

## Estructura cristalina y correlación de espines en aleaciones de $(\text{AgIn})_{0.5}\text{MnTe}_2$ y $(\text{CuIn})_{0.5}\text{MnTe}_2$

R. Tovar y M. Quintero

*Centro de Estudios de Semiconductores, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes  
Mérida 5101, Venezuela  
e-mail: rtovar@ciens.ula.ve*

R. Fouret y P. Derrolez

*Laboratoire de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires, Université de Lille I  
59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France*

F. Bouree y B. Hennion

*Laboratoire Léon Brillouin, CEN Saclay  
F-91191 Gif sur Yvette Cedex, France*

Recibido el 10 de enero de 1998; aceptado el 14 de enero de 1998

Se prepararon muestras policristalinas de las aleaciones  $(\text{AgIn})_{0.5}\text{MnTe}_2$  y  $(\text{CuIn})_{0.5}\text{MnTe}_2$  utilizando la técnica de fusión y recocido. Con la finalidad de obtener muestras con diferente grado de orden cristalográfico y magnético se utilizaron dos tipos de tratamiento térmico: (i) recocido a  $600^\circ\text{C}$  y templado; (ii) recocido a  $300^\circ\text{C}$  seguido de un enfriamiento lento. Las medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura muestran una transición para-antiferromagnética, la presencia de fases vidrio de espín y que los valores de la temperatura de Curie-Weiss varían con el tratamiento térmico. Sin embargo, las medidas de difracción de neutrones en polvo (high resolution powder diffraction) revelan que independientemente del tratamiento térmico la estructura de  $(\text{AgIn})_{0.5}\text{MnTe}_2$  y  $(\text{CuIn})_{0.5}\text{MnTe}_2$  es zincblenda desordenada. A baja temperatura no se observa orden magnético de largo alcance en ninguna de las muestras estudiadas. No obstante la presencia a baja temperatura de picos magnéticos difusos evidencia la correlación entre los espines. Estos picos pueden ser indexados  $(1, 0, \frac{1}{2})$ ,  $(1, 0, \frac{3}{2})$  y  $(2, 1, \frac{1}{2})$ ; y corresponden a un orden de corto alcance antiferromagnético de tipo III (AFM-III). La longitud de correlación es estimada a partir del ancho a media altura (FWHM) de estos picos.

*Descriptores:* Susceptibilidad magnética; muestras policristalinas; correlación de espines

Polycrystalline samples of  $(\text{AgIn})_{0.5}\text{MnTe}_2$  and  $(\text{CuIn})_{0.5}\text{MnTe}_2$  alloys were prepared by a melt and annealing technique, followed by different heat treatments (annealed at  $600^\circ\text{C}$  and quenched to room temperature or annealed at  $300^\circ\text{C}$  and slow cooled to room temperature) in order to get different degrees of crystal and magnetic order. However neutron powder diffraction data of these samples revealed the same disordered zinc-blende structure for all of them (high resolution powder diffraction at  $T = 300$  K). No long range magnetic order is obtained ( $T = 1.2$  K) in any of these alloys; spin correlations are however evidenced at low temperature by the existence of broad, Lorentzian shaped, magnetic Bragg peaks in the neutron diffraction data; these peaks can be labeled as  $(1, 0, \frac{1}{2})$ ,  $(1, 0, \frac{3}{2})$  and  $(2, 1, \frac{1}{2})$ , and correspond to a type IOII antiferromagnetic order (fcc crystal unit cell). From the value of their full width at half maximum (FWHM) a magnetic correlation length is deduced ( $T = 1.2$  K).

*Keywords:* 61.66.Dk

PACS: Magnetic susceptibility; polycrystalline samples; spin correlations

### 1. Introducción

Las aleaciones semiconductoras semimagnéticas (ASSM), también conocidas como aleaciones magnéticas diluidas (AMD), son materiales semiconductores en los cuales una fracción de los átomos de la subred catiónica son substituidos por átomos magnéticos. Las AMD que han sido más ampliamente estudiadas son las basadas en semiconductores binarios  $A^{\text{I}}B^{\text{VI}}$  del tipo  $A_{1-z}^{\text{II}}\text{Mn}_zB^{\text{VI}}$ , en las que el manganeso ocupa al azar las posiciones de los átomos del grupo II. Es posible también producir AMD introduciendo Mn en semiconductores ternarios de coordinación tetraédrica  $A^{\text{I}}B^{\text{III}}C_2^{\text{VI}}$

análogos de los  $A^{\text{I}}B^{\text{IV}}$ ; para así obtener aleaciones del tipo  $(A^{\text{I}}B^{\text{III}})_{1-z}\text{Mn}_zC_2^{\text{VI}}$ .

Se ha determinado que las propiedades magnéticas y ópticas de las aleaciones,  $(A^{\text{I}}B^{\text{III}})_{1-z}\text{Mn}_zC_2^{\text{VI}}$  dependen del tratamiento térmico utilizado durante su fabricación [1]. Esta dependencia ha sido atribuida a la manera como se distribuye el manganeso en la subred catiónica [1], aunque la presencia de fases de vidrio de espín en todas estas aleaciones indican una distribución al azar de los iones paramagnéticos [2].

En este trabajo se hace una caracterización mediante difracción de neutrones de muestras preparadas con diferentes tratamientos térmicos de las aleaciones  $(\text{AgIn})_{0.5}\text{MnTe}_2$  y  $(\text{CuIn})_{0.5}\text{MnTe}_2$ .

## 2. Detalles experimentales

Se prepararon muestras policristalinas de las aleaciones (AgIn)<sub>0.5</sub>MnTe<sub>2</sub> y (CuIn)<sub>0.5</sub>MnTe<sub>2</sub> mediante la técnica usual de fusión y recocido. Los elementos puros constituyentes de cada muestra en proporciones estequiométricas (5 gr.) se introducen en cápsulas de cuarzo previamente carbonizadas y se sellan al vacío. Seguidamente se funden a 1150°C, se mantienen a esta temperatura por un lapso de 1 hora para luego ser sometidas al tratamiento térmico correspondiente. Con la finalidad de obtener muestras con diferente grado de orden cristalográfico y magnético se prepararon dos series de muestras sometidas a diferentes tratamientos térmicos: (i) recocido a 600°C y templado a la temperatura ambiente (en lo sucesivo AgIn600 o CuIn600); (ii) recocido a 300°C seguido de un enfriamiento muy lento al ambiente (en lo sucesivo AgIn300 o CuIn300).

Una primera serie de experiencias se realizaron con el difractor de polvo de alta resolución 3T-2 en el reactor Orphée del laboratorio Léon Brillouin. Este instrumento emplea un haz de neutrones monocromático con longitud de onda de 1.2268 Å y una intensidad de  $5 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ . Otra serie de medidas se llevaron a cabo en el mismo laboratorio con el espectrómetro G4-3 ( $\lambda = 2.662 \text{ Å}$ ).

## 3. Teoría

Las componentes de los espectros de difracción de neutrones de (AgIn)<sub>0.5</sub>MnTe<sub>2</sub> y (CuIn)<sub>0.5</sub>MnTe<sub>2</sub> son las siguientes: (i) dispersión elástica coherente (Bragg); (ii) dispersión térmica inelástica coherente difusa; (iii) dispersión incoherente y (iv) dispersión magnética difusa. Las tres primeras componentes están relacionadas con la dispersión neutrónica por los núcleos cristalinos, mientras que la última componente proviene de la interacción entre los electrones de los iones magnéticos con el momento magnético de los neutrones. En este trabajo se utiliza el modelo propuesto por Holden *et al.* [4] para aleaciones Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Te. Las expresiones que describen las cuatro componentes antes mencionadas, para el caso de muestras policristalinas en polvo y de dispersión de neutrones no polarizados son las siguientes:

$$\frac{\lambda^3 N}{2\pi a^3} \sum_h \frac{M_h F_h^2 \delta(2\theta - 2\theta_h) e^{(-2W_h)}}{\sin \theta_h \sin 2\theta_h}, \quad (1)$$

$$N \left\{ b_B^2 + [xb_M + (1-x)(b_A + b_B^2)]^2 \right\} [1 - e^{(2W_h)}], \quad (2)$$

$$N \{ x(1-x)(b_A - b_M)^2 + xb_{M_i}^2 + (1-x)b_A^2 + b_B^2 \}, \quad (3)$$

$$\frac{2N}{3} S(S+1)(\gamma r_e)^2 |f(\vec{Q})|^2 [x + x^2 b_{M_i}^2] g(\vec{Q}), \quad (4)$$

donde  $a$  es el parámetro de la red,  $\lambda$  la longitud de onda de los neutrones,  $N$  un factor de normalización,  $M_h$  la multiplicidad de las líneas de Bragg en  $\vec{Q} = \vec{h}$ ,  $\vec{Q}$  es el vector de transferencia de momento,  $\theta$  el ángulo de Bragg, y  $W_h$

el factor de Debye-Waller (agitación térmica),  $b_A$ ,  $b_B$  y  $b_M$  son las longitudes de difusión coherente, mientras que  $b_{A_i}$ ,  $b_{B_i}$  y  $b_{M_i}$  son las longitudes de difusión incoherente.  $F_h$  es el factor de estructura. En la Ec. (4),  $S$  denota el espín del manganeso,  $f(\vec{Q})$  el factor de forma magnético,  $\lambda$  es el radio giromagnético,  $r_e$  el radio clásico del electrón y  $g(\vec{Q})$  es el término que proviene de la correlación de los espines; la expresión de  $g(\vec{Q})$  es la siguiente:

$$g(\vec{Q}) = \sum_{l \neq 0} [A_l J_0(QR_l) + B_l J_2(QR_l)], \quad (5)$$

donde

$$A_l = \frac{1}{S(S+1)} (\vec{S}_0 \cdot \vec{S}_l), \quad (6)$$

$$B_l = \frac{1}{S(S+1)} [\langle \vec{S}_{0z} \cdot \vec{S}_{lz} \rangle - \frac{1}{2} (\langle \vec{S}_{0x} \cdot \vec{S}_{lx} \rangle + \langle \vec{S}_{0y} \cdot \vec{S}_{ly} \rangle)]. \quad (7)$$

Las funciones esféricas de Bessel  $J_0$  y  $J_2$  provienen del promedio de todas las direcciones del espín y además de la simetría axial del tensor de espín con respecto a los vectores  $R_l$ . Para el rango de valores de  $\vec{Q}$  del presente trabajo se cumple que  $J_2(QR_l) \approx -J_0(QR_l)$ , por lo tanto es posible determinar  $A_l - B_l$  del ajuste de las líneas magnéticas con la Ec. (4).

## 4. Resultados y discusión

La Fig. 1 muestra los patrones de difracción a temperatura ambiente de las muestras AgIn600 y AgIn300 respectivamente. Puede apreciarse, contrario a lo esperado, que los resultados correspondientes a AgIn600 y AgIn300 son prácticamente idénticos. Las intensidades de los patrones de difracción fueron evaluados mediante el método de Rietveld. Todas las reflexiones fueron indexadas en el grupo espacial  $F\bar{4}3m$  obteniéndose valores muy similares de los parámetros cristalográficos [ $a = 6.2629(2) \text{ Å}$  para AgIn600, y  $a = 6.3722(2) \text{ Å}$  para AgIn300]. En el caso de (CuIn)<sub>0.5</sub>MnTe<sub>2</sub> se obtuvieron de nuevo valores muy parecidos de los parámetros cristalográficos [ $a = 6.2629(3) \text{ Å}$  para CuIn600,  $a = 6.2648(3) \text{ Å}$  para CuIn300]. Estos resultados evidencian la misma estructura zinc-blenda desordenada para las muestras AgIn y CuIn independientemente del tratamiento térmico utilizado. Es claro que AgIn300 y CuIn300 presentan, como era de esperar, una estructura zinc-blenda  $\beta'$  con los átomos distribuidos al azar en la subred catiónica [3]. Era de esperar en concordancia con los resultados magnéticos y ópticos una estructura  $\beta'$  más desordenada que  $\beta$  [3]. No obstante, como ya se indicó, las muestras recocidas a 600°C no presentan diferencias estructurales significativas respecto a las recocidas a 300°C. Esto es probablemente debido a la forma de preparación de las muestras, ya que se prepararon en lingotes de 5 gr. y en consecuencia no fue posible congelar la fase  $\beta$  dado que el proceso de templado no se produjo con la rapidez requerida [3].

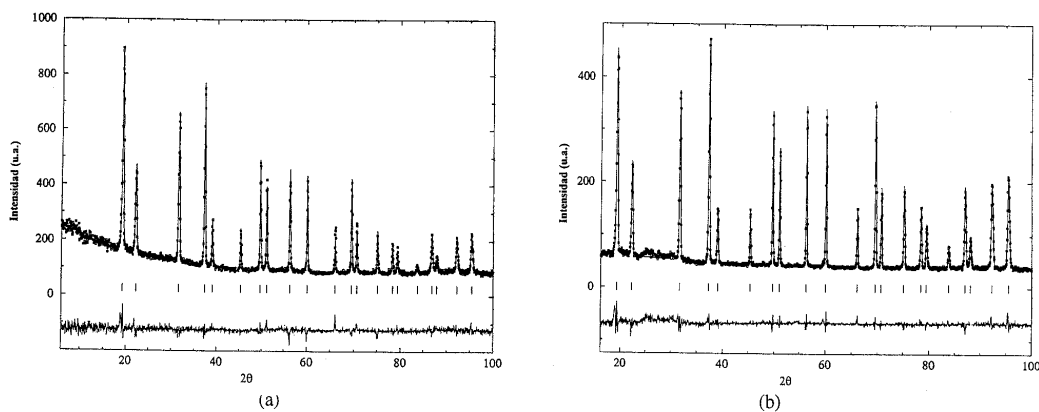


FIGURA 1. Refinamientos por el método de Rietveld. (a)  $(\text{AgIn})_{0.5}\text{MnTe}_2$  recocido a  $600^\circ\text{C}$  y templado,  $a = 6.3693(2)$  Å; (b)  $(\text{AgIn})_{0.5}\text{MnTe}_2$  recocido a  $300^\circ\text{C}$  y enfriamiento lento,  $a = 6.3722(2)$  Å.

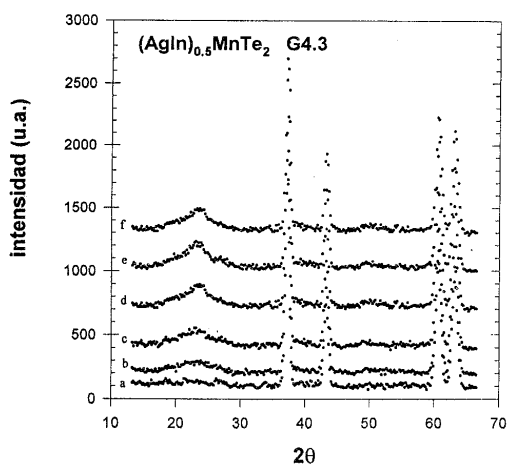


FIGURA 2. Dependencia con la temperatura del patrón de difracción de neutrones del  $(\text{AgIn})_{0.5}\text{MnTe}_2$ . (a)  $T = 40$  K; (b)  $T = 30$  K; (c)  $T = 20$  K; (d)  $T = 15$  K; (e)  $T = 5$  K; (f)  $T = 1.5$  K.

La Fig. 2 muestra la dependencia con la temperatura del patrón de difracción de neutrones de  $\text{AgIn600}$ . Puede apreciarse la superposición de las líneas nucleares de la zinc-blenda con una serie de líneas de origen magnético. La primera línea magnética ubicada a  $23^\circ$  en  $2\theta$  puede indexarse en la estructura zinc-blenda como  $(1, 0, \frac{1}{2})$ . Esta línea es una clara indicación de la correlación entre los espines de los iones Mn que es más intensa a medida que decrece la temperatura. Es posible identificar además otras dos líneas magnéticas suplementarias. La primera a  $38^\circ$ , superpuesta a la línea nuclear  $(1, 1, 1)$  del aluminio (portamuestra), que puede indexarse como  $(1, 0, \frac{3}{2})$ ; y otra a  $52^\circ$  que puede indexarse como  $(2, 1, \frac{1}{2})$ .

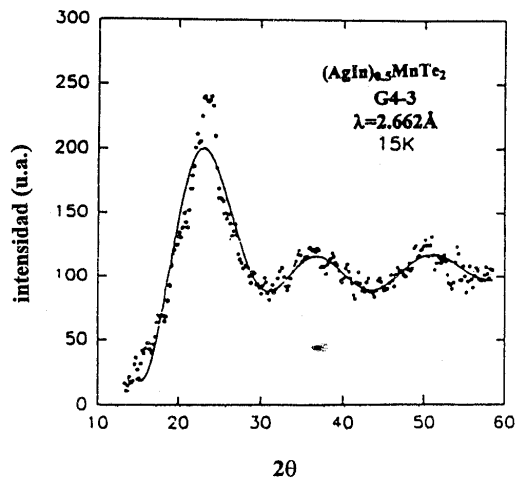


FIGURA 3.  $\text{AgIn600}$ . Ajuste de los resultados experimentales a la Ec. (4) del modelo de Holden *et al.* [4] ( $T = 15$  K).

En las aleaciones  $\text{CuIn}$  se obtuvieron resultados muy similares. La posición de las líneas magnéticas difusas concuerda con un orden antiferromagnético del tipo AFM-III [4]. El ancho de los picos magnéticos, apreciablemente mayor al de las líneas de Bragg, indica que este orden antiferromagnético no es de largo alcance.

Los datos experimentales  $\text{AgIn600}$  mostrados en la Fig. 2 en el rango entre  $10^\circ$  y  $58^\circ$ , luego de eliminarles las líneas nucleares, fueron ajustados con la Ec. (4), para establecer las correlaciones entre un espín central y las sucesivas capas de vecinos. A manera de ejemplo, en la Fig. 3 se muestra el ajuste correspondiente a 15 K. La calidad de los ajustes (Tabla I) desmejora para el rango de temperaturas más bajas, lo cual

TABLA I. (AgIn)<sub>0.5</sub>MnTe<sub>2</sub>. Resultados del ajuste con la Ec. (4):  $A_i - B_i$  son los coeficientes de correlación,  $S$  es el espín del Mn<sup>++</sup>, y  $k$  es la inversa de la longitud de correlación.

$T[K]$	$A_1 - B_1$	$A_2 - B_2$	$A_3 - B_3$	$A_4 - B_4$	$S[\mu_B]$	$k[\text{\AA}^{-1}]$
1.5	-2.2±0.1	+1.8±0.1	+3.6±0.2	-0.8±0.2	+1.94±0.02	+0.0974±0.0003
5	-2.4±0.1	+1.7±0.1	+3.2±0.2	-0.5±0.2	+2.52±0.02	+0.0984±0.0003
15	-2.5±0.1	+1.6±0.1	+2.8±0.2	-0.3±0.2	+2.32±0.02	+0.1008±0.0003
20	-2.4±0.1	+0.9±0.1	+1.3±0.2	-0.2±0.2	+2.54±0.02	+0.1145±0.0003
30	-1.8±0.1	+0.6±0.1	+1.7±0.2	-0.1±0.2	+2.62±0.02	+0.1349±0.0004
40	-0.5±0.1	+0.2±0.1	+0.8±0.2	-0.1±0.2	+2.57±0.02	+0.3132±0.0004

se explica por el número limitado de capas consideradas; sin embargo la secuencia de signos de las correlaciones es compatible con un orden AFM-III.

### 5. Conclusiones

Se estudió la estructura de las aleaciones (AgIn)<sub>0.5</sub>MnTe<sub>2</sub> y (CuIn)<sub>0.5</sub>MnTe<sub>2</sub> preparadas con diferentes tratamientos térmicos. Se determinó que la estructura de las muestras recocidas a 300°C es zinc-blenda con los iones magnéticos distri-

buidos al azar en la subred catiónica. En el caso de las muestras recocidas a 600°C y templadas, la estructura es también zinc-blenda. Una posible explicación de este resultado inesperado es la imposibilidad de congelar con la rapidez necesaria, en virtud del volumen de la muestra, la fase  $\beta$ .

El ajuste de los resultados de AgIn600 en función de la temperatura con el modelo propuesto por Holden *et al.* [4] arrojó resultados satisfactorios y permitió determinar las correlaciones entre los espines de los iones de manganeso y un orden de tipo AFM-III de corto alcance.

1. G. Lamarche *et al.*, *J. Mag. Mag. Mat.* **80** (1989) 321.
2. J.C. Woolley, R. Brun del Re, M. Al-Najjar, and G. Lamarche, *J. Mag. Mag. Mat.* **145** (1995) 23.
3. M. Quintero, R. Tovar, M. Dhési, and J.C. Woolley, *Phys. Status Solidi A* **115** (1989) 157.
4. T.M. Holden *et al.*, *Phys. Rev. B* **26** (1982) 5074.