

21/11/8
MCS 33

Universidad de Los Andes
Facultad de Ciencias
Postgrado Interdisciplinario en Química Aplicada, PIQA.
Centro de Estudios de Semiconductores



PARÁMETROS CRISTALOGRAFICOS, DIAGRAMAS DE
FASES Y SUSCEPTIBILIDAD MAGNETICA DE LOS
SISTEMAS SEMICONDUCTORES MAGNÉTICOS

$Cu_2Zn_{1-z}Fe_zGeSe_4$ y $Cu_2Zn_{1-z}Mn_zGeSe_4$.

Tesis presentada por la Lic. Dayana. C. Caldera M., como requisito parcial para optar al título de Doctora en Química Aplicada, Opción Estudio de Materiales.

SERBIULA
Talla Pedro Cordero

Mérida-Venezuela.

Enero 2011.

SERBIULA
Donación

JURADO EXAMINADOR

Dr. José A. Henao M.

Grupo de Investigación en Química Estructural

Laboratorio de Difracción de Rayos-X

Facultad de Ciencias, Universidad Industrial de Santander, Colombia.

Dr. Miguel A. Quintero T. (Tutor de Tesis)

Centro de Estudios de Semiconductores

Facultad de Ciencias, ULA

Dr. Manuel J. Morocoima. (Cotutor de Tesis)

Centro de Estudios de Semiconductores

Facultad de Ciencias, ULA

Dr. Andrés E. Mora.

Laboratorio de Análisis Químico Estructural de Materiales

Facultad de Ciencias, ULA

Dr. Giovanni Marin.

Instituto Zuliano de Investigaciones Tecnológicas, INZIT

Suplente

Dr. Pedro Grima.

Centro de Estudios de Semiconductores

Facultad de Ciencias, ULA

Suplente

RESUMEN

El presente trabajo de tesis doctoral es fundamentalmente experimental y está dedicado a la caracterización de los sistemas de aleaciones semiconductoras magnéticas $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$ y $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$.

Las muestras de los sistemas $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$ y $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$ fueron preparadas usando la conocida técnica de fundición y recocido. Sin embargo, fue de interés indagar un poco más sobre el método de crecimiento de materiales cuaternarios con iones de Fe^{2+} . Entonces, se introdujo una variante en el método de producción de los materiales. De tal forma que, varios especímenes del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$ fueron preparados de nuevo mediante la usual técnica de síntesis y recocido anterior, seguidamente las muestras así obtenidas fueron pulverizadas, ligeramente comprimidas, refundidas y una vez más recocidas.

Los materiales fueron caracterizados mediante tres (3) técnicas experimentales: i) difracción de rayos x en forma de polvo a temperatura ambiente, ii) análisis térmico diferencial (ATD) y iii) medidas de susceptibilidad magnética χ en función de la temperatura T entre 2 K y 300 K.

Los patrones de difracción de rayos-x mostraron que la aleación $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$ presenta, a temperatura ambiente y en todo el rango de composición, una solución sólida α con estructura tetragonal tipo estannita ($I\bar{4}2m$). Para cada composición z se determinaron los valores de los parámetros de la red a y c.

En relación al sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$, los resultados de difracción de rayos-X revelaron que, a temperatura ambiente, existen tres regiones bien diferenciadas estructuralmente. En la primera, comprendida entre $0 \leq z < 0.375$, la estructura es tetragonal estannita α grupo espacial $I\bar{4}2m$. En la segunda región, comprendida entre $0.725 < z \leq 1.00$, la estructura es ortorrómbica del tipo wurtz-estannita δ con grupo espacial $Pmn2_1$, y en la región intermedia, entre $0.375 \leq z \leq 0.725$, coexisten ambas fases ($\alpha + \delta$) con probables trazas de MnSe_2 . Los

parámetros tetragonales (**a** y **c**) y los ortorrómbicos (**a**, **b** y **c**) fueron estimados para cada composición z investigada.

A partir de las medidas de análisis térmico diferencial (ATD) se postularon los diagramas de fases de de cada sistema, lo primero que se observa de estos es la similitud que existe entre los dos en las regiones comprendidas entre $0 \leq z < 0.375$; esto se debe al hecho de que el extremo $z=0.00$, $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$, es común a ambos sistemas. También, se observa de las medidas de ATD que este compuesto funde incongruentemente. En ambos sistemas y para altas concentraciones en z se detectó el efecto de sobre enfriamiento lo que dificultó determinar el tipo de fusión de las muestras en esta región.

Utilizando el criterio de la temperatura de fusión propuesto por F. Lindemann junto con los valores resultantes de los parámetros cristalinos, así como también los de análisis térmico diferencial (ATD) se estimaron valores iniciales de la temperatura de Debye θ_D y la velocidad del sonido v_s en el material.

Se ejecutaron medidas de susceptibilidad magnética χ versus temperatura T en el rango entre 2 K y 300 K en $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$ y $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$. Los resultados magnéticos permitieron determinar los tipos de interacción entre los iones magnéticos, así como también valores de los parámetros magnéticos tales como: temperatura de transición T_N , temperatura de Curie-Weiss θ , constante de Curie C .

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi más sinceras palabras de agradecimiento:

Al Prof. Miguel Quintero, tutor de esta tesis, por la aceptación en primer plano como estudiante y luego por el trabajo de investigación propuesto, sumándole la paciencia ante todos los contratiempos presentados.

Al Prof. Manuel Morocoima, quien más que mi profesor pasó a ser mi amigo, y quien en los momentos buenos y malos estuvo allí presente para darme su apoyo y el ánimo necesario para finalizar.

A los profesores Rodrigo Casanova, Carlos Rincón y Pedro Grima (Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela) quienes formaron parte del jurado evaluador de: Examen de Candidatura, Seminarios de Tesis Doctoral 1 y 2.

A los Drs. José A. Henao (Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia) y Andrés E. Mora (Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela) quienes formaron parte del jurado evaluador de la defensa de la tesis doctoral. Quiero expresar que los mencionados profesores dieron grandes aportes en mi formación doctoral.

Al Lic. Ekdink Moreno por su gran ayuda en la preparación de las muestras del $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$, así como también en la ejecución de los experimentos de análisis térmico diferencial (ATD) y de magnetismo.

Al Consejo de Desarrollo Científico Humanístico y Tecnológico - CDCHT, quien otorgó parcial financiamiento a través de proyecto C-1438-06-05-Ed para la realización de este trabajo.

Al Fondo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación – FONACIT (Contrato N° 200500731), por el aporte económico otorgado con la finalidad de estimular la Formación de Talento de Alto Nivel en determinadas áreas del conocimiento.

A mis amigos y compañeros Nadia Marchán, Silvana Álvarez, Javier Ceballos y Eduardo Rondón con quienes día a día compartí los momentos buenos y malos.

A los integrantes del Centro de Estudios en Semiconductores.

www.bdigital.ula.ve

ÍNDICE

Contenido	Pag
Resumen.....	1
Agradecimientos.....	3
Índice	5
Originalidad.....	8
Lista de tablas.....	9
Lista de figuras.....	13
CAPÍTULO 1	22
1.1. INTRODUCCIÓN GENERAL.....	22
REFERENCIAS.....	28
CAPÍTULO 2	33
MATERIALES A SER INVESTIGADOS Y ESTRUCTURA CRISTALINA	33
2.1. Introducción.....	33
2.2. Diagrama de Composición.....	34
2.3. Estructura de los materiales.....	37
2.3.1. Estructura del diamante.....	39
2.3.2. Estructura de la Blenda de Zinc (ZnS)	39
2.3.3. Estructura tetragonal.....	40
2.3.4. Estructura de Wurzita (ZnS)	44
2.3.5. Estructura Ortorrónica tipo Wurtz-Estannita.....	44
2.4. Preparación de las muestras.....	46
2.4.1. Síntesis y recocido.....	46
2.4.2. REFERENCIAS.....	48

CAPÍTULO 3	50
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA Y FUNDAMENTO TEÓRICO DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES	50
3.1. Revisión bibliográfica de los materiales $I_2-II-IV-VI_4$, objeto de estudio del presente trabajo.....	50
i. $Cu_2ZnGeSe_4$	50
ii. $Cu_2FeGeSe_4$	51
iii. $Cu_2MnGeSe_4$	51
3.2. Técnicas experimentales utilizadas para la caracterización de los materiales.....	53
3.2.1. Difracción de Rayos-X.....	53
3.2.1.1. Fundamento teórico.....	53
3.2.1.2. Parte experimental.....	56
3.2.2. Análisis Térmico Diferencial (ATD)	57
3.2.2.1. Fundamento teórico.....	57
3.2.2.2. Parte experimental.....	62
3.2.3. Medidas Magnéticas.....	63
3.2.3.1. Fundamento teórico.....	64
3.2.3.2. Parte experimental.....	87
REFERENCIAS	89
CAPÍTULO 4	91
ESTRUCTURA CRISTALINA Y DIAGRAMAS DE FASES DE LAS ALEACIONES SEMICONDUCTORAS MAGNÉTICAS $Cu_2Zn_{1-z}Fe_zGeSe_4$ Y $Cu_2Zn_{1-z}Mn_zGeSe_4$	91
4.1. Introducción.....	91
4.2. Estructura cristalina del $Cu_2Zn_{1-z}Fe_zGeSe_4$: resultados, análisis y discusión...	93
4.3. Estructura cristalina del sistema $Cu_2Zn_{1-z}Mn_zGeSe_4$: resultados, análisis y discusión.....	120
4.4. Diagrama de fases del sistema $Cu_2Zn_{1-z}Fe_zGeSe_4$	145
4.5. Diagrama de fases del sistema $Cu_2Zn_{1-z}Mn_zGeSe_4$	154

4.6. Cálculo de la temperatura de Debye (θ_D) a partir del criterio de la temperatura de fusión de Lindemann para los sistemas $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$ y $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$	163
REFERENCIAS.....	170

CAPÍTULO 5.....172

PROPIEDADES MAGNÉTICAS EN LOS SISTEMAS DE ALEACIONES $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$ y $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$172

5.1. Introducción.....	172
5.2. Sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$	172
5.3. Sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$	187
REFERENCIAS.....	197

CONCLUSIONES.....198

APÉNDICES.....201

APÉNDICE 1: MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO ANALÍTICO (ASEM).....201

APÉNDICE 2: MÉTODO DE MÍNIMOS CUADRADOS.....211

REFERENCIAS.....214

ORIGINALIDAD

A nuestro criterio, los siguientes puntos son originales en el presente trabajo.

- a. Preparación del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$, en un paso de 0.05 en z, por el método de síntesis y recocido y de *compress-annealing*.
- b. Preparación del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$, en un paso de 0.05 en z, por el método de síntesis y recocido.
- c. Caracterización del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$ por la técnica de difracción de rayos-x.
- d. Determinación de los parámetros de la red del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$.
- e. Caracterización del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$ por la técnica de difracción de rayos.
- f. Determinación de los parámetros de la red del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$.
- g. Medidas de análisis térmico diferencial del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$.
- h. Postulación del DF del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$ a partir de las temperaturas de transición de las medidas de ATD.
- i. Medidas de análisis térmico diferencial del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$.
- j. Postulación del DF del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$ a partir de las temperaturas de transición de las medidas de ATD.
- k. Estimación de la temperatura de Debye θ_D del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$.
- l. Estimación de la temperatura de Debye θ_D del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$.
- m. Medidas de la susceptibilidad magnética del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$ para muestras obtenidas por 3 síntesis.
- n. Medidas de la susceptibilidad magnética del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$.

LISTA DE TABLAS

Contenido	Pag.
CAPÍTULO 2	
Tabla 2.3-1. Derivación de las familias de Semiconductores con estructuras tetraédricas. El símbolo □ corresponde a vacancias.....	38
Tabla 2.3-2. Posición de los aniones y cationes de la familia I ₂ -II-IV-VI ₄ , con estructura tetragonal Estannita $I\bar{4}2m$ (N° 121).....	41
Tabla 2.3-3. Posición de los aniones y cationes de la familia I ₂ -II-IV-VI ₄ , con estructura tetragonal Kesterita $I\bar{4}$ (N° 82) [24]	41
CAPÍTULO 3	
Tabla 3.1-1. Parámetros estructurales, tipo y temperatura de fusión reportados para el compuesto Cu ₂ ZnGeSe ₄	51
Tabla 3.1-2. Parámetros estructurales y físicos tales como: tipo de fusión (TF), temperatura de fusión (T _F), interacción magnética (IM), temperatura de Néel (T _N) y temperatura de Curie-Weiss (θ), reportados para el compuesto Cu ₂ FeGeSe ₄	52
Tabla 3.1-3. Parámetros estructurales y físicos tales como: tipo de fusión (TF), temperatura de fusión (T _F), interacción magnética (IM), temperatura de Néel (T _N) y temperatura de Curie-Weiss (θ), reportados para el compuesto Cu ₂ MnGeSe ₄	52
CAPÍTULO 4	
Tabla 4.2-1. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra z = 0.00 del sistema Cu ₂ Zn _{1-z} Fe _z GeSe ₄	99
Tabla 4.2-2. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra z = 0.05 del sistema Cu ₂ Zn _{1-z} Fe _z GeSe ₄	100
Tabla 4.2-3. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra z = 0.10 del sistema Cu ₂ Zn _{1-z} Fe _z GeSe ₄	101

Tabla 4.2-4. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 0.15$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$	102
Tabla 4.2-5. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 0.20$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$	103
Tabla 4.2-6. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 0.25$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$	104
Tabla 4.2-7. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 0.30$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$	105
Tabla 4.2-8. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 0.35$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$	106
Tabla 4.2-9. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 0.40$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$	107
Tabla 4.2-10. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 0.45$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$	108
Tabla 4.2-11. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 0.50$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$	109
Tabla 4.2-12. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 0.55$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$	110
Tabla 4.2-13. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 0.60$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$	111
Tabla 4.2-14. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 0.65$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$	112
Tabla 4.2-15. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 0.75$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$	113
Tabla 4.2-16. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 0.80$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$	114
Tabla 4.2-17. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 0.85$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$	115
Tabla 4.2-18. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 0.90$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$	116

Tabla 4.2-19. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 0.95$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$	117
Tabla 4.2-20. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 1.00$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$	118
Tabla 4.2-21. Parámetros de la red, relación c/a , volumen de la celda, densidad de rayos x (D_x) y desviación estándar del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$	119
Tabla 4.3-1. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 0.05$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$. (Fase α).....	125
Tabla 4.3-2. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 0.10$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$. (Fase α).....	125
Tabla 4.3-3. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 0.15$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$. (Fase α).....	126
Tabla 4.3-4. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 0.20$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$. (Fase α).....	126
Tabla 4.3-5. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 0.25$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$. (Fase α).....	127
Tabla 4.3-6. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 0.30$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$. (Fase α).....	127
Tabla 4.3-7. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 0.35$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$. (Fase α).....	128
Tabla 4.3-8. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 0.40$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$. (Fase $\alpha+\delta$).....	129
Tabla 4.3-9. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 0.45$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$. (Fase $\alpha+\delta$).....	130
Tabla 4.3-10. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 0.50$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$. (Fase $\alpha+\delta$).....	131
Tabla 4.3-11. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 0.55$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$. (Fase $\alpha+\delta$).....	132

Tabla 4.3-12. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 0.60$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$. (Fase $\alpha+\delta$).....	133
Tabla 4.3-13. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 0.65$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$. (Fase $\alpha+\delta$).....	134
Tabla 4.3-14. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 0.70$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$. (Fase $\alpha+\delta$).....	135
Tabla 4.3-15. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 0.75$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$. (Fase δ).....	136
Tabla 4.3-16. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 0.85$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$. (Fase δ).....	137
Tabla 4.3-17. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 0.90$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$. (Fase δ).....	138
Tabla 4.3-18. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 1.00$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$. (Fase δ).....	139
Tabla 4.3-19. Parámetros de la red, relación c/a , volumen de la celda, densidad de rayos x (D_x) y desviación estándar del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$	141
Tabla 4.4-1. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$: valores de las temperaturas de transición obtenidas de los termogramas de calentamiento (subida) T_S , y de enfriamiento (bajada) T_B ...	151
Tabla 4.5-1. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$: valores de las temperaturas de transición obtenidas de los termogramas de calentamiento (subida) T_S , y de enfriamiento (bajada) T_B ...	160
Tabla 4.6-1. Valores de la temperatura de Debye θ_D y velocidad del sonido v_s , con $T_F=788$ °C (1061 K) y $C=341$ para el sistema de aleaciones $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$	166
Tabla 4.6-2. Valores de la temperatura de Debye θ_D y velocidad del sonido v_s , con $T_F=788$ °C (1061 K) y $C=341$ para el sistema de aleaciones $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$	168

CAPÍTULO 5

Tabla 5.2-1. Valores de la constante de Curie C_{exp} , C_{teo} ($J=2$ y $J=4$), temperatura de transición T_N , y temperatura de Curie-Weiss θ para el sistema de aleaciones $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$ para muestras obtenidas por diversas síntesis.....	186
---	-----

Tabla 5.3-1. Valores de la constante de Curie C_{exp} , $C_{teo (J=2)}$, temperatura de transición T_N , y temperatura de Curie-Weiss θ para el sistema de aleaciones $Cu_2Zn_{1-z}Mn_zGeSe_4$196

www.bdigital.ula.ve

Figura 3.2-3. Diagrama de fases correspondiente a la aleación Fe-Pb, la cual es totalmente insoluble en estado sólido y líquido.....	58
Figura 3.2-4. Diagrama de fases correspondiente a la aleación Au-Ag, la cual es totalmente soluble en estado sólido y líquido.....	59
Figura 3.2-5. Diagrama de fases correspondiente a la aleación Cd-Bi, la cual es parcialmente soluble en estado líquido y totalmente soluble en estado sólido. Al punto E se le llama punto eutéctico y a la temperatura correspondiente a este punto, temperatura eutéctica.....	60
Figura 3.2-6. Diagrama A-B, donde se presenta una fase intermedia de fusión congruente correspondiente al compuesto AmB_n , este diagrama puede considerarse como dos diagramas por separado, el primero A- AmB_n y el segundo AmB_n -B.....	60
Figura 3.2-7. Diagrama de fase del sistema $Cu_2Se-Ga_2Se_3$ reportado por Mikkelsen, en el cual encontramos al compuesto $CuGaSe_2$, observamos que este tiene una estructura calcopirita por debajo de $1.030\text{ }^\circ C$, a esa temperatura sufre una transformación de fase a líquido + blenda de zinc, lo cual es un ejemplo típico de una reacción peritética.....	61
Figura 3.2-8. Disposición de termocuplas del equipo de ATD. La termocupla diferencial AB mide la diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia. La termocupla CD mide la temperatura en la zona isotérmica.....	62
Figura 3.2-9. Analizador DTA 7 y sus especificaciones.....	63
Figura 3.2-10. Proyección del vector momento magnético atómico sobre el eje z...	70
Figura 3.2-11. Curva de Histéresis característica de un material ferromagnético....	77
Figura 3.2-12. Interacciones entre dos átomos de Hidrógeno.....	80
Figura 3.2-13. Componentes principales del SQUID. 1. Varilla porta muestra, 2. Rotor de la muestra, 3. Sistema de transporte de la muestra, 4. Caja de prueba, 5. Sensor del nivel de Helio, 6. Solenoide superconductor, 7. Flujo de impedancia, 8. Capsula del SQUID, 9. Bobina superconductora, 10. Aislador del crióstato, 11. Crióstato, 12. Impresora, 13. Fuente de poder del magneto, 14. Controlador de temperatura, 15. Consola de equipo, 16. Unidad de distribución de potencia,	

17. Controlador del SQUID MPMS. 18. Unidad de control del gas en el Magneto, 19. Ordenador, 20. Monitor.....	88
--	----

CAPÍTULO 4

Figura 4.2-1. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$: difractograma de rayos-x para $z=0.00$ ($\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$). Se indican los hkl de las líneas de difracción.....	95
Figura 4.2-2. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$: difractograma de rayos-x para $z=0.25$. Se indican los hkl de las líneas de difracción.....	95
Figura 4.2-3. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$: difractograma de rayos-x para $z=0.50$. Se indican los hkl de las líneas de difracción.....	96
Figura 4.2-4. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$: difractograma de rayos-x para $z=0.75$. Se indican los hkl de las líneas de difracción.....	96
Figura 4.2-5. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$: difractograma de rayos-x para $z=1.00$ ($\text{Cu}_2\text{FeGeSe}_4$). Se indican los hkl de las líneas de difracción.....	97
Figura 4.3-1. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$: difractograma de rayos-x para $z=0.25$. Se indican los hkl de las líneas de difracción. (Fase α).....	121
Figura 4.3-2. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$: difractograma de rayos-x para $z=0.45$. Se indican los hkl de las líneas de difracción. (Fase $\alpha+\delta$).....	121
Figura 4.3-3. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$: difractograma de rayos-x para $z=0.65$. Se indican los hkl de las líneas de difracción. (Fase $\alpha+\delta$).....	122
Figura 4.3-4. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$: difractograma de rayos-x para $z=0.75$. Se indican los hkl de las líneas de difracción. (Fase δ).....	122
Figura 4.3-5. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$: difractograma de rayos-x para $z=0.85$. Se indican los hkl de las líneas de difracción. (Fase δ).....	123
Figura 4.3-6. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$: difractograma de rayos-x para $z=1.00$ ($\text{Cu}_2\text{MnGeSe}_4$). Se indican los hkl de las líneas de difracción. (Fase δ).....	123
Figura 4.3-7. Variación de los parámetros de la red a , b y c para el sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$. ■ a (fase α), ● c (fase α), ★ a (fase δ), ► b (fase δ), ◄ c (fase δ).....	143

Figura 4.3-8. Variación del volumen de la celda V para el sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$	143
Figura 4.3-9. Variación de la Densidad de Rayos-X D_x para el sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$	144
Figura 4.4-1. Termograma de ATD del compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ $z=0$. Las flechas indican las direcciones de las corridas de calentamiento y enfriamiento.....	146
Figura 4.4-2. Termograma de ATD del compuesto $\text{Cu}_2\text{FeGeSe}_4$ $z=1$. Las flechas indican las direcciones de las corridas de calentamiento y enfriamiento.....	146
Figura 4.4-3. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$: termograma de ATD para la muestra con $z=0.25$. Las flechas indican las direcciones de las corridas de calentamiento y enfriamiento.....	148
Figura 4.4-4. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$: termograma de ATD para la muestra con $z=0.50$. Las flechas indican las direcciones de las corridas de calentamiento y enfriamiento.....	149
Figura 4.4-5. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$: termograma de ATD para la muestra con $z=0.85$. Las flechas indican las direcciones de las corridas de calentamiento y enfriamiento.....	149
Figura 4.4-6. Diagrama de fases $T(z)$ para el sistema de aleaciones $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$ Círculos abiertos (O): curva de calentamiento. Círculos rellenos (●): curva de enfriamiento. Línea sólida: fase de frontera a partir de los ATD.....	150
Figura 4.5-1. Termograma de ATD del compuesto $\text{Cu}_2\text{MnGeSe}_4$ ($z=1.00$). Las flechas indican las direcciones de las corridas de calentamiento y enfriamiento.....	155
Figura 4.5-2. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$: termograma de ATD para la muestra con $z=0.05$. Las flechas indican las direcciones de las corridas de calentamiento y enfriamiento.....	155
Figura 4.5-3. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$: termograma de ATD para la muestra con $z=0.10$. Las direcciones de las corridas de calentamiento y enfriamiento son indicadas por las flechas.....	156

Figura 4.5-4. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$: termograma de ATD para la muestra con $z=0.30$. Las flechas indican las direcciones de las corridas de calentamiento y enfriamiento.....	156
Figura 4.5-5. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$: termograma de ATD para la muestra con $z=0.40$. Las flechas indican las direcciones de las corridas de calentamiento y enfriamiento.....	157
Figura 4.5-6. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$: termograma de ATD para la muestra con $z=0.75$. Las flechas indican las direcciones de las corridas de calentamiento y enfriamiento.....	157
Figura 4.5-7. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$: termograma de ATD para la muestra con $z=0.90$. Las flechas indican las direcciones de las corridas de calentamiento y enfriamiento.....	158
Figura 4.5-8. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$: termograma de ATD para la muestra con $z=0.95$. Las flechas indican las direcciones de las corridas de calentamiento y enfriamiento.....	158
Figura 4.5-9. Diagrama de fases $T(z)$ para el sistema de aleaciones $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$. Círculos abiertos (O): curva de calentamiento. Círculos rellenos (●): curva de enfriamiento. Línea sólida: fase de frontera a partir de los ATD.....	161
Figura 4.6-1. Temperatura de Debye θ_D para el sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$, con $C=341$ y $T_F=788$ °C (1061 K)	167
Figura 4.6-2. Velocidad del sonido v_s para el sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$	167
Figura 4.6-3. Temperatura de Debye θ_D para el sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$, con $C=341$ y $T_F=788$ °C (1061 K) en la región $0 < z < 0.375$, y T_s en la región $z > 0.725$	169
Figura 4.6-4. Velocidad del sonido v_s para el sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$	169

CAPÍTULO 5

Figura 5.2-1. Inverso de la susceptibilidad magnética para el compuesto $\text{Cu}_2\text{FeGeSe}_4$ durante el proceso de enfriamiento con campo (FC). En el insertado se muestra la temperatura de transición $T_N=20\text{K}$; los círculos abiertos corresponden al

calentamiento sin campo (ZFC) y los círculos negros al enfriamiento con campo (FC) [4]174

Figura 5.2-2. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{GeSe}_4$: Variación del inverso de la susceptibilidad magnética $1/\chi$ en función de la temperatura T. Círculos abiertos: curva de calentamiento (ZFC). Círculos rellenos: curva de enfriamiento (FC). En el insertado se muestra el máximo indicando que en este rango de T ocurre una transición magnética.....175

Figura 5.2-3. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{GeSe}_4$: Variación del inverso de la susceptibilidad magnética $1/\chi$ en función de la temperatura T. Círculos abiertos: curva de calentamiento (ZFC). Círculos rellenos: curva de enfriamiento (FC). En el insertado se muestra el máximo indicando que en este rango de T ocurre una transición magnética.....176

Figura 5.2-4. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{GeSe}_4$: Variación del inverso de la susceptibilidad magnética $1/\chi$ en función de la temperatura T. Círculos abiertos: curva de calentamiento (ZFC). Círculos rellenos: curva de enfriamiento (FC). En el insertado se muestra el máximo indicando que en este rango de T ocurre una transición magnética.....176

Figura 5.2-5. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{GeSe}_4$: Variación del inverso de la susceptibilidad magnética $1/\chi$ en función de la temperatura T. Círculos abiertos: curva de calentamiento (ZFC). Círculos rellenos: curva de enfriamiento (FC). En el insertado se muestra el máximo indicando que en este rango de T ocurre una transición magnética.....177

Figura 5.2-6. Valores de la constante de Curie C en función de la composición z, para el sistema de aleaciones $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$. ■ “primera preparación”, ● “segunda preparación”, Δ compress annealing (CA)179

Figura 5.2-7. Valores de la temperatura de Curie-Weiss θ en función de z, para el sistema de aleaciones $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$. ■ “primera preparación”, ● “segunda preparación”, Δ compress annealing (CA)179

Figura 5.2-8. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.05}\text{Fe}_{0.95}\text{GeSe}_4$: Variación del inverso de la susceptibilidad magnética $1/\chi$ en función de la temperatura T para muestras obtenidas en la

“segunda preparación”. Círculos abiertos: curva de calentamiento (ZFC). Círculos rellenos: curva de enfriamiento (FC). En el insertado se muestra el máximo indicando que en este rango de T ocurre una transición magnética.....182

Figura 5.2-9. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.70}\text{Fe}_{0.30}\text{GeSe}_4$: Variación del inverso de la susceptibilidad magnética $1/\chi$ en función de la temperatura T para muestras obtenidas por “compress annealing”. Círculos abiertos: curva de calentamiento (ZFC). Círculos rellenos: curva de enfriamiento (FC). En el insertado se muestra el máximo indicando que en este rango de T ocurre una transición magnética.....182

Figura 5.2-10. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.60}\text{Fe}_{0.40}\text{GeSe}_4$: Variación del inverso de la susceptibilidad magnética $1/\chi$ en función de la temperatura T para muestras obtenidas por “compress annealing”. Círculos abiertos: curva de calentamiento (ZFC). Círculos rellenos: curva de enfriamiento (FC). En el insertado se muestra el máximo indicando que en este rango de T ocurre una transición magnética.....183

Figura 5.2-11. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.10}\text{Fe}_{0.90}\text{GeSe}_4$: Variación del inverso de la susceptibilidad magnética $1/\chi$ en función de la temperatura T para muestras obtenidas por “compress annealing”. Círculos abiertos: curva de calentamiento (ZFC). Círculos rellenos: curva de enfriamiento (FC). En el insertado se muestra el máximo indicando que en este rango de T ocurre una transición magnética.....183

Figura 5.2-12. Disposición de los espines en un material antiferromagnético con una débil componente ferromagnética.....185

Figura 5.3-1. $\text{Cu}_2\text{MnGeSe}_4$: Variación del inverso de la susceptibilidad magnética $1/\chi$ en función de la temperatura T. Círculos abiertos: curva de calentamiento (ZFC). Círculos rellenos: curva de enfriamiento (FC). En el insertado se muestra la transición magnética que ocurre a $T_N=10.5$ K.....188

Figura 5.3-2. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{GeSe}_4$: Variación del inverso de la susceptibilidad magnética $1/\chi$ en función de la temperatura T. Círculos abiertos: curva de calentamiento (ZFC). Círculos rellenos: curva de enfriamiento (FC)191

Figura 5.3-3. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.60}\text{Mn}_{0.40}\text{GeSe}_4$: Variación del inverso de la susceptibilidad magnética $1/\chi$ en función de la temperatura T. Círculos abiertos: curva de

calentamiento (ZFC). Círculos rellenos: curva de enfriamiento (FC). En el insertado se muestra la transición magnética que ocurre a $T_N=3.0$ K.	191
Figura 5.3-4. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.30}\text{Mn}_{0.70}\text{GeSe}_4$: Variación del inverso de la susceptibilidad magnética $1/\chi$ en función de la temperatura T. Círculos abiertos: curva de calentamiento (ZFC). Círculos rellenos: curva de enfriamiento (FC). En el insertado se muestra la transición magnética que ocurre a $T_N=6.5$ K.....	192
Figura 5.3-5. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{GeSe}_4$: Variación del inverso de la susceptibilidad magnética $1/\chi$ en función de la temperatura T. Círculos abiertos: curva de calentamiento (ZFC). Círculos rellenos: curva de enfriamiento (FC). En el insertado se muestra la transición magnética que ocurre a $T_N=8.0$ K.....	192
Figura 5.3-6. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.20}\text{Mn}_{0.80}\text{GeSe}_4$: Variación del inverso de la susceptibilidad magnética $1/\chi$ en función de la temperatura T. Círculos abiertos: curva de calentamiento (ZFC). Círculos rellenos: curva de enfriamiento (FC). En el insertado se muestra la transición magnética que ocurre a $T_N=8.5$ K.....	193
Figura 5.3-7. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.10}\text{Mn}_{0.90}\text{GeSe}_4$: Variación del inverso de la susceptibilidad magnética $1/\chi$ en función de la temperatura T. Círculos abiertos: curva de calentamiento (ZFC). Círculos rellenos: curva de enfriamiento (FC). En el insertado se muestra la transición magnética que ocurre a $T_N=9.5$ K.....	193
Figura 5.3-8. Valores de la temperatura de transición T_N en función de la composición z, para el sistema de aleaciones $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$	194
Figura 5.3-9. Valores de la constante de Curie C en función de z, para el sistema de aleaciones $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$	195
Figura 5.3-10. Valores de la temperatura de Curie-Weiss θ en función de z, para el sistema de aleaciones $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$	195

CAPÍTULO 1

1.1. INTRODUCCIÓN GENERAL [1, 2, 3]

Los semiconductores normales son materiales que se diferencian de los conductores eléctricos o metales debido a que su resistencia generalmente disminuye cuando se les aumenta la temperatura y en el cero absoluto son aisladores. Los semiconductores presentan resistividad, ρ , mayores que la de los buenos conductores metálicos y mucho menores que la de los aislantes. Para los metales, $\rho \approx 10^{-6} \Omega\text{cm}^{-1}$, para los semiconductores, $10^6 \Omega\text{cm}^{-1} \geq \rho \geq 10^{-3} \Omega\text{cm}^{-1}$ y para los aisladores $\rho \approx 10^{12} \Omega\text{cm}^{-1}$. Otra característica de los semiconductores es que los portadores de carga pueden ser negativos, electrones, los cuales son denominados tipo n, o positivos, huecos, denominados tipo p.

Inicialmente se estudiaron los semiconductores básicos, entre ellos el germanio (Ge), material semiconductor con el cual se fabricaron los primeros dispositivos electrónicos tales como el transistor en 1949, y también el silicio (Si) del cual están fabricados la mayoría de los circuitos integrados de la electrónica moderna, así como los conversores de luz solar en energía eléctrica (celdas solares). Estos elementos germanio y silicio, pertenecen a la columna IVA de la tabla periódica, es decir, tienen cuatro electrones de valencia y cristalizan en una estructura cúbica centrada en las caras con enlaces tetraédricos y grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (N° 227), también conocida como estructura diamantina. Es bien conocido que la mayoría de los compuestos semiconductores cristalizan en estructuras tetraédricas, y son materiales que presentan predominantemente carácter covalente en sus enlaces químicos. En estos arreglos estructurales, cada átomo tiene como vecinos próximos otros cuatro átomos enlazados por orbitales híbridos sp^3 colocados en los vértices de un tetraedro. De tal manera que esta hibridación da como resultado una banda de valencia (última banda llena) con carácter p y una banda de conducción (primera banda vacía) con carácter s, dichas bandas están separadas

por la brecha fundamental de energía E_g , este carácter covalente y los enlaces tetraédricos serán discutidos más detalladamente en el capítulo Una extensión natural en el estudio de los semiconductores es el de los compuestos binarios y ternarios. Estos se derivan de los anteriores, Ge y Si mediante la regla de Grimm-Sommerfeld [4] de cuatro electrones por sitio de la red, condición requerida para obtener enlaces tetraédricos y así materiales que presentan propiedades semiconductoras; es decir la mencionada regla está dada por la relación,

$$\frac{\sum_i n_i V_i}{\sum_i n_i} = 4 \quad (1.1-1)$$

Donde n_i es el número de átomos de la especie i y V_i es la correspondiente valencia. Entonces obtenemos dos familias de compuestos binarios, los II-VI, entre los cuales han sido objeto de estudios los siguientes: CdSe, CdTe, ZnSe, etc., [5, 6, 7] y los III-V, entre los que encontramos: GaAs, InSb, PGa, etc., [5]. A partir de esos binarios y cumpliendo con la regla de Grimm-Sommerfeld, podemos obtener tres grupos de materiales ternarios, a saber, los I-III-VI₂ [8, 9] (CuInSe₂, CuInTe₂, etc. [10]), los II-IV-V₂ (CdGeAs₂, ZnSnP₂, etc. [10]) y los II-□-III₂-VI₄, (CdGa₂Se₄, ZnGa₂Se₄, etc. [11, 12]), en este último grupo (II-□-III₂-VI₄) se debe considerar la ausencia de átomos en puntos específicos de la red, denominadas vacancias. Pamplin [10] propuso que estos sitios vacantes pueden ser considerados como "átomos", los cuales contribuyen a la estructura aportando cero electrones, para así poder cumplir con la ecuación (1.1-1).

Todos los semiconductores mencionados arriba son esencialmente diamagnéticos debido al completo balance de los electrones de valencia. Sin embargo, esta condición puede ser cambiada reemplazando alguno de sus cationes por átomos que tengan la apropiada valencia para mantener la condición de los cuatro electrones por sitio de la red requerida por la ecuación (1.1-1), pero que a su vez tenga una capa

incompleta de electrones, es decir electrones de valencia desbalanceados, tal como Mn^{+2} , Fe^{+2} , Co^{+2} , etc. La presencia de esos iones en los compuestos diamagnéticos y sus aleaciones producen propiedades magnéticas de interés las cuales complementan y/o modifican el comportamiento semiconductor normal. Uno de los efectos más interesantes y que es de muy probable aplicación tecnológica son los efectos magneto-ópticos, los cuales serán relacionados con los especímenes involucrados en este trabajo más adelante. Así, los materiales a los que se ha dedicado mucha atención son los materiales semiconductores magnéticos MSMs, o sea los llamados compuestos semiconductores magnéticos CSMs y las aleaciones semiconductoras magnéticas ASMs [13], en el caso de estas últimas, cuando la concentración de iones magnéticos es menor al 10%, son también conocidos como semiconductores semimagnéticos diluidos [13]. Tal como se indicó arriba, los MSMs se forman sustituyendo cationes no magnéticos de un compuesto semiconductor normal por iones paramagnéticos. De tal manera que se obtienen materiales con comportamiento dual, es decir con propiedades bien sean semiconductoras y/o magnéticas, o ambas simultáneamente. Estos materiales son de interés tanto tecnológico como académico. En primer lugar, generalmente en las aleaciones se presenta un amplio rango de solución sólida en el que los parámetros de la red, brecha fundamental de energía, masas efectivas y otros parámetros físicos importantes varían con la composición. De manera que podemos seleccionar o modular la composición y parámetro adecuado para una determinada aplicación tecnológica. Así, este hecho magnifica el rango de aplicaciones de dispositivos electromagnéticos y ópticos [9]. En segundo lugar, tenemos lo ya señalado anteriormente, 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 [14-19].

En relación con los MSMs, la mayoría de los estudios realizados han sido dedicados a ASMs obtenidas a partir de los compuestos binarios II-VI con Mn^{+2} ($3d^5$)

como ion paramagnético, dando aleaciones tales como $Cd_{1-z}Mn_zTe$ [7, 20-24], $Zn_{1-z}Mn_zSe$ [25, 26], etc. Posteriormente, se continuó el estudio de las ASMs utilizando los compuestos tetragonales I-III-VI₂ y II-III₂-VI₄ [27, 28], para obtener aleaciones tales como $(CuIn)_{1-z}Mn_{2z}Te_2$ [29-33], $(AgIn)_{1-z}Mn_{2z}Te_2$, [31, 34-36], $Cd_{1-z}Mn_zGa_2Se_4$ [20, 38], $Zn_{1-z}Mn_zGa_2Se_4$ [21, 38-42], $Cd_{1-z}Mn_zIn_2Te_4$ [36-38, 43] y otras.

Continuando con la descripción de las ASMs obtenidas a partir de los materiales II-VI, estas 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); estas estructuras serán discutidas posteriormente. 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, el desorden de los átomos de manganeso Mn da como resultado una fuerte interacción del tipo antiferromagnética AF entre los espines $3d^5$, y es precisamente este desorden del Mn el responsable del estado magnético del tipo vidrio de espín (spin-glass). 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. De manera que en los presentes MSMs, esta interacción $sp-d$ es responsable de fenómenos físicos en los que intervienen los electrones de las bandas de conducción y valencia, por ejemplo los fenómenos de magneto-transporte asociados a transiciones inter-bandas y fenómenos en los que intervienen los electrones de los niveles de impureza [13], como por ejemplo el Polarón Magnético Ligado (Bound Magnetic Polaron o BMP) [3, 44, 45] y la enorme magneto-resistencia negativa a campos relativamente pequeños [46]. 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, z. Como resultado de esto, se hace difícil alinear los espines de los Manganesos cuando z es muy grande, inclusive con campos de 100 kOe (10 T) aplicados a bajas temperaturas $T \sim 4-77$ K [47], 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. Entre 1987 Wolf et al [48, 49] 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 ó 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 y CSMs de este tipo, es decir $I_2-II_{1-z}-M_z-IV-VI_4$ [50-57] con $M=Fe^{+2}$ o Mn^{+2} , es de gran importancia.

Adicionalmente, un punto de gran interés, relacionado con los materiales del tipo $I_2-II-IV-VI_4$ y que debe ser mencionado aquí, es que actualmente estos compuestos cuaternarios son objeto de gran atención debido a sus potenciales aplicaciones en conversión de energía solar. Así, muy recientemente se han diseñado y comercializado celdas solares basadas en el compuesto Cu_2ZnSnS_4 , cuya obtención es de bajo costo, y sus propiedades físicas tales como: brecha de energía $\sim 1,5$ eV y coeficiente de absorción óptica del orden de $\sim 10^4$ cm^{-1} , lo hacen un material potencial y favorable; reduciendo adicionalmente los daños causados al medio ambiente [58-60]. Cabe resaltar que ha sido reportado que la eficiencia de conversión de este compuesto es mayor que la del compuesto $CuInSe_2$, el cual ha sido comúnmente utilizado para estos propósitos por tener la mayor eficiencia a pesar de lo

contamínate del elemento indio In. Estos hechos incrementan notablemente la importancia del estudio de las propiedades físicas de los materiales del tipo $I_2-II-IV-VI_4$, puesto que la búsqueda de materiales que puedan tener esta aplicación sería una gran contribución desde el punto de vista tecnológico-energético. En relación con los MSMs de la familia $I_2-M-IV-VI_4$ ($M=Mn, Fe, Co, Cr, etc.$), los estudios cristalográficos y magnéticos han sido principalmente realizados en los CSMs tales como $Cu_2FeGeSe_4$ [14, 15, 50, 53, 60, 61] y $Cu_2MnGeSe_4$ [14, 51, 63-65]; y muy poco trabajo ha sido reportado sobre las ASMs. De manera que esto justifica que el presente trabajo sea dedicado al estudio de la cristalografía, diagramas de fases y propiedades magnéticas de los sistemas $Cu_2Zn_{1-z}Fe_zGeSe_4$, y $Cu_2Zn_{1-z}Mn_zGeSe_4$ conformados por los compuestos $Cu_2ZnGeSe_4$, $Cu_2FeGeSe_4$ y $Cu_2MnGeSe_4$ los tres pertenecientes a la familia $I_2-II-IV-VI_4$.

El presente trabajo de tesis doctoral está organizado de la manera descrita a continuación: Este capítulo 1 está dedicado a la introducción general de trabajo y revisión bibliográfica general, en el capítulo 2, se darán los diagramas de composición y las estructuras cristalinas de los materiales a ser investigados; también se describirá la técnica utilizada para la obtención de las muestras constituyentes de los sistemas estudiados en el presente trabajo. En el capítulo 3 se dará la revisión bibliográfica de los materiales estudiados, así como la descripción de las técnicas experimentales de caracterización de materiales utilizadas en la presente tesis. En el capítulo 4, se mostrarán los resultados correspondientes al sistema $Cu_2Zn_{1-z}Fe_zGeSe_4$ y $Cu_2Zn_{1-z}Mn_zGeSe_4$, concernientes a: difracción de rayos-x y análisis térmico diferencial (diagrama de fases). El capítulo 5 será dedicado al análisis de los resultados de susceptibilidad magnética de los sistemas de aleaciones $Cu_2Zn_{1-z}Fe_zGeSe_4$ y $Cu_2Zn_{1-z}Mn_zGeSe_4$.

Finalmente se darán las conclusiones generales del desarrollo del trabajo de tesis doctoral.

REFERENCIAS

1. M. Morocoima, *Tesis de Pregrado*, Universidad de Los Andes, (1993).
2. M. Morocoima, *Tesis de Maestría*, Universidad de Los Andes, (1998).
3. E. Quintero, *Tesis de Doctorado*, Universidad de Los Andes, (2005).
4. Grimm H. G. and Sommerfeld A., *Z. Phys.*, **36**, 36, (1926).
5. N.A. Goryunova, "The chemistry of diamond-like semiconductors", Chapman LTD.
6. Anna Pajaczkowska, *Prog. Crystal Growth Charact*, **1**, 289-326, (1978).
7. O. Contreras, Ch. Power, M. Quintero, M. Morocoima, R. Tovar, E. Quintero, J. González, V. Muñoz-San José, J. M. Broto, E. Snoeck; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **294**, e77– e81, (2005).
8. P. Grima-Gallardo, E. Calderón, M. Muñoz-Pinto, S. Durán-Piña, M. Quintero, E. Quintero, M. Morocoima, G. E. Delgado, H. Romero, J. M. Briceño, and J. Fernández; *Phys. stat. sol. (a)*, 1–8, (2008).
9. E. Calderón, B. Fernández, L. Durán, P. Grima, M. Morocoima, E. Quintero, C. Rincón, M. Quintero; *Physica B*, **404**, 4095–4099, (2009).
10. J. L. Shay and J.M. Wernick, "ternary calcopyrite semiconductors", Pergamon Press. New York (1975).
11. E. Guerrero, M. Quintero, R. Tovar, T. Tinoco, J. González, J.C. Woolley and P. Conflant, *J. Elec. Mat.*, **22**, 297, (1993).
12. M. Morocoima, M. Quintero and J. C. Woolley, *J. Sol. Stat. Chem.*, **115**, 2, 416 (1995).
13. J.K. Furdyna, *J. Appl. Phys.*, **53** (11), 7637-7643, (1982).
14. W. Shafer, R. Nitsche, *Mater. Res. Bull.* **9**, 645, (1974).
15. M. Quintero, A. Barreto, P. Grima, R. Tovar, E. Quintero, G. Sánchez Porras, J. Ruiz, J.C. Woolley, G. Lamarche, A.-M. Lamarche, *Mater. Res. Bull.* **34** (14/15) 2263, (1999).

16. M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas; *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472–2475, (1988).
17. H. Akinaga, S. Miyanishi, K. Tanaka, W. Van Roy, and K. Onodera; *Appl. Phys. Lett.* **76**, 97, (2000).
18. Yasuo Oka, Kentaro Kayanuma, Satoshi Shirotori, Akihiro Murayama, Izuru Souma and Zhanghai Chen; *Solid State Communications*, Volume **25**, Issue 3, (January 1978).
19. Chien, C. L., Xiao, John Q. and Jiang, J. Samuel; *Journal of Applied Physics*, **73**, 10, 5309 – 5314, (1993).
20. Tom Donofrio, *Tesis Doctoral*, Ottawa, Canadá, (1986).
21. S. B. Oseroff, R. Calvo, W. Giriat and Z. Fisk, *Sol. Stat. Comm.*, **53**, 7, 539-542, (1998).
22. T. Giebultowicz, h. Kepa, B. Buras, K. Clausen and R. R. Galazka, *Sol. Stat. Comm.*, **40**, 4, 499-501, (1981).
23. C. Webb, M. Kaminska, M. Lichtensteiger and J. Lagowski, *Sol. Stat. Comm.*, **40**, 5, 609-611, (1981).
24. J.A. Gaj, R.R. Galazka and M. Nawrocki, *Sol. Stat. Comm.*, **25**, 3, 193-195, (1978).
25. Goede, O. and Heimbrodt, W., *Phys. Stat. Sol. (b)*, **146**, 11-62, (1988).
26. Manhas, S., Manoogian, A., Lamarche, G. and Woolley, J.C., *Phys. Stat. Sol. (a)*, **93**, 213, (1986).
27. R. Cadenas, M. Quintero, E. Quintero, R. Tovar, M. Morocoima, J. González, J. Ruiz, J.M. Broto, H. Rakoto, J.C. Woolley, G. Lamarche; *Physica B*, **346–347**, 413–415, (2004).
28. M. Morocoima, M. Quintero, E. Quintero, J. González, R. Tovar, P. Bocaranda, J. Ruiz, N. Marchán, D. Caldera, and E. Calderon; *Journal of Applied Physics*, **100**, 053907, (2006).
29. M. Oscone and A. Mauger, *Phys. Rev. B*, **25**, 7, 4674-4678, (1982).

30. M. Quintero, L Dierker and J. C. Woolley; *J. Sol. Stat. Chem.*, **63**, 110-117, (1987).
31. M. Quintero, P, Grima, R. Tovar, G. Sanchez Perez and J. C. Woolley; *Phys. Sta. Sol. (a)*, **107**, 205-211, (1988).
32. G. Lamarche, J.C. Woolley, R. Tovar, M. Quintero and V. Sagredo; *J. Mag. Mag, Mater.*, **80**, 321-328, (1989).
33. M. Quintero, B.O. Marks and J.C. Woolley; *J. Appl. Phys.*, **66** (6), 2402-2406, (1989).
34. Ch. Neal, J.C. Woolley, R. Tovar and M. Quintero; *Journal of Physics D: Appl. Phys.*, **22**, 1347-1353, (1989).
35. M. Quintero, R. Tovar, M. Deshi and J. C. Woolley; *Phys. Stat. Sol. (a)*, **115**, 157-164, (1989).
36. R. Tovar, M. Quintero, Ch. Neal and J.C. Woolley; *J. Electrochem. Soc.*, **137** (7), 2327-2330, (1990).
37. E. Guerrero, M. Quintero, M. Delgado and J.C. Woolley; *Phys. Stat. Sol. (a)*, **129**, k83-k88, (1992).
38. J.C. Woolley, R. Brun del Re and M. Quintero, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **159**, 361, (1997).
39. Manuel Morocoima y Miguel Quintero, *Ciencia*, **13** (2), 205 - 210, (2005).
40. M. Morocoima, M. Quintero, E. Quintero, P. Bocaranda, J. Ruiz, and E. Moreno; *Journal of Applied Physics*, **100**, 1, (2006).
41. N. Marchán, M. Morocoima, M. Quintero, Ch. Power, D. Caldera, E. Quintero, E. Moreno, and P. Bocaranda; *REVISTA MEXICANA DE FÍSICA*, **S 53** (7), 158–162, (2007).
42. Rubén Cadenas, Flor V. Pérez, Miguel Quintero, Eugenio Quintero, Rafael Tovar, Manuel Morocoima, Jesús González, P. Bocaranda, J. Ruíz, J. M. Broto, H. Rakoto; *Physica B*, **389**, 302–305, (2007).
43. M. Morocoima, F. Pineda, M. Quintero, E. Quintero, E. Moreno, P. Grima, R. Tovar, P. Bocaranda, J. A. Henao; *Physica B*, **404**, 1819–1825, (2009).

44. Y. Shapira, E.J. McNiff Jr., N.F. Oliveira Jr., E.D. Honig, K. Dwight, A. Wold, *Phys. Rev. B* **37**, 411, (1988).
45. J.K. Furdyna, J. Kossut, in: R.K. Willardson, A.C. Beer (Eds.), *Diluted Magnetic Semiconductors, Semiconductors and Semimetals*, vol. 25, Academic Press, New York, 1988 (Chapter 1).
46. J.K. Furdyna, *J. Appl. Phys*, **64** (4), (1988).
47. M. Morocoima, *Tesis de Doctorado*, Universidad de Los Andes, (2005).
48. P. A. Wolff, D. Heiman, E. D. Isaacs, P. Becla, S. Foner, L. R. Ram-Mohan, D. H. Ridgley, K. Dwigh, and A. Wold, in *High Magnetic Fields in Semiconductors Physics*, Proceedings of the International Conference on the Applications of Hight Magnetic Field in Semiconductors Physics, Würzburg, 1986, edited by G. Landwehr, p 421, (Springer-Verlag, Berlin, 1987).
49. P. A. Wolff and L. R. Ram-Mohan, in *Diluted Magnetic (Semimagnetic) Semiconductors*, Materials Research Society Symposia Porceedings, edited by R. L. Aggarwal, J. K. Furdyna, and S. von Molnar, editors (Materials Research Society, Pittsbursh, 1987), Vol. 89, p. 1.
50. J. C. Woolley, G. Lamarche, A.-M. Lamarche, H. Rakoto, J. M. Broto, M. Quintero, M. Morocoima, E. Quintero, J. González, R. Tovar, R. Cadenas, P. Bocoranda, J. Ruiz; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **257**, 87–94, (2003).
51. E. Quintero, R. Tovar, M. Quintero, G.E. Delgado, M. Morocoima, D. Caldera, J. Ruiz, A.E. Mora, M. Briceño, J. L. Fernández; *Journal of Alloys and Compounds*, **432**, 142–148, (2007).
52. E. Quintero, M. Quintero, M. Morocoima, and P. Bocaranda; *Journal of Applied Physics*, **102**, 083905, (2007).
53. E. Quintero, M. Quintero, M. Morocoima, G.E. Delgado, L. Lara, J. Gómez, and P. Bocaranda; *REVISTA MEXICANA DE FÍSICA, S* **53** (7), 163–166, (2007).
54. D. Caldera, M. Quintero, M. Morocoima, E. Quintero, P. Grima, N. Marchan, E. Moreno, P. Bocaranda, G. E. Delgado, A.E. Mora, J.M. Briceño, J. L. Fernández; *Journal of Alloys and Compounds*, **457**, 221–224, (2008).

55. J. A. Henao, M. A. Macías, M. Quintero, E. Moreno, M. Morocoima, E. Quintero, P. Grima, R. Tovar, P. Bocaranda; *Chalcogenide Letters*, Vol. **6**, No.11, p. 583-593, (2009).
56. E. Moreno, M. Quintero, M. Morocoima, E. Quintero, P. Grima, R. Tovar, P. Bocaranda, G.E. Delgado, J. E. Contreras, A. E. Mora, J.M. Briceño, R. Ávila Godoy, J. L. Fernández, J. A. Henao, M. A. Macías; *Journal of Alloys and Compounds*, **486**, 212–218, (2009).
57. E. Quintero, M. Quintero, E. Moreno, M. Morocoima, P. Grima, P. Bocaranda, J. A. Henao, J. Pinilla; *Journal of Alloys and Compounds*, **471**, 16–20, (2009).
58. Hironori Katagiri, Kazuo Jimbo, Win Shwe Maw, Koichiro Oishi, Makoto Yamazaki, Hideaki Araki, Akiko Takeuchi; *Thin Solid Films*, **517**, 2455–2460, (2009).
59. W. Thumm, et al., Proc. World Conf. on Photovoltaic Energy Conversion–1, Hawaii, p. 262, (1994).
60. K. Ito, T. Nakazawa, Jpn. J. Appl. Phys. 27, 2094, (1988).
61. M. Quintero, R. Tovar, A. Barreto, E. Quintero, A. Rivero, J. Gonzalez, G. Sanchez Porras, J. Ruiz, P. Bocaranda, J. M. Broto, H. Rakoto, R. Barbaste; *Phys. Stat. Sol. (b)* **208**, (1998).
62. E. Quintero, R. Tovar, M. Quintero, J. Gonzalez, J. M. Broto, H. Rakoto, R. Barbaste, J. C. Woolley, G. Lamarche, A.-M. Lamarche; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **210**, 208-214, (2000).
63. L. Guen, W.S. Glaunsinger, A. Wold, *Journal of Solid State Chemistry*, 35 (1980) *Mater. Res. Bull.* **14**, 463, (1979).
64. E. Quintero, R. Tovar, M. Quintero, M. Morocoima, J. Ruiz, G. Delgado, J.M. Broto, H. Rakoto; *Physica B* **320**, 384–387, (2002).
65. Víctor Ríos, Emily M. Chávez, Pedro Silva y Vicente Sagredo; *CIENCIA* **11** (2), 125-129, (2003).

CAPÍTULO 2

MATERIALES A SER INVESTIGADOS Y ESTRUCTURA CRISTALINA

2.1. Introducción

El propósito de la presente tesis es continuar con el estudio de las propiedades termodinámicas y magnéticas de materiales semiconductores magnéticos, MSMs. Los materiales de este trabajo envuelven aleaciones semiconductoras magnéticas ASMs, producidas a partir de la sustitución de iones paramagnéticos de hierro Fe^{+2} y de manganeso Mn^{+2} por cationes no magnéticos en la red de los compuestos $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$. Un requisito tomado en cuenta en este trabajo, es que los iones magnéticos sustituyan a los cationes diamagnéticos de las columnas IIB de manera tal que las estructuras resultantes sean tetraédricas semejantes a las indicadas anteriormente. Específicamente, en este trabajo se estudiarán las ASMs $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$ y $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$, mediante diversas técnicas de caracterización. Adicionalmente, una determinada propiedad, tal como la brecha fundamental de energía E_g , la temperatura crítica de transición magnética T_c , etc., puede ser escogida variando la composición z de la aleación, de tal forma que dicha propiedad, y así el material reúna los requisitos necesarios para ser usado en una aplicación tecnológica específica. Estos hechos amplían notablemente el rango de las posibles aplicaciones tecnológicas de los MSMs. En la siguiente sección de este capítulo, se dará el diagrama de composición general, detalles de las estructuras que generalmente adoptan estos materiales así como también la descripción de la técnica utilizada para la preparación de las muestras.

2.2. Diagrama de Composición

El origen de los materiales objeto de estudio en la presente tesis, se puede entender considerando el tetraedro regular mostrado en la figura 2.2-1, en cuyos vértices están ubicados los elementos I, II, IV y VI de la tabla periódica. De tal manera que se produce el diagrama de composición general dado por,

$$I_t II_u IV_v VI_w \text{ con } (t+u+v+w=1)$$

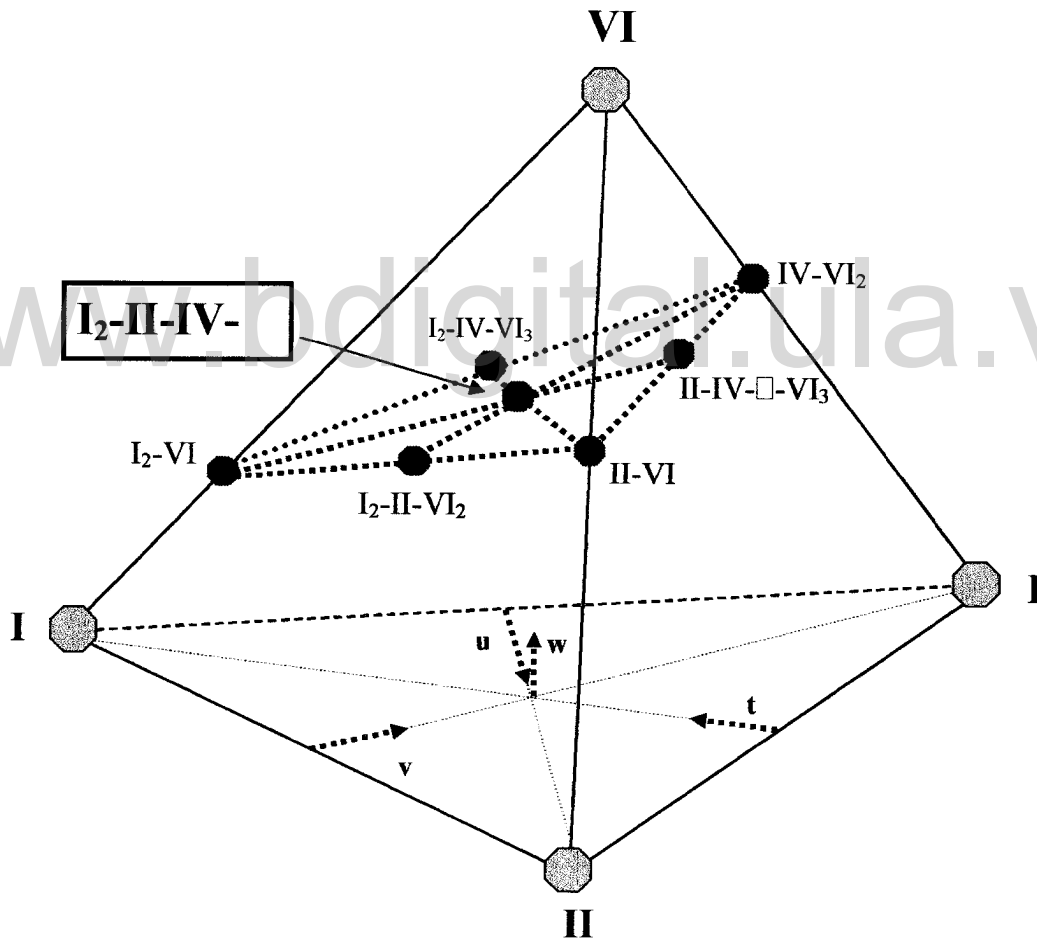


Figura 2.2-1. Diagrama de composición general de los compuestos $I_2-II-IV-VI_4$ a partir de los elementos I, II, IV y VI.

Es de hacer notar que en este diagrama, los elementos del grupo II de la tabla periódica son iones diamagnéticos, es decir, $\text{II} = \text{Zn}^{+2}; \text{Cd}^{+2}; \text{Hg}^{+2}$, los cuales pueden ser sustituidos por iones paramagnéticos, tales como $\text{Cr}^{+2}; \text{Mn}^{+2}; \text{Fe}^{+2}; \text{Co}^{+2}; \text{Ni}^{+2}$; para formar los CSMs y sus ASMs, tales como: MnSe [1, 2], MnTe [1, 2], $\text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{Se}$, $(\text{CuIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ [2-6], etc.

Los materiales del tipo $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$, objeto de estudio en el presente trabajo quedan ubicados en las coordenadas $t=1/4$, $u=1/8$, $v=1/8$ y $w=1/2$ en el tetraedro regular de la figura 2.2-1, con $n=8$, siendo n un factor multiplicativo utilizado para obtener la fórmula química del compuesto. En esa figura también se muestran los binarios del tipo $\text{I}_2\text{-VI}$, II-VI y IV-VI_2 los cuales forman el triángulo en el que se encuentra contenido los materiales objeto de estudio de la presente tesis. También se muestran en ésta los compuestos ternarios del tipo $\text{I}_2\text{-IV-VI}_3$, $\text{I}_2\text{-II-VI}_2$ y II-IV-VI_3 , los cuales cristalizan en estructuras con coordinación tetraédrica, es decir cumplen con la regla de cuatro 4 electrones promedio por átomo, y son considerados semiconductores.

Los binarios del tipo $\text{I}_2\text{-VI}$, se encuentran ubicados en el vértice del triángulo punteado contenido en el tetraedro regular, y con coordenadas: $t=2/3$, $u=0$, $v=0$ y $w=1/3$; con $n=3$.

En relación con los compuestos binarios semiconductores tanto no magnéticos (diamagnéticos) como magnéticos del tipo II-VI , estos se encuentran ubicados en el vértice del triángulo punteado y con coordenadas: $t=0$, $u=1/2$, $v=0$ y $w=1/2$; con $n=2$. Entre los semiconductores no magnéticos tenemos el ZnSe [7, 8], ZnTe [9-13], CdSe [7, 14, 15] y CdTe [16-18], cristalizando los mismos en la estructura blenda de zinc y hexagonal wurtzite.

En el caso de los compuestos semiconductores magnéticos CSMs binarios, tenemos las familias Mn-VI y Fe-VI , entre las cuales destacan: MnSe , MnTe , FeSe , etc., estos materiales han sido estudiados por [1, 2], [1, 2, 19] y [20] respectivamente. Estos CSMs cristalizan en estructuras como: cúbica tipo- NaCl , hexagonal tipo- NiAs y tetragona; para MnSe , MnTe y FeSe respectivamente. Sin embargo, es necesario aclarar que los CSMs binarios del tipo indicado arriba, generalmente no presentan

coordinación tetraédrica, y por consiguiente varios de ellos pierden el carácter semiconductor, a pesar de que mantienen sus propiedades magnéticas.

Finalmente los materiales del tipo **IV-VI₂** se encuentran ubicados en el otro vértice del triángulo punteado y se ubican en las coordenadas: $t=0$, $u=0$, $v=1/3$ y $w=2/3$; con $n=3$. Los tres binarios mencionados anteriormente son de gran interés ya que a partir de estos se derivan los materiales que estudiamos en la presente tesis.

Como señalamos antes, uno de los objetivos de la presente tesis es el estudio de las ASMs $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$ y $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$ que están conformadas por los compuestos $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{FeGeSe}_4$ y $\text{Cu}_2\text{MnGeSe}_4$ que pertenecen a la familia $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$; por tal motivo partiremos de los compuestos ZnSe , M-Se y Cu_2GeSe_3 , donde M representa el ion magnético que en nuestro caso será Mn^{+2} y Fe^{+2} ; con el propósito de ubicar la línea en la cual está contenido el sistema de aleaciones.

Ubicando dichos compuestos en los vértices del triángulo mostrado en la figura 2.2-2; se tiene que el compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ está en $x=1/2$, $y=1/2$ y $z=0$; mientras que $\text{Cu}_2(\text{Mn,Fe})\text{GeSe}_4$ está en $x=0$, $y=1/2$ y $z=1/2$; en ambos casos n (factor multiplicativo) es igual a dos (2). De manera que los sistemas de aleaciones $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}(\text{Mn,Fe})_z\text{GeSe}_4$ están contenidos entre los compuestos mencionados anteriormente y es indicado mediante la línea punteada de la misma figura.

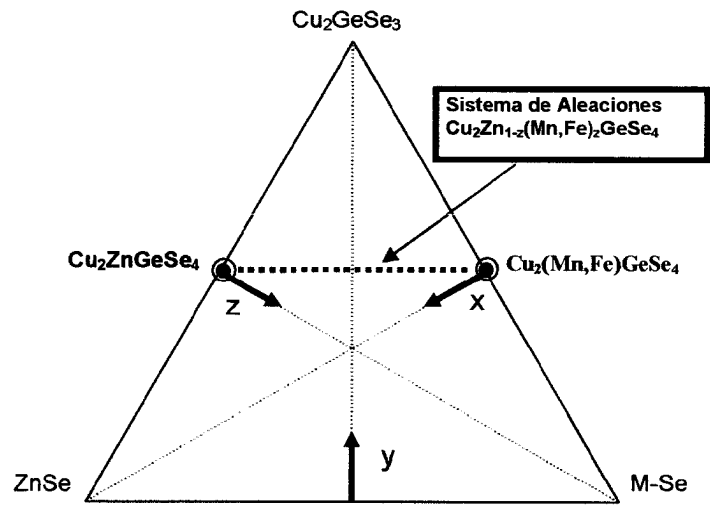


Figura 2.2-2. Diagrama de composición general de los compuestos $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$ a partir de los elementos I, II, IV y VI.

2.3. Estructura de los materiales

La mayoría de los materiales semiconductores se pueden derivar de la estructura del diamante, o de los semiconductores del grupo IV, resultando estructuras con coordinación tetraédrica. En el diamante ($Fd\bar{3}m$, N° 227) cada átomo está rodeado de cuatro (4) vecinos próximos situados en los vértices de un tetraedro regular, dando lugar a una estructura con enlaces tetraédricos; ésta se ilustra en la figura 2.3-1.

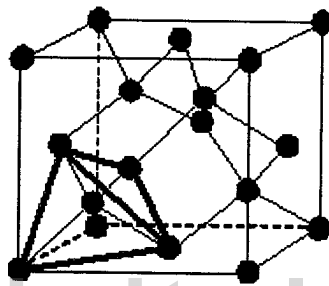


Figura 2.3-1. Estructura del diamante. Tetraedro regular en el cual se muestran un átomo enlazado a los cuatro (4) vecinos más cercanos.

Tal como se indicó en el capítulo 1, una propiedad importante de las estructuras tetraédricas es que cada átomo forma cuatro (4) enlaces covalentes de orbitales híbridos sp^3 , y así requiere cuatro (4) electrones de valencia. De manera que, los compuestos con estructuras derivadas del diamante son llamados diamantinos y tienen coordinación tetraédrica y así los materiales con estructuras diamantinas presentan, por lo general, propiedades semiconductoras. Considerando la regla de que el número de electrones promedio por átomo es cuatro (4) se puede derivar un amplio rango de posibles materiales con estructura tetraédricas, tal como se mencionó anteriormente. Éstas pueden ser normales o con vacancias en la red cristalográfica. En la literatura, estas estructuras son denominadas, defectuosas o con vacancias. Este punto es importante señalarlo aquí, debido a que en el presente caso, la palabra defectos se refiere a la existencia estricta de vacancias (ausencia de

átomos en algunos sitios de la red) en cada celda unitaria y no tiene relación con los defectos en el material tales como: impurezas, fisuras, poros, maclas, vacancias de determinado átomo en la red, etc., que se pueden dar ocasionalmente y las cuales están separadas por varias celdas unitarias. Un punto que aquí merece aclaratoria es que, cuando un material cristaliza en una estructura tetraédrica o diamantina, en la estructura de bandas de energía del material, es decir, en su diagrama E vs k se favorece la formación de una banda de estados electrónicos p completamente llena a temperaturas cercanas al cero absoluto 0 K (llamada banda de valencia, BV), la cual está separada de otra banda, por una brecha fundamental de energía E_g ; predominantemente con carácter s la que se encuentra totalmente vacía al cero absoluto (ésta es llamada banda de conducción, BC). Esto es producto de la regla de los cuatro electrones promedio por átomo que da lugar a enlaces covalentes o híbridos sp^3 . De manera que, el carácter metálico o aislante del material depende principalmente del valor de E_g , así como también de la cantidad de impurezas y defectos que el material pueda haber adquirido durante su preparación.

El esquema mostrado en la tabla 2.3-1 presenta la derivación, a partir de los semiconductores del grupo IV, de las familias de compuestos semiconductores con estructuras tetraédricas. Los semiconductores que se generan de estas derivaciones, han promovido un interés creciente debido a sus interesantes propiedades físicas y sus potenciales aplicaciones tecnológicas [21]. En esa tabla podemos ubicar a los compuestos $I_2-II-IV-VI_4$, los cuales se estudian en esta tesis.

Tabla 2.3-1. Derivación de las familias de Semiconductores con estructuras tetraédricas. El símbolo □ corresponde a vacancias.

1 átomo	IV (C)			
2 átomos	II-VI	III-V		
4 átomos	I-III-VI ₂	II-IV-V ₂	IV-□-VI ₂	
6 átomos	I-II-III-VI ₃	I ₂ -IV-VI ₃	III ₂ -□-VI ₃	II-□-IV -VI ₃
8 átomos	I-II ₂ -III-VI ₄	I ₂ -II-IV-VI ₄	II ₂ -□-IV-VI ₄	II-□-III ₂ -VI ₄

Los materiales del tipo $I_2-II-IV-VI_4$ han sido estudiados por diversos autores [22-24] indicando que la gran mayoría de estos cristaliza en la estructura tetragonal.

2.3.1. Estructura del diamante

El diamante es una forma alotrópica del Carbono (C). Su estructura es cúbica, y se forma al unir dos sub-redes cúbicas centradas en las caras FCC, las cuales están desplazadas $1/4$ una con respecto a la otra, a lo largo de la diagonal principal del cubo. El número de átomos de la misma especie (C) presentes en la celda unidad es de 8, y la mitad de los sitios tetraédricos están ocupados ordenadamente. La característica de esta estructura es la coordinación tetraédrica existente, en la cual cada átomo está enlazado con 4 átomos vecinos.

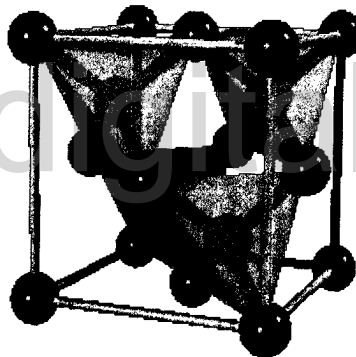


Figura 2.3-2. Estructura del Diamante.

2.3.2. Estructura de la Blenda de Zinc (ZnS)

La estructura blenda de zinc (ZnS), grupo espacial $F\bar{4}2m$ (Nº 216), se forma por la unión o intercepción de dos sub-redes cúbicas centradas en las caras: una de átomos de S y la otra de Zn; estando desplazadas $1/4$, una respecto a la otra a lo largo de la diagonal principal. Los átomos presentes son 4 cationes (Zn) y 4 aniones (S). En esta estructura cada átomo de S se encuentra enlazado covalentemente a 4 átomos de Zn. La ocupación de los sitios tetraédricos es del 50%.

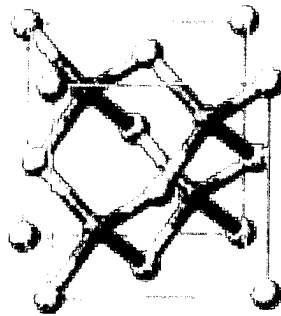


Figura 2.3-3. Estructura de la Blenda de Zinc (ZnS). ○ Átomos de Zn, ● Átomos de S.

2.3.3. Estructura tetragonal

Los compuestos de la familia $I_2-II-IV-VI_4$ con estructura tetragonal, se derivan de la estructura diamantina de la blenda de zinc, descrita anteriormente, pero considerando dos celdas una sobre la otra. En este caso se distribuyen de manera ordenada cuatro (4) cationes I, dos (2) II y dos (2) IV en los sitios ocupados por los cationes II de la blenda de zinc, y los ocho (8) aniones VI quedan en los mismos sitios de la red. De esta manera se obtienen dos posibles estructuras tetragonales con coordinación tetraédrica, estanita $I\bar{4}2m$ (N° 121) (ordenada) y kesterita $I\bar{4}$ (N° 82) (desordenada). Las posiciones correspondientes a ambas estructuras son resumidas en las tablas 2.3-2 y 2.3-3, y son ilustradas en las figuras 2.3-5 y 2.3-6 respectivamente.

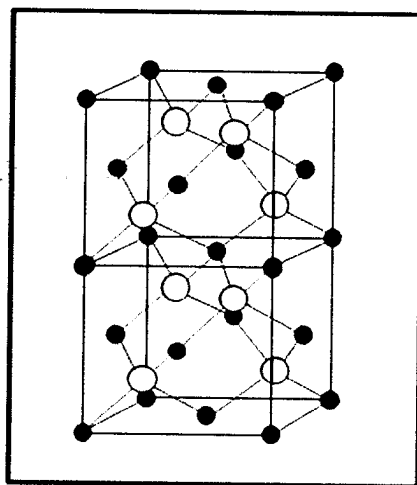


Figura 2.3-4. Estructura de la Blenda de Zinc ZnS, ● Átomos de Zn y ○ Átomos de S.

Tabla 2.3-2. Posición de los aniones y cationes de la familia I₂-II-IV-VI₄, con estructura tetragonal Estannita $I\bar{4}2m$ (N° 121).

	Elemento	Posición	Coordenadas			
Cación	II	2a	0, 0, 0	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$		
	IV	2b	0, 0, $\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$		
	I	4d	0, $\frac{1}{2}, \frac{1}{4}$	0, $\frac{1}{2}, \frac{3}{4}$		
Anión	VI	8i	$(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, 1/8)$	$(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, 1/8)$	$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 3/8)$	$(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 3/8)$
			$(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, 5/8)$	$(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, 5/8)$	$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 7/8)$	$(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 7/8)$

Tabla 2.3-3. Posición de los aniones y cationes de la familia I₂-II-IV-VI₄, con estructura tetragonal Kesterita $I\bar{4}$ (N° 82) [24].

	Elemento	Posición	Coordenadas			
Cación	I	2a	0, 0, 0	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$		
	IV	2b	0, 0, $\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$		
	I	2c	0, $\frac{1}{2}, \frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{3}{4}$		
	II	2d	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4}$	0, $\frac{1}{2}, \frac{3}{4}$		
Anión	VI	8g	$(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, 1/8)$	$(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, 1/8)$	$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 3/8)$	$(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 3/8)$
			$(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, 5/8)$	$(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, 5/8)$	$(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 7/8)$	$(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, 7/8)$

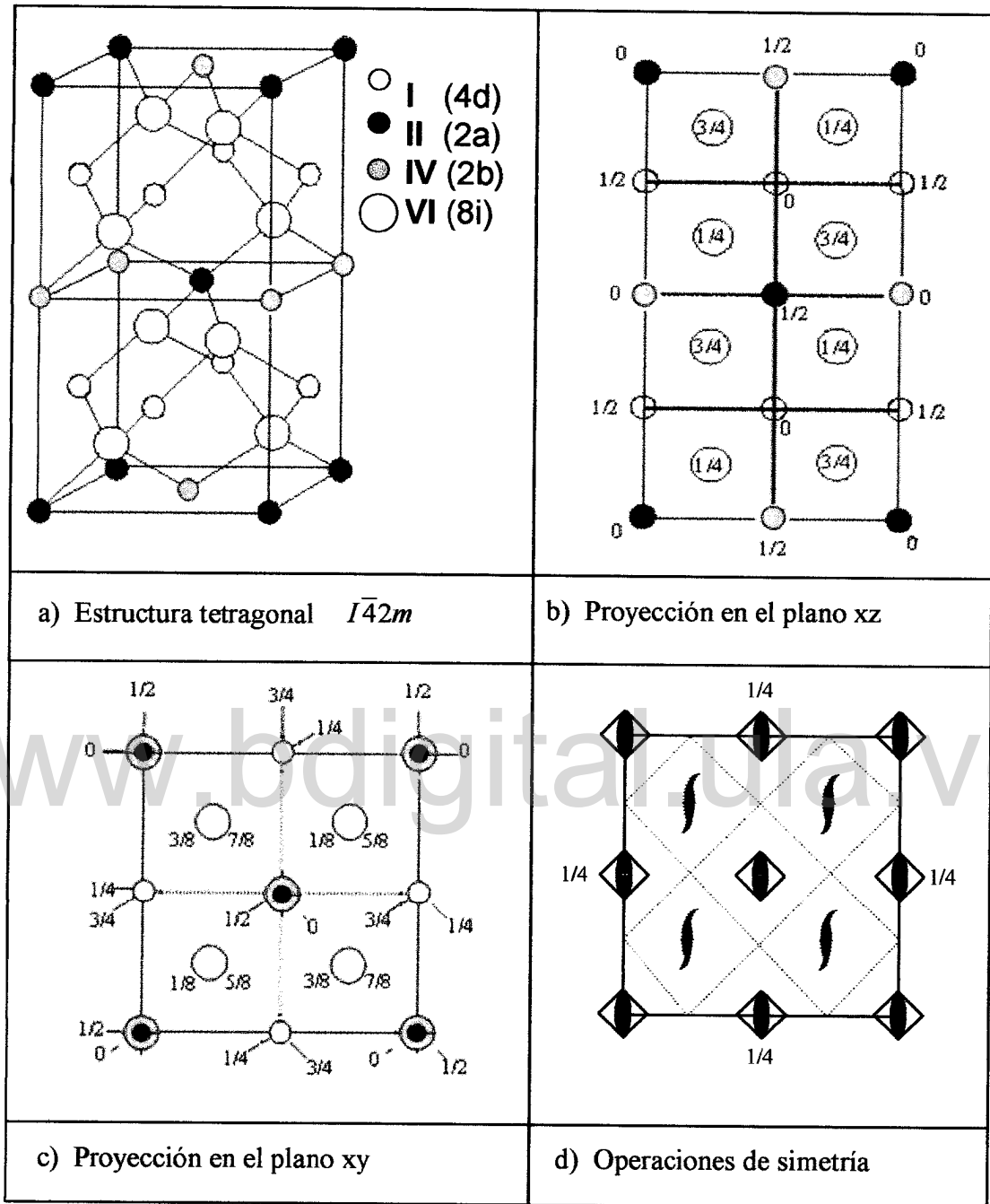


Figura 2.3-5. a) Estructura tetragonal Estannita $I\bar{4}2m$ (N° 121), b) proyección sobre el plano xz y c) proyección sobre el plano xy.

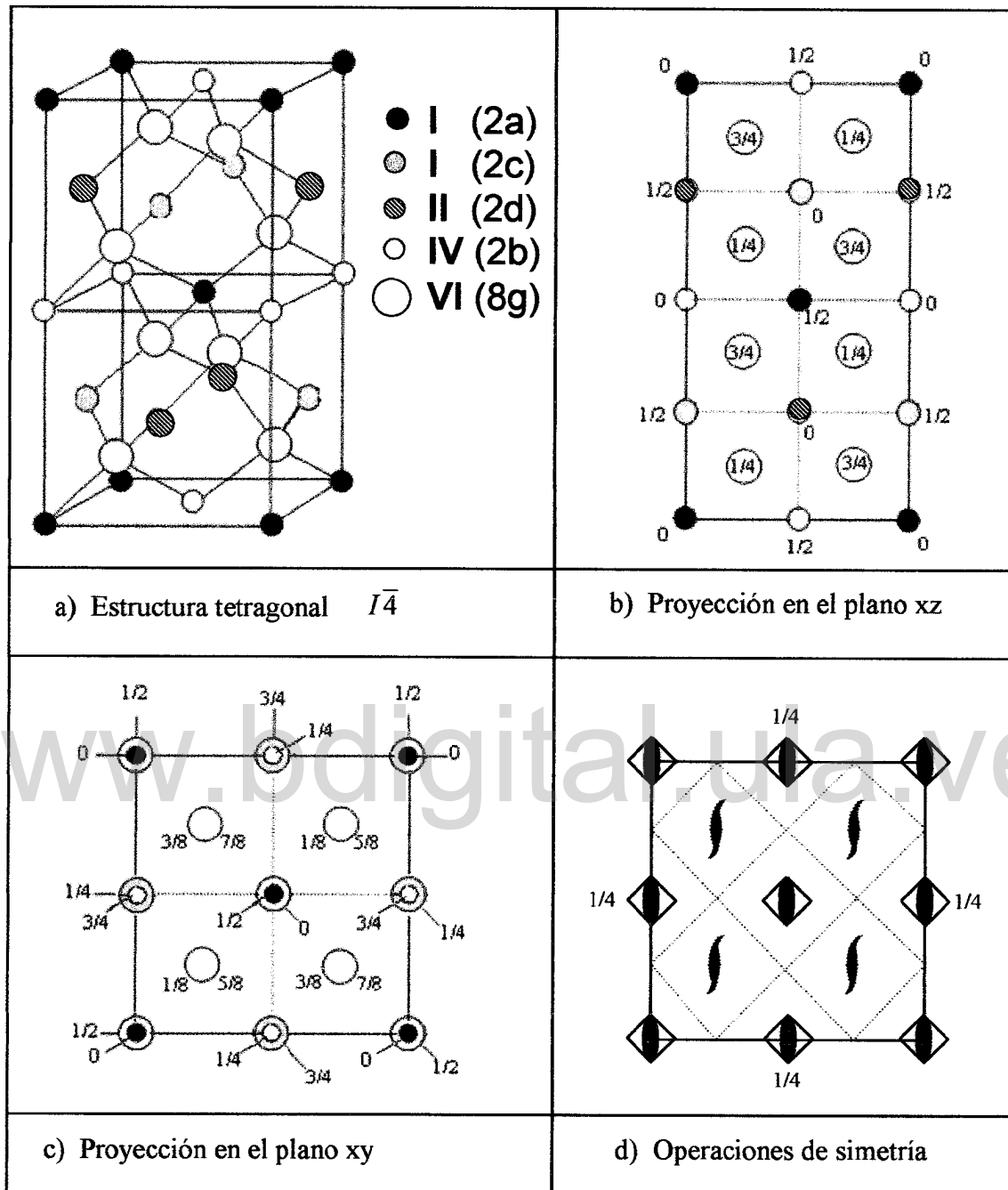


Figura 2.3-6. a) Estructura tetragonal Kesterita [24] $I\bar{4}$ (N° 82), b) proyección sobre el plano xz c) proyección sobre el plano xy y d) operaciones de simetría.

2.3.4. Estructura de Wurzita (ZnS)

El compuesto ZnS puede adoptar la estructura hexagonal del mineral Wurzita. La estructura Wurzita (ZnS) con grupo espacial $P6_3mc$ (Nº 186), se forma por la unión o intercepción de dos celdas hexagonales (una constituida por átomos de Zn y la otra por átomos de S) las cuales están desplazadas a lo largo del eje c por 1/4. El número de átomos presentes es 2 cationes (Zn) y 2 aniones (S). En esta estructura cada átomo de Zn está coordinado por 4 átomos de S, y por lo tanto cada S está enlazado a 4 átomos de Zn. Además la mitad de los sitios tetraédricos están ocupados por los aniones.

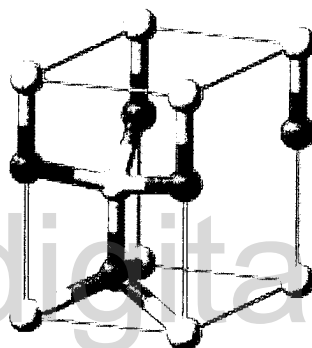


Figura 2.3-7. Estructura de la Wurzita (ZnS). ○ Átomos de Zn, ● Átomos de S.

2.3.5. Estructura Ortorrónica tipo Wurtz-Estannita

Un gran número de compuestos del tipo $I_2-II-IV-VI_4$ cristalizan en dos estructuras básicas: estannita (tetragonal $I\bar{4}2m$, Nº 121) y wurtz-estannita (ortorrónica $Pmn2_1$, Nº 31). La segunda estructura es adoptada por un pequeño grupo de los materiales estudiados en el presente trabajo.

La Wurtz-estannita cuya estructura es del tipo ortorrónica, es una superestructura derivada de la wurzita (ZnS) quien cristaliza en el sistema hexagonal con grupo espacial $P6_3mc$ (Nº 186), y cuyos parámetros de red son: $a = 3.800 \text{ \AA}$, $b = 3.800 (1) \text{ \AA}$ y $c = 6.230(1) \text{ \AA}$.

Los vectores de red de esta estructura están relacionados con los de la wurcita mediante la siguiente relación o matriz de transformación:

$$\begin{pmatrix} \vec{a}_o \\ \vec{b}_o \\ \vec{c}_o \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a}_w \\ \vec{b}_w \\ \vec{c}_w \end{pmatrix} \quad (2.3-1)$$

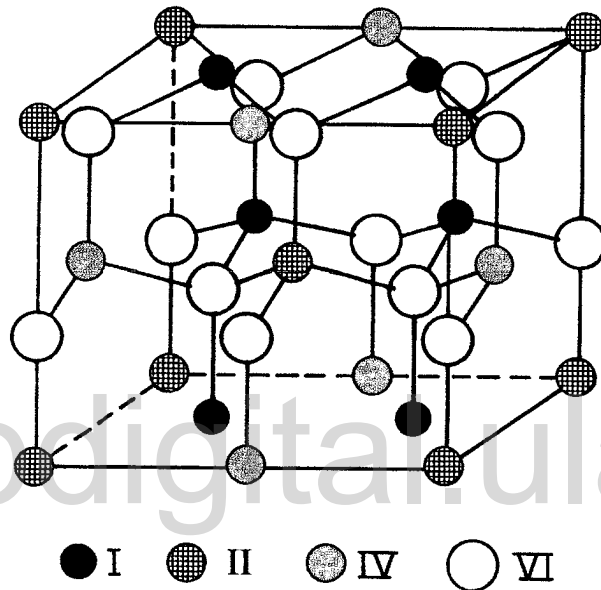


Figura 2.3-8. Estructura de la Wurtz Estanita.

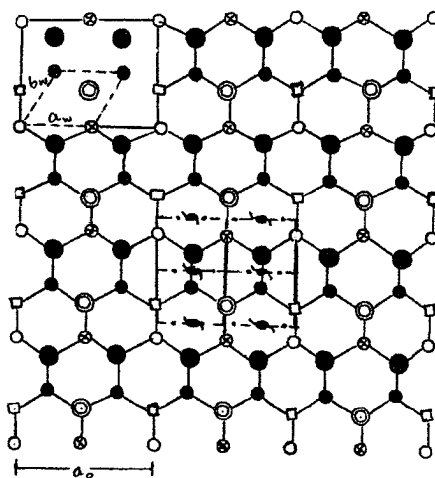


Figura 2.3-9. Proyección en el plano xy de la estructura Wurtz Estanita.

2.4. Preparación de las muestras

Las muestras preparadas fueron policristales, obtenidos por la técnica de síntesis y recocido de los elementos constituyentes puros; bajo ciertas condiciones que serán descritas a continuación.

La preparación de las muestras y las condiciones bajo las cuales se lleva a cabo el proceso de crecimiento, es fundamental para la obtención de muestras en buen equilibrio termodinámico, es decir, donde los átomos presenten ordenamiento periódico.

2.4.1. Síntesis y recocido

Las muestras fueron preparadas en lingotes de un gramo mediante el método de síntesis y recocido [25]. Este método consiste en depositar en cápsulas de cuarzo las cantidades estequiométricas previamente pesadas de los elementos para formar el compuesto requerido. Las cápsulas son recubiertas en su interior con una capa de carbono, esto se logra mediante una pirólisis a la acetona. Esta capa impide que los elementos constituyentes del compuesto reaccionen con el cuarzo y deterioren la cápsula en el proceso de fundición. Luego las cápsulas son selladas al vacío aproximadamente una presión de 5×10^{-5} Torr y colocadas en hornos. A estos se les ha tomado un perfil de temperatura, para ubicar las cápsulas en zonas planas de temperatura, es decir en zonas donde la temperatura permanece constante, de manera que el material no es sometido a gradientes.

En el tratamiento térmico las muestras se calentaron rápidamente hasta 200 °C luego se procedió a incrementar la temperatura a una razón de 2 °C/h hasta 500 °C, para después cambiar la rata a 50 °C/h hasta la temperatura de fundición 1150 °C, a la cual se dejó por alrededor de una a dos horas. A esta temperatura, se agitó la cápsula manualmente para garantizar una buena mezcla de los elementos en el compuesto. Seguidamente, se procedió a bajar la temperatura a una rata de

50 °C/h hasta 500 °C, a esta temperatura los compuestos fueron recocidos (conocida como temperatura de recocido) hasta alcanzar el equilibrio térmico.

En este tipo de compuestos que no han sido estudiados previamente, la temperatura de recocido no es fácil de establecer puesto que esta información se extrae de los diagramas de fase. Por tal razón se utiliza una temperatura intermedia de 500 °C en la que las muestras se mantienen por periodos de tiempo que oscilan entre 15 y 45 días, esto con la finalidad de que los átomos tengan suficiente energía térmica y tiempo de ir a sus posiciones ideales y luego son enfriados lentamente. Por supuesto, este método primario puede introducir errores a la hora de caracterizar una determinada muestra arrojando resultados que no puedan ser totalmente ciertos [26-28].

De manera que estas fueron las condiciones empleadas en la preparación de los compuestos objeto de estudio en esta tesis. Después del recocido a 500 °C durante 30 días, los materiales se enfriaron lentamente a razón de 100 °C/h hasta la temperatura ambiente. Posteriormente se apagó el horno y al estar frío los especímenes fueron extraídos del horno y clasificados en envases individuales para de ellos tomar las cantidades a ser utilizadas en los distintos análisis que se le practicarían mas adelante.

El sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$ fue preparado por un método adicional: ***annealing-compress***; con el propósito de mejorar las condiciones de crecimiento y así verificar los resultados obtenidos por las muestras sintetizadas por el método de síntesis y recocido.

El ***annealing-compress*** consistió en pulverizar una muestra obtenida por síntesis y recocido y luego someterla a una presión ejercida mediante una varilla sólida de vidrio Pyrex, de forma manual. Así pues, las muestras fueron refundidas siguiendo, una vez más el procedimiento descrito anteriormente.

REFERENCIAS

1. Anna Pajaczkowska, "Physicochemical properties...of $A^{II}B^{VI}$ - MnB^{VI} systems", Prog. Crystal Growth Charact. **1**, 289-326, (1978).
2. Quintero, M., Grima, P., Avon, J. E., Lamarche, G. and Woolley, J. C., Phys. Stat. Sol (a) **108**, 599, (1988).
3. M. Oscone and A. Mauger, Phys. Rev. B, **25**, 7, 4674-4678, (1982).
4. M. Quintero, L Dierker and J. C. Woolley, J. Sol. Stat. Chem. **63**, 110-117, (1987).
5. G. Lamarche, J.C. Woolley, R. Tovar, M. Quintero and V. Sagredo, J. Mag. Mag, Mater. **80**, 321-328, (1989).
6. M. Quintero, B. O. Marks and J.C. Woolley, J. Appl. Phys. **66** (6), 2402-2406, (1989).
7. Manhas, S., Manoogian, A., Lamarche, G. and Woolley, J. C., Phys. Stat. Sol. (a) **93**, 213, (1986).
8. Goede, O. and Heimbrod, W., Phys. Stat. Sol. (b) **146**, 11-62, (1988).
9. Casula, F., Mula, G., Il Nuovo Cimento, **2D**, 6, 1650, (1983).
10. Tovar, R., Quintero, M. and Woolley, J. C., Phys. Stat. Sol. (a), **111**, 405, (1989).
11. Neal, Ch., Woolley, J. C., Tovar. R. and Quintero. M., Journal of Physics D: Appl. Phys., **22**, 137, (1989).
12. Tovar, R., Quintero, M., Neal, Ch. And Woolley, J. C., J. Electr. Soc., **137**, 7, 2327, (1990).
13. Tovar, R., Quintero, M., Neal, Ch. And Woolley, J. C., J. Crystal Growth, **106**, 629, (1990).
14. Gary Sigay A. and Weidemeier Heribert, J. Crytal Growth, **9**, 244, (1971).
15. Samir F. Chehad and J. C. Woolley, J. Less Com. Met. **106**, 13-17, (1985).
16. Guerrero, E., Quintero. M. and Woolley , J. C., J. Cryst. Growth, **92**, 150, (1988).
17. Quintero, M., Guerrero, E., Grima, P. and Woolley, J. C., J. Eletroc. Soc. **136**, 1220, (1989).

18. Gaodeault, R., Quintero, M. and Woolley, J. C., *J. Sol. Stat. Chem.* **107**, 264, (1994).
19. Quintero, M., Grima, P., Guerrero, E., Tovar, R and Woolley, J. C., *J. Cryst. Growth*, **89**, 301, (1988).
20. A. Mycielski, M. Arciszewska, W. Dobrowolski, A. Lusakowski, K. Dybko, R. Szymczak, A. Szadkowski, C. Rigaux, A. Mauger, M. Menant and M. Guillot, *Phys. Rev. B* **53**, N° 16, 10732 – 10739, (1996).
21. J. L Shay and J.H. Wernick, *Ternary Chalcopyrite Semiconductors*, (Oxford: Pergamon, 1975).
22. Y. Shapira, E. J. McNiff Jr., N. F. Oliveira Jr., E. D. Honig, K. Dwight, A. Wold, *Phys. Rev. B*, **37**, 411, (1988).
23. G. H. McCabe, T. Fries, M. T. Liu, Y. Shapira, L.R. Ram-Mohan, R. Kershaw, A. Wold, C. Fau, M. Averous, E. J. McNiff Jr., *Phys. Rev. B*, **56**, 6673, (1997).
24. W. Shafer, R. Nitsche, *Mater. Res. Bull.* **9**, 645, (1974).
25. M. Quintero, A. Barreto, P. Grima, R. Tovar, E. Quintero, G. Sánchez Porras, J. Ruiz, J.C. Woolley, G. Lamarche, A.-M. Lamarche, *Mater. Res. Bull.* **34**, (14/15), 2263, (1999).
26. M. C. Morón and S. Hull, *Journal of Applied Physics* **98**, 013904, (2005).
27. M. C. Morón and S. Hull, *Journal of Applied Physics* **102**, 033919, (2007).
28. "On the crystal structure of the defective ternary compound $ZnGa_2Se_4$ ", D. Caldera, M. Morocoima, M. Quintero, C. Rincón, R. Casanova, P. Grima, enviada a *Solid State Communication*, (2010).

CAPÍTULO 3

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA Y FUNDAMENTO TEÓRICO DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

3.3. Revisión bibliográfica de los materiales $I_2-II-IV-VI_4$, objeto de estudio del presente trabajo.

Como se mencionó anteriormente, el presente trabajo está dedicado al estudio de las propiedades físicas de los sistemas de aleaciones semiconductoras magnéticas $Cu_2Zn_{1-z}Fe_zGeSe_4$ y $Cu_2Zn_{1-z}Mn_zGeSe_4$, las cuales son del tipo $I_2-II_{1-z}-M_z-IV-VI_4$, donde M representa el ion magnético. En el caso particular de este trabajo $I=Cu$, $II=Zn$, $M=Fe^{+2}$ y Mn^{+2} , $IV=Ge$ y $VI=Se$.

La familia de materiales del tipo $I_2-II_{1-z}-M_z-IV-VI_4$ esta constituida por materiales semiconductores con estructuras tetraédricas normales, adoptando los mismos generalmente estructura tetragonal ordenada ($I\bar{4}2m$, N° 121) o desordenada ($I\bar{4}$, N° 82) u ortorrómbica ($Pmn2_1$, N°31).

Por tal motivo en este capítulo se dará la revisión bibliográfica de los compuestos extremos constituyentes de dichos sistemas: $Cu_2ZnGeSe_4$ (común a ambos sistemas), $Cu_2FeGeSe_4$ y $Cu_2MnGeSe_4$. Dicha revisión bibliográfica comprende reportes estructurales, propiedades físicas tales como: temperatura de fusión, tipo de fusión, tipo de interacción magnética y parámetros magnéticos, entre otras.

1. $Cu_2ZnGeSe_4$

Diversos autores han basado sus estudios en el compuesto $Cu_2ZnGeSe_4$ [1-5]. Los reportes estructurales indican que el mismo cristaliza o adopta la estructura tetragonal del tipo Estannita, con grupo espacial $I\bar{4}2m$ (N° 121). En la tabla 3.1-1 se resumen los parámetros cristalográficos reportados para este compuesto.

Tabla 3.1-1. Parámetros estructurales, tipo y temperatura de fusión reportados para el compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$.

Parámetros estructurales				Tipo y temperatura de fusión		Ref
Estructura	GS	a (Å)	c (Å)	Tipo fusión	T _f (K)	
Tetragonal	$I\bar{4}2m$	5.622	11.06	-	-	[1]
Tetragonal	-	5.622	11.06	-	-	[2]
Tetragonal	$I\bar{4}2m$	5.610	11.05	Incongruente	1163	[3]
Tetragonal	$I\bar{4}2m$	5.500	11.05	Incongruente	1373	[4]
Tetragonal	-	5.506	11.04	-	1163	[5]

2. $\text{Cu}_2\text{FeGeSe}_4$

El compuesto extremo ($z=1$) del primer sistema en estudio ha sido ampliamente estudiado por diversos autores, existiendo concordancia entre los resultados obtenidos por los diferentes autores. Los resultados estructurales indican que este compuesto adopta una estructura tetragonal Kesterita, con grupo espacial $I\bar{4}$ (N° 82), donde los cationes I, ocupan dos posiciones cristalográficas diferentes en la red. En la tabla 3.1-2 se resumen los parámetros estructurales y físicos reportados para este compuesto.

3. $\text{Cu}_2\text{MnGeSe}_4$

Este compuesto ha sido caracterizado por diversas técnicas con el propósito de determinar los parámetros estructurales y analizar las diversas propiedades físicas que dependen de forma directa del ordenamiento de los átomos en la red, específicamente del orden que presenta el ion magnético. En la tabla 3.1-3 se resumen los parámetros estructurales y físicos reportados para este compuesto.

Tabla 3.1-2. Parámetros estructurales y físicos tales como: tipo de fusión (TF), temperatura de fusión (T_F), interacción magnética (IM), temperatura de Néel (T_N) y temperatura de Curie-Weiss (θ), reportados para el compuesto $\text{Cu}_2\text{FeGeSe}_4$.

Parámetros estructurales					Propiedades físicas					Ref
Estruct	GS	a (Å)	c (Å)	TF	T_F (K)	IM	T_N (K)	$-\theta$ (K)	$C_{\text{exp}} \times 10^{-3}$ (emu.K/g)	
Tetra	$I\bar{4}2m$	5.590	11.07	-	-	-	-	-	-	[1]
Tetra	$I\bar{4}2m$	5.598	11.05	Under cooling	$T_f = 1051$ $T_s = 1013$	-	-	-	-	[4]
Tetra	$I\bar{4}2m$	5.591	11.03	-	-	AF (BMP)	20	155.05	9.77	[6]
Tetra	$I\bar{4}2m$	5.591	11.03	-	-	-	-	-	-	[7]
Tetra	$I\bar{4}2m$	5.598	11.05	Undercooling	$T_f = 1045$ $T_s = 1013$	-	-	-	-	[8]
-	-	-	-	-	-	AF	20	162.00	-	[9]
-	-	-	-	-	-	FM débil	8	-	-	[9]

Tabla 3.1-3. Parámetros estructurales y físicos tales como: tipo de fusión (TF), temperatura de fusión (T_F), interacción magnética (IM), temperatura de Néel (T_N) y temperatura de Curie-Weiss (θ), reportados para el compuesto $\text{Cu}_2\text{MnGeSe}_4$.

Parámetros estructurales					Propiedades físicas					Ref	
Estruct	GS	a (Å)	b (Å)	c (Å)	TF	T_F (K)	IM	T_N (K)	$-\theta$ (K)		$C_{\text{exp}} \times 10^{-3}$ (emu.K/g)
Orto	$Pmn2_1$	7.979	6.865	6.557	-	-	-	-	-	-	[1]
Orto	$Pmn2_1$	7.977	6.854	6.552	-	-	-	-	-	-	[2]
Orto	$Pmn2_1$	7.980	6.819	6.545	Incongruente	1075	-	-	-	-	[8]
-	-	-	-	-	-	-	AF	10.50	21.1	7.53	[10]
-	-	-	-	-	-	-	AF	16.7	-	-	[11]

3.4. Técnicas experimentales utilizadas para la caracterización de los materiales

3.2.1. Difracción de Rayos-X

Introducción

Una de las técnicas más importantes en la caracterización de los materiales semiconductores es la difracción de rayos-x. Los métodos de difracción de rayos-x son: el de cristal único y del polvo. Este último será el utilizado en este trabajo para la determinación de: 1) las condiciones de equilibrio termodinámico de cada una de las muestras, 2) el número de fases presente en cada una de ellas, 3) la estructura cristalina de cada una de las fases y 4) los parámetros de la red de dichas estructuras. Con toda esta información se determinará la variación de los parámetros de la red en función de la composición del sistema.

3.2.3.1. Fundamento teórico [12]

En 1.913 W. L. Bragg sugirió que los átomos en un cristal forman familias de planos paralelos, teniendo cada familia o grupo de planos una separación característica, d ; en su honor a estos se les conoce como planos de Bragg.

Un haz monocromático de rayos-x que llegue a un cristal, será dispersado en todas las direcciones dentro de él, pero debido a la distribución regular de los átomos las ondas dispersadas interferirán constructivamente en unas direcciones y destructivamente en otras.

Para que se produzca este fenómeno de interferencia, primero es necesario que la longitud de onda del rayo incidente sea aproximadamente igual a la separación entre los planos cristalinos, ($\lambda \leq 2d$). La figura 3.2-1 muestra las condiciones que debe cumplir la radiación incidente y dispersada por los átomos de un cristal, para que ocurra la interferencia. La interferencia constructiva tendrá lugar sólo cuando la diferencia de camino entre los rayos incidentes y dispersados difiera exactamente en

un número entero, n , de longitudes de onda, λ . La ecuación de Bragg está dada por (3.2-1):

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.2-1)$$

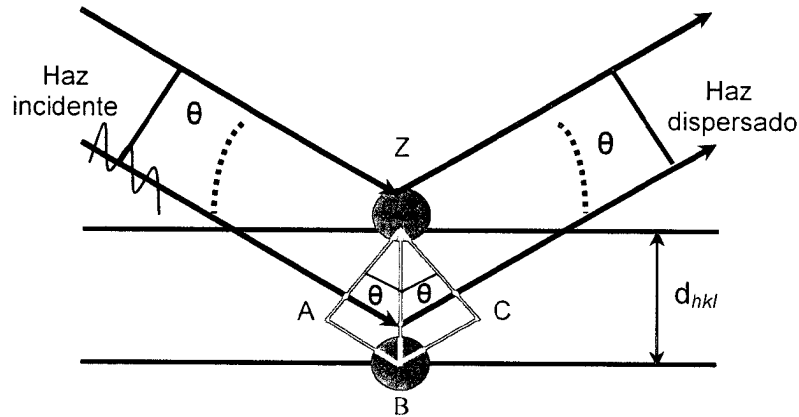


Figura 3.2-1. Representación de Bragg de una difracción de rayos-x, de acuerdo con reflexiones en fase desde planos sucesivos de un sistema particular (hkl).

y con ella podemos calcular la distancia entre las distintas familias de planos atómicos, d , que conforman la red; cuando se conoce el ángulo de incidencia θ , de la onda electromagnética, y la longitud de onda λ , asociada con ella.

Para una estructura cúbica la distancia entre planos en función de los índices de Miller y el parámetro de la red está dada por (3.2-2):

$$d = \frac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}} \quad (3.2-2)$$

donde a es el parámetro de la red, por lo tanto al combinar las dos ecuaciones tenemos que la ecuación (3.2-1) queda como sigue:

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad (3.2-3)$$

donde $h^2 + k^2 + l^2 = N$. Para una red cúbica simple cualquier combinación de hkl es posible, mientras que para una red cúbica centrada en las caras (FCC) sólo son posibles ciertos valores de N para los cuales hkl son todos pares o todos impares [13, 14], por lo tanto los posibles valores de N para la estructura tipo blenda de zinc son 3, 4, 8, 11, 12, 16, 19, etc.

En el caso de una estructura tetragonal, la distancia entre planos en función de los índices de Miller y los parámetros de la red a y c está dada por la relación (3.2-4):

$$d_{hkl} = \frac{ac}{\left((h^2 + k^2)c^2 + l^2a^2\right)^{1/2}} \quad (3.2-4)$$

En este caso de la combinación de las dos ecuaciones (3.2-4) con (3.2-1) obtenemos

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left[\frac{(h^2 + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right] \quad (3.2-5)$$

Esta ecuación se usará para determinar los parámetros de la red de una estructura tetragonal.

Para el caso de una estructura hexagonal la distancia entre planos en función de los índices de Miller y los parámetros de la red está dada por (3.2-4):

$$d = \frac{ac}{\left[\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2)c^2 + l^2a^2 \right]^{1/2}} \quad (3.2-6)$$

la cual al ser combinada con la ecuación (3.2-1) resulta:

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{3a^2} (h^2 + hk + k^2) + \frac{\lambda^2}{4c^2} l^2 \quad (3.2-7)$$

Por último tenemos que, la distancia entre planos en función de los índices de Miller y los parámetros de red para una estructura ortorrómbica está dada por (3.2-4):

$$d = \frac{abc}{(h^2b^2c^2 + k^2a^2c^2 + l^2a^2b^2)^{1/2}} \quad (3.2-8)$$

la cual al ser combinada con la ecuación (3.2-1) nos da;

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) \quad (3.2-9)$$

3.2.3.2. Parte experimental

Para determinar la estructura cristalina de un material, es necesario hacer uso de la técnica de difracción de rayos-x; mediante la cual se tiene un registro experimental denominado patrón de difracción, produciendo cada material un diagrama característico. Las medidas de rayos-x fueron realizadas con un Difractómetro de polvo marca Siemens D5005, automatizado por Crystal Logic Inc., el cual posee un goniómetro Philips PW-1250; dicho equipo pertenece al Laboratorio de Cristalografía, Departamento de Química, Facultad de Ciencias de la Universidad de los Andes. Este sistema permite registrar con precisión las posiciones e intensidades de los máximos de difracción. La radiación utilizada por el equipo en nuestro caso fue CuK_α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), proveniente de un tubo que opera a 40 kV y una corriente de 25 mA. El rango de barrido 2θ es entre los 5 y 100° en pasos de $0,02^\circ$ (2θ) con un tiempo de exposición por muestra entre 10 y 20 seg/paso. Este difractómetro está equipado con un filtro que se encuentra ubicado en la trayectoria descrita por el haz difractado. Los patrones se toman en muestras previamente pulverizadas hasta obtener un agregado en polvo muy fino.

Otras medidas fueron realizadas con un difractómetro Rigaku modelo D/MAX IIIB perteneciente al Laboratorio de Difracción de Rayos-X, Facultad de Ciencias de la Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

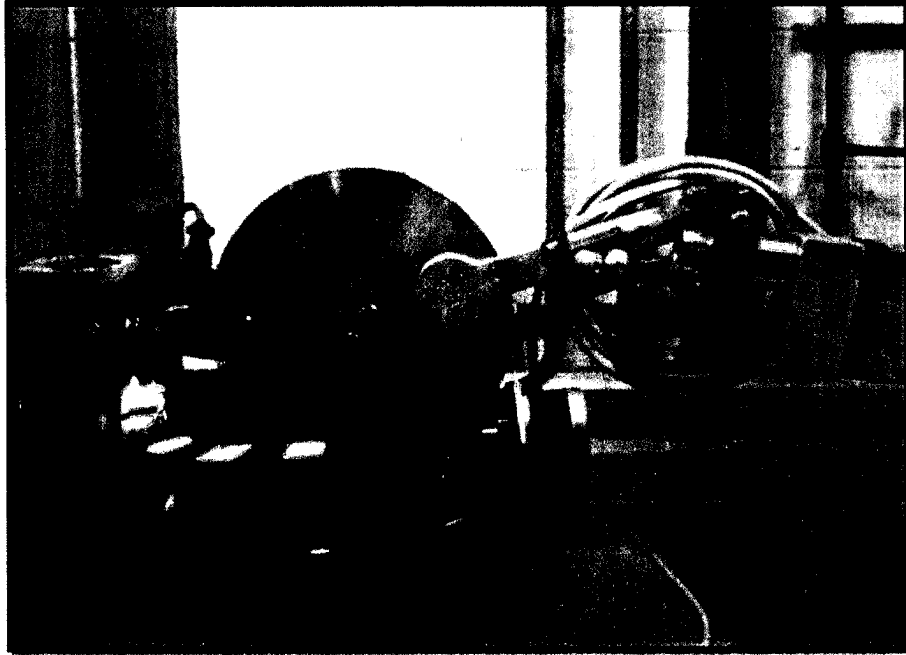


Figura 3.2-2. Difractómetro de polvo perteneciente al Laboratorio de Cristalografía, Universidad de Los Andes.

www.bdigital.ula.ve

3.2.3. Análisis Térmico Diferencial (ATD) [12, 15]

3.2.3.1. Fundamento teórico

Introducción

La forma de estudiar las transformaciones de fase que tienen lugar durante el calentamiento o enfriamiento de un metal, o en nuestro caso, de una aleación semiconductora magnética, es construyendo su diagrama de fases. Dependiendo del tipo de reacción que ocurra en las aleaciones encontramos diferentes tipos de diagramas de fases. A continuación daremos brevemente una descripción de los tipos de diagramas de fase más importantes [16, 17]:

TIPO I.- Insolubilidad total en estado líquido.

Se trata de diagramas cuyos componentes tienen en el estado líquido tanto sus puntos de fusión como sus densidades muy distintos, al estar fundidos se hallan los líquidos separados por dos capas por orden de densidades. Un ejemplo de este tipo es el diagrama correspondiente a la aleación Fe-Pb, Fig. 3.2-3.

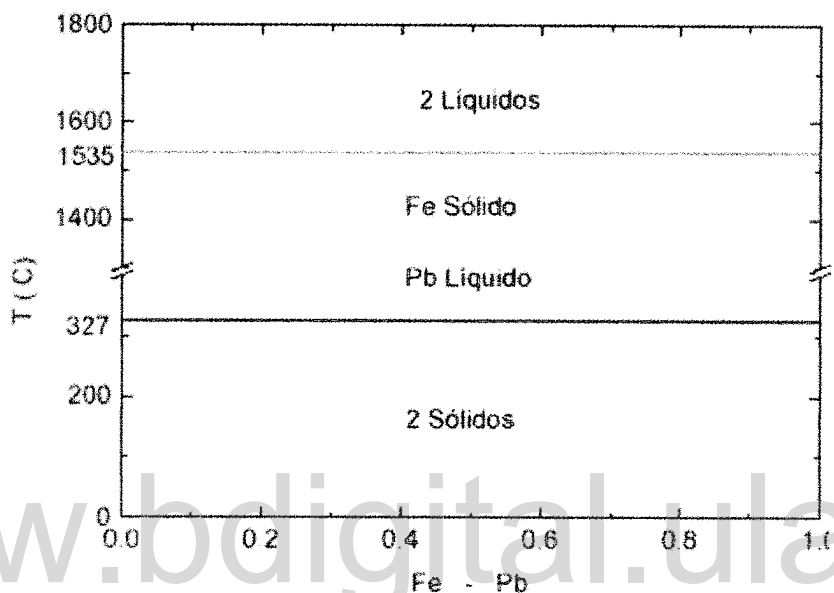


Figura 3.2-3. Diagrama de fases correspondiente a la aleación Fe-Pb, la cual es totalmente insoluble en estado sólido y líquido.

TIPO II.- Solubilidad total en estado líquido y sólido.

En estos diagramas ambos componentes cristalizan en el mismo sistema y tienen parámetros cristalográficos muy parecidos. El único tipo de fase sólida que se forma es una solución sólida por sustitución. Ejemplo de este tipo de diagrama es el de Au-Ag, mostrado en la figura 3.2-4.

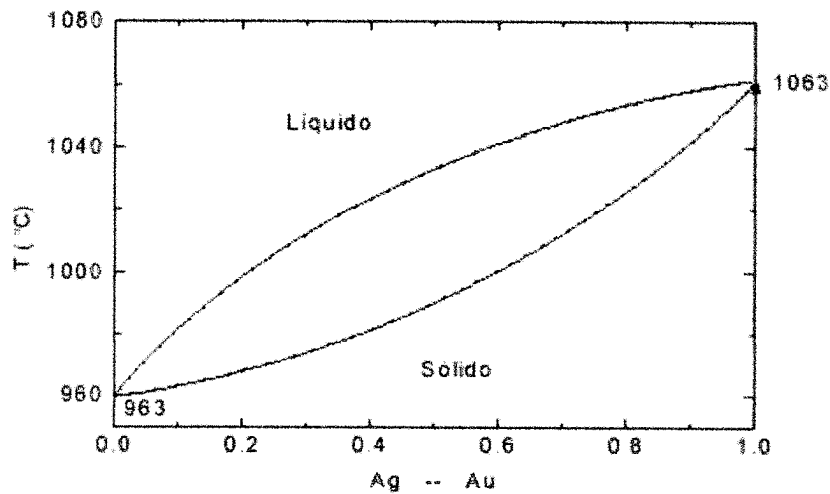
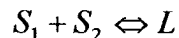


Figura 3.2-4. Diagrama de fases correspondiente a la aleación Au-Ag, la cual es totalmente soluble en estado sólido y líquido.

TIPO III.- Dos metales totalmente solubles en el estado líquido y parcialmente soluble en estado sólido o diagrama con punto eutéctico.

En estos diagramas la temperatura del punto invariante, temperatura eutéctica, es inferior a la temperatura de fusión de los constituyentes y a esta temperatura se da la siguiente transición:



donde S_1 y S_2 son sólidos y L es líquido. Este tipo de reacción se muestra en la Fig. 3.2-5.

TIPO IV.- Fases intermedias de fusión congruente.

La presencia de una fase intermedia en algún sistema se manifiesta en el diagrama de fase como un máximo en la curva de líquido, estas poseen generalmente una estructura cristalina diferente a la de los constituyentes del sistema. Si la fase intermedia presenta un intervalo de composición más o menos grande, se trata por lo general de una aleación. En cambio en los compuestos el intervalo es muy pequeño y se representa en el diagrama por una línea vertical y se

designa por su fórmula química, la cual generalmente corresponde al máximo en la curva de líquido. Figura 3.2-6.

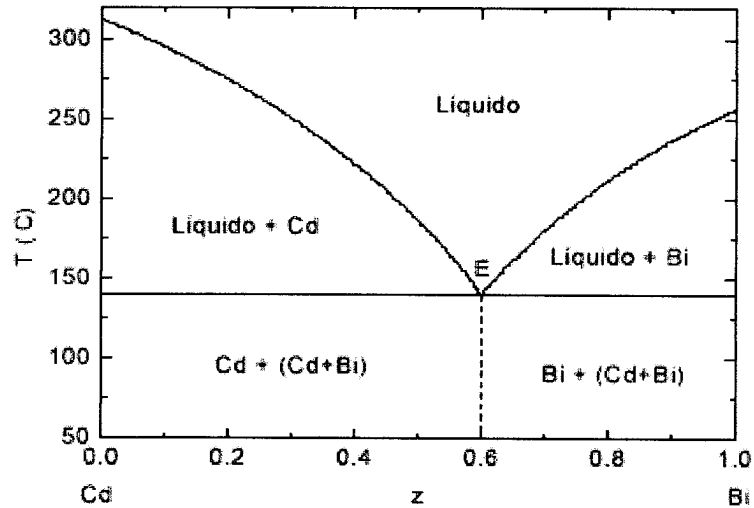


Figura 3.2-5. Diagrama de fases correspondiente a la aleación Cd-Bi, la cual es parcialmente soluble en estado líquido y totalmente soluble en estado sólido. Al punto E se le llama punto eutéctico y a la temperatura correspondiente a este punto, temperatura eutéctica.

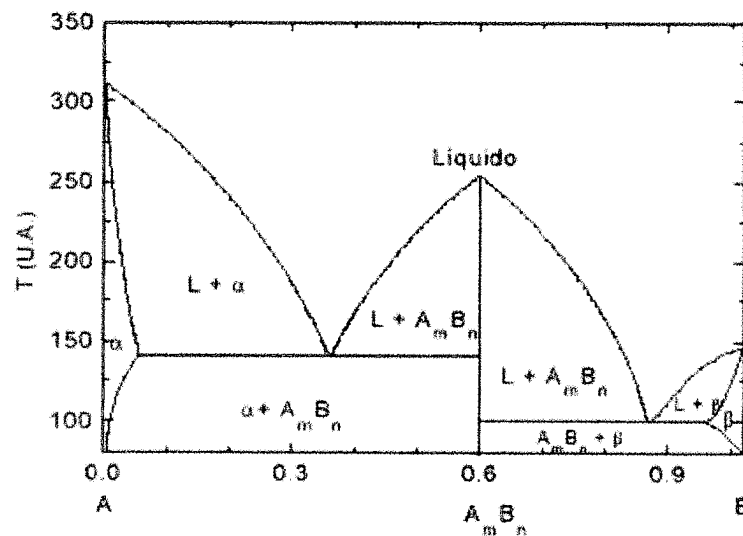
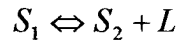


Figura 3.2-6. Diagrama A-B, donde se presenta una fase intermedia de fusión congruente correspondiente al compuesto $A_m B_n$, este diagrama puede considerarse como dos diagramas por separado, el primero A- $A_m B_n$ y el segundo $A_m B_n$ -B.

TIPO V.- Reacción peritética.

Ocurre cuando dos fases una líquida y otra sólida reaccionan isotérmicamente entre si, dando lugar a la formación de una nueva fase sólida,



En estos diagramas la temperatura del punto invariante tiene un valor intermedio entre las temperaturas de fusión de los constituyentes, un ejemplo típico de este tipo de reacción lo constituye el CuGaSe_2 [18, 19] ver Fig. 3.2-7, en dicha figura se observa que para la composición correspondiente al 25 por ciento se forma el compuesto CuGaSe_2 , a la temperatura de $1030\text{ }^\circ\text{C}$ este compuesto sufre una transformación de una estructura calcopirita $I\bar{4}2d$ a una doble fase, líquido + blenda de zinc.

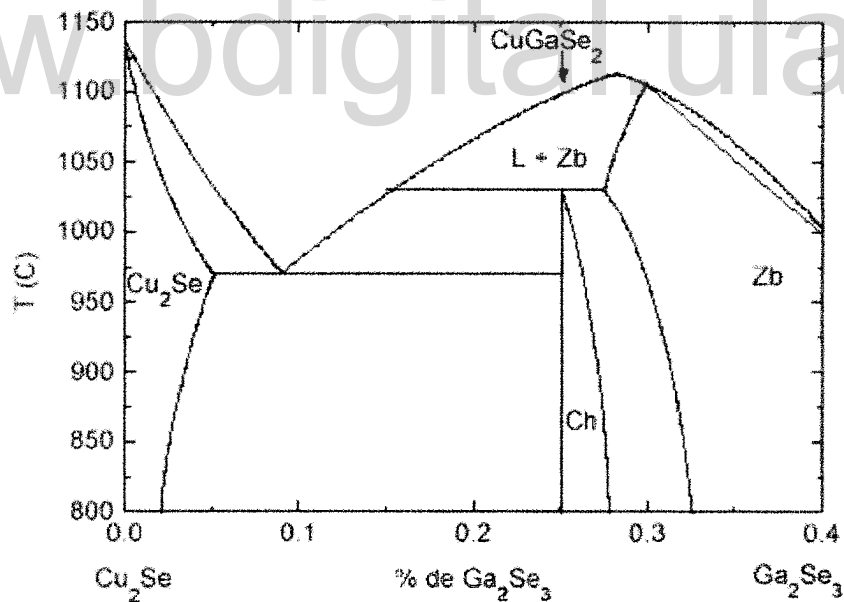


Figura 3.2-7. Diagrama de fase del sistema $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Ga}_2\text{Se}_3$ reportado por Mikkelsen, en el cual encontramos al compuesto CuGaSe_2 , observamos que este tiene una estructura calcopirita por debajo de $1.030\text{ }^\circ\text{C}$, a esa temperatura sufre una transformación de fase a líquido + blenda de zinc, lo cual es un ejemplo típico de una reacción peritética.

3.2.3.2. Parte experimental

Ya que cualquier cambio de fase, está acompañando por una emisión o absorción de calor, sin que la temperatura de la muestra que experimenta el cambio de fase, varíe durante el proceso, utilizaremos este principio para estudiar los cambios de fases de los materiales utilizando la técnica de análisis térmico diferencial, y poder así postular los diagramas de fases correspondientes.

El método consiste en registrar la evolución en función del tiempo de la diferencia de temperatura $\Delta T = T_m - T_R$ entre dos muestras, la muestra bajo estudio o muestra problema y la muestra referencia; cuando ambos materiales son sometidos al mismo ciclo de temperatura.

Esta diferencia ΔT se mide con una termocupla diferencial, en la cual la polaridad de la tensión indica el carácter exotérmico o endotérmico de la reacción. Es conveniente que el material de referencia no experimente cambios de fase (y cuando lo haga, fusión, que este no coincida con un cambio de fase en la muestra problema), en el rango de temperatura considerado [15].

La muestra m y la referencia R se introducen en pequeñas cápsulas selladas al vacío muy próximas entre sí en la zona del horno donde se supone que la temperatura permanece constante, con los extremos de la termocupla diferencial AB en contacto con cada una de las capsulas, figura 3.2-8. Próxima a ambas muestras, se coloca una termocupla simple CD para medir la diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia.

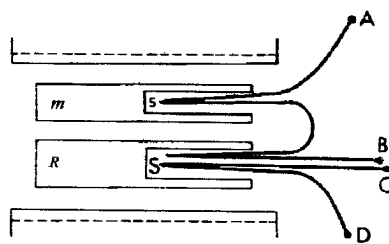


Figura 3.2-8. Disposición de termocuplas del equipo de ATD. La termocupla diferencial AB mide la diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia. La termocupla CD mide la temperatura en la zona isotérmica.

Cuando la muestra y referencia la tienen la misma temperatura, la diferencia de potencial en los bornes AB de la termocupla diferencial es nula. En cambio, cuando la muestra experimenta una transformación térmica, en este lapso su temperatura permanece constante mientras que la de la referencia continua variando de acuerdo al ciclo de temperatura previamente establecido. Esto origina una diferencia de potencial en la termocupla diferencial que se refleja en la aparición de un pico en el termograma. Cuando se completa el proceso, se igualan las temperaturas T_m y T_R , se restablece el equilibrio térmico y la linealidad del termograma.

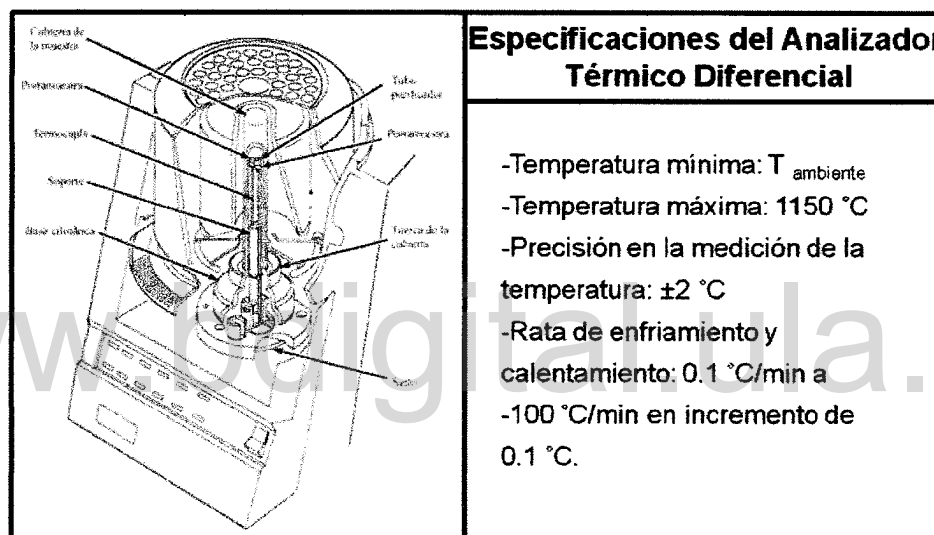


Figura 3.2-9. Analizador DTA 7 y sus especificaciones.

3.2.3. Medidas Magnéticas

Introducción

Debido a que los electrones en la materia se mueven alrededor del núcleo atómico, y a su vez cada electrón experimenta un movimiento de rotación alrededor de su propio eje (espín), es de esperar y de hecho es así, que los átomos presenten efectos magnéticos.

En efecto, del movimiento de los electrones en el átomo se generan momentos magnéticos que dependen de la manera como están distribuidos los electrones en el mismo. Estos momentos magnéticos atómicos provienen de tres fuentes: del momento magnético orbital μ_L que se origina del movimiento del electrón alrededor del núcleo; del momento magnético de espín μ_s debido al hecho de que el electrón tiene un impulso angular intrínseco o espín y del momento magnético inducido μ_i que se manifiesta por un cambio del momento magnético orbital originado por la aplicación de un campo magnético externo. La existencia del momento magnético de espín μ_s hace del magnetismo un fenómeno estrictamente cuántico ya que para el mismo no existe equivalente clásico tal como en el caso de los momentos magnéticos orbital e inducido. La mecánica cuántica explica satisfactoriamente el origen de los momentos magnéticos antes señalados. La suma de todos los momentos magnéticos de todos los átomos en un material es lo que llamamos imantación \vec{M} .

Los electrones en un material dado, pueden ser electrones localizados o electrones libres. Los primeros son los responsables de los fenómenos magnéticos conocidos como diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo y ferrimagnetismo; mientras que los segundos son responsables del paramagnetismo de Pauli y del diamagnetismo de Landau. Es evidente que magnetismo es un problema de muchas partículas (electrones) y su descripción es por tanto estadística.

3.2.3.1. Fundamento teórico [15]

Diamagnetismo y Paramagnetismo Atómico.

Hemos dicho que los fenómenos magnéticos tienen su origen en los movimientos de los momentos magnéticos atómicos los cuales se manifiestan bajo la presencia de un campo magnético externo y que es un fenómeno cuántico. Por esta razón, es necesario estudiar el comportamiento de un átomo o ion magnético bajo la presencia de un campo magnético externo, uniforme, de intensidad \vec{H} . El Hamiltoniano, H , para este

átomo o ion magnético con Z electrones en presencia de un campo magnético externo constante esta dado por [21]:

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^Z \left(\vec{P}_i + \frac{e}{c} \vec{A}(r_i) \right)^2 + U + \frac{e\hbar}{mc} \vec{S} \cdot \vec{H} \quad (3.2-10)$$

Donde m es la masa del electrón, \vec{P}_i es la energía cinética del sistema, \vec{A} es el potencial vectorial, c es la velocidad de la luz, U es al energía potencial entre los constituyentes del ion o átomo, y el termino $\frac{e\hbar}{mc} \vec{S} \cdot \vec{H}$ es la energía que se debe añadir al sistema cuando se considera la interacción espín-orbita, y donde $\vec{S} = \sum_{i=1}^Z \vec{S}_i$ es el momento angular de espín total. Escogiendo el potencial vectorial

como $\vec{A}(r_i) = -\frac{1}{2}(\vec{r} \times \vec{H})$, $\vec{H} = H \hat{z}$, sabiendo además que $\sum_{i=1}^Z \vec{r}_i \times \vec{P}_i = \vec{L}$ el momento

angular orbital total y definiendo $\frac{e\hbar}{2mc} \equiv \mu_B$ como el magneton de Bohr, se llega finalmente [18]:

$$H = H_0 + \mu_B \vec{H} \cdot (\vec{L} + 2 \vec{S}) + \frac{e^2}{8mc^2} \sum_{i=1}^Z \left| \vec{r}_i \times \vec{H} \right|^2 \quad (3.2-11)$$

Donde H_0 es el Hamiltoniano del átomo aislado sin perturbar, es decir, contiene solamente la energía cinética y la energía potencial del sistema.

Si ahora redefinimos $-\mu_B(\vec{L} + 2 \vec{S}) \equiv \vec{\mu}_{at}$, el momento magnético del átomo, observamos que hemos encontrado una analogía clásica con la energía de una espira de corriente en un campo magnético externo \vec{B} y de momento magnético $\vec{\mu}$ la cual está dada por $E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$. Así, la ecuación (3.2-11) puede ser escrita como:

$$H = H_0 + \vec{\mu}_{at} \cdot \vec{H} + \frac{e^2}{8mc^2} \sum_{i=1}^Z \left| \vec{r}_i \times \vec{H} \right|^2 \quad (3.2-12)$$

Experimentalmente se comprueba que los cambios producidos en la energía debido a los dos últimos términos en la ecuación (3.2-11) y (3.2-12) son pequeños comparados con H_0 , (en escala de energía de excitación atómica), y la contribución del segundo término es mucho mayor que la contribución debida al tercer término. Así, podemos considerar estos dos últimos términos como términos perturbativos de H_0 y hacer uso de la teoría de Perturbaciones para encontrar la energía asociada con cada término. Conocido el cambio en la energía podemos encontrar la Magnetización, $\vec{M}(H)$, para el sistema mecánico cuántico de volumen unitario V en el interior de un campo magnético externo de intensidad H la cual está definida como [21]:

$$M(H) = -\frac{N}{V} \frac{\partial(\Delta E)}{\partial H} \quad \text{ó} \quad \mu_{at} = N \frac{\partial(\Delta E)}{\partial H} \quad (3.2-13)$$

Donde ΔE es el cambio en la energía del sistema, y μ_{at} es la magnitud del momento magnético asociado al átomo o ion en cuestión. Mientras que la susceptibilidad para el sistema está dada por:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (3.2-14)$$

Usando la teoría de perturbaciones, podemos escribir la ecuación (3.2-12) como [19]:

$$H - H_0 \equiv \Delta E = \mu_B \langle 0 | (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{H} | 0 \rangle + \sum_{n \neq 0} \frac{|\mu_B \langle 0 | (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{H} | n \rangle|^2}{E_0 - E_n} + \frac{e^2}{8mc^2} \langle 0 | \sum_{i=1}^Z \left| \vec{r}_i \times \vec{H} \right|^2 | 0 \rangle \quad (3.2-15)$$

Donde hemos considerado hasta el segundo orden perturbativo para el primer término en la ecuación (3.2-11) y el primer orden perturbativo para el segundo término. Esta ecuación es la base teórica de la susceptibilidad magnética de átomos, iones o moléculas individuales y es también la teoría fundamental de las susceptibilidades de aquellos sólidos que pueden ser representados como una colección de iones individuales ligeramente deformados; es decir, sólidos iónicos o

moleculares. Cuando consideramos el cálculo del cambio en la energía en primer orden perturbativo debido al término lineal en \vec{H} , ecuación (3.2-15), encontramos que:

$$\Delta E = \mu_B M_J g H \quad (3.2-16)$$

Donde $M_J = -j, \dots, 0, \dots, j$; Es decir, se tiene $(2j + 1)$ valores discretos del número cuántico J , y donde g es el factor giro magnético o factor de Landé definido como:

$$g = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \quad (3.2-17)$$

A partir de la ecuación (3.2-13) se encuentra que $\mu_{at} = -\mu_B g M_J$. Considerando el caso simple donde cada átomo o ion consiste de capas llenas de electrones, de acuerdo a las Reglas de Hund, se tiene que $J = L = S = 0$, por lo que en este caso los dos primeros términos de la ecuación (3.2-15) no contribuyen al cambio de la energía para ningún orden perturbativo y solo queda la contribución dada por:

$$H - H_0 = \Delta E = \frac{e^2}{8mc^2} \left\langle n \left| \sum_{i=1}^Z \vec{r}_i \times \vec{H} \right|^2 \right\rangle \quad (3.2-18)$$

Resolviendo para el estado base, $n = 0$, se encuentra que:

$$\Delta E = \frac{e^2 H^2}{12mc^2} \sum_{i=1}^Z \overline{r_i^2} = \frac{e^2 H^2}{12mc^2} \langle r_i^2 \rangle \quad (3.2-19)$$

Por lo que la magnetización y la susceptibilidad de acuerdo con (3.2-13) y (3.2-14) respectivamente están dadas por:

$$M = -NZ \frac{e^2 H}{6mc^2} \langle r_i^2 \rangle \Rightarrow \chi = -N \frac{e^2 H}{6mc^2} \langle r_i^2 \rangle \quad (3.2-20)$$

Este resultado para la magnetización es conocido como *Diamagnetismo Atómico* y para la susceptibilidad es conocida como *Susceptibilidad Diamagnética de Larmor* y note que está determinada esencialmente por la distribución de carga de los átomos y es negativa. Puesto que la magnetización es proporcional a la suma de los momentos magnéticos, y ya que los momentos magnéticos orbitales y de espín son nulos para este caso de capas llenas, se deduce entonces que el campo magnético externo induce en el átomo un momento magnético que llamamos *momento magnético inducido*. Así pues, el segundo término de la ecuación (3.2-13) es el origen de la contribución de los fenómenos diamagnéticos en la materia. Este fenómeno se produce en toda la materia, en general es muy pequeño, y con frecuencia resulta enmascarado por otros efectos magnéticos.

Para el caso cuando se tiene una capa llena hasta la mitad menos 1, la regla de Hund para este caso establece que $J = 0$, y $L, S \neq 0$. Luego, al igual que para el caso de capas llenas, el primer orden perturbativo en $(L + 2S)$ de la ecuación (3.2-15) no contribuye al cambio en la energía, por lo que debemos tomar en cuenta la contribución del segundo orden perturbativo y comparar este resultado con el primer orden perturbativo en el término diamagnético. El que domine entre ellos se manifestara en el material como fenómeno paramagnético o diamagnético según sea el caso. Así, la ecuación (3.2-15) se escribe como:

$$H - H_0 = \Delta E = - \sum_{n \neq 0} \frac{\left| \mu_B \langle 0 | (\vec{L} + 2\vec{S}) \cdot \vec{H} | n \rangle \right|^2}{E_0 - E_n} + \frac{e^2}{8mc^2} \langle 0 | \sum_{i=1}^Z \left| \vec{r}_i \times \vec{H} \right|^2 | 0 \rangle \quad (3.2-21)$$

Donde el signo menos en el primer término de esta ecuación aparece debido a que la energía de los estados excitados excede a la energía del estado base, lo cual favorece la alineación de los momentos magnéticos en la dirección del campo magnético aplicado, un comportamiento conocido como *Paramagnetismo Atómico*.

Por último consideremos el caso general $J \neq 0$, (es decir, $L \neq 0$, $S \neq 0$), lo cual ocurre en la mayoría de los casos excepto para capas llenas y semillenas menos 1, tal como vimos antes. En este caso, la contribución al cambio en la energía del primer término de la ecuación (3.2-15) es no nulo y es casi siempre mayor que los demás términos en esta ecuación, así que podemos desprestigiar estos y hacer el cálculo de la energía debido a este primer término. Este cambio en la energía está dado por la ecuación (3.2-16), por lo que la proyección en la dirección al campo magnético aplicado (eje z) del momento magnético atómico es [21]:

$$\mu_{atz} = -\mu_B g M_j \quad (3.2-22)$$

Ley de Curie. Función de Langevin. Cualquier dirección de \vec{J} está permitida, Régimen Clásico.

Cuando se considera un sistema de N átomos bajo la acción de un campo magnético externo dado por: $\vec{H} = H \hat{z}$, cada uno con un momento magnético atómico de magnitud $\mu_{atz} = \mu$, suponiendo que la interacción entre ellos es débil, (aproximación de átomo independiente), y que cada uno de ellos pueda rotar libremente en el espacio, la probabilidad de que un momento magnético, de magnitud μ , se alinee en la dirección al campo a una determinada temperatura, T , está dado por [21]:

$$\langle \mu \rangle_z = \frac{\int \mu \cos(\phi) e^{-\Delta E / K_B T} d\Omega}{\int e^{-\Delta E / K_B T} d\Omega} \quad (3.2-23)$$

Donde $d\Omega = 2\pi \sin\phi d\phi$ es el ángulo sólido entre ϕ y $\phi+d\phi$, T es la temperatura del sistema y K_B es la constante de Boltzmann. Como se ve en la figura 3.2-10, μ_z es la proyección del vector $\vec{\mu}_{at}$ en la dirección z.

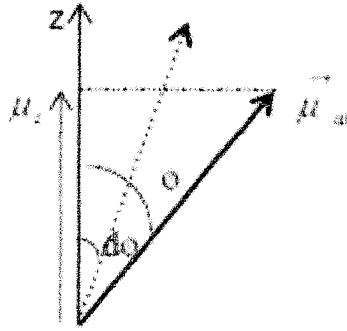


Figura 3.2-10. Proyección del vector momento magnético atómico sobre el eje z.

Por otro lado, cuando se coloca un momento magnético en un campo magnético externo se produce un torque que tiende a alinear el mismo en la dirección del campo y a su vez genera una energía potencial de orientación dada por:

$$\Delta E = - \vec{\mu} \cdot \vec{H} = - \mu H \cos \phi \quad (3.2-24)$$

Tomando en cuenta esto y resolviendo para la ecuación (3.2-23) se encuentra:

$$\langle \mu \rangle_z = \mu \left[\coth \left(\frac{\mu H}{K_B T} \right) - \frac{K_B T}{\mu H} \right] = \mu L \left(\frac{\mu H}{K_B T} \right) \quad (3.2-25)$$

Donde $L \left(\frac{\mu H}{K_B T} \right) = L(\alpha) = \frac{e^\alpha + e^{-\alpha}}{e^\alpha - e^{-\alpha}} - \frac{1}{\alpha}$ es la *Función Langevin*. Si $\frac{\mu H}{K_B T} \gg 1$,

entonces: $L \left(\frac{\mu H}{K_B T} \right) = 1$. Este caso corresponde a la situación en la cual hay una

completa alineación de los momentos magnéticos atómicos en la dirección del campo externo aplicado. Esta situación se da para cuando se tienen campos relativamente altos y cuando las temperaturas son relativamente bajas. Si $\frac{\mu H}{K_B T} \ll 1$,

entonces: $L \left(\frac{\mu H}{K_B T} \right) \approx \frac{1}{3} \frac{\mu H}{K_B T}$, lo cual corresponde a campos magnéticos externos

relativamente bajos y altas temperaturas. Para este último caso se tiene:

$$\langle \mu \rangle_z = \frac{\mu^2 H}{3K_B T} \Rightarrow M = \frac{N\mu^2 H}{3K_B T} = \frac{C}{T} H \quad (3.2-26)$$

Donde $C \equiv \frac{N\mu^2}{3K_B}$, y la susceptibilidad está dada por:

$$\chi = \frac{N\mu^2}{3K_B T} = \frac{C}{T} \quad (3.2-27)$$

Esta última ecuación es conocida como la *ley de Peter Curie* y es obedecida por ciertos tipos de materiales, especialmente para aquellos donde los átomos o iones magnéticos están bien separados unos de otros tal que la suposición de independencia sea válida, entre ellos están los gases nobles y los iones halógenos alcalinos. Una observación importante en la ecuación (3.2-16), es que, si eliminamos el campo magnético externo la magnetización desaparece.

Función de Brillouin.

Sin embargo, la ley de Curie no toma en cuenta la restricción sobre la rotación del momento magnético del átomo, es decir, el momento magnético del átomo no puede rotar libremente en el espacio, sino que está restringido a un conjunto de orientaciones relativas al campo magnético externo aplicado, al decir verdad, $(2J + 1)$ orientaciones posibles, debido a la cuantización del número cuántico J . En este caso el cálculo de la probabilidad de que el momento magnético atómico forme un cierto ángulo con el campo magnético externo o que se alinee en la dirección de este, se debe hacer sobre estas posibles orientaciones, por lo que:

$$\langle \mu \rangle_z = \frac{\sum_{M_j=-J}^{M_j=J} \mu_z e^{-\Delta E / K_B T}}{\sum_{M_j=-J}^{M_j=J} e^{-\Delta E / K_B T}} \quad (3.2-28)$$

Desarrollando esta última expresión se encuentra que el momento magnético atómico promedio en la dirección z está dado por [21]:

$$\langle \mu \rangle_z = \mu_B g \left[\frac{2j+1}{2} \coth \left(\frac{2j+1}{2} \cdot \alpha \right) - \frac{1}{2} \coth \frac{\alpha}{2} \right] \quad (3.2-29)$$

Con $\alpha = \frac{\mu_B g H}{K_B T}$. Introduciendo ahora la *Función de Brillouin* definida por:

$$B_j(x) = \frac{2j+1}{2j} \coth \left(\frac{2j+1}{2j} x \right) - \frac{1}{2j} \coth \frac{1}{2j} x \quad (3.2-30)$$

Comparando las ecuaciones (3.2-29) y (3.2-30) se deduce que el momento magnético atómico promedio a lo largo de la dirección z se puede escribir como:

$$\langle \mu \rangle_z = \mu_B j g B_j(\alpha j) \quad (3.2-31)$$

Donde

$$\alpha j = \frac{\mu_B g H}{K_B T} j \quad (3.2-32)$$

Analizando la función de Brillouin llegamos a las siguientes conclusiones: Si $\alpha j \gg 1$, entonces: $B_j(\alpha j) \rightarrow 1$. En este caso todos los momentos magnéticos se orientan paralelamente al campo magnético externo y por ende la magnetización del sistema se satura. Esto ocurre para campos relativamente altos y para bajas temperaturas. Para este caso la magnetización y la susceptibilidad del sistema están dadas de acuerdo a las ecuaciones (3.2-13) y (3.2-14) por:

$$M = N \mu_B g H j \Rightarrow \chi = N \mu_B g j \quad (3.2-33)$$

Si $\alpha j \ll 1$, entonces:

$$B_j(\alpha j) = \frac{1}{3} \frac{(j+1)}{j} \alpha = \frac{1}{3} \frac{(j+1)}{j} \frac{\mu_B g H j}{K_B T} = \frac{(j+1) \mu_B g H}{3 K_B T},$$

Introduciendo este resultado en la ecuación (3.2-31), se encuentra que:

$$\langle \mu \rangle_z = \frac{\mu_B^2 g^2 H}{3K_B T} j(j+1) \quad (3.2-34)$$

$$M = \frac{N \mu_B^2 g^2 H}{3K_B T} j(j+1) \Rightarrow \chi_{cuant} = \frac{N \mu_B^2 g^2}{3K_B T} j(j+1) \quad (3.2-35)$$

Clásicamente habíamos encontrado que: $\chi = \frac{N\mu^2}{3K_B T}$, para el mismo sistema, si comparamos esta expresión con la obtenida para la susceptibilidad en la ecuación (3.2-35), observamos que podemos definir un *momento efectivo* dado por:

$$\mu_{effect} = \mu_B g \sqrt{j(j+1)} \quad (3.2-36)$$

Una vez más podemos observar a partir de la ecuación (3.2-36), que para aquellos átomos con capas cerradas o capas semillenas menos 1, el fenómeno paramagnético no ocurre, por lo que la contribución de los dos primeros términos en la ecuación (3.2-15) al cambio en la energía es nulo, en este caso debe considerarse la contribución del término diamagnético.

Ferromagnetismo. Ley de Curie-Weiss.

Hemos visto hasta ahora la existencia de ciertos tipos de materiales en los cuales los momentos magnéticos están orientados al azar (en ausencia de un campo magnético externo), por lo que la magnetización es cero. Cuando se aplica un campo magnético externo, estos momentos magnéticos tienden a alinearse en la dirección del campo, por lo que ahora existirá un momento magnético neto y una magnetización no nula. Si estos momentos magnéticos de los átomos en el material no interactúan entre sí, o si su interacción es débil, obtenemos el fenómeno llamado Paramagnetismo atómico. Bajo esta consideración, Curie demostró que la magnetización del material a una temperatura T está dada por la ecuación (3.2-26).

Existen otras sustancias, (materiales), en las cuales un número de átomos paramagnéticos se agrupan para formar pequeños *Dominios Magnéticos* en los cuales el momento magnético resultante dentro de cada dominio es distinto de cero, por lo que existe una magnetización no nula que llamaremos *Magnetización Espontánea*. En el interior del material habrá a su vez un gran número de estos dominios cuyos momentos magnéticos estarán orientados al azar uno con respecto a los otros por lo que la magnetización resultante será nula. Cuando se aplica un campo magnético externo, de intensidad H , los límites de los dominios se desplazan y al mismo tiempo ocurre la alineación de los momentos magnéticos en la dirección del campo aplicado. El grado de esta alineación es grande incluso para campos pequeños y el campo magnético producido en el material es mucho mayor que el campo externo. Cuando se retira el campo magnético externo algunas de estas orientaciones se mantienen y el material presenta una *Magnetización Remanente o Intrínseca*. La variación de la magnetización como una función del campo magnético externo aplicado posee un comportamiento característico llamado *Curva de Histéresis* tal como se muestra en la figura 3.2-11.

Consideremos un material desmagnetizado indicado por el origen del sistema de coordenadas. Cuando se aplica un campo externo, se observa que la magnetización varía desde un cierto valor, (que puede ser cero), hasta un valor de saturación indicado por el punto M_s . La trayectoria que comienza en el origen del sistema de coordenadas y termina en M_s es la *curva de magnetización del material* o curva virgen. Si reducimos el campo aplicado la magnetización decrece y cuando toma el valor $H = 0$, la magnetización presenta un valor finito llamado *Magnetización Remanente o Intrínseca*. Si se aumenta H en sentido opuesto al original, la magnetización decrece hacia cero en forma no lineal. El valor del campo aplicado para lograr que la magnetización sea cero recibe el nombre de *Campo* señalado por H_c . La variación de H desde este valor hasta alcanzar nuevamente el punto M_s completa la curva de Histéresis del material.

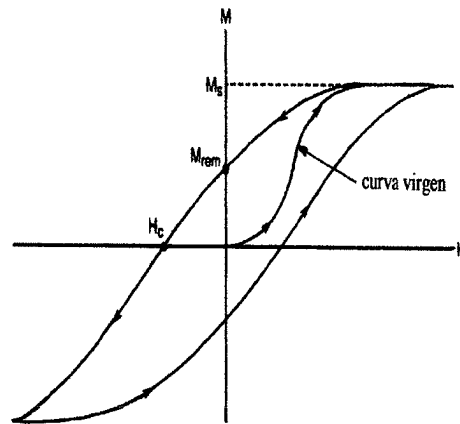


Figura 3.2-11. Curva de Histéresis característica de un material ferromagnético.

En estos materiales ferromagnéticos los momentos magnéticos atómicos interactúan fuertemente originando un acoplamiento que hace que ellos se alineen paralelamente al campo magnético externo aplicado. Puede ocurrir el caso en que los momentos magnéticos de los átomos se alineen antiparalelamente al campo aplicado, en este caso el material puede ser Antiferromagnético o Ferrimagnético. Una particularidad interesante en estos tres tipos de materiales es que, a altas temperaturas, ($T > T_c$), presentan una fase paramagnética, donde la agitación térmica, ($K_B T$), es suficiente para no permitir el alineamiento de los momentos magnéticos. La temperatura a la cual ocurre la transición se la llama Temperatura de Curie para los ferromagnetos y Temperatura de Néel para los antiferromagnetos.

Para explicar la magnetización espontánea que poseen estos tipos de materiales Pierre Weiss [21-23] (1907), propuso dos hipótesis: 1) Un material ferromagnético de dimensiones microscópicas, contiene un número de pequeñas regiones llamadas *dominios*, las cuales están espontáneamente magnetizadas. 2) Dentro de cada dominio la magnetización espontánea es debida a la existencia de un campo molecular la cual tiende a producir una alineación de los momentos atómicos. La magnetización espontánea significa un efecto cooperativo entre los momentos magnéticos dentro de un dominio, es decir, existe alguna clase de interacción entre los átomos la cual

produce la tendencia de alineación de los momentos atómicos. En 1928, Heisenberg mostró que el campo molecular puede explicarse en términos de una *interacción de intercambio* entre los electrones. El principio de esta explicación será ilustrado más adelante considerando la molécula de hidrógeno.

Para obtener una descripción fenomenológica de la magnetización espontánea, Weiss consideró un átomo magnético y reemplaza su interacción con el resto por un campo efectivo introduciendo la suposición de que este campo fuese proporcional al momento magnético promedio del cristal al cual llamo campo molecular H_m , que actúa sobre cada momento de la forma [22, 23]:

$$H_m = H + \gamma M \quad (3.2-37)$$

Donde γM proporciona el efecto cooperativo, M es el momento magnético de la muestra y γ una constante llamada coeficiente de campo molecular de Weiss. La magnetización, M , para un material de N átomos, cada uno con un número cuántico de momento angular total J esta dado según la ecuación (3.2-31) por:

$$M = N \mu_B g j B_j(x) \quad (3.2-38)$$

Donde $x = \frac{\mu_B g H}{K_B T} j$. Para el caso de un material ferromagnético reemplazamos H por H_m . En este caso la magnetización estará dada por:

$$M = N \mu_B g j B_j(x(H + \gamma M)) = N \mu_B g j B_j(x') \quad (3.2-39)$$

Donde $x' = x(H + \gamma M)$. En la región de *magnetización espontánea*, cuando $H = 0$, se tiene que:

$$M = \frac{x'}{\gamma x} \quad (3.2-40)$$

Dado que las ecuaciones (3.2-38) y (3.2-40) deben satisfacerse simultáneamente, su valor a una temperatura T , dada, puede obtenerse del punto de intersección de las dos curvas correspondientes de M vs x . Estos puntos de intersección dan la magnetización espontánea [22, 23]. De las curvas de estas dos ecuaciones, se observa que para valores de una cierta temperatura T menor que una temperatura crítica T_c , existe magnetización espontánea aunque el campo externo H sea cero. Para $T = T_c$, la pendiente de la recta dada por la ecuación (3.2-40) es igual a la tangente a la curva dada por la ecuación (3.2-38) en el origen. Para obtener una relación entre T_c y γ , desarrollamos la función de Brillouin, dada en la ecuación (3.2-38), en serie de Taylor para el caso $x \ll 1$, (es decir, para campos bajos y temperaturas relativamente altas), para obtener [22]:

$$M = \frac{1}{3} N \mu_B g(j+1)x \quad (3.2-41)$$

Y luego igualando las pendientes dadas por las ecuaciones (3.2-40) y (3.2-41) se obtiene:

$$T_c = \frac{N \mu_B^2 g^2 j(j+1)}{3K_B} \gamma \quad (3.2-42)$$

De los resultados experimentales podemos conocer T_c y a partir de esta última ecuación podemos encontrar un valor para la constante de Weiss γ .

En la *región paramagnética*, $T > T_c$, la magnetización aparece solo cuando un campo magnético externo H es aplicado. Así, para H bajos y T relativamente altas, se obtiene para la magnetización [22]:

$$M = \frac{C}{T - \theta} H \quad (3.2-43)$$

Donde C y θ son constantes definidas como:

$$C = \frac{N \mu_B^2 g^2 j(j+1)H}{3K_B} \quad (3.2-44)$$

$$\theta = \frac{N\mu_B^2 g^2 j(j+1)}{3K_B} \gamma \quad (3.2-45)$$

La ecuación (3.2-43) es conocida como la *Ley de Curie-Weiss*. Note que el valor obtenido para θ es idéntico al obtenido para la temperatura crítica T_c de la ecuación (3.2-42), $\theta = T_c$, en otras palabras, la teoría de Weiss no distingue entre la temperatura de Curie ferromagnética, T_c , y la temperatura de Weiss paramagnética, θ .

La susceptibilidad paramagnética puede obtenerse a partir de la ecuación (3.2-43) y está dada por:

$$\chi = \frac{C}{T - T_c} \quad (3.2-46)$$

De acuerdo con esta ley, la gráfica de $1/\chi$ vs T es una línea recta cuya intersección con el eje T es igual a θ . Los resultados experimentales muestran que esta ley es verdaderamente satisfecha con considerable precisión excepto en la región cercana al punto de Curie, ya que cerca de este punto la gráfica muestra una curvatura cóncava [21]. Esta curvatura cerca de la temperatura de Curie es consistente con la teoría de Stoner del Ferromagnetismo basado en el tratamiento colectivo de los electrones. Se puede mostrar que la dependencia con la temperatura de la magnetización espontánea está dada por [22, 23]:

$$\frac{M}{M_{ax}} = \frac{j+1}{3j} \left(\frac{T}{T_c} \right)^x \quad (3.2-47)$$

A partir de esta última expresión podemos calcular el valor del factor giro magnético o factor de Lande g .

Interacción de Intercambio.

Si bien es cierto que la teoría del campo molecular de Weiss describe satisfactoriamente las observaciones experimentales del Ferromagnetismo, no es menos cierto que no explica el origen de este campo molecular. En 1928, Heisenberg mostró que el campo molecular de Weiss puede explicarse en términos de una interacción de intercambio entre electrones. El principio de esta explicación puede ser ilustrado considerando la molécula de hidrogeno. El mecanismo de la alineación del espín no es de origen magnético, esencialmente es el efecto del principio de exclusión de Pauli que tiende a mantener los espines separados y se conoce como *interacción de intercambio*. Este principio es una consecuencia del hecho de que dos funciones de onda cualquiera son antisimétricas bajo el intercambio de todas las coordenadas electrónicas, espaciales y de espín. Consideremos la molécula de Hidrogeno tal como se muestra en la figura 3.2-12. Para este caso el Hamiltoniano del sistema está dado por [21]:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_a^2 - \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_b^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{b2}} - \frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} - \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r_{12}} = H_0 + V_{12} \quad (3.2-48)$$

Donde:

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_a^2 - \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_b^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_2^2 - \frac{e^2}{r_{a1}} - \frac{e^2}{r_{b2}}$$

$$V_{12} = -\frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} - \frac{e^2}{R} - \frac{e^2}{r_{12}}$$

De aquí que la ecuación de Schrodinger para este sistema está dada por:

$$H\psi = E\psi \quad (3.2-49)$$

La función de onda total del sistema debe tomar en cuenta que el electrón 1 puede estar en el átomo *b* y que el electrón 2 puede estar en el átomo *a*. Sin embargo, los electrones son indistinguibles, y como consecuencia de esto, la función de onda del sistema que satisfaga la ecuación (3.2-49) es:

$$\begin{aligned}\psi_s &= \psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1) \\ \psi_{an} &= \psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_a(2)\psi_b(1)\end{aligned}\quad (3.2-50)$$

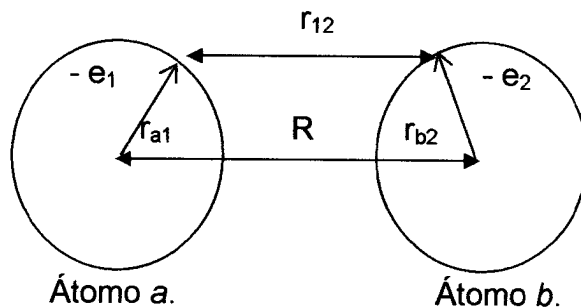


Figura 3.2-12. Interacciones entre dos átomos de Hidrógeno.

Debido al principio de exclusión de Pauli, (en un estado cuántico no pueden haber dos electrones con los mismos números cuánticos), la función de onda total debe ser *antisimétrica*. Recordemos que la función de onda de un electrón no es función solamente de las coordenadas espaciales sino también de las coordenadas de espín. El hecho de que la función de onda total, (para los electrones), sea antisimétrica satisface el hecho de que la probabilidad de que dos electrones estén en el mismo estado cuántico es cero. Las coordenadas de espín están dadas por [24, 25]:

$$\begin{aligned}\chi_s &= \chi_\alpha(\sigma_1)\chi_\beta(\sigma_2) + \chi_\alpha(\sigma_2)\chi_\beta(\sigma_1) \\ \chi_{an} &= \chi_\alpha(\sigma_1)\chi_\beta(\sigma_2) - \chi_\alpha(\sigma_2)\chi_\beta(\sigma_1)\end{aligned}\quad (3.2-51)$$

Donde α y β describen los estados cuánticos del espín. Cada electrón tiene espín $\frac{1}{2}$ y de acuerdo a la manera como se combine el momento angular, el espín total del sistema estará caracterizado por un *estado triplete*, ($S = S_1 + S_2 = 1$), o por un *estado singlete*, ($S = S_1 + S_2 = 0$). Los cuatro estados posibles del espín para el caso de dos electrones son: $|\uparrow\uparrow\rangle, |\downarrow\downarrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle, |\downarrow\uparrow\rangle$. Los valores posibles para la componente z del espín total son: 1, 0, -1. Las funciones de onda del espín son entonces:

Estados						
(1)	(2)	(1)	(2)	S	Sz	
↑	↑			1	1	} Estado Triplete
↓	↓			1	-1	
↑	↓	+	↓	↑	0	} Estado Singlete
↑	↓	-	↓	↑	0	

Los tres primeros estados no cambian de signo cuando los espines de los electrones son intercambiados, es decir son completamente simétricos. A estos tres estados se les conoce como *estado triplete*, por lo que la función de onda total debe ser escrita como $\psi_{an} \chi_s$. En el último estado se da un cambio de signo cuando los espines de los electrones son intercambiados, es decir son antisimétricos. A este estado se le conoce como *estado singlete*, por lo que la función de onda total en este caso se escribe como $\psi_s \chi_{an}$.

Puesto que la ecuación (3.2-49) no tiene solución exacta, es necesario utilizar la teoría de perturbaciones para encontrar los autovalores de las energías del sistema. De acuerdo con esta teoría, se encuentra que las energías para el caso de un estado singlete están dadas por:

$$E_s = 2E_0 + \frac{K_{12} + J_{12}}{1 + S^2} \quad (3.2-52)$$

Donde K_{12} es llamada la *Integral Coulombiana*, y es la energía de interacción coulombiana promedio, S es llamada la *Integral de Solapamiento* y es una medida del grado en el cual los electrones de dos átomos pueden solaparse y J_{12} es la *Integral de Intercambio* y aparece como resultado directo del requerimiento de indistinguibilidad de los electrones, estas integrales están definidas como [21, 22]:

$$\begin{aligned}
S^2 &= \int \psi_a^*(1) \cdot \psi_b(1) \cdot d\vec{r}_1 \int \psi_a^*(2) \cdot \psi_b(2) \cdot d\vec{r}_2 \\
K_{12} &= \int \psi_a^*(1) \cdot \psi_b^*(1) \cdot V_{12} \cdot \psi_a(1) \cdot \psi_b(2) \cdot d\tau \quad (3.2-53) \\
J_{12} &= \int \psi_a^*(1) \cdot \psi_b^*(2) \cdot V_{12} \cdot \psi_a(2) \cdot \psi_b(1) \cdot d\tau
\end{aligned}$$

De manera análoga se obtiene que las energías para un estado triplete están dadas por:

$$E_t = 2E_0 + \frac{K_{12} - J_{12}}{1 - S^2} \quad (3.2-54)$$

La energía $2E_0$ puede ser tomada como un nivel de referencia, por lo que las ecuaciones (3.2-52) y (3.2-54) se convierten en:

$$E_s = A(K_{12} + J_{12}) \quad (3.2-55)$$

$$E_t = B(K_{12} - J_{12}) \quad (3.2-56)$$

El signo (+) en la ecuación (3.2-55) se refiere a un estado no magnético de la molécula en la cual los espines electrónicos son antiparalelos, mientras que el signo (-) en la ecuación (3.2-56) representa un estado magnético, con sus espines paralelos. Así, pues, para tener un estado ferromagnético se requiere que la integral de intercambio $J_{12} > 0$.

Culminamos con el origen del fenómeno ferromagnético señalando que de acuerdo a la teoría de Weiss, el Ferromagnetismo es causado por un poderoso campo molecular el cual alinea los momentos magnéticos atómicos; en este nuevo lenguaje decimos que la integral de intercambio es la causa del paralelismo de los espines.

Antiferromagnetismo. Modelo de dos subredes. Temperatura de Néel.

Hemos visto que el Ferromagnetismo ocurre cuando la integral de intercambio es positiva favoreciendo la alineación paralela de los espines de los átomos. Esta interacción de intercambio pudo ser descrita por la introducción de un campo molecular cuya dirección es la misma que la dirección de magnetización local en las

vecindades de un átomo magnético. Cuando la interacción de intercambio, (Integral de Intercambio), entre los iones es tal que favorece el lineamiento antiparalelo del espín, se tiene una tendencia hacia un ordenamiento a bajas temperaturas en la cual los espines paralelos y los espines antiparalelos se alternan en una estructura, produciendo una magnetización macroscópica neta nula. En este caso se dice que el material presenta un fenómeno magnético denominado Antiferromagnetismo.

Este tipo de materiales posee un comportamiento Paramagnético a partir de una temperatura crítica, T_N , llamada *temperatura de Néel*. Para $T < T_N$, la magnetización disminuye cuando T disminuye y cuando T alcanza el valor T_N la magnetización espontanea desaparece. La susceptibilidad para $T < T_N$ disminuye cuando T disminuye y aumenta cuando T aumenta. Después de T_N , la susceptibilidad sigue la ley de Curie-Weiss. Muchos materiales antiferromagnéticos son compuestos en los cuales los cationes están mucho más separados que aquellos en los materiales ferromagnéticos. Se deduce entonces que la interacción de intercambio debe ocurrir indirectamente vía aniones no magnéticos como en el caso de O^{2-} .

Para explicar el fenómeno del antiferromagnetismo Néel considero la estructura cristalina del material con dos tipos de átomos A y B, distribuidos en dos subredes, tal que la interacción entre los átomos es de tal manera que los espines de los átomos A de una subred tienda a alinearse antiparalelamente con los espines de los átomos B de la otra subred. Este modelo asume que los vecinos más cercanos del átomo A son los átomos B y viceversa. Por otro lado, se asume también que las interacciones interatómicas pueden ser representadas a una vez más por un campo molecular, pero con un coeficiente de signo opuesto al signo usado para el campo molecular de un fregamiento. Un buen ejemplo de dos subredes lo constituye una estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC), donde los átomos A colocados en los vértices del cubo sería una subred, mientras que los átomos B serian aquellos colocados en los centros del cubo los cuales formarían la otra subred.

Consideremos pues un cristal con dos tipos de átomos A y B distribuidos en dos subredes. El campo molecular H_{mA} actuando sobre un átomo A es:

$$\vec{H}_{mA} = -\gamma_{AB} \vec{M}_B - \gamma_{AA} \vec{M}_A \quad (3.2-57)$$

Donde M_A y M_B son las magnetizaciones de las subredes A y B respectivamente, γ_{AB} es la constante para el campo molecular de la interacción del átomo A con su primer vecino, (átomo B), γ_{AA} es la contante para el campo molecular debido a la interacción del átomo A con su próximo vecino más cercano (otro átomo A). De manera similar, el campo molecular H_{mB} actuando sobre B es:

$$\vec{H}_{mB} = -\gamma_{BA} \vec{M}_A - \gamma_{BB} \vec{M}_B \quad (3.2-58)$$

Si ahora tomamos que: $\gamma_{AA} = \gamma_{BB} = \gamma$; $\gamma_{AB} = \gamma_{BA} = \beta$, entonces:

$$\vec{H}_{mA} = -\beta \vec{M}_B - \gamma \vec{M}_A \quad (3.2-59)$$

$$\vec{H}_{mB} = -\beta \vec{M}_A - \gamma \vec{M}_B \quad (3.2-60)$$

Cuando se coloca un campo magnético de intensidad H , el campo total para cada una de las subredes es:

$$\vec{H}_A = \vec{H} - \beta \vec{M}_B - \gamma \vec{M}_A \quad (3.2-61)$$

$$\vec{H}_B = \vec{H} - \beta \vec{M}_A - \gamma \vec{M}_B \quad (3.2-62)$$

En el equilibrio térmico la magnetización para las subredes está dadas por:

$$\vec{M}_A = \frac{1}{2} Ng\mu_B \vec{S} B_S \left(\frac{\mu_B g S}{KT} \cdot \vec{H}_A \right) \quad (3.2-63)$$

$$\vec{M}_B = \frac{1}{2} Ng\mu_B \vec{S} B_S \left(\frac{\mu_B g S}{KT} \cdot \vec{H}_B \right) \quad (3-64)$$

Donde N es el número total de átomos o iones, (suponiendo el mismo para cada subred), con un momento dipolar permanente por unidad de volumen, $B_S(x)$ es la

función de Brillouin definida en la ecuación (3.2-30) y donde se ha tomado por conveniencia $J = S$.

Para el caso de $T > T_N$, es claro que no tenemos un ordenamiento antiferromagnético, pero una pequeña magnetización inducida es creada por el campo externo aplicado. En este caso, estamos considerando que el argumento de la función de Brillouin es mucho menor que 1, entonces, bajo esta aproximación se tiene que:

$$B_J\left(\frac{\mu_B g S H}{KT}\right) \approx \frac{S+1}{3S} \frac{\mu_B g S H}{KT}$$

Y por lo tanto las magnetizaciones para este caso están dadas por:

$$\vec{M}_A = \frac{Ng^2 \mu_B^2 S(S+1)}{6KT} \cdot \vec{H}_A \quad (3.2-65)$$

$$\vec{M}_B = \frac{Ng^2 \mu_B^2 S(S+1)}{6KT} \cdot \vec{H}_B \quad (3.2-66)$$

Para esta región, tanto las magnetizaciones como los campos son paralelos, podemos hacer el cálculo con las magnitudes de las ecuaciones (3.2-61) y (3.2-62) sustituyendo estas en (3.2-65) y (3.2-66) respectivamente para obtener:

$$M_A = \frac{Ng^2 \mu_B^2 S(S+1)}{6KT} \cdot (H - \beta M_B - \gamma M_A) \quad (3.2-67)$$

$$M_B = \frac{Ng^2 \mu_B^2 S(S+1)}{6KT} \cdot (H - \beta M_A - \gamma M_B) \quad (3.2-68)$$

La magnetización resultante para este caso es entonces:

$$M = M_A + M_B = \frac{Ng^2 \mu_B^2 S(S+1)}{6KT} [2H - (\gamma + \beta)M] \quad (3.2-69)$$

Resolviendo esta última ecuación para M, encontramos que la susceptibilidad es:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T + \theta} \quad (3.2-70)$$

Donde C y θ están definidos por:

$$C = \frac{Ng^2\mu_B^2 S(S+1)}{3K} \quad (3.2-71)$$

$$\theta = \frac{1}{2}C(\gamma + \beta)$$

Puesto que $\gamma_{AA} = \gamma_{BB} = \gamma$; $\gamma_{AB} = \gamma_{BA} = \beta$, y ya que $\beta > \gamma$, entonces: $\theta > 0$.

Para el caso $T < T_N$, ambas subredes poseen magnetizaciones espontáneas, ($H = 0$), de igual magnitud. La temperatura crítica, T_N , a la cual la magnetización espontánea de una de las subredes se anula puede encontrarse empleando el método usado para el caso del Ferromagnetismo, es decir escribiendo ecuaciones análogas a la ecuación (3.2-47). Haciendo esto se encuentra que la temperatura de Néel está dada por [22, 23]:

$$T_N = \frac{1}{2}C(\beta - \gamma) \quad (3.2-72)$$

Note que T_N aumenta si la interacción antiferromagnética (β) es fuerte, y decrece cuando crece la interacción ferromagnética (γ). Sustituyendo la constante C de la ecuación (3.2-71) e introduciendo en la ecuación (3.2-72), se obtiene:

$$\frac{\theta}{T_N} = \frac{\beta + \gamma}{\beta - \gamma} \quad (3-73)$$

Sí $\gamma_{AA} = \gamma_{BB} = \gamma = 0$, entonces: $\theta = T_N$.

3.2.3.2. Parte experimental

Existen diversos métodos para medir las propiedades magnéticas de la materia, siendo los más comunes, las medidas de susceptibilidad magnética, (χ vs T), y la magnetización (M vs H). En este trabajo las medidas de susceptibilidad en el rango de 2K hasta 300K se realizaron usando un magnetómetro SQUID de la Quantum Design, MPMS5, con un campo magnético externo de 100 Gauss. Las medidas de χ fueron usadas para determinar la temperatura a la cual ocurren las transiciones magnéticas, y estimar, hasta donde sea posible, el tipo de interacción entre los iones magnéticos.

Magnetómetro de SQUID (Superconducting Quantum Interference Device).

La susceptibilidad de un material magnético se encuentra midiendo su magnetización cuando está bajo la influencia de un campo magnético, en nuestro caso, esto se realizó utilizando un magnetómetro SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) DC MPMS-5, de la Quantum Design, el sistema MPMS se ilustra en la figura 3.2-15. La alta sensibilidad del SQUID ($\approx 10^{-8}$ emu) facilita las medidas que salen de muestras de masas pequeñas (≈ 20 mg). Otros métodos de medidas magnéticas, tales como el uso de inductancia mutua o una balanza de torsión, requieren grandes masas, generalmente de 4 a 5 gramos lo que no se puede hacer con el SQUID ya que el equipo no está diseñado para alojar grandes cantidades de material. Otra ventaja que tiene el magnetómetro SQUID sobre otros tipos de magnetómetros, es que se usa un pequeño campo magnético aplicado para detectar la magnetización, el cual por ser generado por un material superconductor es muy estable y homogéneo. La mayor desventaja presentada por el SQUID es el hecho de que el sistema de detección necesita estar en estado de superconducción. Esto requiere que las bobinas de detección estén inmersas en helio líquido durante el experimento. Al mismo tiempo la muestra, la cual estará encerrada próxima a las bobinas, tendrá una temperatura variable en esas inmediaciones. Esto hace muy

difícil alcanzar una alta temperatura en la muestra sin que una gran cantidad de helio empiece a evaporarse. Este equipo o instrumento puede ser utilizado para medir campos magnéticos muy pequeños y con una gran exactitud. Su funcionamiento está basado en dos principios físicos fundamentales: La cuantización del flujo en el interior de un superconductor y el efecto Josephson [23]. Básicamente el SQUID puede pensarse como un contador de flujo, el cual cuenta el "cuanta" de flujo a través de la bobina. Este "quantum" es igual a $h/2e$, la constante de Planck dividida por 2 veces la carga electrónica. Este valor es del orden de $2 \times 10^{-7} \text{ G/cm}^2$.

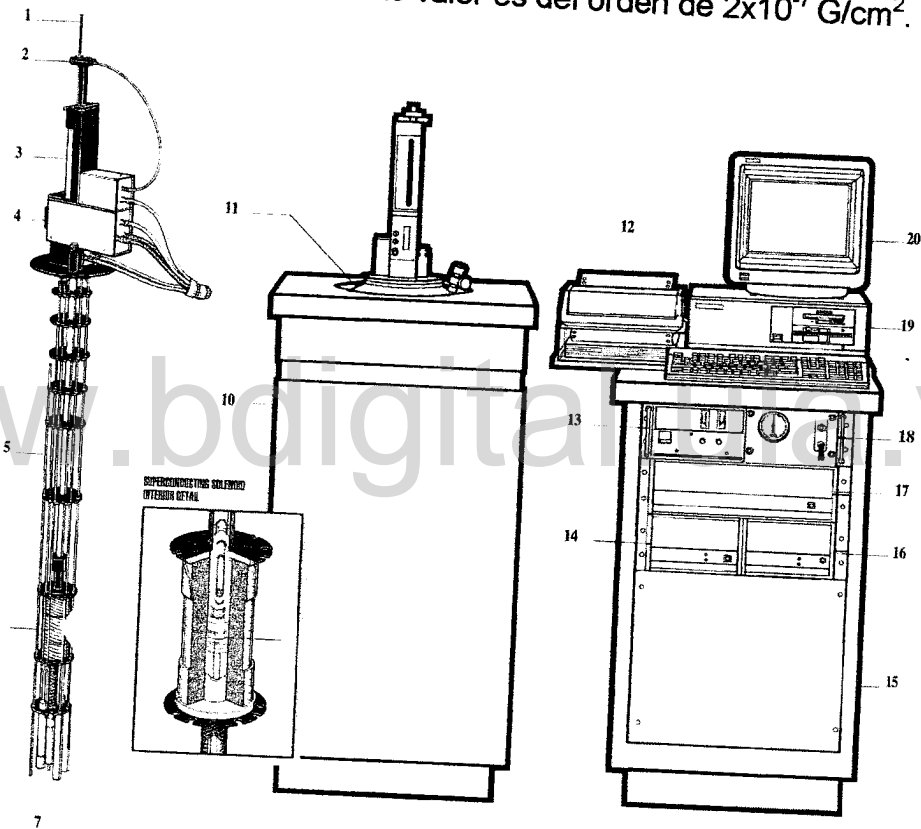


Figura 3.2-13. Componentes principales del SQUID. 1. Varilla porta muestra, 2. Rotor de la muestra, 3. Sistema de transporte de la muestra, 4. Caja de prueba, 5. Sensor del nivel de Helio, 6. Solenoide superconductor, 7. Flujo de impedancia, 8. Cápsula del SQUID, 9. Bobina superconductora, 10. Aislador del crióstato, 11. Crióstato, 12. Impresora, 13. Fuente de poder del magneto, 14. Controlador de temperatura, 15. Consola de equipo, 16. Unidad de distribución de potencia, 17. Controlador del SQUID MPMS. 18. Unidad de control del gas en el Magneto, 19. Ordenador, 20. Monitor.

REFERENCIAS

1. W. Shafer, R. Nitsche, *Mater. Res. Bull.* **9**, 645, (1974).
2. L. Guen, W. S. Glaunsinger, A. Wold, *Journal of Solid State Chemistry*, **35** (1980).
3. O. V. Parasyuk, L.D. Gulay, Ya. E. Romanyuk, L.V. Piskach, *J. Alloys Comp.*, **329**, 202–207, (2001).
4. D. Caldera, M. Quintero, M. Morocoima, E. Quintero, P. Grima, N. Marchan, E. Moreno, P. Bocaranda, G. Delgado, A.E. Mora, J.M. Briceño, J.L. Fernández; *Journal of Alloys and Compounds*, **457**, 221-224, (2008).
5. Hiroaki Matsushita, Akinori Katsui; *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **66**, 1933-1936, (2005).
6. M. Quintero, R. Tovar, A. Barreto, E. Quintero, A. Rivero, J. Gonzalez, G. Sanchez Porras, J. Ruiz, P. Bocaranda, J. M. Broto, H. Rakoto, R. Barbaste; *Phys. Stat. Sol. (b)* **208**, (1998).
7. M. Quintero, A. Barreto, P. Grima, R. Tovar, E. Quintero, E.G. Sanchez Porras, J. Ruiz, J.C. Woolley, G. Lamarche, A.-M. Lamarche, *Mater. Res. Bull.* **34**, (14/15), 2263, (1999).
8. E. Quintero, R. Tovar, M. Quintero, G.E. Delgado, M. Morocoima, D. Caldera, J. Ruiz, A.E. Mora, M. Briceño, J. L. Fernández; *Journal of Alloys and Compounds* **432**, 142–148, (2007).
9. E. Quintero, R. Tovar, M. Quintero, J. Gonzalez, J. M. Broto, H. Rakoto, R. Barbaste, J. C. Woolley, G. Lamarche, A.-M. Lamarche; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **210**, 208-214, (2000).
10. E. Quintero, R. Tovar, M. Quintero, M. Morocoima, J. Ruiz, G. Delgado, J.M. Broto, H. Rakoto; *Physica B* **320**, 384–387, (2002).
11. Víctor Ríos, Emily M. Chávez, Pedro Silva y Vicente Sagredo; *CIENCIA* **11**(2), 125-129, (2003).
12. M. Morocoima, Tesis de Maestría, Universidad de Los Andes, (1998).

13. B.D. Cullity, *"Elements of x-rays diffraction"*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc. (1965).
14. C. Kittel, *"Introduction to solid state physics"*, J. Wiley and Sons, Inc., New York (1971).
15. E. Quintero, Tesis de Doctorado, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela, (2005).
16. J. Fernández de Retana, *"Introducción teórica a la metalurgia física"*, De. Dossat, Madrid, (1969).
17. J. Bernard, A. Michel, J. Philibert y J. Talbot. *"Metalurgia general"*, De. Hispano Europea, Barcelona-España (1973).
18. J. C. Mikkelsen, Jr. *Journal Electronics Materials* **10**, 541, (1981).
19. L. S. Palatnick and E. K. Belova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorgan, Mater* **3**, 967, (1967).
20. N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, *Solid State Physic*, Saunders College. West Washigton Square. Philadelphia. PA 19105.
21. A. H. Morris. *The Physical Principles of Magnetism*. Robert E. Krieger publishing company, Inc. Huntington, New Yor K. (1980).
22. J. Samuel Smart. *Effective Field Theories Of Magnetism*. W. S. Saunders Company, Philadelphia & London.
23. Leonard I. Schiff. *Quantum Mechanics, Third Edition*. Mcgraww-Hill Book Company, (1968).
24. A. J. Dekker. *Solid State Physics*. Englewood Cliffs, N.J. (1960).
25. S. Oseroff, F. Acker, *Solid. Stat. Commun.* **37**, 19, (1980).

CAPÍTULO 4

ESTRUCTURA CRISTALINA Y DIAGRAMAS DE FASES DE LAS ALEACIONES SEMICONDUCTORAS MAGNÉTICAS $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$ Y $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$

4.1. Introducción

Los compuestos extremos de las ASMs $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$ y $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$ son $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ ($z=0$), $\text{Cu}_2\text{FeGeSe}_4$ ($z=1$) y $\text{Cu}_2\text{MnGeSe}_4$ ($z=1$), pertenecen a la familia de compuestos semiconductores del tipo $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$. Ambos sistemas tienen como punto de partida el compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ ($z=0$), esto es importante ya que se puede hacer un análisis comparativo de las propiedades físicas de las dos ASMs que envuelvan los iones magnéticos Fe^{+2} y Mn^{+2} [1].

Tal como se señaló anteriormente, los compuestos $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ y $\text{Cu}_2\text{FeGeSe}_4$ han sido estudiados previamente y a temperatura ambiente ambos cristalizan en la estructura tetragonal estannita ($I\bar{4}2m$, N°121). Los valores reportados de los parámetros de red son $a = (5.6008 \pm 0.0004)$ Å, $c = (11.0561 \pm 0.0012)$ Å y $a = 5.611043$ (8) Å, $c = 11.0457$ (3) Å respectivamente [2, 3]. El compuesto $\text{Cu}_2\text{MnGeSe}_4$ adopta, a temperatura ambiente, una estructura ortorrómbica llamada wurtz-estannita, grupo espacial ($Pmn2_1$, N° 31), con valores de parámetros de la red $a=7.980$ Å, $b=6.819$ Å y $c=6.545$ Å [4, 5].

Los valores de las temperaturas de las transiciones de fases de los compuestos terminales de las ASMs investigadas en la presente tesis, es decir, $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{FeGeSe}_4$ y $\text{Cu}_2\text{MnGeSe}_4$ han sido reportados en trabajos recientes [3, 4, 6, 7] medidos por análisis térmico diferencial, ATD. En el caso del $\text{Cu}_2\text{FeGeSe}_4$, los valores de temperatura obtenidas a partir de los termogramas de calentamiento y de enfriamiento han sido reportados como 772 °C y 740 °C respectivamente [7], lo que indica que el tipo de fusión de este compuesto aun no ha podido ser establecido debido a los efectos de sobre-enfriamiento observados; esto será detallado en la

sección dedicada a los resultados de ATD y la construcción del diagrama de fases de la aleación.

En el caso del $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$, se ha reportado que este compuesto presenta dos (2) modificaciones estructurales, una a baja temperatura, LT, con estructura estannita $I\bar{4}2m$ denominada α , y la otra β ocurre a alta temperatura, HT, cuya estructura no ha sido establecida aun [2]. De acuerdo a Matsushita et al [8], el compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ funde congruentemente a $T_F=890\text{ }^\circ\text{C}$ (1163 K), sin embargo Parasyuk et al [2] reportan que el tipo de fusión es incongruente con $T_S=890\text{ }^\circ\text{C}$ (1163 K) y $T_L=1088\text{ }^\circ\text{C}$ (1361 K), estando T_S de acuerdo con el punto de fusión T_F sugerido por Matsushita et al. En relación con el tipo de fusión del compuesto $\text{Cu}_2\text{MnGeSe}_4$, este ha sido reportado como incongruente con $T_S=768\text{ }^\circ\text{C}$ (1041 K) y $T_L=837\text{ }^\circ\text{C}$ (1110 K) [7].

Como se indicó en el capítulo 2, las muestras fueron preparadas por el método de síntesis y recocido, con pasos en la concentración, z , de 0.05, lo que arrojo un total de 21 muestras. A fin de determinar las condiciones de equilibrio termodinámico y los parámetros de la red de cada composición, se realizaron medidas de difracción de rayos x en forma de polvo a temperatura ambiente. En el caso del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$, los difractogramas de rayos-x fueron obtenidos con un difractómetro SIEMENS D5005 perteneciente al laboratorio de cristalografía del Departamento de Química de la Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela. Para el $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$, los resultados de rayos-x fueron recolectados con un difractómetro Rigaku modelo D/MAX IIIB perteneciente al Laboratorio de Difracción de Rayos-X, Facultad de Ciencias de la Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia. En ambos casos se utilizó la radiación CuK_α ($\lambda=1.54059\text{ \AA}$). Inicialmente los patrones de difracción fueron indexados usando el programa DICVOL91 [9], con lo cual se estimaron los parámetros de la red. Los valores de los parámetros finales fueron calculados utilizando programas hechos en el laboratorio que utilizan el método de mínimos cuadrados [10].

Para determinar las temperaturas de las transiciones de fase, es decir, temperatura sólida T_S , temperatura líquida T_L , transiciones sólido-sólido, se

realizaron medidas de análisis térmico diferencial ATD a cada una de las muestras preparadas.

Así, en el presente capítulo, daremos los resultados, análisis y discusión de las medidas de difracción de rayos-x. Seguidamente, se presentarán los datos de obtenidos de las medidas de ATD. Esos resultados junto con los de rayos-x serán utilizados para postular los posibles diagramas de fases de los sistemas de esta tesis. Una vez más, los resultados obtenidos de rayos-x y ATD obtenidos serán utilizados para estimar las temperaturas de Debye θ_D y las velocidades del sonido v_s en los materiales.

4.2. Estructura cristalina del $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$: resultados, análisis y discusión.

Los difractogramas de rayos-x para las 21 muestras del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$ se obtuvieron con el difractómetro indicado anteriormente. En las figuras 4.2-1, 4.2-2, 4.2-3, 4.2-4 y 4.2-5 se muestran patrones de difracción típicos de rayos-x obtenidos para las muestras con concentraciones, $z=0.00$ ($\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$), $z=0.25$, $z=0.50$, $z=0.75$ y $z=1.00$ ($\text{Cu}_2\text{FeGeSe}_4$), en ellos se observan los índices de Miller, hkl , correspondientes a cada picos de difracción.

Las reglas de selección para este tipo de estructura (grupo espacial) son:

hkl : existen sólo si $h+k+l=2n$.

$h0l$: existen sólo si $h+l=2n$.

$hk0$: existen sólo si $h+k=2n$.

hhl : existen sólo si $l=2n$.

$h00$: existen sólo si $h=2n$.

$00l$: existen sólo si $l=2n$.

$hh0$: existen sólo si $h=2n$.

Donde n es un número entero. Estas condiciones, para que ocurra una reflexión con índices hkl , son las requeridas por un material con estructura tetragonal estannita, grupo espacial $I\bar{4}2m$, la cual se deriva de la blenda de zinc. Estos resultados, están de acuerdo con los reportados por: Goodman [13] y H. Hanhn, H. Schulze [14].

Usando el programa DICVOL 04/06, con un error absoluto de 0.03° , se estimaron los valores de los parámetros de red para cada composición. Los resultados obtenidos confirman que a temperatura ambiente, $T=300$ K, las muestras de la aleación $Cu_2Zn_{1-z}Fe_2GeSe_4$ cristalizan en el sistema tetragonal. Sin embargo, en algunos casos no todas las líneas pudieron ser indexadas con el DICVOL 04/06, a pesar de que esas líneas están presentes en todos los difractogramas, y pertenecen al grupo espacial $I\bar{4}2m$. Para evitar este problema se utilizó el método de mínimos cuadrados, indicado en el apéndice 2, el cual es muy conveniente cuando se conoce la estructura cristalina y el indexado de las líneas del material estudiado, tal como es nuestro caso. En este método, los parámetros de entrada son los ángulos 2θ y los correspondientes índices hkl de las líneas de difracción, con esto se asegura que todas las líneas difractadas por el material, o de una fase dada del material, sean tomadas en cuenta para determinar los valores de los parámetros de la red.

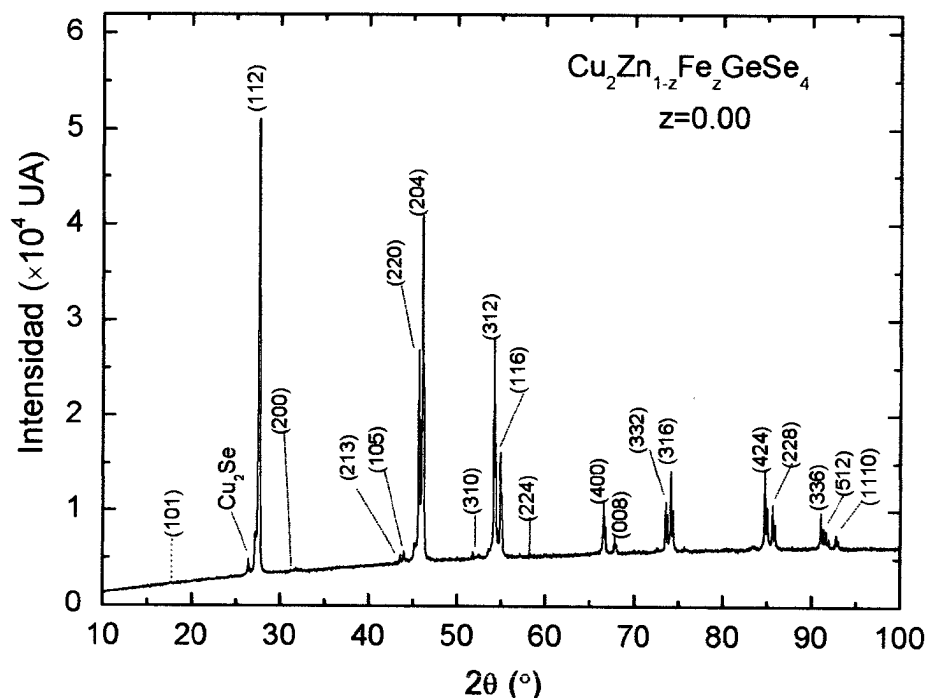


Figura 4.2-1. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$: difractograma de rayos-x para $z=0$ ($\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$). Se indican los hkl de las líneas de difracción.

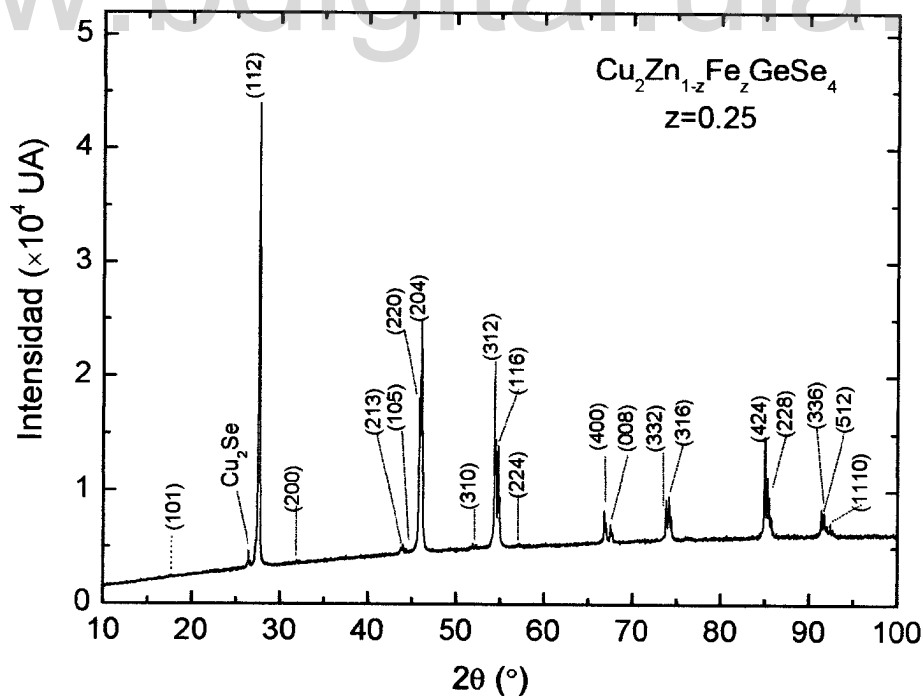


Figura 4.2-2. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$: difractograma de rayos-x para $z=0.25$. Se indican los hkl de las líneas de difracción.

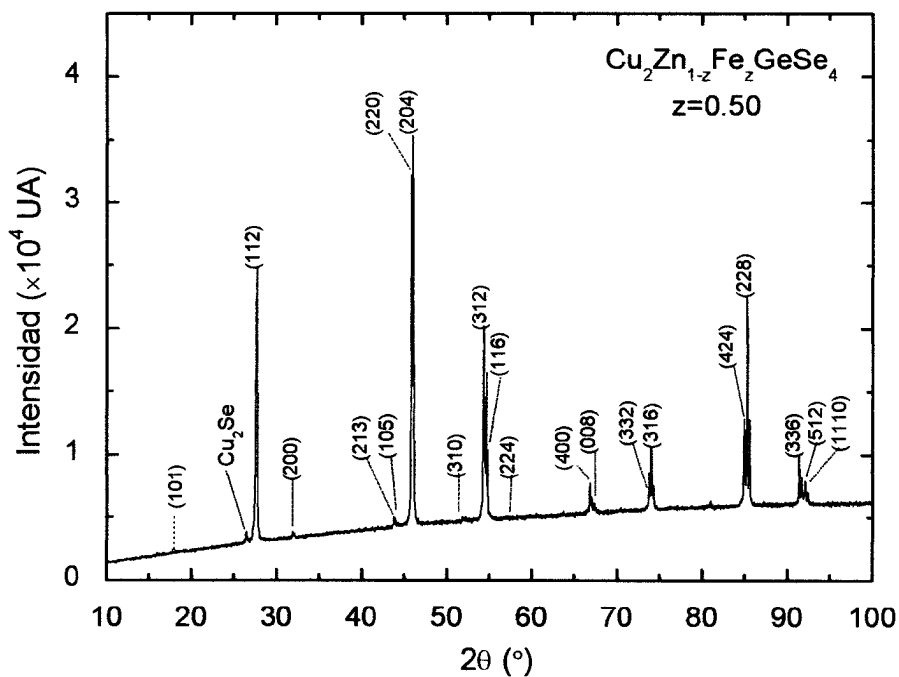


Figura 4.2-3. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$: difractograma de rayos-x para $z=0.50$. Se indican los hkl de las líneas de difracción.

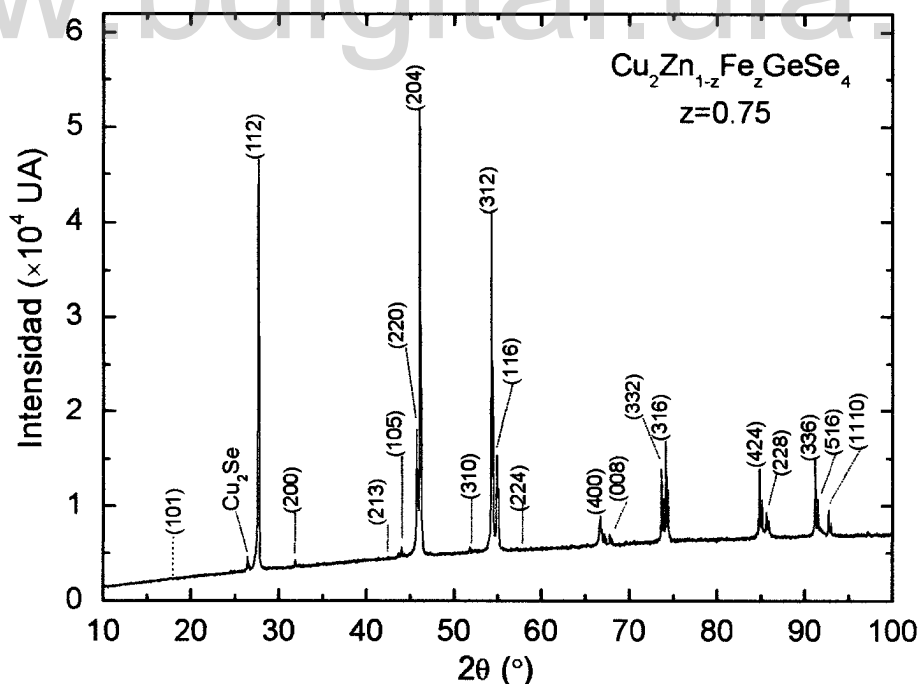


Figura 4.2-4. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$: difractograma de rayos-x para $z=0.75$. Se indican los hkl de las líneas de difracción.

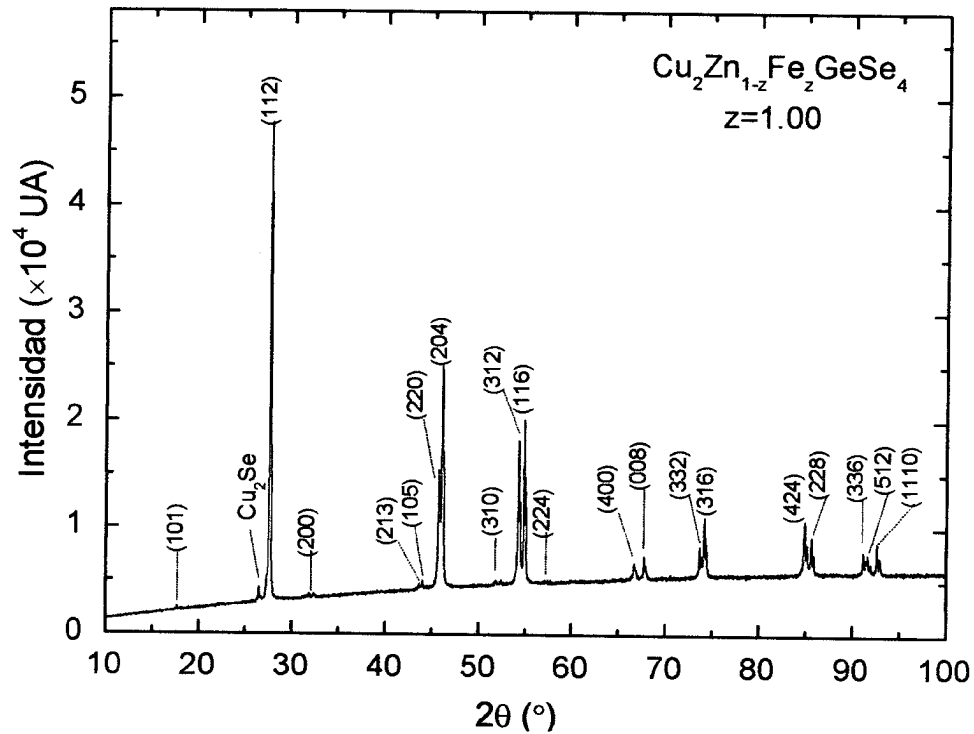


Figura 4.2-5. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$: difractograma de rayos-x para $z=1.00$ ($\text{Cu}_2\text{FeGeSe}_4$). Se indican los hkl de las líneas de difracción.

Los valores obtenidos de los ángulos de Bragg 2θ , los índices hkl, las distancias entre planos observadas d_{obs} y las calculadas d_{cal} se listan desde la tablas 4.2-1 a la 4.2-20. De esas tablas, correspondientes a la ASM $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$, se puede observar que los índices hkl siguen las reglas de selección. En la tabla 4.2-21 se tabulan los valores de parámetros de red a , c , c/a y D_x con sus respectiva desviación estándar σ , obtenidos para cada composición; siendo D_x la densidad de rayos-x de cada muestra. En esta tabla se observa que los valores de los parámetros cristalográficos de los compuestos extremos, es decir, $z=0.00$ ($\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$) y $z=1.00$ ($\text{Cu}_2\text{FeGeSe}_4$), son muy parecidos y están en buen acuerdo con los valores reportados en la literatura [2, 3]. Dado que los patrones de difracción de las aleaciones son muy similares, los valores de los parámetros de red calculados difieren muy poco unos de otros. Por esta razón, cualquier variación de los valores de a y c con la composición z es “enmascarada” por la dispersión experimental de

los puntos medidos, por consiguiente aquí no se muestran las gráficas de a vs z y c vs z .

También, se encontró que el desdoblamiento de las líneas de estructura (220, 204), (312, 116), (400, 008), etc., debido a la distorsión tetragonal, $\Delta=2-c/a > 0$, de la estannita, se observa claramente en todo el rango de composición z ; indicando esto claramente que c/a y así Δ no varían con z y tienen el valores fijos de aproximadamente $c/a \sim 1.97$ y $\Delta=0.03$ para este sistema ($\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$).

Como se puede observar de los patrones de difracción, las líneas debidas al ordenamiento de los cationes en la estannita, tal como la (101), (103), (211), etc., no están presente. Este resultado es de esperar ya que los factores atómicos de dispersión del Fe, Cu, Zn y Ge son muy similares, $f_{\text{Fe}} \sim f_{\text{Cu}} \sim f_{\text{Zn}} \sim f_{\text{Ge}}$, y por lo tanto el rayo-x incidente no distingue entre esos cationes. De tal manera que, en la presente ASM, $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$, el carácter tetragonal se identifica por el desdoblamiento que sufren las líneas de estructura. Debido a que, dentro de los límites de los errores experimentales, los valores de a y c fueron encontrados independientes de la composición z , con los presentes resultados experimentales no se pudo detectar desviaciones de la ley de Vegard.

Es de mencionar que en la mayoría de los patrones de difracción, del presente sistema, se observó un pico de difracción extra situado en $2\theta \sim 26.46^\circ$. El origen de esta difracción pudo ser asociado con la línea (111) dada por la presencia de pequeñas cantidades del compuesto cúbico Cu_2Se ($Fm\bar{3}m$, N° 225). La presencia de Cu_2Se (Ficha N° 76-0136) no afectará las medidas de susceptibilidad magnética $\chi(T)$ a ser presentadas en el capítulo 5.

Tabla 4.2-1. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 0.00$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$.

2θ	hkl	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)
17.740	1 0 1	4.9957	4.9952
26.460	*	*	*
27.647	1 1 2	3.2239	3.2188
31.840	2 0 0	2.8083	2.8000
43.624	2 1 3	2.0731	2.0712
44.009	1 0 5	2.0565	2.0565
45.681	2 2 0	1.9845	1.9797
46.067	2 0 4	1.9687	1.9669
51.755	3 1 0	1.7649	1.7707
54.217	3 1 2	1.6905	1.6863
54.915	1 1 6	1.6706	1.6705
57.100	2 2 4	1.6118	1.6095
66.780	4 0 0	1.3997	1.3998
67.783	0 0 8	1.3814	1.3819
73.760	3 3 2	1.2835	1.2837
74.333	3 1 6	1.2750	1.2743
84.756	4 2 4	1.1428	1.1405
85.619	2 2 8	1.1335	1.1331
91.580	3 3 6	1.0747	1.0730
91.886	5 1 2	1.0719	1.0772
92.724	1 1 10	1.0644	1.0648

*Difracción debida a trazas de Cu_2Se .

Tabla 4.2-2. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 0.05$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$.

2θ	hkl	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)
17.740	1 0 1	4.9957	4.9929
26.480	*	*	*
27.698	1 1 2	3.2181	3.2174
31.860	2 0 0	2.8066	2.7986
43.677	2 1 3	2.0707	2.0703
44.040	1 0 5	2.0545	2.0553
45.739	2 2 0	1.9821	1.9790
46.099	2 0 4	1.9674	1.9657
51.816	3 1 0	1.7630	1.7701
54.270	3 1 2	1.6889	1.6857
54.924	1 1 6	1.6704	1.6696
57.120	2 2 4	1.6112	1.6086
66.620	4 0 0	1.4026	1.3993
67.803	0 0 8	1.3810	1.3810
73.800	3 3 2	1.2829	1.2833
74.150	3 1 6	1.2777	1.2761
84.817	4 2 4	1.1422	1.1401
85.619	2 2 8	1.1335	1.1325
91.385	3 3 6	1.0764	1.0724
91.633	5 1 2	1.0742	1.0766
92.692	1 1 10	1.0647	1.0642

*Difracción debida a trazas de Cu_2Se .

Tabla 4.2-3. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 0.10$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$.

2θ	hkl	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)
17.760	1 0 1	4.9901	4.9923
26.480	*	*	*
27.686	1 1 2	3.2195	3.2183
31.980	2 0 0	2.7963	2.7967
43.840	2 1 3	2.0633	2.0706
43.980	1 0 5	2.0570	2.0588
45.880	2 2 0	1.9763	1.9775
46.040	2 0 4	1.9698	1.9674
51.920	3 1 0	1.7596	1.7688
54.399	3 1 2	1.6852	1.6849
54.760	1 1 6	1.6750	1.6723
57.160	2 2 4	1.6102	1.6090
66.833	4 0 0	1.3987	1.3984
67.624	0 0 8	1.3843	1.3840
73.828	3 3 2	1.2825	1.2826
74.084	3 1 6	1.2787	1.2769
84.988	4 2 4	1.1403	1.1398
85.645	2 2 8	1.1332	1.1339
91.416	3 3 6	1.0762	1.0727
91.679	5 1 2	1.0738	1.0760
92.520	1 1 10	1.0662	1.0662

*Difracción debida a trazas de Cu_2Se .

Tabla 4.2-4. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 0.15$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$.

2θ	hkl	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)
17.580	1 0 1	5.0408	4.9932
26.460	*	*	*
27.662	1 1 2	3.2222	3.2182
31.920	2 0 0	2.8014	2.7980
43.725	2 1 3	2.0686	2.0707
43.995	1 0 5	2.0565	2.0572
45.769	2 2 0	1.9808	1.9786
46.049	2 0 4	1.9694	1.9668
51.801	3 1 0	1.7635	1.7697
54.266	3 1 2	1.6890	1.6855
54.844	1 1 6	1.6726	1.6710
57.120	2 2 4	1.6112	1.6090
66.900	4 0 0	1.3975	1.3991
67.860	0 0 8	1.3800	1.3825
73.838	3 3 2	1.2824	1.2831
74.302	3 1 6	1.2755	1.2737
84.823	4 2 4	1.1421	1.1401
85.767	2 2 8	1.1319	1.1333
91.544	3 3 6	1.0750	1.0727
91.870	5 1 2	1.0720	1.0765
92.530	1 1 10	1.0661	1.0652

*Difracción debida a trazas de Cu_2Se .

Tabla 4.2-5. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 0.20$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$.

2θ	hkl	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)
17.620	1 0 1	5.0294	4.9915
26.240	*	*	*
27.812	1 1 2	3.2052	3.2160
31.900	2 0 0	2.8031	2.7984
43.200	2 1 3	2.0924	2.0693
44.000	1 0 5	2.0562	2.0531
45.920	2 2 0	1.9747	1.9789
46.162	2 0 4	1.9649	1.9647
51.840	3 1 0	1.7621	1.7699
54.408	3 1 2	1.6850	1.6854
55.080	1 1 6	1.6660	1.6679
57.060	2 2 4	1.6128	1.6079
66.820	4 0 0	1.3990	1.3993
67.902	0 0 8	1.3793	1.3794
73.935	3 3 2	1.2809	1.2831
74.201	3 1 6	1.2770	1.2753
84.976	4 2 4	1.1404	1.1398
85.631	2 2 8	1.1334	1.1316
91.321	3 3 6	1.0770	1.0719
92.015	5 1 2	1.0707	1.0765
92.832	1 1 10	1.0634	1.0630

*Difracción debida a trazas de Cu_2Se .

Tabla 4.2-6. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 0.25$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$.

2θ	hkl	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)
17.720	1 0 1	5.0013	4.9887
26.480	*	*	*
27.690	1 1 2	3.2190	3.2171
31.960	2 0 0	2.7980	2.7953
43.800	2 1 3	2.0652	2.0700
44.017	1 0 5	2.0555	2.0576
45.860	2 2 0	1.9771	1.9773
46.055	2 0 4	1.9692	1.9665
51.939	3 1 0	1.7591	1.7686
54.382	3 1 2	1.6857	1.6846
54.787	1 1 6	1.6742	1.6712
57.200	2 2 4	1.6091	1.6076
66.799	4 0 0	1.3993	1.3982
67.740	0 0 8	1.3822	1.3830
73.802	3 3 2	1.2829	1.2823
74.096	3 1 6	1.2785	1.2764
84.993	4 2 4	1.1403	1.1395
85.740	2 2 8	1.1322	1.1333
91.384	3 3 6	1.0764	1.0717
91.685	5 1 2	1.0737	1.0754
92.639	1 1 10	1.0651	1.0655

*Difracción debida a trazas de Cu_2Se .

Tabla 4.2-7. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 0.30$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_2\text{GeSe}_4$.

2θ	hkl	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)
17.720	1 0 1	5.0013	4.9942
26.460	*	*	*
27.653	1 1 2	3.2232	3.2187
31.900	3 3 6	2.8031	2.7986
43.763	2 1 3	2.0669	2.0711
45.740	1 0 5	1.9819	2.0573
45.860	2 2 0	1.9810	1.9790
46.011	2 0 4	1.9710	1.9671
51.856	3 1 0	1.7617	1.7701
54.312	3 1 2	1.6877	1.6859
54.777	1 1 6	1.6745	1.6712
57.144	2 2 4	1.6106	1.6094
66.730	4 0 0	1.4006	1.3994
67.740	0 0 8	1.3822	1.3827
73.702	3 3 2	1.2844	1.2833
74.100	3 1 6	1.2785	1.2768
84.877	4 2 4	1.1415	1.1403
85.683	2 2 8	1.1328	1.1335
91.248	3 3 6	1.0777	1.0728
91.901	5 1 2	1.0717	1.0767
92.651	1 1 10	1.0650	1.0653

*Difracción debida a trazas de Cu_2Se .

Tabla 4.2-8. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 0.35$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$.

2θ	hkl	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)
17.640	1 0 1	5.0238	4.9909
26.500	*	*	*
27.712	1 1 2	3.2165	3.2169
31.960	2 0 0	2.7980	2.7965
43.280	2 1 3	2.0887	2.0710
43.980	1 0 5	2.0570	2.0573
45.820	2 2 0	1.9788	1.9775
46.017	2 0 4	1.9707	1.9661
51.904	3 1 0	1.7602	1.7688
54.361	3 1 2	1.6863	1.6847
54.718	1 1 6	1.6762	1.6706
57.100	2 2 4	1.6118	1.6083
66.784	4 0 0	1.3996	1.3983
67.660	0 0 8	1.3836	1.3823
73.749	3 3 2	1.2737	1.2824
74.320	4 1 3	1.2752	1.2731
84.906	4 2 4	1.1412	1.1395
85.658	2 2 8	1.1331	1.1330
91.635	3 3 6	1.0742	1.0722
91.929	5 1 2	1.0715	1.0759
92.624	1 1 10	1.0653	1.0650

*Difracción debida a trazas de Cu_2Se .

Tabla 4.2-9. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 0.40$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$.

2θ	hkl	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)
17.740	1 0 1	4.9957	4.9926
26.500	*	*	*
27.676	1 1 2	3.2206	3.2184
31.980	2 0 0	2.7963	2.7968
43.770	2 1 3	2.0666	2.0708
43.980	1 0 5	2.0570	2.0588
45.780	2 2 0	1.9804	1.9777
46.006	2 0 4	1.9712	1.9674
51.920	3 1 0	1.7596	1.7689
54.385	3 1 2	1.6856	1.6850
54.760	1 1 6	1.6750	1.6723
57.100	2 2 4	1.6118	1.6091
66.790	4 0 0	1.3995	1.3985
67.620	0 0 8	1.3843	1.3840
73.747	3 3 2	1.2837	1.2826
74.268	3 1 6	1.2760	1.2770
84.922	4 2 4	1.1410	1.1399
85.619	2 2 8	1.1335	1.1339
91.304	3 3 6	1.0772	1.0727
91.906	5 1 2	1.0717	1.0761
92.474	1 1 10	1.0666	1.0662

*Difracción debida a trazas de Cu_2Se .

Tabla 4.2-10. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 0.45$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$.

2θ	hkl	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)
17.740	1 0 1	4.9957	4.9892
26.500	*	*	*
27.711	1 1 2	3.2166	3.2164
31.960	2 0 0	2.7980	2.7947
43.860	2 1 3	2.0624	2.0707
43.980	1 0 5	2.0570	2.0588
45.820	2 2 0	1.9788	1.9762
46.022	2 0 4	1.9705	1.9664
51.931	3 1 0	1.7594	1.7676
54.386	3 1 2	1.6856	1.6838
54.740	1 1 6	1.6755	1.6716
57.140	2 2 4	1.6107	1.6081
66.812	4 0 0	1.3991	1.3974
67.589	0 0 8	1.3849	1.3835
73.800	3 3 2	1.2828	1.2817
74.280	3 1 6	1.2758	1.2763
84.960	4 2 4	1.1406	1.1391
85.590	2 2 8	1.1338	1.1334
91.618	3 3 6	1.0743	1.0721
92.147	5 1 2	1.0695	1.0753
92.677	1 1 10	1.0648	1.0658

*Difracción debida a trazas de Cu_2Se .

Tabla 4.2-11. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 0.50$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$.

2θ	hkl	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)
17.760	1 0 1	4.9901	4.9890
26.480	*	*	*
27.659	1 1 2	3.2226	3.2170
31.963	2 0 0	2.7978	2.7939
43.900	2 1 3	2.0606	2.0697
43.940	1 0 5	2.0588	2.0601
45.780	2 2 0	1.9804	1.9756
46.120	2 0 4	1.9666	1.9671
51.910	3 1 0	1.7600	1.7670
54.369	3 1 2	1.6861	1.6835
54.644	1 1 6	1.6782	1.6732
57.200	2 2 4	1.6092	1.6084
66.841	4 0 0	1.3986	1.3969
67.020	0 0 8	1.3953	1.3851
73.817	3 3 2	1.2827	1.2813
74.260	3 1 6	1.2761	1.2768
84.974	4 2 4	1.1405	1.1390
85.565	2 2 8	1.1341	1.1342
91.388	3 3 6	1.0764	1.0723
92.070	5 1 2	1.0702	1.0750
92.362	1 1 10	1.0676	1.0670

*Difracción debida a trazas de Cu_2Se .

Tabla 4.2-12. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 0.55$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$.

2θ	hkl	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)
17.760	1 0 1	4.9901	4.9925
26.500	*	*	*
27.673	1 1 2	3.2210	3.2186
32.000	2 0 0	2.7946	2.7964
43.840	2 1 3	2.0633	2.0697
44.000	1 0 5	2.0562	2.0601
46.040	2 2 0	1.9697	1.9754
46.160	2 0 4	1.9650	1.9677
51.960	3 1 0	1.7583	1.7669
54.395	3 1 2	1.6853	1.6849
54.780	1 1 6	1.6744	1.6728
57.140	2 2 4	1.6107	1.6093
66.860	4 0 0	1.3982	1.3983
67.080	0 0 8	1.3942	1.3846
73.852	3 3 2	1.2822	1.2825
74.280	3 1 6	1.2758	1.2772
84.979	4 2 4	1.1404	1.1398
85.562	2 2 8	1.1341	1.1343
91.435	3 3 6	1.0760	1.0728
91.676	5 1 2	1.0738	1.0759
91.990	1 1 10	1.0709	1.0666

*Difracción debida a trazas de Cu_2Se .

Tabla 4.2-13. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 0.60$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$.

2θ	hkl	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)
17.780	1 0 1	4.9845	4.9913
26.480	*	*	*
27.672	1 1 2	3.2211	3.2187
32.000	2 0 0	2.7946	2.7947
43.960	2 1 3	2.0579	2.0707
44.300	1 0 5	2.0429	2.0617
46.000	2 2 0	1.9713	1.9762
46.120	2 0 4	1.9718	1.9763
51.952	3 1 0	1.7587	1.7676
54.420	3 1 2	1.6846	1.6841
54.740	1 1 6	1.6755	1.6743
57.500	2 2 4	1.6015	1.6092
66.888	4 0 0	1.3977	1.3974
67.460	0 0 8	1.3872	1.3864
73.800	3 3 2	1.2829	1.2818
74.240	3 1 6	1.2764	1.2775
84.977	4 2 4	1.1404	1.1395
85.500	2 2 8	1.1348	1.1350
91.481	3 3 6	1.0756	1.0728
91.762	5 1 2	1.0730	1.0754
92.178	1 1 10	1.0692	1.0678

*Difracción debida a trazas de Cu_2Se .

Tabla 4.2-14. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 0.65$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$.

2θ	hkl	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)
17.720	1 0 1	5.0013	5.5890
26.480	*	*	*
27.672	1 1 2	3.2211	3.2185
31.999	2 0 0	2.7947	2.7943
43.880	2 1 3	2.0615	2.0707
43.960	1 0 5	2.0579	2.0617
45.964	2 2 0	1.9729	1.9761
46.100	2 0 4	1.9674	1.9682
51.953	3 1 0	1.7587	1.7675
54.426	3 1 2	1.6845	1.6841
54.580	1 1 6	1.6801	1.6743
57.079	2 2 4	1.6123	1.6093
66.898	4 0 0	1.3975	1.3973
67.100	0 0 8	1.3938	1.3863
73.980	3 3 2	1.2802	1.2818
74.200	3 1 6	1.2769	1.2775
85.238	4 2 4	1.1376	1.1394
85.500	2 2 8	1.1348	1.1349
91.532	3 3 6	1.0751	1.0728
91.840	5 1 2	1.0723	1.0753
92.120	1 1 10	1.0698	1.0678

*Difracción debida a trazas de Cu_2Se .

Tabla 4.2-15. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 0.75$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$.

2θ	hkl	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)
17.740	1 0 1	4.9957	5.0000
26.500	*	*	*
27.710	1 1 2	3.2167	3.2215
31.935	2 0 0	2.8002	2.8033
43.711	2 1 3	2.0692	2.0730
44.030	1 0 5	2.0550	2.0569
45.774	2 2 0	1.9806	1.9822
46.094	2 0 4	1.9676	1.9681
51.840	3 1 0	1.7621	1.7728
54.278	3 1 2	1.6887	1.6882
54.908	1 1 6	1.6708	1.6709
57.100	2 2 4	1.6117	1.6107
66.657	4 0 0	1.4020	1.4016
67.758	0 0 8	1.3819	1.3819
73.632	3 3 2	1.2854	1.2853
74.360	3 1 6	1.2746	1.2775
84.818	4 2 4	1.1422	1.1417
85.590	2 2 8	1.1338	1.1336
91.138	3 3 6	1.0786	1.0738
91.700	5 1 2	1.0735	1.0783
92.652	1 1 10	1.0650	1.0649

*Difracción debida a trazas de Cu_2Se .

Tabla 4.2-16. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 0.80$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$.

2θ	hkl	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)
17.740	1 0 1	4.9957	4.9966
26.480	*	*	*
27.710	1 1 2	3.2167	3.2199
31.935	2 0 0	2.8002	2.8006
43.711	2 1 3	2.0692	2.0719
44.030	1 0 5	2.0550	2.0573
45.774	2 2 0	1.9806	1.9803
46.094	2 0 4	1.9676	1.9676
51.829	3 1 0	1.7626	1.7713
54.278	3 1 2	1.6887	1.6868
54.908	1 1 6	1.6708	1.6711
57.140	2 2 4	1.6106	1.6099
66.657	4 0 0	1.4020	1.4003
67.758	0 0 8	1.3819	1.3824
73.632	3 3 2	1.2854	1.2841
74.157	3 1 6	1.2776	1.2772
84.818	4 2 4	1.1422	1.1409
85.590	2 2 8	1.1338	1.1335
91.438	3 3 6	1.0759	1.0732
91.700	5 1 2	1.0735	1.0774
92.652	1 1 10	1.0650	1.0652

*Difracción debida a trazas de Cu_2Se .

Tabla 4.2-17. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 0.85$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$.

2θ	hkl	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)
17.780	1 0 1	4.9845	4.9966
26.520	*	*	*
27.708	1 1 2	3.2170	3.2170
31.920	2 0 0	2.8013	2.8005
43.740	2 1 3	2.0678	2.9718
43.980	1 0 5	2.0570	2.0571
45.853	2 2 0	1.9774	1.9770
46.129	2 0 4	1.9662	1.9666
51.939	3 1 0	1.7591	1.7683
54.399	3 1 2	1.6852	1.6844
54.827	1 1 6	1.6731	1.6715
57.180	2 2 4	1.6096	1.6099
66.819	4 0 0	1.3990	1.3980
67.840	0 0 8	1.3804	1.3833
73.780	3 3 2	1.2832	1.2821
74.158	3 1 6	1.2776	1.2764
84.990	4 2 4	1.1403	1.1394
85.523	2 2 8	1.1345	1.1334
91.375	3 3 6	1.0765	1.0732
91.984	5 1 2	1.0709	1.0774
92.458	1 1 10	1.0667	1.0651

*Difracción debida a trazas de Cu_2Se .

Tabla 4.2-18. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 0.90$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-2}\text{Fe}_2\text{GeSe}_4$.

2θ	hkl	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)
17.720	1 0 1	5.0010	4.9939
26.480	*	*	*
27.687	1 1 2	3.2194	3.2189
31.980	2 0 0	2.7961	2.7981
43.660	2 1 3	2.0714	2.0710
44.040	1 0 5	2.0544	2.0580
45.863	2 2 0	1.9770	1.9788
46.097	2 0 4	1.9675	1.9674
51.915	3 1 0	1.7599	1.7699
54.380	3 1 2	1.6858	1.6858
54.830	1 1 6	1.6730	1.6717
57.207	2 2 4	1.6090	1.6095
66.790	4 0 0	1.3995	1.3992
67.633	0 0 8	1.3841	1.3832
73.747	3 3 2	1.2837	1.2832
74.169	3 1 6	1.2775	1.2770
84.955	4 2 4	1.1407	1.1403
85.586	2 2 8	1.1339	1.1337
91.327	3 3 6	1.0769	1.0729
91.716	5 1 2	1.0733	1.0765
92.541	1 1 10	1.0660	1.0657

*Difracción debida a trazas de Cu_2Se .

Tabla 4.2-19. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 0.95$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$.

2θ	hkl	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)
17.760	1 0 1	4.9898	4.9947
26.500	*	*	*
27.700	1 1 2	3.2179	3.2188
31.960	2 0 0	2.7978	2.7987
43.744	2 1 3	2.0677	2.0711
44.051	1 0 5	2.0540	2.0574
45.796	2 2 0	1.9797	1.9791
46.099	2 0 4	1.9674	1.9671
51.881	3 1 0	1.7609	1.7702
54.346	3 1 2	1.6867	1.6859
54.890	1 1 6	1.6713	1.6712
57.120	2 2 4	1.6111	1.6095
66.765	4 0 0	1.4000	1.3994
67.900	0 0 8	1.3793	1.3827
73.178	3 3 2	1.2842	1.2834
74.161	3 1 6	1.2776	1.2769
84.946	4 2 4	1.1408	1.1403
85.599	2 2 8	1.1337	1.1334
91.304	3 3 6	1.0771	1.0730
91.611	5 1 2	1.0743	1.0768
92.590	1 1 10	1.0656	1.0653

*Difracción debida a trazas de Cu_2Se .

Tabla 4.2-20. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 1.00$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$.

2θ	hkl	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)
17.711	1 0 1	5.0035	4.9987
26.460	*	*	*
27.666	1 1 2	3.2216	3.2211
31.840	2 0 0	2.8081	2.7990
43.690	2 1 3	2.0700	2.0727
44.032	1 0 5	2.0547	2.0583
45.757	2 2 0	1.9812	1.9809
46.080	2 0 4	1.9681	1.9684
51.863	3 1 0	1.7614	1.7718
54.311	3 1 2	1.6879	1.6874
54.880	1 1 6	1.6715	1.6719
57.120	2 2 4	1.6111	1.6089
66.698	4 0 0	1.4011	1.4007
67.743	0 0 8	1.3820	1.3831
73.670	3 3 2	1.2848	1.2845
74.154	3 1 6	1.2776	1.2777
84.880	4 2 4	1.1414	1.1413
85.140	2 2 8	1.1386	1.1341
91.214	3 3 6	1.0780	1.0726
91.666	5 1 2	1.0738	1.0768
92.675	1 1 10	1.0647	1.0647

*Difracción debida a trazas de Cu_2Se .

Tabla 4.2-21. Parámetros de la red a , c , c/a , volumen de la celda V , densidad de rayos x D_x y desviación estándar σ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$.

z	a (Å)	c (Å)	c/a	V (Å)	D_x (g/cm ³)	σ (Å)×10 ⁻³
0.00	5.6000	11.0546	1.9744	346.6723	5.56529	1.4663
0.05	5.5972	11.0476	1.9738	346.1064	5.56981	3.8780
0.10	5.5933	11.0711	1.3269	346.3594	5.56118	1.9794
0.15	5.5960	11.0597	1.9763	346.3369	5.55697	1.4925
0.20	5.5968	11.0345	1.9716	345.6466	5.56348	1.4123
0.25	5.5905	11.0529	1.9771	345.4439	5.56217	2.6028
0.30	5.5972	11.0609	1.9762	346.5230	5.54028	1.7775
0.35	5.5929	11.0581	1.9771	345.9032	5.54563	1.8540
0.40	5.5936	11.0714	1.9793	346.406	5.53301	1.6934
0.45	5.5893	11.0676	1.9801	345.7549	5.53885	1.4972
0.50	5.5874	11.0809	1.9832	345.935	5.53140	1.8684
0.55	5.5927	11.0769	1.9806	346.4665	5.51834	1.1388
0.60	5.5894	11.0903	1.9842	346.4764	5.51361	1.4121
0.65	5.5890	11.0904	1.9843	346.4299	5.50979	1.6499
0.75	5.6062	11.0545	1.9718	347.4372	5.48469	0.4470
0.80	5.6009	11.0586	1.9744	346.9092	5.48848	1.1182
0.85	5.5915	11.0656	1.9790	345.9646	5.49889	1.8794
0.90	5.5962	11.0651	1.9772	346.5308	5.48533	1.1970
0.95	5.5974	11.0606	1.9760	346.5384	5.48065	1.3070
1.00	5.598	11.0510	1.9737	346.3119	5.56194	1.2631

4.3. Estructura cristalina del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$: resultados, análisis y discusión.

Los difractogramas de rayos-x de las muestras preparadas del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$ se obtuvieron con el difractómetro de polvo de la Universidad Industrial de Santander, Colombia, indicado anteriormente. De manera similar al sistema con Fe^{+2} , de los difractogramas resultantes, se pudo observar que las muestras estaban en buenas condiciones de equilibrio termodinámico, y tal como se indicó en la sección 4.2, los parámetros cristalinos se aproximan lo suficiente a sus valores para los cuales la energía del cristal es muy cercana a la mínima. Es de recordar que los compuestos extremos de esta ASM con Mn^{+2} tienen, a temperatura ambiente, grupos espaciales diferentes. Es decir, el compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ es tetragonal estannita $I\bar{4}2m$ (N° 121), mientras que el $\text{Cu}_2\text{MnGeSe}_4$ es ortorrómbico (Wuzt-estannita) $Pmn2_1$ (N° 31) [4, 5, 7]. En virtud de esto, se espera que, a temperatura ambiente, exista una región conformada en principio por dos fases, región bifásica. En las figuras 4.3-1, 4.3-2, 4.3-3, 4.3-4, 4.3-5 y 4.3-6 se muestran difractogramas típicos de rayos-x obtenidos para $z=0.25$, $z=0.45$, $z=0.65$, $z=0.75$, $z=0.85$ y $z=1.0$ ($\text{Cu}_2\text{MnGeSe}_4$) respectivamente. El difractograma del compuesto extremo con $z=0$ ($\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$), fue mostrado en la sección anterior. Los difractogramas indican que, en esta ASM $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$, existen dos regiones monofásicas α y δ separadas por una región bifásica $\alpha+\delta$, situada entre ellas. Estos resultados están de acuerdo con los reportados para los compuestos extremos: la fase α tiene estructura tetragonal estannita ($I\bar{4}2m$), mientras que la fase δ es ortorrómbica (Wuzt-estannita, $Pmn2_1$). Es de hacer notar que la fase α está presente a $T=300$ K, en todo el rango de composición z del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$, estudiado en la sección anterior.

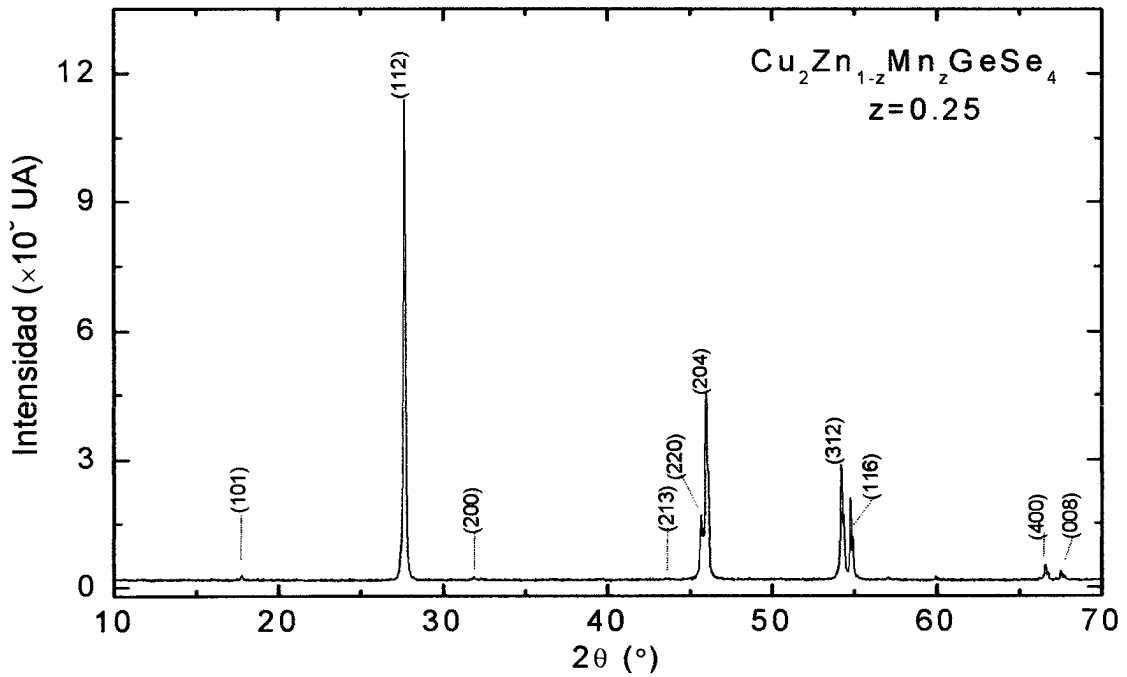


Figura 4.3-1. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$: difractograma de rayos-x para $z=0.25$. Se indican los hkl de las líneas de difracción (Fase α).

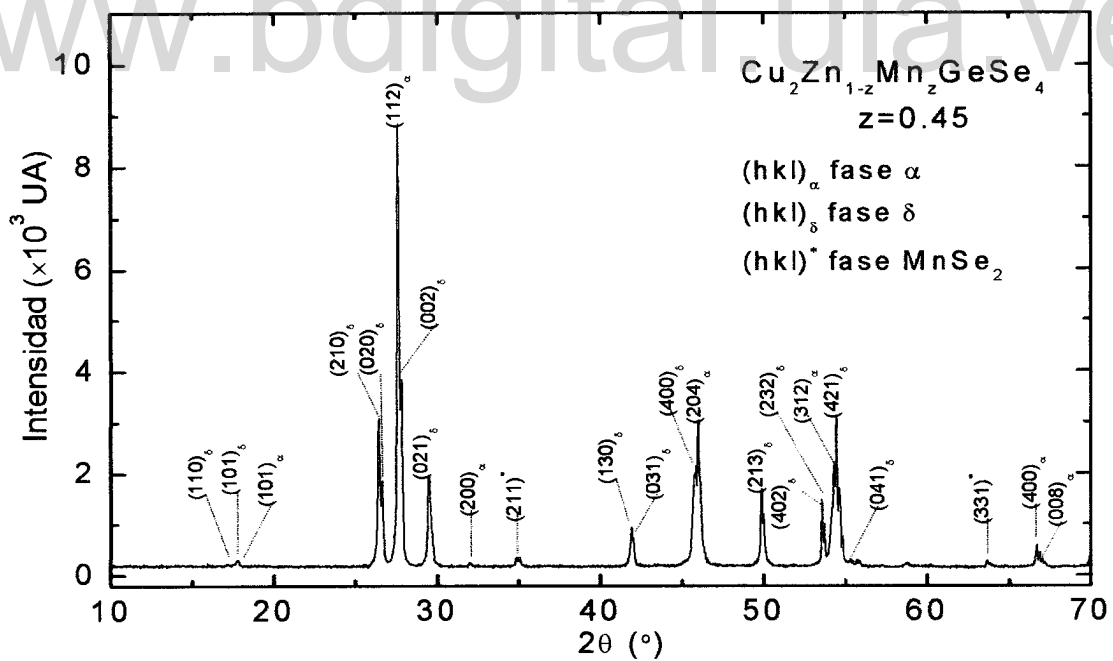


Figura 4.3-2. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$: difractograma de rayos-x para $z=0.45$. Se indican los hkl de las líneas de difracción de las fases α , δ y MnSe_2 .

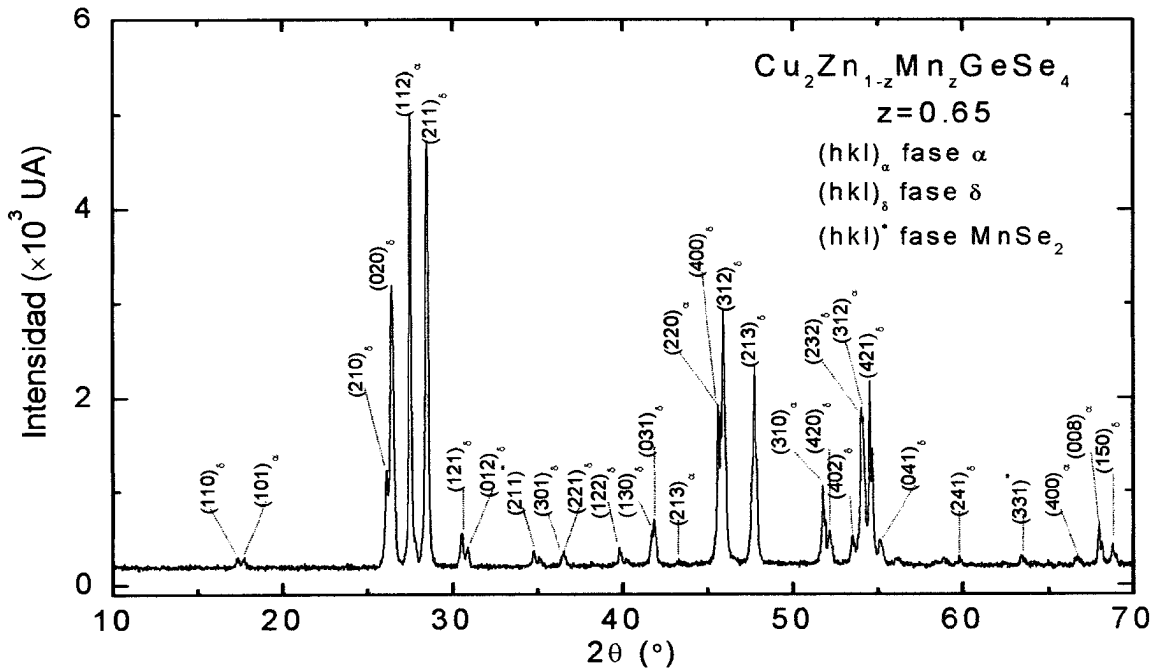


Figura 4.3-3. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$: difractograma de rayos-x para $z=0.65$. Se indican los hkl de las líneas de difracción de las fases α , δ y MnSe_2 .

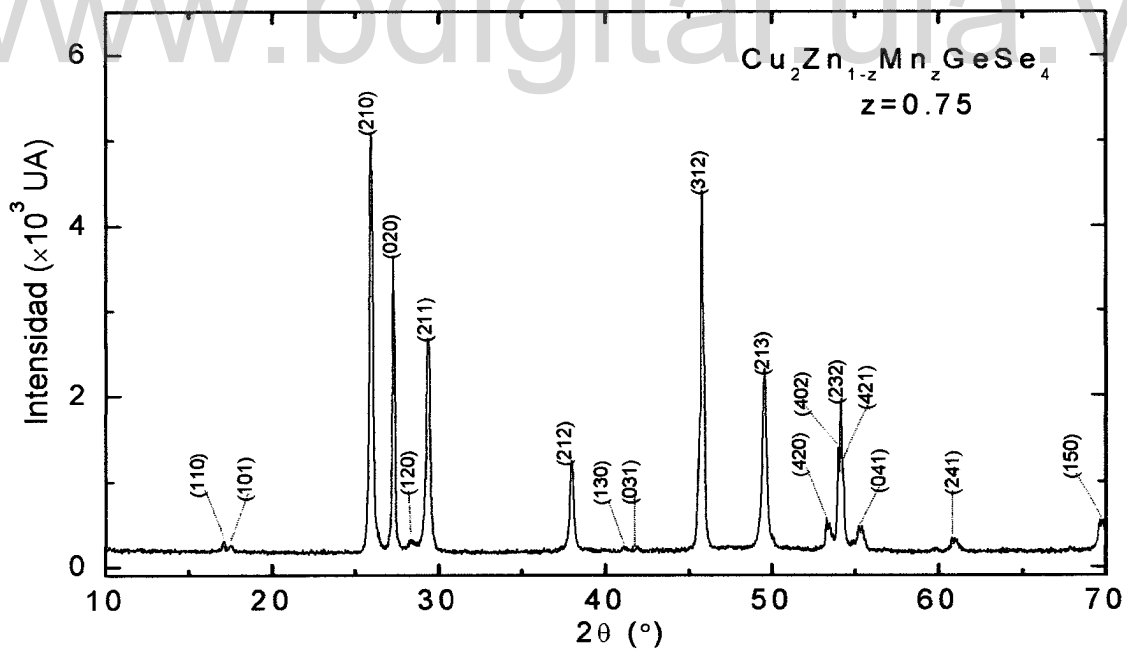


Figura 4.3-4. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$: difractograma de rayos-x para $z=0.75$. Se indican los hkl de las líneas de difracción (Fase δ).

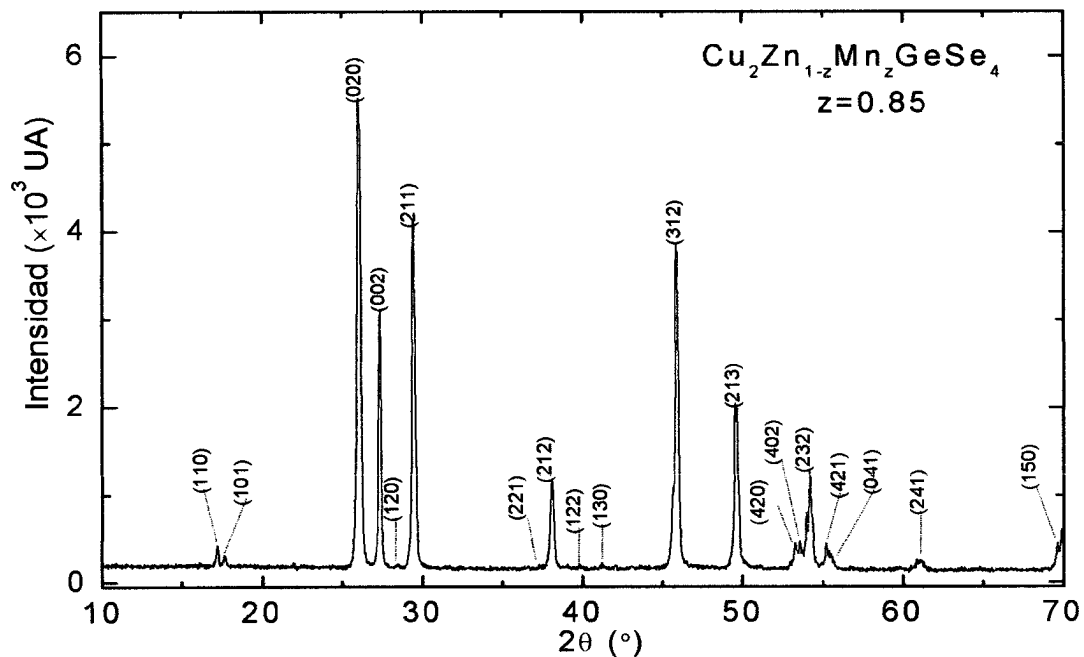


Figura 4.3-5. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$: difractograma de rayos-x para $z=0.85$. Se indican los hkl de las líneas de difracción (Fase δ).

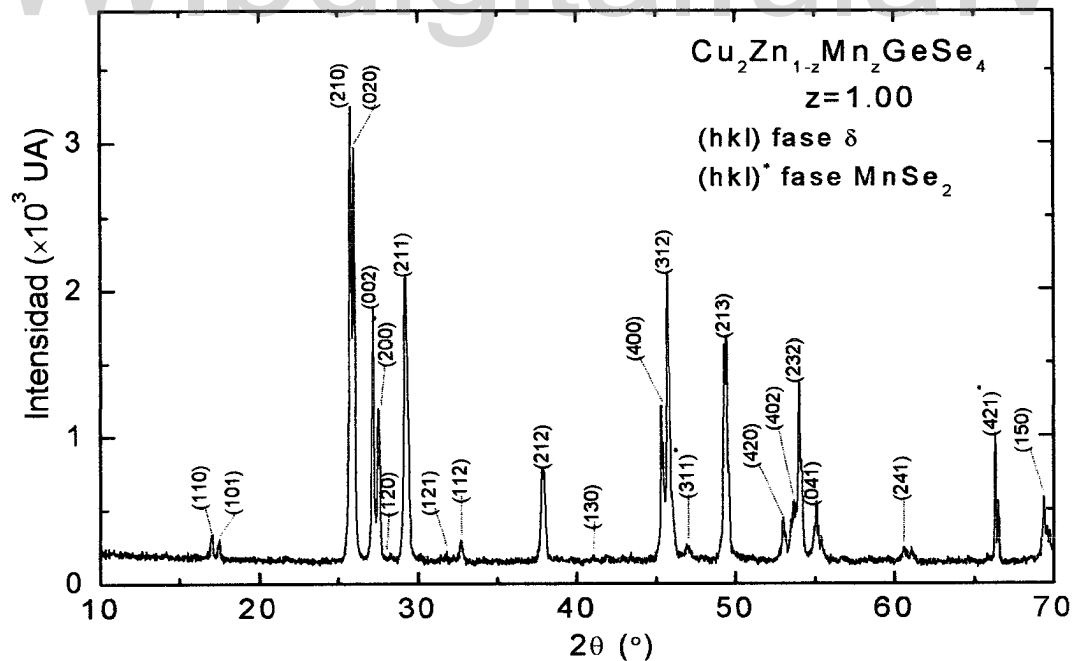


Figura 4.3-6. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$: difractograma de rayos-x para $z=1.00$ ($\text{Cu}_2\text{MnGeSe}_4$). Se indican los hkl de las líneas de difracción (Fase δ).

Para cada composición z , los valores de las desviaciones angulares 2θ de las reflexiones fueron extraídos de los difractogramas de rayos-x. Con este método se determinaron la mayoría de los índices hkl de las reflexiones de las fases principales presentes en las muestras estudiadas. Inicialmente se procedió a comparar cada reflexión con las líneas reportadas en las tablas de difracción de rayos-x en polvo (PDP, Powder Diffraction Patterns) para los elementos y compuestos binarios o ternarios contenidos en el diagrama de composición y que son probables participantes como fase secundaria; para luego indexar todas las líneas correspondientes a las fases principales α y δ . Los hkl obtenidos para todas las fases involucradas se ilustran en los difractogramas mostrados en las figuras anteriores. Cuando los índices hkl de cada fase presente fueron identificados, se utilizó una vez más el método de mínimos cuadrados [10] para estimar tanto los parámetros de la red a y c de la fase tetragonal estannita α , así como también los parámetros de la red a , b y c de la fase ortorrómbica δ . En las tablas 4.3-1 a la 4.3-18, relacionan los ángulos de Bragg 2θ , los índices hkl y las distancias entre planos, observadas, d_{obs} , y calculadas, d_{cal} . Del análisis de dichos patrones de difracción de rayos-x, se encontró que, tal como era esperado, los hkl de las líneas de difracción observadas para la fase α son consistentes con las reglas de selección dadas anteriormente para el grupo espacial $I\bar{4}2m$.

En el caso de las muestras con la fase ortorrómbica, δ , se estableció que las líneas hkl cumplen con las siguientes reglas de selección:

hkl : sin restricción.

$0kl$: sin restricción.

$h0l$: existen solo si $l+h=2n$, ó no existe si $l+h=2n+1$.

$hk0$: sin restricción.

$h00$: existen solo si $h=2n$.

$0k0$: sin restricción.

$00l$: existen solo si $l=2n$.

En la tabla 4.3-19 se listan los valores resultantes de los parámetros cristalográficos **a**, **b**, **c**, **V** y **D_x**, junto con la respectiva desviación estándar σ , para las fases α y δ . Se observa que los valores encontrados para el compuesto $\text{Cu}_2\text{MnGeSe}_4$ son **a**=8.0009, **b**=6.8564 Å, **c**=6.5474 Å los cuales son muy similares a los reportados en trabajos anteriores [7, 15].

Tabla 4.3-1. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 0.05$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$. (Fase α).

2θ	hkl	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)
17.86	1 0 1	4.9612	4.9988
27.78	1 1 2	3.2086	3.2211
32.00	2 0 0	2.7944	2.8017
43.70	2 1 3	2.0697	2.0727
45.80	2 2 0	1.9795	1.9811
46.20	2 0 4	1.9632	1.9683
54.34	3 1 2	1.6868	1.6875
54.48	1 1 6	1.6828	1.6717
66.68	4 0 0	1.4015	1.4009
67.86	0 0 8	1.3799	1.3829

Tabla 4.3-2. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 0.10$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$. (Fase α).

2θ	hkl	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)
17.72	1 0 1	5.0013	4.9993
27.70	1 1 2	3.2179	3.2211
31.88	2 0 0	2.8049	2.8023
43.62	2 1 3	2.0733	2.0727
45.72	2 2 0	1.9829	1.9815
46.06	2 0 4	1.9690	1.9681
54.24	3 1 2	1.6898	1.6878
54.88	1 1 6	1.6716	1.6713
66.76	4 0 0	1.4001	1.4012
67.74	0 0 8	1.3822	1.3824

Tabla 4.3-3. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 0.15$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$. (Fase α).

2θ	hkl	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)
17.64	1 0 1	5.0235	5.0018
27.56	1 1 2	3.2337	3.2238
31.74	2 0 0	2.8167	2.8024
43.50	2 1 3	2.0788	2.0743
45.56	2 2 0	1.9893	1.9816
45.92	2 0 4	1.9746	1.9704
54.30	3 1 2	1.6880	1.6882
54.88	1 1 6	1.6715	1.6744
66.80	4 0 0	1.3992	1.4012
67.52	0 0 8	1.3861	1.3855

Tabla 4.3-4. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 0.20$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$. (Fase α).

2θ	hkl	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)
17.64	1 0 1	5.0235	5.0048
27.56	1 1 2	3.2337	3.2244
31.84	2 0 0	2.8081	2.8059
43.44	2 1 3	2.0815	2.0747
45.58	2 2 0	1.9885	1.9841
46.04	2 0 4	1.9697	1.9698
54.26	3 1 2	1.6891	1.6898
54.84	1 1 6	1.6726	1.6722
66.64	4 0 0	1.4022	1.4029
67.70	0 0 8	1.3828	1.3830

Tabla 4.3-5. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 0.25$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$. (Fase α).

2θ	hkl	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)
17.74	1 0 1	4.9954	4.9983
27.66	1 1 2	3.2222	3.2207
31.90	2 0 0	2.8030	2.8015
43.56	2 1 3	2.0760	2.0724
45.70	2 2 0	1.9835	1.9810
46.00	2 0 4	1.9713	1.9680
54.32	3 1 2	1.6874	1.6873
54.90	1 1 6	1.6709	1.6714
66.76	4 0 0	1.4000	1.4008
67.72	0 0 8	1.3824	1.3826

Tabla 4.3-6. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 0.30$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$. (Fase α).

2θ	hkl	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)
17.76	1 0 1	4.9898	5.0000
27.70	1 1 2	3.2177	3.2214
31.88	2 0 0	2.8047	2.8031
42.66	2 1 3	2.1177	2.0729
45.68	2 2 0	1.9844	1.9821
46.04	2 0 4	1.9697	1.9680
54.24	3 1 2	1.6897	1.6881
54.86	1 1 6	1.6720	1.6709
66.74	4 0 0	1.4003	1.4015
67.78	0 0 8	1.3814	1.3819

Tabla 4.3-7. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 0.35$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$. (Fase α).

2θ	hkl	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)
17.76	1 0 1	4.9901	5.0064
27.66	1 1 2	3.2224	3.2267
31.90	2 0 0	2.8031	2.8051
43.50	2 1 3	2.0788	2.0762
45.66	2 2 0	1.9853	1.9835
45.96	2 0 4	1.9731	1.9722
54.18	3 1 2	1.6915	1.6898
54.84	1 1 6	1.6727	1.6759
66.68	4 0 0	1.4015	1.4025
67.44	0 0 8	1.3876	1.3868

www.bdigital.ula.ve

Tabla 4.3-8. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 0.40$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$. (Fases α y δ).

2θ	h k l	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)	Fase
17.34	1 1 0	5.1100	5.0318	δ
17.54	1 0 1	5.0522	5.0578	δ
17.64	1 0 1	5.0238	5.0024	α
26.34	2 1 0	3.3809	3.5097	δ
27.52	1 1 2	3.2385	3.2236	α
29.36	2 1 1	3.0396	3.0449	δ
29.96	1 2 1	2.9801	2.8013	δ
31.76	2 0 0	2.8152	2.8035	α
32.16	0 1 2	2.7811	2.8315	δ
34.76	3 0 1	2.5788	2.5033	δ
39.02	1 2 2	2.3065	2.2080	δ
41.74	1 3 0	2.1623	2.1812	δ
45.58	2 2 0	1.9886	1.9824	α
46.80	2 0 4	1.9396	1.9699	α
49.76	2 1 3	1.8307	1.8486	δ
53.50	4 0 2	1.7114	1.7126	δ
54.22	3 1 2	1.6904	1.6886	α
54.58	4 2 1	1.6801	1.6892	δ
66.64	4 0 0	1.4023	1.4018	α
67.48	0 0 8	1.3869	1.3843	α

Tabla 4.3-9. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 0.45$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$. (Fases α y δ).

2θ	h k l	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)	Fase
17.12	1 1 0	5.1752	5.1532	δ
17.50	1 0 1	5.0637	5.4069	δ
17.72	1 0 1	5.0013	5.0059	α
26.42	2 1 0	3.3708	3.4689	δ
26.62	0 2 0	3.3459	3.4337	δ
27.60	1 1 2	3.2293	3.2282	α
27.80	0 0 2	3.2065	3.2364	δ
29.48	0 2 1	3.0275	3.0333	δ
31.98	2 0 0	2.7963	2.8024	α
41.90	1 3 0	2.1544	2.1650	δ
41.98	0 3 1	2.1504	2.1509	δ
45.84	4 0 0	1.9779	1.9955	δ
46.00	2 0 4	1.9714	1.9746	α
49.86	2 1 3	1.8275	1.8321	δ
53.56	4 0 2	1.7096	1.7073	δ
53.70	2 3 2	1.7055	1.6946	δ
54.30	3 1 2	1.6881	1.6888	α
54.44	4 2 1	1.6841	1.6725	δ
55.34	0 4 1	1.6588	1.6595	δ
66.66	4 0 0	1.4019	1.4012	α
67.22	0 0 8	1.3916	1.3913	α

Tabla 4.3-10. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 0.50$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$. (Fases α y δ).

2θ	hkl	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)	Fase
17.12	1 1 0	5.1752	5.1914	δ
17.68	1 0 1	5.0125	4.9956	α
25.26	2 1 0	3.5229	3.4815	δ
26.40	0 2 0	3.3733	3.4366	δ
27.54	0 0 2	3.2362	3.2254	δ
28.40	2 1 1	3.1401	3.0730	δ
30.56	1 2 1	2.9229	2.8678	δ
39.86	1 2 2	2.2598	2.2707	δ
41.80	0 3 1	2.1593	2.1859	δ
45.64	4 0 0	1.9861	1.9803	δ
45.70	2 2 0	1.9837	1.9796	α
47.50	2 1 3	1.9126	1.9113	δ
51.80	3 1 0	1.7635	1.7706	α
53.54	4 0 2	1.7102	1.7177	δ
54.04	3 1 2	1.6956	1.6975	α
54.16	2 3 2	1.6921	1.7069	δ
54.56	1 1 6	1.6806	1.6702	α
55.08	0 4 1	1.6660	1.6674	δ
68.00	0 0 8	1.3775	1.3810	α

Tabla 4.3-11. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 0.55$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$. (Fases α y δ).

2θ	hkl	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)	Fase
17.30	1 1 0	5.1217	5.1841	δ
17.52	1 0 1	5.0579	5.0194	δ
17.70	1 0 1	5.0069	4.9959	α
26.10	2 1 0	3.4114	3.4850	δ
26.52	0 2 0	3.3583	3.4689	δ
27.56	1 1 2	3.2339	3.2188	α
28.50	2 1 1	3.1294	3.0623	δ
29.72	0 2 1	3.0036	3.0513	δ
30.52	1 2 1	2.9267	2.8565	δ
30.82	0 1 2	2.8989	3.0295	δ
36.42	3 0 1	2.4650	2.4788	δ
36.56	2 2 1	2.4558	2.4262	δ
39.84	1 2 2	2.2609	2.2604	δ
41.92	1 3 0	2.1534	2.1997	δ
43.30	2 1 3	2.0879	2.0712	α
45.54	2 2 0	1.9903	1.9805	α
45.68	4 0 0	1.9845	1.9906	δ
45.98	3 1 2	1.9722	1.9749	δ
47.64	2 1 3	1.9073	1.8840	δ
51.94	3 1 0	1.7591	1.7714	α
53.56	4 0 2	1.7096	1.7068	δ
54.14	3 1 2	1.6927	1.6868	α
54.16	2 3 2	1.6921	1.7106	δ
54.54	1 1 6	1.6812	1.6695	α
55.16	0 4 1	1.6638	1.6724	δ
59.02	2 4 1	1.5638	1.5455	δ
68.04	0 0 8	1.3768	1.3808	α
68.98	1 5 0	1.3603	1.3533	δ

Tabla 4.3-12. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 0.60$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$. (Fase α y δ).

2θ	hkl	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)	Fase
17.18	1 1 0	5.1572	5.3047	δ
17.34	1 0 1	5.1100	5.0933	δ
17.68	1 0 1	5.0125	5.0246	α
26.04	2 1 0	3.4191	3.3425	δ
26.40	0 2 0	3.3733	3.4399	δ
27.48	1 1 2	3.2431	3.2215	α
28.48	2 1 1	3.1315	3.1173	δ
30.52	1 2 1	2.9267	2.8507	δ
30.88	0 1 2	2.8934	2.9151	δ
36.40	3 0 1	2.4663	2.4824	δ
36.66	2 2 1	2.4494	2.4523	δ
39.80	1 2 2	2.2631	2.2514	δ
41.80	1 3 0	2.1593	2.2110	δ
43.28	2 1 3	2.0888	2.0887	α
45.56	2 2 0	1.9894	1.9842	α
45.90	3 1 2	1.9755	1.9741	δ
47.74	2 1 3	1.9035	1.8290	δ
51.74	3 1 0	1.7654	1.7747	α
53.44	4 0 2	1.7132	1.7081	δ
54.08	3 1 2	1.6944	1.6895	α
54.50	4 2 1	1.6823	1.6813	δ
55.14	0 4 1	1.6643	1.6631	δ
59.76	2 4 1	1.5462	1.5379	δ
66.68	4 0 0	1.4015	1.4015	α
67.92	0 0 8	1.3789	1.3792	α
68.90	1 5 0	1.3617	1.3576	δ

Tabla 4.3-13. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 0.65$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$. (Fase α y δ).

2θ	hkl	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)	Fase
17.36	1 1 0	5.1042	5.1841	δ
17.76	1 0 1	4.9901	5.0038	α
26.12	2 1 0	3.4088	3.4881	δ
26.44	0 2 0	3.3683	3.4485	δ
27.50	1 1 2	3.2408	3.2247	α
28.50	2 1 1	3.1294	3.0931	δ
30.55	1 2 1	2.9239	2.8664	δ
30.92	0 1 2	2.8897	3.0103	δ
36.52	3 0 1	2.4584	2.4643	δ
36.66	2 2 1	2.4494	2.4427	δ
39.82	1 2 2	2.2620	2.2692	δ
41.72	1 3 0	2.1632	2.2069	δ
41.82	0 3 1	2.1583	2.1647	δ
43.30	2 1 3	2.0879	2.0749	α
45.64	2 2 0	1.9861	1.9828	α
45.80	4 0 0	1.9796	2.0079	δ
45.94	3 1 2	1.9739	1.9805	δ
47.76	2 1 3	1.9028	1.8791	δ
51.78	3 1 0	1.7641	1.7735	α
52.16	4 2 0	1.7522	1.7345	δ
53.50	4 0 2	1.7114	1.7090	δ
54.06	2 3 2	1.6950	1.7157	δ
54.16	3 1 2	1.6921	1.6891	α
54.68	4 2 1	1.6772	1.6760	δ
55.16	0 4 1	1.6638	1.6643	δ
59.80	2 4 1	1.5453	1.5375	δ
66.66	4 0 0	1.4019	1.4021	α
67.62	0 0 8	1.3843	1.3851	α
68.80	1 5 0	1.3634	1.3598	δ

Tabla 4.3-14. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 0.70$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$. (Fase α y δ).

2θ	hkl	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)	Fase
17.30	1 1 0	5.1217	5.2449	δ
17.60	1 0 1	5.0351	5.1662	δ
17.68	1 0 1	5.0125	4.9988	α
26.04	2 1 0	3.4191	3.4144	δ
26.34	0 2 0	3.3809	3.4382	δ
27.42	0 0 2	3.2501	3.2462	δ
27.48	1 1 2	3.2431	3.2192	α
28.40	2 1 1	3.1401	3.0558	δ
30.54	1 2 1	2.9248	2.8515	δ
36.34	3 0 1	2.4702	2.4832	δ
41.78	1 3 0	2.1603	2.2006	δ
45.54	2 2 0	1.9903	1.9829	α
45.90	3 1 2	1.9755	1.9830	δ
46.02	2 0 4	1.9706	1.9657	α
47.58	2 1 3	1.9096	1.8981	δ
51.74	3 1 0	1.7654	1.7735	α
53.40	4 0 2	1.7144	1.7124	δ
54.10	2 3 2	1.6938	1.7145	δ
54.24	3 1 2	1.6898	1.6883	α
54.44	4 2 1	1.6841	1.6814	δ
55.06	0 4 1	1.6665	1.6674	δ
68.00	0 0 8	1.3775	1.3781	α
68.86	1 5 0	1.3624	1.3547	δ

Tabla 4.3-15. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 0.75$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$. (Fase δ).

2θ	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)	hkl
17.08	5.1872	5.1841	1 1 0
17.50	5.0637	5.0606	1 0 1
25.92	3.4347	3.4334	2 1 0
27.24	3.2712	3.4061	0 2 0
28.34	3.1467	3.1309	1 2 0
29.34	3.0416	3.0435	2 1 1
37.96	2.3684	2.3745	2 1 2
41.12	2.1934	2.1942	1 3 0
41.92	2.1534	2.1464	0 3 1
45.80	1.9796	1.9855	3 1 2
49.54	1.8385	1.8379	2 1 3
53.24	1.7191	1.7167	4 2 0
53.96	1.6979	1.7010	4 0 2
54.12	1.6933	1.6910	2 3 2
54.22	1.6904	1.6821	4 2 1
55.38	1.6577	1.6533	0 4 1
60.80	1.5222	1.5305	2 4 1
69.64	1.3490	1.3486	1 5 0

Tabla 4.3-16. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 0.85$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$. (Fase δ).

2θ	hkl	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)
17.16	1 1 0	5.1632	5.1841
17.58	1 0 1	5.0408	5.0606
26.00	0 2 0	3.4243	3.4095
27.34	0 0 2	3.2594	3.2725
28.48	1 2 0	3.1315	3.1400
29.40	2 1 1	3.0356	3.0476
37.30	2 2 1	2.4088	2.4099
38.08	2 1 2	2.3612	2.3713
39.86	1 2 2	2.2598	2.2588
41.18	1 3 0	2.1904	2.1947
45.86	3 1 2	1.9771	1.9825
49.54	2 1 3	1.8385	1.8354
53.28	4 2 0	1.7179	1.7179
53.58	4 0 2	1.7090	1.7142
54.18	2 3 2	1.6915	1.6916
55.24	4 2 1	1.6615	1.6615
55.52	0 4 1	1.6538	1.6535
60.82	2 4 1	1.5218	1.5305
69.62	1 5 0	1.3494	1.3490

Tabla 4.3-17. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 0.90$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$. (Fase δ).

2θ	hkl	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)
17.08	1 1 0	5.1872	5.1841
17.54	1 0 1	5.0522	5.0606
25.86	2 1 0	3.4425	3.4438
25.96	0 2 0	3.4295	3.4095
27.26	0 0 2	3.2688	3.2725
29.30	2 1 1	3.0457	3.0564
31.58	1 2 1	2.8308	2.8276
37.92	2 1 2	2.3708	2.3761
41.06	1 3 0	2.1965	2.1970
41.22	0 3 1	2.1883	2.1570
45.46	4 0 0	1.9936	2.0015
45.80	3 1 2	1.9796	1.9798
49.42	2 1 3	1.8427	1.8446
52.80	4 2 0	1.7324	1.7283
53.46	4 0 2	1.7126	1.7073
54.06	2 3 2	1.6950	1.6909
55.42	0 4 1	1.6566	1.6576
60.74	2 4 1	1.5236	1.5315
69.46	1 5 0	1.3521	1.3511

Tabla 4.3-18. Líneas de difracción de rayos-x y distancias entre planos obtenidas para la muestra $z = 1.00$ del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$. (Fase δ).

2θ	hkl	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)
17.02	1 1 0	5.2054	5.1841
17.48	1 0 1	5.0694	5.0606
25.76	2 1 0	3.4557	3.4438
25.96	0 2 0	3.4295	3.4095
27.18	0 0 2	3.2783	3.2725
28.24	1 2 0	3.1576	3.1511
29.20	2 1 1	3.0559	3.0476
31.44	1 2 1	2.8431	2.8394
32.54	1 1 2	2.7495	2.7713
37.84	2 1 2	2.3757	2.3765
41.04	1 3 0	2.1975	2.1976
45.30	4 0 0	2.0003	2.0002
45.70	3 1 2	1.9837	1.9796
49.30	2 1 3	1.8469	1.8452
52.98	4 2 0	1.7270	1.7277
53.64	4 0 2	1.7073	1.7068
54.00	2 3 2	1.6967	1.6970
55.38	0 4 1	1.6577	1.6582
60.58	2 4 1	1.5272	1.5318
69.36	1 5 0	1.3538	1.3516

En la figura 4.3-7 se ilustra la variación de los parámetros de la red **a**, **b** y **c**, de las fases presentes en el material, en función de la composición z . Los valores del volumen V y la correspondiente densidad de rayos-x D_x en función de z se muestran en las figuras 4.3-8 y 4.3-9 respectivamente. Estas figuras son útiles para visualizar los rangos donde ocurren las diferentes fases de esta ASM, y las mismas serán

correlacionadas con la construcción de los diagramas de fases a ser discutidos más adelante.

Se puede observar de esas figuras que existen dos regiones monofásicas, en los rangos $0 \leq z < 0.375$ (tetragonal estannita α) y $0.725 < z \leq 1.0$ (ortorrómbica δ), separadas por una región bifásica $0.375 \leq z \leq 0.725$ ($\alpha + \delta$). Tal como se señaló anteriormente, este resultados era esperado para este sistema de aleaciones, y es debido a la diferencia de estructuras de los compuestos extremos.

Sin embargo un análisis más detallado realizado a los patrones de difracción nos indicó que en el rango $0.375 \leq z \leq 0.725$, adicionalmente a los picos de difracción correspondientes a las fases α y δ , se observaron líneas de difracción ubicadas a aproximadamente a $2\theta = 35.07^\circ$ y $2\theta = 66.63^\circ$. El resultado del análisis de esas líneas indicó que las mismas son probablemente debidas a pequeñas trazas del compuesto binario MnSe_2 ($a = 6.417 \text{ \AA}$) y en orden creciente en 2θ estas son la (211) y (331), estas líneas se muestran en las figuras 4.2-2 ($z = 0.45$) y 4.2-3 ($z = 0.65$). Este resultado no es sorprendente, ya que el MnSe_2 pertenece al diagrama de composición, Fig.2.2-1, de los materiales investigados y se encuentra bastante cerca de ellos. En el rango $0 < z < 0.375$ no se observaron líneas de difracción adicionales, es decir no se detectaron fases secundarias. Sin embargo, no se descarta la presencia de traza de Cu_2Se en este sistema. Este punto será discutido en otro trabajo.

Tabla 4.3-19. Parámetros de la red, relación c/a , volumen de la celda, densidad de rayos x (D_x) y desviación estándar del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$.

z	Fase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	c/a	V (Å ³)	D_x (g/cm ³)	σ (Å) $\times 10^{-3}$
0.00	α	5.6039	-	11.0602	1.9737	347.3311	5.5534	1.8738
0.05	α	5.6035	-	11.0631	1.9743	347.3726	5.5478	1.8480
0.10	α	5.6046	-	11.0592	1.9732	347.3865	5.5426	0.4278
0.15	α	5.6049	-	11.0842	1.9776	348.2091	5.5245	1.1037
0.20	α	5.6111	-	11.0646	1.9719	348.3628	5.5171	0.4350
0.25	α	5.6030	-	11.0607	1.9741	347.2353	5.5300	0.4208
0.30	α	5.6061	-	11.0553	1.9720	347.4499	5.5216	0.4964
0.35	α	5.6101	-	11.0942	1.9775	349.1702	5.4894	0.6673
0.40	α	5.6070	-	11.0744	1.9751	348.1620	5.5004	3.0611
	δ	8.0446	6.9069	6.5041	-	361.3889	5.2991	2.9538
0.45	α	5.6048	-	11.1304	1.9859	349.6480	5.4720	4.4718
	δ	8.0387	6.8673	6.4727	-	357.3200	5.3545	2.5514
0.50	α	5.6094	-	11.0483	1.9696	347.6401	5.4987	2.8440
	δ	8.0627	6.9727	6.4348	-	361.7567	5.2841	2.5505
0.55	α	5.6016	-	11.0461	1.9719	346.6037	5.5101	2.9728
	δ	8.0609	6.9378	6.4147	-	358.7415	5.3237	3.7225
0.60	α	5.6122	-	11.0338	1.9660	347.5293	5.4904	1.9665
	δ	8.0726	6.9021	6.4464	-	359.1798	5.3124	1.6643
0.65	α	5.6083	-	11.0804	1.9757	348.5121	5.4700	1.7064
	δ	8.0315	6.8858	6.5114	-	360.1019	5.2940	5.7474
0.70	α	5.6084	-	11.0249	1.9658	346.7789	5.4923	1.5350
	δ	8.0626	6.9058	6.4924	-	361.4884	5.2688	2.5111
0.75	δ	8.0950	6.8388	6.4910	-	359.3423	5.2955	1.8336
0.85	δ	8.0798	6.8412	6.4819	-	358.6676	5.3014	2.1939
0.90	δ	8.0061	6.8540	6.5433	-	359.0558	5.2852	1.9908
1.00	δ	8.0009	6.8564	6.5474	-	359.1731	5.2739	0.9668

Un punto de interés es que, en las regiones multifásicas de un sistema de aleaciones, durante el proceso de preparación de la muestra, además de la formación de las fases principales, tales como α y δ en el presente caso, suelen ocurrir segregaciones de fases secundarias tal como la de MnSe_2 . En estos casos, es difícil encontrar las condiciones térmicas de crecimiento requeridas para evitar la aparición de esas pequeñas cantidades de fase secundaria. De todas maneras, debido al carácter bifásico o multifásico del material, usualmente no se gastan esfuerzos en buscar la manera de eliminar esas fases secundarias.

Continuando con esto, en ninguna de las muestras investigadas en el rango $0.725 \leq z < 1$ se detectaron reflexiones debidas a la presencia de MnSe_2 o alguna otra fase secundaria; y tal como se ilustra en las figuras 4.3-4 y 4.3-5 solamente se observaron líneas de difracción con índices hkl correspondientes a la fase ortorrómbica (wurtz-stannita) δ ($Pmn2_1$). Sin embargo, en el caso del compuesto $\text{Cu}_2\text{MnGeSe}_4$ ($z=1$) se observaron líneas extras en las posiciones $2\theta = 27.54^\circ$, 47.02° y 66.3° , las cuales son difractadas por la fase secundaria MnSe_2 , y pudieron ser indexadas como (200), (311) y (421) respectivamente. Este resultado es esperado debido a la gran cantidad de átomos de Mn involucrados en la preparación de este compuesto y a la cercanía del MnSe_2 . Es de mencionar que el compuesto $\text{Cu}_2\text{MnGeSe}_4$ fue preparado en un trabajo anterior realizado sobre el sistema $\text{Cu}_2\text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$ [7]. En ese caso, los autores reportaron que las líneas extras observadas en este compuesto ($z=1$) eran debidas a la presencia de probables trazas de MnSe ($a=5.462 \text{ \AA}$). En vista de esta discrepancia, se revisó el difractograma obtenido en la ref. [16], el cual fue gentilmente facilitado por esos autores. Después de ejecutar un análisis detallado de las líneas extras de ese patrón, se llegó a la conclusión de que la fase secundaria observada es en realidad MnSe_2 y no MnSe como fue sugerido en [7, 16]. Es de mencionar que un comportamiento similar fue observado en el compuesto $\text{Cu}_2\text{MnSnTe}_2$, donde se observaron líneas extras correspondientes al MnTe_2 . Sin embargo, en trabajo realizado recientemente sobre el compuesto $\text{Cu}_2\text{MnSnSe}_2$, medidas de susceptibilidad magnética sugirieron

la presencia de MnSe en este compuesto [17]. Esto se retomará en la sección dedicada a las medidas magnéticas.

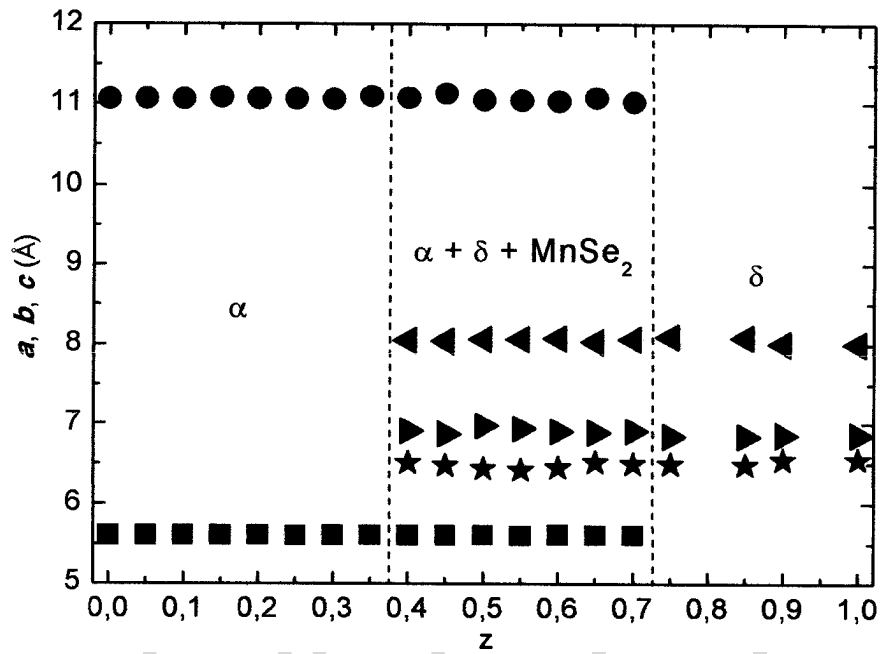


Figura 4.3-7. Variación de los parámetros de la red a , b y c para el sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_2\text{GeSe}_4$. ■ a (fase α), ● c (fase α), ★ a (fase δ), ► b (fase δ), ◄ c (fase δ).

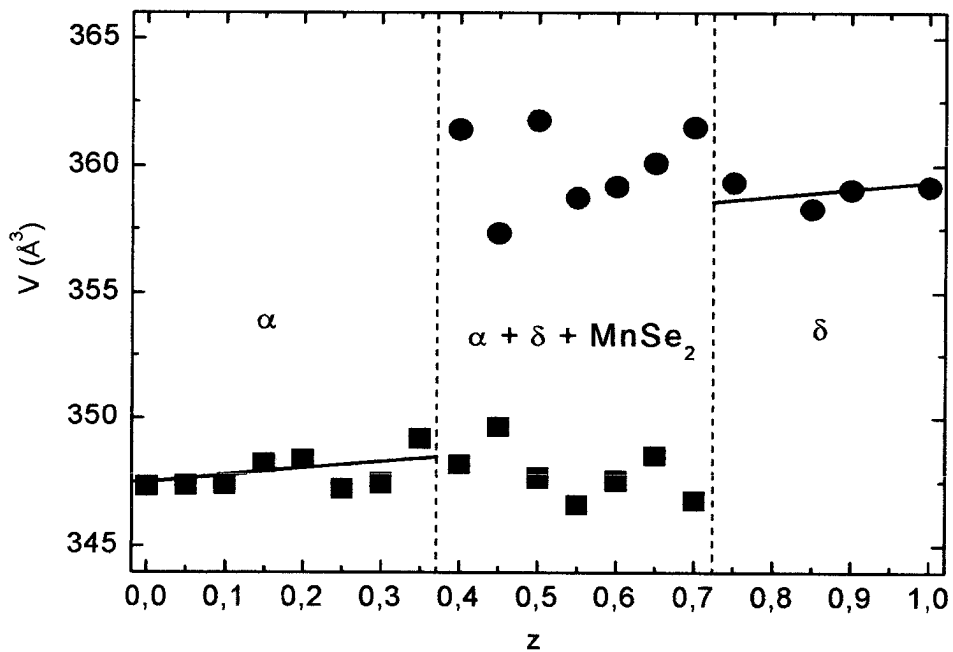


Figura 4.3-8. Variación del volumen de la celda V para el sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_2\text{GeSe}_4$.

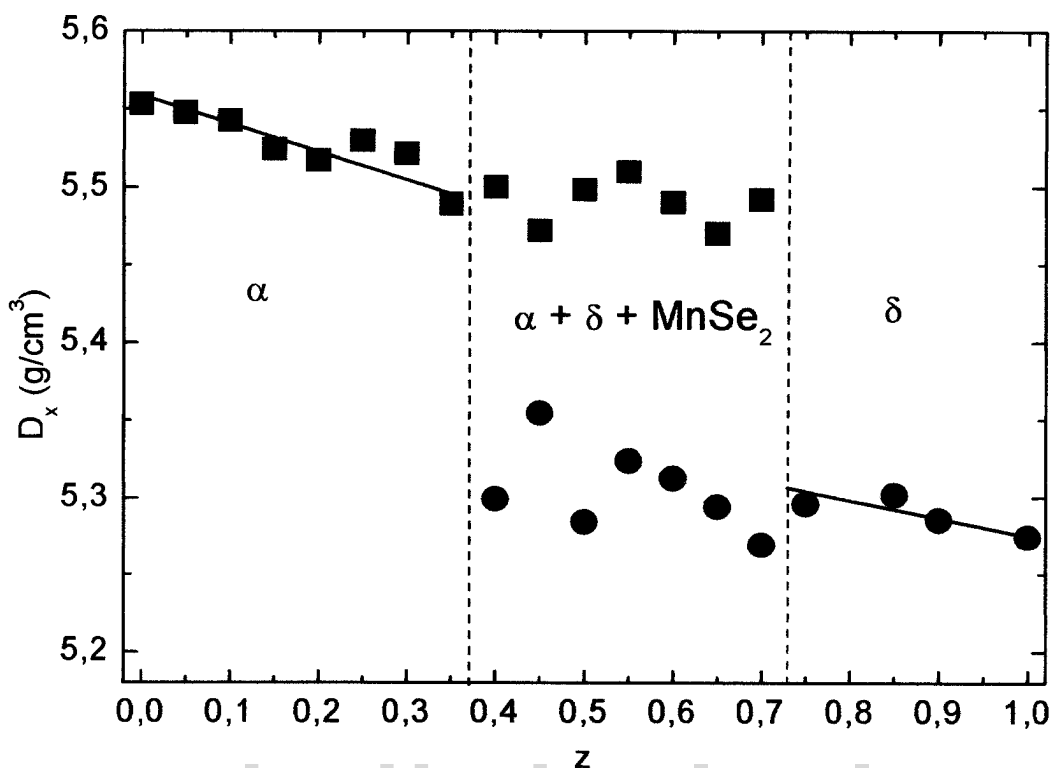


Figura 4.3-9. Variación de la Densidad de Rayos-X D_x para el sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$.

En relación con las variaciones de los parámetros cristalinos con la composición, se puede observar en la Fig. 4.3-7 que en las regiones monofásicas, o sea $0 \leq z \leq 0,375$ y $0,725 \leq z \leq 1$, los valores de a , b y c de las fases α y δ sufren un pequeño incremento al aumentar la composición z . Este comportamiento se puede también observar en las Figs. 4.3-8 y 4.3-9. En la Fig. 4.3-9, se observa que los valores de la densidad D_x decrecen al incrementarse la composición z , este resultado es consistente con el aumento de los valores del volumen V con la composición z observado en la Fig. 4.3-8.

4.4. Diagrama de fases del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$.

Los valores de las temperaturas de transiciones de fases fueron estimados a partir de las medidas de Análisis Térmico Diferencial (ATD) tal como se indicó en el capítulo anterior usando un equipo DTA-7 Perkin-Elmer. Los termogramas, obtenidos de los procesos de calentamiento y enfriamiento, correspondientes al compuesto extremo $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ ($z=0$), el cual es común a ambos sistemas bajo estudio, son mostrados en la Fig. 4.4-1. Los criterios utilizados para la determinación de las temperaturas de las diferentes transiciones de fases serán expuestos tomando como ejemplo la Fig. 4.4-1. Uno de ellos consiste en trazar una recta que es la prolongación de la línea de base y otra recta tangente al pico. El punto de intersección entre ambas rectas determina la temperatura de transición. Por supuesto que, este criterio se utiliza cuando la transición se manifiesta, en el termograma de ATD, por un pico agudo bien definido. Cuando la transición se detecta por la aparición de pequeños picos, lomos o cambios de pendientes, la temperatura de transición es estimada en el punto donde comienza la transición, siempre en la dirección del correspondiente proceso. Esos casos se ilustran en la Fig. 4.4-1. La precisión relativa es aproximadamente ± 10 K. Se observa en la Fig. 4.4-1 que en la curva de calentamiento ocurren dos (2) transiciones a 790 °C (1063 K) y 878 °C (1151 K), mientras la curva de enfriamiento presenta tres (3) transiciones a 1100 °C (1373 K), 878 °C (1151 K) y 788 °C (1061 K). Estos resultados han sido comparados con los reportados por Parasyuk et al. [2] y Matsushita et al [8]. El primero de ellos observó dos (2) transiciones en la curva de calentamiento y tres (3) en la curva de enfriamiento, mientras que el último observó solo un pico en ambos procesos: enfriamiento y calentamiento. Este punto será retomado más adelante.

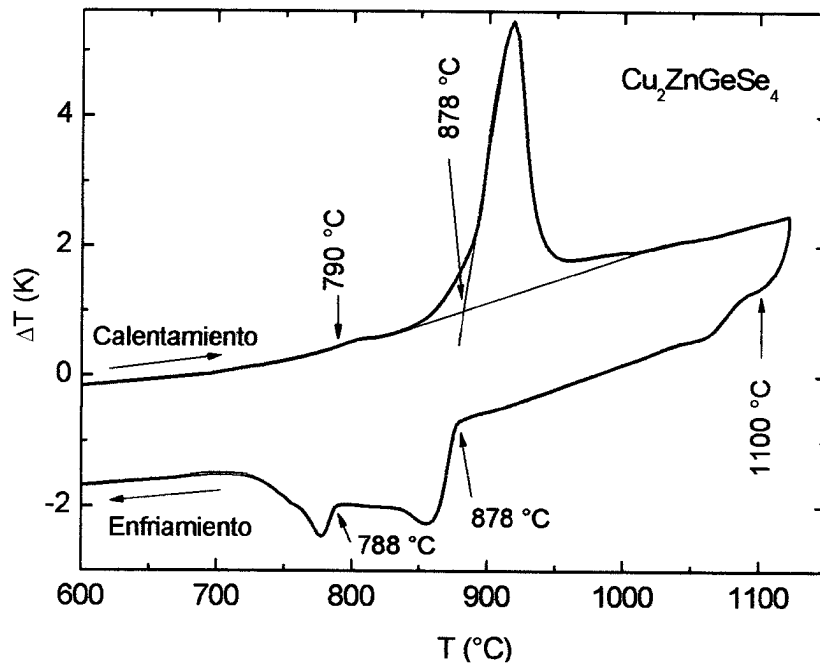


Figura 4.4-1. Termograma de ATD del compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ $z=0$. Las flechas indican las direcciones de las corridas de calentamiento y enfriamiento.

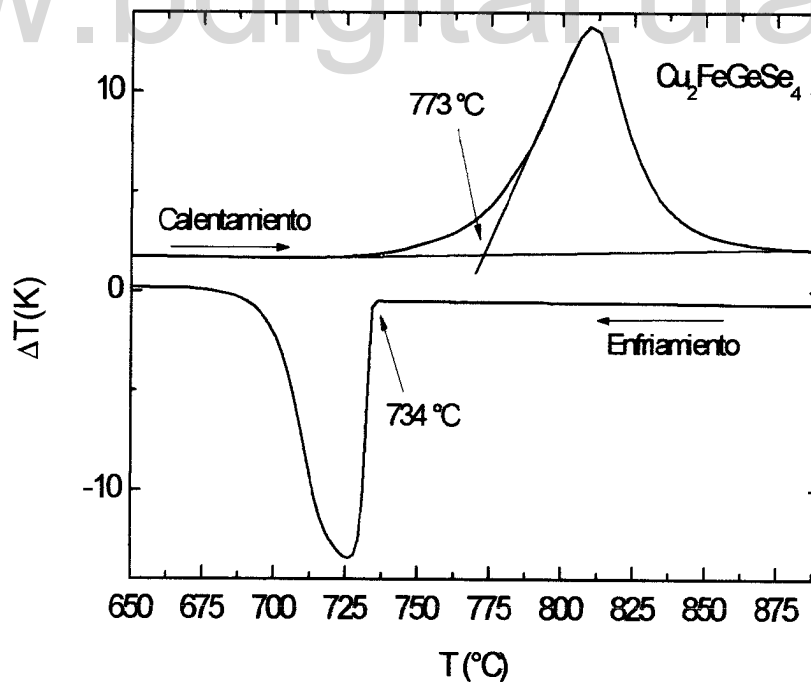


Figura 4.4-2. Termograma de ATD del compuesto $\text{Cu}_2\text{FeGeSe}_4$ $z=1$. Las flechas indican las direcciones de las corridas de calentamiento y enfriamiento.

En el caso del compuesto $\text{Cu}_2\text{FeGeSe}_4$, los termogramas correspondientes se ilustran en la Fig. 4.4-2. Se observa en esa figura la presencia de un solo pico a $773\text{ }^\circ\text{C}$ (1046 K) en el calentamiento, el cual perfectamente se puede asociar con la temperatura de fin de solidificación, ó lo mismo inicio del líquido en la matriz del sólido, T_S . Similarmente, en la curva de enfriamiento también se observa un solo pico a $734\text{ }^\circ\text{C}$ (1007 K), valor que es menor que T_S . Estos valores están en buen acuerdo con los reportados en trabajos recientes [4, 7]. Un punto de gran interés en este caso, es que se observa claramente que, en la curva de calentamiento, la temperatura de fin de solidificación T_S , que corresponde a la desaparición de las últimas trazas de líquido, ocurre a una temperatura mayor que la determinada a partir de la curva de enfriamiento, la cual debería relacionarse con la temperatura de inicio de solidificación T_L , en la cual aparece el primer cristal en la matriz del líquido. Es bien conocido que, cuando la temperatura T_S , obtenida en la subida, es mayor que la observada en la curva de bajada, el material presenta efectos de sobre enfriamiento (undercooling), este comportamiento se puede visualizar en la Fig. 4.4-3. Este resultado indica que, la temperatura de principio de cristalización T_L queda indeterminada, y, a la temperatura T_{FE} , extraída del termograma de enfriamiento, la muestra se encuentra en un estado fuera del equilibrio. Este resultado es debido principalmente a la lentitud de difusión en el estado sólido, el primer cristal depositado tiende a conservar durante la solidificación una composición más próxima a su valor inicial que al valor de equilibrio. Como consecuencia de ello, la composición global del material se aleja apreciablemente de la línea *solidus* ideal del equilibrio. Así, la solidificación termina a una temperatura T_{FE} inferior a la temperatura final de solidificación reversible T_S , Fig. 4.4-3. Por consiguiente, en estos casos, no es posible determinar si el material funde de manera congruente o incongruente. En el primer caso se cumple que $T_S=T_L=T_F$, siendo T_F el llamado punto de fusión del material, la igualdad anterior significa que el material sufre una transformación inmediata del estado líquido L al estado sólido S sin pasar por estados intermedios. En el caso incongruente, también conocido como reacción peritética, tenemos que $T_S<T_L$, esto significa que la muestra sufre, en principio, dos

(2) transiciones, una ocurre a T_L del estado L al $L+S_2$, y la otra toma lugar a T_S del estado $L+S_2$ al sólido S_1 . De manera que, en la fusión incongruente, el material pasa por una serie de estados de equilibrio donde coexisten las fases L+S hasta alcanzar la cristalización completa a T_S .

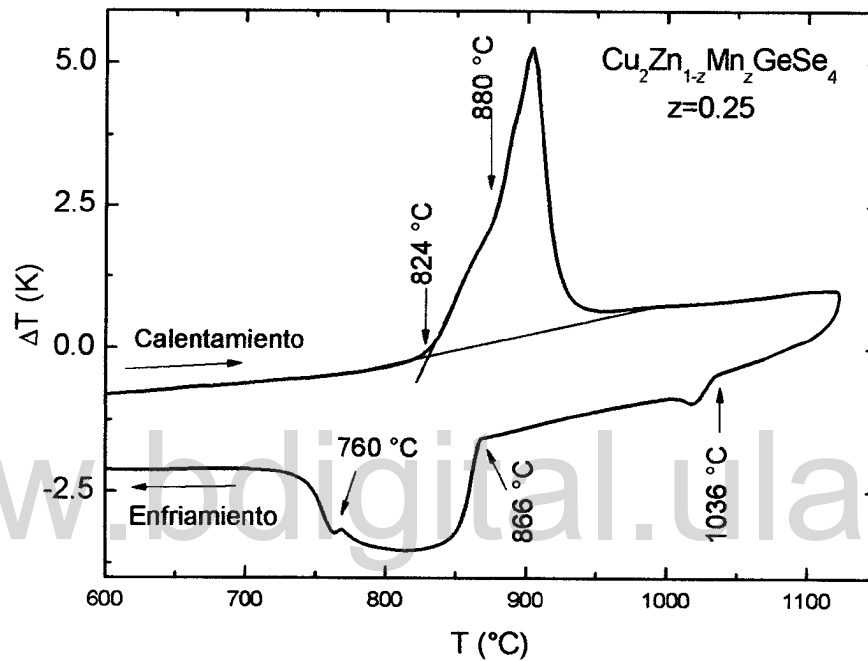


Figura 4.4-3. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$: termograma de ATD para la muestra con $z=0.25$. Las flechas indican las direcciones de las corridas de calentamiento y enfriamiento.

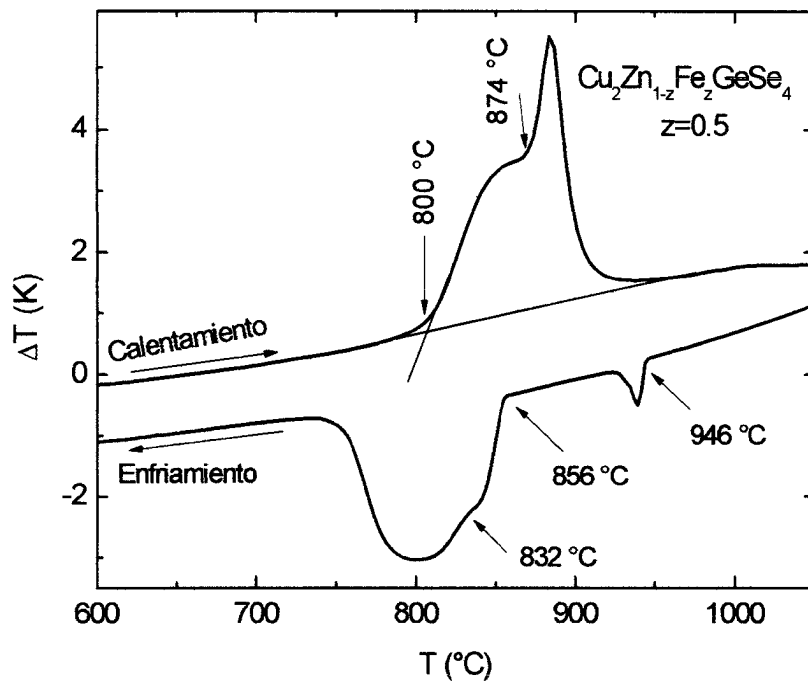


Figura 4.4-4. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_2\text{GeSe}_4$: termograma de ATD para la muestra con $z=0.5$. Las flechas indican las direcciones de las corridas de calentamiento y enfriamiento.

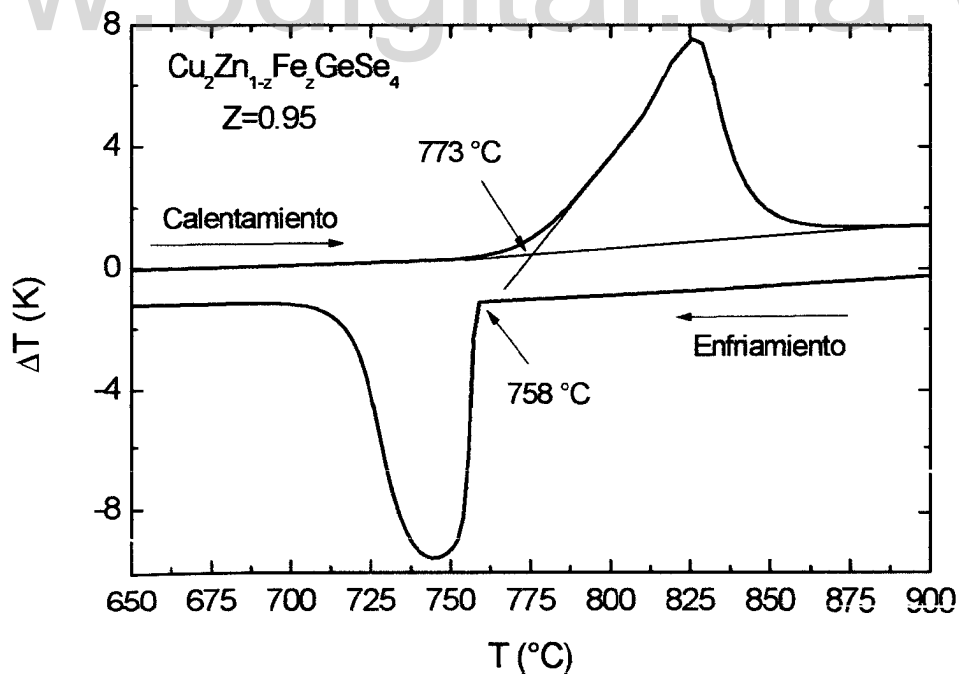


Figura 4.4-5. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_2\text{GeSe}_4$: termograma de ATD para la muestra con $z=0.85$. Las flechas indican las direcciones de las corridas de calentamiento y enfriamiento.

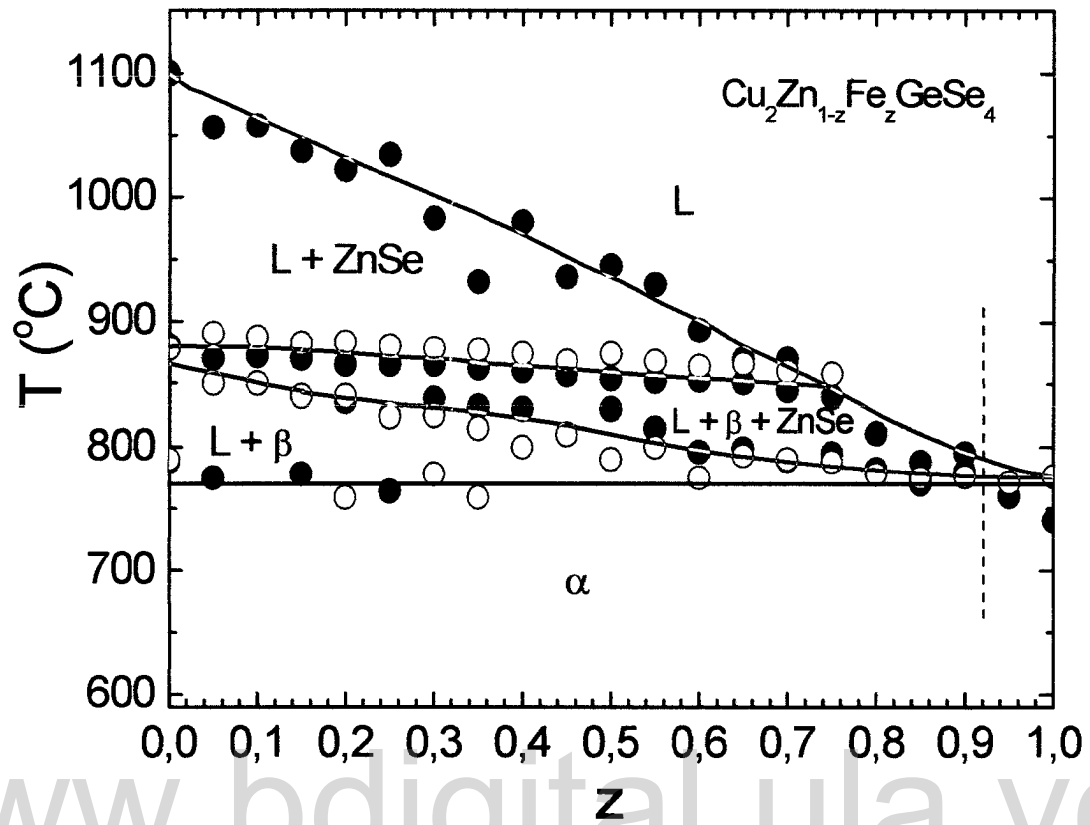


Figura 4.4-6. Diagrama de fases $T(z)$ para el sistema de aleaciones $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$. Círculos abiertos (O): curva de calentamiento. Círculos rellenos (●): curva de enfriamiento. Línea sólida: fase de frontera a partir de los ATD.

Tabla 4.4-1. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$: valores de las temperaturas de transición obtenidas de los termogramas de calentamiento (subida) T_S , y de enfriamiento (bajada) T_B .

z	Temperaturas de transición (°C)					
	T_{S1}	T_{S2}	T_{S3}	T_{B1}	T_{B2}	T_{B3}
0.00	790	878	-	1098	880	788
0.05	-	851	890	1058	871	776
0.10	-	849	887	1059	873	-
0.15	-	840	883	1037	871	779
0.20	759	841	879	1022	865	836
0.25	-	824	880	1036	866	765
0.30	778	824	876	983	865	839
0.35	760	816	876	934	863	834
0.40	-	800	874	982	862	832
0.45	-	810	866	937	859	-
0.50	-	792	874	946	856	832
0.55	-	780	870	932	854	816
0.60	-	776	864	893	855	795
0.65	-	793	865	871	851	799
0.70	-	791	861	870	845	789
0.75	-	789	857	-	840	796
0.80	-	779	-	-	811	782
0.85	-	775	-	-	788	771
0.90	-	777	-	-	780	795
0.95	-	773	-	-	-	760
1.00	-	778	-	-	-	740

En vista de lo anterior se puede concluir que, debido a efectos de sobre enfriamiento, con las presentes medidas no se puede determinar el tipo de fusión del

compuesto $\text{Cu}_2\text{FeGeSe}_4$. Estos resultados están en buen acuerdo con los reportados en la ref. [4, 7, 16].

En relación con las aleaciones, los termogramas típicos de ATD obtenidos, durante el calentamiento y el enfriamiento, en las muestras con $z=0.25, 0.5, 0.9$ y 0.95 se muestran en las figuras 4.4-4, 4.4-5 y 4.4-6 respectivamente. Se observa que los termogramas de las figuras 4.4-4 y 4.4-5 son similares a los mostrados en la Fig. 4.4-1 para el compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$, esto se repite para todas las aleaciones en el rango $0 \leq z \leq 0.9$. Los valores resultantes para las transiciones de fase de cada una de las muestras del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$, extraídas de las medidas de ATD, se tabulan en la tabla 4.4-1, Estos valores se utilizaron para postular el diagrama de fases T vs z del sistema, Fig. 4.4-7, donde los círculos vacíos (\circ) y los círculos llenos (\bullet) representan los valores extraídos de las curvas de calentamiento y enfriamiento respectivamente.

Las fronteras entre las fases, presentes en el diagrama, se pueden sugerir a partir de los puntos experimentales de ATD. De manera que éstas son representadas por las líneas sólidas trazadas sobre (o a través) esos puntos en la Fig. 4.4-7. Se observa de la Fig. 4.4-7 que los valores de las temperaturas de transición correspondientes al compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ ($z=0$) están en completo acuerdo con los reportados por Parasyuk et al. [2]. Los resultados de rayos-x mostraron que por debajo de los 800°C la estructura es estannita α $I\bar{4}2m$. Por encima de esta temperatura y hasta 880°C se encuentra presente una fase β , aun no identificada que podría corresponder a la modificación a alta temperatura HT sugerida por Parasyuk et al. [2].

Estudios de cristalografía y ATD realizados en muestras del compuesto $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ recocidas a 700°C y enfriadas rápidamente (congeladas- quenched) en una mezcla de agua, hielo y sal revelaron, que la fase β existente a alta temperatura HT tiene una estructura ortorrómbica del tipo wurtz-estannita ($Pmn2_1$) [7]. Mientras que las muestras enfriadas muy lentamente indicaron que la modificación α presente a baja temperatura LT es efectivamente tetragonal estannita ($I\bar{4}2m$) [7]. Esto puede

sugerir una posible estructura ortorrómbica para el compuesto CuZnGeSe a altas temperaturas. En estos casos, no se observaron diferencias relevantes entre los termogramas de ATD obtenidos para la fase α y β [7].

Con la finalidad de identificar la presencia de líquido L a temperaturas superiores a los 800 °C, región del diagrama de fases donde coexisten las fases L+ β , se procedió a utilizar la técnica de metalografía. Para esto, se seleccionaron pequeños trozos de las muestras $z=0$, $z=0.1$ y $z=0.2$, y se detallaron las formas de estas con un microscopio simple. Seguidamente, las diferentes muestras fueron encapsuladas al vacío y recocidas a 820 °C por 72 horas. Después del recocido, se procedió a reexaminar la forma de cada pedazo de muestra, y efectivamente se observó la existencia de la fase líquida L, lo que indica que por encima de 800 °C existe una región bifásica L + β . Este resultado junto con los datos de rayos-x, permite sugerir que en el presente diagrama existe cerca de los 788 °C (1061 K) una línea horizontal invariante L + β \rightarrow α , es decir una reacción peritética binaria de la fase α .

Tal como fue indicado por Parasyuk et al. [2], el punto de enfriamiento observado a 1100 °C (1373 K) en la muestra $z=0$ podría corresponder a la transición de líquido L a L + ZnSe, es decir al principio de la cristalización o solidificación del ZnSe. La presencia del ZnSe a altas temperaturas no es sorprendente ya que este compuesto binario pertenece al diagrama de composición, fig. 2.2-1. En razón de que los efectos de la cristalización o solidificación primaria son muy pequeños y no detectables en los termogramas de calentamiento, se usaron los termogramas de enfriamiento para construir la curva *liquidus* del diagrama; la cual corresponde al inicio de la cristalización del ZnSe.

Se puede observar en la Fig. 4.4-7 que la frontera resultante entre líquido L y L + ZnSe disminuye a partir de 1100 °C a $z=0$ hasta 850 °C a $z=0.75$. Además de que existe una región donde están presentes tres fases L + β + ZnSe, con fronteras L + ZnSe y L + β , la cual se extiende desde $z > 0$ cerca de 878 °C hasta $z=0.925$ a 778°C. Esta región L + β + ZnSe debe estar presente en el diagrama de fases puesto

que, para cumplir las reglas de Portevin [18], dos (2) regiones bifásicas que contengan líquido L deben estar separadas por una región que involucre las tres (3) fases, esta región es ilustrada en la Fig. 4.4-7.

Tal como se reportó en trabajos recientes [7], los termogramas de ATD indicaron claramente sobre enfriamiento en el compuesto $\text{Cu}_2\text{FeGeSe}_4$ ($z=1$), el mismo comportamiento fue observado en la aleación con $z=0.95$, lo que se ilustra en la Fig. 4.4-6. Como consecuencia de este comportamiento, la línea *liquidus* y, por lo tanto, el tipo de fusión no pudieron ser determinados para muestras con altos valores de z . El rango sugerido en el cual sucede el sobre enfriamiento es $0.925 \leq z \leq 1$, y la frontera es indicada en Fig. 4.4-7 por la línea a trazos vertical.

4.5. Diagrama de fases del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$.

Para esta ASM se siguió la misma rutina de trabajo que para el sistema discutido en el punto anterior. Dado que los compuestos extremos que conforman la ASM $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$ tienen, a temperatura ambiente, grupos espaciales diferentes, se espera la aparición de regiones multifásicas en la aleación. Dado que los resultados obtenidos son complejos, la construcción del diagrama de fases de este sistema es difícil. Los resultados para el extremo $z=0$, es decir, $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$, fueron analizados en la sección anterior. Para el extremo $z=1$, es decir, $\text{Cu}_2\text{MnGeSe}_4$, las curvas de calentamiento y enfriamiento se muestran en la Fig. 4.5-1. En esta se observan dos (2) transiciones en el proceso de enfriamiento a $848\text{ }^\circ\text{C}$ y $778\text{ }^\circ\text{C}$, e igualmente dos (2) en la curva de calentamiento, a aproximadamente $695\text{ }^\circ\text{C}$ y $802\text{ }^\circ\text{C}$. Los valores de las temperaturas de transición dados por la presente curva de enfriamiento son similares a los reportados en la ref. [7], y posiblemente corresponden a la fusión incongruente del compuesto. Sin embargo, la transición observada a $695\text{ }^\circ\text{C}$ en la subida no había sido reportada previamente, más adelante se retornara a este punto. En las figuras 4.5-2, 4.5-3, 4.5-4, 4.5-5, 4.5-6, 4.5-7 y 4.5-8 se muestran termogramas típicos obtenidos para $z=0.05, 0.10, 0.30, 0.40, 0.75, 0.90$ y 0.95 .

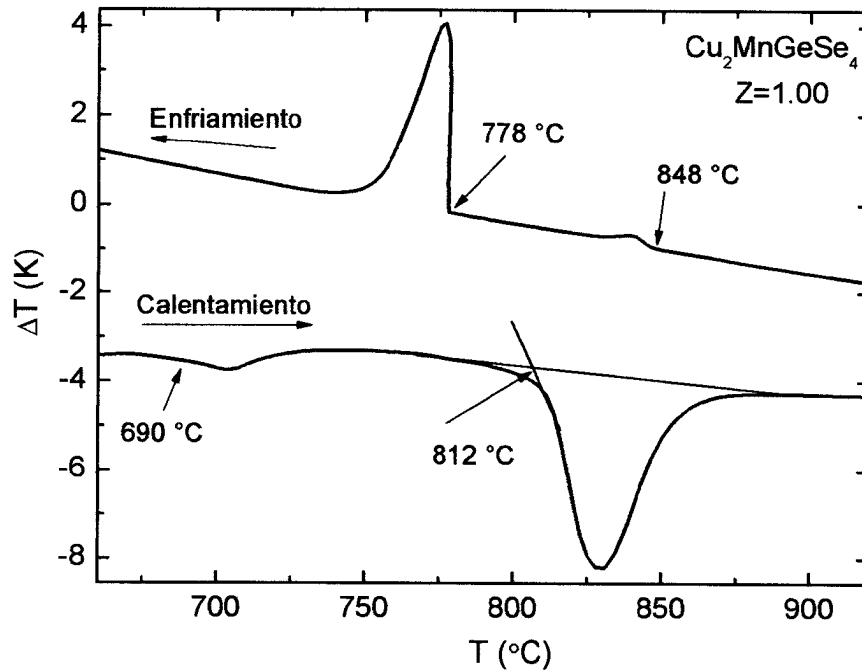


Figura 4.5-1. Termograma de ATD del compuesto $\text{Cu}_2\text{MnGeSe}_4$ ($z=1$). Las flechas indican las direcciones de las corridas de calentamiento y enfriamiento.

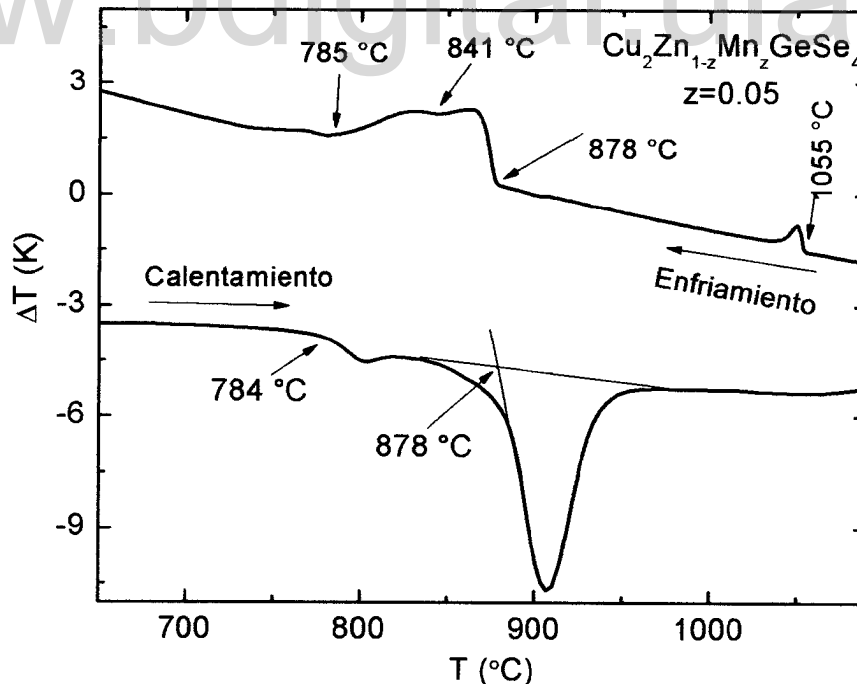


Figura 4.5-2. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_2\text{GeSe}_4$: termograma de ATD para la muestra con $z=0.05$. Las flechas indican las direcciones de las corridas de calentamiento y enfriamiento.

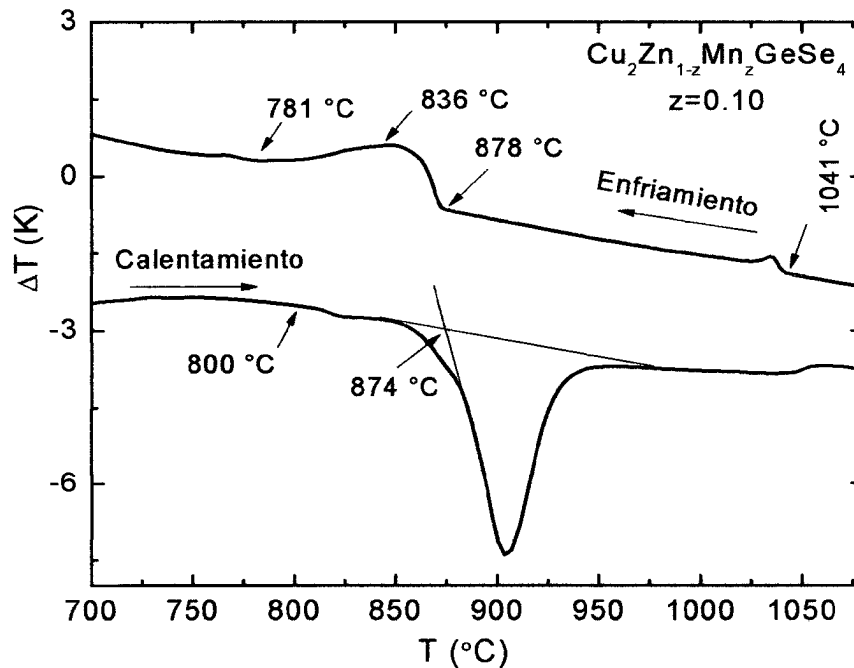


Figura 4.5-3. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$: termograma de ATD para la muestra con $z=0.10$. Las flechas indican las direcciones de las corridas de calentamiento y enfriamiento.

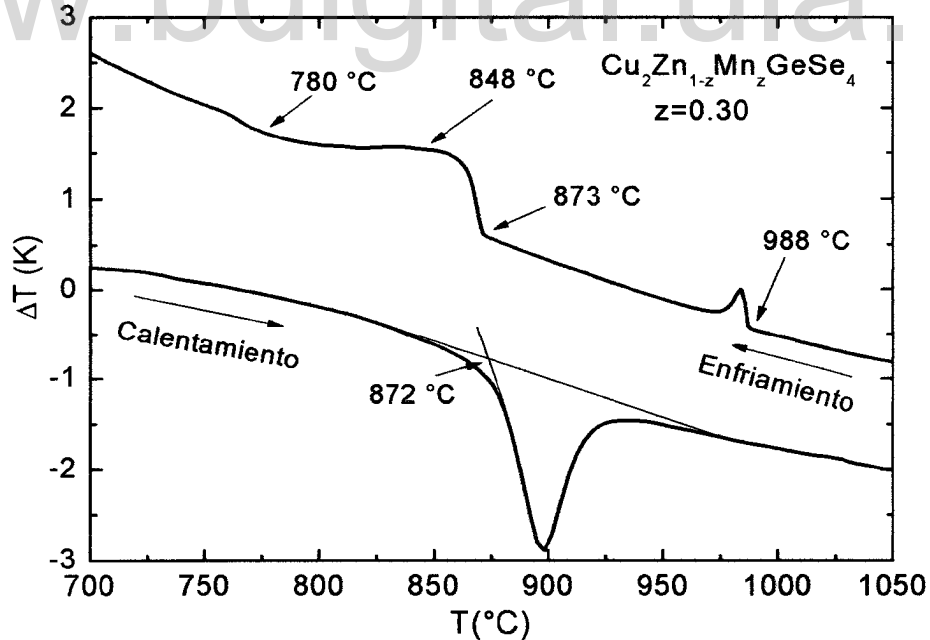


Figura 4.5-4. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$: termograma de ATD para la muestra con $z=0.30$. Las flechas indican las direcciones de las corridas de calentamiento y enfriamiento.

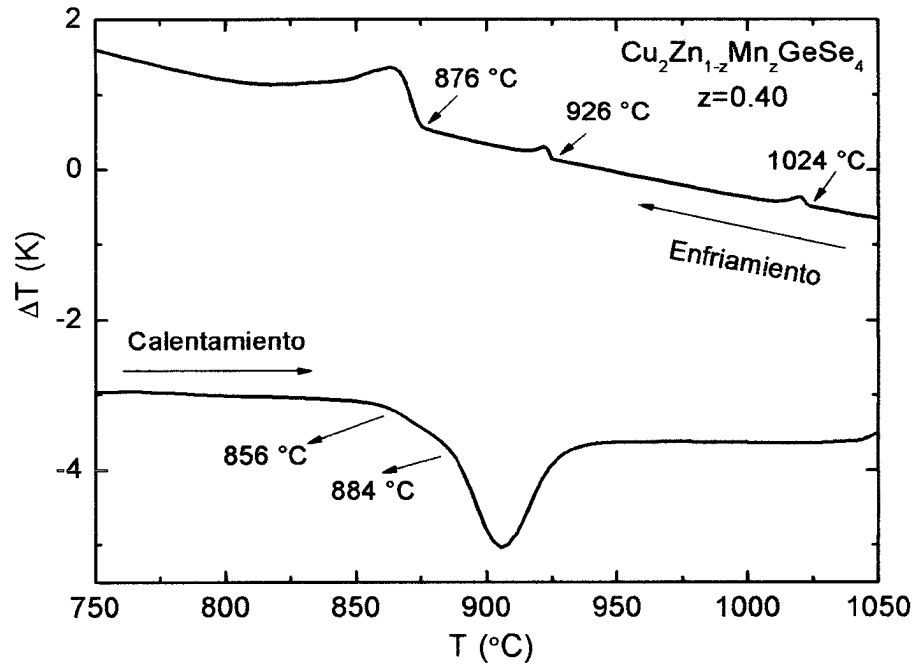


Figura 4.5-5. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$: termograma de ATD para la muestra con $z=0.40$. Las flechas indican las direcciones de las corridas de calentamiento y enfriamiento.

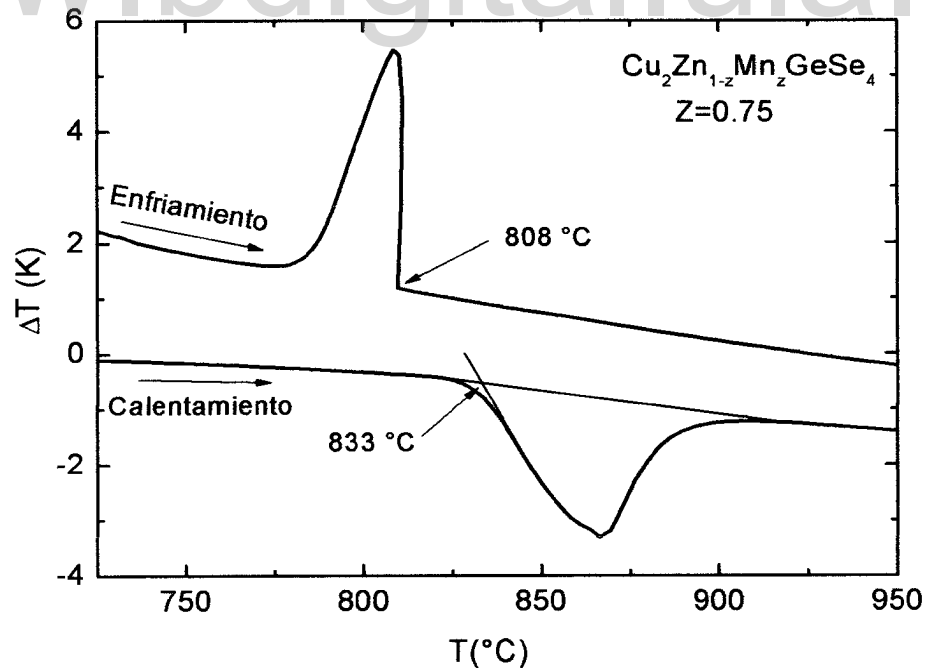


Figura 4.5-6. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$: termograma de ATD para la muestra con $z=0.75$. Las flechas indican las direcciones de las corridas de calentamiento y enfriamiento.

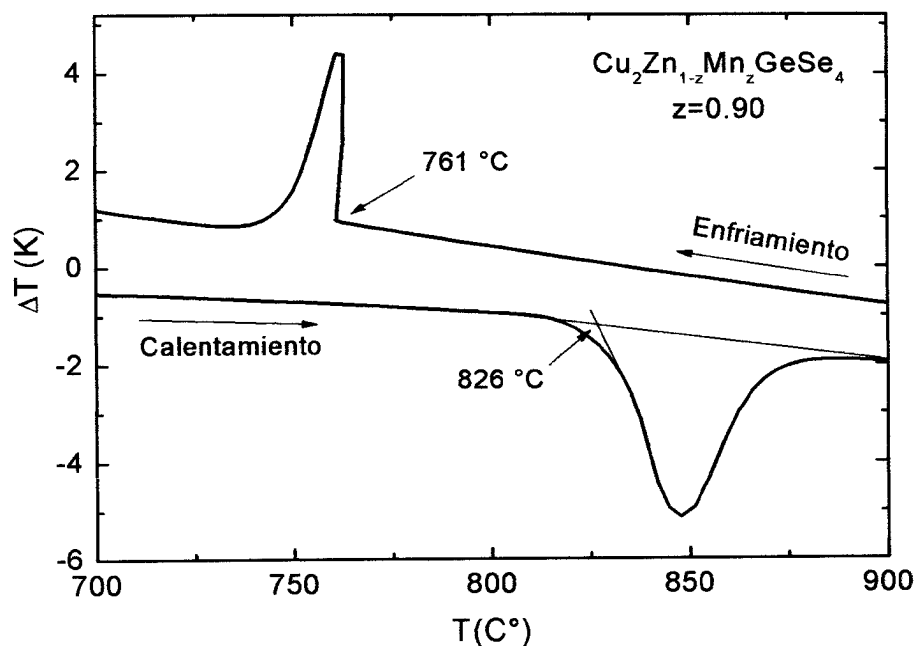


Figura 4.5-7. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$: termograma de ATD para la muestra con $z=0.90$. Las flechas indican las direcciones de las corridas de calentamiento y enfriamiento.

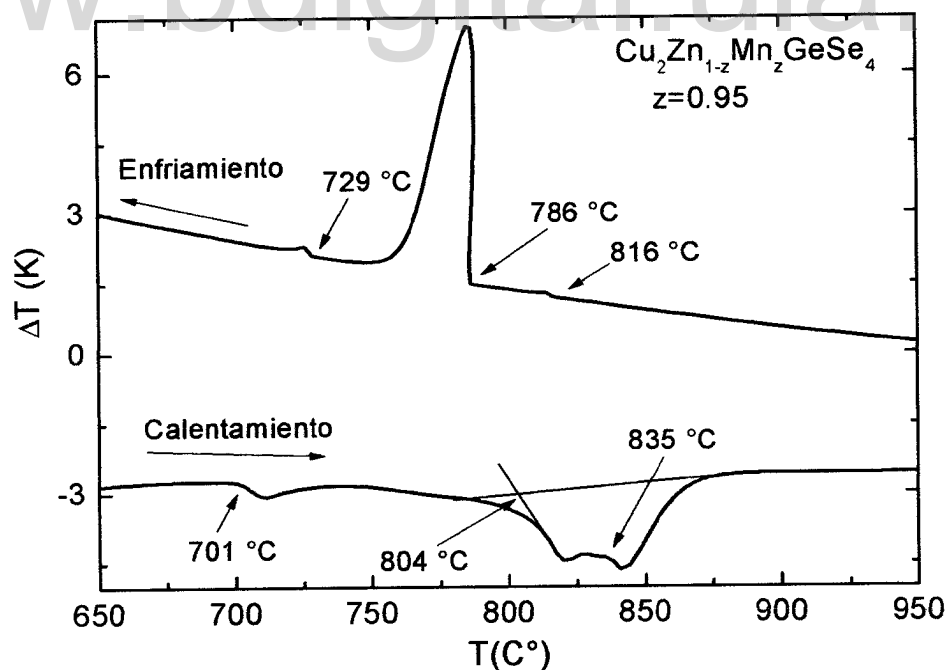


Figura 4.5-8. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$: termograma de ATD para la muestra con $z=0.95$. Las flechas indican las direcciones de las corridas de calentamiento y enfriamiento.

Los valores resultantes de las medidas de ATD se tabulan en la tabla 4.5-1. De manera similar al diagrama del $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$, el posible diagrama de fases para este sistema ($\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$) se muestra en la Fig. 4.5-9, las fronteras sugeridas para el presente sistema son indicadas por las líneas sólidas trazadas por los puntos experimentales. Se halla que los termogramas obtenidos en las muestras con $z=0.05$, 0.10 y 0.30 son similares al mostrado en la Fig. 4.4-1 para el compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ ($z=0$). Cabe recordar que, de acuerdo a los datos de rayos-x resumidos en las figuras 4.3-6, 4.3-7 y 4.3-8, estas aleaciones cristalizan en una estructura tetragonal, denominada fase α . También, se observa que en la región comprendida entre $0 \leq z \leq 0.375$ el diagrama de fases es similar al mostrado en la figura 4.4-7 para el sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$, esto era de esperarse dado que ambos sistemas de aleaciones tienen en $z=0$ el mismo compuesto terminal, $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$.

Los resultados obtenidos en el rango entre $z=0.375$ y 0.725 son complejos y difíciles de interpretar. Una de las razones de este comportamiento es que la aparición de la fase MnSe_2 , observada en los rayos-x, podría estar relacionada con un estado fuera del equilibrio de las aleaciones preparadas. Este comportamiento junto con la presencia de $\alpha + \delta$ dificultan la solución completa del presente diagrama de fases. De manera que, en la región $0.375 \leq z \leq 0.725$ del diagrama, no se pudieron proponer las fronteras entre las fases y solo fue posible asignar las fases que ocurren a temperaturas por debajo de los 700°C , las que se identificaron en base a los resultados de rayos-x y son indicadas en la Fig. 4.5-9. En la curva de T vs z del $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$, se puede observar la presencia de efectos de sobre enfriamiento en el rango de composición z comprendido entre aproximadamente 0.7 y 0.925 . Este resultado es ilustrado en la Fig. 4.5-6 para $z=0.75$ y es similar al obtenido en el $\text{Cu}_2\text{FeGeSe}_4$, Fig. 4.4-2, discutido en la sección 4.4.

Tabla 4.5-1. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$: valores de las temperaturas de transición obtenidas de los termogramas de calentamiento (subida) T_s , y de enfriamiento (bajada) T_B .

z	Temperaturas de transición (°C)							
	T_{s1}	T_{s2}	T_{s3}	T_{B1}	T_{B2}	T_{B3}	T_{B4}	T_{B5}
0.00	-	-	889	1083	885	796	-	-
0.05	775	-	877	1055	878	841	787	-
0.10	800	-	876	1042	-	878	836	785
0.15	-	-	878	1029	-	881	845	769
0.20	767	-	878	1036	872	866	843	788
0.25	-	825	840	997	859	823	800	-
0.30	-	-	873	987	870	848	780	-
0.35	-	-	857	963	868	797	-	-
0.40	-	856	883	1024	925	875	-	-
0.45	-	-	-	-	-	-	-	-
0.50	-	-	872	1099	872	786	-	-
0.55	717	-	844	860	-	-	-	-
0.60	-	-	849	-	835	-	-	-
0.65	-	-	846	854	-	-	-	-
0.70	-	-	831	973	813	-	-	-
0.75	-	-	833	-	808	-	-	-
0.80	-	-	827	-	783	-	-	-
0.85	-	-	822	-	-	773	-	-
0.90	-	-	825	-	761	-	-	-
0.95	695	800	825	821	789	729	-	-
1.00	694	-	806	848	778	-	-	-

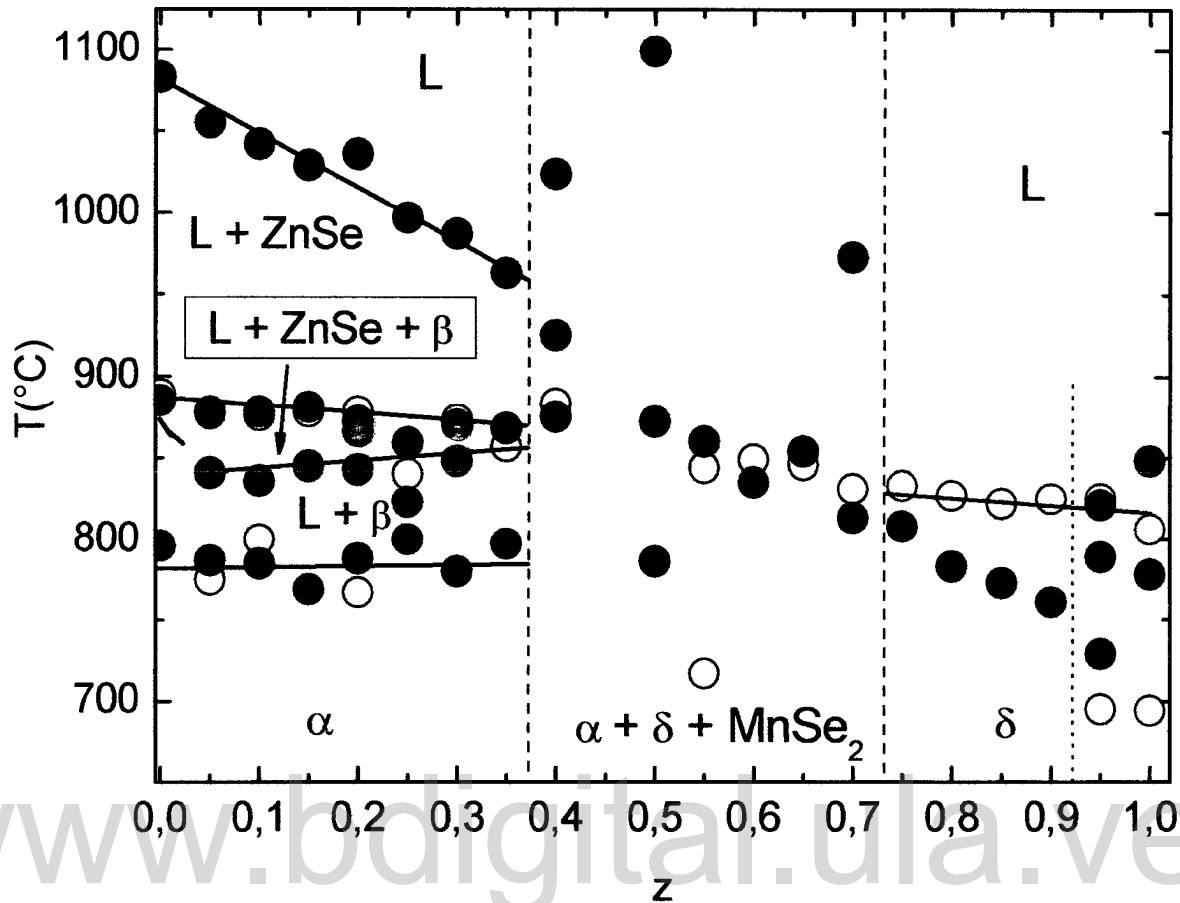


Figura 4.5-9. Diagrama de fases $T(z)$ para el sistema de aleaciones

$\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$. Círculos abiertos (O): curva de calentamiento. Círculos rellenos (●): curva de enfriamiento. Línea sólida: fase de frontera a partir de los ATD.

De manera similar al caso del sistema con Fe, el tipo de fusión no pudo ser identificado en este rango, y únicamente se sugiere la línea *solidus* o de fin de solidificación mostrada en la Fig. 4.5-9.

Retornado al $\text{Cu}_2\text{MnGeSe}_4$ y la transición adicional observada a 695 $^{\circ}\text{C}$ en el termograma de calentamiento de la Fig. 4.5-1, se encontró que esta transición igualmente aparece en el calentamiento de la $z=0.95$, la misma se visualiza en la Fig. 4.5-8 y en consecuencia en la Fig. 4.5-9. Esta transición podría ser debida a la descomposición parcial del MnSe_2 en MnSe y Se ($\text{MnSe} + \text{Se}$). Este resultado está

de acuerdo con la investigación realizada por Wiedemeier y Sigai [19 , 20] sobre la estabilidad del MnSe_2 en función de la temperatura entre 500 °C y 800 °C. En esa investigación los patrones de difracción de rayos-x, obtenidos en muestras recocidas en cápsulas selladas en el rango de temperatura mencionado, mostraron que el MnSe_2 se descompone parcialmente a 590 °C en $\text{MnSe} + \text{Se}$, y la descomposición se completa después de calentar hasta 675 °C. Este resultado indica que posiblemente en la aleación $z=0.95$ también exista una pequeña cantidad de MnSe_2 la cual no se observo en el patrón de difracción de datos de rayos-x. Por otra parte, en la curva de enfriamiento de la $z=0.95$ se observan tres (3) transiciones a 821 °C, 789 °C y 729 °C, en lugar de las dos detectadas para $z=1$. Esas transiciones están situadas por debajo de los 825 °C, donde ocurre la transición con más alta temperatura observada en el termograma de calentamiento de esta muestra, indicando que posiblemente exista cierta componente de sobre enfriamiento en la muestra preparada. Por lo tanto, estos resultados sugieren que las muestras $z=0.95$ y 1.00 están fuera del equilibrio, lo que impidió determinar las fronteras para $z>0.925$ en el diagrama de fases propuesto en este trabajo. Cabe mencionar que, para obtener información sobre la eliminación de la segregación de MnSe o MnSe_2 , en este tipo de materiales multinarios, es necesario realizar varias preparaciones de muestras con diferentes historias térmicas, lo cual requiere una gran cantidad de trabajo y tiempo. Igualmente, los efectos de sobre enfriamiento en ATD podrían ser reducidos aumentando el tiempo o rata de enfriamiento, no obstante, experimentos realizados en el pasado mostraron que esos tiempos de enfriamiento son muy grandes y los resultados finales no fueron los esperados. En virtud de las consideraciones precedentes, se decidió posponer este trabajo para presentarlo en el futuro. Por las mismas razones que en el caso anterior, en el rango $0<z\leq 0.375$, el presente sistema, no se comporta como pseudo-binario, mientras que para $z>0.725$, debido a la presencia de sobre enfriamiento, no se pudo establecer el tipo de fusión en este rango.

4.6. Cálculo de la temperatura de Debye (θ_D) a partir del criterio de la temperatura de fusión de Lindemann para los sistemas $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$ y $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$.

La temperatura característica de Debye, θ_D es un parámetro importante para el entendimiento de las propiedades térmicas y eléctricas de los materiales semiconductores tal como los estudiados aquí. Este parámetro nos da una medida de la resistencia al cambio de forma del sólido. La temperatura θ_D está asociada con la máxima frecuencia de vibración ν_D de un cristal. Así, ν_D se relaciona con las fuerzas y masas que ligan a los átomos vecinos entre sí, es decir, con las propiedades elásticas del material. Generalmente, θ_D se calcula a partir de las constantes elásticas, del calor específico C_V o de la temperatura de fusión T_F del material. De manera que en este trabajo se usarán los resultados obtenidos de las medidas de difracción de rayos-x (específicamente de los valores de los parámetros **a**, **b** y **c**) y análisis térmico diferencial, ATD, (T_F o T_C) para estimar valores preliminares de θ_D de las aleaciones bajo estudio. En 1910 Lindemann [21] propuso un criterio para relacionar la temperatura de transición desde el estado sólido hacia el líquido con la amplitud de las oscilaciones de los átomos en la fase sólida. Al elevar la temperatura de un material, aumenta el promedio de la amplitud de oscilación $\langle u^2 \rangle$ de los átomos. Entonces, el criterio de Lindemann [21] establece que un sólido se funde cuando la raíz del valor cuadrático promedio de dicha amplitud de oscilación $\sqrt{\langle u^2 \rangle}$ supera una cierta fracción (del orden del 10%) de la distancia entre átomos vecinos. Cuando esto sucede, los vecinos más cercanos son perturbados y se inicia el proceso de fundición del cristal. Considerando el material como un sólido de Debye se obtiene la siguiente relación entre θ_D y la temperatura de fusión T_F ,

$$\theta_D = C \left(\frac{T_F}{\bar{W} \bar{V}^{2/3}} \right)^{1/2} \quad (4.6-1)$$

Donde \bar{W} ($=W/n$) es el peso molecular promedio, n el número de fórmula del compuesto que en nuestro caso es igual a 2, \bar{V} ($=V/16$) es el volumen promedio por sitio de la red y C es una constante adimensional que depende de la estructura cristalina del material. El valor de la velocidad del sonido v_s en el cristal puede ser estimado, en primera aproximación, a partir de θ_D por medio de la ecuación,

$$v_s = \frac{K_B \theta_D}{\hbar} \left(\frac{V}{6\pi^2} \right)^{1/3} \quad (4.6-2)$$

Es de mencionar que inicialmente la ecuación (4.6-1) se utilizó en cristales monoatómicos [22], los que presentan fusión congruente. Posteriormente, esta relación se usó en compuestos binarios tipo blenda de zinc de las familias III-V (InP, InAs, GaAs, etc.) y II-VI (CdSe, ZnSe, ZnTe, etc.) [23]. Así mismo, los valores de θ_D fueron estimados usando la ecuación (4.6-1) para los materiales del tipo I-III-VI₂ (CuGaSe₂, CuInSe₂, etc.) y II-IV-V₂ (CdGeAs₂, ZnGeAs₂, etc.) los cuales cristalizan en la estructura tetragonal de la calcopirita ($I\bar{4}2d$) [23, 24, 25]. Los diagramas de fase de la mayoría de esos materiales calcopirita son pseudo binarios, algunos congruentes y otros incongruentes, y en todos los casos el punto de fusión fue asumido a $T_F = T_S$. Entonces, para continuar con este análisis es necesario conocer los valores de T_F y del parámetro C a ser usados en la ecuación (4.6-1). En las curvas de T vs z de estas aleaciones se observaron tres (3) diferentes regiones que contienen líquido L . A bajas temperaturas se encontró que el sistema con Fe es monofásico α en todo el rango de composición z , mientras que el sistema con Mn es monofásico α para bajas concentraciones z y δ en el rango de alto z . De manera que en el caso del $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$, como una primera aproximación, se asumió el valor $T_F = 788$ °C, temperatura a la cual existe una línea horizontal invariante definida por la transición $\alpha \rightarrow L + \beta$, Fig. 4.4-7. Para el sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$, el diagrama fue dividido en dos partes, en la primera, entre $z=0$ y 0.375 , se asumió el mismo valor $T_F = 788$ °C, y en la segunda, para $z > 0.725$, los valores de T_F fueron

tomados de la línea solidus o de fin de solidificación (ATD de calentamiento) mostrada en la Fig. 4.5-9. Los valores de C para los materiales tetragonales estannita o wurtz-estannita de la familia $I_2-II-IV-VI_4$ no han sido reportados en la literatura. Oshcherin [23], en 1976, reportó el valor $C=147$ para los materiales tetragonales calcopirita $I-III-VI_2$. Más tarde, Garbato et al [24] usó el valor $C=341$ para determinar valores de θ_D en el sistema $CuInSe_2-CdSe$. Los valores de T_F y C junto con los datos de rayos-x fueron utilizados para estimar θ_D y v_s a partir de las relaciones 4.6-1 y 4.6-2. En el caso del compuesto $Cu_2FeGeSe_4$, tomando $C=341$ se obtuvo el valor $\theta_D= 235.81$ K el cual está contenido en el rango de los valores calculados por Bohmhammel et al [26] (entre 262 K y 195 K) a partir de medidas experimentales de calor específico C_V realizadas en los $Cu-III-VI_2$. También, este valor es consistente con el obtenido ($\theta_D \sim 215$ K) de medidas experimentales de movilidad de Hall [27] ejecutadas previamente sobre este compuesto. Cuando se usó el valor $C=147$, se encontró que los valores resultantes de θ_D fueron 2 veces más pequeños que los reportados por Bohmhammel et al [26]. En vista de esos resultados, y tomando en cuenta el hecho de que la estructura de la estannita $I\bar{4}2m$ es muy parecida a la de la calcopirita $I\bar{4}2d$, en el presente trabajo se sugiere que puede ser usado el valor de $C=341$, en la relación de Lindemann, para determinar θ_D de los materiales $I_2-II-IV-VI_4$. Así que, los valores de θ_D y v_s fueron estimados usando el valor de $C=341$ y los resultados son listados en las tablas 4.6-1 y 4.6-2, y mostrados en las figuras 4.6-1 y 4.6-2 para el $Cu_2Zn_{1-z}Fe_zGeSe_4$, y en las figuras 4.6-3 y 4.6-4 para el $Cu_2Zn_{1-z}Mn_zGeSe_4$. Se observa en las figuras 4.6-1 y 4.6-3 que, dentro de los límites de los errores experimentales, los valores de θ_D , para la fase α , aumentan al crecer la composición z, este resultado es consistente con el decrecimiento observado del producto $\bar{W} \bar{V}^{2/3}$ con z. Sin embargo, se ve que los valores de θ_D para la fase δ decrecen con z, indicando que los valores de T_F disminuyen más rápidamente con z que $\bar{W} \bar{V}^{2/3}$. Como se esperaba, se visualiza que las variaciones de v_s con z ilustradas en las figuras 4.6-2 y 4.6-4 son consistentes con las figuras 4.6-1 y 4.6-3.

Tabla 4.6-1. Valores de la temperatura de Debye θ_D y velocidad del sonido v_s , con $T_F=788$ °C (1061 K) y $C=341$ para el sistema de aleaciones $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_2\text{GeSe}_4$.

z	θ_D (K)	v_s (cm.s ⁻¹) $\times 10^5$
0.00	233.78545	2.18883
0.05	234.00872	2.18973
0.10	234.04775	2.19063
0.15	234.14897	2.19153
0.20	234.40106	2.19243
0.25	234.54337	2.19333
0.30	234.39613	2.19424
0.35	234.63271	2.19514
0.40	234.61587	2.19605
0.45	234.85996	2.19695
0.50	234.91621	2.19786
0.55	234.89311	2.19877
0.60	234.98808	2.19968
0.65	235.09592	2.20059
0.75	235.06334	2.20242
0.80	235.28019	2.20333
0.85	235.59199	2.20425
0.90	235.56154	2.20516
0.95	235.65787	2.20608
1.00	235.80743	2.20700

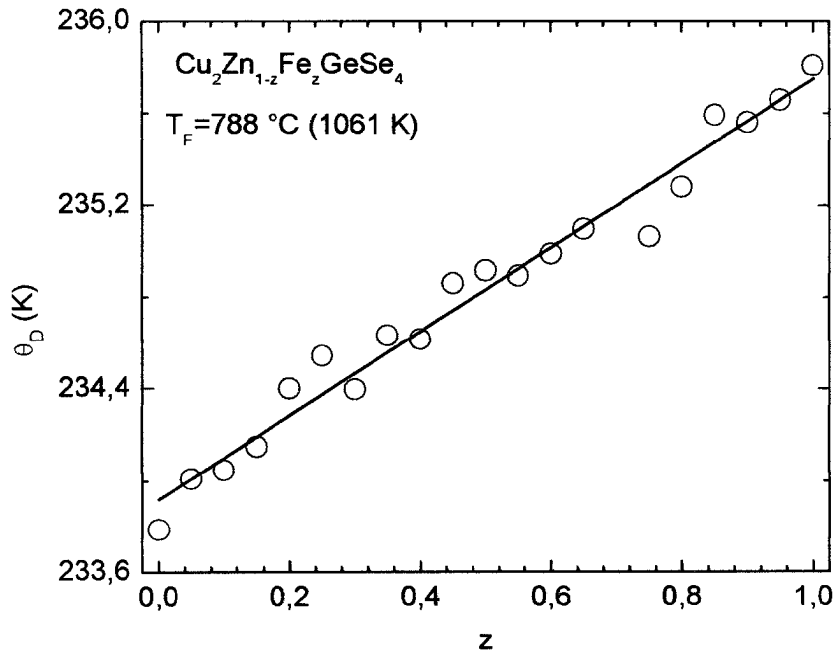


Figura 4.6-1. Temperatura de Debye θ_D para el sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_2\text{GeSe}_4$, con $C=341$ y $T_F=788^\circ\text{C}$ (1061 K).

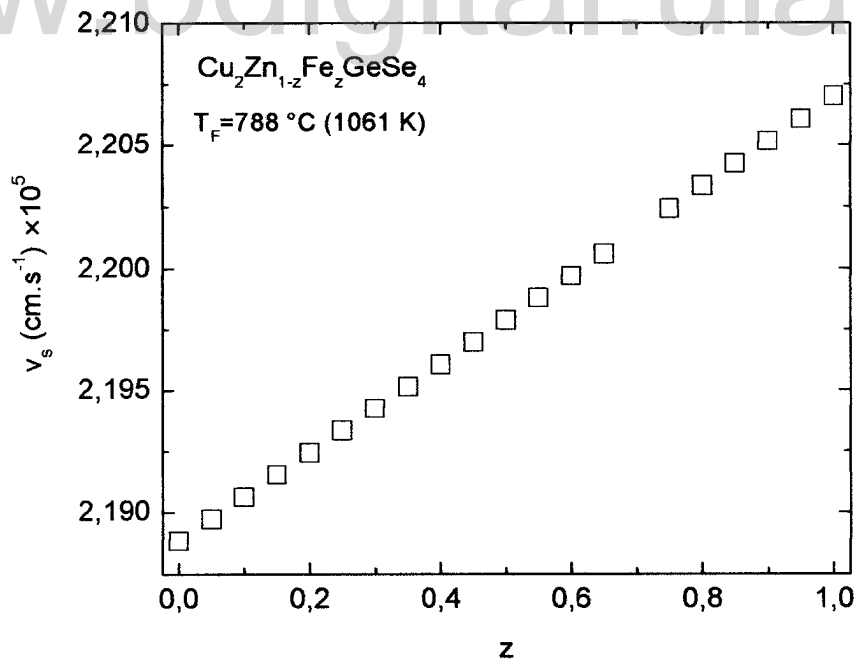


Figura 4.6-2. Velocidad del sonido v_s para el sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_2\text{GeSe}_4$.

Tabla 4.6-2. Valores de la temperatura de Debye θ_D y velocidad del sonido v_s , con $T_F=788^\circ\text{C}$ (1061 K) y $C=341$ para el sistema de aleaciones $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$.

z	θ_D (K)	v_s (cm.s ⁻¹) $\times 10^5$
0.00	233.63753	2.18883
0.05	233.73319	2.18982
0.10	233.83518	2.19080
0.15	233.75607	2.19179
0.20	233.82698	2.19278
0.25	234.18533	2.19377
0.30	234.24277	2.19476
0.35	233.96308	2.19575
0.75	237.77918	2.25302
0.80	237.69094	2.24999
0.85	237.25995	2.24591
0.90	236.76776	2.24284
1.00	235.98342	2.23566

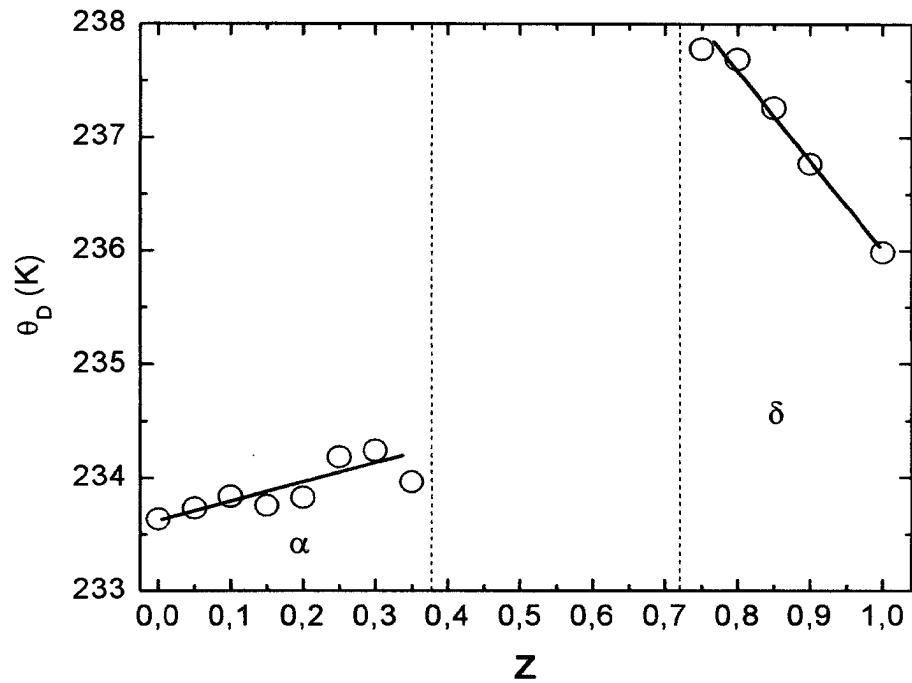


Figura 4.6-3. Temperatura de Debye θ_D para el sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_2\text{GeSe}_4$, con $C=341$ y $T_F=788$ °C (1061 K) en la región $0 < z < 0.375$, y T_s en la región $z > 0.725$.

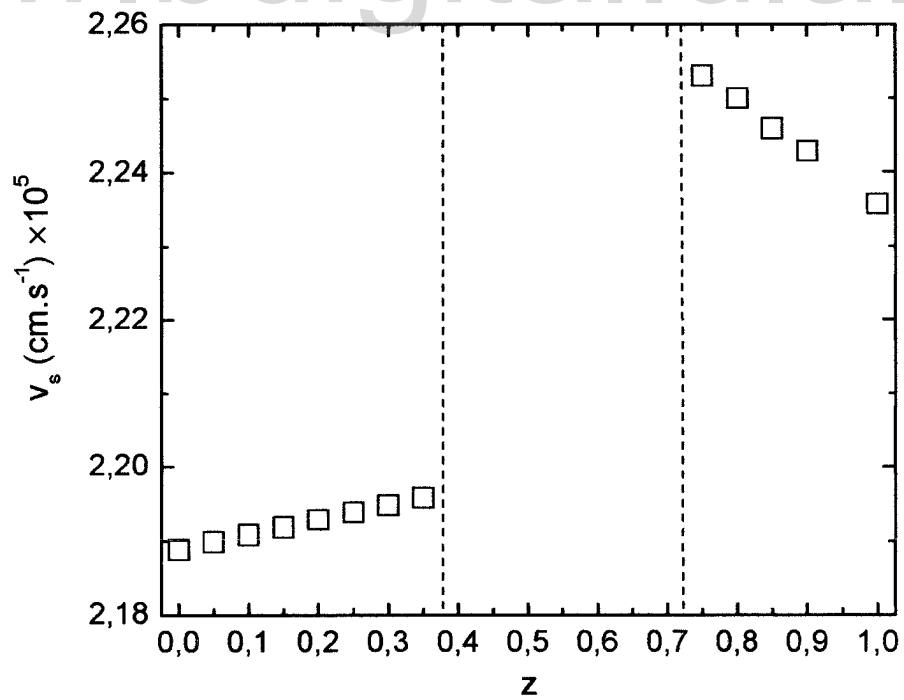


Figura 4.6-4. Velocidad del sonido v_s para el sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_2\text{GeSe}_4$.

REFERENCIAS

1. "On the crystal structure of the defective ternary compound ZnGa_2Se_4 ", D. Caldera, M. Morocoima, M. Quintero, C. Rincón, R. Casanova, P. Grima, enviada a Solid State Communication, (2010).
2. O. V. Parasyuk., L. D. Gulay., Ya. E. Romanyuk and L. V. Piskach., *J. Alloys Comp.* **329**, 202-207, (2001).
3. M. Quintero, A. Barreto, P. Grima, R. Tovar, E. Quintero, G. Sánchez Porras, J. Ruiz, J. C. Woolley, G. Lamarche, *Mater. Res. Bull.* **34** (14/15), 2263, (1999).
4. W. Shafer, R. Nitsche, *Mater. Res. Bull.* **9**, 645, (1974).
5. E. Quintero, R. Tovar, M. Quintero, M. Morocoima, J. Ruiz, G. Delgado, J.M. Broto, H. Rakoto, *Physica B* **320**, 384-387 (2002).
6. G. H. McCabe, T. Fries, M. T. Liu, Y. Shapira, L. R. Ram-Moham, R. Kershaw, A. Wold, C. Fau, M. Averous, E. J. McNiff Jr., *Phys. Rev. B* **56**, 6673, (1997).
7. E. Quintero, R. Tovar, M. Quintero, G. E. Delgado, M. Morocoima, D. Caldera, J. Ruiz, A. E. Mora, M. Briceño, J. L. Fernández, *J. Alloys Comp.* **432**, 1472-148, (2007).
8. H. Matsushita, T. Maeda, A. Katsui, T. Takizawa, *J. Cryst. Growth* **208**, 416, (2000).
9. A. Boultif, D. Louer, *J. Appl. Cryst.* **24**, 987, (1991).
10. R. Ehrlich, "Physics and computers: Problem, Simulations and data analysis.", Houghton Mifflin Company Boston, New Jersey, USA, (1973)
11. Hahn, T. (Ed), *International Table for Crystallography. Vol A. Space Group Symmetry*, International Union of Crystallography, D. Dordrecht, Holland, (1983).
12. Giacovazzo, C., Monaco, H. L., Viterbo, D., Scordari, F., Gilli, G., Zanotti, G., Catti, M.; *Fundamentals of Crystallography*. IUCr Texts on for Crystallography. Oxford University: Oxford, (1992).
13. C. H. L Goodman, *J. Phys. Chem. Solids* **6**, 305 (1958).
14. H. Hahn and H. Schulze, *Natuewisseenschaften* **52**, 426 (1965).

15. J.C. Woolley, G. Lamarche, A.-M. Lamarche, M. Quintero, Proceedings of the 8th International Conference on Ternary and Multinary Compounds, Moldavian Academic Publishing House, Kishinev, (1990).
16. E. Quintero, *Características Estructurales y Propiedades Magnéticas de los Sistemas $Cu_2Cd_{1-z}Fe_zGeSe_4$ y $Cu_2Cd_{1-z}Mn_zGeSe_4$* , Tesis de Doctorado, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela, (2005).
17. E. Quintero, M. Quintero, E. Moreno, L. Lara, M. Morocoima, F. Pineda, P. Grima, R. Tovar, P. Bocaranda, J. A. Henao, M. A. Macías; *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **71**, 993-998, (2010).
18. J. Fernández de Retana, *Introducción teórica a la metalurgia física*, De. Dossat, Madrid, (1969).
19. H. Wiedemeier y A. G. Sigai en K. C. Mills, *Thermodynamic Data for Inorganic Sulphides, Selenides and Tellurium*, Butterworth, London (1974).
20. M.E. Schlesinger, *Journal of Phase Equilibria* **Vol.19**, No. 6, (1998).
21. F. Lindemann, *Z. Phys*, **11**, 609, (1910).
22. C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, J. Wiley and Sons, Inc., New York (1971).
23. B.N. Oshcherin, *Phys. stat. sol.(a)* **35**, K35 (1976).
24. L. Garbato, F. Ledda, P. Manca, A. Rucci y A. Spiga, Proceedings of the sixth international conference on ternary and multinary compounds, *Progress in Crystal Growth and Characterization*, **Vol.10**, Pergamon Press(1984).
25. C. Rincón, *Phys stat. sol. (a)* **134**, 383 (1992).
26. K. Bohmhammel, P. Deus and H. A. Schneider, *Physics Status Solid (a)* **65**, 563, (1981).
27. G. S. Porras, M. Quintero, R. Barrios, R. Tovar y J. Ruiz, *phys. stat. sol. (b)* **215**, 1067 (1999).

CAPÍTULO 5

PROPIEDADES MAGNÉTICAS EN LOS SISTEMAS DE ALEACIONES $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$ y $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$.

5.1. Introducción

En este capítulo se discutirán los resultados de susceptibilidad magnética χ , obtenidos en el rango entre 2 y 300 K, en muestras de los sistemas $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$ y $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$. Las medidas experimentales de χ vs T se realizaron usando un magnetómetro SQUID (Quantum Design, modelo MPMS-5) aplicando un campo magnético externo de 100 Gauss. La masa de las muestras estudiadas estuvo comprendida entre 20 y 200 mg. Cabe destacar que en la literatura no se encontraron reportes sobre las propiedades magnéticas de los sistemas de aleaciones estudiados en la presente tesis, a excepción de los compuestos magnéticos ($z=1$) que conforman estas aleaciones. Inicialmente se presentarán los resultados obtenidos en el sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$, y posteriormente se mostrarán los resultados del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$.

5.2. Sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$

Para comprender el estado de las propiedades magnéticas y los métodos para producir muestras policristalinas de los compuestos $\text{I}_2\text{-(Mn,Fe)-IV-VI}_4$ y sus aleaciones, es conveniente hacer una breve revisión de los datos que son de interés en este capítulo. Los resultados magnéticos reportados previamente en varios de estos compuestos evidenciaron claramente la influencia del tratamiento térmico sobre la susceptibilidad magnética de estos materiales [1-3]. En relación con el compuesto $\text{Cu}_2\text{FeGeSe}_4$, $z=1$, el primer reporte sobre las propiedades magnética de este compuesto data del año 1998 [4]. En ese trabajo se realizaron medidas de susceptibilidad magnética en muestras policristalinas enfriadas sin campo (curva de calentamiento, zero field cooling, ZFC) y con campo magnético aplicado (curva de

enfriamiento, field cooling, FC), en el rango de temperatura entre 2 y 300 K. La historia térmica a la que fue sometida este compuesto se describe en la referencia [5]. Así, en ese trabajo los autores reportan que el compuesto $\text{Cu}_2\text{FeGeSe}_4$ presenta una interacción entre sus iones magnéticos del tipo antiferromagnética con temperatura de Néel $T_N = 20$ K, temperatura de Curie-Weiss $\theta = -150$ K y constante de Curie $C = 9.77 \times 10^{-3}$ emu K/g. Este valor de C es similar al valor teórico $C_T = 9.82 \times 10^{-3}$ emu K/g determinado usando la ec.3.2-71 con $L=S=2$, $J=4$ y $g=1.5$ para Fe^{+2} . Sin embargo, en vista de que no se visualizó una histéresis apreciable en la curva de χ vs T por debajo de la transición que ocurre a $T_N = 20$ K, asumieron la ausencia de fases secundarias que se manifestaran a altas temperaturas y que pudieran contribuir a la susceptibilidad en las medidas de FC, por lo que éstas fueron realizadas solamente para temperaturas menores que 60 K ($T < 60$ K), esos resultados se ilustran en la Fig. 5.2-1 [4]. De manera que, en ese trabajo no se investigaron los efectos de la historia térmica sobre los siguientes puntos: a) la presencia de posibles fases magnéticas secundarias, que podrían ser indetectables en los patrones de rayos-x pero que podrían afectar las curvas de χ vs T , sobre todo si envuelven iones magnéticos y b) el ordenamiento de los iones magnéticos en la red catiónica del material. Un estudio sistemático de estos efectos podría dar información sobre los posibles métodos para preparar estos materiales de manera controlada.

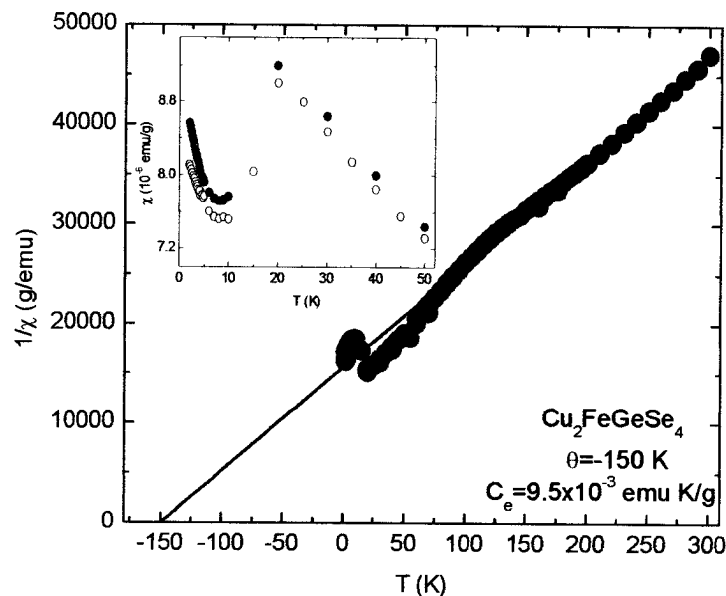


Figura 5.2-1. Inverso de la susceptibilidad magnética para el compuesto $\text{Cu}_2\text{FeGeSe}_4$ durante el proceso de enfriamiento con campo (FC). En el insertado se muestra la temperatura de transición $T_N=20\text{K}$; los círculos abiertos corresponden al calentamiento sin campo (ZFC) y los círculos negros al enfriamiento con campo (FC) [4].

En vista de que las propiedades magnéticas dependen en gran medida del tratamiento térmico al que es sometido el material, se realizaron tres (3) síntesis al sistema de aleaciones. Inicialmente, las muestras del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$ con $z=0.4, 0.7, 0.8, 0.85, 0.9, 0.95$ y 1 fueron preparadas como sigue (en lo sucesivo la denominaremos como “primera preparación”),

a) Primer día: se llevó la temperatura de los elementos constituyentes hasta $800\text{ }^\circ\text{C}$ a razón de 50 K/h y se dejó a esta temperatura por unas 15 h .

b) Segundo día: se incrementó la temperatura a una rata de 50 K/h hasta los $1150\text{ }^\circ\text{C}$, donde se fundieron las muestras por aproximadamente dos (2) horas. Durante ese tiempo, se agitó la cápsula manualmente para tratar de obtener una buena mezcla de los elementos constituyentes. Luego se disminuyó la temperatura a $\sim 10\text{ K/h}$ hasta los $800\text{ }^\circ\text{C}$. Una vez más se estacionó a esta temperatura por 15 h .

c) Tercer día: se comenzó a enfriar la muestra muy lentamente hasta llevarla a 500°C dejándola en recocido a esta temperatura durante 15 días. En este rango de temperatura, se utilizó una tasa de enfriamiento pequeña para dar tiempo al crecimiento del sólido durante el paso por la línea pseudo binaria (L+β→β) que ocurre alrededor de los 780 °C, ver Fig. 4.4-7. Entonces, después del recocido a 500 °C se apago el horno y las muestras se dejaron enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente.

La “segunda preparación” fue similar a la anterior con la diferencia de que luego del periodo de recocido a 500 °C por 15 días, las muestras fueron llevadas a temperatura ambiente a una tasa de 10 K/h, en este caso se produjeron las muestras con z=0.5, 0.80 y 0.95. Ejemplos típicos obtenidos de la primera preparación son ilustrados en la figuras 5.2-2, 5.2-3, 5.2-4 y 5.2-5 para las muestras z=0.40, 0.70, 0.85 y 0.9 respectivamente.

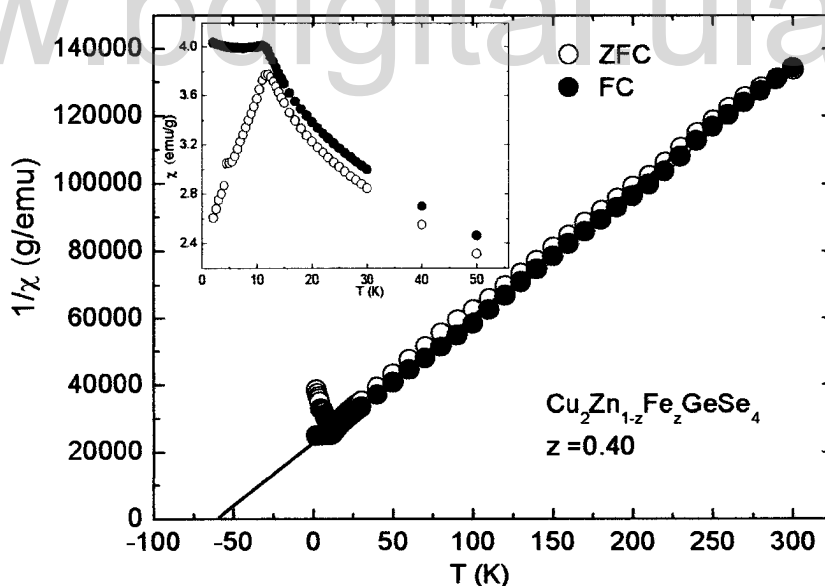


Figura 5.2-2. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{GeSe}_4$: Variación del inverso de la susceptibilidad magnética $1/\chi$ en función de la temperatura T . Círculos abiertos: curva de calentamiento (ZFC). Círculos rellenos: curva de enfriamiento (FC). En el insertado se muestra el máximo indicando que en este rango de T ocurre una transición magnética.

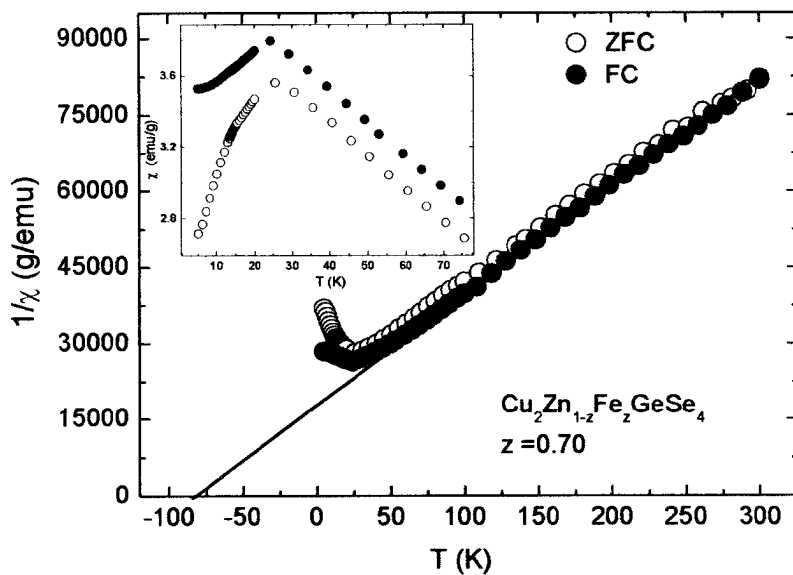


Figura 5.2-3. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{GeSe}_4$: Variación del inverso de la susceptibilidad magnética $1/\chi$ en función de la temperatura T . Círculos abiertos: curva de calentamiento (ZFC). Círculos rellenos: curva de enfriamiento (FC). En el insertado se muestra el máximo indicando que en este rango de T ocurre una transición magnética.

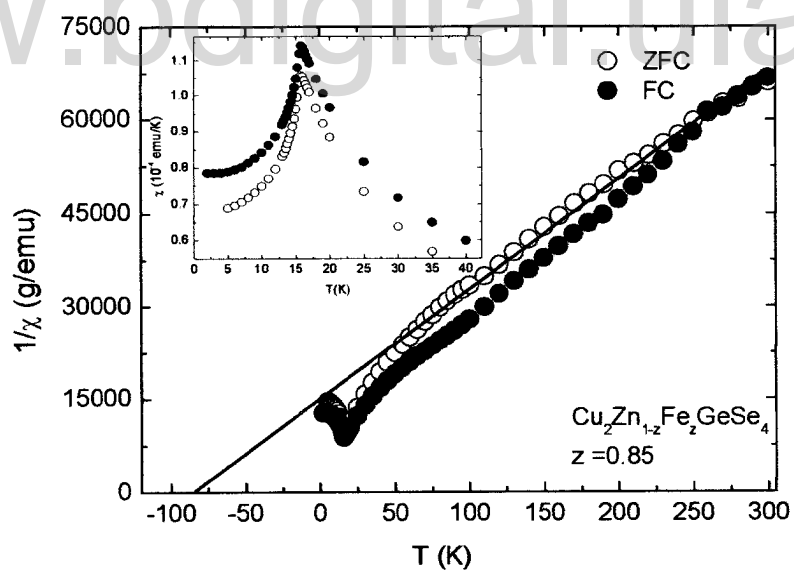


Figura 5.2-4. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.15}\text{Fe}_{0.85}\text{GeSe}_4$: Variación del inverso de la susceptibilidad magnética $1/\chi$ en función de la temperatura T . Círculos abiertos: curva de calentamiento (ZFC). Círculos rellenos: curva de enfriamiento (FC). En el insertado se muestra el máximo indicando que en este rango de T ocurre una transición magnética.

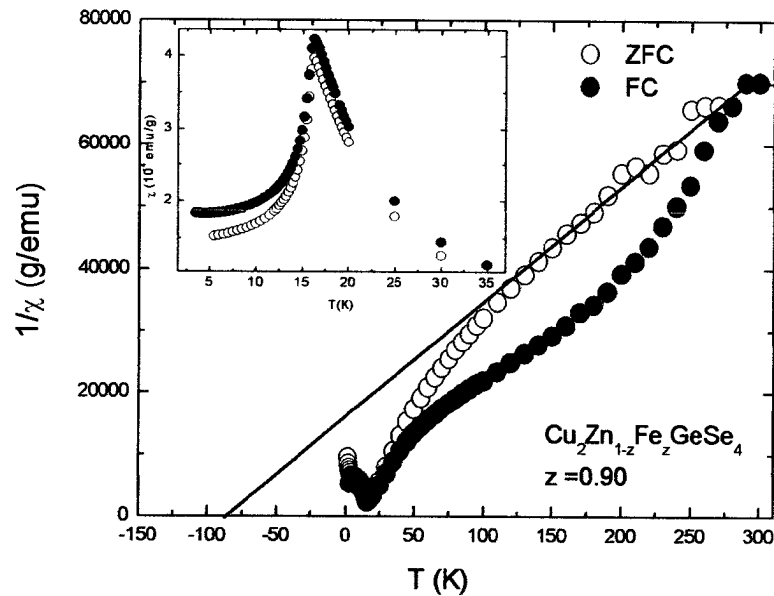


Figura 5.2-5. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{GeSe}_4$: Variación del inverso de la susceptibilidad magnética $1/\chi$ en función de la temperatura T . Círculos abiertos: curva de calentamiento (ZFC). Círculos rellenos: curva de enfriamiento (FC). En el insertado se muestra el máximo indicando que en este rango de T ocurre una transición magnética.

En estas figuras se presenta, para cada caso, la dependencia del inverso de la susceptibilidad magnética, $1/\chi$, con la temperatura T entre 2 y 300 K. También, en cada figura se muestra en el insertado la curva de χ vs T para $T < 70$ K, en donde se observa un máximo o pico indicando que en este rango de T ocurre una transición magnética. La forma de este pico sugiere que en general esta transición es del tipo antiferromagnética. Se puede observar de las figuras 5.2-2 y 5.3-3 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 realizaron las medidas. Sin embargo, se detectó en las graficas de $1/\chi$ vs T , que existe una pequeña cantidad de histéresis por debajo de aproximadamente 250 K, la cual aumenta a medida que se remplazan los átomos de Zn por los de Fe, es decir al incrementar z . Este comportamiento se ilustra en las figuras 5.2-4 y 5.2-5.

La histéresis presente se debe probablemente a la presencia de alguna fase secundaria que envuelve átomos de Fe y cuya interacción debe ser del tipo ferro o

ferri-magnética. En el caso de que la fase secundaria fuera antiferromagnética, no se observaría la histéresis, el efecto sería muy pequeño y dependería de la intensidad del pico y de la temperatura a la que ocurre la transición al estado antiferromagnético de la fase extra. También se nota que los resultados de $1/\chi$ vs T obtenidos para medidas ZFC, son los menos afectados por la presencia de la mencionada fase secundaria, y aproximadamente conservan el comportamiento lineal de Curie-Weiss. Para estimar valores iniciales y tentativos de la constante de Curie C y la temperatura de Curie-Weiss θ del presente sistema, las curvas de $1/\chi$ vs T medidas bajo la condición ZFC fueron analizadas con la ecuación (3.2-43). Los valores resultantes de C y θ son mostrados en las figuras 5.2-6 y 5.2-7, respectivamente. El error introducido por el efecto de la fase secundaria en los valores de los parámetros magnéticos C y θ fueron estimados como $\Delta C = \pm 0.4 \times 10^{-3}$ emuK/g y $\Delta \theta = \pm 20$ K, esos también son mostrados en las figuras 5.2-6 y 5.2-7 por las barras de error. El carácter negativo de las temperaturas de Curie-Weiss, obtenidos de las extrapolaciones de las inversos de la susceptibilidad magnética, indican que la interacción predominante es del tipo antiferromagnética.

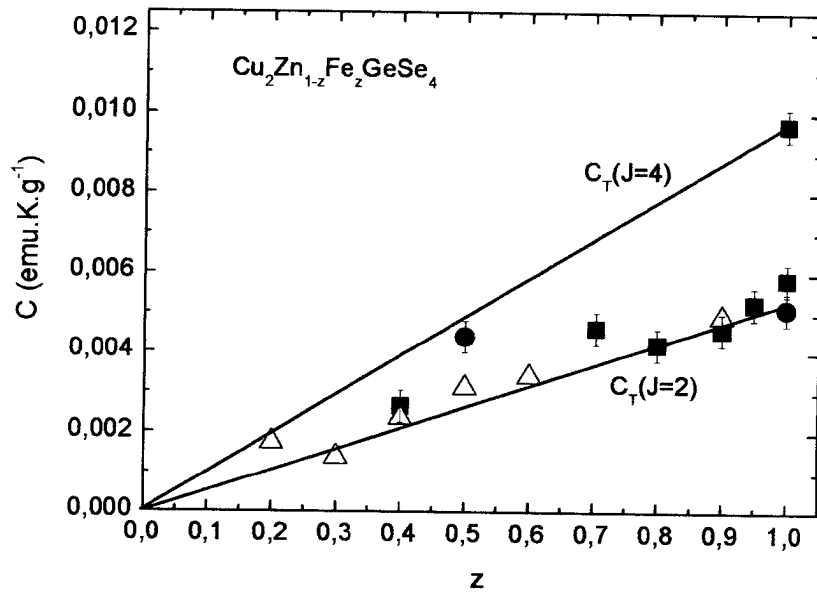


Figura 5.2-6. Valores de la constante de Curie C en función de la composición z , para el sistema de aleaciones $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$. ■ "primera preparación", ● "segunda preparación", △ compress annealing (CA).

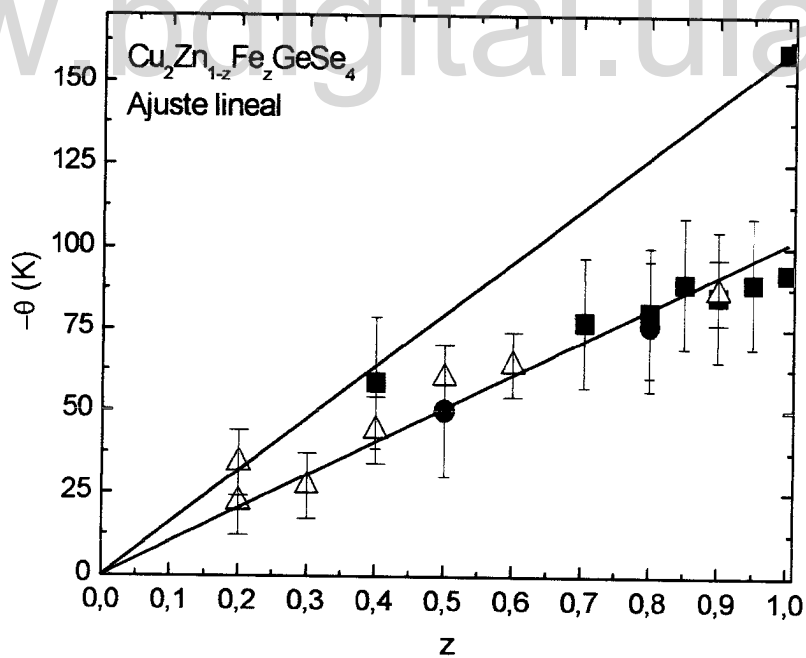


Figura 5.2-7. Valores de la temperatura de Curie-Weiss θ en función de z , para el sistema de aleaciones $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$. ■ "primera preparación", ● "segunda preparación", △ compress annealing (CA).

En relación con los experimentos realizados usando las muestras correspondientes a la "segunda preparación", los resultados obtenidos fueron muy similares a los de la primera preparación, ver Fig. 5.2-8 para $z=0.95$, por tal razón no se mostraran. Fue de interés en este trabajo indagar un poco más sobre el método de crecimiento para tratar de reducir o si es posible eliminar la segregación de fases secundarias. Entonces, se decidió introducir una variante en el método de producción de los materiales. De manera que se sintetizaron las aleaciones $z=0.20, 0.30, 0.40, 0.50, 0.60$ y 0.90 . En estos casos, la primera parte de las síntesis fue ejecutada de manera similar a la utilizada en la primera preparación, luego las muestras fueron pulverizadas, depositadas en cápsulas de cuarzo nuevas, ligeramente comprimidas usando una varilla sólida de vidrio Pyrex y luego selladas al vacío. Posteriormente las muestras fueron refundidas siguiendo, una vez más, los procedimientos a), b) y c) descritos arriba, en lo sucesivo este lote de muestras será llamado como "CA" (Compress Annealing). Las condiciones de equilibrio de algunas muestras CA fueron verificadas por rayos-x, encontrándose que los patrones de difracción fueron muy similares a los reportados en el capítulo anterior. En las figuras 5.2-9, 5.2-10 y 5.2-11 se muestran resultados típicos de χ vs T y $1/\chi$ vs T obtenidos para $z=0.30, 0.40$ y 0.90 respectivamente. En esas figuras se nota una reducción apreciable de la histéresis debida a la fase ferro o ferrimagnética con respecto a las muestras de la primera preparación. Este resultado se evidencia claramente cuando se compara la Fig. 5.2-5 con la Fig. 5.2-11, obtenidas para $z=0.90$. En la Fig. 5.2-11 se observa que, a diferencia de la Fig. 5.2-5, en todo el rango de temperatura la curva de $1/\chi$ vs T ZFC y FC están solapadas, es decir, no presentan histéresis alguna. Este resultado, reforzado con el comportamiento lineal de $1/\chi$ observado hasta la temperatura de la transición cuya extrapolación a $1/\chi=0$ arroja un valor de $\theta \sim 85$ K, indica que la interacción magnética de esta muestra es predominantemente antiferromagnética casi ideal del tipo Curie-Weiss.

También, es bien conocido que la condición para que ocurra antiferromagnetismo casi ideal de Curie-Weiss es que los cationes magnéticos estén ordenados en la estructura cristalina del material [2]. Así, se sugiere que en la

muestra $z=0.90$ CA los átomos de Fe deben estar altamente ordenados ocupando las posiciones 2a en la estructura de la estannita ($I\bar{4}2m$), ver Fig. 2.3-5.

Nuevamente los parámetros C y θ fueron estimados usando la ecuación (3.2-43), y los valores resultantes son mostrados en las figuras 5.2-6 y 5.2-7 respectivamente. En el caso de las muestras CA, el error estimado para C fue $\Delta C = \pm 0.2 \times 10^{-3}$ emuK/g el cual es aproximadamente igual al tamaño de los puntos experimentales mostrados en la Fig. 5.2-6, mientras que para θ se estimó $\Delta\theta \leq \pm 10$ K. Se observa de esas figuras que, como era esperado, dentro de los límites de los errores experimentales, los valores de C así como también los de θ (en valor absoluto) aumentan de manera lineal con z. Un punto importante es que los valores experimentales de C obtenidos para las muestras de la primera preparación y las CA fueron, en casi todos los casos, muy similares a los valores teóricos determinados usando la ecuación (3.2-71) con $L=0$, $S=2$, $J=2$ y $g=2$. Este resultado indica que en las muestra del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$ producidas en el presente trabajo, el momento angular L esta "congelado", o sea prácticamente cancelado, y la contribución al momento total J es solo debida al espín S.

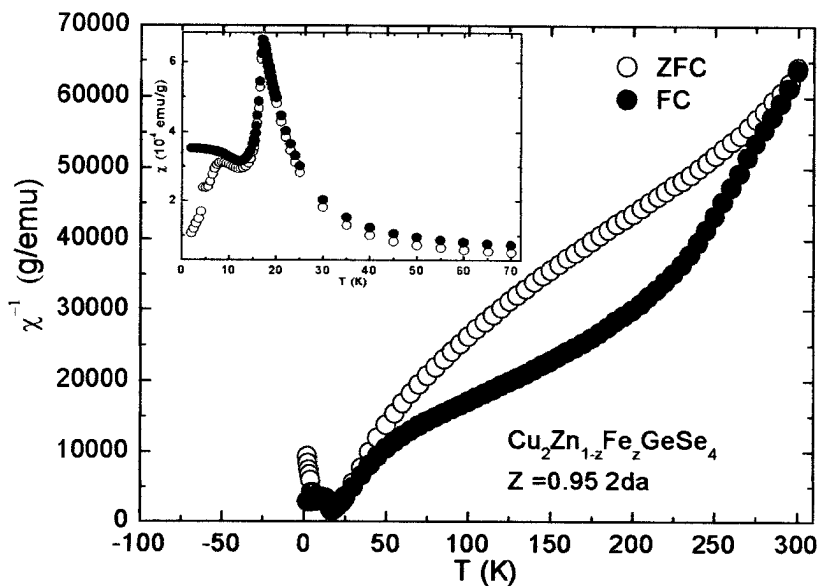


Figura 5.2-8. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.05}\text{Fe}_{0.95}\text{GeSe}_4$: Variación del inverso de la susceptibilidad magnética $1/\chi$ en función de la temperatura T para muestras obtenidas en la "segunda preparación". Círculos abiertos: curva de calentamiento (ZFC). Círculos rellenos: curva de enfriamiento (FC). En el insertado se muestra el máximo indicando que en este rango de T ocurre una transición magnética.

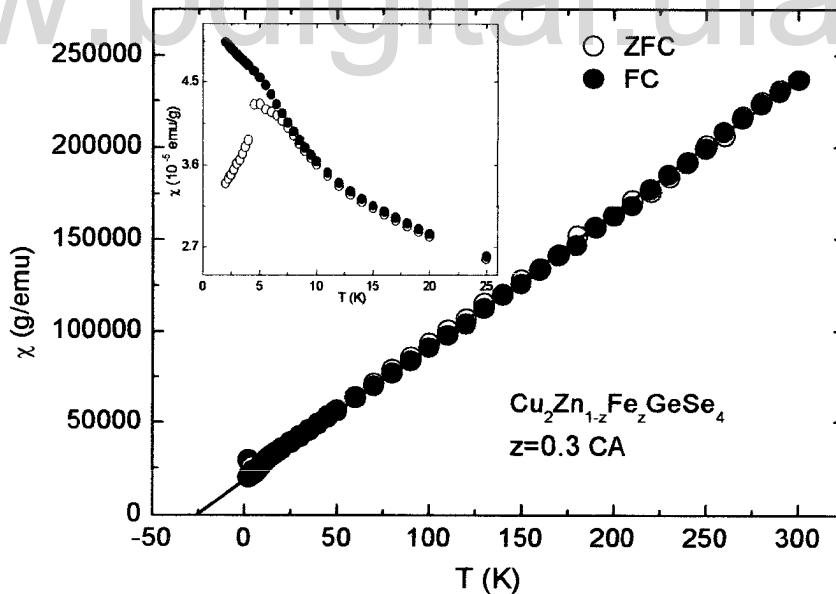


Figura 5.2-9. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.70}\text{Fe}_{0.30}\text{GeSe}_4$: Variación del inverso de la susceptibilidad magnética $1/\chi$ en función de la temperatura T para muestras obtenidas por "compress annealing". Círculos abiertos: curva de calentamiento (ZFC). Círculos rellenos: curva de enfriamiento (FC). En el insertado se muestra el máximo indicando que en este rango de T ocurre una transición magnética.

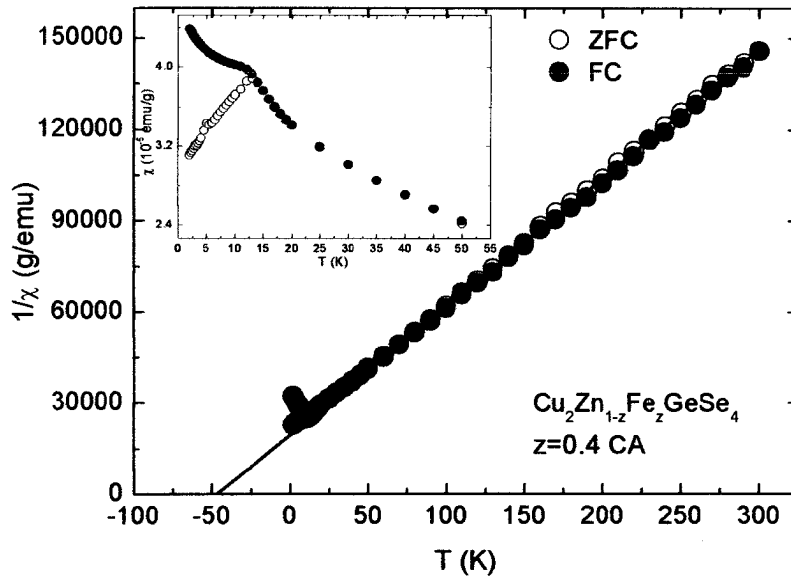


Figura 5.2-10. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.60}\text{Fe}_{0.40}\text{GeSe}_4$: Variación del inverso de la susceptibilidad magnética $1/\chi$ en función de la temperatura T para muestras obtenidas por "compress annealing". Círculos abiertos: curva de calentamiento (ZFC). Círculos rellenos: curva de enfriamiento (FC). En el insertado se muestra el máximo indicando que en este rango de T ocurre una transición magnética.

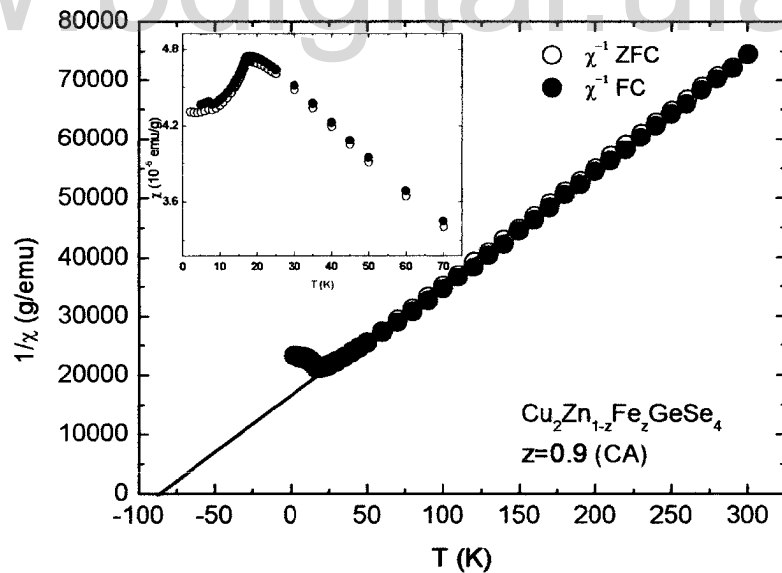


Figura 5.2-11. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.10}\text{Fe}_{0.90}\text{GeSe}_4$: Variación del inverso de la susceptibilidad magnética $1/\chi$ en función de la temperatura T para muestras obtenidas por "compress annealing". Círculos abiertos: curva de calentamiento (ZFC). Círculos rellenos: curva de enfriamiento (FC). En el insertado se muestra el máximo indicando que en este rango de T ocurre una transición magnética.

Se observa en las curvas de $\chi(T)$ insertadas en las Fig. 5.2-9 y 5.2-10 que existe histéresis por debajo de la temperatura a la que toma lugar la transición magnética. Estos resultados contrastan con la ausencia de histéresis en la curva $\chi(T)$ insertada en la Fig. 5.2-11 para $z=0.90$ CA. Tal como se indicó arriba, esta ausencia de histéresis indica que los átomos magnéticos están completamente ordenados en la red cristalina, presentando material antiferromagnetismo casi ideal de Curie-Weiss.

Una de las posibles razones para que aparezca histéresis por debajo de la temperatura de transición, es que los átomos de Fe estén desordenados, ocupando posiciones al azar en la estructura cristalina. Este desorden cristalográfico del Fe se traduce en desorden magnético (de los espines) y por lo tanto en frustración para que ocurra el alineamiento antiferromagnético entre los espines interactuantes. Este comportamiento es típico del llamado estado vidrio de espín (spin-glass state). Sin embargo también se pueden considerar otros probables mecanismos que podrían producir histéresis por debajo de la transición antiferromagnética, estos se dan a continuación:

- 1) En un material antiferrimagnético puede ocurrir que exista una contribución ferrimagnética débil por debajo de la temperatura de Néel, T_N . Esta contribución ha sido observada en materiales similares [6] y se produce cuando, por debajo de T_N , los espines alineados de manera antiferromagnética se desvían un pequeño ángulo con el eje de fácil magnetización, esto se ilustra en la Fig. 5.2-12. De manera que el momento magnético tiene una componente en el plano basal (ab o xy), la cual es causante del ferromagnetismo débil y así de la ocurrencia de histéresis (spin canting).
- 2) Si el material presenta una cierta cantidad de aceptores o donores no ionizados, se pueden formar polarones magnéticos ligados. Entonces, la interacción entre los espines espontáneos de los polarones magnéticos ligados podría producir alineamiento ferromagnético y por tanto un espín resultante, el cual sería responsable de la histéresis observada.
- 3) También, podrían darse el caso de que a bajas temperaturas los efectos debidos a la anisotropía cristalina sean importantes, ya que por debajo de cierta

temperatura puede ocurrir que los efectos térmicos sean despreciables de manera que la anisotropía pueda influenciar la dirección de los espines cuando el campo aplicado es pequeño o cero. De manera que, en muestras policristalinas, los "cristalitos" pueden actuar de manera similar a los dominios magnéticos produciendo histéresis.

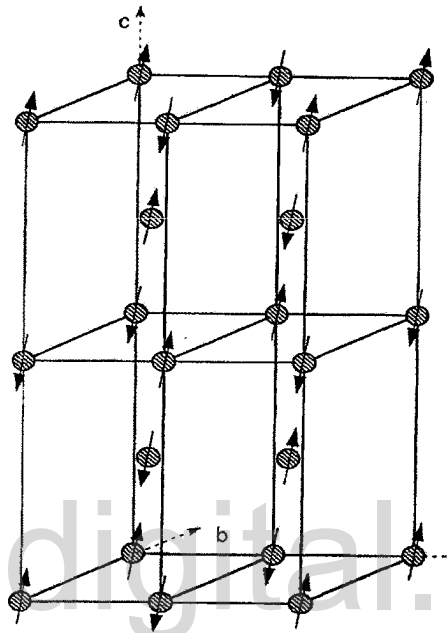


Figura 5.2-12. Disposición de los espines en un material antiferromagnético con una débil componente ferromagnética.

Los valores de los parámetros magnéticos, C , θ y T_N , obtenidos de las diferentes curvas de χ vs T y $1/\chi$ vs T se muestran en la tabla 5.2-1.

Tabla 5.2-1. Valores de la constante de Curie C_{exp} , C_{teo} (J=2 y J=4), temperatura de transición T_N , y temperatura de Curie-Weiss θ para el sistema de aleaciones $Cu_2Zn_{1-z}Fe_2GeSe_4$ para muestras obtenidas por diversas síntesis.

Muestras: "Primera Preparación"					
z	$C_{experimental} \times 10^{-3}$ (emu.K/g)	$C_{teórico} \times 10^{-3}$ (emu.K/g) J=2	$C_{teórico} \times 10^{-3}$ (emu.K/g) J=4	T_N (K)	$-\theta$ (K)
0.40	2.65	2.08	3.90	11.99	59
0.70	4.62	3.66	6.86	-	77
0.80	4.21	4.18	7.85	-	80
0.85	-	4.45	8.35	15.75	89
0.90	4.59	4.72	8.85	16.25	85
0.95	5.25	4.99	9.36	16	89
1.00	5.86	5.17	9.70	19	92
Muestras: "Segunda Preparación"					
0.50	4.40	2.60	4.88	16.99	50
0.80	-	4.18	7.85	-	76
1.00	5.12	5.17	9.70	-	-
Muestras: "Annealing Compress"					
0.20	1.74	1.04	1.94	5	22
0.30	1.38	1.56	2.92	7	27
0.40	2.37	2.08	3.90	13	44
0.50	3.12	2.60	4.88	4	60
0.60	3.41	3.13	5.87	18	64
0.90	4.92	4.72	8.85	17.25	87

5.3 Sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$

Las muestras del sistema de aleaciones $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$ se crecieron de la manera similar a las de la primera preparación. Las medidas de susceptibilidad magnética χ fueron realizadas siguiendo el mismo procedimiento indicado anteriormente. En relación con el trabajo realizado previamente sobre las propiedades magnéticas de compuestos del tipo $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$ con $\text{II} = \text{Fe}^{+2}$ y Mn^{+2} , Guen and Glaunsinger [7] midieron la susceptibilidad magnética, usando una balanza de Faraday, en muestras monocristalinas y policristalinas de $\text{Cu}_2\text{MnSiS}_4$, $\text{Cu}_2\text{MnGeS}_4$, $\text{Cu}_2\text{FeGeS}_4$, $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{MnGeSe}_4$ y $\text{Cu}_2\text{MnSnSe}_4$. Esos resultados mostraron que en los primeros cuatro (4) compuestos la interacción predominante entre los iones magnéticos es antiferromagnética, mientras que en los dos (2) últimos, $\text{Cu}_2\text{MnGeSe}_4$ y $\text{Cu}_2\text{MnSnSe}_4$, es ferromagnética. Sin embargo, de acuerdo a las medidas magnéticas de Chen et al [1], las cuales se realizaron usando un magnetómetro SQUID en varias muestras policristalinas de compuestos $\text{I}_2\text{-Mn-IV-VI}_4$ con $\text{I} = \text{Cu}$, $\text{IV} = \text{Si, Ge, Sn, Pb}$ y $\text{VI} = \text{Se, Te}$, estos autores encontraron que la interacción predominante de los dos (2) compuestos ($\text{Cu}_2\text{MnGeSe}_4$ y $\text{Cu}_2\text{MnSnSe}_4$) es antiferromagnética. Recientemente, en trabajo hecho sobre las propiedades magnéticas del sistema $\text{Cu}_2\text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$ [8], se encontró que el compuesto $\text{Cu}_2\text{MnGeSe}_4$ es antiferromagnético del tipo Curie-Weiss casi ideal. Este resultado está de acuerdo con los datos de Chen et al [1], pero en conflicto con los resultados de Guen and Glaunsinger [7] para este compuesto.

La curva de $1/\chi$ vs T obtenida en este trabajo para el compuesto $\text{Cu}_2\text{MnGeSe}_4$ se muestra en la Fig. 5.3-1, la curva de χ vs T se ilustra en el insertado. Se observa en esta figura que las curvas de $1/\chi(T)$ obtenidas durante el calentamiento (ZFC) y en el enfriamiento (FC) son muy similares. También, se aprecia en esa figura que la dependencia de $1/\chi$ con T es lineal hasta la temperatura de transición y la extrapolación a $1/\chi=0$ arroja un valor negativo para la temperatura $\theta = -21$ K indicando que la interacción es antiferromagnética.

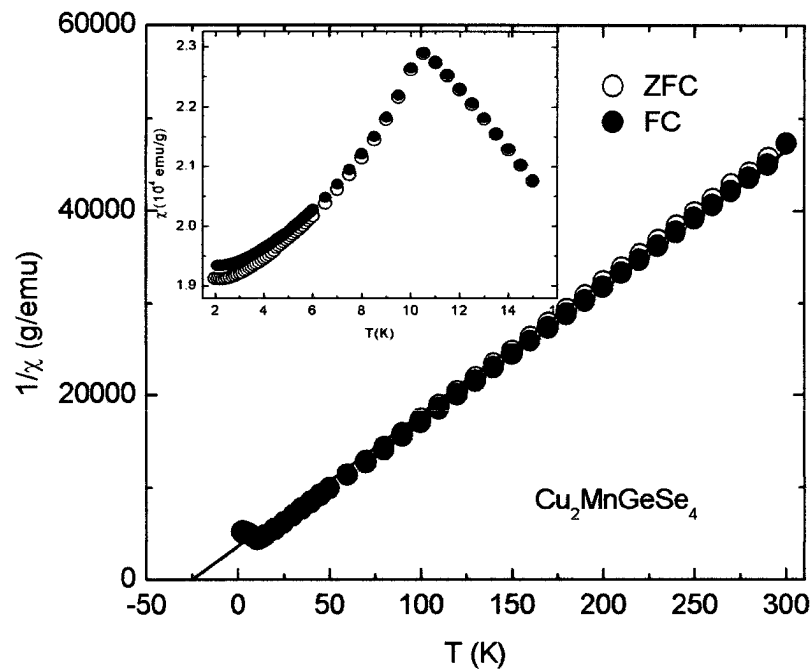


Figura 5.3-1. $\text{Cu}_2\text{MnGeSe}_4$: Variación del inverso de la susceptibilidad magnética $1/\chi$ en función de la temperatura T . Círculos abiertos: curva de calentamiento (ZFC). Círculos rellenos: curva de enfriamiento (FC). En el insertado se muestra la transición magnética que ocurre a $T_N=10.5$ K.

En este caso se descarta la existencia del vidrio de espín (spin-glass state), debido a que la pequeña cantidad de histéresis observada en la curva de χ vs T insertada en la Fig. 5.3-1 ocurre para temperaturas $T \leq 6$ K, la cual es muy por debajo de la temperatura de Néel $T_N = 10.5$ K. Este resultado sugiere que, tal como fue señalado anteriormente, esta histéresis es ocasionada por la anisotropía cristalina que se hace notable en el rango $T \leq 6$ K. Por lo tanto, la variación lineal de $1/\chi$ con T resultante junto con la ausencia de histéresis inmediatamente por debajo de la temperatura de transición observada en χ vs T indican que el $\text{Cu}_2\text{MnGeSe}_4$ es antiferromagnético ideal del tipo Curie-Weiss. Esos resultados están en buen acuerdo con los reportados por Chen et al [1] y confirman que el compuesto $\text{Cu}_2\text{MnGeSe}_4$ es efectivamente antiferromagnético casi ideal.

En relación con las aleaciones, resultados representativos de las dependencias de $1/\chi$ y χ con T en cada región del diagrama obtenidas en $z=0.25$, 0.40, 0.70, 0.75, 0.80 y 0.90 se muestran en las figuras 5.3-2, 5.3-3, 5.3-4, 5.3-5, 5.3-6 y 5.3-7 respectivamente. Los resultados de las figuras 5.3-3 y 5.3-4 corresponden a las muestras $z=0.40$ y 0.70 en las cuales se encontró que presentan varias fases, ver Fig. 4.5-9, por lo tanto no serán discutidas, y se dan como referencia para trabajo futuro. Los resultados de χ vs T obtenidos en la región $z<0.35$ no mostraron picos debidos a transiciones magnéticas, esto se ilustra en la Fig. 5.3-2 para $z=0.25$. También se aprecia en esta figura que en la región $T>50\text{K}$, los valores de $1/\chi$ varían linealmente con T, indicando un comportamiento paramagnético en este rango de temperatura. Por debajo de 50 K los datos de $1/\chi$ se desvían de la forma lineal, este proceder podría ser debido al inicio de una transición probablemente antiferromagnética del tipo vidrio de espín, que ocurriría por debajo del límite inferior de temperatura disponible el SQUID. Los resultados de χ vs T y $1/\chi$ vs T obtenidos para $z\geq 0.75$ son similares a los ilustrados en la Fig. 5.3-1 para el compuesto $\text{Cu}_2\text{MnGeSe}_4$. Tal como se indicó arriba, se descarta la existencia de estados vidrio de espín (spin-glass states) en el rango de composición $z\geq 0.75$ debido a que la pequeña cantidad de histéresis observada en las curvas de χ vs T insertadas en las figuras 5.3-1 a la 5.3-7 ocurre para temperaturas $T\leq 6\text{K}$, la cual está muy por debajo de la temperatura de Néel T_N .

Comportamientos similares se han observado en muestras antiferromagnéticas ideales con alta anisotropía, tales como las del tipo $\text{Mn-III}_2\text{-VI}_4$ [9], lo que lleva a que se presenten ejes de fácil magnetización y se produzcan transiciones del tipo spin-flop. En estos casos la histéresis en las curvas ZFC-FC se presenta cuando el campo aplicado es mayor que la energía de anisotropía que orienta a los momentos magnéticos en una dirección dada y que la energía de agitación térmica que tiende a desordenarlos.

La variación de la temperatura de transición magnética, T_N , como función de la composición z , se muestra en la Fig. 5.3-8. Los resultados obtenidos en este trabajo indican que en las muestras del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$ con estructura wurtz-estannita ($Pmn2_1$) la interacción entre los iones de Mn^{2+} es del tipo antiferromagnética de Curie-Weiss casi ideal. Los valores de los parámetros C y θ fueron estimados de la manera usual, con la ecuación (3.2-43) pero tomando $L=0$, $J=S=5/2$ para el ion Mn^{2+} y sus respectivas variaciones con la composición, C vs z y θ vs z , se muestran en las figuras 5.3-9 y 5.3-10 respectivamente. Se puede apreciar de la Fig. 5.3-9 que, dentro de los límites de error experimental, los valores de C aumentan linealmente con la composición z . Este resultado sugiere que, en cada caso, los valores obtenidos de C y por ende de θ , correspondieron a la fase principal del material independientemente de la coexistencia de fase(s) secundaria(s). En relación con la temperatura θ , se aprecia en la Fig. 5.3-10 que la sección se divide en tres regiones, lo que está de acuerdo con los datos de rayos-x (Figuras 4.3-7, 4.3-8 y 4.3-9) y el diagrama de fases T vs z del sistema (Fig. 4.5-9). Se observa que en la región estannita α , los valores de θ aumentan con z hasta aproximadamente -30 K a $z=0.35$ donde aparece la segunda fase wurtz-estannita δ . Desde aproximadamente $z=0.4$ la temperatura θ permanece constante hasta $z\sim 0.725$. Inmediatamente arriba de esta composición, el valor de θ decae bruscamente de -30 al valor $\theta=-10$ K a $z=0.75$, indicando que alrededor de esta composición toma lugar la transición $\alpha+\delta+\text{MnSe}_2 \rightarrow \delta$.

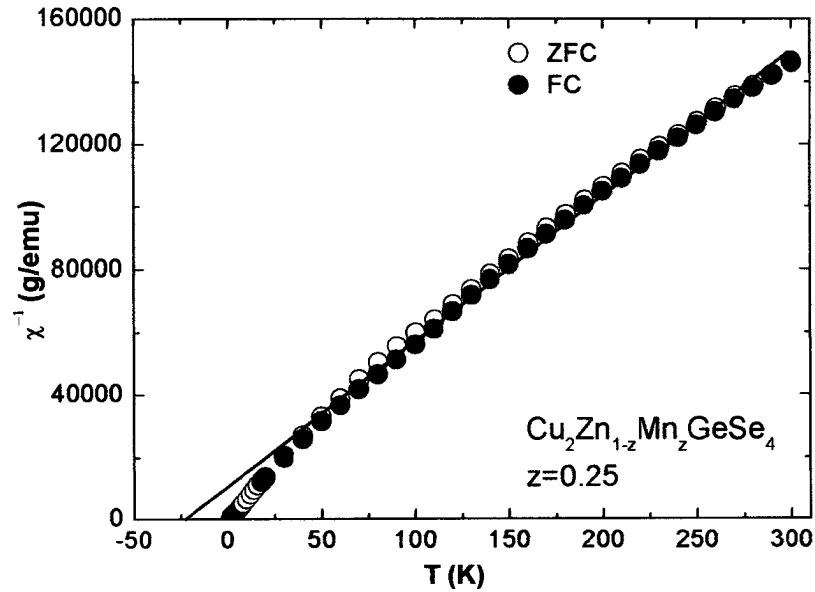


Figura 5.3-2. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{GeSe}_4$: Variación del inverso de la susceptibilidad magnética $1/\chi$ en función de la temperatura T . Círculos abiertos: curva de calentamiento (ZFC). Círculos rellenos: curva de enfriamiento (FC).

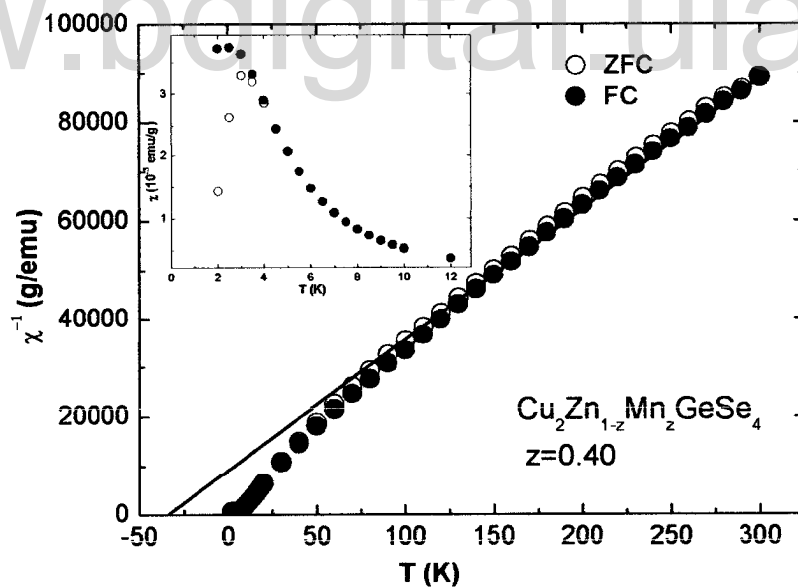


Figura 5.3-3. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.60}\text{Mn}_{0.40}\text{GeSe}_4$: Variación del inverso de la susceptibilidad magnética $1/\chi$ en función de la temperatura T . Círculos abiertos: curva de calentamiento (ZFC). Círculos rellenos: curva de enfriamiento (FC). En el insertado se muestra la transición magnética que ocurre a $T_N=3.0$ K.

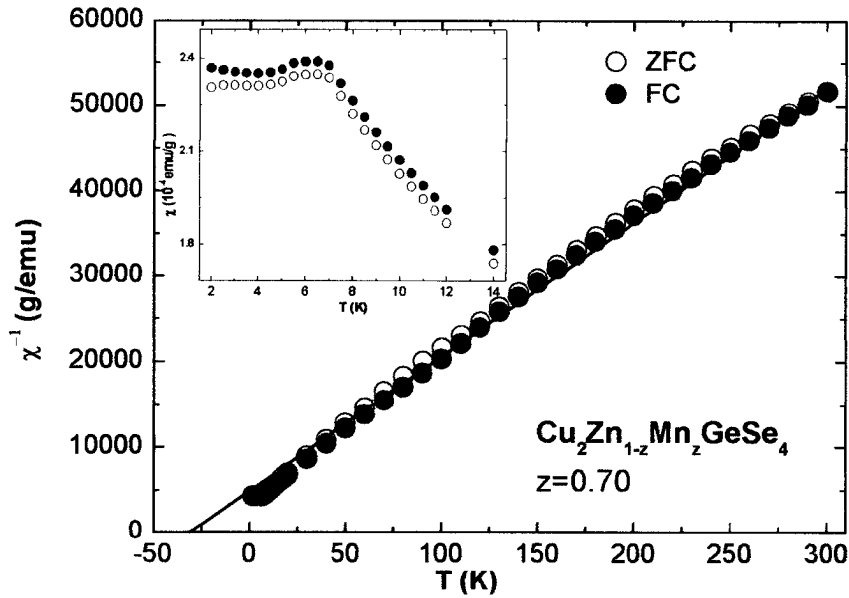


Figura 5.3-4. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.30}\text{Mn}_{0.70}\text{GeSe}_4$: Variación del inverso de la susceptibilidad magnética $1/\chi$ en función de la temperatura T . Círculos abiertos: curva de calentamiento (ZFC). Círculos rellenos: curva de enfriamiento (FC). En el insertado se muestra la transición magnética que ocurre a $T_N=6.5$ K.

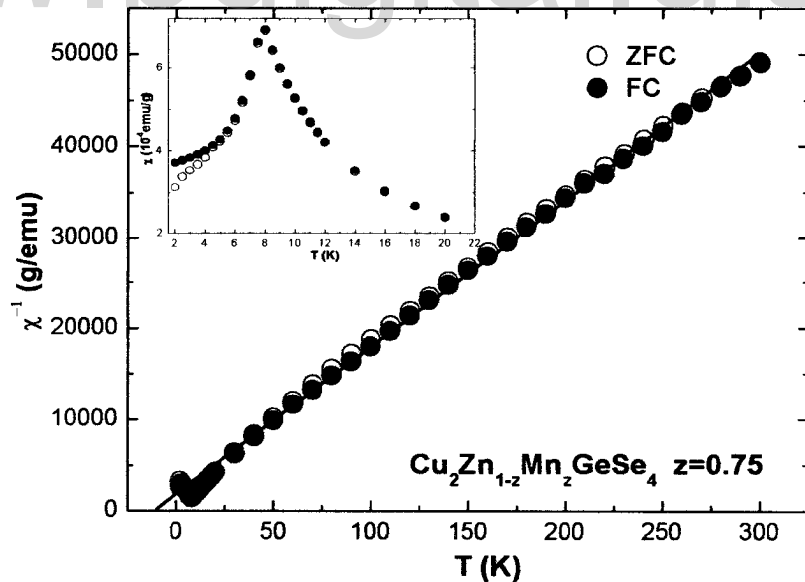


Figura 5.3-5. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{GeSe}_4$: Variación del inverso de la susceptibilidad magnética $1/\chi$ en función de la temperatura T . Círculos abiertos: curva de calentamiento (ZFC). Círculos rellenos: curva de enfriamiento (FC). En el insertado se muestra la transición magnética que ocurre a $T_N=8.0$ K.

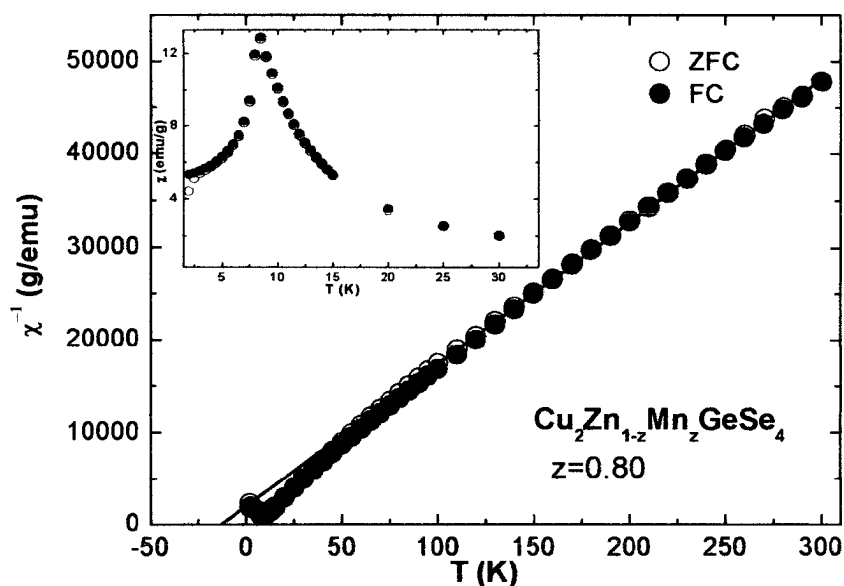


Figura 5.3-6. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.20}\text{Mn}_{0.80}\text{GeSe}_4$: Variación del inverso de la susceptibilidad magnética $1/\chi$ en función de la temperatura T . Círculos abiertos: curva de calentamiento (ZFC). Círculos rellenos: curva de enfriamiento (FC). En el insertado se muestra la transición magnética que ocurre a $T_N=8.5$ K.

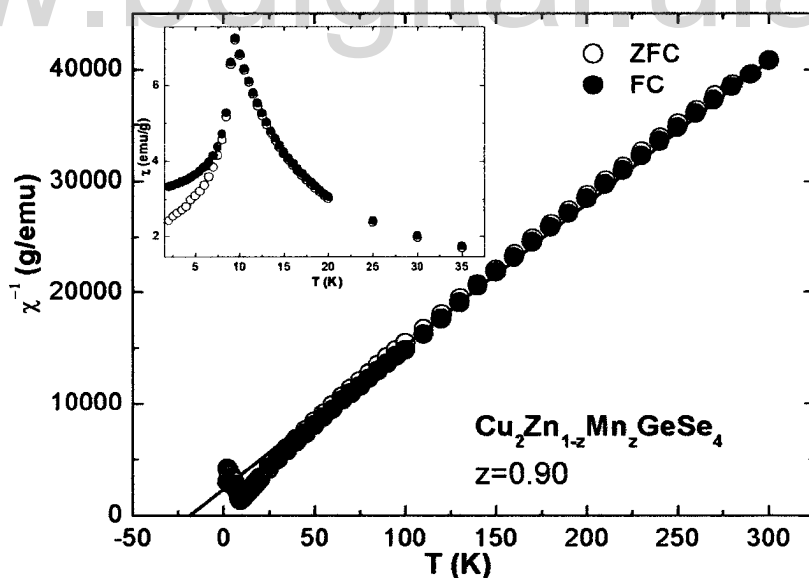


Figura 5.3-7. $\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.10}\text{Mn}_{0.90}\text{GeSe}_4$: Variación del inverso de la susceptibilidad magnética $1/\chi$ en función de la temperatura T . Círculos abiertos: curva de calentamiento (ZFC). Círculos rellenos: curva de enfriamiento (FC). En el insertado se muestra la transición magnética que ocurre a $T_N=9.5$ K.

El cambio abrupto en θ ($\Delta\theta \sim 20$ K) hacia valores menores es consistente con el aumento abrupto que sufre el volumen V de la estructura wurtz-estannita, ilustrado en la Fig. 4.3-10 para $z \geq 0.75$. Esta disminución en θ , indica que en el nuevo ordenamiento de los cationes, los iones magnéticos están más ordenados que en la fase precedente lo que es consistente y es reforzado con la ausencia de histéresis por debajo de la temperatura de transición magnética. Entonces a partir de 0.75, la temperatura θ crece, dentro de los límites del error experimental, linealmente con z hasta $\theta = -21$ K para $\text{Cu}_2\text{MnGeSe}_4$.

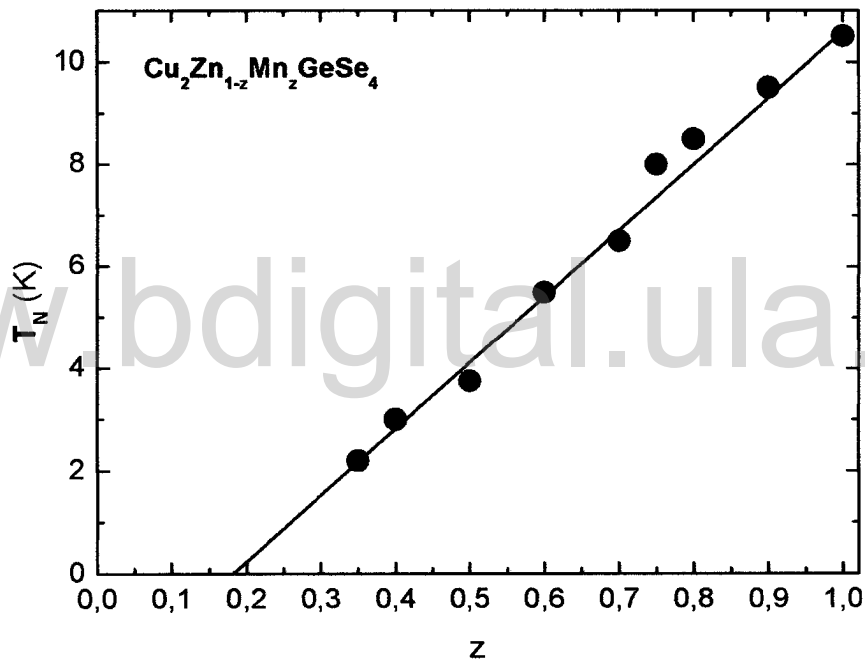


Figura 5.3-8. Valores de la temperatura de transición T_N en función de la composición z , para el sistema de aleaciones $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$.

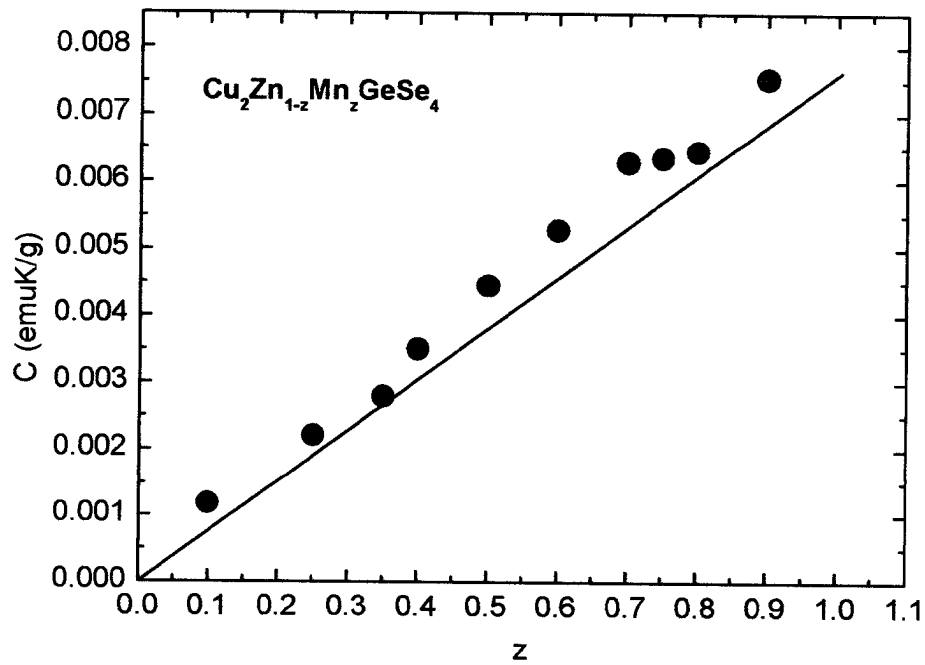


Figura 5.3-9. Valores de la constante de Curie C en función de z, para el sistema de aleaciones $Cu_2Zn_{1-z}Mn_zGeSe_4$.

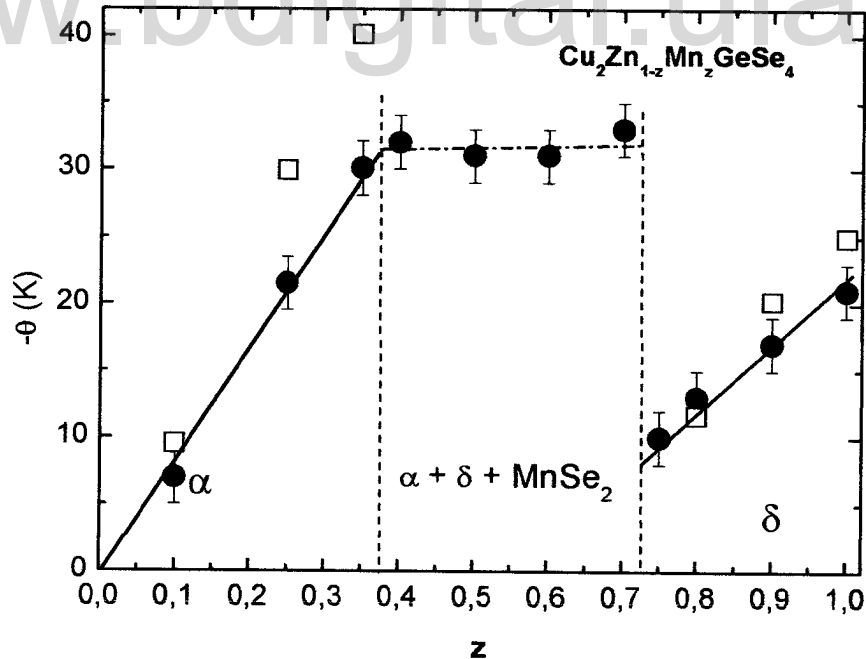


Figura 5.3-10. Valores de la temperatura de Curie-Weiss θ en función de z, para el sistema de aleaciones $Cu_2Zn_{1-z}Mn_zGeSe_4$.

Los valores de los parámetros magnéticos, C, theta y T_N , obtenidos de las diferentes curvas de χ vs T y $1/\chi$ vs T se muestran en la tabla 5.3.1

Tabla 5.3-1. Valores de la constante de Curie C_{exp} , $C_{teo (J=2)}$, temperatura de transición T_N , y temperatura de Curie-Weiss θ para el sistema de aleaciones $Cu_2Zn_{1-z}Mn_zGeSe_4$.

$Cu_2Zn_{1-z}Mn_zGeSe_4$					
z	$C_{experimental} \times 10^{-3}$	$C_{teórico} \times 10^{-3}$	T_N (K)	$-\theta$ (K) ZFC	$-\theta$ (K) FC
	(emu.K/g)	(emu.K/g) J=2			
0.10	1.18	0.75	-	9.53	7.00
0.25	2.20	1.89	-	-	21.51
0.35	2.79	2.65	2.20	-	30.07
0.40	3.50	3.04	3.00	-	32.00
0.50	4.45	3.80	3.75	-	31.00
0.60	5.28	4.57	5.50	-	31.00
0.70	6.28	5.34	6.50	-	33.00
0.75	6.35	5.73	8.00	-	10.00
0.80	6.45	6.12	8.50	11.64	13.00
0.90	7.53	6.89	9.50	20.21	17.00
1.00	-	7.67	10.50	25.00	21.00

REFERENCIAS

1. X. L. Chen, A-M. Lamarche, G. Lamarche and J. C. Woolley., *J. Phys.: Condens. Matter* **5**, 7143-7154, (1993).
2. E. Quintero, M. Quintero, E. Moreno, L. Lara, M. Morocoima, F. Pineda, P. Grima, R. Tovar, P. Bocaranda, J. A. Henao, M. A. Macías; *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **71**, 993-998, (2010).
3. E. Quintero, *Características Estructurales y Propiedades Magnéticas de los Sistemas $Cu_2Cd_{1-z}Fe_zGeSe_4$ y $Cu_2Cd_{1-z}Mn_zGeSe_4$* , Tesis de Doctorado, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela, (2005).
4. M. Quintero, R. Tovar, A. Barreto, E. Quintero, A. Rivero, J. González, G. Sánchez Porras, J. Ruiz, P. Bocaranda, J. M. Broto, H. Rakoto and R. Barbaste, *Physics Status Solidi (b)* **209**, 135, (1998).
5. Adalberto Barreto, *Propiedades Cristalográficas de los compuestos de la familia $I_2-Fe-IV-VI_4$* , Tesis de Licenciatura, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela, (1999).
6. T. Fries *et al.*, *Phys. Rev. B* **56**, 5424, (1997).
7. L. Guen, W. S. Glaunsinger, *Journal Solid State Chemistry* **35**, 10, (1980).
8. E. Quintero, R. Tovar, M. Quintero, M. Morocoima, J. Ruiz, G. Delgado, J.M. Broto, H. Rakoto; *Physica B* **320**, 384–387, (2002).
9. M. Morocoima, Tesis de Doctorado, Universidad de Los Andes, (2005).

CONCLUSIONES

Este trabajo se basó en el estudio y caracterización de sistemas de aleaciones del tipo $I-II_z-M_{1-z}-IV-VI_4$, mas específicamente de los sistemas semiconductores magnéticos $Cu_2Zn_{1-z}Fe_zGeSe_4$ y $Cu_2Zn_{1-z}Mn_zGeSe_4$.

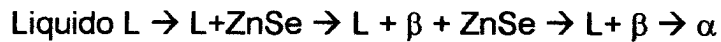
Estos sistemas fueron caracterizados por diversas técnicas experimentales, tales como: difracción de rayos-x, análisis térmico diferencial y medidas de susceptibilidad magnética.

Los resultados de rayos-x confirmaron que, a temperatura ambiente, los compuestos $Cu_2ZnGeSe_4$ y $Cu_2FeGeSe_4$ cristalizan en la fase α con la estructura tetragonal estannita ($I\bar{4}2m$). Como era de esperarse, la misma fase α fue observada en todo el rango de composición para el sistema $Cu_2Zn_{1-z}Fe_zGeSe_4$. En este sistema, no se fue posible establecer la forma como varían los parámetros de la red a y c con la composición z . Este resultado fue asociado con la similitud entre los valores de los parámetros de cristalinos de los compuestos extremos, de tal manera que la variación de los valores de a y c con la composición z es enmascarada por la dispersión de los puntos experimentales.

En relación con el sistema $Cu_2Zn_{1-z}Mn_zGeSe_4$, se encontró que, a temperatura ambiente, los compuestos extremos poseen estructuras cristalinas y/o grupos espaciales diferentes, es decir $Cu_2ZnGeSe_4$ es α tetragonal estannita $I\bar{4}2m$, mientras que $Cu_2MnGeSe_4$ es δ ortorrómbico wurtz-estannita $Pmn2_1$. Como era esperado se observaron dos regiones monofásicas una, α entre $0 \leq z < 0.375$ y la otra δ entre $0.725 < z \leq 1.00$, separadas por una región bifásica $\alpha + \delta$ en el rango $0.375 \leq z \leq 0.725$. En algunos difractogramas se observaron picos adicionales los cuales pudieron ser asociados con la presencia de $MnSe_2$ como fase secundaria.

Las medidas de análisis térmico diferencial ATD junto con los resultados de rayos-x permitieron postular los diagramas de fases de los sistemas estudiados. Para el sistema $Cu_2Zn_{1-z}Fe_zGeSe_4$, se definieron las fronteras de fase en el diagrama de fases construido a partir de las temperaturas de transición reflejadas en los

termogramas correspondientes. El tipo de fusión del compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ se estableció que es incongruente, mientras que el del $\text{Cu}_2\text{FeGeSe}_4$ no se pudo determinar debido a los efectos de sobreenfriamiento que se presentan en el rango $0.925 \leq z \leq 1.00$. Se sugiere que el proceso de enfriamiento de una aleación del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$ con $z < 0.9$ se puede representar por la siguiente relación,



Esta relación nos indica que el presente sistema envuelve cuatro (4) fases (L, ZnSe, β y α) y ocurren cuatro (4) transiciones de fases. También, de esta relación se desprende que la fase α resulta de una reacción pseudo-binaria del tipo peritética, y por lo tanto existe una línea horizontal invariante $\text{L} + \beta \rightarrow \alpha$.

El diagrama de fases del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$ resultó ser más complejo. En este caso, el diagrama se pudo dividir en tres (3) regiones. De manera que se concluye que el proceso de enfriamiento para cada región puede resumirse como,

- 1) Región $0 \leq z < 0.375$: Líquido $\text{L} \rightarrow \text{L} + \text{ZnSe} \rightarrow \text{L} + \beta + \text{ZnSe} \rightarrow \text{L} + \beta \rightarrow \alpha$. Esta relación es similar a la obtenida para el sistema con Fe.
- 2) Región $0.375 < z < 0.725$: no fue posible proponer las fronteras entre las fases $\alpha + \delta$. También, se observaron trazas de MnSe_2 , las que dificultaron la solución del diagrama. De manera que no se sugiere la relación de enfriamiento para este rango.
- 3) Región $0.70 < z \leq 1.0$: se observó la presencia de efectos de sobreenfriamiento. Por lo tanto, el tipo de fusión así como también proceso de enfriamiento no se pudieron determinar.

Se concluye que, en el caso del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$, los valores de la temperatura de Debye θ_D y de la velocidad del sonido v_s , estimados a partir de la relación de Lindemann, aumentan de manera lineal con la composición z .

Sin embargo, para el $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$, se encontró que en la región α ($0 \leq z < 0.375$) ambos θ_D y v_s aumentan al incrementarse z . Mientras que en la región δ ($0.70 < z \leq 1.0$), los valores de θ_D y v_s decrecen al aumentar la composición z .

Las curvas de susceptibilidad magnética de las muestras del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$ correspondientes a la primera y segunda preparación indican que estas presentan un comportamiento ferro o ferrimagnético, en estas se observó la presencia de histéresis magnética en dichas curvas entre 250 y 50K aproximadamente. Para el caso de las muestras preparadas por *compress annealing*, se nota que la histéresis es reducida considerablemente, estando solapadas las curvas ZFC y FC; lo que indica que el tipo de ordenamiento de las mismas es del tipo AF casi ideal. De estas observaciones se puede concluir que la historia térmica de un material es de gran importancia pues del ordenamiento que posean los iones magnéticos en la red, es decir de forma ordenada o desordenada, dependerá el tipo de ordenamiento magnético del mismo; así como también dicha historia térmica puede favorecer la aparición o no de fases magnéticas secundarias que podrían no ser reflejadas en los patrones de difracción pero que afectarán los resultados magnéticos.

En relación al sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$ se obtuvo que el compuesto $\text{Cu}_2\text{MnGeSe}_4$ tiene un ordenamiento del tipo antiferromagnético casi ideal, donde la histéresis en temperatura no es apreciable, descartándose la existencia de estados vidrios de espín (spin-glass states). Los valores de la temperatura de Curie-Weiss θ obtenidos reflejan la transición de tipo cristalográfica que presenta este sistema, ya que los iones magnéticos se ubican en posiciones cristalográficas diferentes dependiendo de la estructura adoptada, siendo la intensidad de interacción entre iones $\text{Mn}^{+2}\text{-Mn}^{+2}$ mayor o menor de acuerdo a su disposición en la red catiónica.

Es importante resaltar que son necesarios trabajos futuros para el mejoramiento de la técnica de preparación y lograr determinar el tratamiento térmico adecuado para la producción de este tipo de materiales enfocados para una determinada aplicación tecnológica.

APÉNDICES

APÉNDICE 1: MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO ANALÍTICO (ASEM)

Introducción [1]

Un microscopio se puede considerar como un aparato que amplifica las dimensiones de un objeto. Todo microscopio se puede descomponer en tres partes principales: sonda, interacción sonda-objeto y detección del producto de la interacción. La *sonda* es la partícula o radiación que se envía contra el objeto que se desea ampliar, por ejemplo electrones en el caso del microscopio electrónico; la *interacción* es el proceso de “comunicación” entre la sonda incidente y la muestra que se quiere ver. Durante ésta interacción, el objeto le transmite información a la sonda, que por último es *detectada* mediante un sistema óptico adecuado para ello. La combinación de estos tres elementos dan lugar a los tipos de microscopios existentes que son: óptico, electrónico y los llamados microscopios de campo cercano. En el presente trabajo se tratará sobre microscopía electrónica de barrido analítico ASEM (“Analytical Scanning Electron Microscope”), la cual consiste en el acoplamiento de un microscopio electrónico de barrido (SEM) con la técnica de espectroscopia de rayos-x por dispersión de energía (EDX).

En el SEM, un haz de electrones puede ser generado por un filamento incandescente (efecto termoiónico) y su emisión controlada por una pieza que se encuentra a un potencial negativo variable (*bias*) denominado Cilindro de Wehnelt y, que además, funge como lente electroestática ya que es el responsable que se forme el primer punto de convergencia del haz (primer *cross-over*). La combinación del filamento y el cilindro de Wehnelt es lo que se conoce como cátodo. Los electrones emitidos son acelerados por una rejilla cercana polarizada positivamente (ánodo). El conjunto conformado por el cátodo y el ánodo es conocido como cañón de electrones. Este haz de electrones, en su viaje a través del vacío, tiende a separarse debido a las fuerzas de repulsión electrostáticas que actúan entre ellos. Un campo magnético, generado por unas bobinas (lentes magnéticas), se encarga de focalizar

el haz y condensarlo. Por último, en su camino hacia la muestra, el haz es deflelado hacia un punto mediante bobinas electromagnéticas, de manera que estas permiten realizar un barrido en la zona que se desea estudiar. El esquema de funcionamiento del Microscopio Electrónico de Barrido es mostrado en la figura 1-1.

Cuando el haz de electrones incide sobre un punto de la muestra, se llevan a cabo simultáneamente tanto interacciones elásticas como inelásticas que son, en definitiva, las generadoras de las señales usadas en esta técnica. Es así como los electrones secundarios, fundamentalmente, y, en menor medida, los electrones retrodispersados son los responsables de la formación de la imagen, que es la esencia del SEM. Los primeros producto de la interacción inelástica electrón-muestra y los segundos como consecuencia de la interacción elástica. Los rayos-x (continuos y característicos) son otra de las señales generadas por la interacción inelástica, permitiendo los rayos-x característicos realizar el análisis químico elemental de la muestra, a través de la técnica conocida como espectroscopia de rayos-x por dispersión de energía (EDX). La combinación SEM - EDX es a lo que se le denomina Microscopía Electrónica de Barrido Analítico que, en definitiva, fue la técnica utilizada en esta tesis. Es de hacer notar que muchas otras señales se producen, ej. Cátodoluminiscencia, pero solo serán aprovechadas si se posee el detector específico. Estas señales se presentan en la figura 1-2.

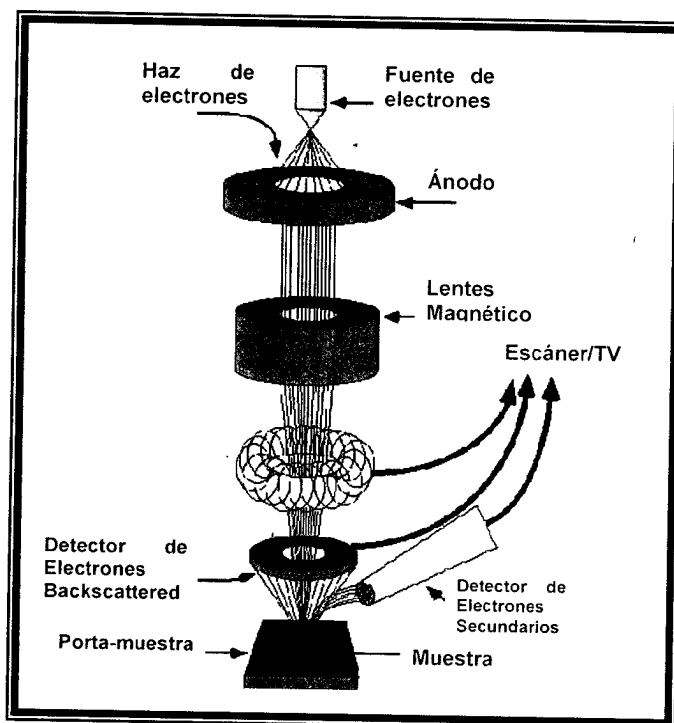


Figura 1-1. Esquema del funcionamiento del Microscopio Electrónico de Barrido Analítico (ASEM)

www.bdigital.ula.ve

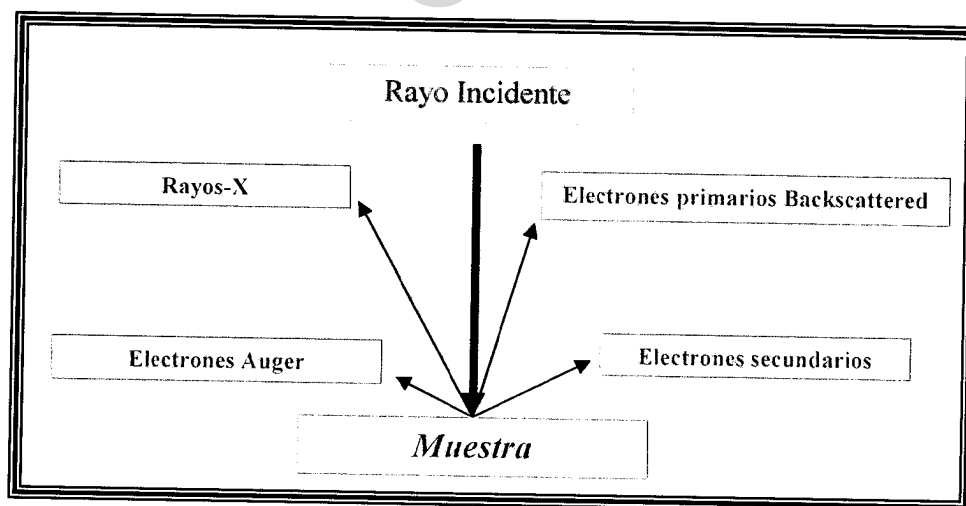


Figura 1-2. Naturaleza de las señales emitidas, cuando el haz de electrones interacciona con la muestra.

La imagen en el SEM se forma de la manera siguiente: El haz incide punto a punto (pixel a pixel) sobre el área observada y produce, desde cada uno de ellos, un número de electrones secundarios. El número de electrones secundarios producidos en el proceso de interacción depende tanto del material (cuanto mayor es el número atómico mayor es la emisión) como de su forma (la emisión sobre una zona rugosa, borde o arista es mayor, debido entre otras cosas a la mayor concentración de carga en esos puntos). De cada punto (o pixel) un detector recoge el número de electrones secundarios emitidos por la muestra y, por medio de la electrónica, se obtiene la imagen en un tubo de rayos catódicos (monitor) que se encuentra sincronizado uno a uno con el área de la muestra barrida por el haz.

La principal ventaja de este microscopio es la facilidad en su manejo combinada con una buena resolución. Por otra parte, las imágenes obtenidas presentan una amplia profundidad de campo, que posibilita el estudio de muestras rugosas o microcristales. Dentro de los inconvenientes cabe destacar que la muestra en estudio debe ser conductora.

Parte experimental

Para el estudio de varios fragmentos cristalinos, las medidas se realizaron haciendo uso del microscopio electrónico de barrido marca Hitachi modelo S-2500 ubicado en el Laboratorio de Análisis Químico y Estructural de Materiales (LAQUEM) del Departamento de Física de la Facultad de Ciencias de la ULA. Este equipo tiene acoplado las facilidades analíticas de un EDX marca THERMONORAN modelo System Six.

El análisis químico para verificar la estequiometría de la muestra, se realizó tomando 3 puntos en el área seleccionada de la muestra para así obtener el porcentaje atómico de cada elemento, para posteriormente comparar con los porcentajes atómicos teóricos.

En base a las micrográficas registradas, se realizó un análisis cualitativo de la imagen de la superficie de la muestra.

Resultados preliminares del sistema de aleaciones $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$

Los experimentos de microscopía electrónica de barrido analítico ASEM son de interés, debido a que nos permite recopilar información sobre la estequiometría y homogeneidad de las muestras. El conocimiento de la condición (morfológica y estequiométrica) de una muestra es de suma utilidad en el estudio de materiales, pues nos ayuda a entender los diagramas de fases, establecer condiciones termodinámicas de crecimiento, y nos facilita el análisis de las propiedades eléctricas y magnéticas de los materiales.

Por lo tanto, se realizaron medidas de ASEM a la muestra $\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{GeSe}_4$ como se indicó anteriormente.

Los estudios realizados a la muestra fueron:

- Concentración atómica y/o en peso de cada elemento y
- Micrografías de morfología y de contraste.

En relación con las medidas de concentración, se eligió al azar un fragmento de material, procediéndose a enfocar el haz de electrones en tres (3) diferentes puntos de la muestra, y en cada caso se realizaron las respectivas medidas. Los resultados obtenidos se resumen en las tablas 1-1 y 1-2 en las que se muestran los valores experimentales obtenidos, para cada punto medido de la concentración en peso y atómica respectivamente. Aunque, generalmente en los análisis se utiliza el porcentaje atómico, en el presente trabajo se decidió utilizar ambos datos (concentración en peso y atómica). A partir de esos resultados, se estimó el valor promedio de la concentración (en peso y atómica) de cada elemento presente en el material, en las tablas 1-1 y 1-2 se listan los valores obtenidos, los respectivos errores porcentuales y la estequiometría experimental, para así verificar las desviación estequiométrica de la muestra. De acuerdo a los resultados mostrados en las tablas, se puede observar que existe déficit de los elementos constituyentes del material, notándose claramente que la excepción es el átomo Ge, cuya composición experimental permanece prácticamente igual a la nominal o teórica. La razón de este

resultado podría ser debida a que el Ge es altamente covalente, lo que probablemente favorece la difusión homogénea de dicho elemento en el material. Del presente análisis de ASEM, se puede inferir que la muestra nominal $\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{GeSe}_4$ tiene aproximadamente la siguiente estequiometría $\text{Cu}_{1.66}\text{Zn}_{0.43}\text{Fe}_{0.39}\text{Ge}_{1.00}\text{Se}_{4.50}$ con factor $n \approx 1.8$. Esos resultados serán discutidos más adelante en conexión con los resultados magnéticos.

Tabla 1-1. Porcentajes de las concentraciones en peso promedio C_{pp} y teórica C_{pt} , error porcentual y estequiometría para la muestra $\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{GeSe}_4$. Factor $n \approx 1.8$.

Elemento	Medida 1 (%)	Medida 2 (%)	Medida 3 (%)	C_{pp} (%)	C_{pt} (%)	Error (%)	Estequiometría
Cu	18,57	18,05	17,45	18,02	22,06	18,31	1,66
Zn	4,33	5,21	3,87	4,47	5,67	21,16	0,43
Fe	3,47	3,92	3,87	3,75	4,85	22,68	0,39
Ge	12,76	12,22	12,20	12,39	12,60	1,67	1,00
Se	60,88	60,61	61,62	61,94	54,82	11,35	4,53

Tabla 1-2. Porcentajes de las concentraciones atómicas promedio C_{ap} y teórica C_{at} , error porcentual y estequiometría para la muestra $\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{GeSe}_4$. Factor $n \approx 1.8$.

Elemento	Medida 1 (%)	Medida 2 (%)	Medida 3 (%)	C_{ap} (%)	C_{at} (%)	Error (%)	Estequiometría
Cu	21,37	20,37	20,10	20,73	25,00	17,08	1,66
Zn	4,84	5,82	5,44	5,37	6,25	14,08	0,43
Fe	4,54	5,12	5,07	4,91	6,25	21,44	0,39
Ge	12,86	12,29	12,30	12,48	12,50	0,16	1,00
Se	56,39	56,04	57,10	56,51	50,00	13,02	4,50

Cabe mencionar que el origen de las desviaciones estequiométricas en un material, puede ser debido a diversas razones. A continuación se dan algunas causas que usualmente contribuyen a desviaciones estequiométricas.

- Una de las más frecuentes es el pesado de los elementos constituyentes, reflejándose esto en los errores porcentuales obtenidos. Los mismos podrían ser más precisos mejorando la técnica de pesado. Por supuesto que, cada elemento presenta su correspondiente dificultad a la hora de la pesada, dependiendo de su dureza o maleabilidad, punto de fusión, etc.; pero también de la forma del material usado, es decir, si es producto de un lingote, alambre, roca, polvo, etc.
- Otro punto, el cual es muy importante y de interés tecnológico, es cuando los componentes constituyentes de un sistema tienen puntos de fusión muy diferentes y el diagrama de fases es del tipo incongruente. Por lo tanto, en el caso de crecimiento a partir de la fase líquida, puede ocurrir que para composiciones un poco alejadas de los extremos del diagrama, la diferencia de temperatura entre las curvas líquida (T_L) y sólida (T_S) sea apreciable, por lo que el lingote es enfriado a través de una región bifásica L+S dando lugar a un gradiente de composición a lo largo del lingote.
- También, pueden ocurrir la segregación de una o varias fase(s) secundaria(s) a alta o baja temperatura.
- Otra razón probable puede ser que, en el proceso de fundición o durante el recocido, pequeños gradientes de temperatura aunado a los diferentes coeficientes de difusión de los elementos originen regiones ricas o pobres en determinados componentes, así tendríamos gradientes de composición a lo largo de varias direcciones del lingote.

Es de hacer notar que, en el caso de las ASMs derivadas a partir de la familia $I_2-II-IV-VI_4$, las condiciones termodinámicas (temperatura de recocido, gradiente de temperatura para transporte químico, etc.) requeridas para preparar muestras en

forma policristalina o también de cristal único no han sido bien establecidas. La mayoría de los artículos reportados en la literatura sobre estos materiales no mencionan los detalles utilizados en la preparación de las muestras estudiadas. De manera que, es difícil obtener muestras en forma de policristal o monocristal de alta calidad. Sin embargo, aunque el presente trabajo no está realmente dedicado al estudio detallado de la técnica de microscopía electrónica de barrido analítico ASEM, fue de interés hacer un esfuerzo para comentar sobre la morfología de los materiales estudiados, para lo cual es necesario registrar las micrografías correspondientes. En las figuras 1-3a, 1-3b y 1-3c, se muestran las micrografías obtenidas para cada medición, con una resolución de 100 μm . Como era de esperarse, se aprecia de esas micrografías que las superficies escogidas son irregulares, este resultado está de acuerdo con el hecho de que el material es policristal y corresponde a la primera preparación del mismo. Se escogió la región de la medida 1 para observaciones de resolución. A medida que la resolución se aumentó, pasando por 50 μm , 20 μm , 5 μm y 2 μm (figuras 1-3d, 1-3e, 1-3f y 1-3g respectivamente), se observó que a partir de los 5 μm se presentan superficies que aparentemente son homogéneas, presumiblemente con la composición experimental encontrada, es decir, $\text{Cu}_{1.66}\text{Zn}_{0.43}\text{Fe}_{0.39}\text{Ge}_{1.00}\text{Se}_{4.50}$. Sin embargo, en las figuras 1-3f y 1-3g se nota la presencia de poros o vacíos con cierta forma geométrica bien definidas y periódica, los que podría atribuirse a las condiciones termodinámicas utilizadas en la producción de la muestra. Es importante mencionar que, en vista de estos resultados, la ASEM puede ser usada para seleccionar áreas de la muestra para realizar medidas ópticas, tales como reflectancia y/o absorción óptica.

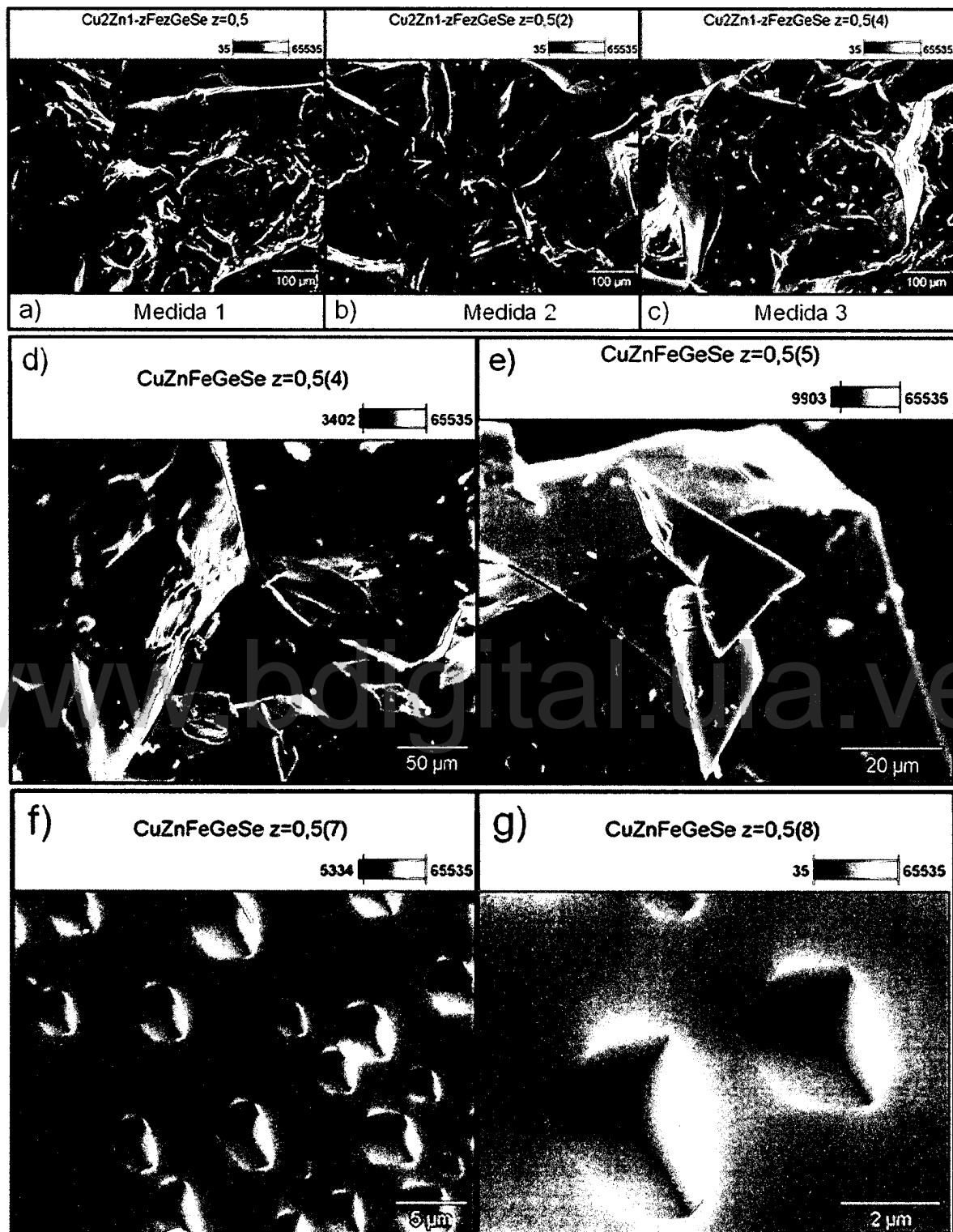


Figura 1-3. Micrografías de muestra nominal $\text{Cu}_2\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{GeSe}_4$ y fórmula experimental $\text{Cu}_{1,66}\text{Zn}_{0,43}\text{Fe}_{0,39}\text{Ge}_{1,00}\text{Se}_{4,50}$, tomadas a diferentes resoluciones.

De igual forma, a fin de conocer cómo está distribuido cada elemento constituyente de la muestra en una región específica, se procedió a realizar un “mapeo” el cual se muestra en la figura 1-4. Este mapeo consiste en recolectar los rayos-x emitidos por cada elemento. De esta figura se observa que la distribución de cada elemento es razonablemente homogénea en dicha zona.

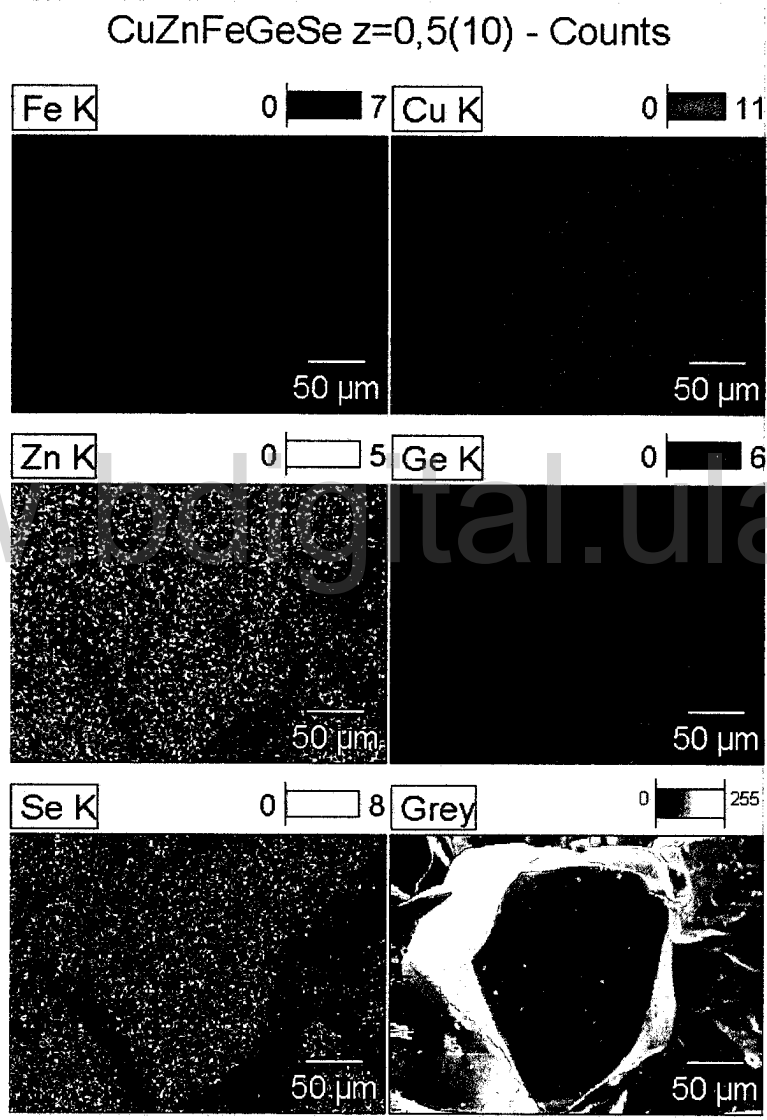


Figura 1-4. Mapeo de la muestra $\text{Cu}_2\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{GeSe}_4$.

APÉNDICE 2: MÉTODO DE MÍNIMOS CUADRADOS

Entre los métodos utilizados para determinar los valores de los parámetros de la red de un material tenemos el método de mínimos cuadrados [2]. En el presente trabajo se mostrarán los casos particulares de la estructura tetragonal y también la ortorrómbica, las cuales son adoptadas por los materiales estudiados en el presente trabajo. Conocidos los ángulos de difracción

θ y sus correspondientes índices (h, k, l), podemos obtener los parámetros de la red, en este caso de a y c (estructura tetragonal) ajustando los valores experimentales de θ a la ecuación (2-1).

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left[\frac{(h^2 + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right] \quad (2-1)$$

Este método se basa en que la sumatoria de los cuadrados de la diferencia entre los valores teóricos y los experimentales, ecuación (2-2), debe ser un mínimo, o sea

$$\sum_{i=1}^n \left\{ \sin^2 \theta_i - \frac{\lambda^2}{4} \left[\frac{(h_i^2 + k_i^2)}{a^2} + \frac{l_i^2}{c^2} \right] \right\}^2 \quad (2-2)$$

De manera que para que la ecuación (2-2) sea mínima, es necesario que las derivadas parciales con respecto a $1/a^2$ y $1/c^2$ sean nulas, obteniendo las relaciones siguientes:

$$2 \sum_{i=1}^n \left\{ \sin^2 \theta_i - \frac{\lambda^2}{4} \left[\frac{(h_i^2 + k_i^2)}{a^2} + \frac{l_i^2}{c^2} \right] \right\} (h_i^2 + k_i^2) = 0 \quad (2-3)$$

$$2 \sum_{i=1}^n \left\{ \sin^2 \theta_i - \frac{\lambda^2}{4} \left[\frac{(h_i^2 + k_i^2)}{a^2} + \frac{l_i^2}{c^2} \right] \right\} (l_i^2) = 0 \quad (2-4)$$

O también:

$$\sum_{i=1}^n (h_i^2 + k_i^2) \sin^2 \theta_i = \frac{\lambda^2}{4} \sum_{i=1}^n \left[\frac{(h_i^2 + k_i^2)^2}{a^2} + \frac{(h_i^2 + k_i^2)^2}{c^2} \right] \quad (2-5)$$

$$\sum_{i=1}^n l_i^2 \sin^2 \theta_i = \frac{\lambda^2}{4} \sum_{i=1}^n \left[\frac{(h_i^2 + k_i^2)^2 l_i^2}{a^2} + \frac{l_i^4}{c^2} \right] \quad (2-6)$$

De esta manera si se conocen todas las variables y sustituyendo dichos valores en las ecuaciones (2-5) y (2-6), siendo desconocidos los valores de a y c ; se resuelven simultáneamente dichas ecuaciones a fin de obtener los valores de los parámetros en cuestión.

En el caso ortorrómbico tenemos,

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left[\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right] \quad (2-7)$$

Entonces,

$$\sum_{i=1}^n h^2 \sin^2 \theta_i = \frac{\lambda^2}{4} \sum_{i=1}^n \left[\frac{h^4}{a^2} + \frac{k^2 h^2}{b^2} + \frac{l^2 h^2}{c^2} \right] \quad (2-8)$$

$$\sum_{i=1}^n k^2 \sin^2 \theta_i = \frac{\lambda^2}{4} \sum_{i=1}^n \left[\frac{h^2 k^2}{a^2} + \frac{k^4}{b^2} + \frac{l^2 k^2}{c^2} \right] \quad (2-9)$$

$$\sum_{i=1}^n l^2 \sin^2 \theta_i = \frac{\lambda^2}{4} \sum_{i=1}^n \left[\frac{h^2 l^2}{a^2} + \frac{k^2 l^2}{b^2} + \frac{l^4}{c^2} \right] \quad (2-10)$$

Resolviendo el sistema (2-8), (2-9) y (2-10), se obtienen los parámetros de red para una estructura ortorrómbica: ***a***, ***b*** y ***c***.

www.bdigital.ula.ve

REFERENCIAS

1. J. A. Martín; *La microscopía para el estudio de materiales y láminas delgadas*.
2. I. Miller and J. Freund, *Probability and Statistics for Engineers*, Prentice-Hall International, Inc (1965).

www.bdigital.ula.ve

Crystallographic and magnetic properties of Mn_2GeTe_4 and Fe_2GeTe_4 compounds

M. Quintero, M. Morocoima, E. Quintero, D. Ferrer, D. Caldera, N. Marchan, and P. Bocaranda
*Centro de Estudios de Semiconductores, Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes,
 Mérida 5101, Venezuela.*

G.E. Delgado
*Laboratorio de Cristalografía, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes,
 Mérida, Venezuela.*

Recibido el 30 de noviembre de 2006; aceptado el 8 de octubre de 2007

X-ray powder diffraction measurements, at room temperature, and magnetic susceptibility χ measurements, in the temperature range from 2 to 300 K, were made on polycrystalline samples of Mn_2GeTe_4 and Fe_2GeTe_4 compounds, which would be useful for spintronic device production. Magnetization measurements at various temperatures were carried out on these compounds. From the analysis of the x-ray diffraction lines, it was found that both Mn_2GeTe_4 and Fe_2GeTe_4 have an orthorhombic olivine structure-type (SG: Pnma No. 62, $z=4$). It was found that Mn_2GeTe_4 has a Néel temperature of 30 K and shows mainly antiferromagnetic behaviour with a weak superimposed ferromagnetic component which is attributed to spin canting. The resulting $1/\chi$ versus T curve for Fe_2GeTe_4 was found to have a form which is typical of a ferromagnetic material with a Curie temperature T_C of 149.9 K.

Keywords: Magnetic semiconductors materials; magnetic susceptibility; antiferromagnetism; ferromagnetism.

Medidas de rayos-x, a temperatura ambiente, y de susceptibilidad magnética, en el rango entre 2 y 300 K, fueron hechas en muestras policristalinas de los compuestos Mn_2GeTe_4 y Fe_2GeTe_4 , los cuales podrían ser útiles en la producción de dispositivos espintrónicos. Medidas de magnetización a varias temperaturas fueron ejecutadas en esos compuestos. Del análisis de las líneas de difracción de rayos-x, se encontró que Mn_2GeTe_4 y Fe_2GeTe_4 tienen estructura ortorrómbica del tipo Olivina (SG: Pnma No. 62, $z=4$). Se encontró que Mn_2GeTe_4 tiene una temperatura de Néel de 30 K, muestra un comportamiento principalmente antiferromagnético con una componente ferromagnética débil superpuesta la que es atribuida a spin canting. Se encontró que la curva resultante de $1/\chi$ versus T del Fe_2GeTe_4 tiene una forma típica de un material ferromagnético con una temperatura de Curie T_C de 149.9 K.

Descriptores: Materiales semiconductores magnéticos; susceptibilidad magnética; antiferromagnetismo; ferromagnetismo.

PACS: 74.25.Ha; 75.40.-s; 75.50.Ee; 75.50.Pp

1. Introduction

Magnetic semiconducting materials (MSM) are of interest because of the manner in which the magnetic behavior associated with the concerned magnetic ion can modify and complement the semiconductor properties [1]. These MSM have received attention because of their potential application in optoelectronic and magnetic devices. The materials that have been mostly studied are the semimagnetic semiconductor alloys obtained from the tetrahedrally coordinated II-VI semiconductor compounds by replacing a fraction of the group II cations with manganese, giving alloys such as $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ [1]. These studies have been extended to the investigation of the tetrahedrally coordinated I-III-VI₂, II-III₂VI₄ and I₂-II-IV-VI₄ compounds and alloys [2][3][4]. It has been found that most of these materials are antiferromagnetic showing spin glass behavior, bound magnetic polarons, large magneto-optical effects, etc. Recently, there has been a considerable interest in ferromagnetic semiconductor materials, with a Curie temperature near room temperature. The interest in these materials is due to their potential application in spintronic devices, because of the controlling degree of freedom from the spin and the charge and/or the alloy [5]. Another group of compounds which would show a similar tetrahedrally bounded form, as well as a ferromagnetic spin con-

figuration, are the defect II₂-IV-VI₄ compounds with II=Mn, Fe and/or Co. These materials can be regarded as being derived from the II-VI binaries, in which the cation has been substituted by two types of cations and an array of vacancies is introduced. The crystal structure of various II₂-IV-VI₄ compounds has been investigated by several workers, and it has been indicated that three structure types exist: a distorted spinel structure [6], a olivine-type structure (Mg_2SiO_4 , space group Pnma), and a structure type with the orthorhombic space group Cmmm reported for Mn_2SnS_4 [7]. The magnetic properties of these materials have not as yet been reported.

In the present program of work, we are studying the properties of some II₂-IV-VI₄ materials with II=Mn, Fe; IV=Si, Ge, Sn and VI= Se, Te. The aim of the present paper is to show some results of the initial work on the crystallographic and magnetic properties of the Mn_2GeTe_4 and Fe_2GeTe_4 compounds.

2. Samples and measurements

The polycrystalline samples used were prepared by the usual melting and annealing technique. The appropriate amounts of the component elements were melted together, at 1150°C for three hours, and then cooled to 550°C. After annealing at

this temperature, the ingot was very slowly cooled to room temperature. From previous work, this treatment was found to give a very well ordered sample. X-ray powder diffraction pattern of each compound was recorded at 300 K to check the equilibrium conditions as well as the presence of secondary phases. Measurements of magnetic susceptibility χ as a function of temperature T in the range 2 - 300 K were made with a fixed value of magnetic field B of 100 G, using a Quantum Design SQUID magnetometer. Measurements of magnetization M as a function of applied field B up to 5 T were made over the temperature range 2 - 300 K with the SQUID system up to 5 T.

3. Results analysis and discussions

3.1. X-ray results and analysis

The resulting x-ray powder diffraction patterns, obtained for each compound, were indexed with the computer program DICVOL91 [8] using an absolute error of 0.03° (2θ) in the calculations. It was found that the best solution produced by the program for the Mn_2GeTe_4 as well as for the Fe_2GeTe_4 showed an orthorhombic structure with lattice parameter values of $a=13.600(1)$ Å, $b=10.745(1)$ Å and $c=7.775(1)$ Å for Mn_2GeTe_4 and $a=13.520(2)$ Å, $b=10.699$ Å, $c=7.757(1)$ Å for Fe_2GeTe_4 . It is to be mentioned that for the Mn_2GeTe_4 no traces of secondary phases were observed in the x-ray diffraction pattern. However, in the case of the Fe_2GeTe_4 compound, the x-ray pattern also contained additional weak diffraction lines which could be explained as due to the presence of $FeTe_2$ (PDF 14-419). In fact, the x-ray powder diffraction pattern obtained for each $Fe_2-IV-Te_4$ sample prepared in this program showed traces of this $FeTe_2$ secondary phase; moreover, these traces were also observed in the $I_2-Fe-IV-VI_4$ compounds [9].

3.2. Magnetic results and analysis

The obtained magnetic susceptibility χ vs temperature T curve for the Mn_2GeTe_4 is shown in Fig. 1 for $2K \leq T \leq 300K$, and the corresponding inverse of susceptibility $1/\chi$ vs T curve is illustrated in Fig. 2. It is seen from Fig. 1 that in this range of T one transition occurs, at about 30 K. It is seen in Fig. 2 that this curve is not a straight line, as in the ferromagnetic and antiferromagnetic cases. This curve has a form which is similar to that of a ferrimagnetic material. From the Néel theory of ferrimagnetism, the variation of the magnetic susceptibility χ with temperature T in the range $T > T_N$ is given by the relation [10]

$$C/\chi = T - \theta_a - (T_N - \theta_a)(T_N - \theta)/(T - \theta) \quad (1)$$

where θ_a is the asymptotic Curie-Weiss temperature, T_N is the Néel temperature, θ is a parameter that depends upon the magnetic ion concentration, exchange interaction, etc., and C is the Curie constant given by

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

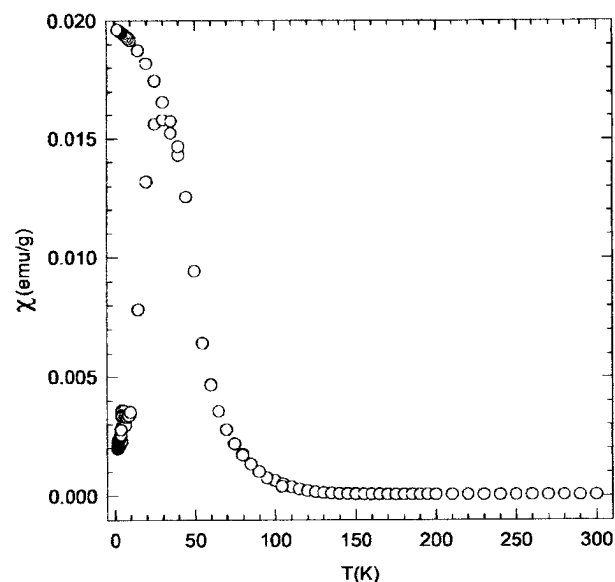


FIGURE 1. Variation of magnetic susceptibility χ with T for the Mn_2GeTe_4 compound.

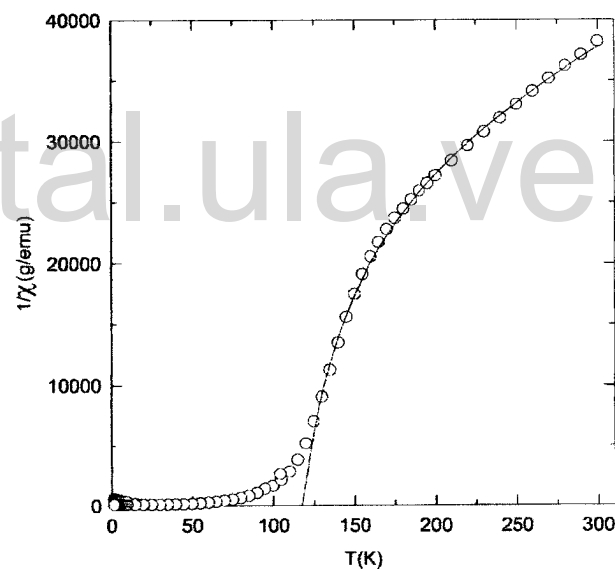


FIGURE 2. Variation of $1/\chi$ with T for the Mn_2GeTe_4 compound. The line is the resulting fit of the experimental data to Eq. (1).

where N_A is the Avogadro number, μ_B the Bohr magneton and W the molecular weight.

Thus, using C , θ_a , θ and T_N as unknown parameters, a fit of the experimental curve in Fig. 1 to Eq. (1) was made for $T \geq 115$ K. It was found that a good fit could be obtained giving parameter values of $C = 0.0158$ emuK/g, $\theta_a = -375.0$ K, $\theta = 83.9$ K and $T_N = 117.5$ K. The resulting fitted curve is shown in Fig. 1. It is observed that the value of C given above is 2.5 times higher than the theoretical value of C and the value of T_N is higher than the one (~ 30 K) given by the $\chi(T)$ curve. When the theoretical value of C , obtained from

Eq. (2), is used with θ_a , θ and T_N treated as unknown parameters, no good fit to the $1/\chi$ versus T curve was obtained. This result would indicate that below T_N , the Mn_2GeTe_4 is not ferrimagnetic and instead it consists of antiferromagnetically couple planes of spins with a weak superimposed ferromagnetic component which can be attributed to spin canting, and this mechanism can give a similar $1/\chi$ vs T curve. This magnetic configuration has been observed by Bodenan *et al* in samples of olivine Mn_2SiSe_4 [11].

The obtained inverse of susceptibility $1/\chi$ vs T curve for the Fe_2GeTe_4 compound is illustrated in Fig. 3. It can be seen from this figure that this curve has a form which is typical of a ferromagnetic material, with a Curie temperature T_C of about 150 K, and no effects from the secondary $FeTe_2$ spin-glass antiferromagnetic ($\theta = -350$ K, $T_N = 5$ K) phase [12] to this curve is observed in the temperature range investigated here. Figure 4 shows a typical magnetization M as a function of applied field B curve recorded at 20 K for this compound; in the inset of this identified figure are the initial magnetization curve, the remanent magnetization M_r and the coercive field B_C . In the case of a ferromagnetic material, below T_C , the saturation magnetization M_S is the important property. Figure 5 shows the resulting curve of the saturation magnetization M_S against T . The magnetization just below T_C is described by a power law [13],

$$M_S \sim (T_C - T)^\beta \quad (3)$$

where β is the critical exponent, which is typically between 0.33 and 0.37. Thus, using values of T_C in the temperature range between 148 K and 152 K with β as an unknown parameter, a fit of the experimental curve in Fig. 5 to Eq. (3) was made for each value of T_C . It was found that the best fit could be obtained with $T_C = 149.9$ K giving $\beta = 0.367$. This value of β is in good agreement with the typical values for the critical exponent β quoted in the literature [13, 14]

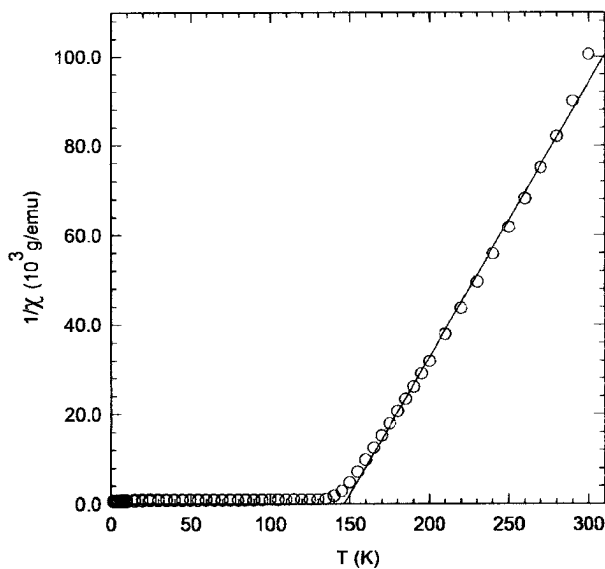


FIGURE 3. Variation of $1/\chi$ with T for the Fe_2GeTe_4 compound.

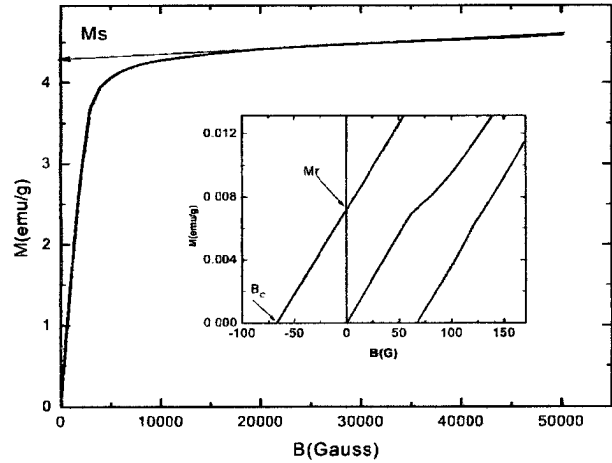


FIGURE 4. Variation of the magnetization M with B obtained at $T = 20$ K for the Fe_2GeTe_4 compound. Inset: part of the hysteresis cycle to show the remanent magnetization M_r and the coercive field B_C .

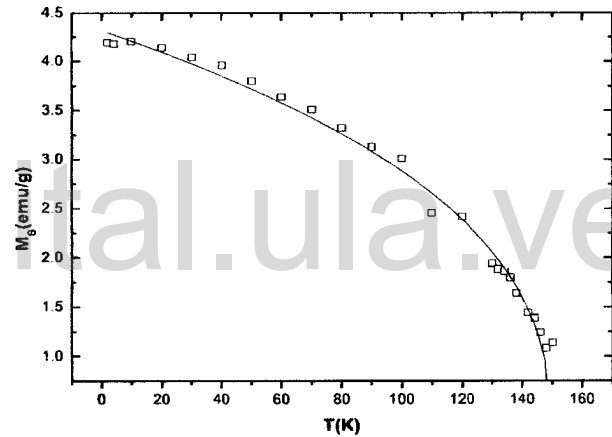


FIGURE 5. Variation of saturation magnetization M_S with T for the Fe_2GeTe_4 compound. The line represents the fit of the experimental data to Eq. (3).

4. Conclusions

The x-ray results showed that both Mn_2GeTe_4 and Fe_2GeTe_4 have orthorhombic olivine structure-type (SG: $Pnma$ No. 62, $z=4$). In the case of the Mn_2GeTe_4 , the $1/\chi$ vs T curve did not show the usual linear form typical of ferromagnetic and/or antiferromagnetic cases. The experimental data could not be explained by using the Néel theory of ferrimagnetism. Thus, it is suggested that Mn_2GeTe_4 consists of antiferromagnetically couple planes of spins with a weak superimposed ferromagnetic component which can be attributed to spin canting, similar to the magnetic configuration reported earlier for the Mn_2SiSe_4 [11]. The main difference between ferrimagnetism and canted antiferromagnetism is that in the former,

magnetic ions need to be present on non equivalent crystallographic sites, while for the latter case, crystallographically equivalent sites are postulated. The resulting $1/\chi$ versus T curve for Fe_2GeTe_4 was found to have a form which is typical of a ferromagnetic material. The saturation magnetization was very well fitted to a critical power law equation giving a Curie temperature T_C of 149.9 K and a critical exponent $\beta=0.367$. This value is in the range of the critical exponent values for ferromagnetic materials.

Acknowledgements

This work was supported by the CDCHT-ULA (Projects. No C-1436-06-05-AA, C-1437-06-05-Ed and C-1438-06-05-F) (Mérida-Venezuela).

1. J.K. Furdyna and J. Kossut, *Diluted Magnetic Semiconductors, Semiconductors and Semimetals*, Edited by Willardson R.K. and Beer A. C., Vol. 25, Chap. 1., (Academic Press, New York, 1988).
2. M. Quintero, P. Grima, R. Tovar, G.S. Perez and J.C. Woolley, *phys. Stat. sol. (a)* **107** (1998) 205.
3. J.C. Woolley *et al.*, *J. Mag. Mag. Mater.* **150** (1995) 353.
4. E. Quintero *et al.*, *J. Mag. Mag. Mat.* **210** (2000) 208.
5. T. Jungwirth, J. Sinova, J. Masek, J. Kucera, and A.H. MacDonald, *Review of Modern Physics* **78** (2006).
6. J.C. Jumas, E. Philippot, and M. Maurin, *Acta Cryst.* **B33** (1977) 3850.
7. M. Wintenberger and J.C. Jumas, *Acta Cryst.* **B36** (1980) 1993.
8. A. Boulitif and D. Louer, *J. Appl. Cryst.* **24** (1991) 987.
9. M. Quintero *et al.*, *Materials Research bulletin* **34** (1999) 2263.
10. J.S. Smart, *Effective Field Theories of Magnetism*, (W.B. Saunders Company, Philadelphia & London, 1966) 113.
11. F. Bodenan, V.B. Cajipe, G. Ouvrard, and G. Andre, *J. Mag. Mag. Mat.* **164** (1996) 1.
12. J.H. Zhang, B. Wu, C.J. O'Connor, and W.B. Simmons, *J. Appl. Phys.* **73** (1993).
13. M.E. Fisher, *Rep. Progr. Phys.* **30** (1967) 615.
14. N.W. Ashoft and N.D. Mermin, *Solid State Physics*, (Holt Rinehart and Winston, 1976) 699.

www.bdigital.ula.ve

Magnetic susceptibility and exchange interaction parameters for the $Zn_{1-z}Mn_zGa_2Se_4$ system with $z \geq 0.7$

N. Marchán, M. Morocoima, M. Quintero, Ch. Power,
D. Caldera, E. Quintero, E. Moreno, and P. Bocaranda

Centro de Estudios de Semiconductores, Departamento de Física, Facultad de Ciencias,
Universidad de los Andes, Mérida 5101, Venezuela.

Recibido el 30 de noviembre de 2006; aceptado el 8 de octubre de 2007

Measurements of magnetic susceptibility χ as a function of temperature T were made on polycrystalline samples of the $Zn_{1-z}Mn_zGa_2Se_4$ alloy system. From the $1/\chi$ vs T curves, values of the critical Néel temperature T_N and the Curie-Weiss θ were determined for $z > 0.7$. An analysis was carried out in terms of a simple mean-field theory. Using the exchange interaction relation of Geertsma *et al.*, values of exchange interaction parameters were determined from the T_N and θ . Hence, the value for any J_i , *i.e.* for any i -th set of neighbors, can be estimated.

Keywords: Magnetic semiconductors materials; magnetic susceptibility; antiferromagnetism.

Medidas de susceptibilidad magnética χ en función de la temperatura T fueron hechas en muestras policristalinas del sistema de aleaciones $Zn_{1-z}Mn_zGa_2Se_4$. Los valores de la temperatura crítica de Néel T_N y de Curie-Weiss θ fueron determinadas, para $z > 0.7$, a partir de las curvas de $1/\chi$ vs T . Un análisis en términos de una teoría de campo medio fue realizado usando la relación de interacción de intercambio de Geertsma *et al.*, y los parámetros de intercambio obtenidos a partir de T_N y θ . De tal manera que el valor de cualquier J_i , *i.e.* para cualquier conjunto de i -th vecinos, puede ser estimado.

Descriptores: Materiales semiconductores magnéticos; susceptibilidad magnética; antiferromagnetismo.

PACS: 74.25.Ha; 75.50.Ee; 75.50.Pp

1. Introduction

Ternary and quaternary magnetic semiconductors have recently been investigated by various workers, [e.g. 1,2,3] as possible new materials for semiconductor devices. Here, as part of a current research program, the exchange interaction parameters of the $Zn_{1-z}Mn_zGa_2Se_4$ alloy system, which is basically antiferromagnetic [4], has been investigated in terms of a simple mean-field theory, using the exchange interaction relation of Geertsma *et al.* [5] and values of exchange interaction parameters determined from the T_N and θ . Hence, the value for any J_i , *i.e.* for any i -th set of neighbors, has been estimated.

The lattice parameter and optical energy gap values for the $Zn_{1-z}Mn_zGa_2Se_4$ system have been given in earlier work [6]. The revised $T(z)$ phase diagram for this alloy system was presented in Ref. 4. The equilibrium phase at room temperature has tetragonal symmetry, with a defect in the chalcopyrite type structure [4,7,8]. It was found that samples which were very slowly cooled from, say, 500°C give practically complete order of the cations, and the ordering of the Mn atoms results in alloys which shows a practically ideal antiferromagnetic behaviour. The work on the magnetic properties of the terminal $MnGa_2Se_4$ magnetic compound has already been published [9]. The variation of the magnetic susceptibility (χ) with temperature and the magnetic behaviour at high magnetic fields for a number of compositions and temperatures for the $Zn_{1-z}Mn_zGa_2Se_4$ alloy system have recently been given [10]. In the present work, the exchange interaction parameters of the $Zn_{1-z}Mn_zGa_2Se_4$ alloy system have been investigated.

2. Exchange interaction analysis

When the crystal structure and values of θ and T_N are known for a given antiferromagnetic material, it is possible to determine values of the exchange interaction parameters between the various magnetic ions. Simple expressions for θ and T_N are given by the mean field theory [11]. If it is assumed that the magnetic data is given only by the spin S contribution of the magnetic ions, the orbital effect L being quenched, as is usually the case in these materials, with Mn^{+2} , then the mean field theory gives the following equations for θ and T_N :

$$\theta = \frac{2S(S+1)}{3k} \sum m_i J_i \quad (1)$$

$$T_N = \frac{2S(S+1)}{3k} \sum \eta_i m_i J_i \quad (2)$$

where the summation is over sets of equidistant magnetic neighbors from a chosen magnetic atom, m_i and J_i being the number and exchange interaction for the i -th set, S being the total spin of each magnetic ion and η_i being +1 for antiparallel and -1 for parallel spin. The ordered structure corresponding to this $Zn_{1-z}Mn_zGa_2Se_4$ is given in Fig. 1, where only the cation position is shown, and the value of i for each cation position is indicated. Choosing an origin on a Mn site, the distance to any other cation is r_i , where

$$r_i = \left(\left(\frac{p_i a}{2} \right)^2 + \left(\frac{q_i a}{2} \right)^2 + \left(\frac{t_i c}{4} \right)^2 \right)^{1/2} \quad (3)$$

where a and c are the crystal parameters, p_i , q_i and t_i are integers and they describe the i -th set of neighbors, which can

be conveniently written by

$$N_i = 2i = p_i^2 + q_i^2 + t_i^2 \quad (4)$$

and if $c=2fa$, then

$$r_i = \frac{a}{2} (p_i^2 + q_i^2 + f^2 t_i^2)^{1/2} \quad (5)$$

Writing n_i as the total number of cations in the i -th set, the value of n_i is given by the multiplicity of the set p_i, q_i, t_i , which is the same as that of the crystallographic set h, k, l for the same space group. This value of n_i is the sum of the magnetic atoms (m_i) plus the numbers of Ga atoms (g_i) and lattice vacancies (v_i) in the i -th set. Applying these concepts to the structure shown in Fig. 1, values of $r_i/a, m_i, g_i$ and v_i were determined for a range of neighbors (p_i, q_i, t_i), and the results are shown in Table I for a typical sample with $z=0.8$.

TABLE I. Parameter values for the $Zn_{0.2}Mn_{0.8}Ga_2Se_4$ alloy.

i	N	p	q	t	n	(1-z)Zn	zm	g	v	η	r/a
1	2	1	1	0	4	0	0	4	0	-	-
		1	0	1	4	0	0	2	2	-	-
		0	1	1	4	0	0	2	2	-	-
2	4	2	0	0	4	0.8	3.2	0	0	1	1
		0	0	2	2	0	0	2	0	-	-
3	6	1	1	2	8	1.6	6.4	0	0	0	1.1863
		2	1	1	8	0	0	0	8	-	-
		1	2	1	8	0	0	4	4	-	-
4	8	2	2	0	4	0.8	3.2	0	0	-1	1.4142
		2	0	2	4	0	0	4	0	-	-
		0	2	2	4	0	0	4	0	-	-
5	10	3	1	0	4	0	0	4	0	-	-
		3	0	1	4	0	0	2	2	-	-
		1	0	3	4	0	0	0	4	-	-
		0	1	3	4	0	0	4	0	-	-
		1	3	0	4	0	0	0	4	-	-
		0	3	1	4	0	0	0	4	-	-
6	12	2	2	2	8	0	0	8	0	-	-
7	14	3	2	1	8	0	0	4	4	-	-
		3	1	2	8	1.6	6.4	0	0	0	1.8459
		2	3	1	8	0	0	4	4	-	-
		2	1	3	8	0	0	8	0	-	-
		1	3	2	8	1.6	6.4	0	0	0	1.8459
8	16	4	0	0	4	0.8	3.2	0	0	-1	2
		0	0	4	2	0.4	1.6	0	0	1	1.9050
		3	3	0	4	0	0	4	0	-	-
9	18	3	0	3	4	0	0	0	4	-	-
		0	3	3	4	0	0	4	0	-	-
		4	1	1	8	0	0	4	4	-	-
		1	4	1	8	0	0	4	4	-	-
		1	1	4	8	0	0	8	0	-	-
10	20	4	2	0	4	0.8	3.2	0	0	1	2.2361
		4	0	2	4	0	0	4	0	-	-
		2	4	0	4	0.8	3.2	0	0	1	2.2361
		2	0	4	4	0.8	3.2	0	0	-1	2.1515

		0	2	4	4	0.8	3.2	0	0	-1	2.1515
		0	4	2	4	0	0	4	0	-	-
11	22	3	3	2	8	1.6	6.4	0	0	0	2.3254
		3	2	3	8	0	0	0	8	-	-
		2	3	3	8	0	0	8	0	-	-
12	24	4	2	2	8	0	0	8	0	-	-
		2	4	2	8	0	0	8	0	-	-
		2	2	4	8	1.6	6.4	0	0	1	2.3726
13	26	5	1	0	4	0	0	4	0	-	-
		5	0	1	4	0	0	2	2	-	-
		0	5	1	4	0	0	2	2	-	-
		0	1	5	4	0	0	0	4	-	-
		1	5	0	4	0	0	4	0	-	-
13	26	1	0	5	4	0	0	2	2	-	-
		4	3	1	8	0	0	4	4	-	-
		4	1	3	8	0	0	8	0	-	-
		3	1	4	8	0	0	8	0	-	-
		3	4	1	8	0	0	4	4	-	-
		1	4	3	8	0	0	0	8	-	-
		1	3	4	8	0	0	8	0	-	-
14	28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
15	30	5	2	1	8	0	0	4	4	-	-
		5	1	2	8	1.6	6.4	0	0	0	2.7199
		2	1	5	8	0	0	4	4	-	-
		2	5	1	8	0	0	4	4	-	-
		1	5	2	8	1.6	6.4	0	0	0	2.7199
		1	2	5	8	0	0	4	4	-	-
16	32	4	4	0	4	0.8	3.2	0	0	-1	2.8284
		4	0	4	4	0.8	3.2	0	0	1	2.7552
		0	4	4	4	0.8	3.2	0	0	1	2.7552

TABLE II. $Zn_{1-z}Mn_zGa_2Se_4$: resulting values of J_2 , J_3 , J_0/k and α .

z	0.7	0.75	0.8	0.85	0.9	0.95	1.0
a (Å)	5.633	5.640	5.647	5.654	5.657	5.670	5.676
$f=c/2a$	0.9605	0.9580	0.9525	0.9550	0.9530	0.9490	.9475
$-\theta$ (K)	18.05	23.16	18.2	20.72	23	23.71	28
T_N (K)	3.9	4.5	5	5.8	6.7	7.5	8.5
$-\theta-T_N$	4.63	5.15	3.64	3.57	3.43	3.16	3.29
αa	1.2065	1.2711	1.7678	1.8076	1.9184	1.9751	2.05
α (nm)	2.1418	2.2509	3.1305	3.197	3.3911	3.4834	3.68
$-J_0/k$ (K)	0.3444	0.4516	0.6488	0.7366	0.8897	0.9333	1.227
$-J_2/k$ (K)	0.32	0.39	0.36	0.41	0.46	0.50	0.57
$-J_3/k$ (K)	0.15	0.20	0.14	0.16	0.17	0.17	0.21

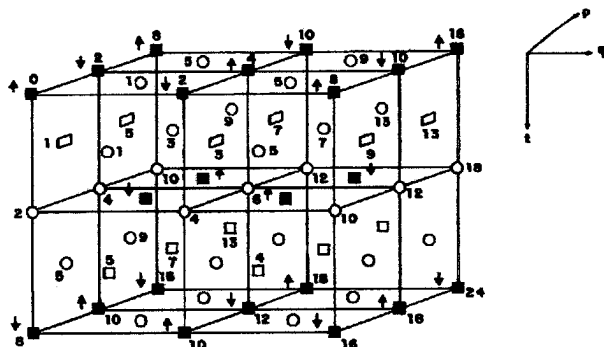


FIGURE 1. Cation positions in crystal structure of $Zn_{1-z}Mn_zGa_2Se_4$ (anion positions not shown): Mn. x: Ga.: lattice vacancies. Numbers show values of i . Arrows show relative spin directions.

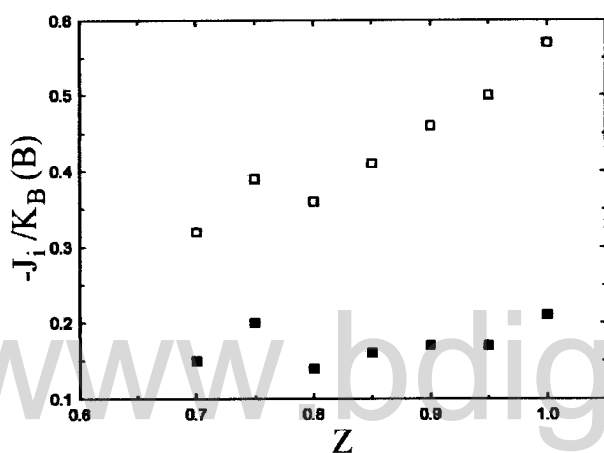


FIGURE 2. $Zn_{1-z}Mn_zGa_2Se_4$: variation of J_2 and J_3 vs z . : J_2 . \square : J_3 .

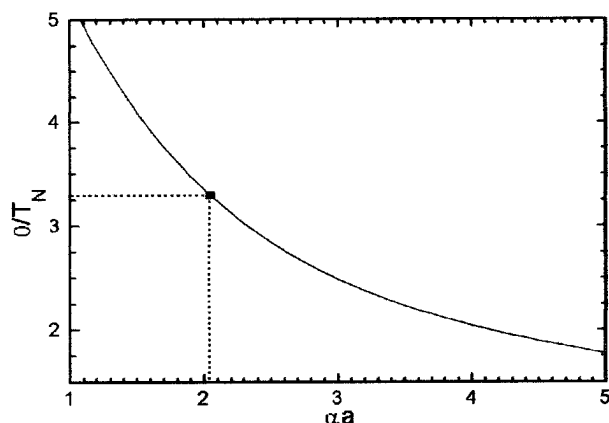


FIGURE 3. $Zn_{1-z}Mn_zGa_2Se_4$: variation of θ/T_N vs αa .

Values of J_i can now be obtained from Eqs. (1) and (2); obviously, only two independent parameter values can be

obtained, viz. $\theta = A(4J_2+8J_3)$ and $T_N = -A(4J_2)$, where $A = 2S(S+1)/3k$. These are clearly too approximate to give any realistic value of J_i . If another term is added, i.e. $\theta = A(4J_2+8J_3+4J_4)$ and $T_N = -A(4J_2-4J_4)$. Then, in this case $J_3=J_4$, since r_3 and r_4 are close. With the values of θ and T_N for $Zn_{1-z}Mn_zGa_2Se_4$ listed in Table II, and taking $S=5/2$ for Mn, values of J_2/k and J_3/k have been calculated for $z > 0.8$, and the resulting values are shown in Fig. 2, and these are also given in table II. It is seen from Fig. 2 that the values of J_2 increase with z , while J_3 remains almost constant with z .

At this point, a further analysis was undertaken by considering the relation for J given by Geertsma *et al.* [5],

$$J = \frac{J_0 \exp(-ar)}{r^u} \quad (6)$$

where u lies in the range 1-3, and the exponent depends upon the energy difference involved in the virtual transition. From Eqs. (1)-(6), and taking $u=2$, values were determined for $|\theta|/T_N$ vs αa , and the resulting curve for the sample with $z=0.8$ is shown in Fig. 3. As the values of $|\theta|/T_N$ and a are known for $z=0.8$, then the value of α is estimated. The same procedure was made for each value of the composition z and the resulting values of α are tabulated in Table II. From Eq. (1), with these values of α , a , θ and $S=5/2$ values for J_0/k were estimated, and these are also listed in Table II together with the values of J_2/k and J_3/k discussed above. It is observed from Table II that, as it was expected, the values of α and J_0/k increase with the composition z .

3. Conclusions

From the values of T_N and θ , values for exchange interaction parameters can be obtained when details of crystal structure are known. Here, the simple expressions for T_N and θ given by the mean field theory have been used with the experimental data. Further analysis was made considering an exponential variation of the exchange parameter J with the distance r between two Mn atoms. Using the crystal structure and lattice parameter values together with the T_N and θ experimental data, values of α and J_0/k were estimated for each composition. Hence, value for any J_i , i.e. for any i -th set of neighbors, can be estimated. The values for the $Zn_{1-z}Mn_zGa_2Se_4$ alloys are found to be smaller than those obtained for the disordered zincblende $Cd_xZn_yMn_zTe$ alloys [12], but fall less rapidly with distance, so that the contributions of more distant neighbors are greater than for the disordered case.

Acknowledgements

This work was supported by CDCHT-ULA, grants No. C-1436-06-05-AA, C-1437-06-05-F, C-1438-06-05-Ed.

1. T. Fries *et al.*, *Phys. Rev. B* **56** (1997) 5424.
2. M. Averous and M. Balkanski, *Semimagnetic Semiconductors and Diluted Magnetic Semiconductors* (Plenum Press, New York, 1991).
3. W. Zaets and K. Ando, *Appl. Phys. Lett.* **77** (2000) 1593.
4. J. C. Woolley, R. Brun Del Re, and M. Quintero, *phys. Stat. Sol. (a)* **159** (1997) 361.
5. C. Geertsma, G.A. Hass, Sawatsky, and G. Vertogen, *Physica B* **86-88** (1997) 1093.
6. M. Morocoima, M. Quintero, and J.C. Woolley, *J. Solid State Chem.* **115** (1995) 416.
7. M. Cannas, L. Garbato, A. Geddo Lehmann, N. Lampis, and F.Ledda, *Cryst. Res. Technol.* **33** (1998) 417.
8. M.C. Moron and S. Hull, *Phys. Rev. B* **67** (2003) 12208.
9. M. Morocoima *et al.*, *J. Appl. Phys.* **100** (2006) 053907.
10. M. Morocoima, M. Quintero, E. Quintero, P. Bocaranda, J. Ruiz, and E. Moreno, *J. Appl. Phys.* **100** (2006) 073902.
11. J.S. Smart, *Efective Field Theories of Magnetism.*, W.B. Saunders Company (Philadelphia & London, 1966).
12. J.C. Woolley *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.* **61** (1986) 13.

www.bdigital.ula.ve

Lattice parameters values and phase diagram for the $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$ alloy system

D. Caldera^a, M. Quintero^{a,*}, M. Morocoima^a, E. Quintero^a, P. Grima^a,
N. Marchan^a, E. Moreno^a, P. Bocaranda^a, G.E. Delgado^b, A.E. Mora^c,
J.M. Briceño^c, J.L. Fernandez^c

^a Centro de Estudios de Semiconductores, Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida 5101, Venezuela

^b Laboratorio de Cristalografía, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida 5101, Venezuela

^c Laboratorio de Análisis Químico y Estructura de Materiales, Departamento de Física, Universidad de Los Andes, Mérida 5101, Venezuela

Received 27 January 2007; received in revised form 6 March 2007; accepted 7 March 2007

Available online 12 March 2007

Abstract

X-ray powder diffraction and differential thermal analysis (DTA) measurements were made on polycrystalline samples of the $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$ alloy system. The diffraction patterns were used to show the equilibrium conditions and to estimate crystalline parameter values. It was found that, at room temperature, a single phase solid solution with the tetragonal stannite α structure ($I\bar{4}2m$) occurs across the whole composition range. The DTA thermograms were used to construct the phase diagram of the $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$ alloy system. It was confirmed that the $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ compound melts incongruently. It was observed that undercooling effects occur for samples with $z > 0.9$.
© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Semiconductors; Crystal structure; X-ray; Phase transitions

1. Introduction

Magnetic semiconducting materials (MSM) are of interest because of the manner in which the magnetic behavior associated with the concerned magnetic ion can modify and complement the semiconductor properties [1,2]. These MSM have received attention because of their potential application in optoelectronic and magnetic devices. Through the use of alloys, the properties of MSM can be tailored by varying the composition to precisely match specific requirements. The materials that have been most studied are the semimagnetic semiconductor alloys obtained from the tetrahedrally coordinated II–VI semiconductor compounds by replacing a fraction of the group II cations with manganese, giving alloys which show spin-glass behavior, very large magneto-optical effects, bound magnetic polarons (BMP), etc. [1,2]. Recently, the discovery of a ferromagnetic transition temperature of 110 K in a sample of $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ with $x \approx 0.05$ has further enhanced both the experimental and

theoretical interest in MSM [3]. This is because of their interest for future spintronic devices. Regarding to the magneto-optical properties of MSM, it has been suggested [5,6] that another set of magnetic compounds and alloys, which could show larger magneto-optical effect than the II–VI derived alloys, can be obtained from the tetrahedral bonded $\text{I}_2\text{--II--IV--VI}_4$ compounds by replacing the II cations with Mn, Fe, Co and/or Ni ions. The crystal structure of various $\text{I}_2\text{--II--IV--VI}_4$ compounds has been investigated by several authors [1,4–6]. In recent work, lattice parameter values, phase transitions, annealing temperature and cooling rates for the $\text{Cu}_2\text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$ and $\text{Cu}_2\text{Cd}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$ alloy systems have been studied [7].

In the present work, the $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$ alloy system is studied. The terminal $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ and $\text{Cu}_2\text{FeGeSe}_4$ compounds can be found in the section $(\text{Cu}_2\text{Ge})_{1-x}\text{II}_{3x}\text{Se}_3$ at $x = 0.25$ [6]. The crystal structure and phase transitions of these compounds have been given in earlier works [4–7], and it has been found that the $\text{Cu}_2\text{FeGeSe}_4$ has the stannite tetragonal structure ($I\bar{4}2m$) with lattice parameter values $a = 5.598 \text{ \AA}$ and $c = 11.051 \text{ \AA}$ [6,7] and the type of melting could not be established because of the undercooling effects. While in the case of the $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$, it has been suggested that this compound

* Corresponding author. Tel.: +58 274 2716979; fax: +58 274 2401286.
E-mail address: mquinter@ula.ve (M. Quintero).

presents low LT (α) and high HT (β) temperature modifications [8]. The LT $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ - β phase has the stannite tetragonal structure ($I\bar{4}2m$) with lattice parameters $a = 5.6104 \text{ \AA}$ and $c = 11.0457 \text{ \AA}$. The crystal structure of the HT $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ - β phase has not as yet been reported. Matsushita et al. [9] reported that the $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ compound has a congruently type of melting, while according to Parasyuk et al. [8] it is formed incongruently with peritectic decomposition at about 1168 K. Here, the crystallography and phase transitions of the alloy system $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$ have been investigated.

2. Sample preparation and experimental techniques

All of the alloy samples were produced by the usual melt and anneal technique [6]. In each case, the components of 1 g sample were sealed under vacuum in a small quartz ampoule, which had previously been carbonized to prevent interaction of the components with the quartz, and then the components were melted together at $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ for about an hour. The samples were annealed at temperatures in the range 700 – $500 \text{ }^\circ\text{C}$ in order to homogenize the material and then slowly and/or rapidly cooled to room temperature. Hence, the samples were investigated by X-ray powder diffraction and with a Diffractometer Siemens D5005 equipment, using $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.50406 \text{ \AA}$) radiation, to check the equilibrium conditions as well as the presence of secondary phases. The X-ray diffraction patterns, obtained for each sample, were indexed with the computer program DICVOL91 [10] using an absolute error of 0.05° (2θ) in the calculations, and initial lattice parameter values were estimated. The final parameter values were calculated with a least squared fit program.

The composition of the prepared samples was determined by an energy dispersive spectrometer Thermo Electron Corporation model Noran System Six attached to a Hitachi scanning electron microscope model S-2500. The standard error in the analysis was about 10%. The chemical analysis results for the samples found by X-ray data to be single phase showed that the experimental data agree with the calculated ones and thereby confirm the stoichiometry of the material.

Phase transition temperatures were obtained from differential thermal analysis (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 transition for the materials were obtained from the peaks on the DTA. Each phase transition temperature value 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, the average rates of these runs being approximately 10 K/min . The error in determining these temperatures is of about $\pm 8 \text{ K}$.

3. Results and discussions

Samples were prepared to cover the complete composition range in steps of approximately 0.1 in z . As it was indicated above, the materials were annealed at $500 \text{ }^\circ\text{C}$ for 1 month and then slowly cooled to room temperature at a rate of 2 K/h . The resulting X-ray diffraction patterns for the terminal compounds

Table 1
Lattice parameter values for the $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$ alloy system

z	a (\AA)	c (\AA)	cla	σ (\AA)
0	5.6000	11.0546	1.9744	1.4663×10^{-3}
0.05	5.5972	11.0476	1.9738	3.8780×10^{-3}
0.1	5.5933	11.0711	1.3269	1.9794×10^{-3}
0.15	5.5960	11.0597	1.9763	1.4925×10^{-3}
0.2	5.5968	11.0345	1.9716	1.4123×10^{-3}
0.25	5.5905	11.0529	1.9771	2.6028×10^{-3}
0.3	5.5972	11.0609	1.9762	1.7775×10^{-3}
0.35	5.5929	11.0581	1.9771	1.8540×10^{-3}
0.4	5.5936	11.0714	1.9793	1.6934×10^{-3}
0.45	5.5893	11.0676	1.9801	1.4972×10^{-3}
0.5	5.5874	11.0809	1.9832	1.8684×10^{-3}
0.55	5.5927	11.0769	1.9806	1.1388×10^{-3}
0.6	5.5894	11.0903	1.9842	1.4121×10^{-3}
0.65	5.5890	11.0904	1.9843	1.6499×10^{-3}
0.75	5.6062	11.0545	1.9718	4.4703×10^{-4}
0.8	5.6009	11.0586	1.9744	1.1182×10^{-3}
0.85	5.5915	11.0656	1.9790	1.8794×10^{-3}
0.9	5.5962	11.0651	1.9772	1.1970×10^{-3}
0.95	5.5974	11.0606	1.9760	1.3070×10^{-3}
1.0	5.598	11.0510	1.9737	1.2631×10^{-3}

as well as for the alloys were found to correspond to the tetragonal stannite α phase. The crystal parameters values for this tetragonal structure were estimated as indicated above, and the resulting values are listed in Table 1 together with the corresponding standard deviation of the fitted points. It can be seen in Table 1 that the obtained results for the compounds are very similar and, also, are in good agreement with those given in earlier works [7,8]. For the alloys, it was found that the angular positions 2θ of the diffracted peaks were very similar from sample to sample, so that the variation, if any, of the crystal parameter a and c with composition z is masked by the experimental scattering of the measured points, this is in agreement with the values given in Table 1. Hence, no bowing or deviations from the usual Vegard form could be observed with the present experimental crystal parameters.

DTA measurements were made as indicated above, and the resulting heating and cooling thermograms for the $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ are shown in Fig. 1. The corresponding thermograms for the

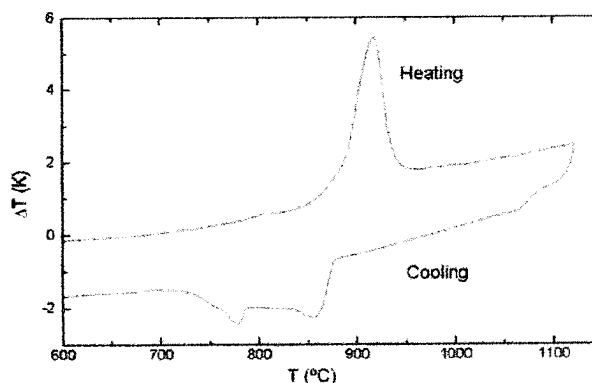


Fig. 1. DTA thermogram for the $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ compound.

References

- [1] Y. Shapira, E.J. McNiff Jr., N.F. Oliveira Jr., E.D. Honig, K. Dwight, A. Wold, *Phys. Rev. B* 37 (1988) 411.
- [2] J.K. Furdyna, J. Kossut, in: R.K. Willardson, A.C. Beer (Eds.), *Diluted Magnetic Semiconductors, Semiconductors and Semimetals*, vol. 25, Academic Press, New York, 1988 (Chapter 1).
- [3] A.H. MacDonald, P. Schiffer, N. Samarth, *Nat. Mater.* 4 (2005) 195–205.
- [4] G.H. McCabe, T. Fries, M.T. Liu, Y. Shapira, L.R. Ram-Mohan, R. Kershaw, A. Wold, C. Fau, M. Averous, E.J. McNiff Jr., *Phys. Rev. B* 56 (1997) 6673.
- [5] W. Shafer, R. Nitsche, *Mater. Res. Bull.* 9 (1974) 645.
- [6] M. Quintero, A. Barreto, P. Grima, R. Tovar, E. Quintero, G. Sanchez Porras, J. Ruiz, J.C. Woolley, G. Lamarche, A.-M. Lamarche, *Mater. Res. Bull.* 34 (14/15) (1999) 2263.
- [7] E. Quintero, R. Tovar, M. Quintero, G.E. Delgado, M. Morocoima, D. Caldera, J. Ruiz, A.E. Mora, M. Briceño, J.L. Fernandez, *J. Alloys Comp.* 432 (2007) 142–148.
- [8] O.V. Parasyuk, L.D. Gulay, Ya.E. Romanyuk, L.V. Piskach, *J. Alloys Comp.* 329 (2001) 202–207; Ya.E. Romanyuk, O.V. Parasyuk, *J. Alloys Comp.* 348 (2003) 195–202.
- [9] H. Matsushita, T. Maeda, A. Katsui, T. Takizawa, *J. Cryst. Growth* 208 (2000) 416.
- [10] A. Boulif, D. Louer, *J. Appl. Cryst.* 24 (1991) 987.

www.bdigital.ula.ve

Lattice parameter values and magnetic properties for the Mn_2GeTe_4 , Fe_2GeTe_4 and Fe_2SnSe_4 compounds

M. Quintero^{a,*}, D. Ferrer^a, D. Caldera^a, E. Moreno^a, E. Quintero^a, M. Morocoima^a,
P. Grima^a, P. Bocaranda^a, G.E. Delgado^b, J.A. Henao^c

^a Centro de Estudios de Semiconductores, Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes, Mérida 5101, Venezuela

^b Laboratorio de Cristalografía, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida 5101, Venezuela

^c Grupo de Investigación en Química Estructural (GIQUE), Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Universidad Industrial de Santander, Apartado aéreo 678, Bucaramanga, Colombia

Received 11 January 2008; accepted 18 January 2008

Available online 5 March 2008

Abstract

X-ray powder diffraction measurements, at room temperature, and magnetic susceptibility χ measurements, in the temperature range from 2 to 300 K, were made on polycrystalline samples of Mn_2GeTe_4 , Fe_2GeTe_4 and Fe_2SnSe_4 compounds, which would be useful for spintronic device production. Magnetization M measurements at various temperatures were carried out on the Fe-compounds. From the analysis of the X-ray diffraction patterns, it was found that the Mn_2GeTe_4 , Fe_2GeTe_4 and Fe_2SnSe_4 have orthorhombic structure, possibly an olivine structure-type (SG: Pnma No. 62, $z=4$). It was found that Mn_2GeTe_4 has a Néel temperature of 30 K, shows mainly antiferromagnetic behavior with a weak superimposed ferromagnetic component which is attributed to spin canting. The resulting susceptibility χ versus T curves for Fe_2GeTe_4 and Fe_2SnSe_4 were found to have, in each case, a form which is typical of a ferromagnetic material with Curie temperatures T_C of 149.9 and 301 K, respectively. The critical exponent β for the Fe-compounds were found to be very similar and close to the expected value for a ferromagnetic material, in the range 0.33–0.39. The values of the coercive field B_C and the remanent magnetization M_r were found to vary nonlinearly with the temperature T .

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: X-ray diffraction; Magnetic semiconductors; Magnetic susceptibility; Antiferromagnetism; Ferromagnetism

1. Introduction

Magnetic semiconducting materials (MSMs) are of interest because of the manner in which the magnetic behavior associated with the concerned magnetic ion can modify and complement the semiconductor properties [1]. These MSM have received attention because of their potential application in optoelectronic and magnetic devices. The materials that have been most studied are the semimagnetic semiconductor alloys obtained from the tetrahedrally coordinated II–VI semiconductor compounds by replacing a fraction of the group II cations with manganese, giving alloys such as $\text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{Te}$ [1]. These studies have been extended to the investigation of the tetrahedrally coordinated

I–III–VI₂, II–III₂VI₄ and I₂–II–IV–VI₄ compounds and alloys [2–4]. It has been found that most of these materials are anti-ferromagnetic showing spin-glass behavior, bound magnetic polarons, large magneto-optical effects, etc. Recently, it has been a considerable interest in ferromagnetic semiconductor materials, with Curie temperature near room temperature. The interest in these materials is due to their potential application in spintronic devices, because of controlling the degree of freedom from the spin and the charge and/or the alloy [5]. Another group of compounds which would show similar tetrahedrally bounded form, which would show ferromagnetic spin configuration, are the II₂–IV–VI₄ compounds with II = Mn, Fe and/or Co. These materials can be regarded as derived from the II–VI binaries, in which the cation has been substituted by two types of cations and an array of vacancies is introduced. The crystal structure of various II₂–IV–VI₄ compounds has been investigated by several workers, and it has been indicated that three structure types

* Corresponding author.

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

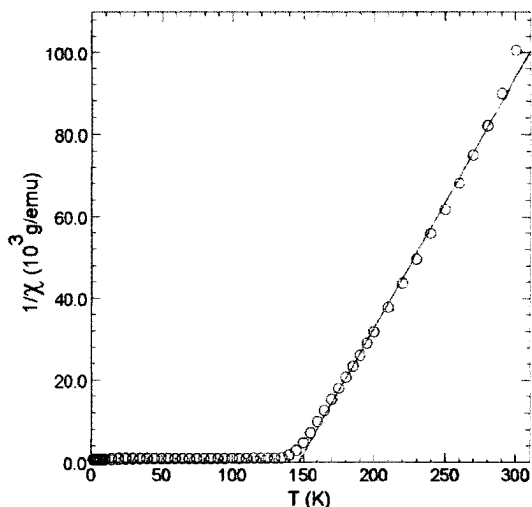


Fig. 3. Variation of $1/\chi$ with T for the Fe_2GeTe_4 compound.

where θ_a is the asymptotic Curie–Weiss temperature, T_N is the Néel temperature, θ is a parameter that depends upon the magnetic ion concentration, exchange interaction, etc., and C is the Curie constant given by

$$C = \frac{N_A g^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3K_B W} \quad (2)$$

where N_A is the Avogadro number, μ_B the Bohr magneton and W the molecular weight.

Thus, using C , θ_a , θ and T_N as unknown parameters, a fit of the experimental curve in Fig. 1 to Eq. (1) was made for $T \geq 115$ K. It was found that a good fit could be obtained giving parameter values of $C = 0.0158$ emu K/g, $\theta_a = -375.0$ K, $\theta = 83.9$ K and $T_N = 117.5$ K, the resulting fitted curve is shown in Fig. 2. It is observed that the value of C given above is 2.5 times higher than the theoretical value of C and the value of T_N is higher than the one (~ 30 K) given by the $\chi(T)$ curve. When the theoretical value of C , obtained from Eq. (2), is used with θ_a , θ and T_N treated as unknown parameters, no good fit to the $1/\chi$ versus T curve was obtained. This result would indicate that below T_N , the Mn_2GeTe_4 is not ferrimagnetic and instead it consists of antiferromagnetically couple planes of spins with a weak superimposed ferromagnetic component which can be attributed to spin canting, and this mechanism can give similar $1/\chi$ versus T curve. This magnetic configuration has been observed by Bodenat et al. in samples of olivine Mn_2SiSe_4 [11].

The obtained inverse of susceptibility $1/\chi$ versus T curve for the Fe_2GeTe_4 compound is illustrated in Fig. 3. It can be seen from this figure that this curve has a form which is typical of a ferromagnetic material, with Curie temperature T_C of about 150 K, and no effects from the secondary FeTe_2 spin-glass antiferromagnetic ($\theta = -350$ K, $T_N = 5$ K) phase [12] to this curve are observed in the temperature range investigated here. The obtained magnetic susceptibility χ versus T curve for the Fe_2SnSe_4 is shown in Fig. 4. It is seen from this figure that this compound also shows ferromagnetic behavior with Curie temperature T_C of about 300 K and again no effects from sec-

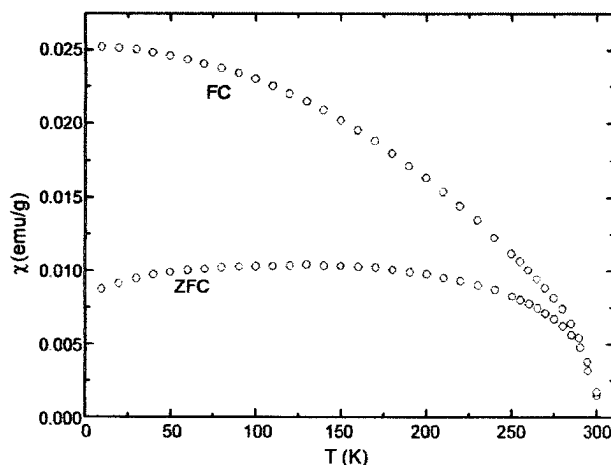


Fig. 4. Variation of magnetic susceptibility χ with T for the Fe_2SnSe_4 compound.

ondary phases are observed in this temperature range. Values of the critical temperature T_C for the ferromagnetic compounds will be further discussed below.

Figs. 5 and 6 show typical magnetization M as a function of applied field B curves recorded at 20 and 150 K for, respectively; Fe_2GeTe_4 and Fe_2SnSe_4 , in the inset of these figures identified are the coercive field B_C and the remanent magnetization M_r . In the case of a ferromagnetic material, below T_C the saturation magnetization M_S is the important property. Figs. 7 and 8 show the resulting curves of the saturation magnetization M_S against T for Fe_2GeTe_4 and Fe_2SnSe_4 , respectively. The magnetization just below T_C is described by a power law [13],

$$M_S \sim (T_C - T)^\beta \quad (3)$$

where β is the critical exponent, which is typically between 0.33 and 0.39. Thus, using values of $T_C < 152$ K for Fe_2GeTe_4

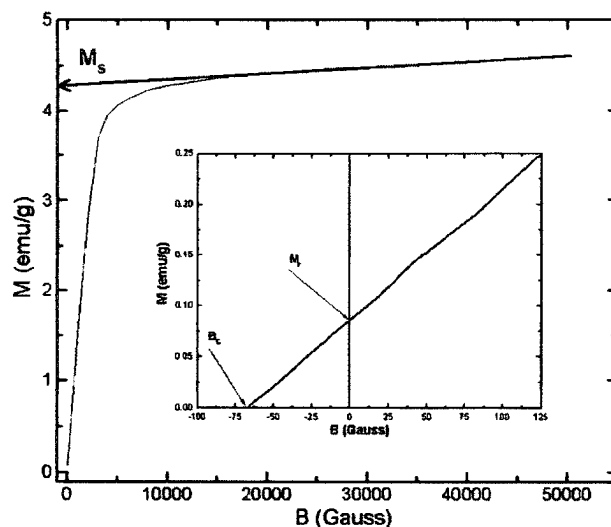


Fig. 5. Variation of the magnetization M with B obtained at $T = 20$ K for the Fe_2GeTe_4 compound, the saturation magnetization M_S is indicated. Inset: part of the hysteresis cycle to show the remanent magnetization M_r , and the coercive field B_C .

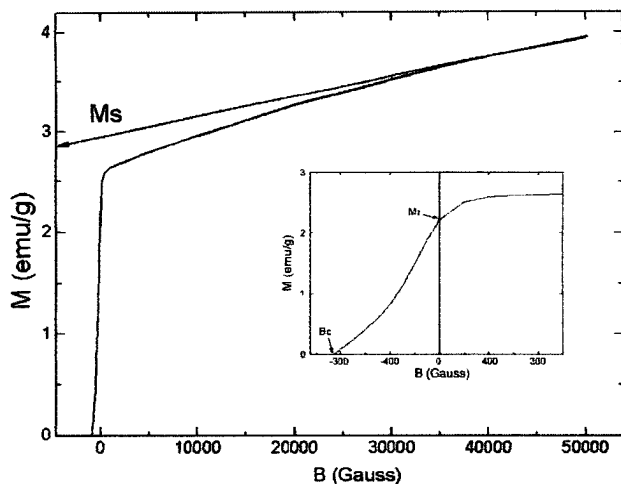


Fig. 6. Variation of the magnetization M with B obtained at $T=150$ K for the Fe_2SnSe_4 compound, the saturation magnetization M_S is indicated. Inset: part of the hysteresis cycle to show the remanent magnetization M_r and the coercive field B_C .

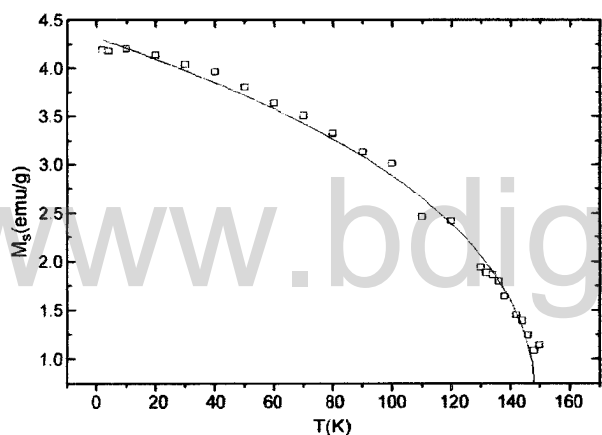


Fig. 7. Variation of saturation magnetization M_S with T for the Fe_2GeTe_4 compound. The line represents the fit of the experimental data to Eq. (3).

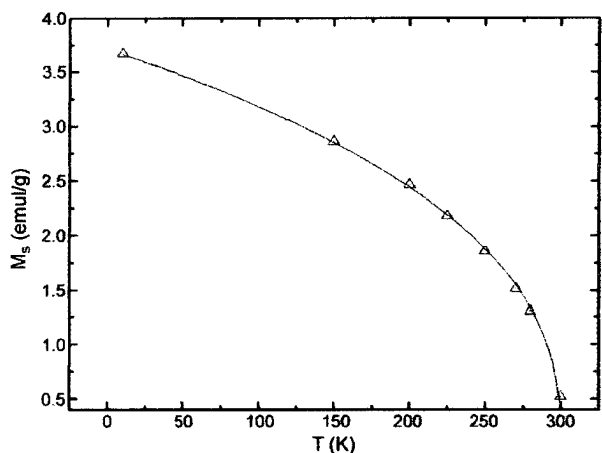


Fig. 8. Variation of saturation magnetization M_S with T for the Fe_2SnSe_4 compound. The line represents the fit of the experimental data to Eq. (3).

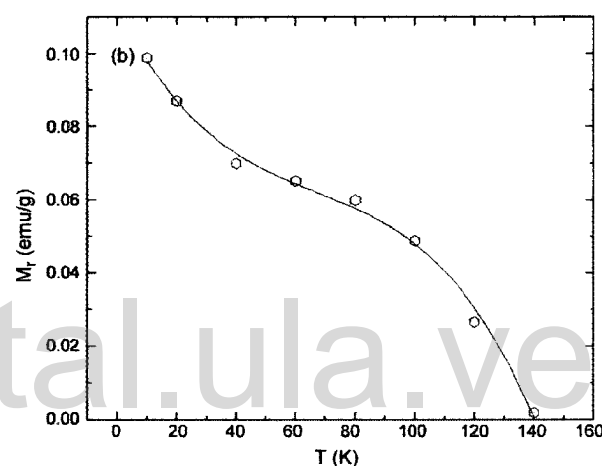
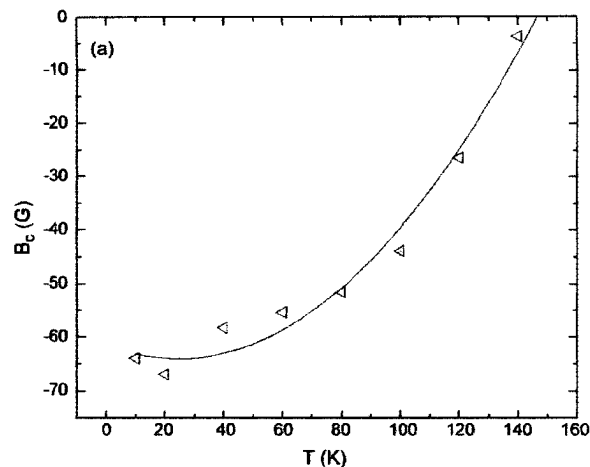


Fig. 9. Fe_2GeTe_4 : (a) variation of the coercive field B_C vs. T . (b) Variation of the remanent magnetization M_r vs. T .

and $T_C < 305$ K for Fe_2SnSe_4 , with β as unknown parameter, fits of the experimental curves in Figs. 7 and 8 to Eq. (3) were made, in each case, for each value of T_C . It was found that for the Fe_2GeTe_4 compound, the best fit could be obtained with $T_C = 149.9$ K giving $\beta = 0.37$, while that for the Fe_2SnSe_4 case the best fit could be obtained with $T_C = 301.4$ K and $\beta = 0.38$. These values of β are in good agreement with the typical values for the critical exponent β quoted in the literature [13,14].

With regard to the coercive field B_C and the remanent magnetization M_r , the resulting B_C versus T and M_r versus T curves for the Fe_2GeTe_4 and Fe_2SnSe_4 compounds are shown, respectively, in Figs. 9a and b and 10a and b. It can be seen from Figs. 9 and 10 that the absolute values of B_C as well as the values of M_r decrease nonlinearly with the temperature T . In general, these results are to be expected since as the temperature is increased the thermal energy and the distances between the Fe ions are increased, and hence the ferromagnetic exchange interaction between the magnetic ions decreases tending to the paramagnetic state. Also, it is observed that the values of B_C and M_r obtained for the Fe_2SnSe_4 compound are, in each case,