

ESTRUCTURA, DIAGRAMA DE FASES TÉRMICO Y BRECHA DE ENERGÍA DE LAS ALEACIONES SEMICONDUCTORAS MAGNÉTICAS DILUIDAS $Zn_{1-x}Mn_xGa_2Se_4$ PARA $0 < x < 0.10$.

(Structure, Thermic phase diagram and energy gap of the $Zn_{1-x}Mn_xGa_2Se_4$ Diluted Magnetic Semiconductor Alloys for $0 < x < 0.10$)

Cadenas Rubén^{1*}, Castro Jaime¹ y Delgado Gerson²

¹Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad del Zulia. Maracaibo-Venezuela.

²Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes. Mérida, Venezuela.

*Autor para correspondencia: rcadenas@luz.edu.ve, cadenas39@yahoo.com

Resumen

Se prepararon lingotes policristalinos de las aleaciones semiconductoras magnéticas diluidas $Zn_{0.99}Mn_{0.01}Ga_2Se_4$, $Zn_{0.93}Mn_{0.07}Ga_2Se_4$ y $Zn_{0.91}Mn_{0.09}Ga_2Se_4$ mediante el método de fusión directa y recocido térmico. Las líneas de difracción fueron indexadas y se calcularon los parámetros de celda. Los índices Miller son consistentes con una estructura tetragonal similar a la estructura mostrada por el compuesto $ZnGa_2Se_4$. El análisis térmico diferencial mostró transiciones de fase las cuales están en acuerdo con las reportadas en el diagrama de fase del sistema $Zn_{1-x}Mn_xGa_2Se_4$. Se obtuvieron los espectros de transmisión de las aleaciones y se calcularon los coeficientes de absorción. El análisis mostró que los materiales son a brecha de energía directa con valores cercanos a los reportados en la literatura para el compuesto $ZnGa_2Se_4$ ($x=0$) y para la aleación $Zn_{0.90}Mn_{0.10}Ga_2Se_4$ ($x=0.10$).

Palabras clave: Aleación, semiconductores magnéticos diluidos, diagrama de fases, brecha de energía.

Abstract:

Polycrystalline ingots of $Zn_{0.99}Mn_{0.01}Ga_2Se_4$, $Zn_{0.93}Mn_{0.07}Ga_2Se_4$ and $Zn_{0.91}Mn_{0.09}Ga_2Se_4$ diluted magnetic semiconductor alloys were prepared by the direct melt and thermal annealing method. The diffraction lines were indexed and the lattice parameters were calculated. Miller indices are consistent with a tetragonal structure similar to the structure shown by the compound $ZnGa_2Se_4$. Differential thermal analysis showed phase transitions which are in agreement with those reported in the phase diagram of the system $Zn_{1-x}Mn_xGa_2Se_4$. Spectra transmission were obtained and the absorption coefficients of each alloy were calculated. The analysis showed direct gap materials which energy gap values are close to those reported for the compound $ZnGa_2Se_4$.

Key words: Alloy, Diluted magnetic semiconductors, phase diagram, energy gap

1. Introducción

Las propiedades de los materiales semiconductores magnéticos diluidos (SMD) han sido estudiadas extensivamente partir del año 1980. Inicialmente, estos eran materiales del tipo II-VI en los cuales parte de los elementos II son substituidos por elementos magnéticos (Mn, Fe, Co, Ni etc). El interés mostrado en estos materiales es debido a que las propiedades del semiconductor pueden ser modificadas y complementadas por los efectos magnéticos asociados con la interacción entre los electrones de las bandas sp y los localizados en los orbitales d o f del ión magnético, lo que hacen que presenten una inusual combinación de propiedades ópticas y propiedades magnéticas que los hacen muy atractivos para ser usados en aplicaciones tecnológicas.

Los SMD mejor conocidos son los materiales II-VI, con estructura blenda de zinc o wurzita, en los cuales una fracción de los cationes ha sido remplazada por iones Mn^{2+} dando así origen a las aleaciones pseudobinarias SMD del tipo $II_{1-x}Mn_xVI$; como por ejemplo $Cd_{1-z}Mn_zX$ y $Zn_{1-z}Mn_zX$, en donde $X=S, Se, Te$ [1,2]. Las aplicaciones prácticas de estos materiales presentan algunas limitaciones las cuales surgen, entre otras causas, de la fuerte interacción antiferromagnética entre los iones Mn primeros vecinos [3] y a valores de la temperatura de Néel, T_N , inferiores a la temperatura ambiente [4]. Además, estos materiales permiten el estudio de los fenómenos de orden-desorden los cuales son procesos con implicaciones interesantes y de una importancia tecnológica considerable [5].

En adición a los clásicos pseudobinarios se ha también estudiado la familia de las calcopiritas I-III-VI₂ y la familia relacionada II-III₂-VI₄ para explorar el orden. Esta última familia, la cual está caracterizada por una subred de vacancias ordenada, ha recibido menos atención debido probablemente a su alto grado de complejidad [6]. Asimismo, se han efectuado estudios de caracterización estructural, óptica y magnética en los sistemas de aleaciones $(II_{1-x}Mn_x)III_2VI_4$ [7]. En particular se ha realizado la caracterización cristalográfica, óptica y magnética del sistema $Zn_{1-x}Mn_xGa_2Se_4$ (ZMGSe) para $x \geq 0.10$ [8-10] y en este trabajo se presentan algunos resultados obtenidos para dicho sistema con composición $x=0.01, 0.07$ y 0.09 , es decir sobre las aleaciones SMD $Zn_{0.99}Mn_{0.01}Ga_2Se_4, Zn_{0.93}Mn_{0.07}Ga_2Se_4$ y $Zn_{0.91}Mn_{0.09}Ga_2Se_4$.

2. Detalles experimentales

2.1. Preparación y síntesis de las muestras

Las aleaciones SMD fueron sintetizadas en el Laboratorio de Ciencia de Materiales (LCM) del Departamento de Física, de la Facultad Experimental de Ciencias de La Universidad del Zulia, siguiendo el método de fusión directa y recocido térmico. Los elementos constituyentes fueron pesados en cantidades estequiométricas requeridas para la obtención de un lingote de 5 gramos e introducidos en cápsulas de cuarzo a las que previamente se le había efectuado un grafitado en las paredes por pirólisis con acetona. Esta capa de carbono impide que el manganeso reaccione con el cuarzo y

deteriore la cápsula en el proceso de fundición. Posteriormente, las cápsulas fueron selladas al vacío ($\sim 10^{-5}$ torr), e introducidos en hornos verticales de una sola zona controlados automáticamente. La temperatura fue medida utilizando termopares de cromel/cromel-alumel conectados a un controlador/programador Omega CN 3000.

Para llevar a cabo la síntesis, se programaron las velocidades con las cuales se calentaría y enfriaría la muestra. En la Figura 1 se detalla el programa de síntesis seguido.

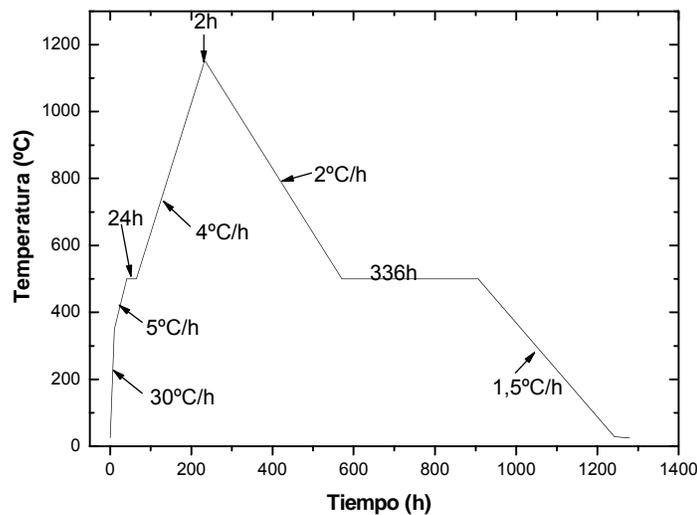


Figura 1. Programa de calentamiento-enfriamiento utilizado para la síntesis de la aleaciones SMD.

2.2. Medidas de difracción de rayos X

Se efectuaron medidas de difracción de rayos X para muestras en polvo, utilizando las facilidades del Laboratorio de Cristalografía de la Universidad de los Andes (Mérida-Venezuela). Los patrones de difracción en polvo se obtuvieron a temperatura ambiente usando un difractómetro Siemens D5000 con ánodo de cobre ($\alpha_2/\alpha_1 = 0.5$) y geometría Bragg-Brentano. Todas las muestras se midieron en el intervalo de 2θ entre 15° y 70° con un paso de 0.02° , con un tiempo de toma de medida fue de 10 seg/paso usando la radiación CuK_{α_1} ($\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$) con una intensidad de radiación de 30 KV y 15 mA.

2.3. Análisis térmico diferencial

Se llevaron a cabo medidas para el análisis térmico diferencial (ATD) de las aleaciones en estudio utilizando el modelo ATD-50 de Shimadzu con termopares tipo platino-platino/10% rodio (Pt-Pt/10% Rh, respuesta lineal de 0 a 1200°C). Este aparato se encuentra acoplado a un computador por medio del software TA-60 WS que, además, realiza la toma de datos para la presentación de los termogramas. Parte de la muestra

fue triturada en pequeños trozos en un mortero de ágata; se pesaron 84 mg de la aleación y una cantidad similar de la muestra a utilizarse como referencia inerte (α - Al_2O_3). La aleación y la referencia se depositaron en cápsulas cilíndricas (6mm de diámetro externo, 4.5mm de diámetro interno, 1.5mm de pared) selladas al vacío ($\sim 10^{-5}$ Torr). Dichas cápsulas están fabricadas con fondo plano y fino (0.5mm de espesor) para que el contacto de la muestra con la parte plana del termopar fuera lo más cercano posible y de esta manera minimizar la discontinuidad del intercambio térmico entre la muestra y el termopar. Las dos cápsulas (la muestra en estudio y la referencia) se colocan en un horno cuyo interior es cilíndrico como se muestra en la figura 2.

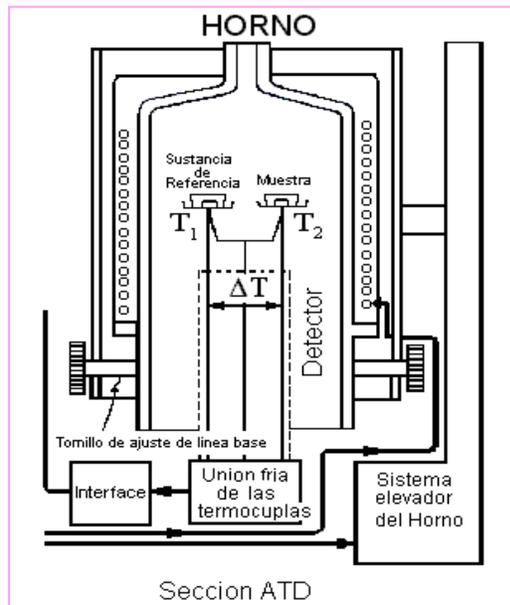


Figura 2. Esquema del montaje experimental para las medidas de ATD.

2.4. Medidas Ópticas

Se llevaron a cabo medidas de transmisión óptica (transmitancia a incidencia normal y a temperatura ambiente) de las muestras. Para ello, se prepararon, por desbastado, muestras muy delgadas de la aleaciones en estudio. El espesor de las muestras era del orden de 30 micras con caras paralelas. Las muestras fueron pulidas gradualmente con polvos y solución de alúmina, de tamaño de grano decreciente de 1.0, 0.3 y 0.05, en paños con agua desionizada, para obtener muestras con calidad óptica.

Los espectros de transmisión a incidencia normal y a temperatura ambiente se obtuvieron con el espectrofotómetro SD 2000 de fibra óptica, luz blanca, PDA (Photodiode array) de un solo haz, de la Ocean Optic, del LCM.

3. Análisis y Discusión de los Resultados

3.1. Análisis de difracción de rayos X

Se prepararon muestras policristalinas de la aleación $Zn_{0,99}Mn_{0,01}Ga_2Se_4$, $Zn_{0,93}Mn_{0,07}Ga_2Se_4$ y $Zn_{0,91}Mn_{0,91}Ga_2Se_4$ siguiendo el procedimiento descrito en el párrafo 2.1. Los lingotes presentaron una coloración rojiza o anaranjada y algunas secciones presentaron un color gris opaco. Todos los lingotes resultaron porosos aunque algunas secciones eran lisas. El color mostrado por la muestra es la misma que ha sido reportado para monocristales del sistema $Zn_{1-x}Mn_xGa_2Se_4$ [10]. En el sistema de aleaciones $Zn_{1-x}Mn_xGa_2Se_4$, la celda $3d$ del ión Mn^{2+} está llena sólo hasta la mitad. Esto trae como consecuencia transiciones intra-electrónicas entre iones Mn, generalmente con energía cercanas a 2.2 eV, las cuales dominan las propiedades ópticas de las aleaciones de estas aleaciones y podrían ser responsables del característico color rojizo que estas presentan [11].

Parte de la muestra fue pulverizada para llevar a cabo las medidas de difracción de rayos X en polvo y el Análisis Térmico Diferencial.

Los patrones de difracción en polvo se obtuvieron a temperatura ambiente usando un difractómetro Siemens D5000 con ánodo de cobre ($\alpha_2/\alpha_1 = 0.5$) y geometría Bragg-Brentano. En la figura 3 se muestran los patrones de difracción obtenidos para las muestras de $Zn_{0,99}Mn_{0,01}Ga_2Se_4$, $Zn_{0,93}Mn_{0,07}Ga_2Se_4$ y $Zn_{0,91}Mn_{0,91}Ga_2Se_4$, respectivamente.

Las líneas de difracción fueron indexadas utilizando el programa WinPlotr y el subprograma Treor 90. En la tabla 1, se muestran los resultados obtenidos para la aleación $Zn_{0,91}Mn_{0,07}Ga_2Se_4$, mientras que en la figura 3a-c los índices Miller, hkl, aparecen señalados en los picos de difracción.

Nº	H K L	SST-OBS	SST-CALC	DELTA	2TH-OBS	2TH-CALC	D-OBS
1	1 0 1	0,02437	0,024375	-0,000006	17,962	17,964	4,9344
2	1 1 0	0,038746	0,038743	0,000002	22,704	22,704	3,9133
3	1 1 2	0,058757	0,058759	-0,000002	28,056	28,057	3,1778
4	1 0 3	0,064436	0,064406	0,00003	29,41	29,403	3,0346
5	2 0 0	0,077474	0,077487	-0,000012	32,323	32,325	2,7675
6	2 0 2	0,097479	0,097502	-0,000023	36,386	36,39	2,4672
7	2 1 1	0,101855	0,101862	-0,000007	37,223	37,224	2,4136
8	1 1 4	0,118799	0,118804	-0,000005	40,324	40,324	2,2349
9	2 1 3	0,141885	0,141892	-0,000007	44,256	44,257	2,045
10	1 0 5	0,144502	0,144466	0,000036	44,684	44,678	2,0264
11	2 2 0	0,154983	0,154974	0,000009	46,367	46,366	1,9567
12	2 0 4	0,157609	0,157547	0,000062	46,782	46,772	1,9403
13	0 0 6	0,180038	0,180136	-0,000097	50,214	50,228	1,8154
14	3 0 2	0,194367	0,194361	0,000006	52,319	52,318	1,7472
15	3 1 2	0,213768	0,213732	0,000035	55,078	55,073	1,6661
16	1 1 6	0,218831	0,218879	-0,000049	55,782	55,789	1,6467
17	2 2 4	0,235026	0,235034	-0,000008	57,998	57,999	1,5889

18	3 2 3	0,296873	0,296866	0,000007	66,03	66,029	1,4138
19	4 0 0	0,309898	0,309948	-0,00005	67,654	67,66	1,3837
20	3 1 5	0,318841	0,318811	0,00003	68,757	68,754	1,3642
21	0 0 8	0,32028	0,320241	0,000039	68,934	68,929	1,3611

$a = 5.534467 \pm 0.000176 \text{ \AA}$ ALFA = $90.000000 \pm 0.000000 \text{ DEG}$
 $b = 5.534467 \pm 0.000176 \text{ \AA}$ BETA = $90.000000 \pm 0.000000 \text{ DEG}$
 $c = 10.889587 \pm 0.000436 \text{ \AA}$ GAMMA = $90.000000 \pm 0.000000 \text{ DEG}$
 UNIT CELL VOLUME = 333.55 \AA^3

Tabla 1. Índices Miller hkl y parámetros de celda calculados para la aleación SMD $\text{Zn}_{0.91}\text{Mn}_{0.07}\text{Ga}_2\text{Se}_4$

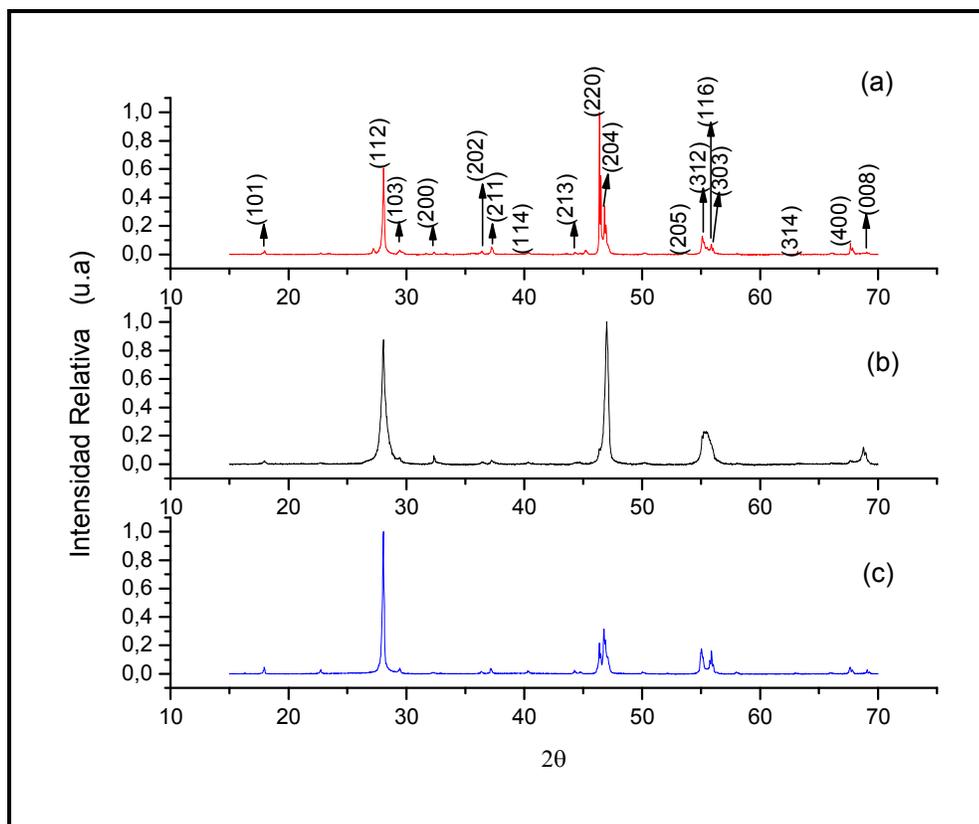


Figura 3. Patrones de difracción obtenidos para las aleaciones SMD (a) $\text{Zn}_{0.99}\text{Mn}_{0.01}\text{Ga}_2\text{Se}_4$, (b) $\text{Zn}_{0.91}\text{Mn}_{0.07}\text{Ga}_2\text{Se}_4$ y (c) $\text{Zn}_{0.91}\text{Mn}_{0.09}\text{Ga}_2\text{Se}_4$.

Como puede observarse, los difractogramas presentan líneas agudas indicando con esto que las muestras estudiadas estaban en buenas condiciones de equilibrio; es decir, los parámetros cristalinos se aproximan a sus valores de equilibrio termodinámico. Las líneas de difracción fueron indexadas y se calcularon los parámetros de celda. Los índices Miller son consistentes con una estructura tetragonal con grupo espacial $I\bar{4}2m$ similar a la estructura mostrada por el compuesto ZnGa_2Se_4

[12], el cual es el compuesto terminal del sistema $Zn_{1-x}Mn_xGa_2Se_4$ para $x=0$. También se observan líneas muy intensas, las denominadas líneas de estructura, como la 112, 220, 204, 312, 116, 400, 332 que confirman la estructura de la blenda de zinc cuando esta se desdobra a lo largo del eje z. Se observan, además, líneas de orden, tales como 101, 103, 211, 213, 105, 301, 323 que indican el ordenamiento de los cationes y las vacancias en sus respectivas subredes para dar origen a las mencionadas estructuras tetragonales con grupo espacial $I\bar{4}2m$ [13,14].

Para cada valor de la composición x, aparecen las mismas líneas de difracción correspondientes a la estructura de la fase α del compuesto terminal $ZnGa_2Se_4$, tal como se muestra en la figura 3.

Los valores de a y c están en buen acuerdo con los reportados por otros autores [8, 9, 12] para estos materiales. El parámetro de red a varía muy poco en este rango de composición ($\sim 0.12\%$). En los difractogramas puede observarse claramente el desdoblamiento de las líneas de estructura, derivadas de la blenda zinc: 220/204, 312/316, 400/008, mientras que el parámetro c/a es menor que 2 para las composiciones estudiadas, lo cual pudiese indicar un desorden parcial de los iones Mn en la subred catiónica [15].

Los parámetros de celda a, c y c/a obtenidos a partir del indexado se muestran en la tabla 2. La distorsión tetragonal δ de estos compuestos es 0.02; este valor es comparable con los reportados para otros compuestos tetragonales de la familia II-III₂-VI₄ [13] y pudiese indicar el desdoblamiento de la banda de valencia de estos materiales [15].

Composición, x	a = b (Å)	c (Å)	c/a	v (Å ³)
0.01	5,532	10,872	1,965	332,67
0.07	5,534	10,890	1,968	333,55
0.09	5,538	10,870	1,963	333,37

Tabla 2. Parámetros de celda de las aleaciones SMD $Zn_{1-x}Mn_xGa_2Se_4$ con $x=0.01$, 0.07 y 0.09

3.2 Análisis Térmico Diferencial (ATD)

Se obtuvieron, para cada una de las aleaciones en estudio, los termogramas a velocidades de 20, 15 y 10 °C/min al calentar (desde ~ 25 °C hasta 1150 °C) y al enfriar (desde 1150 °C hasta 500 °C). En la figura 4 se muestra el termograma registrado para la aleación SMD $Zn_{0.99}Mn_{0.01}Ga_2Se_4$, mientras que en la tabla 3 se reportan los temperaturas de transición obtenidas.

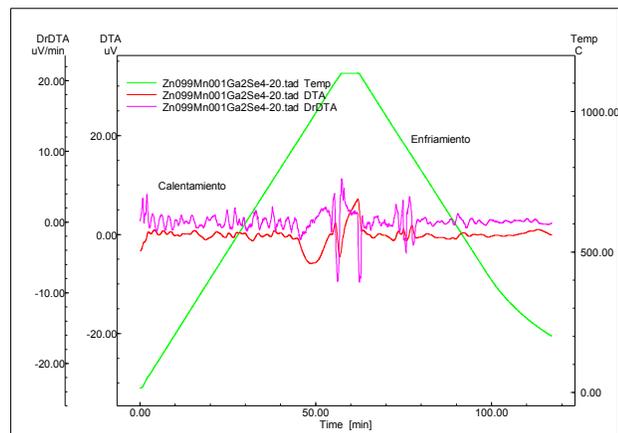


Figura 4. Termograma obtenido para la aleación SMD $Zn_{0.99}Mn_{0.01}Ga_2Se_4$ corrido a 20 °C/min.

Mn _{0.01}	Mn _{0.07}	Mn _{0.09}
Líquido	Líquido	Líquido
1135 °C	1131 °C	1137 °C
Líquido + Sólido(β)	Líquido + Sólido(β)	Líquido + Sólido(β)
1080 °C	1094 °C	1074 °C
Sólido (β)	Sólido (β)	Sólido (β')
1012 °C	1046 °C	995 °C
Sólido (β')	Sólido (β')	Sólido (β')
842 °C	885 °C	895 °C
Sólido (α_2)	Sólido (α_2)	Sólido (α_2)

Tabla 3. Temperaturas de las transiciones de fase de las aleaciones SMD $Zn_{0.99}Mn_{0.01}Ga_2Se_4$, $Zn_{0.93}Mn_{0.07}Ga_2Se_4$ y $Zn_{0.91}Mn_{0.09}Ga_2Se_4$ determinadas por ATD y extrapoladas a 0 °C/min.

En la figura 5 se muestra el diagrama de fases térmico del sistema de aleaciones SMD $Zn_{1-x}Mn_xGa_2Se_4$ para $0 < x < 0.10$. El diagrama de fases obtenido es consistente con el reportado por otros autores [16]. La fase α_1 es una estructura tetragonal ordenada con posible grupo espacial $I\bar{4}$. En la fase α_2 , con posible grupo espacial $I\bar{4}2m$, las vacancias están ordenadas y los cationes desordenados. En ambas fases β' y β , con posibles grupo espacial $F\bar{4}3m$, los cationes y las vacancias están distribuidas aleatoriamente sobre todos los sitios disponibles en forma diferente. Entre 1050 °C y 1135 °C existe una zona bifásica donde coexisten líquido y sólido. Por encima de los 1135 °C existe sólo la fase líquida.

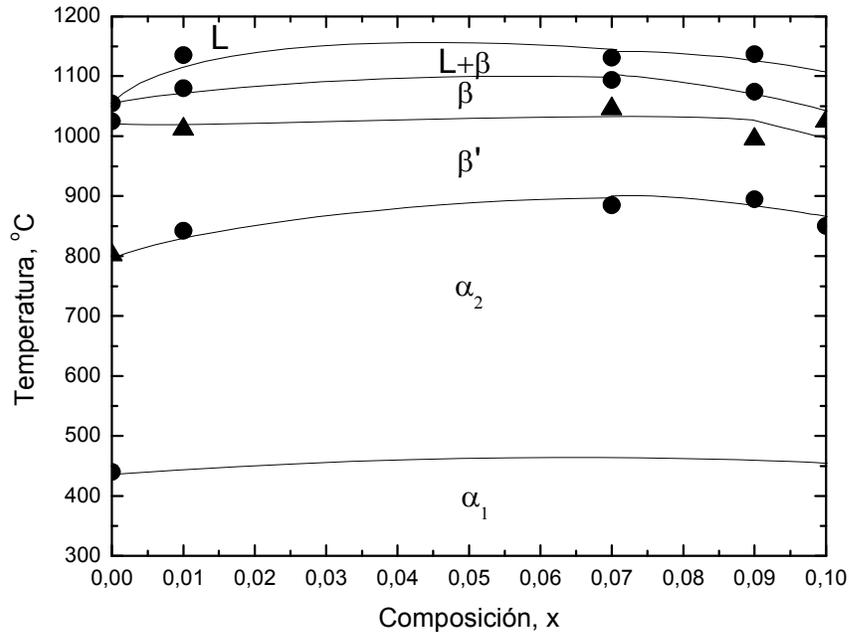
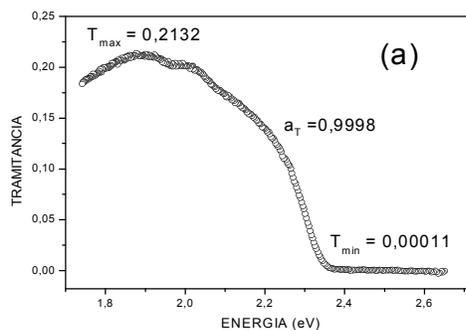


Figura 5. Sección vertical del diagrama de fases de las aleaciones SMD $Zn_{1-x}Mn_xGa_2Se_4$ con $x=0.01, 0.07$ y 0.09 . Los triángulos representan las temperaturas de transición obtenidas durante el calentamiento; los círculos las temperaturas de transición durante el enfriamiento. Las temperaturas de transición reportadas para $x=0$ y $x=0.10$ fueron tomadas de la referencia 16.

3.3. Brecha de energía.

Los espectros de transmisión de las aleaciones SMD $Zn_{1-x}Mn_xGa_2Se_4$, para $x=0.01, 0.07$ y 0.09 , se muestran en las figuras 6.



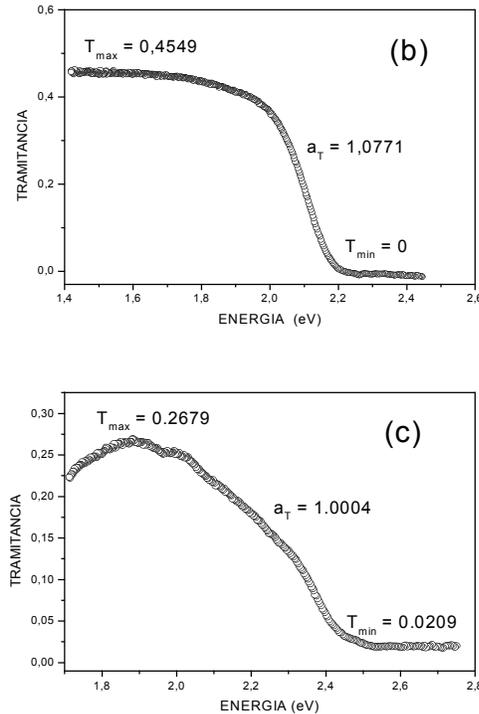


Figura 6. Espectros de tramitancia de las aleaciones SMD $Zn_{1-x}Mn_xGa_2Se_4$. (a) $x=0,01$, (b) $0,07$ y (c) $0,09$.

Los coeficientes de absorción de cada aleación se calcularon utilizando la siguiente ecuación [17]:

$$\alpha = \frac{2 \ln(1 - R) - \ln[a_T(T - T_{\min})]}{x} \quad (1)$$

En donde R es la reflectividad, x el espesor de la muestra, T la tramitancia, T_{\min} el valor mínimo de la tramitancia y

$$a_T = \frac{(1 - R)^2}{T_{\max}} \quad (2)$$

donde T_{\max} es la tramitancia máxima de la muestra. El valor de R no se conoce para estos materiales. Sin embargo, asumiremos el valor $R=0.3$ [18] ya que en los semiconductores este valor está comprendido en el rango de $0.15-0.5$. Los valores de T_{\min} y T_{\max} se leen directamente del espectro, tal como puede observarse en las figuras 6.

Graficando $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$, en donde $h\nu$ es la energía del fotón incidente la muestra, se obtienen las figuras 7.

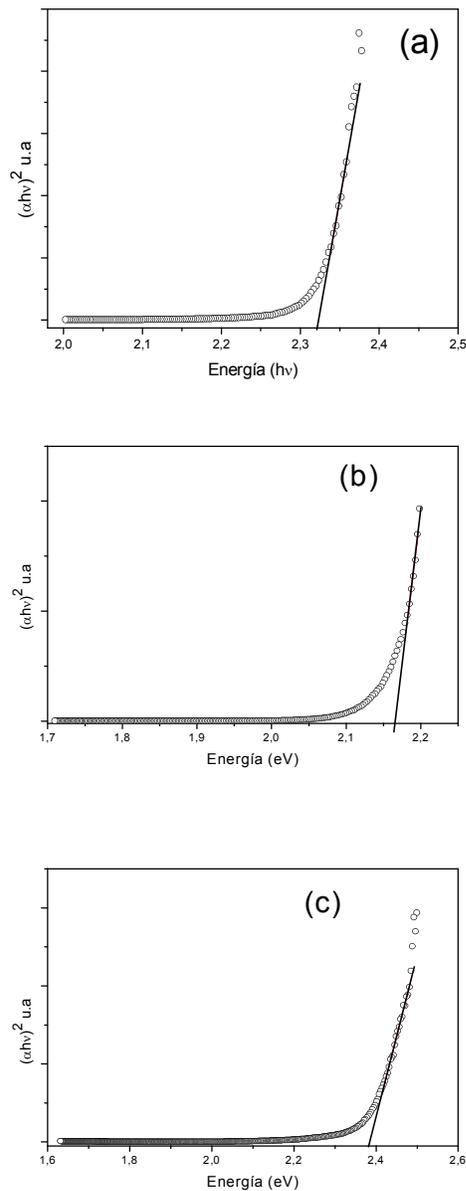


Figura 7. Gráficas $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ para las aleaciones SMD $Zn_{1-x}Mn_xGa_2Se_4$. (a) $x=0.01$, (b) 0.07 y (c) 0.09 . La línea recta representa el ajuste del borde de absorción fundamental con la ecuación 3. La intersección de la línea recta con el eje de la energía del fotón, $h\nu$, da el valor de la brecha de energía E_g del material en estudio.

La forma del borde de absorción fundamental indica que la brecha de energía es directa [17] para todas las muestras estudiadas. Ajustando la parte lineal del borde de absorción con la ecuación [17]

$$(\alpha h\nu)^2 = A^2 (h\nu - E_g) \quad (3)$$

se puede determinar el valor de la brecha de energía E_g de los materiales en estudio.

Los valores de la brecha E_g , a temperatura ambiente, obtenidos utilizando este procedimiento son 2.322 eV, 2.165 eV y 2.385 para la aleación $Zn_{0.99}Mn_{0.01}Ga_2Se_4$, $Zn_{0.93}Mn_{0.07}Ga_2Se_4$ y $Zn_{0.91}Mn_{0.09}Ga_2Se_4$, respectivamente. El primero ellos está en buen acuerdo con el valor reportado para el compuesto extremo $ZnGa_2Se_4$ ($x=0$) [10]. El segundo está cercano al valor reportado en la literatura [8] para la aleación $Zn_{0.90}Mn_{0.10}Ga_2Se_4$, mientras que el tercer valor calculado de E_g es, aproximadamente, 10% mayor que el reportado para el $Zn_{0.90}Mn_{0.10}Ga_2Se_4$.

4. Conclusiones.

Se obtuvieron lingotes policristalinos por fusión directa y recocido térmico de la mezcla de cantidades estequiométricas de los elementos constituyentes de las aleaciones semiconductoras magnéticas diluidas $Zn_{0.99}Mn_{0.01}Ga_2Se_4$, $Zn_{0.93}Mn_{0.07}Ga_2Se_4$ y $Zn_{0.91}Mn_{0.09}Ga_2Se_4$. Las líneas de difracción fueron indexadas y se calcularon los parámetros de celda. Los índices Miller son consistentes con la estructura tetragonal con grupo espacial $I4_2m$ similar a la estructura mostrada por el compuesto $ZnGa_2Se_4$, el cual es el compuesto terminal del sistema $Zn_{1-x}Mn_xGa_2Se_4$ para $x=0$.

El análisis térmico diferencial mostró transiciones de fase para las aleaciones en estudio las cuales están en acuerdo con las reportadas en el diagrama de fase del sistema $Zn_{1-x}Mn_xGa_2Se_4$ para $0 < x < 0.10$.

Se obtuvieron los espectros de transmisión de las aleaciones antes mencionadas y se calcularon los coeficientes de absorción de cada aleación. El análisis mostró que los materiales son a brecha de energía directa con valores cercanos a los reportados en la literatura para el compuesto $ZnGa_2Se_4$ ($x=0$) y para la aleación $Zn_{0.90}Mn_{0.10}Ga_2Se_4$ ($x=0.10$).

Bibliografía.

1. A. Millar, A. Mackinnnon y D. Weaire. Sol. Stat. Phys. **36**, 119, 1981.
2. J. K. Furdyna, *Diluted Magnetic Semiconductors*, Vol. 25, Acad. Press, New York 1989. Cap.1.
3. J. K. Furdyna, J. Appl. Phys. **64**, R29, 1988.
4. Y. Shapira, J. Appl. Phys. **67**, 5090, 1990.
5. J. K. Furdyna, J. Appl. Phys. **53**, 7637, 1982.
6. M. Averous: *Semimagnetic Semiconductors and Diluted Magnetic Semiconductors*. M. Averous y M. Balkanski (Eds.), Plenum, New York 1991.
7. C.-j. Chen, M. Qu, W. Hu, X. Zhang, F. Lin, H.-b. Hu, K.-j. Ma, W. Giriat, J. Appl. Phys. **69**, 5736, 1993.
8. M. Morocoima. *Diagrama de Fases de Aleaciones Semiconductoras*

- Semimagnéticas*. Trabajo Especial de Grado. Departamento de Física. Facultad de Ciencias. Universidad de los Andes. Mérida, Venezuela. 1993.
9. J. Campo. *Magnetismo de Sistemas Desordenados: Diluciones Antiferromagnéticas de Baja Anisotropía y Semiconductores Semimagnéticos*. Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza, España, 1995.
 10. A. Millán y M. C. Morón. J. Appl. Phys. **89**, 3, 2001.
 11. J. K. Furdyna. J. Appl. Phys. **64**, R29, 1988.
 12. T. Hanada, F. Izumi, Y. Nakamura, O. Nittono y Q. Huang. J. Phys. B **241- 243**, 373, 1998.
 13. L. Garbato, F. Ledda y A. Rucci. Prog. Crystal **15**, 1-41, 1987.
 14. A. N. Georgobriani, S. I. Radautsan y M. Tiginyanu. Soviet Phys. Semicond. **19**(2), 121-132, 1985.
 15. L. Gastaldi, M. G. Simeone, S. Viticoli, Solid State Commun. **55**(1985), 605.
 16. J. C. Woolley, R. Brun del Re, Journal of Alloys and Compounds **261**(1997), 150.
 17. I. Pankove, *Optical Process in Semiconductors*, Dover, 1971
 18. L. Meléndez. *Crecimiento, propiedades estructurales, ópticas y eléctricas del compuesto $AgIn_5S_8$* . Trabajo Especial de Grado. Departamento de Física. Facultad Experimental de Ciencias. Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela. 2005.