

## Diagramas de fase T(z) de los sistemas $\text{Cu}_2\text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$ y $\text{Cu}_2\text{Cd}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$ \*

Miguel Quintero<sup>1\*\*</sup>, Eugenio Quintero<sup>2</sup>, Rafael Tovar<sup>1</sup>, Gerzon Delgado<sup>2</sup>,  
Pablo Bocaranda y Manuel Morocoima<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Centro de Estudios de Semiconductores, Departamento de Física,  
Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida 5101, Venezuela.

<sup>2</sup> Laboratorio de Cristalografía, Departamento de Química, Facultad de Ciencias,  
Universidad de Los Andes Mérida 5101, Venezuela

Recibido: 30-11-05 Ac eptado: 10-04-06

### Resumen

Se realizaron medidas de difracción de rayos-X y de análisis térmico diferencial (ATD) en muestras policristalinas de  $\text{Cu}_2\text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$  y  $\text{Cu}_2\text{Cd}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$ . Los patrones de difracción obtenidos se usaron para determinar las condiciones de equilibrio térmico de los sistemas y los parámetros de red correspondientes. La temperatura de recocido y la rata de enfriamiento hasta la temperatura ambiente son discutidas. A partir de los resultados de ATD se proponen los diagramas de fase T(z) tentativos para ambos sistemas. El sistema  $\text{Cu}_2\text{Cd}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$  presenta dos fases sólidas, la fase a (con estructura tetragonal estanita) y la fase  $\delta$  (con estructura wurtz-estanita). Para el sistema  $\text{Cu}_2\text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$  solo se reportan las curvas sólido y líquido.

**Palabras clave:** Aleaciones; diagrama de fases; estructura cristalina; semiconductores.

## Phase diagrams T(z) of the $\text{Cu}_2\text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$ and $\text{Cu}_2\text{Cd}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$ system

### Abstract

X-ray powder diffraction measurements and differential thermal analysis (DTA) were made on polycrystalline samples of the  $\text{Cu}_2\text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{Cd}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$  alloy systems. The diffraction patterns were used to show the equilibrium conditions and to give lattice parameter values. The temperature of anneal and the rate of cooling to room temperature are discussed. The DTA results allowed the determination of the T(z) diagram. For the  $\text{Cu}_2\text{Cd}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$  system, only two single phase solid fields, the tetragonal stannite a and the wurtz-stannite  $\delta$ , were found to exist in the diagram. For the  $\text{Cu}_2\text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$  system, only the liquid and solid curves are given.

**Key words:** Alloys; crystalline structure; phase diagrams; semiconductors.

\* Trabajo presentado en el V Congreso de la Sociedad Venezolana de Física, Universidad del Zulia. Nucleo Punto Fijo - Edo. Falcón, Venezuela, Noviembre 2005.

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

## Introducción

Los materiales semiconductores magnéticos son de gran interés debido a la manera en la cual el comportamiento magnético puede modificar y complementar las propiedades semiconductoras (1, 2). Recientemente un conjunto de materiales (3, 4), derivados de los compuestos  $I_2-II-IV-VI_4$  en los cuales una fracción de cationes del grupo II son reemplazados por iones magnéticos, han suscitado mucho interés debido a que presentan efectos magneto ópticos gigantes mucho mayores que los reportados para las aleaciones derivadas del grupo II-VI. La caracterización estructural de compuestos  $I_2-II-IV-VI_4$  ha sido estudiada por varios autores (1, 3, 4, 5), y se ha determinado que cristalizan en cuatro diferentes estructuras: i) la estructura tetragonal estanita basada en la zinc-blenda, ii) una súper estructura ortorrómbica derivada de la wurzita (conocida como wurtz-estanita), iii) una estructura desconocida basada en ligeras modificaciones de las estructuras con simetrías tetragonal, ortorrómbica o monoclinica y iv) una estructura ortorrómbica probablemente con grupo espacial  $Imm2$ . En este trabajo, se estudian los sistemas de aleaciones  $Cu_2Cd_{1-z}Mn_zGeSe_4$  y  $Cu_2Cd_{1-z}Fe_zGeSe_4$ . Las estructuras cristalinas de los compuestos terminales han sido analizadas por varios autores (4-6). El  $Cu_2FeGeSe_4$  cristaliza en la estructura tetragonal estanita ( $I 4 2m$ ) con parámetros de red  $a = 5,5096 \text{ \AA}$  y  $c = 11,030 \text{ \AA}$  (5), mientras que el  $Cu_2MnGeSe_4$  presenta la estructura wurtz-estanita ( $Pmn2_1$ ) con parámetros de red  $a = 7,979 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,685 \text{ \AA}$  y  $c = 6,557 \text{ \AA}$  (4). En el caso  $Cu_2CdGeSe_4$ , estudios recientes han mostrado que cristaliza en dos modificaciones; una a alta temperatura (AT) y otra a baja temperatura (BT). La modificación AT corresponde a la estructura wurtz-estanita (fase d-  $Pmn2_1$ ) con parámetros de red  $a = 8,097 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,893 \text{ \AA}$  y  $c = 6,626 \text{ \AA}$  (6). La modificación BT es la estructura tetragonal estanita (fase a-  $I 4 2m$ ) con parámetros de red  $a = 5,748 \text{ \AA}$  y  $c = 11,053 \text{ \AA}$ .

## Materiales y Métodos

Las muestras fueron producidas por la técnica de fusión y recocido (4). Cantidades estequiométricas de los componentes fueron fundidos hasta  $1150^\circ\text{C}$  en una hora. Posteriormente fueron recocidas entre  $700^\circ\text{C}$  -  $500^\circ\text{C}$ , por un mes, y luego sometidas a un enfriamiento lento o rápido. Se tomaron medidas de difracción de rayos-X, inicialmente con una cámara Ginier-Wolf (Enraf Nonious FR 552) y posteriormente con un difractómetro Siemens D5005, usando la radiación  $CuK_\alpha$  ( $\lambda = 1,50406 \text{ \AA}$ ). Los resultados demostraron que mediante el método de enfriamiento lento se producen muestras monofásicas, mientras que con la técnica de enfriamiento rápido se producen muestras bifásicas en las que se mezclan las modificaciones de alta y baja temperatura. Los patrones obtenidos fueron indexados con el programa DICVOL91 (7) lo que permitió estimar valores iniciales de los parámetros de red. Luego, los mismos fueron refinados con el programa NBS'AIDS [8]. Las temperaturas de transición fueron determinadas de los termogramas obtenidos por la técnica de análisis térmico diferencial (ATD) con un equipo Perkin-Elmer DTA-7 usando oro como material de referencia.

## Resultados y Discusión

Se prepararon muestras en el rango entre  $0 \leq z \leq 1$  con paso de 0,1. En la Figura 1 aparecen los patrones de difracción de rayos-X por el método de polvo obtenidos con la cámara Ginier, para los compuestos  $Cu_2CdGeSe_4$  y  $Cu_2MnGeSe_4$  preparados con diferentes ratas de enfriamiento. La Figura 1(a) muestra el patrón de difracción para una muestra de  $Cu_2CdGeSe_4$  recocida a  $600^\circ\text{C}$  y luego enfriada muy lentamente. Se observa que los índices hkl de las líneas de difracción (112, 103, 220, 204, etc.) corresponden a la fase tetragonal estanita (a). La Figura 1(b) muestra las líneas de difracción para el mismo compuesto pero en este caso con un enfriamiento rápido. Muchas de las líneas corresponden a la fase a, pero apare-

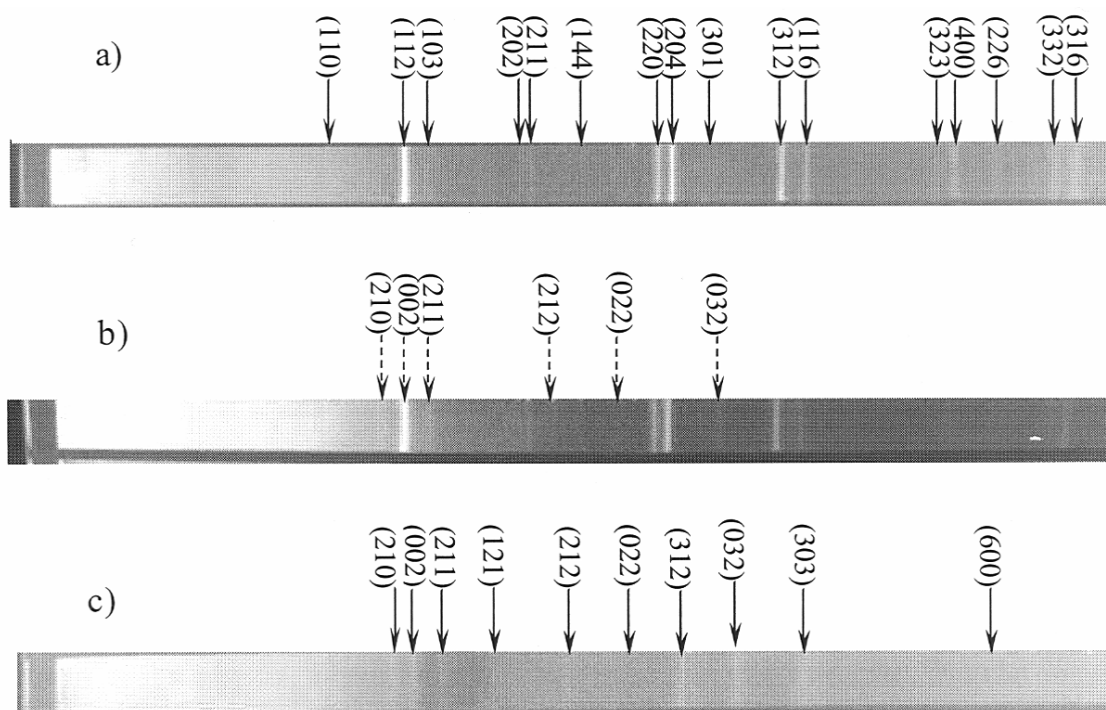


Figura 1. Fotografías de polvo obtenidas con una cámara de Güinier: a)  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  enfriada lentamente hasta la temperatura ambiente b)  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$  enfriada rápidamente hasta la temperatura ambiente y c)  $\text{Cu}_2\text{MnGeSe}_4$  enfriada lentamente.

cen otras líneas, lo cual indica la presencia una fase secundaria. El análisis de estas líneas extras (210, 020, 002, etc.) muestra que pertenecen a la fase wurtz-estanita (fase d). En este caso, las muestras son bifásicas en las que se mezclan las fases a-BT y d-AT. Estos resultados están de acuerdo con los reportes hechos por Gulay et al., (6) y por Matsushita et al., (9). Los efectos de las ratas de enfriamiento no se observan para el compuesto  $\text{Cu}_2\text{MnGeSe}_4$  Figura 1(c), el cual tiene la estructura wurtz-estanita (fase d). Si bien su estructura es independiente de la historia térmica, unas pocas líneas adicionales fueron observadas; las cuales se atribuyen a la presencia de una pequeña cantidad de una fase secundaria correspondiente al binario MnSe.

En la Figura 2 se muestran los patrones de difracción para  $z=0,1$  y  $z=1,0$  del sistema  $\text{Cu}_2\text{Cd}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$ . Para el  $\text{Cu}_2\text{FeGeSe}_4$

Figura 2(b), la estructura es tetragonal (fase a), que se presenta independientemente de la rata de enfriamiento usada. Una fase única correspondiente a la estructura estanita se produce en todo el rango de composición. Nótese que líneas de orden en la estructura tetragonal estanita, tales como 103, 211, etc. no se observan en las composiciones ricas en Fe. El desdoblamiento de las líneas, (220, 204), (312, 116), (400, 008), etc., en la estructura estanita se observa en todo el rango de composición y su separación disminuye a medida que la composición aumenta. En el caso del sistema  $\text{Cu}_2\text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$ , se encontró que en el rango  $0 < z < 0,2$  se presentan dos fases, a + d, mientras que en el rango  $0,2 = z < 0,7$  la estructura es wurtz-estanita d, con algunas líneas extras correspondientes al binario MnSe. Los parámetros a, b y c de la estructura ortorrómbica en el rango  $0,2 = z = 1,0$  satisfacen las relaciones:  $a(z) = 0,8068 - 0,0086 z$ ;

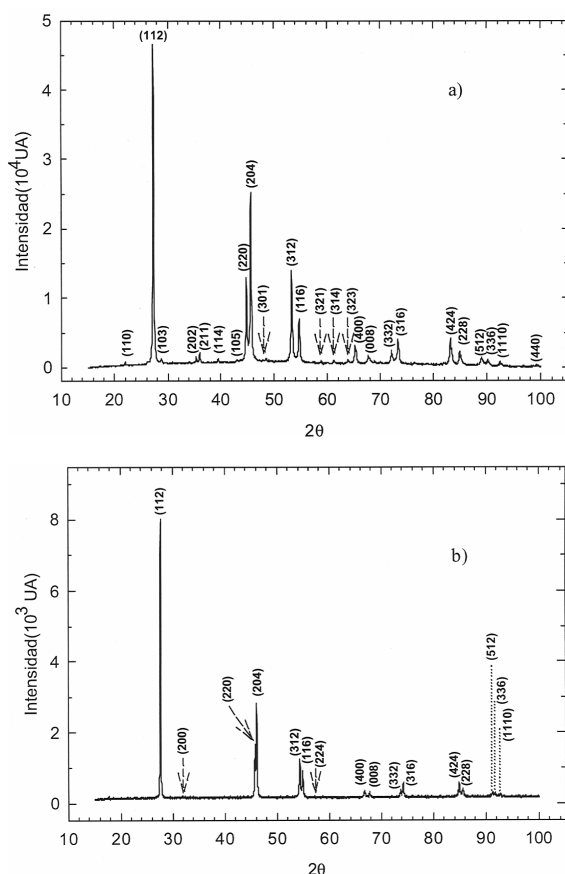


Figura 2.  $\text{Cu}_2\text{Cd}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$ . Difractogramas típicos: a)  $z=0.1$  y b)  $z=1$ .

$b(z) = 0,6869 - 0,0010 z - 0,0060 z^2$ ;  $c(z) = 0,6602 - 0,0057 z$ . Mientras que para el sistema  $\text{Cu}_2\text{Cd}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$  los parámetros de red  $a$ ,  $c$  y  $c/a$  satisfacen las relaciones:  $a(z) = 0,5746 - 0,0148 z$ ;  $b(z) = 1,1057 - 0,5213 \times 10^{-4} z$  y  $c/a(z) = 0,1924 + 0,00499 z$ , donde todos los parámetros son expresados en nm. Los valores de los parámetros de red para  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{FeGeSe}_4$  y  $\text{Cu}_2\text{MnGeSe}_4$  concuerdan bastante bien con trabajos previos (4-6).

Las medidas de ATD fueron realizadas para cada una de las composiciones y el diagrama de fases para el sistema  $\text{Cu}_2\text{Cd}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$  es mostrado en la Figura 3. Se observa que para  $z=0$ ,  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ , las transiciones a  $837^\circ\text{C}$  y  $791^\circ\text{C}$  corresponden a las transiciones  $L$  a  $(L+d)$  y  $(L+d)$  a  $d$  res-

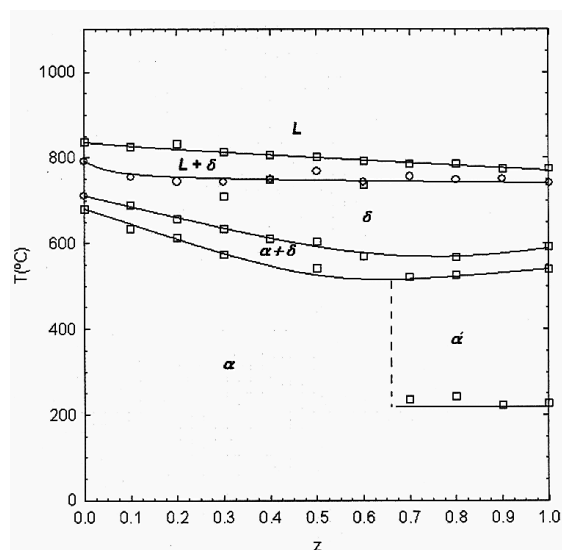


Figura 3. Diagrama de fase  $T(z)$  para la sección  $\text{Cu}_2\text{Cd}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$ .  $\alpha$  y  $\delta$  corresponden a las estructuras estanita y wurtz-estanita, respectivamente. Los cuadrados y círculos abiertos corresponden a transiciones registradas en el calentamiento y el enfriamiento respectivamente.

pectivamente y están en razonable concordancia con los resultados de Gulay et al., (6), confirmándose que este compuesto funde incongruentemente y que la fase wurtz-estanita surge de una reacción peritética (6). Una región bifásica ( $a+d$ ) se encuentra entre  $680^\circ\text{C}$  y  $610^\circ\text{C}$ . La transición ( $a+d$ ) a  $a$  ocurre a  $610^\circ\text{C}$ . Se observa que  $\text{Cu}_2\text{FeGeSe}_4$  ( $z=1$ ), funde incongruentemente dando origen a la fase  $d$  con valores  $776^\circ\text{C}$  y  $740^\circ\text{C}$  correspondientes a las transiciones  $L$  a  $(L+d)$  y  $(L+d)$  a  $d$  respectivamente. Los valores  $593^\circ\text{C}$ ,  $540^\circ\text{C}$  y  $226^\circ\text{C}$  corresponden a las transiciones  $d$  a  $(a'+d)$ ,  $(a'+d)$  a  $a'$  y de la fase  $a'$  a  $a$  respectivamente, donde  $a'$  es una estructura desconocida con simetría tetragonal ligeramente desordenada. Respecto al sistema  $\text{Cu}_2\text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$ , dado la complejidad de los resultados obtenidos, se reporta en este trabajo solamente los puntos de fusión y solidificación de estas aleaciones. En

la Figura 4 se presenta un diagrama muy limitado; en el cual solo se muestran la línea sólida la línea líquido y a partir de los resultados de rayos-X las fronteras aproximadas entre los campos  $\alpha$  y  $(\alpha + \delta)$ ,  $(\alpha + \delta)$  y  $\delta$ ;  $\delta$  y  $\delta + \text{MnSe}$ . Para  $\text{Cu}_2\text{MnGeSe}_4$  ( $z=1$ ), se observa que funde incongruentemente, la transición L a (L + d) se produce a  $837^\circ\text{C}$ , seguida de la transición (L + d) a d que se produce a  $768^\circ\text{C}$ .

### Conclusiones

Los compuestos extremos o terminales de ambos sistemas,  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{FeGeSe}_4$  y  $\text{Cu}_2\text{MnGeSe}_4$  y de manera general todas las aleaciones estudiadas funden incongruentemente y experimentan reacciones peritéticas. En el caso de  $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$ , el tratamiento térmico y la rata de enfriamiento fueron factor determinante. Las muestras enfriadas rápidamente presentaron dos fases, (a + d), mientras que las enfriadas lentamente mostraron una fase única a. En cambio, para  $\text{Cu}_2\text{FeGeSe}_4$  y  $\text{Cu}_2\text{MnGeSe}_4$  no se detectaron diferencias dependientes de la historia térmica.

### Agradecimiento

Este trabajo fue financiado por el CDCHT de la Universidad de los Andes, a través de los proyectos: C-1255-04-05-AA, C-1013-05-00-A y C-1257-04-05-C.

### Referencias Bibliográficas

1. S. HAPIRA Y., MCNIFF Jr. E.J., OLIVEIRA Jr N.F., HONIG E.D., DWIGHT K., WOLD A. *Phys Rev B* 37: 411-418, 1988.
2. FURDYNA J.K., KOSSUT J., *Diluted Magnetic Semiconductors, Semiconductors and Semimetals*, (Edited by Willardson R.K. and Beer A.C.), Vol. 25, Chap. 1., Academic Press, New York (USA), pp. 1-10, 1988.
3. G CCABE G.H., FRIES T., LIU M.T., SHAPIRA Y., RAM-MOHAN L.R., KERSHAW R., WOLD

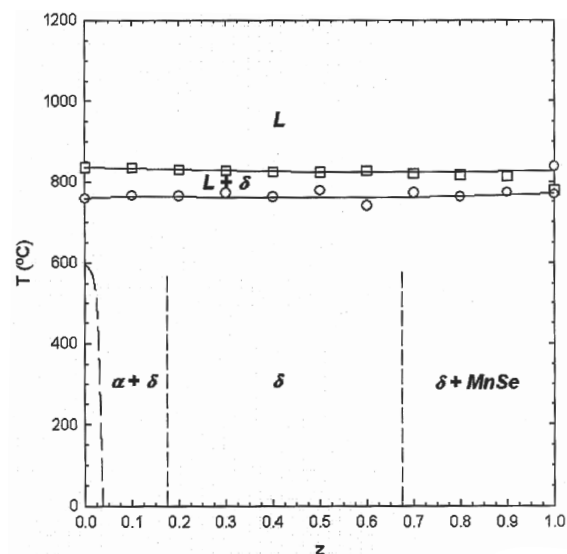


Figura 4. Líneas líquida y sólida para el sistema  $\text{Cu}_2\text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$ . Las líneas punteadas representan estimados de las fronteras de fase.

A., FAU C., AVEROUS M., MCNIFF Jr E.J., *Phys Rev B* 56: 6673-6680, 1997.

4. SHAFER W., NITSCHKE R., *Mat Res Bull* 9: 645-650, 1974.
5. M. QUINTERO M., BARRETO A., GRIMA P., TOVAR R., QUINTERO E., SÁNCHEZ G.P., RUIZ J., WOOLLEY J.C., LAMARCHE G., LAMARCHE A.M. *Materials Research Bulletin* V 34 (14/15): 2263-2270, 1999.
6. GULAY L.D., ROMANYUK Ya. E., PARASYUK O.V. *Journal of Alloys and Compounds* 347: 193-197 2002.
7. BOULTIF A., LOUER D. *J Appl Cryst* 24: 987, 1991.
8. MIGHELL A.D., HUBBARD C.R., STALICK J.K., NBS\*AIDS80: A Fortran program for crystallographic data evaluation, National Bureau of Standards (USA), Tecn Note, 1141, 1981.
9. MATSUSHITA H., MAEDA T., KATSUI A., TAKIZAWA T. *Journal of Crystal Growth* 208: 416-420, 2000.