

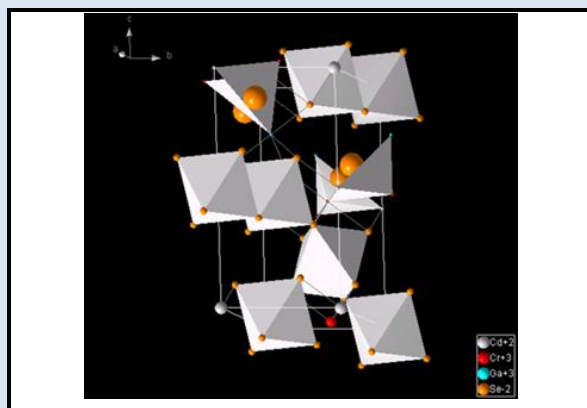
CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MAGNÉTICA DEL COMPUESTO CdGaCrSe_4 Leticia Mogollón^{1*} Vicente Sagredo² y Joao Sinneiker³

1*: Universidad Politécnica Territorial de Mérida “Kléber Ramírez” (UPTMKR). Programa Nacional de Formación en Radioimagenología (PNFR). Grupo de Investigación de Nanotecnología (GINANO). Mérida, Venezuela.

2: Universidad de Los Andes (ULA). Facultad de Ciencias. Departamento de Física. Grupo de Magnetismo. Mérida, Venezuela.

3. Universidad Federal de Rio de Janeiro. Instituto de Física. Brasil.

* e-mail: leticiamogollon@gmail.com, sagredo@ula.ve

**RESUMEN**

El compuesto CdGaCrSe_4 perteneciente a la familia $\text{II III}_2 \text{VI}_4$ muestra interesantes propiedades magnéticas y de transporte para construcción de dispositivos magnéticos. La muestra fue sintetizada por fusión directa de los elementos constituyente en proporciones estequiométricas en una cápsula de cuarzo sellada y calentada hasta 925°C . El crecimiento se realizó por transporte químico en fase de vapor, bajo atmósfera de Selenio, las temperaturas de Carga y de deposición fueron 800°C y 750°C respectivamente, se utilizó el CrCl_3 como agente transportante, el tiempo de crecimiento fue de 20 días. El registro del patrón de difracción de Rayos X en muestra policristalina se realizó en un difractómetro Siemens D5005, operando a 30 Kv y 15 mA, con un monocromador de haz divergente de grafito ($\text{Cu K}\alpha = 1,54056 \text{ (\AA)}$). En una configuración geométrica $\theta/2\theta$ en el rango ($10-100^\circ$) con un paso $0,020^\circ$ y tiempo de conteo de 35s/paso. El indexado y refinamiento indica que cristaliza en una simetría Romboedral perteneciente al Grupo Espacial P-31c, con parámetros de celda $a = 3,6088(6) \text{ \AA}$ y $c = 40,5574(1) \text{ \AA}$. La caracterización magnética de la Magnetización (ZFC y FC) y la Susceptibilidad (χ_{AC}) mostró un comportamiento ferrimagnético a partir de una temperatura de transición $T = 124,07 \text{ K}$, con un $\mu_{\text{efectivo}} = 3,05\mu\text{B}$ y un proceso Reentrant a temperaturas por debajo de 95 K

Palabras Claves: Semiconductores, estructura cristalina, ferrimagnetismo, reentrant.

STRUCTURAL AND MAGNETIC CHARACTERIZATION OF THE CdGaCrSe_4 COMPOUND**ABSTRACT**

The CdGaCrSe_4 compound belonging to the $\text{II III}_2 \text{VI}_4$ family shows interesting magnetic and transport properties for the construction of magnetic devices. The sample was synthesized by direct fusion of the constituent elements in stoichiometric proportions in a sealed quartz capsule and heated to 925°C . The growth was carried out by chemical transport in the vapor phase, under a Selenium atmosphere, the loading and deposition temperatures were 800°C and 750°C respectively, CrCl_3 was used as a transporting agent, the

growth time was 20 days. The recording of the X-ray diffraction pattern in a polycrystalline sample was carried out in a Siemens D5005 diffractometer, operating at 30 Kv and 15 mA, with a graphite divergent beam monochromator ($\text{Cu K}\alpha = 1.54056 \text{ \AA}$). In a configuration geometric $\theta / 2\theta$ in the range ($10^\circ - 100^\circ$) with a step 0.020° and a count time of 35s / step. Indexing and refinement indicates that it crystallizes in a Rhombohedral symmetry belonging to Space Group P-31c, with cell parameters $a = 3.6088 (6) \text{ \AA}$ and $c = 40.5574 (1) \text{ \AA}$. The magnetic characterization of Magnetization (ZFC and FC) and Susceptibility (χ_{AC}) showed a ferrimagnetic behavior at a transition temperature $T = 124.07 \text{ K}$, with a $\mu_{\text{effective}} = 3.05\mu_B$ and a Reentrant process at temperatures below 95 K.

Keywords: Semiconductors, crystal structure, ferromagnetic, reentrant.

1. INTRODUCCIÓN

El compuesto CdGaCrSe_4 es un semiconductor magnético que posee una estructura cristalina Romboedra que distribuye sus átomos magnéticos en dos redes: una de Cr^{+2} y otra de Cr^{+3} que causan interacciones ferromagnéticas [1], creando acoplamientos de competencias magnética entre ellas, para generar frustración de clúster y polarizaciones magnéticas que producen procesos reentran de vidrio de Espín a temperaturas por debajo de su temperatura de transición magnética (TC). Este proceso reentrant de vidrio de spin causa un colapso del orden ferromagnético de acuerdo a la teoría de campo medio, con inestabilidad termodinámica en los puntos críticos de transiciones e irreversibilidad en las curvas de Magnetización y de Susceptibilidad AC y ausencia de histéresis en las curvas de Magnetización en función del Campo Magnético [2].

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1.- Síntesis y crecimiento

El compuesto CdGaCrSe_4 fue sintetizado por fusión directa de los elementos constituyentes puros 4N y 5N pesados en las proporciones estequiometrias 1:1.1.4, con una masa de 1,5 g en una capsula de cuarzo de 20 cm de largo y 18 mm de diámetro interno. Los crecimiento se realizaron utilizando la técnica de reacción Química en fase de vapor, en hornos de dos zonas calentándolos hasta una temperatura de 925 K, las muestras sintetizadas fueron pulverizadas colocadas en cápsulas de cuarzo con dimensiones de 16 mm de diámetro y 19 cm de largo, luego selladas en un vacío aprox. de 10^5 torr, su crecimiento se realizó en atmósfera de selenio ($m = 0,0507 \text{ g}$) y CdCl_2 como agente transportador con una masa de 0,0068 g, la Temperatura de carga = 820 °C y la Temperatura de deposición de 750 °C, el crecimiento se realizó durante 20 días. Las muestras fueron analizadas por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB-EDX).

2.2 Difracción de Rayos X (DRX) en muestras policristalina

Los estudios de rayos X se realizaron en muestras policristalina, por técnicas difractométricas. Los monocristales fueron pulverizados en un mortero de ágata hasta obtener un polvo homogéneo, luego fue pasada por un tamiz para obtener cristallitos de tamaño no mayor a 5,3 mm. Este fino polvo fue espolvoreado sobre un porta-muestra previamente cubierto con una fina capa de vaselina. Los datos de difracción de rayos-X se tomaron a temperatura ambiente en un difractómetro Siemens D5005, equipado con radiación de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$), 30 Kv y 15 mA), en configuración $\theta/2\theta$, con un monocromador de grafito de haz difractado. El rango de medida de 2θ fue de $10^\circ - 100^\circ$ el paso del barrido fue de 0.020° y el tiempo de conteo fue de 35 s/paso.

2.3 Magnetización ZF y ZFC y Susceptibilidad Magnética AC

Los datos para el estudio de la dinámica magnética se realizaron en un Magnetómetro tipo SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) Marca Quantun Design modelo 5S en el Instituto de Física de la Universidad de Sao Paulo Brasil. Se tomaron medidas de magnetización FC Y ZFC en función de Temperatura y Campo Magnético (H), y las Susceptibilidades Magnéticas AC (χ_{AC}) se midieron en función de Temperatura y a diferentes Frecuencias.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1.-Síntesis y Crecimiento

Las condiciones de crecimiento se encuentran expuestas en la tabla 1. Las muestras estaban conformadas por cristales de dimensiones milimétricas, de color negro metálico homogéneo.

Tabla 1. Condiciones de crecimiento del compuesto CdGaCrSe_4

M_m (g)	Agente Transportante	M_T (g)	M_{Se} (g)	T_c (°C)	T_d (°C)	%	Color	Dimensión
1,450	CrCl_3	0,0680	0,0507	800	750	80	Negro Metálico	Polvo

M_m = Masa muestra, M_T = Masa Agente transportante, M_{Se} = Masa Selenio, T_c = Temperatura de Carga, T_d = Temperatura de deposición, % = porcentaje de masa transportada,

Los estudios de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB-EDX) establecieron que la proporción estequiometría del compuesto CdGaCrSe_4 en Cd: Ga: Cr: Se cómo 1:1:1:4, además permitieron observar la morfología de los pequeños cristalitas de forma de placas hexagonales de diferentes espesores y tamaños como se muestran en la figura 1.

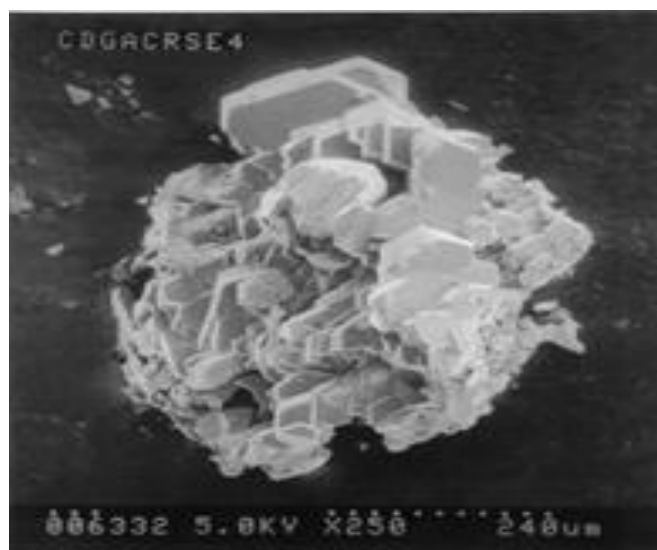


Figura 1. Micrografía de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB-EDX) del compuesto CdGaCrSe_4

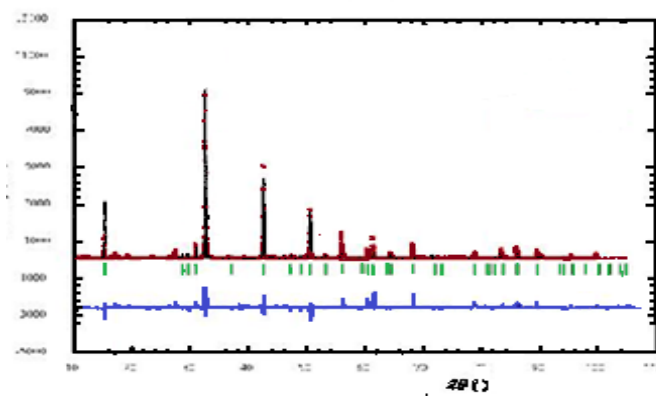
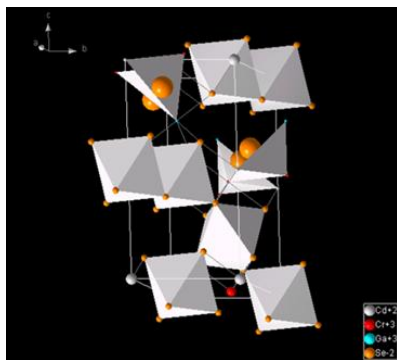
3.2. DRX

Se indexaron los patrones de difracción (ver Figura 2) con el programa Dicvol91, obteniéndose una solución en el sistema hexagonal, para el refinamiento de los parámetros de celda se utilizó el Programa NBS, coincidente con el estudio de difracción en polvo perteneciente a la ficha PDF- 40-1404.

La tabla 2 muestra el resultado obtenido del refinamiento Rietveld (Programa FULPROF) del patron de difracción, que permitió obtener la representación tridimensional de la celda unidad de la estructura cristalina representada en la figura 3.

Tabla 2. Resultados del refinamiento Rietveld del Compuesto CdGaCrSe₄

Parámetros Cristalográficos	
Sistema Cristalino	Romboedral
Grupo Espacial	R-3mc
a(Å)	3,6088(6)
c(Å)	40,5574(1)
V(Å) ³	527,30(5)
Z	1
Back ground	Función Polinomial
Función de pico	Pseudo Voigth
Numero de Parámetros	26
R _i	15,2
R _p	13,7
R _{wp}	8,6
R _{exp}	12,43
Chisq	5,32

**Figura 2.** Difractograma y Refinamiento Rietveld del Compuesto CdGaCrSe₄**Figura 3.** Proyección tridimensional de la celda unidad de la estructura Cristalina del Compuesto CdGaCrSe₄

Las distancias de enlaces entre los cationes y aniones son Cd - Se = 2,409 Å, Ga-Cr-Se = 2,409(2) Å, mientras que la distancia Cr - Cr = 3,333(2) Å, es mucho menor que la distancia de las estructuras tetragonales reportadas para otros compuestos. Igualmente se tiene una distorsión en los ángulos de enlace para los octaedros centrados en los aniones de CdSe₆, GaSe₆ y CrSe₆ está entre 92,47 - 87,53 ° y la del tetraedro Cd-Se-Cr /Ga-Se-Cd son de : 73,98-92,47° respectivamente.

3.3.- Magnetización vs Temperatura, Susceptibilidad Magnética AC vs T y M vs H

Las medidas de Magnetización versus Temperatura a un Campo Magnético de 100 Oe, se puede observar que presenta un pequeño proceso de irreversibilidad en las curvas de ZFC y FC el cual se inicia a temperaturas menores a $T = 95$ K, lo cual permite suponer la existencia de frustraciones magnéticas a bajas Temperaturas.

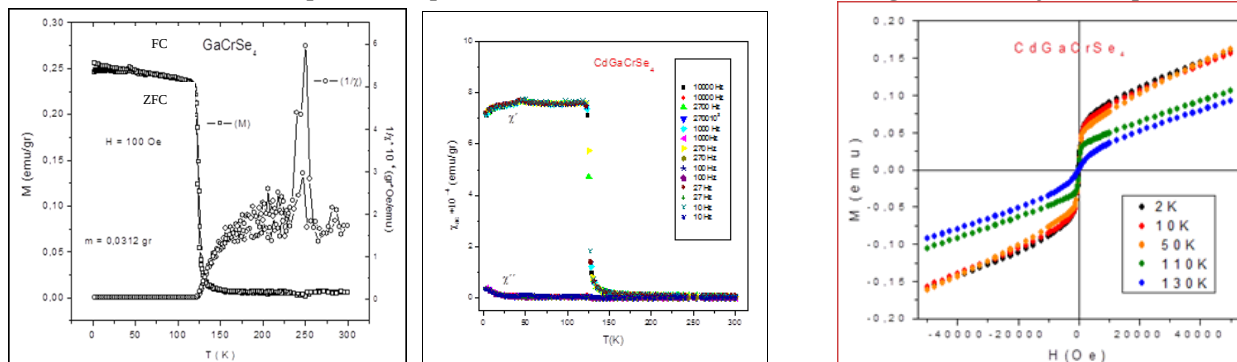


Figura 4 a) Magnetización (ZFC y FC) Vs T y $1/\chi$ vs T, b) χ_{AC} Vs T a (10-1000)Hz y c) M Vs H (2, 10, 50, 110 y 130)K

Las curvas de Susceptibilidad AC muestran un comportamiento Reentrant que está presente en todo el rango de frecuencia desde 10 a 1000 Hz. En la tabla 2, se muestran los ajuste de las curvas de Magnetización Vs T de acuerdo al Modelo de Block y de Cluster para determinar los parametros de interacción y Temperaturas de Transición de fases magnéticas considerando los trabajos de Balzer para espinelas [3].

Tabla 2. Parámetros obtenidos de los ajustes de la Magnetización y el inverso de la susceptibilidad en función de la Temperatura del Compuesto CCdGaCrSe_4

Masa (gr)	H (Oe)	T_c (K)	C (emu/g*Oe)	χ_0 (emu/gr*Oe)	σ	θ_p (K)	μ_{efectivo} (μ_B)	MODELO DE BLOCK		MODELO DE CLUSTER	
								M(0)	B	M(0)	C_s
0,0312	100	124,07	$2,64 \times 10^{-2}$	$2,3 \times 10^4$	$7,2 \times 10^2$	370,20	3.05	0,252	$6,0 \times 10^{-5}$	0,246	$2,75 \times 10^3$
	500	126,38	$1,86 \times 10^{-2}$	$3,2 \times 10^4$	$1,3 \times 10^3$	288,51	3.15	1,022	$1,3 \times 10^{-4}$	0,984	154,94

H: Campo magnético, T_c : Temperatura de transición, C: Constante de Curie, χ_0 : Susceptibilidad Magnética inicial, σ , θ_p : Temperatura Paramagnética, μ_{efectivo} : Momento magnético Efectivo, M(0): Magnetización inicial: Constante de Block, C: Constante de Cluster Magnético

Las curvas M vs H a $T < T_c$ muestran ausencia de ciclos de histéresis y procesos reversibles a cada Temperatura medida, lo que permite confirmar la presencia de un comportamiento de acoplamiento de frustración magnético tipo Reentrant.

3. CONCLUSIONES

El compuesto CdGaCrSe_4 cristaliza en una simetría Romboedral, con empaquetamiento cúbico de aniones, con un comportamiento Reentrant a temperatura menores de 95 K, sin histéresis debido a las competencias magnéticas presentes en las mallas magnéticas de los cationes Cr^{+2} y Cr^{+3} .

4. REFERENCIAS

- [1]. Leticia Mogollón de Chalbaud. Síntesis, Crecimiento, Caracterización Estructural y Propiedades magnéticas del sistema $\text{CdGa}_{2-2x}\text{Cr}_{2x}\text{Se}_4$. Tesis Doctoral. ULA. (2005).
- [2]. Silva P, Mogollon de Chalbaud L, Ter Haar E, Sagredo V. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2004; 272–276
- [3]. P. Baltzer, et al., Phys. Rev. 1966; 151: 367.