Rev. LatinAm. Metal. Mat.

Artículo Regular

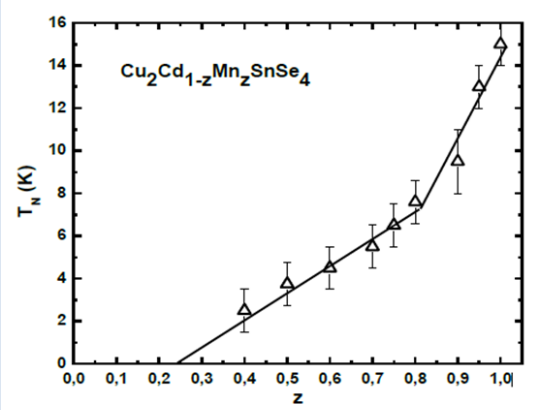
www.rlmm.org

PROPIEDADES MAGNÉTICAS DEL SISTEMA DE ALEACIONES $Cu_2Cd_{1-z}Mn_zSnSe_4$

E. Moreno[1], M. Quintero[1], M. Morocoima[1], M. A. Villarreal[1], E. Quintero[1], P. Grima[1], R. Tovar[1], D. Caldera[1], S. Álvarez[1], P. Bocaranda[1], J. A. Henao[2], M. A. Macías[2]*

1: Centro de Estudios de Semiconductores, Departamento de Física, Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias, Apartados de Correos No.1, La Hechicera-Mérida 5251, Venezuela. 2: Grupo de Investigación en Química Estructural, Escuela de Química, Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Apartado Aéreo 678, Bucaramanga, Colombia

**email: mavu@ula.ve*



Temperatura de Néel T_N en función de la concentración z para el sistema $Cu_2Cd_{1-z}Mn_zSnSe_4$.

RESUMEN

En este trabajo se reportan las medidas de susceptibilidad magnética χ en función de la temperatura en el rango de 2-300 K de muestras policristalinas del sistema de aleaciones semiconductor magnético $Cu_2Cd_{1-z}Mn_zSnSe_4$. La constante de Curie *C* aumenta linealmente con la concentración z. La temperatura de Curie-Weiss θ y la temperatura de Néel T_N aumentan linealmente con la concentración z, debido a un cambio de orden parcial a desorden total de los átomos de Mn^{2+} en el sistema. En una primera aproximación, se puede considerar que el sistema de aleaciones tiene un comportamiento típico de vidrio de espín, lo que implica que los iones de Mn^{2+} se encuentran de alguna manera desordenados en la red catiónica del material.

Palabras Claves: Aleaciones semiconductoras magnéticas, susceptibilidad magnética, vidrio de espín.

MAGNETIC PROPERTIES OF THE ALLOY SYSTEM $Cu_2Cd_{1-z}Mn_zSnSe_4$

ABSTRACT

Measurements of magnetic susceptibility χ as a function of temperature in the range 2-300 K on polycrystalline samples of $Cu_2Cd_{1-z}Mn_zSnSe_4$ magnetic semiconductor alloy system are reported. The Curie constant *C* increase linearly with z. The Curie-Weiss temperature θ and Néel temperature T_N increase linearly with z due to a partial order change to total disorder of the Mn^{+2} ions in the system. In a first approximation, it can be considered that this system has typical spin glass behavior (spin glass system), which means that ions Mn^{+2} are somewhat disorderly way cationic network of material.

Keywords: Magnetic semiconductor alloys, magnetic susceptibility, spin glass.

Recibido: 10-07-2017 ; **Revisado:** 08-11-2017

Aceptado: 26-01-2018 ; **Publicado:** 05-05-2018

DOI: *10.5281/zenodo.7796098*

pISSN: 0255-6952 | eISSN: 2244-7113

Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2018; **38** (2): 163-169

1. INTRODUCCIÓN

El estudio de las propiedades físicas de los materiales semiconductores y sus aplicaciones en el desarrollo y producción de dispositivos electro-ópticos, representan una de las revoluciones científico-tecnológicas de mayor impacto sobre nuestra sociedad. Entre esta diversidad de materiales se encuentran algunos semiconductores, como son: los semiconductores ordinarios (Si, Ge), siendo estos los primeros estudiados, los compuestos semiconductores magnéticos CSMs, los cuales se obtienen a partir de semiconductores ordinarios, substituyendo en la subred catiónica átomos no magnéticos por iones magnéticos, y las aleaciones semiconductoras magnéticas ASMs, las cuales se forman sustituyendo los cationes de un compuesto semiconductor por iones paramagnéticos de Mn, Fe, Co, entre otros.

Con respecto a los CSMs [1], estos se forman al sustituir en la red catiónica de un compuesto semiconductor iones no magnéticos por iones magnéticos, así, los elementos de los grupos II y III de la tabla periódica, es decir los II = Zn^{+2}; Cd^{+2}; Hg^{+2}, etc.; los cuales son iones diamagnéticos, pueden ser sustituidos por iones paramagnéticos, tales como: Cr^{+2}; Mn^{+2}; Fe^{+2}; Co^{+2}; Ni^{+2}, y los del grupo III = Al^{+3}; Ga^{+3}; In^{+3}, por iones paramagnéticos: Cr^{+3}; Fe^{+3}; Co^{+3}; Ni^{+3}. Entonces, los elementos del grupo II y III pueden ser sustituidos por iones paramagnéticos con la requerida conservación de la valencia para formar los CSMs, por ejemplo $CdGeAs_2 \rightarrow FeGeAs_2$ donde se ha sustituido el Cd por Fe para formar el CSM.

Las ASMs [1] se forman de manera similar que los CSMs, de tal manera que al alear un compuesto no magnético con uno que contenga iones paramagnéticos se obtienen sistemas de ASMs, como por ejemplo: (CdSe-MnSe) $Cd_{1-z}Mn_zSe$ [2], ($CdIn_2Te_2$-CdTe) $Cd_{1-z}MnzIn_2Te_4$ [3-4], entre otros. Si las características cristalográficas de los compuestos extremos son muy parecidas, es decir los sistemas cristalográficos y los parámetros de celda son similares, las aleaciones generalmente presentan amplios rango de solución sólida en el que los parámetros de celda, la brecha fundamental de energía y otros parámetros físicos, varían con la composición. De manera que podemos seleccionar o modular la composición y parámetro adecuado útil en determinada aplicación tecnológica. Así, este hecho magnifica el rango en aplicaciones de dispositivos electromagnéticos y ópticos [5]. Además, la introducción de iones paramagnéticos en la celda de un semiconductor da origen a interesantes propiedades magnéticas tales como la formación de la fase vidrio de espín (spin glass), efectos magneto-ópticos gigantes y otros [6-10].

Las ASMs, obtenidas a partir de los binarios II-VI, cristalizan en dos estructuras tetraédricas básicas fundamentales, la estructura cúbica centrada en las caras (fcc) del tipo blenda de zinc ($F\bar{4}3m$, N° 227) y la hexagonal del tipo wurtzita ($P6_3mmc$, N° 194). Sin embargo, un punto de gran interés es que en esas aleaciones, los cationes del grupo II son sustituidos de manera completamente aleatoria por iones paramagnéticos de Mn^{+2}. De manera que, en las ASMs II-VI, el desorden de los átomos de Mn^{+2} da como resultado una fuerte interacción del tipo antiferromagnético AF entre los espines $3d^5$, y es precisamente este desorden del Mn el responsable del estado magnético del tipo vidrio de espín. También, la presencia de iones magnéticos localizados en estas ASMs da origen a una interacción de intercambio entre la estructura de bandas electrónicas sp^3 y los niveles $3d^5$ asociados con los iones de Mn^{+2}, es decir ocurre una hibridación sp-d, resultando en un enorme desdoblamiento Zeeman de los niveles y bandas electrónicas bajo campos magnéticos aplicados de baja intensidad.

Sin embargo, en las ASMs desordenadas del tipo $II_{1-z}Mn_zVI$, la interacción AF entre los vecinos más cercanos de Mn se hace extremadamente pronunciada a medida que aumenta la concentración de Mn. Como resultado, se hace difícil alinear los espines de los átomos de Mn cuando z es muy grande, inclusive con campos de 100 kOe (10 T) aplicados a temperaturas bajas T ~ 4-77 K [11], y esto limita el tamaño de los efectos magneto-ópticos y sus aplicaciones tecnológicas. Para incrementar las magnitudes de los efectos magneto-ópticos de las ASMs, y por ende sus aplicaciones, se deben buscar materiales en los cuales la interacción AF entre los iones magnéticos sea más débil. En 1987 Wolf et al [12-13] sugirieron que tales materiales podrían ser encontrados a partir de los compuestos de la familia I_2-II-IV-VI_4, los cuales cristalizan en las estructuras tetragonales estannita ($I\bar{4}2m$, N° 121) y kesterita ($I\bar{4}$, N° 82), así como también en una estructura ortorrómbica denominada wurtz-estannita (

$Pmn2_1$, N° 31) en analogía con la estannita. Esas estructuras pueden ser derivadas a partir de la blenda de zinc y de la wurtzita respectivamente, de manera que los átomos magnéticos se distribuyen en las posiciones catiónicas de manera ordenada o también parcialmente ordenada, opuesto al caso de las ASMs del tipo $II_{1-z}Mn_zVI$ en las cuales los átomos de Mn están completamente desordenados. El resultado es un material con interacción AF más débil y por ende con efectos magneto-ópticos amplificados. Así, actualmente el estudio de las propiedades físicas de las ASMs de este tipo, es decir I_2-II_{1-z}-M_z-IV-VI_4 [14-21] con M = Fe^{+2} o Mn^{+2}, es de gran importancia.

Los parámetros de celda y las transiciones de fases para el sistema de aleaciones semiconductor magnético $Cu_2Cd_{1-z}Mn_zSnSe_4$ ya fueron estudiados [20]. Se encontró que los parámetros de celda siguen un comportamiento lineal en función de la concentración *z*, y solo dos fases sólidas, las estructuras tetragonal estannita ($I\bar{4}2m$) y la wurtz-estannita ($Pmn2_1$) están presentes en el diagrama de fase. Con el fin de determinar el comportamiento magnético de este sistema de aleaciones, presentamos en este trabajo un estudio de la susceptibilidad magnética χ en función de la temperatura en el rango de 2-300 K.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Las muestras policristalinas del sistema de aleaciones semiconductor magnético $Cu_2Cd_{1-z}Mn_zSnSe_4$ utilizadas en este trabajo fueron sintetizadas por la técnica de fusión y recocido usual. Las cantidades estequiométricas de los elementos puros para una muestra de 1 g, son colocados en una cápsula de cuarzo, donde sus paredes han sido recubiertas con una capa de carbono (pirolisis) para evitar que los elementos constituyentes reaccionen con el cuarzo. Luego las cápsulas son selladas al vacío y colocadas en un horno vertical. Seguidamente, la temperatura se aumentó hasta 1150 °C, dejándose durante 2 horas y agitando la cápsula para garantizar una buena mezcla de los elementos. Luego, se disminuyó la temperatura muy lentamente hasta la temperatura de recocido, 500 ºC, permaneciendo la cápsula bajo estas condiciones por un lapso de un mes aproximadamente. Luego de este tiempo las muestras son enfriadas muy lentamente a una rata de 50 °C por día, hasta alcanzar la temperatura ambiente. Las muestras que presentaron dos fases fueron pulverizadas finamente y el polvo final fue comprimido y encapsulado en una nueva ampolla de cuarzo, luego se refundieron a 1150 ºC por aproximadamente 3 horas y se repitió el proceso de fusión y recocido (muestras con compres). Las medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura, en el rango de 2 a 300 K y con un campo magnético externo de 100 Gauss, fueron realizadas usando un magnetómetro SQUID. Usando el método de la sonda caliente, todas las muestras presentaron una conductividad tipo-p.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En la Figura 1 se presentan las curvas del inverso de la susceptibilidad magnética ZFC (enfriamiento a campo cero) y FC (enfriamiento con campo aplicado) de las muestras con *z* = 0.10, 0.40, 0.50 y 0.70. Se puede observar que, dentro de los límites de los errores experimentales, el comportamiento $1/\chi$ es lineal con T en gran parte del rango de temperatura en el que se realizaron las medidas, es decir las curvas de $1/\chi$ vs T siguen la ley de Curie-Weiss. También, se aprecia en estas curvas que, en cada caso, la extrapolación de la línea a $1/\chi = 0$ proyecta un valor negativo de la temperatura de Curie-Weiss indicando que la interacción entre los iones de Mn^{2+} es antiferromagnética, este resultado está de acuerdo con la forma de las curvas de χ vs T mostradas en el inserto de las concentraciones *z* = 0.40, 050 y 0.70.

Sin embargo, a medida que aumenta la cantidad de Mn, se observa que a partir de aproximadamente *z* = 0.5 los valores de $1/\chi$ para T < 30-50 K se alejan del comportamiento lineal de Curie-Weiss. Este resultado puede ser atribuido a un desorden de los iones de Mn^{2+} en la red catiónica lo que origina el estado vidrio de espín. De tal manera que, en una primera aproximación, se puede considerar que este sistema tiene comportamiento típico de vidrio de espín (spin glass system), lo que implica que los iones de Mn^{2+} se encuentran de alguna manera desordenados en la red catiónica del material.

En las muestras con compres, z > 0.70, se encontró que las intensidades de las líneas extras (trazas de MnSe) fueron reducidas considerablemente, y no se observó una variación significativa en los valores de los parámetros de celda de la fase principal para las muestras con o sin compres. En un trabajo previo [22] se estudiaron las propiedades magnéticas del compuesto $Cu_2MnSnSe_4$ (z = 1), donde se observó el

©2018 Universidad Simón Bolívar

cambio en el comportamiento de la susceptibilidad en función de la temperatura para las muestras con y sin compres. La muestra sin compres mostró un comportamiento típico de la fase secundaria MnSe por encima de los 50 K, mientras que en la muestra con compres se observó una reducción significativa de esta fase secundaria (la curva de $1/\chi$ vs T es lineal a temperatura altas, ≥100 K). Los resultados obtenidos en el compuesto $Cu_2MnSnSe_4$ indican que los efectos del MnSe sobre la susceptibilidad magnética de la muestra comprimida son prácticamente despreciables.

En la Tabla 1 se presentan los valores obtenidos de los parámetros magnéticos θ, T_N, y C, para el sistema $Cu_2Cd_{1-z}Mn_zSnSe_4$. Los errores inducidos, por la presencia de fases secundarias después del compres, en la determinación de los valores de θ, T_N y C, fueron estimados como $\Delta C \approx \pm 0.5 \times 10^{-3}$ emu.K/g, $\Delta\theta$ entre ±0.5 y ±2.5 K y $\Delta T_N \approx \pm 1$ K.

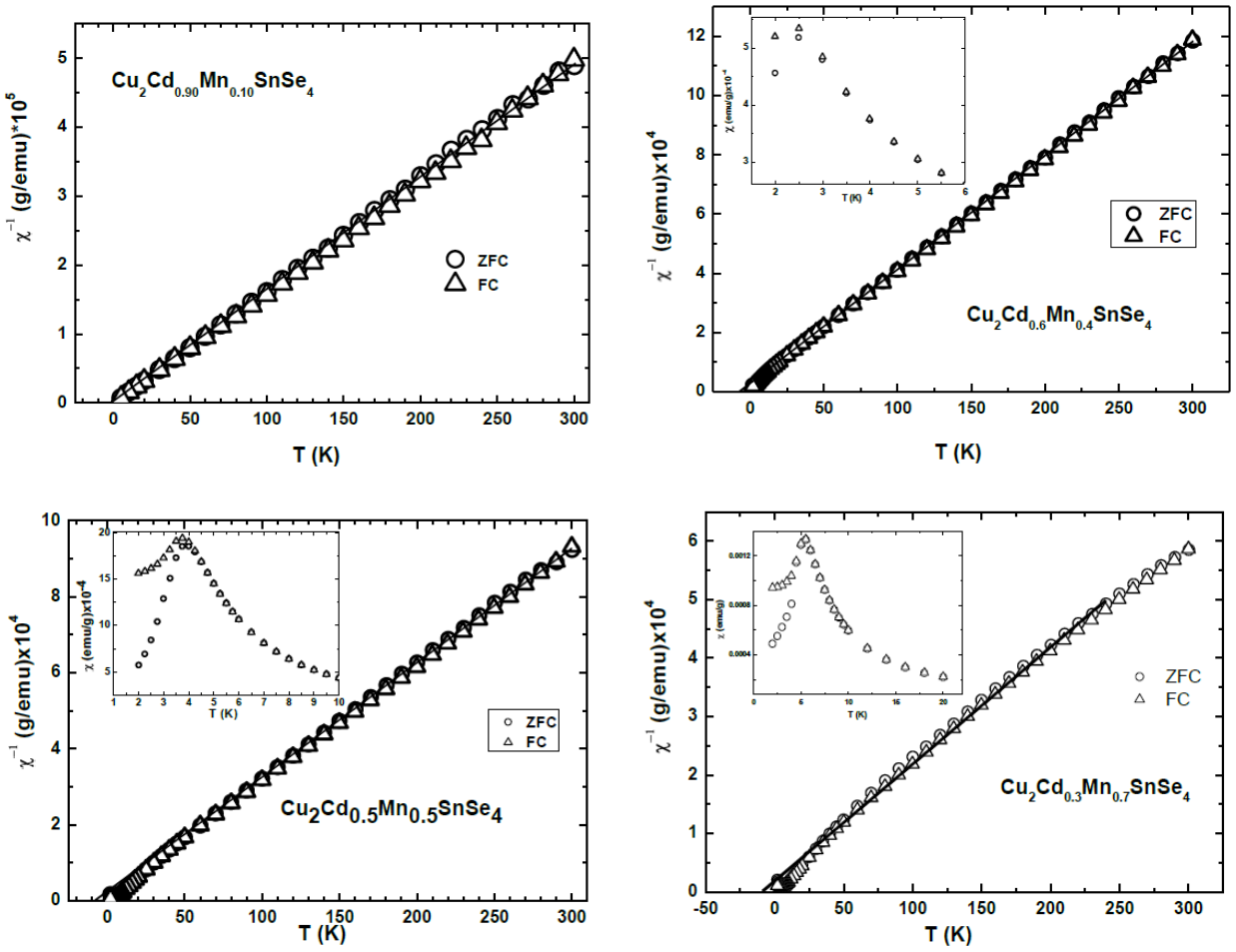


Figura 1. Inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para z = 0.10, 0.40, 0.50 y 0.70. El inserto muestra la susceptibilidad magnética en función de la temperatura.

Tabla 1. Valores de la constante de Curie Cexp, Cteo (J = 2), la temperatura de transición T_N y la temperatura de Curie-Weiss θ para el sistema de aleaciones $Cu_2Cd_{1-z}Mn_zSnSe_4$.

Z	C_{exp} 10^{-3} (emu.K/g)	C_{teo} 10^{-3} (emu.K/g) J = 2	T_N (K)	- θ (K)
0.10	0.61	0.66	-	2.0
0.20	-	1.32	-	4.5
0.25	1.57	1.66	-	4.0
0.30	1.97	2.00	-	3.7
0.40	2.59	2.69	2.5	6.6
0.50	3.30	3.39	3.8	7.0
0.60	4.66	4.11	4.5	9.0
0.70	5.00	4.83	5.5	10.0
0.75	4.90	5.20	6.5	12.0
0.80	5.00	5.57	7.6	14.0
0.90	6.10	6.33	9.5	18.0
0.95	4.80	6.71	13.0	22.0
1.00	6.60	7.10	15.0	25.0

En la Figura 2 se muestran los valores experimentales de *C*, donde se observa como aumenta linealmente con la concentración z. Los valores teóricos son muy cercanos a los determinados del experimento, dentro de un rango de discrepancia de 2 a 13 % (excepto para z = 0.95), y fueron obtenidos mediante la ecuación [23]:

$$C = N_A g^2 \mu_B^2 J\,(J+1)/\,3\,K_B W \qquad (1)$$

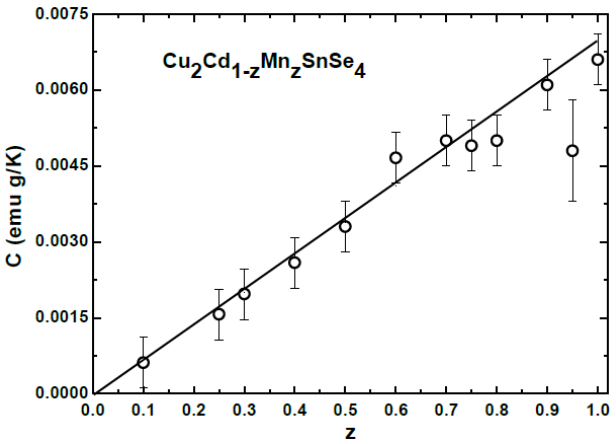


Figura 2. Valores experimentales de C para el sistema $Cu_2Cd_{1-z}Mn_zSnSe_4$.

En la Figura 3 se presenta la curva resultante de la temperatura de Curie-Weiss θ en función de la concentración z. Dentro de los límites de los errores experimentales, los valores de la temperatura de Curie-Weiss θ aumentan linealmente con z, desde z = 0 hasta aproximadamente z = 0.8, donde cambia la pendiente y continua creciendo más rápidamente de manera lineal hasta z = 1. Tal como fue indicado, este sistema es desordenado del tipo vidrio de espín, y por tanto, en ambas regiones los átomos de Mn están desordenados. Este resultado es similar al obtenido en las aleaciones $II_{1-z}Mn_zVI$ [12-13], las cuales son desordenadas y muestran comportamiento vidrio de espín. Entonces entre z = 0 y 0.8 los átomos de Sn están ordenados en las posiciones (2b) y los átomos de Mn, Cd y Cu se encuentran al azar en los sitios (2a) y (4d). Esta configuración la podemos identificar como Mn parcialmente desordenado. Ahora, en el rango entre z = 0.8 y 1.0, las posiciones (2b) pueden ser ocupadas por átomos de Sn y Mn, mientras, una vez más, los átomos de Mn, Cd y Cu se encuentran al azar en los sitios (2a) y (4d), es decir, en este caso los átomos de Mn están distribuidos al azar en todos los sitios catiónicos incluyendo el sitio del Sn (2b), a esta configuración la podemos identificar como desorden total del Mn en la red catiónica. Entonces, este desorden total es el responsable del cambio de pendiente y crecimiento rápido a partir de z = 0.8.

©2018 Universidad Simón Bolívar

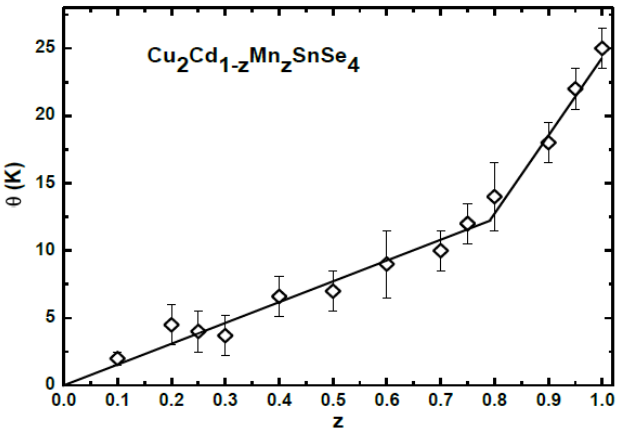


Figura 3. Valores de la temperatura de Curie-Weiss θ en función de la concentración z para el sistema $Cu_2Cd_{1-z}Mn_zSnSe_4$.

En la Figura 4 se presenta la curva resultante de la temperatura de transición T_N en función de la concentración z, observándose que la variación de T_N con z es consistente con la curva de θ vs z, y el cambio de pendiente a z = 0.8 es debido al cambio de orden-parcial a desorden-total de los átomos de Mn descrito anteriormente, el cual claramente ocurre en el sistema $Cu_2Cd_{1-z}Mn_zSnSe_4$.

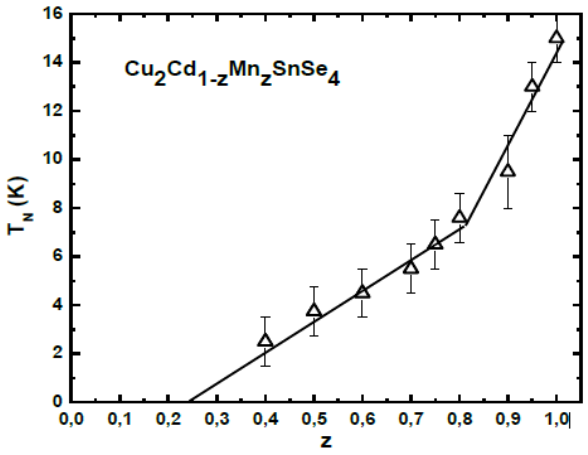


Figura 4. Valores de la temperatura de Néel T_N en función de la concentración z para el sistema $Cu_2Cd_{1-z}Mn_zSnSe_4$.

4. CONCLUSIONES

Los resultados magnéticos sugieren que, en una primera aproximación, el sistema de aleaciones $Cu_2Cd_{1-z}Mn_zSnSe_4$ puede ser considerado como un sistema vidrio de espín, lo que implica que los iones de Mn^{2+} se encuentran de alguna manera desordenados en la red catiónica del material. Entre z = 0 y 0.8 los átomos de Sn están ordenados en las posiciones (2b) y los átomos de Mn, Cd y Cu se encuentran al azar en los sitios (2a) y (4d), identificando esta configuración como Mn parcialmente desordenado. En el rango entre z = 0.8 y 1.0, las posiciones (2b) pueden ser ocupadas por átomos de Sn y Mn, en este caso los átomos de Mn están distribuidos al azar en todos los sitios catiónicos incluyendo el sitio del Sn (2b), identificando a esta configuración como desorden total del Mn en la red catiónica, la cual es responsable del cambio de pendiente y crecimiento rápido a partir de z = 0.8 observado en la curvas de la temperatura de Curie-Weiss θ y la temperatura de Néel T_N, en función de la concentración z.

5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por el CDCHTA de la Universidad de Los Andes, a través del proyecto No. NURR-C-553-12-05-A.

6. REFERENCIAS

[1]. Furdyna JK. J. Appl. Phys. 1982, 53, 7637.

[2]. Escorne M and Mauger A. Phys. Rev. B 1982, 25, 4674.

[3]. Tovar R, Quintero M, Neal Ch. Woolley JC. J. Electrochem. Soc. 1990, 137, 2327.

[4]. Woolley JC, Brun R, Quintero M. Phys. Stat. Sol. (a) 1997, 159, 361.

[5]. Quintero M, Dierker L, Woolley JC. J. Sol. Stat. Chem. 1986, 63, 110.

[6]. Schäfer W, Nitsche R. Mater. Res. Bull. 1974, 9, 645.

[7]. Quintero M, Barreto A, Grima P, Tovar R, Quintero E, Sánchez Porras G, Ruiz J, Woolley JC, Lamarche G, Lamarche AM. Mater. Res. Bull. 1999, 34, 2263.

[8]. Baibich MN, Broto JM, Fert A, Nguyen Van Dau F, Petroff F, Etienne P, Creuzet G, Chazelas J. Phys. Rev. Lett. 1988, 61, 2472.

[9]. Akinaga H, Miyanishi S, Tanaka K, Van Roy W, Onodera K. Appl. Phys. Lett. 2000, 76, 97.

[10]. [10] Chien CL, Xiao JQ, Jiang JS. J. Appl. Phys. 1993, 73, 5309.

[11]. Morocoima M. Algunas propiedades magnéticas del sistema Zn1-zMnzGa2Se4: diagramas de fase magnética. Tesis de Doctorado. Mérida (Venezuela): Universidad de Los Andes, 2005.

[12]. Wolff PA, Heiman D, Isaacs ED, Becla P, Foner S, Ram-Mohan LR, Ridgley DH, Dwight K, Wold A, in High Magnetic Fields in Semiconductors

©2018 Universidad Simón Bolívar

Physics, Proceedings of the International Conference on the Applications of High Magnetic Field in Semiconductors Physics, Wurzburg, 1986, edited by G. Landwehr, p 421, (Springer-Verlag, Berlin, 1987).

[13]. Wolff PA, Ram-Mohan LR, in Diluted Magnetic (Semimagnetic) Semiconductors, Materials Research Society Symposia Proceedings, edited by R. L. Aggarwal, J. K. Furdyna, and S. von Molnar, editors (Materials Research Society, Pittsburgh, 1987), Vol. 89, p. 1.

[14]. Woolley JC, Lamarche G, Lamarche AM, Rakoto H, Broto JM, Quintero M, Morocoima M, Quintero E, González J, Tovar R, Cadenas R, Bocaranda P, Ruiz J. J. Mag. Mag. Mater. 2003, 257, 87.

[15]. Quintero E, Tovar R, Quintero M, Delgado GE, Morocoima M, Caldera D, Ruiz J, Mora AE, Briceño M, Fernández JL. J. Alloy. Compd. 2007, 432, 142.

[16]. Quintero E, Quintero M, Morocoima M, Bocaranda P. J. Appl. Phys. 2007, 102, 083905.

[17]. Quintero E, Quintero M, Morocoima M, Delgado GE, Lara L, Gómez J, Bocaranda P. Rev. Mex. Fís. S 2007, 53 (7), 163.

[18]. Caldera D, Quintero M, Morocoima M, Quintero E, Grima P, Marchan N, Moreno E, Bocaranda P, Delgado GE, Mora AE, Briceño JM, Fernández JL. J. Alloy. Compd. 2008, 457, 221.

[19]. Henao JA, Macías MA, Quintero M, Moreno E, Morocoima M, Quintero E, Grima P, Tovar R, Bocaranda P. Chalcogenide Letters. 2009, 6, 583.

[20]. Moreno E, Quintero M, Morocoima M, Quintero E, Grima P, Tovar R, Bocaranda P, Delgado GE, Contreras JE, Mora AE, Briceño JM, Ávila R, Fernández JL, Henao JA, Macías MA. J. Alloy. Compd. 2009, 486, 212.

[21]. Quintero E, Quintero M, Moreno E, Morocoima M, Grima P, Bocaranda P, Henao JA, Pinilla J. J. Alloy. Compd. 2009, 471, 16.

[22]. Quintero E, Quintero M, Moreno E, Lara L, Morocoima M, Pineda F, Grima P, Tovar R, Bocaranda P, Henao JA, Macías MA. J. Phys. Chem. Sol. 2010, 71, 993.

[23]. Smart JS, in Effective Field Theory of Magnetism, Saunders Company, Philadelphia and London, 1966.

©2018 Universidad Simón Bolívar