

PROPIEDADES MAGNÉTICAS DEL SEMICONDUCTOR SEMIMAGNÉTICO Zn_{0.40}Mn_{0.60}Ga₂Se₄

(Magnetic Properties of the semimagnetic semiconcuctor Zn_{0.40}Mn_{0.60}Ga₂Se₄)

Cadenas Martínez Rubénⁱ y Suárez Rios Ailyn. Departamento de Física. Facultad Experimental de Ciencias. La Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela.

RECIBIDO ENERO 2011 ACEPTADO MARZO 2011

Resumen

En este trabajo se presenta un estudio de algunas de las propiedades magnéticas de la aleación semiconductora semimagnética $Zn_{0.40}Mn_{0.60}Ga_2Se_4$ perteneciente al sistema de aleaciones semiconductoras semimagneticas $Zn_{1-x}Mn_xGa_2Se_4$. El análisis de las curvas de magnetización indican que para temperaturas inferiores a 4.2 K el sistema se encuentra en la fase antiferromagnética (AF), mientras que para T>4,2 K el sistema se encuentra en una fase paramagnética (P). La curva de susceptibilidad magnética fue calculada a partir de las curvas M vs. H para T= 2, 4,2 y 10 K. El análisis mostró la existencia de interacciones antiferromagnéticas entre iones Mn^{+2} con temperatura de Curie–Weiss $\theta \approx -13.4K$. Del ajuste de las curvas de magnetización se concluye que no todos los iones Mn^{2+} contribuyen a la magnetización.

Palabras Claves: Semiconductor Semimagnético, Función de Brillouin, curvas de magnetización, susceptibilidad Magnética.

Abstrac

We report on some of the magnetic properties of the semimagnetic semiconductor alloy $Zn_{0.40}Mn_{0.60}Ga_2Se_4$ which belongs to the semimagnetic semiconductor alloy system $Zn_{1-x}Mn_xGa_2Se_4$. The analysis of the magnetization curves indicates that for temperatures 4,2 below K the system is in the antiferromagnetic phase (AF), whereas for T>4,2 K the system is in a paramagnetic phase (P). From the M vs. H curves the susceptibility response was calculated for T= 2, 4,2 and 10 K. The analisys showed an antiferromagnetic interaction between the Mn⁺² ions with Curie–Weiss temperature $\theta \approx -13.4K$ and not all the Mn⁺² ions contribute to the magnetization.

Key words: Semimagnetic semiconductor, Brillouin function, magnetization curves, magnetic susceptibility.

ⁱ Autor para correspondencia. Correo-e: rcadenas@luz.edu.ve



1. Introducción

Los semiconductores semimagnéticos (SMS) son materiales semiconductores en los cuales una fracción de cationes no magnéticos ha sido sustituida por los de un metal de transición. Los SMS han recibido atención por la manera en la cual las propiedades del semiconductor pueden ser complementadas y modificadas por los efectos magnéticos asociados con la interacción entre las bandas de electrones sp y las localizadas en los orbitales d o f del ión magnético. Estos materiales atraen un creciente interés en conexión con una inusual combinación de óptica y propiedades magnéticas semiconductoras que los hacen atractivos para ser usados en aplicaciones tecnológicas.

La mayor parte del trabajo magnético sobre los SMD ha sido efectuado sobre materiales del tipo II_{1-x}Mn_xVI [1]. En estos materiales los átomos de Mn están dispuestos aleatoriamente en la subred catiónica y muestran comportamientos de tipo vidrio de espín (SG). Se pueden producir aleaciones similares a las obtenidas con los II-VI a partir de los compuestos calcopirita I-III-VI₂, los cuales constituyen sus análogos ternarios. Se han realizado estudios sobre SMD de la familia II_{1-x}Mn_xIII₂VI₄, tales como ejemplo Cd_{1-z}Mn_zGa₂Se₄ [1], los cuales han mostrado poseer la estructura por tetragonal calcopirita defectuosa. En estos materiales los iones magnéticos están separados por dos aniones y un catión diamagnético. Esta separación entre iones Mn²⁺ resulta mayor [1,2] que la observada en los SMD del tipo II_{1-z}Mn_zVI con la estructura blenda de zinc o wurtzita los cuales los hace muy prometedores como materiales con posibles aplicaciones en magneto-óptica. Sin embargo, es sabido que las interacciones antiferromagneticas entre iones Mn se hacen más pronunciadas con el aumento de la concentración de Mn (x) en la muestra, lo cual limita el tamaño de los efectos magnetoópticos.

Las actividades magneto-ópticas, tales como rotación de Faraday gigante y la magnetoresistencia negativa gigante, están regidas por las interacciones entre los electrones de banda y los iones Mn (acoplamiento *sp-d*) y por el valor de la imantación que puede ser producida en estos materiales. Una de las mayores limitaciones que presentan estos materiales [3] surge de la fuerte interacción AF entre iones Mn primeros vecinos, la cual está descrita por la constante de interacción J_1 . Las medidas magnéticas, en particular las medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura, χ vs T, y de imantación en función del campo, M vs H, constituyen una fuente muy útil de información acerca de las interacciones de intercambio entre iones magnéticos las cuales son largamente responsables de las propiedades magnéticas de los SMD.



2. Detalles experimentales

La muestra policristalina Zn_{0.40}Mn_{0.60}Ga₂Se₄ de aproximadamente 1g, se preparó en el Centro de Estudios de Semiconductores de la Universidad de los Andes (ULA), en Mérida, utilizando el método de fundición y recocido térmico. Los componentes fueron sometidos a 1150 °C por aproximadamente 1 hora y posteriormente recocidos a 500 °C por 50 días después de lo cual fueron enfriadas a una rata de 50 °C/día (~2°C/h) hasta alcanzar la temperatura ambiente. Se efectuaron medidas de difracción de rayos X para muestras de polvo en modo de determinar las condiciones de equilibrio de la muestra y calcular los parámetros de red [4]. Se efectuaron medidas de difracción de rayos x para muestras en polvo, en el Laboratorio de Cristalografía de la ULA. El patrón de difracción de la muestra y calcular fue indexado y se calcularon los correspondientes parámetros de celda. De este estudio se concluye que el grupo espacial es *I-4*, con parámetros de celda a=0,561(6) nm; c=1,083(8) nm y c/a=1,92(9) [4]. Las medidas magnéticas se realizaron utilizando las facilidades del Laboratorio de Campos Magnéticos Pulsados de Toulouse, en Francia.

3. Análisis y Discusión de los resultados

3.1. Magnetización en función del campo aplicado: Curvas M vs H

Para concentraciones de Mn no tan elevadas, los iones Mn²⁺ pueden ser vistos como espines aislados [1]. En este caso la imantación M puede ser descrita [2] por la relación

$$M = N_0 g \mu_B S B_S(y) = M_0 B_S(y)$$
 (1)

en donde $M_0 = N_0 g \mu_B S$ es la magnetización de saturación, N_0 es el número de cationes magnéticos por unidad de volumen, g es el factor de desplazamiento, μ_B es el magnetón de Bohr, S es el momento de espín total y

$$B_s(y) = \frac{2S+1}{2S} \operatorname{coth}\left(\frac{2S+1}{2S}\right) - \frac{1}{2S} \operatorname{coth}\left(\frac{y}{2S}\right) \quad (2)$$

es la función estándar de Brillouin de argumento

$$y = \left(\frac{gS\mu_B H}{k_B T}\right) \tag{3}$$

en donde H es el campo aplicado k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura del material.



La magnetización de saturación M_o , o momento de saturación teórico, representa el valor de la magnetización cuando todos los momentos magnéticos están alineados con el campo aplicado. M_o puede ser calculada utilizando la relación

$$M_0 = N_0 g \mu_B S = (N_A / w) g \mu_B S \qquad (4)$$

en donde N_A es el número de Avogadro y w es el peso molecular de la aleación, el cual está dado por

w=0,40Zn+0,60Mn+2Ga+4Se=0,5144 Kg.mol⁻¹ (5)

Substituyendo en la ecuación (4) $N_A=6,022x10^{23}$ mol⁻¹, w=0,5144 Kg.mol⁻¹, $\mu_B=9,274x10^{-24}$ Am², g=2 y S=5/2 para el Mn⁺², se obtiene para la magnetización de saturación teórica $M_o=54,28$ Am²/kg.

En las figuras 1a-1d se muestran las curvas de magnetización en función del campo aplicado para T=2, 4.2, 10 y 77 K, respectivamente, obtenidas para la aleación Zn_{0 40}Mn_{0 60}Ga₂Se₄. Este material reportado ha sido como un material antiferromagnético [4]. Para T=2 y 4.2 K, los momentos magnéticos estarán dispuestos antiparalelamente unos a otros dando una magnetización nula. A medida que el campo magnético aumenta, los momentos tienden a alinearse cada vez más con el campo hasta que todos ellos están paralelos a este y se alcanza la magnetización de saturación. Las magnetizaciones alcanzadas, leídas directamente de las gráficas, son 43,8 Am²/kg y 42,4 Am²/kg, para T=2 K y T= 4,2 K, respectivamente. Estos valores se logran para campos de 20 Tesla y 30 Tesla, aproximadamente. Cuando la temperatura aplicada es de 10 K no se observa en la gráfica la saturación ni siguiera para campos tan altos como 35 Tesla, pero pareciera que el valor tiende a 40 Am²/kg. En el caso de T=77K, no se logra la saturación. Esto puede significar que para temperaturas cercanas a 10 K el material tiene una transición de la fase antiferromagnética a la fase paramagnética (AF-P). Un comportamiento similar ha sido reportado para la aleación Zn_{0.15}Mn_{0.85}Ga₂Se₄ y para el compuesto MnGa₂Se₄ en los que la temperatura de transición AF-P, es decir la temperatura de Néel, es de ~6 y ~8 K, respectivamente [5,6]. Ambos materiales pertenecen al sistema de aleaciones Zn_xMn_{1-x}Ga₂Se₄ y se obtienen para x=0,85 y x=1, respectivamente.

3.2. Susceptibilidad Magnética a Bajo Campo.

Si se mantiene el comportamiento señalado anteriormente, entonces es de esperar que la temperatura de Néel para el $Zn_{0.40}Mn_{0.60}Ga_2Se_4$ sea inferior a los 6 K. Sin embargo, para valores de bajo campo (μ_BH <k $_BT$) podemos usar la relación

$$M = \chi H \qquad (6)$$

para determinar, en forma aproximada, el valor de la susceptibilidad magnética.





Figura 1. Curvas Isotermas M vs. H para la aleación semiconductora semimagnética $Zn_{0.40}Mn_{0.60}Ga_2Se_4$ medida a (a) 2 K, (b) 4,2K, (c) 10K y (d) 77K. La línea roja representa el ajuste de los datos.

En las figuras 2a-2c se muestran gráficamente los resultados obtenidos ajustando los valores de la magnetización a bajo campo con la ecuación $M=\chi H$, para el Zn_{0.40}Mn_{0.60}Ga₂Se₄ a T=2, 4.2 y 10 K, respectivamente. En la tabla 1 se muestran los valores obtenidos

T (K)	χ (10 ⁻⁶ m³/kg)
2	3,82
4,2	3,07
10	2,44

Tabla 1. Susceptibilidad magnética obtenida ajustando las curvas M vs. H con la ecuación 6 para el $Zn_{0.40}Mn_{0.60}Ga_2Se_4$ a T=2, 4.2 y 10 K.



Figura 2. Curvas M vs. H para la aleación semiconductora semimagnética $Zn_{0.40}Mn_{0.60}Ga_2Se_4$, en la región de valores pequeños del campo aplicado, medidas a T=2 K (a), 4,2 K (b) y 10 K (c). La línea roja representa el ajuste de los valores experimentales con la ecuación 6.

El número de valores de temperatura utilizados en las medidas es escaso y no permite un análisis a fondo de los resultados obtenidos. Sin embargo, en la figura 3 se muestra la variación del recíproco de la susceptibilidad en función de la temperatura, curva χ^{-1} vs. T. La línea continua representa el ajuste de los puntos con (el recíproco de) la ecuación de Curie-Weiss

$$\chi^{-1} = C^{-1}(T + \theta)$$
 (7)

en donde θ es la temperatura paramagnética de Curie y C es la constante molar de Curie, dada por la relación [7,8]

$$C = \frac{2x}{3k_B} N_A g^2 S(S+1) \mu_B^2 = \frac{2x}{3k_B} N_A \mu_{ef}^2$$
(8)

donde x(=0,60) es la composición de Mn en la muestra y Página | 374



$$\mu_{ef} = g\sqrt{S(S+1)}\mu_B \tag{9}$$

es el número magnético efectivo.



Figura 3. Curva χ^{-1} vs. T para la aleación semiconductora semimagnética $Zn_{0.40}Mn_{0.60}Ga_2Se_4$ construida a partir del ajuste de las curvas M vs. H para valores bajos del campo aplicado. La línea recta es el ajuste de los puntos con la ecuación 7.

Del ajuste de los datos se obtiene C=56,24 m³Kkg⁻¹. Sustituyendo este valor, junto con el de k_B y N_A en la ecuación 8, se obtiene el valor experimental del número magnético efectivo $\mu_{ef} = 6,12\mu_B$. Este valor es ligeramente superior (~4%) al número magnético efectivo teórico calculado utilizando la ecuación 9 con g=2 y S=5/2 para el Mn²⁺. Esto podría indicar que sólo los espines contribuyen al proceso de magnetización y, consecuentemente, al momento resultante del Zn_{0.40}Mn_{0.60}Ga₂Se₄.

Por otra parte, del ajuste se obtiene θ =-13,4 K. El signo menos indica el carácter AF de las interacciones entre los momentos magnéticos. Este valor, si bien no ha sido obtenido a partir de medidas experimentales de susceptibilidad magnética, está en razonablemente acuerdo con aquellos obtenidos para otras muestras del sistema de aleaciones Zn_{1-x}Mn_xGa₂Se₄, tal como se aprecia en la tabla 2.



х	0,1	0,25	0,3	0,37	0,4	0,5	0,6	0,64	0,7	0,75	0,77	0,8	0,85	0,9
-Ө (k)	1,6	4,1	6,6		9,2	13,9	13,4		17,7	21,0		19,7	19,9	
-θ* (k)	3,2	7,6		7		10,5		16,5			19,4			16,3

Tabla 2. Temperaturas de Curie-Weiss obtenidas para la serie $Zn_{1-x}Mn_xGa_2Se_4$. Los valores correspondientes a θ^* son los reportados por Campos [9], mientras que el valor para x=0.6 fue obtenido en este trabajo.

La magnetización de saturación observada en la curva a más baja temperatura (2K) es $M_o=43.8 \text{ Am}^2/\text{kg}$. El momento magnético correspondiente a este valor puede ser calculado mediante la relación [10]

$$\mu = \frac{wM_o}{N_A} \tag{10}$$

Substituyendo los valores se obtiene:

$$\mu = \frac{wM_o}{N_A} = 4,04\mu_B$$
(11)

Este valor es notablemente menor al magnetón eficaz teórico [10] $\mu = gS\mu_B = 5\mu_B$ obtenido asumiendo g=2 y S=5/2 para el Mn²⁺ libre. Una posible explicación para esta diferencia, y para la diferencia observada entre el M_o teórico (54,28 Am²/kg) y el experimental (43,8 Am²/kg), es que no todos los iones Mn²⁺ contribuyen a la magnetización. Esto ha sido considerado por algunos autores [11,12] quienes han propuesto que la curva de magnetización, no está dada exactamente por las ecuaciones 1 a 3 y, en su lugar, proponen una modificación dada por la relación

$$M(T,H) = x_{ef} N_0 g \mu_B SB_S(T+T_0,H) \equiv x_{ef} M_0 B_S(T+T_0,H)$$
(12)

en donde $x_{ef}N_0$ representa la concentración reducida de iones magnéticos, $T + T_0$ representa una temperatura eficaz y

$$B_{S}(T+T_{0},H) = B_{S}\left(\frac{g\mu_{B}SH}{k_{B}(T+T_{0})}\right)$$
(13)

es la función de Brillouin.



El verdadero significado de T_0 no está claro; para algunos autores este es un valor fenomenológico [13,14] mientras que para otros tiene en cuenta el campo molecular producido por los iones Mn²⁺ primeros vecinos [15].

Los valores de x_{ef} y T_o pueden ser determinados ajustando las curvas M vs. H con las ecuaciones 12 y 13. En las figuras 1a-1d se muestran los ajustes mientras que en la tabla 3 aparecen los resultados obtenidos.

T (K)	X _{ef}	<i>T₀</i> (K)			
2	0,92	19,19			
4,2	0,87	18,17			
10	0,76	17,35			
77	0,69	2,61			

Tabla 3. Parámetros obtenidos ajustando las curvas M vs. H con las ecuaciones 12 y 13.

En la tabla 4 se muestran, para comparar, los resultados publicados por Shapira y Col. [16] para T_0 y θ , obtenidos ajustando las curvas M vs. H del sistema Cu₂Zn_{1-x}Mn_xGeS₄, con las mismas ecuaciones arriba mencionadas.

X	Θ(K)	<i>T</i> ₀ (K)		
0,029	-0,9±0,2	0,93		
0,047	-1,7±0,2	1,60		
0,099	-3,4±0,4	3,31		
0,101	-2,9±0,3	2,91		

Tabla 4. T_0 y θ en función de la composición x obtenidos para el sistema Cu₂Zn_{1-x}Mn_xGeS₄ [16].



Como mencionamos anteriormente, no está claro cuál es el significado físico del parámetro T_0 , pero, como puede observarse en la tabla 4 para concentraciones bajas de Mn, en el sistema Cu₂Zn_{1-x}Mn_xGeS₄, los valores de Θ y T_0 prácticamente coinciden en valor absoluto, dentro del límite del error experimental. En nuestro caso la concentración de Mn en la muestra es mucho más elevada pero Θ y T_0 son del mismo orden. Pareciera entonces que la temperatura T_0 está relacionada con la temperatura paramagnética de Curie θ , como sugiere Wegscheider y col. [15].

Como puede observarse en la figura 1 para la curva M vs. H a más baja temperatura (2 K) el ajuste es bastante bueno para valores bajos de campo, mientras que para valores de campo mayores de ~12 T el ajuste desmejora. En el resto de las curvas, es decir, a medida que aumenta la temperatura, el ajuste es bastante aceptable para los valores de campo utilizados, en especial para T=4.2, 10 y 77K. Esto parece indicar, como mencionado anteriormente, que para T≥10 K el material se encuentra en la fase paramagnética.

4. Conclusiones

Se efectuó un análisis de las curvas isotermas de magnetización a alto campo (curvas M vs. H) utilizando la función de Brillouin.

El comportamiento mostrado por las curvas de magnetización indica que para temperaturas inferiores a 4.2 K el sistema se encuentra en la fase antiferromagnética (AF), mientras que para T>4,2 K el sistema se encuentra en una fase paramagnética (P).

Utilizando las curvas de magnetización a bajo campo se construyó la curva de susceptibilidad y a partir de esta se calculó el valor del número magnético efectivo, obteniéndose $\mu_{ef} = 6.12 \mu_B$. Comparando este valor con el número magnético efectivo del Mn⁺² se podría concluir que sólo los espines contribuyen al proceso de magnetización y, consecuentemente, al momento resultante del Zn_{0.40}Mn_{0.60}Ga₂Se₄. El signo negativo obtenido para la temperatura paramagnética de Curie está acorde con el carácter AF de las interacciones entre los momentos magnéticos, mientras que su valor está en razonablemente acuerdo con aquellos obtenidos para otras muestras del sistema de aleaciones Zn_{1-x}Mn_xGa₂Se₄.

Las magnetizaciones de saturación experimentales son inferiores a las teóricas calculadas para cada temperatura. El ajuste de las curvas M vs. H con la función de Brillouin modificada indica que no todos los iones Mn^{2+} contribuyen a la magnetización. Los momentos magnéticos eficaces experimentales también son inferiores a los valores teóricos. Esto podría explicarse diciendo que la dilución de iones Mn^{2+} en la subred catiónica del $Zn_{1-x}Mn_xGa_2Se_4$ disminuye el valor del magnetón de Bohr eficaz de los iones Mn^{2+} libres.



5. Agradecimientos

Uno de los autores (CR) quiere expresar su agradecimiento a los Dres. Miguel Quintero y Manuel Morocoima de la Universidad de los Andes, Mérida, por la asistencia en la preparación y análisis de difracción de rayos x de las muestras y al Dr Jean Marc Broto del Laboratorio Nacional de Campos Magnéticos Pulsados de Toulouse, Francia, por las medidas magnéticas.

6. Referencias Bibliográficas

1. M. Averus: Semimagnetic, Semiconductors and Diluted Magnetic Semiconductors; M. Averous, M. Balkanski (Eds.), Plenum, New York 1991.

2. T. Fries, Y. Shapira, F. Palacio, M. Morón, G. McIntyre, R. Kershow, A. Wold, E. J. Mc. Niff, Jr., Phys. Rev. B **56**(1997), 5424.

3. J. K. Furdyna, Diluted Magnetic Semiconductors, Vol. 25, Acad. Press, New York 1989, Cap.1.

4. M. Morocoima, Diagrama de Fases de Aleaciones Semiconductoras Semimagnéticas, Trabajo Especial de Grado, Universidad de los Andes, Venezuela, 1993.

5. R. Cadenas, M. Quintero, E. Quintero, R.I Tovar, M. Morocoima, J. González, P. Bocaranda, J. Ruíz, J.M. Broto, H. Rakoto, J. C. Woolley, G.Lamarche. Physica **B 389-347** (2004) 413–415.

6. R. Cadenas, F. V. Pérez, M. Quintero, E. Quintero, R. Tovar, M. Morocoima, J. González, P. Bocaranda, J. Ruíz, J.M. Broto, H. Rakoto. Physica **B 389** (2007) 302–305-

7. J. K. Furdyna, J. Appl. Phys. **64**(1988), R29.

8. Y. Shapira, J. Appl. Phys. 67(1990), 5090.

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

10. J. Crangle, Solid State Magnetism, British Library 1991.

11. J. Appl. (1993) Phys. 73, 5736.

12. J. A. Gaj, R. Planel, G. Fishman, (1979) Solid State Commun. 29, 435.

Página | 379



13. C.-j. Chen, M. Qu, W. Hu, X. Zhang, F. Lin, H.-b. Hu, K.-j. Ma, W. Giriat, J. Appl. Phys. (1993) **69**, 5736.

14. Y. Shapira, E. J. MacNiff, N. F. Oliveira, E. D. Honing, K. Dwight, A. Wold, Phys. (1988) Rev. **37**, 411.

15. M. Wegscheider, Tian Li, A. Navarro-Quezada, B. Faina, A. Bonnani, W. Pacuski, R. Jakiela, T. Dietl. J. (2008) Phys.: Condensed Matter **20**.

16. Y. Shapira, E. J. MacNiff, N. F. Oliveira, E. D. Honing, K. Dwight, A. Wold, Phys. (1988) Rev. **37**, 411.