N = 0.24$  y por lo tanto estos valores deberían estar cercanos a los valores que  $B_E$  y  $B_K$  asumen para  $T=0K$ . Algunos autores (105, 106) han mostrado que para temperaturas reducidas  $T/T_N \ll 1$  el campo  $B_S$  varía linealmente según la relación

$$B_s(t) = B_s(0) \left[ 1 - at^{3/2} \right] ; t = T/T_N \quad [4.7]$$

en donde  $B_s(0)$  es el valor del campo SF para  $T=0K$ ,  $a$  es una constante y  $t=T/T_N$  es la temperatura reducida. La figura 4.13 muestra la variación de  $B_s$  (ver tabla 4.1) con  $t^{3/2}$ ; la línea recta es el ajuste de los valores experimentales con una ecuación del tipo 4.7. La línea tiene como ecuación

$$B_s(t) = 21,5 \left[ 1 - 0,37t^{3/2} \right] \quad [4.8]$$

Si bien, en nuestro caso, el rango de valores disponible es pequeño y que la condición  $T/T_N \ll 1$  no se cumple estrictamente, podemos observar que la dependencia lineal predicha se cumple y que el valor que asume el campo SF a temperatura cero,  $B_s(0)$ , es 21,5 Tesla.

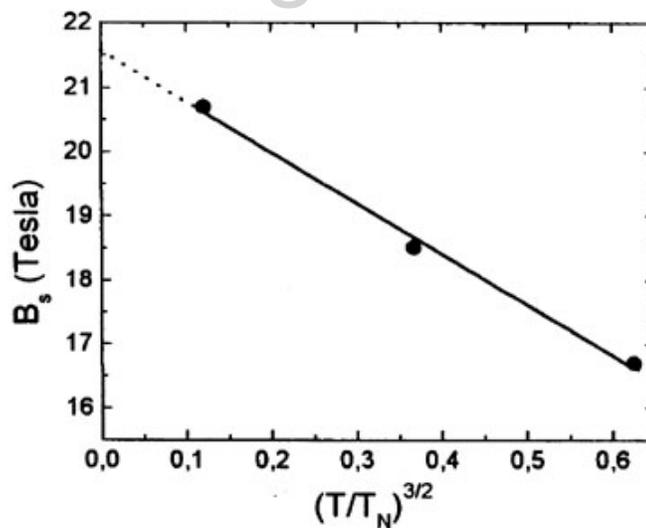


Figura 4.13. Variación del campo crítico  $B_s$  con  $(T/T_N)^{3/2}$ . La línea recta es el ajuste de los datos.

El significado físico del parámetro  $a$ , en nuestro caso  $a \approx 0,37$ , no está claro. Sin embargo parece estar relacionado con el tipo de estructura considerado (103,106, 107).

La figura 3.13 muestra las variaciones de los campos intersubred,  $B_E$ , e intrasubred  $B_K$  con  $(T/T_N)^{3/2}$ . Las líneas representan los ajustes de los datos y tienen como ecuaciones

$$B_E(t) = 10,7 \left[ 1 - 0,37t^{3/2} \right] \quad [4.9]$$

$$B_K(t) = 0,21 \left[ 1 + 0,65t^{3/2} + 0,62t^3 \right]$$

con  $t = T/T_N$ . Las líneas discontinuas indican la interpolación hasta  $T=0K$  para ambas curvas para las cuales se obtienen  $B_E(0) = 10,7$  Tesla y  $B_K(0) = 0,21$  Tesla, respectivamente.

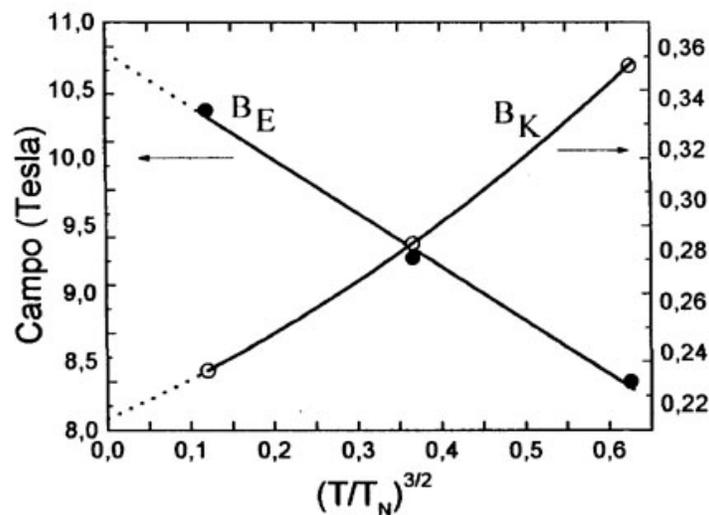


Figura 4.14. Variaciones de los campos intersubred,  $B_E$  e intrasubred  $B_K$  con  $(T/T_N)^{3/2}$ . Las líneas representan los ajustes de los datos.

#### 4.5.- Interacciones de intercambio (1).

Para discutir las interacciones de intercambio utilizaremos la notación mostrada en la figura 4.15, la cual está basada en la estructura bien da de zinc, para las constantes de intercambio  $J_1$ ,  $J_2$  y  $J_3$ , para iones Mn separados por una distancia  $a$ ,  $a\sqrt{3}/2$  y  $a\sqrt{2}$ , respectivamente. Asumiremos que las siguientes constantes de intercambio, para iones separados por distancias mayores a las mencionadas anteriormente, pueden ser despreciadas.

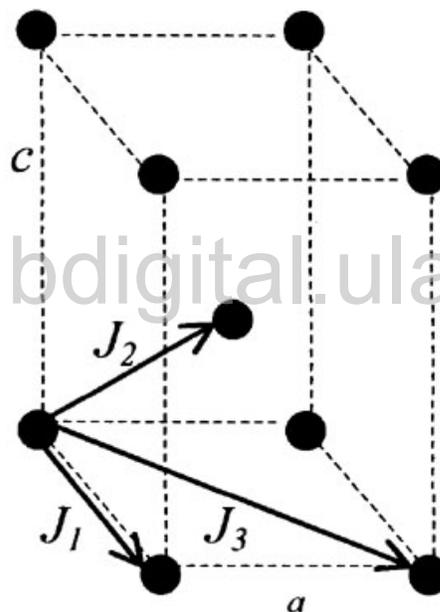


Figura 4.15. Notación para las constantes de intercambio  $J_i$  para el  $\text{MnGa}_2\text{Se}_4$ .

Los resultados obtenidos a partir de las medidas magnéticas indican que las interacciones AF en  $\text{MnGa}_2\text{Se}_4$  deberían ser considerablemente más débiles que en los materiales SMD basados en los compuestos binarios II-VI con estructura blenda de zinc. Entre estos materiales aquellos que tienen Se como anión los más conocidos son  $\text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{Se}$  y  $\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{Se}$  (22,23). A partir de

medidas de susceptibilidad magnética a bajo campo, se ha reportado (23,24) para los primeros y para concentraciones inferiores a  $z=0,50$  que  $J_1/k_B \approx -8K$ , mientras que en el caso de la serie (Zn,Mn) se ha reportado(69) un valor promedio  $J_1/k_B \approx -13,5K$  con valores de  $\theta$  que van desde  $-42,0 K$ , para  $z=0,05$ , hasta  $\theta = -444,4 K$  para  $z=0,45$ , mientras que para el  $MnGa_2Se_4$  se ha obtenido  $\theta = -22,5 K$ . Similares valores para  $J_1$  han sido también obtenidos a partir de medidas de alto campo magnético, a muy bajas temperaturas ( $\sim 20$  mK) y para bajas concentraciones  $z < 0,05$ , empleando el método de los escalones magnéticos (39, 110, 111). Así, para la serie (Zn,Mn) Se ha reportado(71) que  $J_1/k_B = -12,2 K$  y  $J_2/k_B = -0,43 K$  ( $J_2/J_1 = 0,035$ ). Se ha mostrado (112) que, además, incluso para muy bajas temperaturas, el primer escalón en la curva de imantación de estos materiales se obtiene a  $-20$  Tesla, mientras que para el  $MnGa_2Se_4$  la curva  $M(B)$  para  $T=2K$  satura prácticamente a este valor. Un valor más pequeño del campo requerido para saturar la curva de imantación constituye otro indicio de que las interacciones de intercambio en  $MnGa_2Se_4$  son más débiles que en los SMD basados en los II-VI.

Una información cuantitativa sobre las constantes de intercambio  $J_i$  puede ser obtenida a partir de los valores de  $\theta$ ,  $B_E(0)$  y  $T_N$  empleando la teoría de campo molecular. Como vimos en el parágrafo 4.2, la temperatura de Curie-Weiss,  $\theta$ , está relacionada con las constantes de intercambio  $J_i$  a través de la ecuación

$$\theta = -\frac{2S(S+1)}{3k_B} \sum_i z_i J_i \quad [3.9]$$

en donde  $z_i$  es el número de iones vecinos acoplados a un Mn dado a través de las constantes  $J_i$ . En nuestro caso, siendo  $z_1=4$ ,  $z_2=8$  y  $z_3=4$  y asumiendo  $S=5/2$  para el  $Mn^{2+}$ , la ecuación 4.11 se escribe

$$J_1 + 2J_2 + J_3 = -0,964k_B \quad [4.12]$$

Feinleib-Pidgeon (113) mostraron que en el caso de compuestos AF si se asume que el campo de anisotropía es despreciable, entonces el campo necesario para lograr el alineamiento de los espines está dado por la relación

$$g\mu_B B_E(0) = -2S \sum_i z'_i J_i \quad [4.13]$$

en donde  $z'_i$  es el número de vecinos en la subred *opuesta* acoplados a un determinado ión Mn por la constante  $J_i$ . En nuestro caso, asumiendo cualesquiera de las dos estructuras mostradas en la figura 4.5, es  $z'_1=2$ ,  $z'_2=4$  y  $z'_3=4$ , por lo que la ecuación 4.13 se escribe

$$J_1 + 2J_2 + 2J_3 = -1,438k_B \quad [4.14]$$

De las ecuaciones 4.12 y 4.14 obtenemos  $J_3/k_B = -0,474$  K, mientras que  $(J_1 + 2J_2)/k_B = -0,490$  K. Se puede escribir una ulterior relación para verificar el resultado obtenido para  $J_3$ ; esta es la relación entre la temperatura de Néel,  $T_N$ , y las constantes  $J_i$  (103)

$$T_N = -\frac{2S(S+1)}{3k_B} z_3 J_3 \quad [4.15]$$

de la cual se obtiene  $J_3/k_B = -0,35$  K. Es conocido (103, 104) que la ecuación 4.15 sobrestima a  $T_N$  (subestima a  $J_3$ ) en  $\sim 35\%$ . Si agregamos esta cantidad al valor obtenido para  $J_3$  resulta  $J_3/k_B = -0,472$  K, el cual está en muy buen acuerdo con el valor calculado precedentemente.

#### 4.6.- Diagrama de fases magnético.

Los resultados obtenidos a partir de las medidas de susceptibilidad en función de la temperatura,  $\chi$  vs. T, y de imantación en función del campo, M vs. B, permiten proponer el diagrama de fases magnético correspondiente al compuesto  $\text{MnGa}_2\text{Se}_4$ . Este se muestra en la figura 4.16. Para temperaturas inferiores a 7 K los valores fueron obtenidos a partir de las curvas M vs. B para T constante (líneas de errores verticales) mientras que para temperaturas  $\geq 7$  K se obtuvieron a partir de las medidas de  $\chi$  vs. T para B constante (líneas de errores horizontales). El diagrama es consistente con el correspondiente a un material antiferromagnético uniaxial con el campo magnético aplicado paralelamente al eje fácil de imantación (101-103). La fase paramagnética P está separada de la fase *spin-flop* SF y de la fase antiferromagnética AF por las dos fronteras de fase del segundo orden SF-P y AF-P, respectivamente; mientras que la fase AF está separada de la fase SF por una transición del primer orden la cual encuentra al borde de la fase P en el *punto triple*  $T_t$  (ver figura 4. 17). Asociada a la transición de fase del primer orden AF-SF están los límites de estabilidad para la fase SF (SF-AF) y para la fase AF (AF-SF) con la frontera de fase termodinámica (99, 115) ubicada entre estas dos últimas. A

partir de los valores obtenidos para los campos  $B_f$  (T) (ver tabla 4.1), la ecuación que describe el borde termodinámico AF-SF es

$$B_{th}(T) = 2.14(1 + 3,5 \times 10^{-3} T^2) \quad [4.16]$$

y se muestra en la figura 4.17 como línea continua entre las líneas AF-SF y SF-AF.

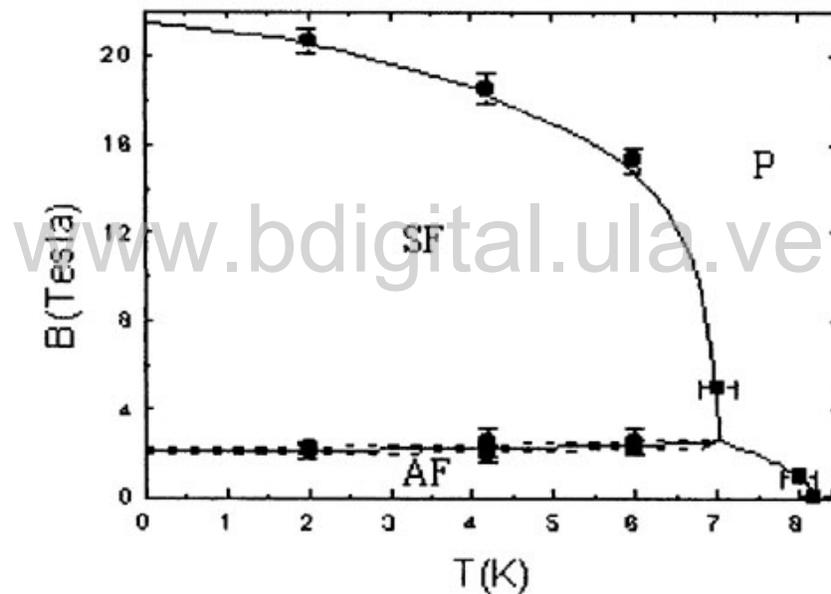


Figura 4.16. Diagrama de fases magnético para el  $\text{MnGa}_2\text{Se}_4$ . AF, SF y P representan las fases antiferromagnética, *spin-flop* y paramagnética, respectivamente. Las líneas discontinuas representan los límites de estabilidad de la fase AF.

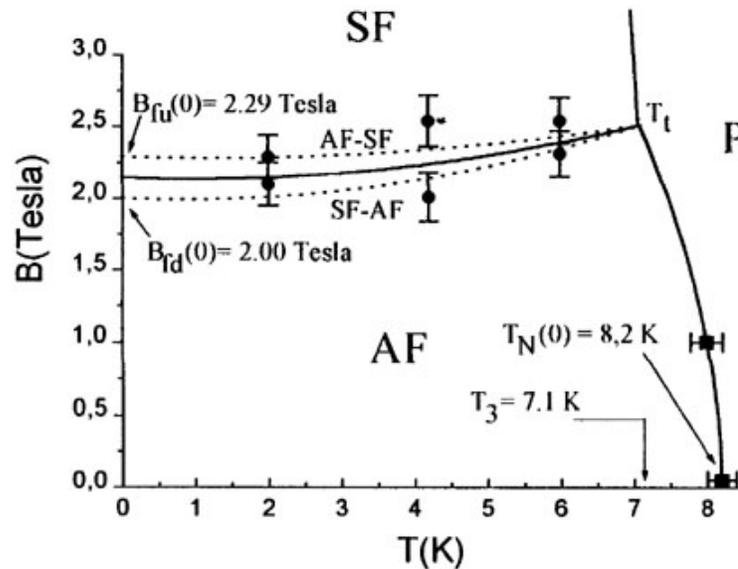


Figura 4.17. Detalle del diagrama de fases magnético para el  $MnGa_2Se_4$  en el cual se muestran los límites de estabilidad AF-SF y SF-AF (líneas discontinuas) con la fase termodinámica entre ellas, la frontera de la transición AF-P y parte de la frontera de la transición SF-P. Las tres curvas confluyen en el punto triple  $T_t$ . Los puntos representan los datos experimentales.

Como puede observarse de la figura 4.17, en el intervalo  $0 < T < T_N$ ,  $B_{th}$  varía sólo levemente con la temperatura y de la ecuación 4.16 se deduce que  $B_{th}(0) \approx 2,14$  Tesla. El ajuste de los valores obtenidos para  $T_N$  y que describe la variación de la temperatura de Néel con el campo está dada por la relación

$$T_N(B) = 8,2 - 4,36 \times 10^{-2} B - 15,9 \times 10^{-2} B^2 \quad [4.17]$$

de la cual se deduce que  $T_N(0) \approx 8,2$  K. Igualando las ecuaciones 4.16 y 4.17 se encuentra la temperatura del punto triple, la cual resulta ser  $T_3 \approx 7,1$  K.

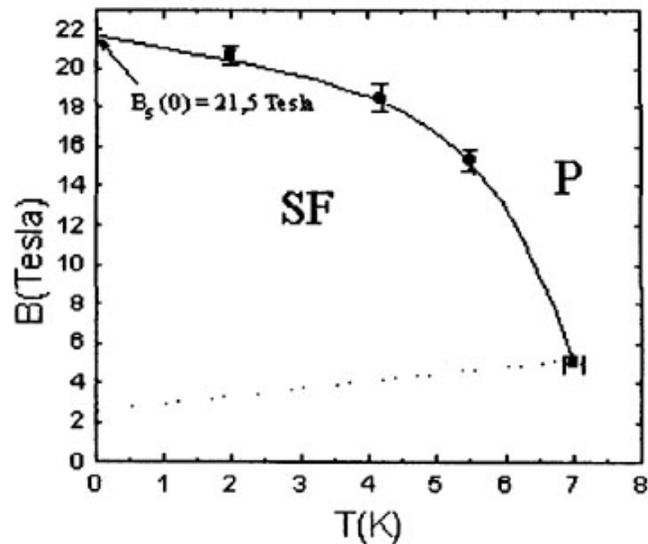


Figura 4.18. Detalle del diagrama de fases magnético para el  $\text{MnGa}_2\text{Se}_4$  en la cual se muestra la frontera de transición de fase SF-P. La línea discontinua señala la frontera de la fase termodinámica AF.

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

En la figura 4.18 se muestra una porción del diagrama de fases en la cual se muestra el borde de la transición SF-P. El ajuste de los valores obtenidos a partir de las medidas de  $M(B)$  (líneas de error vertical) dio como resultado la ecuación

$$T(B) = 8,2(1 - 1,89 \times 10^{-3} B^2) \quad [4.18]$$

Resulta interesante observar, de la ecuación precedente, que  $T(0) = 8,2 \text{ K} = T_N$ , lo que refuerza la conclusión anterior que el valor de la temperatura de Néel a campo cero es 8,2 K. La extrapolación de la curva SF-P hasta  $T=0 \text{ K}$  ( $B_s(0)=21.5 \text{ Tesla}$ ), se obtiene, como explicado anteriormente, de la ecuación 4.8 y se muestra en la figura 4.19.

#### 4.7.- Interacciones de intercambio (11).

Blazey y *co.*(115) propusieron un grupo de relaciones para algunos puntos seleccionados del diagrama B-T en términos de las constantes de campo molecular  $J$ ,  $K$  y  $L$ . Estas relaciones son las siguientes:

1) Temperatura de Néel:

$$T_N = \frac{1}{3} S(S+1)(J_1 + K_1 - J_2 - K_2 - \frac{4}{9} L_0) \quad [4.19]$$

Temperatura de Curie-Weiss:

$$\theta = -\frac{1}{3} S(S+1)(J_1 + K_1 + J_2 + K_2 + \frac{4}{9} L_0) \quad [4.20]$$

Punto triple:

$$T_3 = \frac{1}{3} S(S+1)(J_1 - J_2 + \frac{2}{9} L_0) \quad [4.21]$$

Campos críticos a  $T = 0$  K, para (a) campo paralelo al eje fácil

a) Campo crítico de la transición SF-P

$$B_{S0}(0) = A(2J_1 + K_1 + K_2 + L_0) \quad [4.22]$$

!a) Campo crítico de la transición AF-SF

$$B_{fu}(0) = A[(K_1 - K_2 - L_0)(2J_1 + K_1 - K_2 - L_0)]^{1/2} \quad [4.23]$$

!a) Campo crítico de la transición SF-AF

$$B_{fd}(0) = A(2J_1 + K_1 + K_2 + L_0) \left[ \frac{K_1 - K_2 - L_0}{2J_1 + K_1 - K_2 - L_0} \right]^{1/2} \quad [4.24]$$

$$= A[(K_1 - K_2 - L_0)(2J_1 + K_1 - K_2 - L_0)]^{1/2} \quad [4.25]$$

y, b) para campo perpendicular al eje fácil

$$B_{S90}(0) = A(2J_1 + K_1 - K_2 - L_0) \quad [4.26]$$

en donde  $J_1$  y  $K_1$  son las constantes isotrópica y anisotrópica *intersubred*, respectivamente,  $J_2$  y  $K_2$  son las constantes isotrópica y anisotrópica *intrasubred*, respectivamente,  $L_0$  es la constante de anisotropía de ión simple(108) y  $A = S/g\mu_B = 1,489 \text{ S/g Tesla.K}^{-1}$ . Si multiplicamos las ecuaciones 4.23 y 4.24 y luego dividimos entre la ecuación 4.22, obtenemos

$$\left[ \frac{B_{fu}(0)B_{fd}(0)}{B_{S0}} \right] = A(K_1 - K_2 - L_0) \quad [4.27]$$

Podríamos resolver simultáneamente el sistema constituido por las ecuaciones 4.19-4.21, 4.26 y 4.27 utilizando los valores determinados para  $T_N$ ,  $\theta$ ,  $T_3$ ,  $B_{fu}(0)$ ,  $B_{fd}(0)$  y  $B_{S0}(0)$  en modo de calcular las constantes de intercambio. Para  $B_{S90}(0)$  podemos asumir el valor del campo a partir del cual  $dM/dB = 0$ , o, equivalentemente, el valor del campo para el cual la curva  $M(B)$  ha saturado completamente. De las curvas de  $M(B)$  o  $dM(B)/dB$  para  $T=2K$  (figuras 4.11, 4.12) se estima que  $B_{S90}(0) \approx 25,8 \text{ Tesla}$ . Así, asumiendo que  $g=2$  y  $S=5/2$  se obtiene  $A=1,861 \text{ Tesla.K}^{-1}$ , por lo que la resolución del sistema da como resultado

$$\frac{J_1}{k_B} = 6,87 \text{ K}; \quad \frac{J_2}{k_B} = 4,61 \text{ K}; \quad \frac{K_1}{k_B} = -1,61 \text{ K}; \quad \frac{K_2}{k_B} = -2,51 \text{ K}; \quad \frac{L_0}{k_B} = 0,78 \text{ K}$$

Estos resultados contradicen a los obtenidos en el parágrafo 4.5. Esto podría ser debido a que las ecuaciones 4.19-4.26 fueron propuestas para un caso simple uniaxial en donde para campo cero todos los espines de una de las subredes magnéticas son paralelos entre si pero antiparalelos con los espines de la segunda subred; dicho en otras palabras, el ángulo  $\alpha$  formado entre los vectores de imantación  $\mathbf{M}_A$  y  $\mathbf{M}_B$  de las subredes magnéticas (ver figura 4.9) y el eje fácil de imantación es cero. Esta condición, al parecer, no se cumple exactamente para el  $\text{MnGa}_2\text{Se}_4$ . En efecto, Rimet y *col.*(116) determinaron, a partir de análisis de difracción de neutrones para un *monocristal* de  $\text{MnGa}_2\text{Se}_4$ , que  $\alpha=33,7^\circ$  mientras que en nuestro caso, dada la característica *poli cristalina* de la muestra de  $\text{MnGa}_2\text{Se}_4$  utilizada, no es posible determinar este ángulo.

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

#### 4.8.- Propiedades magnéticas de las aleaciones $Zn_{1-z}Mn_zGa_2Se_4$ .

##### 4.8.1.- Medidas de susceptibilidad en función de la temperatura.

Se efectuaron (118) medidas de susceptibilidad magnética de en función de la temperatura,  $\chi$  vs. T, para muestras policristalinas de las aleaciones SMD  $Zn_{1-z}Mn_zGa_2Se_4$  con composición (56)  $z = 0,1, 0,25, 0,3, 0,4, 0,5, 0,75, 0,85, 0,9$  y  $0,95$ , empleando la metodología explicada en el párrafo 4.2. Los resultados experimentales obtenidos aplicando un campo  $H=5$  Gauss se muestran en la figuras 4.19.

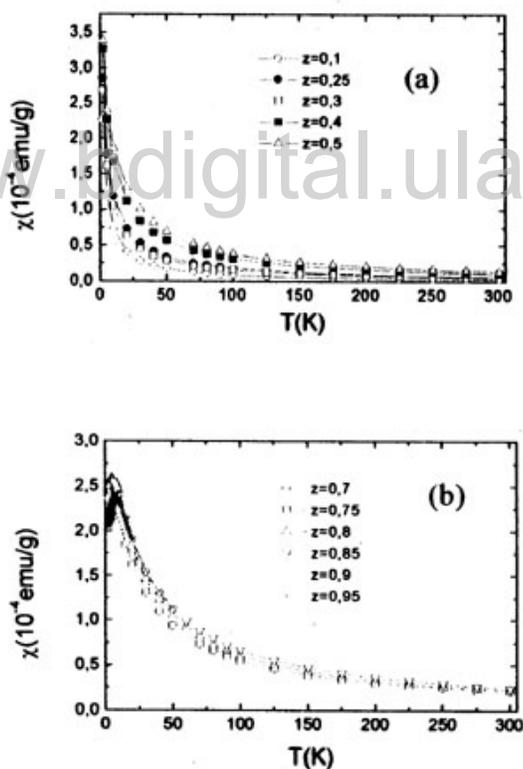


Figura 4.19. Curvas de susceptibilidad en función de la temperatura para las aleaciones SMD  $Zn_{1-z}Mn_zGa_2Se_4$  para composiciones  $0,1 \leq z \leq 0,5$  (a) y  $0,7 \leq z \leq 0,95$  (b) (118). Las líneas han sido dibujadas para guiar los ojos.

Como puede observarse, los materiales con  $z < 0,7$  muestran un comportamiento típico paramagnético, mientras que para  $z > 0,70$ , es decir para los materiales con composición cercana al extremo  $z=1$ , el comportamiento es típicamente el de un material antiferromagnético, semejante al mostrado por el compuesto  $\text{MnGa}_2\text{Se}_4$ . El análisis de los datos indica que todas las muestras tienen un comportamiento tipo Curie- Weiss y en el caso de las muestras con  $z > 0,7$  este se cumple para temperaturas superiores a  $\sim 30$  K. El ajuste de las curvas de  $\chi^{-1}$  vs.  $T$  dan como resultados líneas rectas cuya extrapolación hasta el eje de la temperatura resulta en valores negativos, tal como se muestra en la figura 4.20 para la muestra con  $z=0,95$ , indicando con esto que las interacciones entre iones Mn son predominantemente antiferromagnéticas.

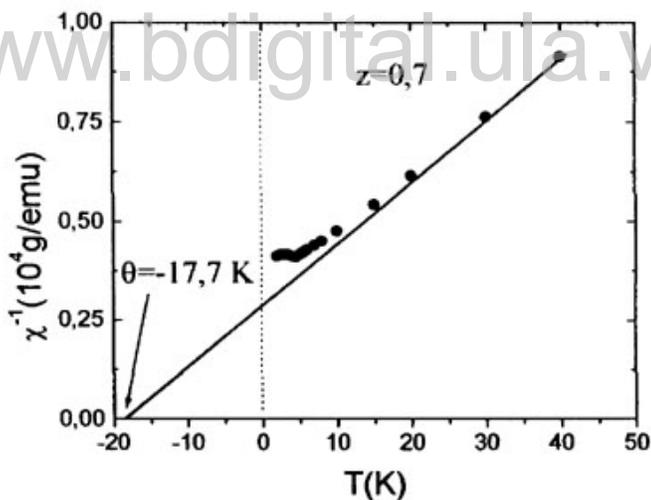


Figura 4.20. Porción del recíproco de la susceptibilidad en función de la temperatura,  $\chi^{-1}$  vs.  $T$ , para la aleación  $\text{Zn}_{0,3}\text{Mn}_{0,7}\text{Ga}_2\text{Se}_4$ . La línea recta representa el ajuste de la parte lineal de la curva cuya intercepción con el eje de las temperaturas,  $\theta = -17,7$  K, es la temperatura de Curie-Weiss del material.

En la figura 4.21 se muestran algunos de los ajustes lineales de las curvas  $\chi^{-1}$  vs. T, mientras que en la tabla 4.3 se muestran los valores de las temperaturas de Curie-Weiss,  $\theta$ , obtenidas para la serie  $Zn_{1-z}Mn_zGa_2Se_4$ , junto con los valores reportados por Campo( 59) para esta misma serie.

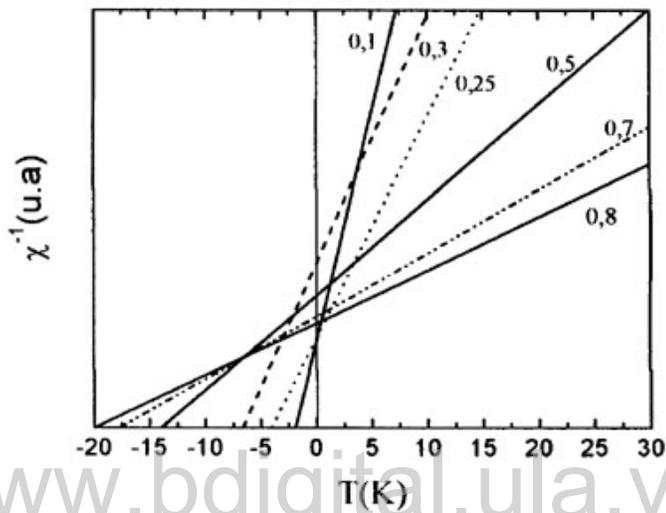


Figura 4.21. Ajustes del recíproco de la susceptibilidad en función de la temperatura,  $\chi^{-1}$  vs. T, para aleaciones  $Zn_{1-z}Mn_zGa_2Se_4$  cuya composición aparece junto a cada una de las líneas.

z	0,1	0,25	0,3	0,37	0,4	0,5	0,6	0,64	0,7	0,75	0,77	0,8	0,85	0,9
$-\theta$ (K)	1,6	4,1	6,6		9,2	13,9	16,3		17,7	21,0		19,7	19,9	
$-\theta^*$ (K)	3,2	7,6		7		10,5		16,5			19,4			16,3

Tabla 4.3. Valores de las temperaturas de Curie-Weiss obtenidas para la serie  $Zn_{1-z}Mn_zGa_2Se_4$ (118). Los valores correspondientes a  $\theta^*$  son los reportados por Campos(59).

En la figura 4.22 se muestra gráficamente la variación de  $\theta$  con la composición z. Como puede observarse, para valores pequeños de z,  $\theta$  varía en forma

aproximadamente lineal con la composición siendo esta tendencia cada vez menor a medida que aumenta la presencia de Mn en la muestra.

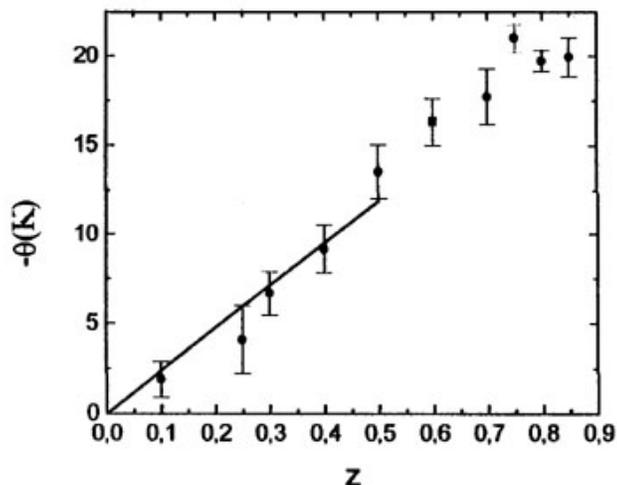


Figura 4.22. Variación de la temperatura de Curie-Weiss con la composición para las aleaciones  $Zn_{1-z}Mn_zGa_2Se_4$ . La línea es el ajuste de los datos para  $z < 0,5$ .

Según el modelo propuesto por Spalek y *col.*(42) para los SMD basados en los binarios II-VI, el comportamiento lineal observado podría indicar que los iones  $Mn^{2+}$  se distribuyen aleatoriamente en los sitios catiónicos a ellos disponibles. Sin embargo, en el régimen lineal, para las composiciones con más alta proporción de Mn, no se observa en las gráficas de  $\chi^{-1}$  vs. T la curvatura hacia abajo predicha por dicho modelo. Esta curvatura es típica de las aleaciones SMD  $II_{1-z}Mn_zVI$  (ver figura 1.7) y señala una posible transición a la "fase" *vidrio de espín* (SG). Los resultados obtenidos (118) no indican, por lo tanto, la presencia de esta fase en las muestras. No obstante, Campo (59) reporta a partir de medidas de susceptibilidad AC para varios valores de frecuencia que, para las muestras  $z=0,51$  y  $z=0,62$ , crecidas con el método CVT, se observa irreversibilidad en las curvas ZFC-FC para  $T=2,1$  K y  $T=3,2$  K, respectivamente

y una dependencia de la frecuencia de la temperatura de transición lo cual constituye un fuerte indicio de la presencia de la fase SG(21).

En la figura 4.23 se muestra una porción de las curvas  $\chi$  vs. T, para composiciones iguales o superiores a 0,7, mientras que en la figura 4.24 se muestra una porción de los recíprocos de las susceptibilidades magnéticas, curvas  $\chi^{-1}$  vs. T, para algunos valores de composición. La determinación de las temperaturas de transición,  $T_N$ , se efectuó siguiendo la metodología explicada en el párrafo 4.2. En la tabla 4.4 se presentan los resultados obtenidos para las muestras con  $z \geq 0,7$ . Como puede observarse, la temperatura de la transición AF-P, temperatura de Néel  $T_N$ , disminuye al disminuir la cantidad de Mn presente en la muestra.

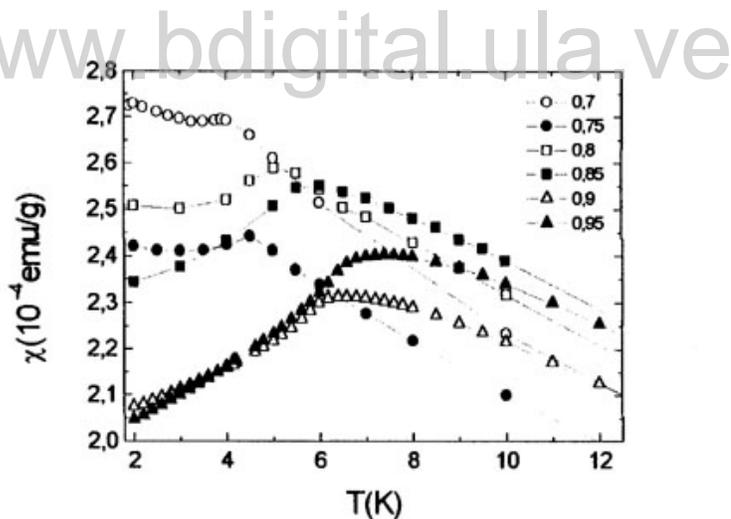


Figura.4.23. Curvas  $\chi$  vs. T para composiciones  $z \geq 0,7$  de la serie  $Zn_{1-z}Mn_zGa_2Se_4$ . Las líneas han sido dibujadas para guiar los ojos.

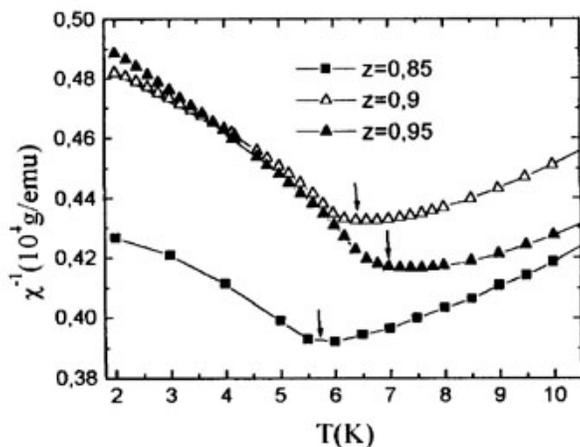


Figura 4.24. Curvas  $\chi^{-1}$  vs. T para algunas composiciones de la serie  $\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{Ga}_2\text{Se}_4$ . Las flechas indican en modo aproximado los temperaturas de transición. Las líneas han sido dibujadas para guiar los ojos.

z	0,7	0,75	0,8	0,85	0,9	0,95
$T_N$ (K)	4,0	4,5	5,0	5,7	6,4	7,0

Tabla 4.4. Temperaturas de Néel para la serie SMD  $\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{Ga}_2\text{Se}_4$

En la figura 4.25 se muestra el diagrama de fases  $T(z)$  magnético para el sistema en estudio. La frontera de fase ha sido construida solamente sobre la base de la observación de la aparición de un máximo (transición de Néel) en las curvas de susceptibilidad magnética a bajo campo ( $\chi$  vs. T). La línea discontinua representa la prolongación de la frontera de fase a partir de  $z=0,7$  y ha sido dibujada utilizando los valores reportados por Campo (ver tabla 4.3).

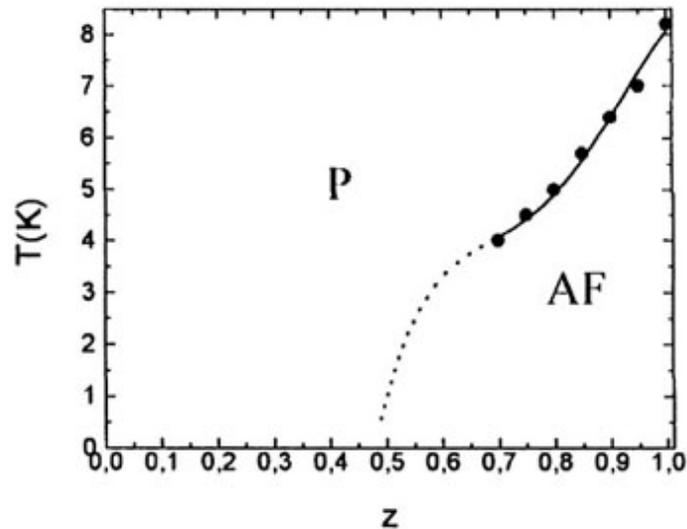


Figura 4.25. Diagrama de fases  $T(z)$  magnético para el sistema  $Zn_{1-z}Mn_zGa_2Se_4$

Considerando sólo interacciones entre primeros vecinos y una coordinación tetraédrica de los iones  $Mn^{2+}$ , como la mostrada por los compuestos  $ZnGa_2Se_4$  y  $MnGa_2Se_4$ , podemos utilizar las temperaturas de Curie-Weiss,  $\theta$ , para estimar el valor de la constante de intercambio  $J_1$  utilizando la relación (23,42)

$$\theta(z) = \theta_0 z \quad [4.28]$$

$$\theta_0 \approx -\frac{2S(S+1)}{3k_B} z_1 J_1 \quad [4.29]$$

siendo  $z_1=4$  es el número iones Mn primeros vecinos,  $S=5/2$  y  $k_B$  es la constante de Boltzmann. Estrictamente hablando, la ecuación 4.28 es válida sólo en la región  $z < 0,5$  (ver figura 4.22), sin embargo en la tabla 4.5 se

muestran los resultados obtenidos para todo el rango de composición. En la figura 4.26 se muestra la dependencia de  $J_1$  con la composición  $z$ .

$z$	0,1	0,25	0,3	0,4	0,5	0,7	0,75	0,8	0,85	1
$J_1$ (K)	0,08	0,17	0,28	0,39	0,57	0,75	0,90	0,84	0,85	0,96

Tabla 4.5. Valores de la constante de intercambio para iones  $Mn^{2+}$  primeros vecinos del sistema  $Zn_{1-z}Mn_zGa_2Se_4$  calculados con las ecuaciones 4.28 y 4.29.

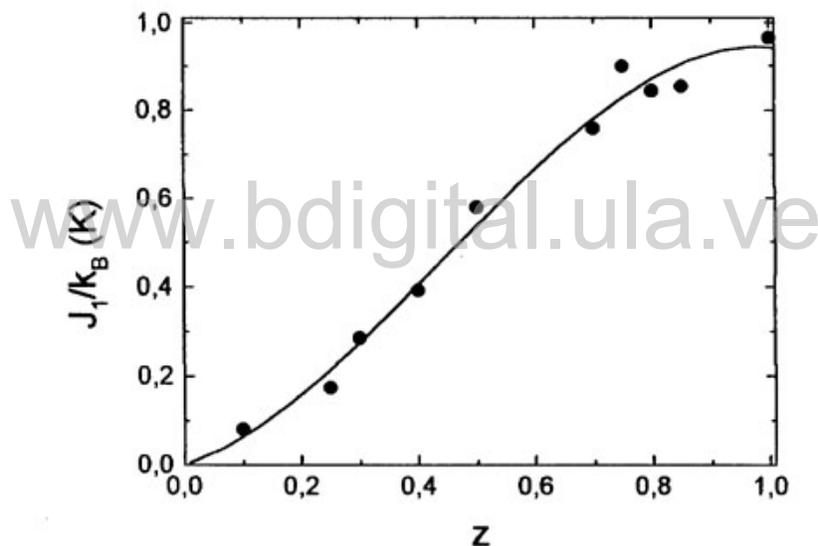


Figura 4.26. Variación de la constante de intercambio  $J_1$  entre primeros vecinos con la composición  $z$  para el sistema  $Zn_{1-z}Mn_zGa_2Se_4$ . Los círculos representan los valores calculados con las ecuaciones 4.28 y 4.29. La línea es el ajuste de los datos y ha sido dibujada para guiar los ojos.

El valor de  $J_1$  calculado no tiene en cuenta las interacciones entre iones segundos vecinos y más distantes. Dado que  $\theta \sim z_1J_1 + z_2J_2$  entonces el valor calculado es específicamente  $z_1J_1(1 + z_2J_2/z_1J_1)$ . El valor promedio de todas las

constantes calculadas es  $0,58 \pm 0,31$  K el cual resulta ser hasta dos órdenes de magnitud menor que la correspondiente (22-24, 112, 117) al sistema  $Zn_{1-z}Mn_zSe$  ( $z_1J_1 = -13,7$  K). Esto sugeriría la dependencia de la distancia de las constantes de intercambio debido a que en las aleaciones  $Zn_{1-z}Mn_zGa_2Se_4$  los iones  $Mn^{2+}$  se encuentran mayoritariamente en los sitios 2(a) y en tal ordenamiento la distancia Mn-Mn es superior a la que presentan en las aleaciones  $Zn_{1-z}Mn_zSe$ . Además en tal ordenamiento las interacciones de superintercambio (30) en  $Zn_{1-z}Mn_zGa_2Se_4$  pasan por dos aniones y un catión mientras que en el caso de  $Zn_{1-z}Mn_zSe$  sólo pasan por un anión.

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

## Capítulo 5

### Conclusiones Generales

Se ha caracterizado desde el punto de vista cristalográfico, óptico y magnético, el sistema de aleaciones  $Zn_{1-z}Mn_zGa_2Se_4$ . El análisis de rayos X (R-X), junto con el análisis térmico diferencial (ATO), mostró (56) que la serie posee la estructura tetragonal calcopirita defectuosa con grupo espacial  $I\bar{4}$  y una relación de parámetros  $c/a < 2$ ;  $c/a = 1,97$  para  $z=0$  ( $ZnGa_2Se_4$ ) y  $z = 1,86$  para  $z=1$  ( $MnGa_2Se_4$ ). El análisis óptico (56) mostró que los materiales son a brecha directa con valores de la brecha de energía comprendidos entre 2,21 e V, para  $ZnGa_2Se_4$ , y 2,31 e V para  $MnGa_2Se_4$ , los cuales son comparables con los reportados por otros autores. La variación de la brecha de energía  $E_g$  con la composición  $z$  para estos materiales muestra un comportamiento no lineal, en contradicción con lo predicho por la aproximación de cristal virtual.

El estudio de las propiedades magnéticas a bajo campo (curva  $\chi$  vs. T) mostró que el comportamiento magnético del compuesto  $MnGa_2Se_4$  es el típico de un sistema antiferromagnético (AF) con temperatura de Néel de  $T_N = 8,2 \pm 0,1$ , el cual disminuye a medida que el campo aumenta, tal como lo prevé la teoría de campo molecular. Las medidas a alto campo (curvas M vs. B) mostraron que para  $T \leq T_N$  el comportamiento magnético del compuesto  $MnGa_2Se_4$  es el típico de un material antiferromagnético uniaxial, tipo eje fácil, de baja anisotropía cuando el campo se aplica paralelamente al eje fácil de imantación.

No se encontró evidencia alguna de la presencia de la "fase" vidrio de espín en ninguno de los materiales estudiados, como reportado por Campo para las

aleaciones con  $z=0,51$  y  $z=0,62$ . El diagrama de fases  $T(z)$  magnético está constituido por una única fase paramagnética (P) presente en las muestras con  $z < 0,50$ , mientras que en aquellas con composiciones superiores está también presente la fase AF para  $T < T_N$ .

El estudio de los valores de las constantes de intercambio sugiere que estos pueden ser hasta dos órdenes de magnitud más pequeñas que las mostradas por los SMD del tipo  $II_{1-z}Mn_zVI$ , mientras que la variación de la temperatura de Curie- Weiss con la composición sugiere un orden parcial de los iones Mn en los sitios catiónicos, en concordancia con lo concluido a partir de los análisis de R-X y ATD. Sin embargo, los verdaderos valores de las constantes de intercambio aún no se conocen por lo que se sugiere otro tipos de métodos de estudios magnéticos, como por ejemplo el de los escalones magnéticos, para dilucidar este problema.

## Referencias

- 1) J. K. Furdyna, J. Appl. Phys. **53**(1982), 7637.
- 2) S. B. Oseroff, Phys. Rev. B **25**(1982), 6584.
- 3) T. Dolling, T. M. Holden, V. F. Sears, J. K. Furdyna, W. Giriat, J. Appl. Phys. **53**( 1982), 7644.
- 4) A. K. Ramdas, J. Appl. Phys. **53**(1982), 7649.
- 5) J. A. Gaj, R. R. Galazka, M. Nawrockii, Sol id Stat. Commun. **25**(1978), 193.
- 6) A. Mycielski, J. Mycielski, J. Phys. Soco Jpn. **49**(1980), 809.
- 7) M. Nawrockii, R. Planel, G. Fishmall, R. R. Gaazka, Phys. Rev. Lett. **46**(1981),735.
- 8) R. Flederling, M. Kelm, G. Reusher, W. Ossan, G. Schmidt, A. Waag, C. W. Molenkamp, Nature **402**(1999), 787.
- 9) M. Averus: *Semimagnetic, Semiconductors and Diluted Magnetic Semiconductors*; M. Averous, M. Balkanski (Eds.), Plenuitn, New York 1991.
- 10) T. Fries, Y. Shapira, F. Palacio, M. Morón, G. McIntyre, R. Kershow, A. Wold, E. J. Mc. Niff, Jr., Phys. Rev. B **56**(1997), 5424.
- 11) K. Sato, G. A. Medvenkin, J. Nishi, Y. Haseyawa, R. Misenva, K. Hirose, T. Ishibashi, J. Appl. Phys. **89**(2001), 7027.
- 12) A. Zunger, Mater. Res. Bull. **22**( 1997), 20.
- 13) U. V. Ursaki, I. I. Burlakov, I. M. Tiginyanu, Y. S. Raptis, E. Anastassakis, A. Anedda, Phys. Rev. B **59**(1999),257.
- 14) E. Guerrero, M. Quintero, R. Tovar, T. Tinoco, J. González, J. C. Woolley, P. Conflant, J. Electrochem. Mater. **22**(1993),297.

- 15) M. Morocoima, M. Quintero, J. C. Woolley, J. Solid State Chem. **118**(1995),416.
- 16) E. Guerrero, M. Quintero, M. Delgado, J. C. Woolley, Phys. Stat. Sol. **129**(1992), K83.
- 17) A. Rivero, M. Quintero, M. Morocoima, J. C. Woolley, J. Alloys and Comp.. **224**(1995), 93.
- 18) R. Cadenas, M. Quintero, J. C. Woolley, J. Solid State Chem. **114**(1995)539.
- 19) M. Quintero, M. López, M. Morocoima, A. Rivero, P. Bocaranda, J. C. Woolley, G. Lamarche, R. 8mn del Re, Phys. Stat Sol. (b) **193**(1996),325.
- 20) C. M. Hurd, Contemp. Phys. 23(1982),469.
- 21) J. A. Mydosh, J. Magn. Mater. 157-158(1996),606.
- 22) J. K. Furdyna *Diluted Magnetic Semiconductors*, Vol. 25, Acad. Press, New York 1989, Cap. 1.
- 23) J. K. Furdyna, J. Appl. Phys. **64**(1988), R29.
- 24) Y. Shapira, J. Appl. Phys. **67**(1990), 5090.
- 25) J. M. Delgado, *11<sup>th</sup>. International Conference on Ternary and Multinary Compounds*, ICTMC-11, Salford 1997, p.45-50. Ver también referencias allí citadas.
- 26) Una amplia referencia sobre los compuestos Mn-VI se encuentra en el artículo de A. Pajczkowska: *Physicochemical Properties of A<sup>II</sup> B<sup>VI</sup>-MnB<sup>VI</sup> Systems*, Prog. Cristal Growth Charact. **1** (1978), 289.
- 27) J. K. Furdyna, W. Giriat, D. F. Mitchell, G. Sproule, J. Solid State Chem. **46**(1983), 349.
- 28) D. R. Yoder-Short, U. Debska, J. K. Furdyna, J. Appl. Phys. **58**(1984), 4056.

- 29) B. E. Larson, K. C. Hass, H. Eherenreich, A. E. Carlsson, Phys. Rev. B **37**(1988),4137.
- 30) A. Morrish, *The Physical Principles of Magnetism*, R. E. Krieger Pub. Co, Inc, Huntington, New York 1980.
- 31) J. Crangle, *Solid State Magnetism*, British Library 1991.
- 32) Y. Tanabe, S. Sugano, J. Phys. Soco Jpn. **9**(1954), 753.
- 33) Y. R. Lee, A. K. Ramdas, Solid State Común. **51** (1984), 861 .
- 34) A. Millán, M. C. Morón, J. Appl. Phys. **89**(2001), 1687.
- 35) S. P. Mc. Alister, J. K. Furdyna, W. Giritat, Phys. Rev. B **29**(1984),1310.
- 36) R. R. Galazka, S. Nagata, P. H. Keeson, Phys. Rev. B **22**(1980), 3344.
- 37) T. Giebultowics, W. Minor, H. Kepa, J. Ginter, R. R. Galazka, J. Magn. Magn. Mater. **30**(1982), 215.
- 38) G. Dolling, T. M. Holden, V. F. Sears, J. K. Sears, J. K. Furdyna, W. Giritat, J. Appl. Phys. **53**( 1982), 7644.
- 39) J. P. Lascaray, M. Nawrocki, J. M. Broto, M. Rakoto, M. Demianiuk, Solid State Commun. **61**(1987), 40 I. Ver también J. P. Lascaray, A. Bruno, M. Nawrocki, J. M. Broto, J. C. Ousset, S. Askenazy, R. Triboulet, Phys. Rev. B **35**(1987), 6860.
- 40) Y. Shapira, N. F. Oliveira, Phys. Rev. **33**(1987),6888.
- 41) J. A. Gaj, R. Planel, G. Fishman, Solid State Commun. **29**(1999),435.
- 42) J. Spalek, A. Lewicki, Z. Tarnawski, J. K. Furdyna, R. R. Galazka, Z. Obuszko, Phys. Rev. B **33**(1986), 3407.
- 43) Ver, por ejemplo, el artículo de X. Gratens y col. *Magnetization Steps .form Ce<sup>3+</sup> -pairs in Pb<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>Se*, Physica B **284-288**(2000), 1519.

- 44) Y. Shapira, J. Appl. Phys. **67**(1990), 5090.
- 45) J. C. Woolley, R. Brun del Re, M. Quintero, Phys. Stat. Sol (a) **159**(1997), 361.
- 46) G. Eilers, M. Matsui, J. Phys. Soco Jpn. **65**(1996),840.
- 47) J. C. Woolley, R. 8mn del Re, M. Al-Najjar, G. Lamarche, J. Magn. Magn. Mater. **145**(1995),23.
- 48) J. C. Woolley, S. Bass, A.-M. Lamarche, G. Lamarche, M. Quintero, M. Morocoima, P. Bocaranda, J. Magn. Magn. Mater. **150**(1995),353.
- 49) H. Hanh, G. Frank,W. Klinger, A. Meyer, G. Storger, Z. Anorg. Allg. Chemic. **271**(1953),153.
- 50) H. Hanh, G. Frank,W. Klinger, G. Storger, Z. Anorg. Allg. Chemic. **279**(1953),241.
- 51) G. Antonioli, P. P. Lottici, C. Razzetti, Phys. StatL Sol. (b) **152**(1989),39.
- 52) T. Hanada, F. Izumi, Y. Nakamura, O. Nittono, Q. Huang, J. Phys. B **241-243**( 1998), 373.
- 53) R. Rimet, R. Buder, C. Schelenker, R. Roques, J. V. Zanchetta, Solid State Commun. **37**(1981 ), 693.
- 54) L. Gastaldi, M. G. Simeone, S. Viticoli, Solid State Commun. **55**( 1985), 605.
- 55) M. C. Morón, S. Hull, Phys. Rev. B **64**(2001), 220402-1.
- 56) M . Morocoima, *Diagrama de Fases de Aleaciones Semiconductoras Semimagnéticas*, Trabajo Especial de Grado, Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela, 1993.
- 57) J. C. Woolley, R. Brun del Re, Journal of Alloys and Compounds **261**(1997),150.

58) J. C. Woolley, R. Brun del Re, M. Quintero, Phys. Stat. Sol. (a) **159**(1997),361.

59) J. Campo, *Magnetismo de Sistemas Desordenados: Diluciones Antiferromagnéticas de Baja Anisotropía y Semiconductores Semimagnéticos*. Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza, España, 1995.

60) J. C. Woolley, S. Bass, A.-M. Lamarche, G. Lamarche, J. Magn. Magn. Mat. **131**(1994), 199.

61) G. Döll, A. Anghel, J. R. Baumann, E. Bucher, A. P. Ramírez, K.-J. Range, Phys. Stat Sol.(a) **126**(1991),237.

62) L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Comell University Press., New York 1967, p. 246.

63) A. Saukat, R. Singh, J. Phys. Chem. Solids **39**( 1978), 1269.

64) O. Folberth, H. Pfister, Acta Crist. **13**( 1960), 199.

65) J. Phillips, J. Phys. Chem. Solids **35**(1974),1205.

66) J. Noolandi, Phys. Rev. B **10**( 1974),2490.

67) S. Abrahams, J. Bemstein, J. Chem. Phys. **59**( 1973), 5415.

68) J. Jaffe, A. Zunger, Phys. Rev. B **29**(1984), 1882.

69) L. Garbato, F. Ledda, A. Rucci, Prog. Cristal Growth and Charact. **15**(1987) 1.

70) J. I. Pankove, *Optical Process in Semicoudctors*, Dover, 1971.

71) J. A. Beul1, R. Nitsche, M. Lichensteiger, Physica **27**(1961),448.

72) W.-T. Kim, C.-S. Chung, Y.-G. Kim, M.-S. Jin, Phys. Rev. B **38**(1988), 2166.

- 73) Y.-L. Lee, W.-T. Kim, Phys. Rev. B **50**(1994), 10672.
- 74) B. G. Tagiev, O. B. Tagiev, N. N. Musaeva, Semiconductors **29**(1995), 728.
- 75) J. González, R. Rico, E. Calderón, M. Morocoima, Phys. Stat. Sol. B **211** (1999), 45.
- 76) A. Millán, M. Morón, J. Appl. Phys. **89**(2001),1687.
- 77) M. Ikeda, K. Itoh, H. Sato, J. Phys. Soc Jpn. **25**(1968),220.
- 78) L. A. Kolodziejski, R. L. Gunshor, R. Venkatasubremanian, T. C. Bonsett, R. Frohne, S. Datta, N. Otsuka, R. B. Bylisma, W. M. Becker, , A. V. Nurmikko, J. Vac. Sci. Technol. B **4**(1986), 583.
- 79) M. Quintero, J. C. Woolley, Phys. Stat Sol. (a) **92**(1985),449.
- 80) M. Quintero, L. Diecker, J. C. Woolley, J. Solid State Chem. **63**( 1986), 110.
- 81) M. Quintero, P. Grima, R. Tovar, G. S. Pérez, J. C. Woolley, Phys. Stat. Sol. (a) **107**(1988),205.
- 82) M. Quintero, P. Grima, R. Tovar, R. Goudrault, D. Bissonnette, G. Lamarche, J. C. Woolley, J. Solid State Chem **76**( 1988),210.
- 83) M. Quintero, R. Tovar, M. Al-Najjar, G. Lamarche, J. C. Woolley, Phys. Stat. Sol. (a) **75**(1988), 136.
- 84) M. Quintero, R. Tovar, M. Dhesi, J. C. Woolley, Phys. Stat. Sol. (a) **115**(1988), 157.
- 85) G. Lamarche, J. C. Woolley, R. Tovar, M. Quintero, V. Sagredo, J. Magn. Mater. **80**(1989),321.
- 86) C.-j. Chen, M. Qu, W. Hu, X. Zhang, F. Lin, H.-b. Hu, K.-j. Ma, W. Giritat, J. Appl. Phys. **69**(1993), 5736.
- 87) J. C. Woolley, R. Brun del Re, M. Al-Najjar, G. Lamarche, J. Magn. Mater. **145**(1995),23.

- 88) B. D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley Pub. Co., 1968.
- 89) F. Wang, P. Zang, B.-g. Shen, Q. Van, H. Gong, J. Appl. Phys. **87**(2000), 6043.
- 90) J. S. Smart, *Effective Fields Theory of Magnetims*, W. B. Saunders Co., Philadelphia, 1966.
- 91) T. M. Rusin, Phys. Rev. B **53**(1996),12577.
- 92) H. Kageyama, K. Yoshimura, K. Kosuge, M. Azuma, M. Tacano, H. Mitamura, T. Goto, J. Phys. Soc. Jpn. **66**(1997),3996.
- 93) H. Kageyama, K. Yoshimura, K. Kosuge, H. Mitamura, T. Goto, J. Phys. Soc. Jpn. **66**(1997),1607.
- 94) B. Raquet, M. N. Baibich, J. M. Broto, H. Rakoto, S. Lambert, A. Maignan, Phys. Rev. B **65**(2002), 104442.
- 95) M. Quintero, R. Cadenas, R. Tovar, E. Quintero, J. González, J. Ruíz, J. C. Woolley, O. Lamarche, A.-M. Lamarche, J. M. Broto, H. Rakoto, R. Barbaste, Physica B **294-295**(2001 ), 471 .
- 96) K. W. Blazey, K. A. Müller, M. Ondris, H. Bohrer, Phys. Rev. Lett. **24**( 1970), 105.
- 97) I. S. Jacobs, J. Appl. Phys. **32**(1961),619.
- 98) S. Foner, *Magnetims I*, G. T. Rado y M. Shulhl Eds., Acad. Press., New York 1963.
- 99) T. B. Andersen, H. B. Callen, Phys. Rev. **168**(1964), A1 0681.
- 100) J. Feder, E. Pytte, Phys. Rev. **168**(1968),640.
- 101) K. W. Blazey, H. Roher, Phys. Rev. **171**(1968),574.

- 102) Y. Shapira, S. Foner, Phys. Rev. **B 1**(1970),3083.
- 103) N. F. Oliveira, S. Foner, Y. Shapira, T. B. Reed, Phys. Rev. **B 5**(1972), 2634.
- 104) Y. Shapira, E. J. MacNiff, N. F. Oliveira, E. D. Honing, K. Dwight, A. Wold, Phys. Rev. **37**( 1988),411.
- 105) H. Falk, Phys. Rev. **133**(1964), A1382.
- 106) F. H. Anderson, H, B, Callen, Phys. Rev. **136**(1964), A1068.
- 107) W. Henry, Phys. Rev. **94**(1954),1146.
- 108) H. B. Callen, H. Rohrer, H. Thomas, J. Appl. Phys. **40**(1969), 1023.
- 109) J. K. Furdyna, N. Samm1h, R. B. Frankel, J. Spalek, Phys. Rey. B **37**( 1988),3707.
- 110) V. Bindilatti, E. ter Haar, N. F. Oliyeira, Y. Shapira, M. T. Liu, Phys. Rey. Lett. **80**(1998), 5425.
- 111) V. Bindilatti, E. ter Haar, N. F. Oliyeira, Y. Shapira, M. T. Liu, J. Appl. Phys. **85**( 1999), 5950.
- 112) Y. Shapira, N. F. Oliyeira, Phys. Rey. B **35**(1987), 6888.
- 113) J. Feinleib, C. R. Pidgeon, Phys. Rey. Lett. **23**(1969),1391.
- 114) F. Masset, Phys. Rey. B 3(1971), 2364.
- 115) K. W. Blazey, H. Rohrer, R. Webster, Phys. Rey. B **4**( 1971),2287.
- 116) R. Rimet, C. Shlenker, D. Frunchm1, J. Physique **43**(1982),1759.
- 117) A. Lewicki, J. Spalek, J. K. Furdyna, R.. R. Galazka, Phys. Rey. B **37**(1988), 1860.
- 118) M. Morocoima, *Algunas Propiedades de las Aleaciones Semiconductoras Semimagnéticas  $II_{1-z}MnzIII_2VI_4$  (II=Cd,Zn; III=Galn;VI=Se,Te)*, Tesis M. Se., Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela, 1998.

**Anexos**

**Publicaciones.**

[www.bdigital.ula.ve](http://www.bdigital.ula.ve)

C.C.Reconocimiento

## Magnetic spin-flop and magnetic saturation in $\text{Ag}_2\text{FeGeSe}_4$ , $\text{Ag}_2\text{FeSiSe}_4$ and $\text{Cu}_2\text{MnGeSe}_4$ semiconductor compounds

M. Quintero<sup>a,\*</sup>, R. Cadenas<sup>a</sup>, R. Tovar<sup>a</sup>, E. Quintero<sup>a</sup>, J. Gonzalez<sup>a</sup>, J. Ruiz<sup>a</sup>,  
J.C. Woolley<sup>b</sup>, G. Lamarche<sup>b</sup>, A-M. Lamarche<sup>b</sup>, J.M. Broto<sup>c</sup>,  
H. Rakoto<sup>c</sup>, R. Barbaste<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Facultad de Ciencias, Departamento de Física, Centro de Estudios de Semiconductores, Universidad de Los Andes, Mérida, 5101, Venezuela

<sup>b</sup>Ottawa-Carleton Institute for Physics, University of Ottawa, Canada K1N6N5

<sup>c</sup>LPMC-SNCMP INSA Complexe Scientifique de Rangueil, F-31077 Toulouse Cedex, France

### Abstract

Measurements of magnetization ( $M$ ) at helium temperatures and with pulsed magnetic fields up to 32 T, have been made on polycrystalline samples of the three compounds  $\text{Ag}_2\text{FeGeSe}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{FeSiSe}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{MnGeSe}_4$ . All three compounds have orthorhombic symmetry, with the wurtz-stannite structure, and have semiconductor properties. The resulting curves of  $M$  versus  $B$  have been used to give information on the magnetic spin-flop and magnetic saturation transitions. The observed values of the spin-flop field  $B_f$  differ appreciably for the three cases, with mean values of 0.35 T for  $\text{Ag}_2\text{FeSiSe}_4$ , 4.0 T for  $\text{Cu}_2\text{MnGeSe}_4$  and 13.5 T for  $\text{Ag}_2\text{FeGeSe}_4$ . The saturation behavior is also very different from one compound to another. In the case of  $\text{Ag}_2\text{FeSiSe}_4$ , the magnetization curve at low fields ( $< 3$  T) is quite different for the cases of pulsed field and steady field measurements. This is attributed to domain effects, with  $\text{Ag}_2\text{FeSiSe}_4$  showing weak ferromagnetic behavior because of crystallographic spin-canting. This effect can also be the cause for the very low value of  $B_f$  in this compound. © 2001 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Quaternary magnetic semiconductors; Antiferromagnetic spin-flop; Saturation field

### 1. Introduction

Quaternary magnetic semiconductors have been investigated recently as possible new materials for semiconductor devices [1]. In part of a current research programme, the magnetic behavior of the compounds  $\text{Ag}_2\text{FeSiSe}_4$  (AFS),  $\text{Ag}_2\text{FeGeSe}_4$  (AFG) and  $\text{Cu}_2\text{MnGeSe}_4$  (CMG) is being investigated. All these compounds have orthorhombic

symmetry, with wurtz-stannite structure [2,3], and are basically antiferromagnetic [4]. The samples used in the present work are polycrystalline. Here, the magnetic behavior at high magnetic fields is determined.

Theoretical analysis (e.g. [5,6]) shows that for an antiferromagnetic material, in the field-temperature ( $B$ - $T$ ) plane of the magnetic phase diagram, three phases can occur: the paramagnetic ( $P$ ); the antiferromagnetic ( $AF$ ) and the spin-flop ( $SF$ ) phases. The analyses have been mainly concerned with uniaxial materials with an easy-axis  $z$ , and it is seen that the detail of the diagram depends on the

\* Corresponding author.

E-mail address: mquinter@ciens.ula.ve (M. Quintero).

orientation of the magnetic field applied along the  $z$  direction. Lines of interest in the diagram are the transitions between the phases, i.e. AF–SF, ( $B_f$ ), the spin-flop field, and AF– $P$  and SF– $P$ , ( $B_s$ ), the saturation field. In the present work, measurements were made to investigate  $B_f$  and  $B_s$  at helium temperatures.

## 2. Samples and measurements

The polycrystalline samples used were prepared by the melt and anneal technique [3]. Measurements of magnetization  $M$  as a function of applied field  $B$  were made at helium temperatures (a) using the high field pulsed technique (Toulouse) [4] for fields up to 35 T, and (b) using the SQUID steady-field system (Merida) [4] with fields up to 6 T.

## 3. Results and analysis

Since the present work was done on polycrystalline orthorhombic samples, the theory mentioned above cannot be expected to explain the present data quantitatively. However, it is useful in a qualitative discussion of the results. Figs. 1 (AFG), 2 (AFS) and 3 (CMG) show the variations of  $M$  with  $B$  obtained for the three compounds with

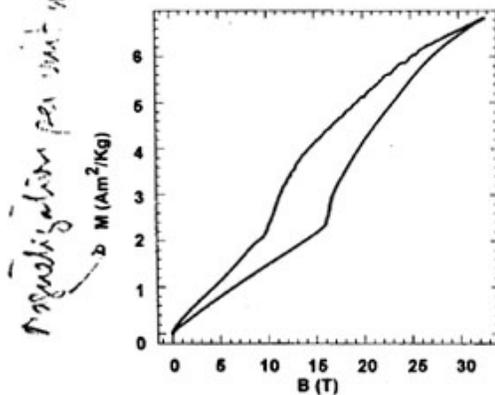


Fig. 1.  $\text{Ag}_2\text{FeGeSe}_4$ . Variation of magnetization  $M$  with applied magnetic field  $B$  showing spin-flop behavior, for measurements using pulsed field system.

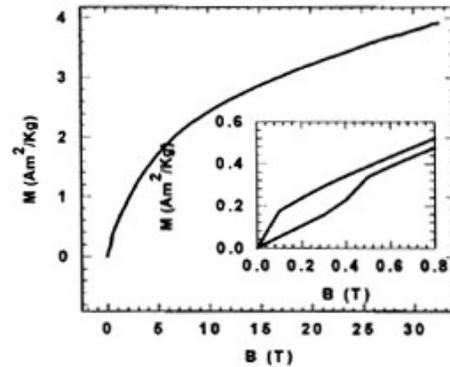


Fig. 2.  $\text{Ag}_2\text{FeSiSe}_4$ . Variation of magnetization  $M$  with applied magnetic field  $B$ , for measurements using pulsed field system. Inset: Expanded version of graph to show spin-flop behavior.

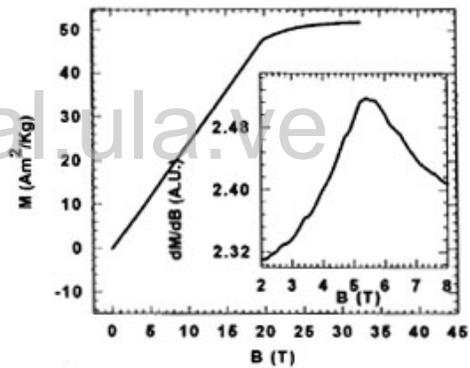


Fig. 3.  $\text{Cu}_2\text{MnGeSe}_4$ . Variation of magnetization  $M$  with applied magnetic field  $B$  showing saturation at 20 T, for measurements using pulsed field system. Inset: Derivative  $dM/dB$  curve to show the spin-flop transition.

the pulsed system, while Fig. 4 shows the  $M$  versus  $B$  data obtained for AFS with the steady-field technique.

Considering first the spin-flop behavior, in Fig. 1 the  $B_f$  transition for AFG is clearly seen. It is observed that an appreciable hysteresis is present, with  $B_f$  having a value of 16.2 T with increasing  $B$  and approximately 10 T for decreasing  $B$ . The theoretical analysis in Ref. [6] indicated that

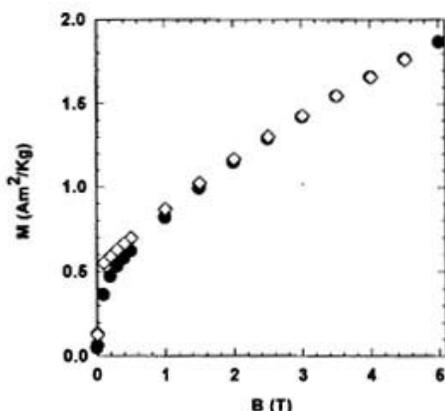


Fig. 4.  $\text{Ag}_2\text{FeSiSe}_4$ . Variation of magnetization  $M$  with applied magnetic field  $B$ , for measurements using a steady field system.

hysteresis should occur, but it was not observed in that work on single crystal  $\text{GdAlO}_3$ . For the AFS and CMG data, no such large  $B_f$  effect was observed. However, in Fig. 2, the amplified curve in the inset shows a small  $B_f$  transition at relatively very low values of  $B$ , with  $B_f$  values of 0.4 and 0.2 T for the up and down cases. Similarly, in the CMG data, no  $B_f$  transition is easily seen, but the inset in Fig. 3 gives a derivative  $dM/dB$  curve for the up run, which shows a small transition, the temperature behavior of which shows spin-flop form, with a  $B_f$  of approximately 5 T. A corresponding value of  $\approx 4$  T is obtained for the down run.

When the results from the steady-field measurements on AFG and AFS were compared with the pulse field data (in the range  $0 < B < 6$  T), it was found that for AFG the data were in reasonable agreement. However, for AFS the two  $M$  versus  $B$  curves were very different (Figs. 2 and 4). The steady-field data at low  $B$  is typical of weak ferromagnetic behavior, and is attributed to the canting of the mainly AF spins resulting in a small ferromagnetic component. The curve of magnetic susceptibility versus temperature shows agreement with this [7]. From the data, the canting angle  $\delta$  is estimated to be between 1 and 2°. This behavior is not seen in the pulsed field data because the ferromagnetic domain relaxation time is too long for

the effect to be observed in the rapid rise-time of the pulse.

This weak ferromagnetic component can also explain the very low value of  $B_f$  for AFS. An approximate analysis of the AF spin-flop behavior [5] indicates that  $B_f^2 = \{2K/(\chi_2 - \chi_1)\}$ , where  $\chi_1$  and  $\chi_2$  are the susceptibility with  $B$  parallel and perpendicular to  $z$ , respectively. If a small ferromagnetic component is added to the analysis, the modified relation becomes  $B_f^2 = [2K/(\chi_2 - \chi_1) \cos \delta + \chi_m \sin^2 \delta]$ , where  $\chi_m$  is the ferromagnetic susceptibility. Since  $\chi_m$  will be much larger than  $\chi_1$  or  $\chi_2$ , even a small value of  $\delta$  will result in a large reduction in  $B_f$  compared with the purely AF case.

With regard to the saturation field  $B_s$ , a transition is clearly observed only in the case of CMG (Fig. 3), where the transition is seen at 20.0 T. With AFG and AFS (Figs. 1 and 2), for fields above  $B_f$ , in both cases the  $M$  versus  $B$  graph shows continuous curvature up to the highest value of  $B$  observed. This behavior is due to the polycrystalline nature of the orthorhombic samples, which results in all possible values of  $\theta$ , the angle between  $B$  and  $z$ , being present in each sample. Theoretical analysis [8] shows that the spin-flop transition is discontinuous at  $B_f$  when  $\theta = 0^\circ$  but, as  $\theta$  increases, becomes a smooth curve extending over a range of  $B$  that increases as  $\theta$  increases, with  $M$  versus  $B$  becoming a straight line at  $\theta = 90^\circ$ . It is also found [6] that the value of  $B_s$  varies with  $\theta$ ,  $B_s$  increasing as  $\theta$  increases. On this basis, Fig. 5a shows a schematic diagram of typical forms to be expected for the  $M$  versus  $B$  curves for different values of  $\theta$ . Fig. 5b shows the form to be expected from a summation over all values of  $\theta$ , which corresponds to the results observed for AFG and AFS. A tangent through the origin to this curved part of the graph, as in Fig. 5b, gives an estimate of where the SF-P saturation transition starts to occur. Thus for AFG (Fig. 1),  $B_s$  starts at about 27 T and continues above 35 T. In the case of AFS (Fig. 2), the onset of the saturation transition occurs at about 1 T. However, it appears that the  $B_f$  and  $B_s$  transitions overlap appreciably, so that it is difficult to make any estimates of range. Again, the very low values for  $B_s$  are probably due to the effects of spin canting. For CMG (Fig. 3), the behavior is very different, with  $B_s$  extending over a small range, 20–23 T.

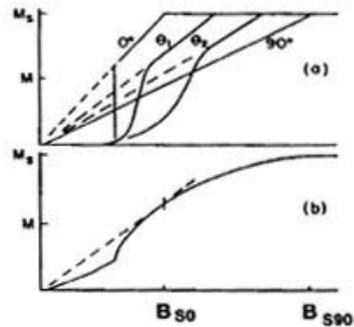


Fig. 5. (a) Schematic diagram to show the variation of magnetization  $M$  with applied field  $B$  for various values of  $\theta$ , the angle between  $B$  and the easy direction of magnetization  $z$ . (b) Expected variation of  $M$  with  $B$  obtained by summing over all values of  $\theta$  occurring in a polycrystalline sample.  $B_{c_0}$  and  $B_{m_0}$  are the values of  $B$ , for  $\theta$  of  $0^\circ$  and  $90^\circ$ , respectively.

#### 4. Conclusions

All three compounds show the expected magnetic phase diagram form with both  $B_f$  and  $B_s$  present and hysteresis in the  $B_f$  values. In each case, both  $B_f$  and  $B_s$  are observed over a range of  $B$  values because of the polycrystalline nature of the samples. However, the overall magnetic behavior

is very different in the three cases. With AFG and AFS, the difference is mainly due to the fact that AFG is purely AF, while AFS shows weak ferromagnetic form due to crystallographic spin canting. Previous crystallographic work has indicated that the detailed structure of CMG is probably different from AFG and AFS [3,9], which could account for the differences in the magnetic behavior.

#### References

- [1] T. Fries, Y. Shapira, F. Palacios, M.C. Moron, G.J. McIntyre, R. Kershaw, A. Wold, E.J. McNiff Jr, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 5424.
- [2] W. Schafer, R. Nitsche, *Mat. Res. Bull.* 9 (1974) 645.
- [3] M. Quintero, A. Barreto, P. Grima, R. Tovar, G. Sánchez, P.J. Ruiz, J.C. Woolley, G. Lamarche, A.-M. Lamarche, *Mat. Res. Bull.* 34 (1999) 2263.
- [4] E. Quintero, R. Tovar, M. Quintero, J. Gonzalez, J.M. Broto, H. Rakoto, R. Barberte, J.C. Woolley, G. Lamarche, A.-M. Lamarche, *J. Magn. Magn. Mater.* 210 (2000) 208.
- [5] Y. Shapira, S. Foner, *Phys. Rev. B* 1 (1970) 3083.
- [6] K.W. Blazey, H. Rohrer, R. Webster, *Phys. Rev. B* 4 (1971) 2287.
- [7] M. Quintero, to be published.
- [8] S. Foner, in: G.T. Rado, H. Suhl (Eds.), *Magnetism*, Vol. 1, Academic Press, New York, 1963, p. 388.
- [9] A.-M. Lamarche, A. Willsher, L. Chen, G. Lamarche, J.C. Woolley, *J. Sol. State Chem.* 94 (1991) 313.



Pergamon

Materials Research Bulletin 37 (2002) 1011–1022

Materials  
Research  
Bulletin

## Crystallographic characterization and magnetic properties of the $\text{MnIn}_{2(1-z)}\text{Ga}_{2z}\text{Se}_4$ alloy system

R. Tovar<sup>a</sup>, M. Quintero<sup>a</sup>, E. Quintero<sup>a</sup>, P. Bocaranda<sup>a</sup>, J. Ruiz<sup>a</sup>,  
R. Cadenas<sup>b</sup>, A.E. Mora<sup>c</sup>, L. Höeger<sup>d</sup>, J.M. Briceño<sup>a</sup>,  
H. Rakoto<sup>d</sup>, J.M. Broto<sup>d</sup>, R. Barbaste<sup>d</sup>

<sup>a</sup>Centro de Estudios de Semiconductores, Departamento de Física, Facultad de Ciencias,  
Universidad de Los Andes, Mérida 5101, Venezuela

<sup>b</sup>Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad del Zulia, Maracaibo, Venezuela

<sup>c</sup>Laboratorio de Análisis Químico y Estructural de Materiales, Departamento de Física,  
Universidad de Los Andes, Mérida 5101, Venezuela

<sup>d</sup>LPMC-SNCMP-INSA Complexe Scientifique de Rangueil, F-31077 Toulouse Cedex, France

(Refereed)

Received 5 February 2000; accepted 26 June 2000

### Abstract

X-ray powder diffraction, differential thermal analysis DTA and magnetic susceptibility  $\chi$  measurements were carried out on polycrystalline samples of the alloy system  $\text{MnIn}_{2(1-z)}\text{Ga}_{2z}\text{Se}_4$ . Magnetization measurements at 2 K in magnetic fields up to 35 T were made on the  $\text{MnIn}_2\text{Se}_4$  and  $\text{MnGa}_2\text{Se}_4$  compounds. From the lattice parameter values, the limits of single-phase solid solution were estimated. At room temperature, the solid solutions extend over the range  $0 < z < 0.30$  for the  $\delta$ -phase and from 0.75 to 1.0 for the  $\eta$ -phase. Values of  $T_N$ , the Néel temperature, were obtained from the cusp in the  $\chi$  versus  $T$  curves. Values of Curie–Weiss temperature  $\theta$  were determined from the  $1/\chi$  versus  $T$  curves for the single-phase samples in each range. The magnetic results indicate that for  $0 < z < 0.30$ , the Mn is randomly distributed over the cation sublattice, the phase having space group  $R\bar{3}m$  and the compound  $\text{MnIn}_2\text{Se}_4$  ( $z = 0$ ) was found to be spin-glass, with  $T_g = 2.75$  K and  $\theta = -94$  K. The high  $z$  single phase  $\eta$  alloys show an ordered distribution of the  $\text{Mn}^{2+}$  ions on the cation sublattice and were antiferromagnetic showing ideal Curie–Weiss behavior, with  $T_N = 8$  K and the Curie–Weiss temperature  $\theta = -24$  K. © 2002 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

**Keywords:** A. Semiconductors; A. Magnetic materials; C. X-ray diffraction; D. Magnetic properties

\* Corresponding author.

E-mail address: rtovar@ciens.ula.ve (R. Tovar).

0025-5408/02/\$ – see front matter © 2002 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.  
PII: S0025-5408(01)00489-5

## 1. Introduction

Over recent years, a great deal of attention has been given to semimagnetic semiconductor alloys whose lattice is made up in part of substitutional magnetic ions. The understanding of magnetic properties of these materials is important not only because of its inherent interest as a problem in magnetism, but also because of its bears on electrical and optical behavior of these materials. Exchange causes novel spin-dependent phenomena in such materials including giant spin-splitting of the bands, large Faraday rotations, magnetic polarons, etc. [1].

The materials that have been most studied are the semimagnetic semiconductor alloys obtained from the tetrahedrally coordinated  $A^{II}B^{VI}$  semiconductor compounds by replacing a fraction of the group  $A^{II}$  cations by manganese, e.g.  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  [1]. Similar alloys can be obtained by introducing manganese into the equivalent ternary compounds, the tetrahedrally coordinated  $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$  chalcopyrites, e.g.  $CuInTe_2$ . One way of introducing Mn into these chalcopyrites is to form alloys with  $MnTe$ , e.g.  $(CuIn)_{1-x}Mn_xTe_2$ . These alloys have been investigated in some detail [2–4].

Another group of compounds that shows the tetrahedrally bonded form and contain Mn are the  $MnB_2^{III}C_4^{VI}$  compounds, e.g.  $MnIn_2Te_4$ , which have a defect  $I\bar{4}2m$  tetragonal structure closely related to the  $I\bar{4}2d$  [5,6]. It has been shown, for the  $MnB_2^{III}C_4^{VI}$  compounds, that those in which the Mn atoms are disordered have very different magnetic behavior from those showing an ordered Mn arrangement. In recent work [7,8] the magnetic behavior was studied for the  $MnGa_2Se_4$ ,  $MnIn_2Se_4$  and  $MnIn_2Te_4$  compounds and for some alloy systems of which they are components. It was found that when the Mn and Ga/In atoms are ordered on the cation sublattice, as in the case for  $MnGa_2Se_4$ , the compound shows almost ideal antiferromagnetic behavior. However, when the Mn and Ga/In atoms are randomly mixed in the sublattice, as in the case for  $MnIn_2Te_4$ , the compound shows spin-glass behavior. It was found that these conditions apply also in the various alloy systems and it was shown [7,8] that values of the Curie–Weiss constant  $\theta$ , determined from magnetic susceptibility measurements, gave a very good indication of the ordered arrangement of the Mn atoms in the various materials.

In the present work, the alloy system  $MnIn_{2(1-x)}Ga_{2x}Se_4$  was investigated. This system differs from those considered in previous works in that the  $Mn^{2+}$  ions are present in the terminal compounds, i.e.  $MnIn_2Se_4$  and  $MnGa_2Se_4$ , so that the alloy samples are obtained by mixing the In and Ga atoms. Earlier crystallographic studies made on the terminal compounds have shown that the crystal structure of  $MnGa_2Se_4$  is a defect tetragonal chalcopyrite ( $\eta$ -phase) with lattice parameters  $a = 5.674 \text{ \AA}$  and  $c = 10.757 \text{ \AA}$ , isomorphous with  $CdGa_2S_4$ , space group  $I\bar{4} \text{ (Fm} \bar{3}m)$ ; while for  $MnIn_2Se_4$ , the structure is trigonal ( $\delta$ -phase), with space group  $R\bar{3}m$  and lattice parameter values  $a = 4.051 \text{ \AA}$  and  $c = 39.46 \text{ \AA}$  [8,9]. For the case of  $MnGa_2Se_4$ , the lattice vacancies and the Ga and Mn atoms are ordered on the cation sublattice, but for  $MnIn_2Se_4$ , the Mn and In atoms are randomly distributed on these sites.

For the alloy system,  $MnIn_{2(1-x)}Ga_{2x}Se_4$ , measurements of X-ray diffraction, differential thermal analysis (DTA) and magnetic susceptibility  $\chi$  were made for a

wide range of  $z$  values. From the resulting data, the limits of single-phase solid solution were estimated and the values of the Curie–Weiss  $\theta$  temperature used to indicate the ordering of the  $\text{Mn}^{2+}$  ions in the various single-phase fields.

## 2. Sample preparation and experimental techniques

The polycrystalline samples of  $\text{MnIn}_{2(1-z)}\text{Ga}_{2z}\text{Se}_4$  used in this study were prepared by the melt and anneal technique [1]. In each case, the components of 1 g sample were made from the appropriate amounts of the elements and were sealed under vacuum in small quartz ampoules, which had previously been carbonized to prevent interaction of the components with the quartz. The components were melted together at 1150 °C for about an hour, annealed to equilibrium at 500 °C, then cooled to room temperature by leaving the ampoule in the switched-off furnace.

In every case, X-ray powder photographs were taken at 300 K on a Kodak DEF-392 film with a calibrated Guinier de Wolf camera (Enraf–Nonius FR552) using Cu ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) radiation, to check the equilibrium conditions as well as the presence of secondary phases. It was found that an annealing period from 20 to 30 days produces specimens with good equilibrium conditions. After the equilibrium condition of the prepared sample was checked, the angular,  $2\theta$ , peak positions were measured visually with an Enraf–Nonius FR508V52 optical system. The X-ray diffraction patterns, obtained for each sample, were indexed with the computer program DICVOL91 [12] using an absolute error of  $0.05^\circ (2\theta)$  in the calculations.

The composition of the  $\text{MnIn}_{2(1-z)}\text{Ga}_{2z}\text{Se}_4$  alloys was determined by an energy dispersive spectrometer Kevex model Delta-3 attached to a Hitachi scanning electron microscope model S-2500. The standard error in the analysis was about  $\pm 10\%$ . The chemical analysis results for the samples shown by X-ray data to be single phase are given in Table 1 from which it is seen that the experimental data agree with the calculated ones and thereby confirm the stoichiometry of the materials.

Phase transition temperatures were obtained from DTA measurements using a Perkin Elmer DTA-7 equipment with gold used as reference material. The charge was of powdered alloy of approximately 100-mg weight. Values of the melting point for the materials were obtained from the peaks on the DTA cooling curves. Each phase transition temperature was determined from the base line intercept of the tangent to the leading edge of the peak in the difference signal. Both heating and cooling runs were carried out for each sample.

For each single-phase sample, magnetic susceptibility measurements as a function of the temperature  $T$  from 2 to 300 K were made using a Quantum Design MPMS-5 SQUID magnetometer with an external magnetic field of  $1 \times 10^{-2}$  T. The resulting  $1/\chi$  versus  $T$  curves were analyzed to give various magnetic parameters, as discussed below.

In the case of the  $\text{MnIn}_2\text{Se}_4$  and  $\text{MnGa}_2\text{Se}_4$  compounds, magnetization measurements were performed using the high magnetic field facilities in Toulouse. The field is produced by the discharge of a capacitor bank in a resistive copper coil. The

Table 1  
Chemical analysis results for the system  $\text{MnIn}_{2z(1-z)}\text{Ga}_2\text{Se}_4$

$z$	Mn (atomic %)		In (atomic %)		Ga (atomic %)		Se (atomic T)	
	Nominal	Observed	Nominal	Observed	Nominal	Observed	Nominal	Observed
0.0	14.29	14.57	28.57	28.04	–	–	57.14	57.39
0.05	14.29	14.19	27.14	26.09	1.43	1.41	57.14	58.30
0.10	14.29	14.02	25.71	23.88	2.85	2.99	57.14	58.10
0.15	14.29	15.14	24.29	23.06	4.28	4.47	57.14	57.32
0.20	14.29	13.64	22.85	20.95	5.71	5.77	57.14	59.64
0.25	14.29	13.99	21.42	20.84	7.14	7.45	57.14	57.71
0.30	14.29	14.47	20.00	18.46	8.57	8.53	57.14	58.54
0.75	14.29	15.35	7.14	7.99	21.43	15.55	57.14	61.10
0.80	14.29	14.50	5.71	5.78	22.86	18.58	57.14	61.12
0.85	14.29	14.47	4.24	3.76	29.29	25.64	57.14	56.14
0.90	14.29	12.40	2.86	2.49	25.71	25.33	57.14	59.79
0.95	14.29	12.63	1.42	1.24	27.14	25.54	57.14	60.60
1.00	14.29	13.43	–	–	28.57	30.48	57.14	56.09

maximum field (35 T) is reached within 100 ms and the decreasing time is 300 ms. In order to measure the magnetization, two pick up coils are mounted to give zero induced voltage in absence of the sample. The signal in the presence of sample is proportional to the derivative of its magnetization.

www.bdigital.ula.ve

### 3. Results

#### 3.1. X-ray and DTA results

The X-ray results showed that a limited range of single-phase behavior occurred at both ends of the diagram, while in the intermediate range, the presence of two phases was observed. The single-phase at low  $z$  ( $0 \leq z \leq 0.30$ ) was seen to have a trigonal  $\delta$ -phase (space group  $R\bar{3}m$ ). At the  $\text{MnGa}_2\text{Se}_4$  end of the diagram ( $0.75 \leq z \leq 1.0$ ), a defect tetragonal structure, i.e. with one in four cation sites being vacant,  $\eta$ -phase with a space group  $I\bar{4}$  was observed. Appropriate lattice parameter  $a$ ,  $c$  and  $c/a$  values were determined for all samples and these are listed in Table 2. It was found that in the range of the tetragonal  $\eta$ -phase the variation of this parameter with  $z$  can be taken, within the limits of experimental errors, as linear. While in the case of low  $z$ , i.e. in the range of trigonal  $\delta$ -phase, the variation of the parameter  $a$  with  $z$  can be fitted, within the limits of experimental errors, to a quadratic relation, the equations obtained are:

$$a_{\delta}(z) = 4.0498 - 5.7138 \times 10^{-3}z - 0.3619z^2 (\text{\AA}), \quad 0 \leq z \leq 0.3$$

$$a_{\eta}(z) = 5.7704 - 0.098z (\text{\AA}), \quad 0.75 \leq z \leq 1$$

Table 2

Lattice parameter and melting temperature values for the system  $\text{MnIn}_{2(1-z)}\text{Ga}_2\text{Se}_4$ 

$z$	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$cta$	$T_m$ (°C)
0.00	4.050	39.358	9.719	1020.0
0.05	4.049	39.583	9.775	1033.0
0.10	4.044	39.773	9.833	1026.6
0.15	4.041	39.775	9.843	1008.8
0.20	4.035	39.371	9.757	1005.2
0.25	4.026	39.633	9.819	975.0
0.30	4.015	39.396	9.863	970.3
0.35	4.014	39.744	9.901	972.9
0.40	4.014	39.750	9.903	965.5
0.45	4.014	39.748	9.903	960.4
0.50	4.014	39.752	9.904	957.1
0.55	4.014	39.750	9.903	951.6
0.60	4.014	39.750	0.000	939.8
0.65	5.697	10.794	1.895	936.3
0.70	5.697	10.792	1.894	924.8
0.75	5.697	10.808	1.897	921.9
0.80	5.692	10.778	1.893	917.3
0.85	5.689	10.770	1.893	923.2
0.90	5.680	10.764	1.895	930.0
0.95	5.676	10.765	1.896	937.8
1.00	5.674	10.757	1.895	950.0

In the intermediate range, i.e.  $0.3 < z < 0.75$ , the values of the lattice parameter  $a$  obtained for the  $\delta$ - and  $\eta$ -phases were found, in each case, to be approximately constant independent of  $z$ , this result shows that a two-phase behavior occurs in this composition range. The resulting lattice parameter values corresponding to the  $\text{MnIn}_2\text{Se}_4$  and  $\text{MnGa}_2\text{Se}_4$  compounds are in good agreement with the previously published data [11].

From the DTA results, it was found that at  $z = 0$ ,  $\text{MnIn}_2\text{Se}_4$ , transitions were observed at 350, 750, 910, 980 and 1020 °C in agreement with those previously published [9]. While in the case of  $\text{MnGa}_2\text{Se}_4$  ( $z = 1.0$ ), transitions were detected at 550, 605, 760, 900 and 955 °C, also in good agreement with the corresponding values obtained from other systems for which this compound is component [11, 10]. These compounds were found to have a peritectic melt and the same result was observed for each composition  $z$ . The melting temperature values estimated from the cooling DTA data are given in Table 2.

### 3.2. Magnetic results

Measurements of magnetic susceptibility  $\chi$  were made on samples shown by the X-ray photographs to be single phase. The resulting graphs of  $1/\chi$  versus  $T$  were found to be very similar in form to those reported previously for  $\text{MnB}_2^{\text{III}}\text{C}_4^{\text{VI}}$  and for some

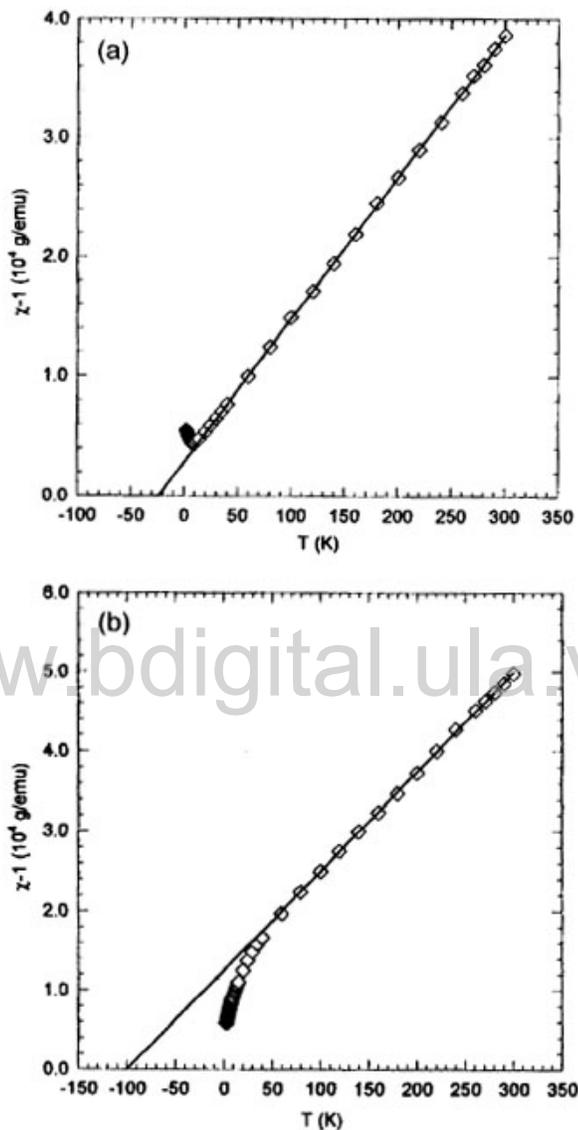


Fig. 1. Typical  $1/\chi$  vs.  $T$  curves for the  $\text{MnIn}_{2(1-z)}\text{Ga}_{2z}\text{Se}_4$  alloys: (a) sample with  $z = 0.9$ , (b) sample with  $z = 0.2$ .

alloys systems of which they are components [7,8,17,18]. Typical curves for each single-phase fields are shown in Fig. 1, (a) and (b) for  $z = 0.9$  and 0.2, respectively. Fig. 2 shows the obtained  $M$  versus  $H$  curves at 2 K for the  $\text{MnIn}_2\text{Se}_4$  and  $\text{MnGa}_2\text{Se}_4$  compounds. For the sake of space, a complete quantitative analysis of  $M(H)$  curves obtained at various temperatures for these compounds will be given in a further work.

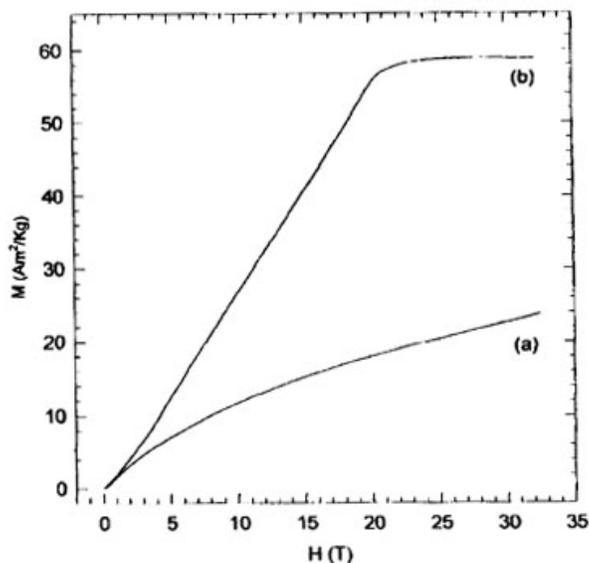


Fig. 2. Variation of magnetization,  $M$  with applied magnetic field,  $H$  at 2 K for (a)  $\text{MnIn}_2\text{Se}_4$  and (b)  $\text{MnGa}_2\text{Se}_4$ .

www.bdigital.ula.ve

It is seen from Fig. 1a that in the range  $0.75 < z < 1.0$  ( $\eta$  field) the samples showed ideal antiferromagnetic behavior, giving a linear  $1/\chi$  versus  $T$  form down to the Néel temperature  $T_N$ , which was observed as a sharp cusp in the graph. However, alloys in the range  $0 < z < 0.30$  ( $\delta$  field) (Fig. 1b), the  $1/\chi$  versus  $T$  curves showed deviations from the linear Curie–Weiss behavior at lower temperatures, indicating either spin-glass behavior or a mixture of part spin-glass and part antiferromagnetic form [11]. In all cases, the linear regions of the  $1/\chi$  versus  $T$  graphs were extrapolated to obtain values of the Curie–Weiss temperature  $\theta$ .

As mentioned above, the curve in Fig. 1a, for a sample with  $z = 0.9$ , shows a linear  $1/\chi$  variation with  $T$  over the complete range investigated, with a Curie–Weiss  $\theta$  value of  $-24$  K. The curve in Fig. 1b, for the  $z = 0.2$  sample, is linear down to approximately 50 K, but then deviates appreciably from the Curie–Weiss behavior. In this case extrapolation of the linear region of the curve gave a value for  $\theta$  of about  $-100$  K.

As was shown previously [17–19], the antiferromagnetic behavior occurs when the Mn atoms are ordered on the cation sublattice, while disordered, random distribution of the Mn results in the spin-glass behavior. Thus the value of  $\theta$  obtained from the magnetic susceptibility measurements gives a very good indication of the degree of order of the Mn on the cation sublattice. The resulting values of  $\theta$  and  $T_N$  as a function of  $z$  are shown in Figs. 3 and 4, respectively.

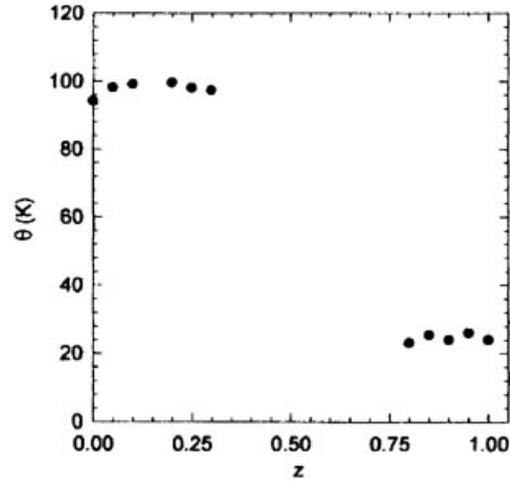


Fig. 3. Variation of the magnitude of the Curie-Weiss temperature  $\theta$  (which itself is negative) as a function of  $z$  for the  $\text{MnIn}_{2(1-z)}\text{Ga}_{2z}\text{Se}_4$  alloys.

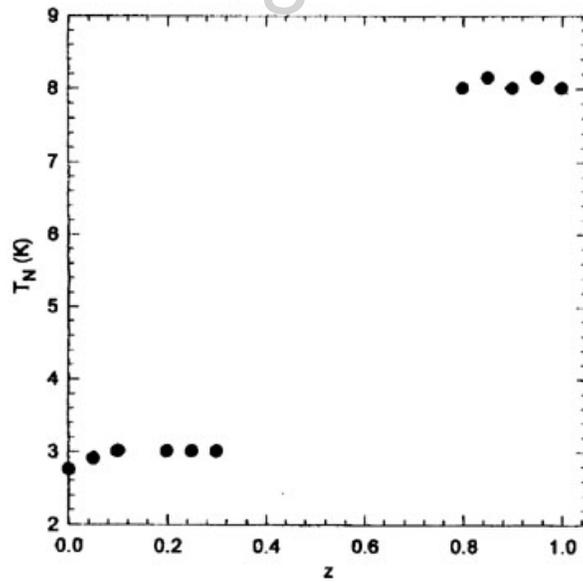


Fig. 4. Variation of the Néel temperature  $T_N$  and  $z$  for the  $\text{MnIn}_{2(1-z)}\text{Ga}_{2z}\text{Se}_4$  alloys.

#### 4. Analysis and discussion

As indicated above, at low temperatures two single-phase solid fields occur. The first one ( $\delta$ ) having trigonal lattice based on a close-packed Se sublattice with the Mn and In atoms occupying both tetrahedral and octahedral interstices of the Se sublattice. The second one ( $\eta$ ) having body-centered tetragonal lattice based on some cation ordering in the zincblende sublattice. With the polycrystalline samples used in the present work, it is quite difficult to make any estimate from the powder X-ray data of the arrangement of the Mn in each lattice. However, as was shown previously [8,11,19,20] for alloys of similar phase diagrams, the values of the Curie–Weiss constant  $\theta$  determined from magnetic measurements give a good indication of the ordering of the Mn atoms in the lattice. Thus, in the present work, the values of  $\theta$  shown in Fig. 3 can be used to give information on the form of the  $\delta$ - and  $\eta$ -phases.

For ordered structures which have a body-centered tetragonal structure with  $c/a \approx 2$ , based on a cubic zincblende type subcell, the anions form a cubic close-packed lattice. The cations sites form four different pairs, the sites in each pair being identical because of the body-centered symmetry, and these can be conveniently labeled:

- (i) 0, 0, 0 and 1/2, 1/2, 1/2
- (ii) 1/2, 1/2, 0 and 0, 0, 1/2
- (iii) 0, 1/2, 1/4 and 1/2, 0, 3/4
- (iv) 1/2, 0, 1/4 and 0, 1/2, 3/4

These positions can also be labeled according to the standard crystallographic nomenclature, viz.

$$\bar{4} : \text{(i) } - 2a, \text{ (ii) } - 2b, \text{ (iii) } - 2c, \text{ and (iv) } - 2d$$

$$\bar{4}2m : \text{(i) } - 2a, \text{ (ii) } - 2b, \text{ (iii) and (iv) } - 4d$$

i.e. (iii) and (iv) must be identical.

$$\bar{4}2d : \text{(i) and (iii) } - 4a, \text{ (ii) and (iv) } - 4b,$$

i.e. (i) and (iii) are identical, and (ii) and (iv) are identical.

In previous work [11], it was found that if the Mn atoms are present over (a) on only one of the four different sites (resulting in  $\bar{4}$  or  $\bar{4}2m$  or symmetry) or (b) on two of the four different sites (as is required for  $\bar{4}2d$ ), with antiferromagnetic exchange between the Mn atoms, no frustration occurs, the material shows the ideal Curie–Weiss behavior described above, and it shows antiferromagnetic behavior at low temperatures.

For the cases when the Mn atoms are randomly distributed over (c) three different sites or (d) over all available sites, with antiferromagnetic interaction between the Mn atoms, frustration will always occur, the geometry of the occupied sites being identical with that for face-centered cubic case.

As shown previously [11], when the alloy system is produced by substituting a fraction of non-magnetic cations by Mn atoms the values of  $\theta$  are found to vary linearly with the Mn concentration, for a given Mn concentration, a change in the ordering of the non-magnetic cations causes only a small change in the value of  $\theta$ .

Returning to the magnetic data, Figs. 1 and 4 show the variation of  $\theta$  and  $T_N$  with  $z$  for the present alloys. It is seen from Fig. 3 that the  $\theta$  values fall into two different groups. For all of the  $\text{MnGa}_2\text{Se}_4$ -rich samples ( $z > 0.75$ ), the  $1/\chi$  versus  $T$  curves are of type shown in Fig. 1a, and values of  $\theta$  are relatively low and, within experimental limits remain constant with  $z$ . Also, magnetic susceptibility measurements carried out under zero-field cooling (ZFC) and field cooling (FC) on each sample gave identical results, i.e. no temperature hysteresis was observed for the  $\eta$ -phase samples. These results indicate that, in this field  $\eta$ , the Mn atoms are ordered on the cation sublattice in such a way that magnetic frustration does not occur below the magnetic ordering temperature  $T_N$ . Thus, the Mn atoms are situated on one type of site, e.g. on site (i), or on two sites, e.g. on (i) and (iii) sites, but not on three or four types of site, since this would result in frustration. For the space group  $I\bar{4}$ , which is the only tetragonal form in the present alloy system, the occupation of two sites, e.g. (i) and (iii), is ruled out in this case. Thus, for  $I\bar{4}$ , symmetry sites are occupied as (i) Mn, (ii) Ga or In, (iii) Ga or In, and (iv) vacancy.

For the  $\text{MnIn}_2\text{Se}_4$ -rich alloys with trigonal symmetry ( $0 < z < 0.30$ ), the  $1/\chi$  versus  $T$  curves are of type shown in Fig. 1b giving higher values of  $\theta$  as seen in Fig. 3. Again these values remained constant with  $z$ . It was found that the  $\chi(T)$  ZFC and FC curves split at the critical temperature for each sample, i.e. temperature hysteresis was observed in this  $\delta$ -phase range, see Fig. 5. With the difference in symmetry, it is not possible to draw any detailed conclusions in this case, but again it is seen that the values of  $\theta$  and the large deviations from Curie–Weiss behavior confirm that the Mn atoms are distributed at random on the cation sublattice, resulting in a spin-glass behavior.

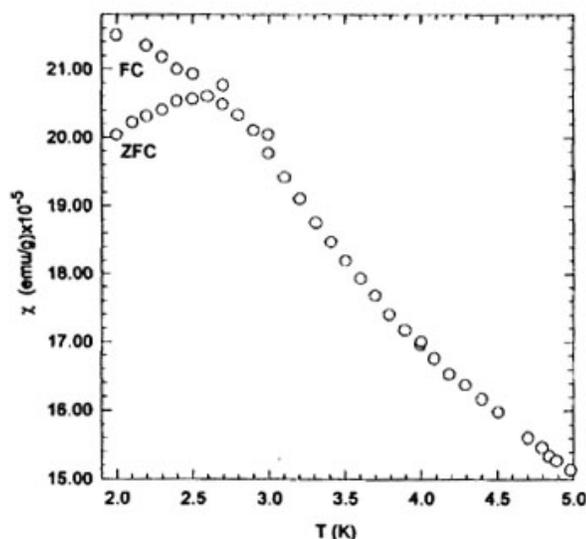


Fig. 5. Variation of ZFC and FC susceptibility  $\chi$  with  $T$  for the  $\text{MnIn}_2\text{Se}_4$  compound.

Another point that support the above interpretation is that, as observed in Fig. 3, the value of the saturation field  $H_s$  for  $\text{MnGa}_2\text{Se}_4$  is lower than the  $H_s$  value of  $\text{MnIn}_2\text{Se}_4$  which was not reached in the present measurements. Hence, these results indicate that the interaction between the  $\text{Mn}^{2+}$  ions is higher for samples in the disordered field in agreement with the higher  $\theta$  values obtained in this  $\delta$  range.

For the case of  $\text{MnIn}_2\text{Se}_4$  ( $z = 0$ ), Döll et al. [11] reported a value for  $\theta$  of  $-60$  K and found no indication of a magnetic transition above 2 K. However, the present data indicate that  $\text{MnIn}_2\text{Se}_4$  has  $\theta = -95$  K and shows a spin-glass transition at  $T_g = 2.75$  K. Because, as indicated above, the magnetic behavior of these materials is sensitive to the detail of Mn distribution on the cation sublattice, it is possible that the differences between the present results and those of Döll et al. are due to differences in the methods used to prepare the  $\text{MnIn}_2\text{Se}_4$  samples.

## 5. Conclusions

The alloys of the form  $\text{A}_{2(1-z)}^{\text{I}}\text{Mn}_z\text{B}_2^{\text{III}}\text{C}_4^{\text{VI}}$  investigated previously [11,19,20] had terminal compounds with very similar structures, i.e. both having tetragonal ordered structures and differing only in symmetry because of different ordering of the cations on the zincblende type substructure. However, in the present  $\text{MnIn}_{2(1-z)}\text{Ga}_z\text{Se}_4$  alloys, the terminal compounds are appreciably different, with  $\text{MnIn}_2\text{Se}_4$  having trigonal symmetry and not being based on the zincblende substructure. As a result, the  $T(z)$  phase diagram is more complicated in this case than in the previous alloys [11]. But even in this system the behavior is found to be very similar to that of the related alloys. Thus, at temperatures close to room temperature, a change in the ordering of the cations occurs and this produces changes in the magnetic behavior and in the lattice parameter values, very similar to those observed in the related alloys systems.

The deviation of the  $1/\chi$  versus  $T$  curves from the linear Curie–Weiss form and the higher  $\theta$  and  $H_s$  values confirm the random distribution of the manganese ions in the trigonal structure of  $\text{MnIn}_2\text{Se}_4$ .

## Acknowledgments

This work was supported by PCP (France)-CONICIT (Venezuela), Nanomaterials and CDCHT-UCLA. One of the authors (M.Q.) is grateful to Prof. M. Goiran for the useful discussions and also for the hospitality during his stay at LPMC-SNCMP-INSA (Toulouse, France).

## References

- [1] J.K. Furdyna, J. Kossut, in: R.K. Willardson, A.C. Beer (Eds.), *Diluted Magnetic Semiconductors, Semiconductors and Semimetals*, Academic Press, New York, 1988, Vol. 25, Chap. 1.