

Diagrama de fases, $T(z)$ y comportamiento magnético del sistema de aleaciones $\text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{Ga}_2\text{Te}_4$

$T(z)$ diagram and magnetic behavior of the $\text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{Ga}_2\text{Te}_4$ alloy system

Lacruz Páez, María Alejandra²; Soto, Orielys¹; Power, Chystiam¹, Villarreal, Manuel³; Quintero, Miguel¹; Morocoima, Manuel^{1*}.

¹Centro de Estudios de Semiconductores, Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.

²Laboratorio de Espectroscopia Analítica, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.

³Instituto de Matemática, Estadística e Física. Universidad Federal do Rio Grande – FURG. Rio Grande do Sul, Brasil.

*morocoima@gmail.com

Resumen

Se realizaron mediciones de difracción de rayos-X, análisis térmico diferencial (ATD) y susceptibilidad magnética χ , en el rango de temperatura de 2 a 300 K, en muestras policristalinas del sistema de aleación $\text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{Ga}_2\text{Te}_4$. Los patrones de difracción de rayos-X se utilizaron para comprobar las condiciones de equilibrio y estimar los valores de los parámetros cristalinos. Estos valores mostraron que existen al menos dos regiones con fases diferentes, una para muestras con concentración $z < 0.03$ en la cual se presenta la fase del CdGa_2Te_4 , y otra para muestras con $z > 0.1$, donde se exhibe la estructura del MnGa_2Te_4 . Los valores de temperatura de transición del ATD se representaron gráficamente en función de la composición de la aleación z . Las curvas $1/\chi$ vs. T indicaron que las muestras en todo rango de composición muestran un comportamiento tipo vidrio de espín. De estas curvas se determinaron los valores de la Temperatura y constante de Curie-Weiss. También se determinó la temperatura de transición, T_g , para valores de $z \geq 0.80$.

Palabras clave: Semiconductores, parámetros de red, diagrama de fases, susceptibilidad magnética.

Abstract

Measurements of X-ray diffraction, differential thermal analysis (DTA) and of magnetic susceptibility χ , in the temperature range from 2 to 300 K, were carried out on polycrystalline samples of the $\text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{Ga}_2\text{Te}_4$ alloy system. The X-ray diffraction patterns were used to check the equilibrium conditions and to estimate crystalline parameter values. These values showed the existence of at least two distinct phase regions: one for samples with a concentration $z < 0.03$, where the CdGa_2Te_4 phase is present, and another for samples with $z > 0.1$, where the MnGa_2Te_4 structure is exhibited. The DTA transition temperature values were plotted as a function of alloy composition z . The $1/\chi$ vs. T curves indicated that the samples across all composition ranges exhibit spin-glass behavior. From these curves, the Curie-Weiss temperature and constant values were determined. The transition temperature, T_g , was also determined for values of $z \geq 0.80$.

Keywords: Semiconductors, cell parameters, phase diagram, magnetic susceptibility.

1 Introducción.

El estudio de los Materiales Semiconductores Magnéticos, MSM y sus aleaciones, ASM, (Aleaciones Semiconductoras Magnéticas) son de gran interés debido a la forma en la que el comportamiento magnético asociado con el ion magnético puede modificar y complementar las propiedades de los semiconductores, (Shapira y col. 1988, Furdyna y col. 1988) y por su potencial aplicación en dispositivos magnetoópticos y electrónicos. Además de que se pueden modular estas propiedades con la variación de la concentración, esto para una determinada aplicación. Los materiales más estudiados han sido las ASM obtenidas de los compuestos semiconductores II-VI de coordinación tetraédrica, reemplazando una fracción de los cationes del grupo II por un ion magnético de Fe, Co Mn, Ni, etc., por ejemplo $Cd_{1-z}Mn_zTe$ (Furdyna y col. 1988). Podemos obtener aleaciones similares introduciendo iones magnéticos en los compuestos ternarios del tipo calcopirita I-III-VI₂, los cuales presentan coordinación tetraédrica, por ejemplo $CuInTe_2$, y formar aleaciones del tipo $(CuIn)_{1-z}Mn_zTe_2$, la que conseguimos aleando MnTe con $CuInTe_2$, estas aleaciones han sido estudiadas ampliamente (Quintero y col. 1989, Neal y col. 1989, Quintero y col. 1989). Otro tipo de compuesto que presentan enlaces tetraédricos son los Mn-III₂-VI₄, por ejemplo, $MnIn_2Te_4$ y sus aleaciones, $Zn_{1-z}Mn_zIn_2Te_4$ (Morocoima y col. 2009), que presentan una estructura tetragonal defectuosa con grupo espacial $I\bar{4}2m$, la cual está estrechamente relacionada con la estructura $I\bar{4}2d$, todos estos también han sido ampliamente estudiados, (K.J. Range, H. Hubner, 1976, Quintero y col. 1991, Morocoima y col. 2009). Se ha demostrado que este tipo de aleaciones muestran diferentes comportamiento magnético, dependiendo del orden de los iones magnéticos dentro de la red catiónica, estos pueden ser antiferromagnéticos puros, para iones totalmente ordenados en la subred catiónica, como en el caso de $MnGa_2Se_4$ hasta vidrio de espín (spin-glass) para iones totalmente desordenados en la subred catiónica, como en el caso de $MnIn_2Te_4$ (Woolley y col. 1995, 1997), también pueden presentar efectos magnético-ópticos muy grandes, polarones magnéticos ligados, entre otros (Shapira y col. 1988, Furdyna y col. 1988, McCabe y col. 1997, Quintero y col. 2007). Se mostró que estas condiciones también aplican para el caso de varios sistemas de aleaciones y se encontró (Woolley y col. 1995, 1997) que los valores de la temperatura de Curie-Weiss, θ , determinadas a partir de las medidas de susceptibilidad magnética, dan buena indicación del ordenamiento de los iones magnéticos, Mn, en los distintos materiales estudiados. En nuestro caso, el sistema de aleaciones $Cd_{1-z}Mn_zGa_2Te_4$ pertenece a la familia II-III₂-VI₄, que involucra aleaciones semiconductoras magnéticas (ASM), producidas a partir de la sustitución de átomos no magnéticos de Cd por iones magnéticos de Mn.

Los compuestos extremos de este sistema de ASM: el $CdGa_2Te_4$ ($z = 0$) y el $MnGa_2Te_4$ ($z = 1$), presentan la misma estructura cristalina (tetragonal $I\bar{4}$), (Calver 1.993, Garbato y col. 1987, 1993), pero parámetros de celda que difieren mucho entre ellos, por lo que es de esperar que en el diagrama de fases a bajas temperaturas se presenten regiones donde coexistan las dos fases y que separa a ambas. Se espera que, en los rangos de solución sólida, los parámetros de celda y las propiedades magnéticas varíen de forma controlada con la composición z .

2 Detalles experimentales

2.1 Preparación de las muestras.

Las muestras fueron preparadas en lingotes de 1 gramo mediante el método de síntesis y recocido [Morocoima y col. 2009, Moreno y col 2021, Correa y col, 2025], el cual consiste en depositar en cápsulas de cuarzo las cantidades previamente pesadas de los elementos para formar la muestra adecuada con una determinada composición. 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 el manganeso reaccione con el cuarzo y deteriore la cápsula en el proceso de fundición. Luego las cápsulas son selladas al vacío (aproximadamente 10^{-5} Torr) y depositadas en hornos en los cuales son llevadas hasta una temperatura de 1150 °C aproximadamente, al alcanzar esta temperatura se apaga el horno y se deja enfriar, este proceso dura 24 horas aproximadamente. Para el recocido las muestras son introducidas en hornos a una temperatura de 500 °C y dejadas bajo estas condiciones por un lapso de 50 días, luego de este tiempo las muestras son enfriadas muy lentamente a una rata de 50 °C/día, con esto se buscaba que las muestras alcanzaran su equilibrio termodinámico. En nuestro caso se prepararon muestras del sistema $Cd_{1-z}Mn_zGa_2Te_4$ correspondientes a las siguientes concentraciones: 0.0, 0.025, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.85, 0.9, 0.925, 0.95, 0.975, 1.0.

2.2 Determinación estructural. Difracción de rayos-X.

Para la determinación de las estructuras, los parámetros de red y número de fases presentes, se utilizó la técnica de difracción de rayos-x, mediante el método del polvo con una cámara de Guinier. La radiación utilizada fue la línea $K_{\alpha 1}$ del cobre, $Cu_{K_{\alpha 1}} = 1.5405 \text{ \AA}$ y se usó Silicio como sustancia patrón interno para corregir las desviaciones angulares. De las películas o patrones de difracción se extrajo la información referente a la desviación angular de los rayos difractados por el cristal, cada una de estas desviaciones angulares corresponde a una determinada familia de planos. Las medidas se realizaron a temperatura ambiente y se usó un programa de ajuste por mínimos cuadrados para determinar los parámetros de red.

2.3 Análisis Térmico Diferencial, (ATD)

Dado que cualquier cambio de fase está acompañado por una emisión o absorción de calor sin que la temperatura, de la muestra que experimenta el cambio de fase, varíe durante el proceso, se utiliza este principio para estudiar los cambios de fases de los materiales, usando la técnica de análisis térmico diferencial (ATD), y así construir los diagramas de fase correspondientes. Para esto, pequeñas cantidades de muestra, aproximadamente 100 mg, se depositan en cápsulas de cuarzo y se sellan al vacío, para luego introducir las en un equipo DTA-7 PELQUIN ELMER. De los termogramas para cada muestra se extraen las temperaturas a la que se da cada transición de fase. El rango de temperatura de trabajo del DTA-7 es de 20 °C hasta 1200 °C.

2.4 Susceptibilidad Magnética.

La susceptibilidad de un material magnético se encuentra midiendo su magnetización cuando está bajo la influencia de un campo magnético, en nuestro caso se usó un magnetómetro SQUID DC MPMS-5 de la Quantum Design. La alta sensibilidad del SQUID permite medir la magnetización de muestras pequeñas, tal como 0.02 grs (20 mg), ya que el equipo no está diseñado para alojar grandes cantidades de muestras. Otra ventaja que tiene el magnetómetro SQUID, es que se necesita solo un pequeño campo magnético aplicado para detectar la magnetización. Este equipo puede ser utilizado para medir pequeños campos magnéticos con una gran exactitud. Está basado en dos principios físicos principales: La cuantización del flujo en el interior de un superconductor y el efecto Josephson (Rose-Innes y Rhoderick, 1.978). Básicamente el SQUID puede pensarse como un contador de flujo, el cual cuenta el "quanta" de flujo a través de la bobina. Este "quantum" es igual a $h/2e$, este valor es del orden de $2 \times 10^{-7} \text{ G/cm}^2$. El equipo particular usado en estas medidas puede medir pequeñas fracciones de un quantum. Los rangos de temperatura y campo magnético que podemos manejar en el Squid son: de 1.8 K a 300 K y entre -5T y +5T.

3 Resultados, análisis y discusión.

3.1 Estructura cristalina del sistema $\text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{Ga}_2\text{Te}_4$.

En el sistema $\text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{Ga}_2\text{Te}_4$ encontramos para $z=0$, el compuesto CdGa_2Te_4 , del cual Calver (Calver 1.993) reporta que presenta una estructura tetragonal con grupo espacial $I\bar{4}$ y parámetros de red, $a=6.093 \text{ \AA}$, $c=11.81 \text{ \AA}$ y $c/a=1.9383$, datos sobre el diagrama de fase de éste no se han encontrado en la literatura. Para el extremo $z=1$, encontramos el compuesto MnGa_2Te_4 , para éste, Garbato (Garbato y col. 1987, 1993) reporta que posee una super

estructura tetragonal, $I\bar{4}$, con parámetros $a_0=8.486 \text{ \AA}$ y $c_0=48.40 \text{ \AA}$, la cual está relacionada con una estructura calcopirita por las relaciones $a = \sqrt{2}a_0$ y $c = 4c_0$, sin embargo es importante mencionar que los autores no reportan el indexado de las líneas para este compuesto. En este mismo trabajo Garbato reporta que la estructura tetragonal de este compuesto se mantiene hasta 600 °C aproximadamente, por encima de esta temperatura la estructura $I\bar{4}$ empieza a desordenarse gradualmente, transformándose cerca de 690 °C en una estructura cúbica totalmente desordenada del tipo zinc-blenda, a 820 °C el compuesto funde congruentemente.

3.1.1 Análisis y discusión

Los patrones de rayos-x de Guinier para cada una de las muestras preparadas, se obtuvieron mediante el proceso indicado anteriormente. Estos mostraron que en las muestras los parámetros de la red se habían aproximado lo suficiente a sus valores de equilibrio termodinámico como para proseguir con el análisis de esos patrones y los demás experimentos, esto se infiere por la agudeza de los picos de difracción. Dado que no conocemos el indexado para todo el patrón de difracción del MnGa_2Te_4 , tomamos las líneas que correspondían a la estructura tetragonal de otro compuesto (MnGa_2Se_4) y con ellas calculamos los parámetros de red para el compuesto y para las aleaciones donde se presentara este tipo de estructura. El análisis visual de las fotografías mostró que a baja concentración de Cd el rango de solución sólida es muy pequeño, entre 0.0 y 0.03 aproximadamente, luego existe una región monofásica desde $z=0.05$ hasta $z=1.0$, con la estructura del MnGa_2Te_4 . Las líneas de difracción de cada aleación fueron indexadas y los parámetros de la red a , c y c/a determinados como se indicó anteriormente.

Para los compuestos CdGa_2Te_4 y MnGa_2Te_4 los parámetros calculados son $a=6.108 \text{ \AA}$, $c=11.796 \text{ \AA}$ y $c/a=1.931$ y $a=6.033 \text{ \AA}$, $c=11.984 \text{ \AA}$ y $c/a=1.986$ con desviaciones estándares de $\pm 2e-3$ y $\pm 1e-3$. Como se puede ver, los resultados del compuesto CdGa_2Te_4 están de acuerdo con los reportados por Calver (Calver 1.993), así como también para el compuesto MnGa_2Te_4 , ya que los valores encontrados concuerdan y cumplen con las relaciones dadas por Garbato (Garbato y col. 1987, 1993), como podemos apreciar de la Fig. 1 y de las relaciones 1 y 2.

$$\frac{a_G}{a_N} = \frac{8.486 \text{ \AA}}{6.033 \text{ \AA}} = 1.4066 \cong \sqrt{2} \rightarrow a_G = \sqrt{2}a_N \quad (1)$$

y

$$\frac{c_G}{c_N} = \frac{48.40 \text{ \AA}}{11.98 \text{ \AA}} \cong 4 \rightarrow c_G = 4c_N \quad (2)$$

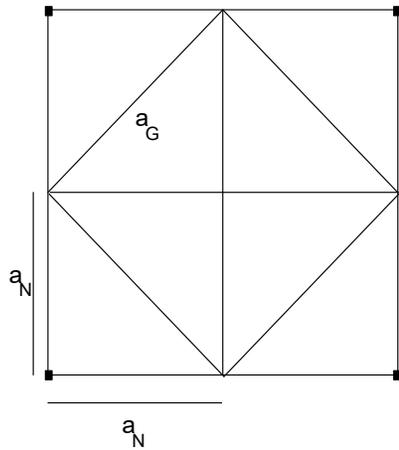


Fig. 1. Diagrama representativo de una proyección sobre el plano xy donde se aprecia la relación existente entre los parámetros de red reportados por Garbato y col. y los calculados en este trabajo.
Representative diagram of a projection on the xy plane showing the relationship between the lattice parameters reported by Garbato et al. and calculated in this work.

donde a_N , c_N , a_G y c_G son los parámetros a y c calculados en este trabajo y reportados por Garbato respectivamente. De la Fig. 1 y de las relaciones 1 y 2, se ve claramente que las líneas de estructura escogidas coinciden con la subcelda reportada por Garbato y col. En el caso de las aleaciones, los parámetros a, c y c/a fueron calculados de la misma manera y su variación con respecto a z se muestra en las Fig. 2, 3 y 4.

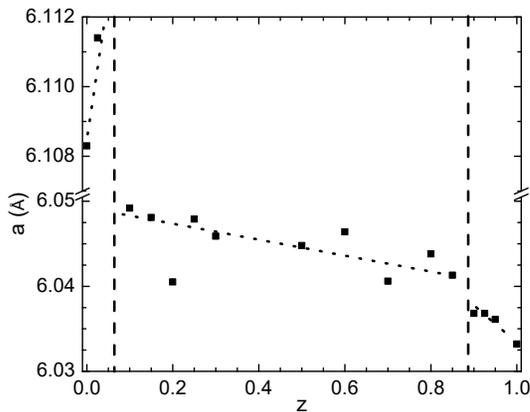


Fig. 2 Variación del parámetro de red a del sistema $Cd_{1-z}Mn_zGa_2Te_4$ con la composición z, los puntos representan los valores experimentales mientras que la línea punteada se usa para guiar la vista.
Variation of the lattice parameter a of the $Cd_{1-z}Mn_zGa_2Te_4$ system with composition z, the points represent the experimental values while the

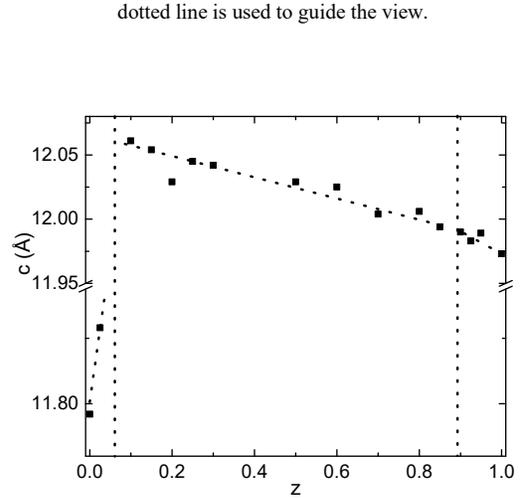


Fig. 3 Variación del parámetro de red c del sistema $Cd_{1-z}Mn_zGa_2Te_4$ con la composición z, los puntos representan los valores experimentales mientras que la línea punteada se usa para guiar la vista.
Variation of the lattice parameter c of the $Cd_{1-z}Mn_zGa_2Te_4$ system with composition z, the points represent the experimental values while the dotted line is used to guide the view.

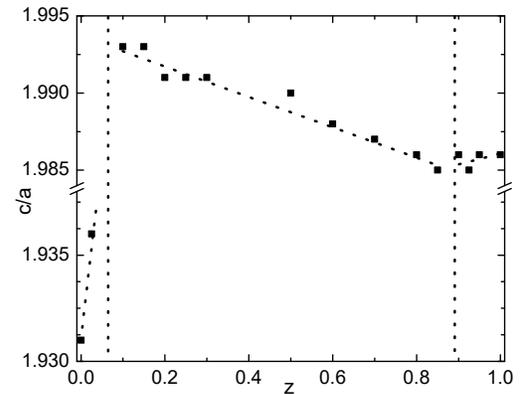


Fig. 4 Variación de la relación c/a del sistema $Cd_{1-z}Mn_zGa_2Te_4$ con la composición z, los puntos representan los valores experimentales mientras que la línea punteada se usa para guiar la vista.
Variation of the ratio c/a with of the $Cd_{1-z}Mn_zGa_2Te_4$ system with composition z, the points represent the experimental values while the dotted line is used to guide the view.

Se observa de las figuras 2 a 4 que en el rango $0.1 < z < 1.0$ los parámetros a y c disminuyen linealmente con z, es decir, cuando se sustituyen los iones de Mn^{2+} por los de Cd^{2+} . Se observa de ambas figuras un pequeño quiebre cerca de $z=0.9$. La relación c/a, disminuye en el rango $0.1 < z < 0.9$, para valores mayores a 0.9 observamos un incremento en la variación hasta $z=1.0$

La pequeña dispersión de los puntos experimentales que se

observa se debe, quizás, al hecho de trabajar con un número pequeño de líneas de difracción, al hacer el cálculo futuro con todas las líneas y el indexado adecuado esta dispersión debe disminuir. También se observa de estas Figs. que existen tres regiones bien definidas, la primera comprendida entre $z=0.0$ y $z=0.03$ donde la estructura presente corresponde a la fase α , del CdGa_2Te_4 , la segunda está comprendida entre $z=0.03$ y $z=0.9$ en la cual las aleaciones presentan estructuras γ' , que corresponde a la estructura del MnGa_2Te_4 con algún tipo de rearrreglo de los cationes, por último observamos una región que va desde $z=0.9$ hasta $z=1.0$, donde la estructura cristalina es γ , típica del MnGa_2Te_4 , aunque no se observa de estas figuras, por el número de muestras preparadas, debe existir una región de dos fases aproximadamente entre $z=0.03$ y $z=0.12$, esta información será de importancia a la hora de construir el diagrama de fases.

3.2 Diagrama de fases del sistema $\text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{Ga}_2\text{Te}_4$.

En este sistema encontramos para la composición $z=0.0$ al compuesto CdGa_2Te_4 , de éste no se han encontrado reportes de su diagrama de fases, sólo se conoce que a bajas temperaturas presenta una simetría $I\bar{4}$ (Calver 1.993). El extremo opuesto, es decir, MnGa_2Te_4 , fue estudiado por Garbato (Garbato y col. 1987, 1993) quien reporta para este compuesto una estructura tetragonal γ con grupo espacial $I\bar{4}$, la cual es estable a bajas temperaturas, cerca de los 600°C la fase γ empieza a desordenarse progresivamente hasta alcanzar una estructura totalmente desordenada tipo blanda de zinc a los 690°C , para luego fundir congruentemente a los 820°C .

3.2.1 Análisis y discusión.

En la Fig. 5 se muestra un termograma típico de ATD correspondiente a la concentración $z=0.5$.

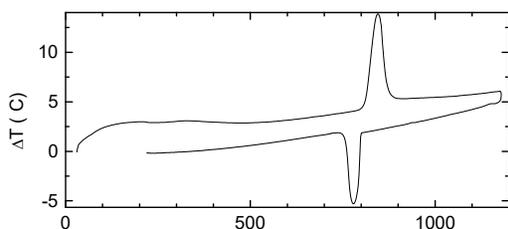


Fig. 5. Termogramas de calentamiento y enfriamiento del $\text{Cd}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Ga}_2\text{Te}_4$. $z=0.5$
DTA thermograms for $\text{Cd}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Ga}_2\text{Te}_4$. $z=0.5$, heating run and cooling run.

El diagrama de fases resultante del sistema, obtenido a partir de los termogramas de ATD y difracción de rayos-x, se muestra en la Fig. 6. Para $z=0$, es decir el compuesto

CdGa_2Te_4 , se observan 3 transiciones de fase, las cuales ocurren a las temperaturas de 426 , 524 y 820°C . Por debajo de los 426°C el compuesto tiene una estructura tetragonal α , con grupo espacial $I\bar{4}$. Esta información se extrajo de los análisis de difracción de rayos-x y están de acuerdo con lo reportado por Calvert (Calver 1.993); por encima de esta temperatura y hasta 524°C existe una fase α_2 , posiblemente tetragonal pero con los aniones desordenados y las vacancias ordenadas, esta fase aún no ha sido identificada adecuadamente. Luego existe una fase β , que se extiende hasta 800°C , esta fase β , corresponde a un desorden total de los aniones en la cual la muestra exhibe una simetría $F\bar{4}3m$ típica de la blanda de zinc; a lo 800°C el compuesto funde congruentemente.

También se observa de la Fig. 6 que para el extremo $z=1.0$, existen tres transiciones, las dos primeras, a temperaturas por debajo de 700°C , por su forma en los termogramas corresponden a transiciones continuas o una mezcla de transiciones continuas discontinuas, (en los termogramas no se observa un pico pronunciado en un corto rango de temperatura, por el contrario, se ve un lomo muy pequeño en el termograma y que puede extenderse en un rango de entre 50 y 150K), estas transiciones se dan en los rangos de temperatura entre 420°C y 480°C y entre 600°C y 688°C , para temperaturas inferiores a 420°C el compuesto exhibe una estructura tetragonal, γ , con grupo espacial $I\bar{4}$, de acuerdo con la reportada por Garbato, luego de la primera transición, es decir, por encima de los 480°C , la fase debe ser del tipo α_2 , y por encima de los 688°C la fase es β , como se indicó anteriormente, Garbato reporta que este compuesto presentaba solo dos transiciones una progresiva cerca de 600°C lo que está de acuerdo con los resultados encontrados en este trabajo y la de fusión a 820°C aproximadamente, de lo termogramas podemos apreciar que el compuesto funde congruentemente como lo reporta Garbato pero a una temperatura ligeramente inferior de 780°C . En lo que respecta a las aleaciones tenemos que a bajas temperaturas el diagrama de fases presenta cuatro regiones, la primera región es monofásica α , comprendida entre $z=0.0$ y $z=0.02$ aproximadamente, la estructura que presentan las aleaciones en esta región es tetragonal con grupo $I\bar{4}$ típica del CdGa_2Te_4 , entre $z=0.02$ y $z=0.12$ debe existir una región de transición de dos fases, $\alpha + \gamma'$,

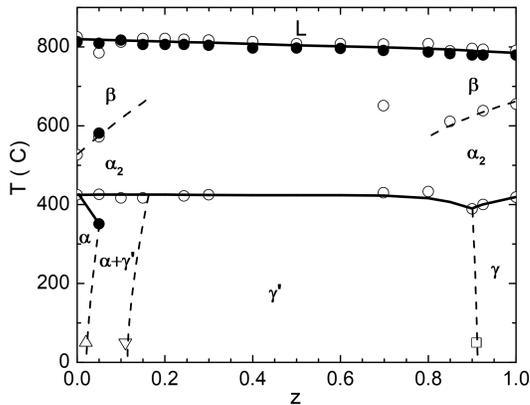


Fig. 6. Diagrama de fases del sistema $\text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{Ga}_2\text{Te}_4$, los círculos blancos fueron obtenidos durante el calentamiento y los negros durante el enfriamiento, los triángulos corresponden a las medidas de difracción de rayos-x y el cuadrado a las medidas de susceptibilidad magnética. Phase diagram of the $\text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{Ga}_2\text{Te}_4$ system, the white circles were obtained during heating and the black ones during cooling, the triangles correspond to the X-ray diffraction measurements and the square to the magnetic susceptibility measurements.

de $z=0.12$ y hasta $z=1.0$, las medidas de difracción de rayos-x y ATD, no mostraron cambio de fase alguno, sólo un cambio en la pendiente de la relación c/a cercano a $z=0.9$, pero las medidas de susceptibilidad magnética, que serán discutidas más adelante, indican que existe un cambio de fase magnético a $z=0.9$, $\gamma' - \gamma$, este cambio de fase está asociado a algún tipo de reordenamiento de los iones de Mn dentro de la subred catiónica; la región monofásica γ' se extiende como se dijo anteriormente desde $z=0.12$ hasta $z=0.9$ y desde temperatura ambiente hasta 420°C aproximadamente. La fase presente entre los 420°C y por debajo de los 600°C , posiblemente corresponde a la fase α_2 , con cationes y/o vacancias parcialmente desordenados. Para todas las aleaciones existe un rango por sobre la segunda transición, $T > 600^\circ\text{C}$ aproximadamente, del tipo continua en la cual la estructura presente es del tipo blanda de zinc, β , fase a la cual decaen todos estos compuestos diamantino con estructura tetragonal a temperaturas intermedias en los diagramas de fase.

Por último, se observa del diagrama de fases que todas las aleaciones incluyendo los compuestos terminales funden congruentemente entre 820°C en $z=0$ y 780°C en $z=1.0$

3.3 Susceptibilidad magnética del sistema $\text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{Ga}_2\text{Te}_4$.

Para el sistema bajo estudio se realizaron medidas de magnetización para muestras enfriadas sin campo

magnético o Zero Field Cooling (ZFC) y para muestras enfriadas con campo magnético, Field Cooling (FC). Este tipo de medidas se realizó para las muestras en las que se observó la temperatura de transición. Para las muestras que tienen un comportamiento antiferromagnético puro, estas dos curvas no presentan ninguna diferencia, pero para las muestras que tienen un comportamiento antiferromagnético con cierto desorden en la subred catiónica, las curvas para temperaturas por encima de la temperatura de transición (región paramagnética) son iguales, pero por debajo de la temperatura de transición (región antiferromagnética) el desorden en la subred catiónica hace que los iones magnéticos no se compensen uno a uno y que descienda la susceptibilidad magnética, por el contrario, esta tiende a aumentarla. Así, esta es la primera evidencia de que un determinado material presente desorden en la subred catiónica y por ende un comportamiento tipo vidrio de spin (spin glass).

Para el caso del MnGa_2Te_4 , su estructura cristalina ha sido reportada como tetragonal con grupo espacial $\overline{I4}$, Garbato (Garbato y col. 1987, 1993) indica que éste presenta una simetría tetragonal que se mantiene desde temperatura ambiente hasta 600°C aproximadamente. De las medidas de susceptibilidad magnética, ZFC y FC, se deduce que los Mn se encuentran al azar en la subred catiónica, dado que de la gráfica de $1/\chi$ contra T se observa un comportamiento típico de spin-glass semejante al MnIn_2Te_4 ; esto se aprecia de la desviación de la linealidad a bajas temperaturas (Woolley y col. 1995, 1997, Morocoima y col. 2009) con un valor máximo de θ de -130K aproximadamente. También se observa para las muestras un mínimo agudo en la gráfica de $1/\chi$ contra T , correspondiente a T_g , el valor encontrado fue de 3.8K .

En la Fig. 7 se muestra lo descrito anteriormente, para la aleación con $z=0.9$, se observa de ella y de la extrapolación al eje de las temperaturas, que para esta concentración el valor de θ es de aproximadamente -136K y el valor de T_g , de 2.8K ; también se observa que las curvas ZFC y FC se separan una de la otra, típico del comportamiento de vidrio de espín.

De las curvas de $1/\chi$ contra T extraemos los valores de θ , C y cuando es posible T_g . La extrapolación de la parte lineal de la curva $1/\chi$ contra T al eje de las temperaturas nos da el valor de θ , un valor negativo nos indica que el comportamiento entre los iones magnéticos es del tipo antiferromagnético y la pendiente de la recta es $1/C$, todo esto se extrae de la expresión de la ley de Curie-Weiss, ecuación (3). La temperatura de transición T_g (o T_N) la encontramos en el cambio de pendiente de la curva de $1/\chi$ contra T (o de χ contra T), en el mínimo (o máximo)

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (3)$$

En esta ecuación, χ es la susceptibilidad magnética del material, θ es la temperatura de Curie-Weiss y nos da una idea sobre el ordenamiento de los iones magnéticos y C es la constante de Curie.

Para el sistema que nos ocupa en este momento, conocemos del diagrama de fases que aparentemente hay una solución sólida desde $z=0.15$ hasta $z=1.0$, por lo que procedemos a hacer medidas de susceptibilidad magnética a todas las muestras de este rango de concentración. En regiones de dos o más fases, no es conveniente ni práctico hacer medidas de susceptibilidad o de alguna otra propiedad física, dado que no conocemos el aporte de cada fase a la propiedad medida.

Todas las gráficas de $1/\chi$ mostraron un comportamiento similar al reportado anteriormente para el $MnIn_2Te_4$ (Woolley y col. 1995), es decir, un comportamiento tipo spin-glass.

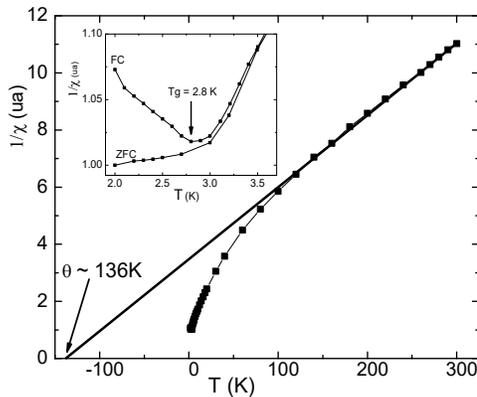


Fig. 7. Variación del inverso de la susceptibilidad, $1/\chi$, con la temperatura para la muestra $z=0.9$ del sistema $Cd_{1-z}Mn_zGa_2Te_4$.
Variation of reciprocal susceptibility, $1/\chi$, with temperature for the sample $z=0.9$ of the $Cd_{1-z}Mn_zGa_2Te_4$ alloys system.

Los valores de θ encontrados para las diferentes muestras y su variación con la composición en el rango de solución sólida, se muestran en la Fig. 8, de ella se observa una pequeña dispersión en los valores de θ para muestras entre $z=0.95$ y $z=1.0$, esto se debe quizás a un cambio en la

posición de los iones Mn, en el rango entre $z=0.15$ y $z=0.925$ se observa que los valores de θ decrecen con la composición, pero no de manera lineal con z sino de manera parabólica, este comportamiento sólo se ha observado en esta aleación. Estos resultados serán usados más adelante para determinar de manera exacta la estructura cristalina de las aleaciones, dado que de la posición de los iones magnéticos en la subred catiónica, dependen estos valores. Los valores de la constante de Curie, C , fueron calculados y su variación con z se muestra en la Fig. 9. Estos valores serán usados en trabajos futuros para determinar el momento magnético efectivo con que los iones de Mn contribuyen a las propiedades magnéticas de estos materiales estudiados.

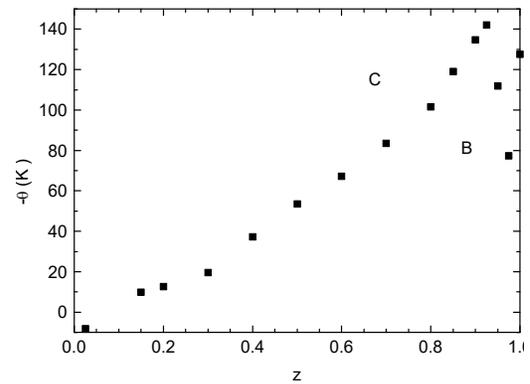


Fig. 8. Variación de la Temperatura de Curie-Weiss, θ , con la composición z , para el sistema $Cd_{1-z}Mn_zGa_2Te_4$.
Variation of Curie-Weiss temperature, θ , with composition z , for the $Cd_{1-z}Mn_zGa_2Te_4$ alloys system

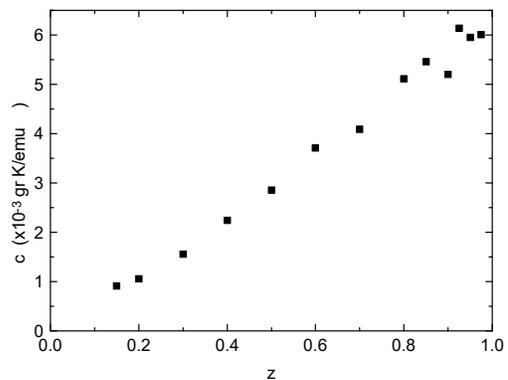


Fig. 9. Variación de la constante de Curie, C , con la composición para el sistema $Cd_{1-z}Mn_zGa_2Te_4$.
Variation of Curie constant, C , with composition for the $Cd_{1-z}Mn_zGa_2Te_4$ alloys system

Las curvas de $1/\chi$ vs T mostraron mínimos correspondientes

a la temperatura de transición T_g , estos mínimos se observaron para concentraciones mayores a $z=0.8$ y los resultados se muestran en la Fig. 10, de ella observamos que existen dos regiones claramente distinguibles, la primera entre $z=0.9$ y $z=0.1$, en la cual los valores de T_g varían de forma parabólica con la composición y la segunda entre $z=0.8$ y $z=0.9$ en la cual la variación es lineal con z . Con esto verificamos el cambio de fases que se presenta en el diagrama de fases del sistema $Cd_{1-z}Mn_zGa_2Te_4$.

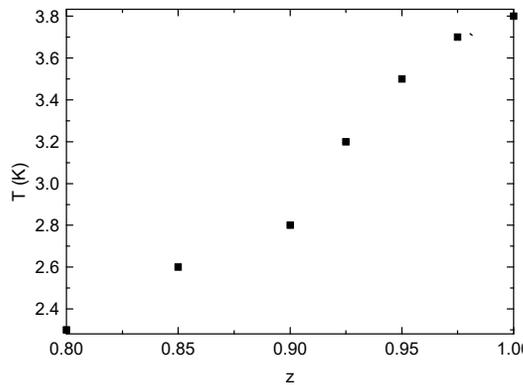


Fig. 10. Valores de la temperatura de transición, T_g , para el sistema $Cd_{1-z}Mn_zGa_2Te_4$.
Variation of transition temperature, T_g , for the $Cd_{1-z}Mn_zGa_2Te_4$ alloys system.

4 Conclusiones

Los resultados mostraron que a pesar de que ambos extremos presentan la misma simetría, la gran diferencia en el tamaño de las celdas de ambos compuestos hace que se presente un cambio de fases a muy bajas concentraciones de z , aproximadamente $z=0.03$, por debajo de este valor, las muestras exhiben un fase típica del $CaGa_2Te_4$ y para valores por encima de este la estructura es típica del $MnGa_2Te_4$, estos cambios en la simetría se observan en las gráficas de a vs z y c vs z , a bajas concentraciones de z ($z \approx 0.03$) y en la gráfica de c/a vs z para altas concentraciones de z ($z \approx 0.09$). El diagrama de fases propuesto, muestra un complejo cambio de estructuras que deberá ser verificado más adelante con estudios in situ de la estructura a temperaturas en las diferentes regiones que se observan. También se observa del diagrama de fases que todas las muestras funden congruentemente a temperaturas de $820^\circ C$ para $z=0$ hasta $780^\circ C$ para $z=1.0$.

Por último, las medidas de susceptibilidad magnética muestran que para todo el rango de composición las muestras exhiben un comportamiento tipo vidrio de espín. Lo que nos indica un desorden entre los iones magnéticos dentro de la subred catiónica. La variación de la temperatura de transición T_g mostró un cambio de fase

magnético para $z=0.9$, con lo que se ratifica lo propuesto en el diagrama de fases para esta concentración y a bajas temperaturas.

Referencias

- Shapira y. E.J. McNiff Jr., N.F. Oliveira Jr., E.D. Honig, K. Dwight, A. Wold, (1988) Magnetic properties of $Cu_2Zn_{1-x}Mn_xGeS_4$: Antiferromagnetic interactions in the wurtz-stannite structure. Phys. Rev. B 37, 411.
[DOI: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.411](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.411)
- Furdyna, J.K., J. Kossut, in: R.K. Willardson, A.C. Beer (Eds.), (1988), Diluted Magnetic Semiconductors, Semiconductors and Semimetals, Vol.25, New York, Academic Press.
<https://doi.org/10.1063/1.341700>
- M. Quintero, E. Guerrero, P. Grima, J.C. Woolley, J. Electrochem. Soc. 136 (1989) 1220.
[https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)01511-2](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)01511-2)
- C. Neal, J.C. Woolley, R. Tovar, M. Quintero, J. Phys. D: Appl. Phys. 22 (1989) 1347.
[DOI 10.1088/0022-3727/22/9/016](https://doi.org/10.1088/0022-3727/22/9/016)
- M. Quintero, R. Tovar, H. Dhesi, J.C. Woolley, Phys. Stat. Sol. (a) 115 (1989) 157.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(96\)00109-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(96)00109-6)
- M. Morocoima, F. Pineda, M. Quintero, E. Quintero, E. Moreno, P. Grima, R. Tovar, P. Bocaranda, J.A. Henao, Physica B 404 (2009) 1819–1825
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2009.02.027>
- K.J. Range, H. Hubner, Z. Naturforsch. 31b (1976) 886
<https://www.znaturforsch.com/ab/v31b/c31b.htm>
- M. Quintero, M. Morocoima, E. Guerrero, R. Tovar, M. Delgado, J.C. Woolley, P. Conflant, J. Cryst. Growth 114 (1991) 661.
[https://doi.org/10.1016/0022-0248\(91\)90413-Y](https://doi.org/10.1016/0022-0248(91)90413-Y)
- J.C. Woolley, S. Bass, A.-M. Lamarche, G. Lamarche, M. Quintero, M. Morocoima, P. Bocaranda, J. Magn. Magn. Mater. 150 (1995) 353.
[https://doi.org/10.1016/0304-8853\(95\)00294-4](https://doi.org/10.1016/0304-8853(95)00294-4)
- J.C. Woolley, R. Brun del Re, M. Quintero, Phys. Stat. Sol. (a) 159 (1997) 361.
[https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/1521-396X\(199702\)159:2%3C361::AID-PSSA361%3E3.0.CO;2-%23](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/1521-396X(199702)159:2%3C361::AID-PSSA361%3E3.0.CO;2-%23)
- McCabe G.H., T. Fries, M.T. Liu, Y. Shapira, L.R. Ram-Moham, R. Kershaw, A. Wold. C. Fau, M. Averous, E.J. McNiff Jr. (1997), Bound magnetic polarons in p -type $Cu_2Mn_{0.9}Zn_{0.1}SnS_4$, Phys. Rev. B 56 (1997) 6673.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.56.6673>
- E. Quintero, M. Quintero, M. Morocoima, and P. Bocaranda, (2007), Bound magnetic polaron in p -

type $\text{Cu}_2\text{Cd}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{GeSe}_4$ and $\text{Cu}_2\text{FeGeTe}_4$, J. Appl. Phys. 102, 083905. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.56.6673>

Calver Larson, PDF-2 Sets 1-43 database, file 28-187 (1.993) <https://www.icdd.com/pdfsearch/>

L. Garbato, A. Geddo-Lehmann, F. Ledda, M. Cannas and O. Devoto, Jpn. J. Phys. 32, 3, 389-390, (1.993) <https://scispace.com/papers/t-x-diagram-of-the-mnte-1-x-ga2te3-xssystem-3c0j6nj9xw>

Garbato L., F. Ledda and Rucci, (1987), Structural distortions and polymorphic behaviour in abc_2 and ab_2c_4 tetrahedral compounds, Prog. Crystall. Growth and Charact. 15, pp. 1-41 [https://doi.org/10.1016/0146-3535\(87\)90008-6](https://doi.org/10.1016/0146-3535(87)90008-6)

E. Moreno, M. Quintero, M. A. Villarreal, E. Quintero, M. Morocoima, G. E. Delgado, J. Contreras, M. Chourio; Rev. LatinAm. Metal. Mat. 2021; 41 (1): 50-59 https://rlmm.org/ojs-files/full_pdf/RLMM-2021-V41N1.pdf

Correa Pizano, Ana; Lacruz, María Alejandra; Sánchez, María Angélica; Caldera, Dayana; Quintero, Miguel; Marín, Giovanni; Morocoima, Manuel, Revista Ciencia e Ingeniería. Vol. 46, No. 2 pp. 173-178, abril-julio, 2025. <http://revistas.saber.ula.ve/index.php/cienciaingenieria/article/view/19776>

Rose-Innes, A.C; Rhoderick, H.E. (1.978). Introduction to superconductivity, Second Edition, Pergamon Press, Toronto. <https://www.sciencedirect.com/book/9780080216515/introduction-to-superconductivity>

Received: February 12th, 2025

Accepted: June 25th, 2025

Lacruz Páez, María Alejandra, Licenciada en Química, 2006, Magíster en Química Aplicada, Opción Nuevos Materiales, 2009, Profesora Asistente, Laboratorio de Espectroscopía Analítica, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.

Correo: alejandra030707@gmail.com

 <https://orcid.org/0009-0001-5888-2160>

Soto, Orielys. Licenciada en Física. Profesora Instructor, adscrita al Centro de Estudio de Semiconductores.

Correo: orielys1012@gmail.com

 <https://orcid.org/0009-0001-5075-5239>

Power, Chrystian, Licenciado en Física por la Universidad de Los Andes, MSc en Química Aplicada y Dr. En química Aplicada, PIQA, por la Universidad de Los Andes y Dr. En Física por la Universidad de Toulouse III, Paul Sabatier (Francia). Su investigación se enfoca en el estudio de propiedades ópticas de nuevos materiales semiconductores bajo Altas Presiones. Profesor Titular, e Investigador del Centro de Estudios de Semiconductores (CES-ULA), Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela. Correo: ch.power.molina@gmail.com

 <https://orcid.org/0009-0008-5298-2532>

Villarreal, Manuel. Se tituló en Física y obtuvo los grados de Magister Scientiae y Doctor en Química Aplicada, Mención: Estudio de Materiales, por la Universidad de Los Andes (Venezuela) en 2011. Adscrito al Instituto de Matemática, Estadística e Física. Universidad Federal do Rio Grande, FURG. Rio Grande do Sul, Brasil. Su investigación se enfoca en el estudio de nuevos materiales semiconductores, propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas; la enseñanza de la Física y la didáctica de las Ciencias Naturales

Correo: mavu8473@gmail.com

 <https://orcid.org/0000-0002-3863-4856>

Quintero, Miguel. Licenciado en Física por la Universidad de Los Andes y PhD en Física, por la Universidad de Ottawa, Canadá en 1985. Su investigación se enfoca en el estudio de nuevos materiales semiconductores, síntesis, caracterización, diagramas de fases, propiedades térmicas, eléctricas, ópticas y magnéticas. Profesor Titular, e Investigador del Centro de Estudios de Semiconductores (CES-ULA), Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.

Correo: marparra61@gmail.com

 <https://orcid.org/0009-0001-5468-2196>

Morocoima, Manuel. Licenciado en Física, MSc y Dr. en Química Aplicada, en la Opción de Nuevos Materiales, miembro del Centro de Estudios de Semiconductores, (Director), Profesor Titular del Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Venezuela. Línea de investigación: Semiconductores Magnéticos. Caracterización estructural y propiedades ópticas, térmicas y magnéticas de semiconductores magnéticos.

 <https://orcid.org/0000-0003-3571-5906>

