

Determinación de la composición de muestras de la aleación $Zn_{1-z}Mn_zGa_2Se_4$ mediante medida del desdoblamiento angular de las líneas de estructura

Manuel Morocoima y Miguel Quintero*

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

Recibido: 31-03-04 Aceptado: 30-03-05

Resumen

Se prepararon muestras de la aleación $Zn_{1-z}Mn_zGa_2Se_4$ por el método de síntesis y recocido. Las medidas de difracción de rayos-x en muestras policristalinas mediante la técnica de Guinier, mostraron que todas las muestras son monofásicas con grupo espacial $I\bar{4}$, el mismo de los compuestos terminales. Se midieron las separaciones angulares, $\Delta(2\theta)$, de los pares de líneas 200-004, 220-204, 312-116, 400-008 y 332-316, y se calcularon las diferencias entre planos cristalinos para cada par de líneas. Con estas medidas se construyeron gráficas $\Delta(2\theta)$ versus δ y $\Delta(d)$ versus δ , ($\delta=2-c/a$). La primera gráfica sirvió para determinar de manera rápida la composición de cualquier muestra de este sistema con sólo medir la separación angular $\Delta(2\theta)$ de cualquiera de los pares de índices de Miller indicados, sabiendo además que la radiación utilizada fue la línea $K\alpha_1$ ($=1,5405\text{\AA}$) del cobre. Se espera que tratamientos similares se puedan aplicar a otros sistemas de aleaciones que involucren compuestos con estructuras tetragonales.

Palabras clave: Aleación; difracción de rayos-X; semiconductor semimagnético.

Composition determination by using the splitting of the structure line in $Zn_{1-z}Mn_zGa_2Se_4$

Abstract

Samples of the $Zn_{1-z}Mn_zGa_2Se_4$ alloys were prepared by the melt and annealing technique, Guinier X-ray powder diffraction photographs were used to check the conditions of each of the resulting samples. A single phase solid solution occurs across the whole composition range, with space group $I\bar{4}$, the same of the terminal compounds. The angular separations, $\Delta(2\theta)$, were measured for the couples of lines 200-004, 220-204, 312-116, 400-008 and 332-316, and the differences between crystalline planes were calculated for each couple of lines. With these measures, graphs of $\Delta(2\theta)$ vs. δ and $\Delta(d)$ vs. δ , ($\delta=2-c/a$), were made. The first graph was used to determine the composition of any sample of this system just by measuring the angular separation $\Delta(2\theta)$ of anyone of the couples of Miller indexes, using the $K\alpha_1$ ($=1,5405\text{\AA}$) line from copper. It is expected that similar treatments can be applied to other systems of alloys that involve compounds with tetragonal structures.

Key words: Alloys; magnetic semiconductors; x-ray power diffraction.

* Autor para la correspondencia. E-mail: moroco@ula.ve

1. Introducción

Los materiales semiconductores que contienen manganeso son de gran interés debido a la manera en que el comportamiento magnético asociado al manganeso puede modificar y complementar las propiedades del semiconductor (1, 2).

Se ha encontrado que los compuestos diamantinos con coordinación tetraédrica pueden aceptar una gran cantidad de manganeso en la sub red catiónica formando una solución sólida por sustitución. Ejemplos bien conocidos de tales materiales son las aleaciones basadas en los compuestos II-VI, por ejemplo, $Cd_{1-z}Mn_zTe$ (1). Aleaciones similares se pueden obtener introduciendo manganeso en los compuestos ternarios equivalentes, los calcopiritas I-III-VI₂, por ejemplo, $(CuIn)_{1-z}Mn_zTe_2$ (3).

Otros compuestos que tienen coordinación tetraédrica son algunos de los II-III₂-VI₄, como el $CdGa_2Te_4$ y el $ZnGa_2Se_4$. En esos materiales se puede reemplazar los elementos divalentes Cd, Zn, etc. De la sustitución completa obtenemos los compuestos $MnGa_2Te_4$, $MnGa_2Se_4$, etc. También se ha encontrado que existe una solución sólida a través de todo el rango de composición en los sistemas $Cd_{1-z}Mn_zGa_2Se_4$ (4) y $Cd_{1-z}Mn_zIn_2Te_4$ (5), al igual que en el sistema objeto de estudio en este trabajo, $Zn_{1-z}Mn_zGa_2Se_4$ (6). Los cinco compuestos involucrados en estas aleaciones tienen una estructura tetragonal defectuosa, el $ZnGa_2Se_4$, $CdGa_2Se_4$, $CdIn_2Te_4$ y el $MnGa_2Se_4$, tienen grupo espacial I4 (6- 8), mientras que el $MnIn_2Te_4$ tiene grupo espacial I42m (9). El $ZnGa_2Se_4$ tiene parámetros de red 5,530 Å y 10,95 Å con relación $c/a= 1,97$, mientras que el $MnGa_2Se_4$ tiene parámetros de red $a= 5,676$ Å y $c= 10,76$ Å con relación $c/a= 1,89$, (6).

El primer problema que se presenta al iniciar cualquier estudio en semiconductores es la calidad de las muestra, sobre todo cuando éstas se preparan por métodos de fundición y recocido o algún método de cre-

cimiento direccional. Problemas tales como condiciones de equilibrio termodinámico, estequiometría, etc.

Para determinar las buenas condiciones de equilibrio termodinámico basta con tomar un perfil de difracción de rayos-X, el cual mostrara líneas agudas indicando esto que todos los átomos están ocupando sus sitios en la red. Para determinar la estequiometría de una muestra particular se requieren otro tipo de técnicas, tales como microscopía electrónica, esto presenta el problema de que no siempre es posible contar con el equipo adecuado para realizar dichas medidas.

Estos problemas se agudizan cuando se realizan diferentes tipos de medidas a un mismo material para su completa caracterización, lo que obliga a prepararlos frecuentemente. Si se preparan pequeñas cantidades de una determinada muestra, 1 gramo por ejemplo, eso nos garantiza que estaremos muy cerca de la estequiometría adecuada. En el caso de que se preparen grandes cargas del mismo, 5 gramos por ejemplo, se presentarán gradientes de composición a lo largo del lingote.

Para el sistema que nos interesa, $Zn_{1-z}Mn_zGa_2Se_4$, todas las muestras de éste se indexaron en el grupo espacial I4, y sus parámetros de red fueron calculados (6), estos mostraron una variación lineal con la composición. Pero repetir este tipo de cálculos para cada muestra preparada no es práctico. Esto podemos evitarlo tomando un patrón de difracción de rayos-X y comparándolo con los resultados previamente obtenidos de los parámetros de red. De esta manera podemos determinar de manera rápida y precisa la composición de la misma.

2. Marco Teórico

La mayoría de los compuestos del tipo II-III₂-VI₄ y sus aleaciones semiconductoras Semimagnéticas, cristalizan en una estructura tetragonal calcopirita, que se deriva de la estructura diamantina de la blenda de zinc. Esta estructura puede ser considerada como

dos subredes cúbicas centradas en las caras (F.C.C.), una formada por aniones (VI) y otra de cationes (II, Mn y III) ubicados al azar, las cuales están desplazadas entre si por $\frac{1}{4}$ a lo largo de la diagonal principal del cubo.

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

La estructura tetragonal de los compuestos II-III₂-VI₄ puede considerarse como dos celdas de la blenda de zinc, una superpuesta de la otra, tal que la matriz de transformación de blenda de zinc a tetragonal calcopirita es

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{zb} = \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{ch} \quad [1]$$

Con toda esta información primero identificamos los hkl correspondientes a los valores de N posibles para la blenda de Zn, luego utilizando la ecuación [1] calculamos todos los valores de los índices de Miller para la estructura tetragonal. Estos resultados se listan en la Tabla 1.

Como se puede ver de la Tabla 1, las líneas de difracción correspondientes a N = 4, 8, 11, 16 y 19 en la blenda de zinc se desdoblaron en los índices indicados en la tercera columna.

Si la relación c/a de la calcopirita es igual a 2; donde c y a son los parámetros de la red, entonces no se observara este desdoblamiento. Para $c/a < 2$ aparece una distorsión en la estructura tetragonal medida con el parámetro $\delta = 2 - c/a$, ocasionando la aparición de estos pares de líneas. También es importante destacar que la distancia entre

Tabla 1
Valores de N para una estructura cúbica centrada en las caras, F.C.C., e índices de Miller para las estructuras cúbica centrada en las caras y tetragonal

N ($h^2+k^2+l^2$)	(hkl) blenda de zinc	(hkl) calcopirita. De la ecuación [1]
3	111	112
4	002	200 004
8	022	220 204
11	113	312 116
12	222	224
16	004	400 008
19	133	332 316

planos para una determinada familia [hkl] está dada por la Ley de Bragg:

$$2d \sin(\theta) = n\lambda \quad [2]$$

con ésta podemos calcular la distancia entre planos para una familia en particular, conocidos, la desviación angular para una determinada reflexión y la radiación incidente, $\text{Cu } K\alpha_1 = 1,5405 \text{ \AA}$ en nuestro caso.

Además, es importante destacar que para una estructura cúbica el potencial periódico que siente cualquier electrón dentro del cristal es el mismo en todas las direcciones. Es decir, el campo cristalino que sienten los electrones en estos cristales con simetría cúbica es isotrópico. Cuando formamos las aleaciones de ternarios con estructuras tetragonales, que como dijimos, se originan de las anteriores, el parámetro c puede ser igual al doble del parámetro a, en este caso la distorsión tetragonal, definida como $\delta = 2 - c/a$, es igual a cero. Por lo que a estas estructuras podemos denominarlas pseudo cúbicas y las propiedades ópticas y eléctricas no cambia significativamente.

Cuando la relación c/a es menor a 2, entonces aparece una distorsión en la red tetragonal. Esto origina un cambio significativo en el campo cristalino que ven los electrones en la dirección del eje c (normalmente escogido como eje z), lo que a su vez origina cambios en las propiedades ópticas y eléctricas del semiconductor en cuestión, tales como el desdoblamiento de las bandas B y C en la banda de valencia del semiconductor (10, 11). De aquí una de las razones fundamentales del estudio de la distorsión tetragonal en los semiconductores.

3. Preparación de las muestras y medidas experimentales

Las muestras de la aleación de $Zn_{1-z}Mn_zGa_2Se_4$ para varios valores de z , $0 \leq z \leq 1$, fueron preparadas por la técnica de síntesis y recocido (6), en cantidades de un gramo cada una. La temperatura de fundición fue de 1150°C aproximadamente y la de recocido de 500°C . El tiempo de recocido fue de 40 días. Luego las muestras se enfriaron lentamente hasta temperatura ambiente.

La experiencia indica que para este tipo de aleaciones, este procedimiento da buenos resultados, es decir, las muestras preparadas de esta manera se acercan bastante a su equilibrio termodinámico.

Medidas de difracción de rayos-X

Se tomaron fotografías de difracción de rayos-X a muestras policristalinas, utilizando una cámara de Guinier. La radiación utilizada fue la $K\alpha_1$ del cobre, $1,5405\text{\AA}$. Estas fotografías mostraron todas líneas muy agudas indicando que todas las muestras se aproximaron bastante a sus condiciones de equilibrio termodinámico.

4. Resultados, Análisis y Discusiones

En todos los casos las fotografías de rayos-x mostraron que las muestras son monofásicas, correspondientes a la estructura

tetragonal, con grupo espacial $I\bar{4}$ del $MnGa_2Se_4$ y $ZnGa_2Se_4$.

También se observó de las fotografías que la relación c/a es menor que 2. Esto se infiere del desdoblamiento de las líneas de estructura indicadas en la Tabla 1.

En la Figura 1 se muestra la distorsión tetragonal δ como función de la composición. De ella se aprecia que su variación es lineal con z .

Las medidas de separación angular, $\Delta(2\theta)$, para los pares de líneas 200-004, 220-204, 312-116, 400-008 y 332-316 se hicieron y su variación como función de δ se muestra en la Figura 2.

La importancia de esta variación en este trabajo, radica en que ella se puede utilizar como una curva de calibración para determinar la composición de una muestra en particular, conocida la radiación incidente.

También de las distancias entre planos (12), se calculó la diferencia entre pares de planos y se graficó como función de δ , (Figura 3). De ésta podemos determinar de la misma manera la composición de una determinada muestra con sólo medir las distancias

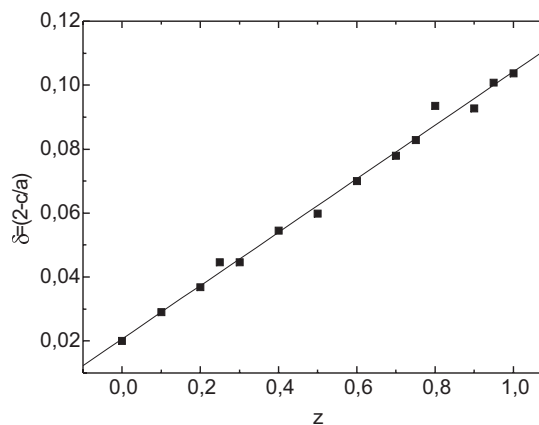


Figura 1. Variación de distorsión tetragonal, δ , con la composición z , para el sistema $Zn_{1-z}Mn_zGa_2Se_4$. La línea continua se ha colocado sólo para guiar la vista sobre los puntos experimentales.

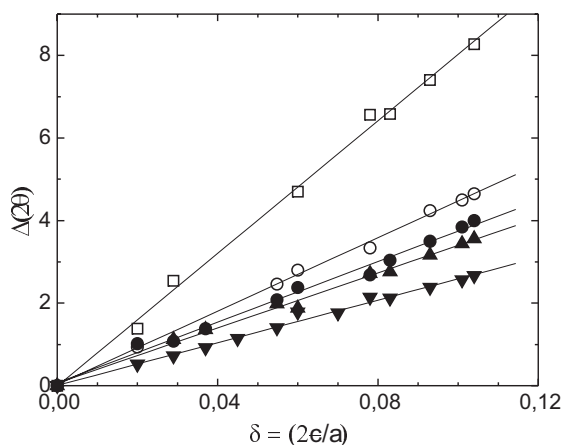


Figura 2. Variación de la separación angular para los pares: a) 200-004, \blacktriangle b) 220-204, \blacktriangledown c) 312-116 o, d) 400-008 \square y e) 332-316 \bullet , para el sistema $Zn_{1-z}Mn_zGa_2Se_4$ ($\lambda=1,5405\text{\AA}$). Las líneas continuas se han colocado sólo para guiar la vista sobre los puntos experimentales.

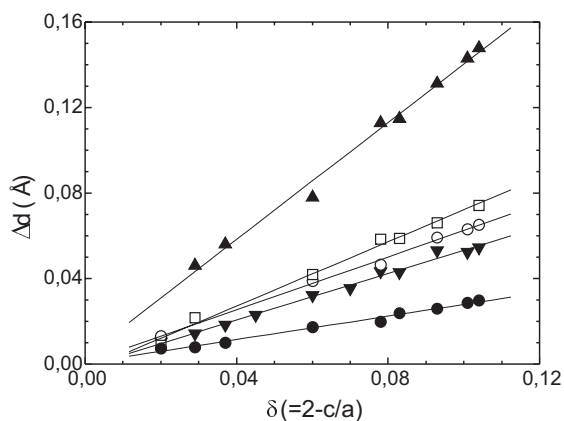


Figura 3. Variación de la diferencia entre pares de planos cristalinos: a) 200-004, \blacktriangle b) 220-204, \blacktriangledown c) 312-116 o, d) 400-008 \square y e) 332-316 \bullet , para el sistema $Zn_{1-z}Mn_zGa_2Se_4$. Las líneas continuas se han colocado sólo para guiar la vista sobre los puntos experimentales.

angulares, calcular la distancia entre planos y hacer la diferencia entre pares de planos; luego referirnos a la Figura 1 y verificar a que composición corresponde.

Es de hacer notar que cuando se preparan grandes cantidades de una muestra en particular, incluso para muestras de un gramo, utilizando técnicas de síntesis y recocido o de algún crecimiento direccional siempre se presentan gradientes de composición a lo largo del lingote. Por tal razón se hace difícil saber si cualquier trozo de muestra que se tome corresponde a la composición deseada.

Por tal motivo, tomando una película de difracción de rayos-x y midiendo la separación angular de cualquiera de los pares de líneas antes indicados y refiriéndonos a la Figura 2 y/o 3, podemos saber con bastante exactitud a que composición corresponde.

También de esta manera se podría preparar una gran carga de esta aleación (entre 5 y 10 gramos) y tomando pequeños cortes longitudinales podríamos abarcar un cierto rango de composición.

5. Conclusiones

El método propuesto para la determinación de la composición de muestras del sistema $Zn_{1-z}Mn_zGa_2Se_4$ es bastante práctico. Esto lo logramos tomando una película de difracción de rayos-X y luego utilizando los resultados obtenidos previamente sin tener que repetir los cálculos de los parámetros de la red cada vez que se prepara una muestra. Lo más importante es que nos permite preparar grandes cargas del mismo en el cual lograremos un gradiente de composición a lo largo del lingote. De no contar con la técnica de microscopía electrónica para la determinación de la estequiometría en las muestras en cuestión, este método nos permite determinar las mismas de una manera rápida y bastante precisa.

También se puede aplicar a otro tipo de aleaciones tales como $Cd_{1-z}Mn_zGa_2Se_4$, $Cd_{1-z}Mn_zIn_2Te_4$, $Zn_{1-z}Mn_zIn_2Te_4$ las cuales pre-

sentan la misma estructura tetragonal calcopirita y una solución sólida en todo el rango de composición.

Agradecimiento

Los autores desean expresar su agradecimiento al Laboratorio de Difracción de Rayos-X de La Universidad de los Andes a Luis Ceballo por las medidas de difracción de rayos-x. También al CDCHT-ULA, proyecto C-1256-04-05-C, por el soporte financiero.

Referencias Bibliográficas

1. FURDINA J.K., KOSSUT J. Diluted magnetic semiconductors, semiconductors and semimetals. Chap. 1. **Academic Press**, New York (USA), 1989.
2. SHAPIRA Y., MCNIFF E.J., OLIVEIRA N.F., HONIG E.D., DWIGHT K., WOLD A. **Phys Rev B** 37: 411, 1988.
3. QUINTERO M., GRIMA P., TOVAR R., PEREZ C.S., WOLLEY J.C. **Phys Stat Sol** (a) 107: 205, 1988.
4. GUERRERO E., QUINTERO M., TOVAR R., TINOCO T., GONZÁLEZ J., WOLLEY J.C., CONFLANT P. **J Electrón Mat** 22: 297, 1993.
5. GUERRERO E., QUINTERO M., DELGADO M., WOLLEY J.C. **Phys Stat Sol** (a) 129: k83, 1992.
6. MOROCOIMA M., QUINTERO M., WOLLEY J.C. **J Sol Stat Chem** 115: 416-419, 1995.
7. LOIREAU-LOZAC'H A.M., GUITARD M., FLAHAUT J. **Mat Res Bull** 20: 443, 1985.
8. HAHN H., FRANK G., KLINGLER W., STORGER A., STORGER G., ANORG Z. **Allg Chem** 179: 241, 1995.
9. RANGE K.J., HUBNER Z.H.J. **Naturforsch B**. 31: 886, 1976.
10. ALI OMAR M. **Elementary Solid State Physics**, Editorial Addison Wesley, 1975.
11. KILDALH. **Phys Rev B** 10(12): 5082, 1974.
12. MOROCOIMA M., QUINTERO M., WOLLEY J.C. Powder diffraction files (PDF) -set 47, 1997.