

Diagrama T(z) y brecha fundamental de energía del sistema de aleaciones semiconductoras semimagnéticas $\text{Ag}_{2(1-z)}\text{Mn}_z\text{In}_2\text{Te}_4$

Rubén Cadenas*¹, Miguel Quintero, Freddy Sánchez y Javier Ruíz

¹Departamento de Física. Facultad Experimental de Ciencias
La Universidad del Zulia. Maracaibo 4001, Venezuela

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

Recibido: 26-05-94 Aceptado: 18-01-95

Resumen

El diagrama de fases, T(z), del sistema de aleaciones $\text{Ag}_{2(1-z)}\text{Mn}_z\text{In}_2\text{Te}_4$ fue obtenido a partir de medidas de difracción de rayos X y análisis térmico diferencial.

A altas temperaturas se observa, a través de todo el diagrama, una solución sólida monofásica β la cual tiene una estructura desordenada tipo blenda de zinc. Esta fase β muestra una reacción eutéctode en $z = 0,63$ y $T = 465^\circ\text{C}$ generando las fases tetragonales terminales α , con grupo espacial $\bar{I}42d$ correspondiente a AgInTe_2 y, γ con grupo espacial $\bar{I}42m$ correspondiente a MnIn_2Te_4 . A temperaturas más bajas las regiones α y γ están separadas por una región de dos fases ($\alpha + \gamma$) relativamente amplia, la cual se extiende en el intervalo $0,52 < z < 0,78$. Se determinaron los valores de la brecha fundamental de energía, E_0 , a partir de medidas de absorción óptica a temperatura ambiente, en los intervalos de composición monofásicas y se discute la variación de E_0 con la composición z.

Palabras claves: Aleación; brecha de energía; diagrama de fases.

T(z) diagram and optical energy gap values of $\text{Ag}_{2(1-z)}\text{Mn}_z\text{In}_2\text{Te}_4$ semiconductor semimagnetic alloys

Abstract

The T(z) diagram of the system $\text{Ag}_{2(1-z)}\text{Mn}_z\text{In}_2\text{Te}_4$ was obtained from X-ray diffraction and differential thermal analysis measurements. At higher temperatures, there is a single phase solid solution across the complete diagram in a disordered zinc-blende phase β . This β phase shows a eutectoid reaction at $z = 0.63$ and $T = 465^\circ\text{C}$ giving the two tetragonal terminal phases α , with space groups $\bar{I}42d$ corresponding to AgInTe_2 and, γ with $\bar{I}42m$ corresponding to MnIn_2Te_4 . At lower temperatures, the fields α and γ are separated by a relatively wide two phases field ($\alpha + \gamma$) which extends over the range $0.52 < z < 0.78$. Values of room temperature optical energy gap E_0 were determined from optical absorption measurements in the ranges of single phase behaviour, and the form of the E_0 vs. z data curve is discussed.

Key words: Alloy; optical energy gap; phases diagram.

* Autor para la correspondencia

Introducción

El término "aleación semiconductora semimagnética" se aplica a aquellos materiales obtenidos sustituyendo un ión paramagnético en la sub-red catiónica de un compuesto semiconductor. La presencia del ión paramagnético puede modificar y complementar las propiedades del semiconductor, particularmente si este se encuentra en presencia de un campo magnético. Además, estos compuestos muestran un comportamiento magnético interesante a baja temperatura, por ejemplo la transición spin-glass, etc. (1,2).

La mayor parte del trabajo efectuado con estos materiales ha sido llevado a cabo sobre sistemas de aleaciones basados en los compuestos II-VI, en los que se sustituye manganeso por un elemento divalente Zn, Cd o Hg, por ejemplo $Cd_{1-z}Mn_zTe$ (1). Sin embargo, es posible producir aleaciones similares introduciendo manganeso en los compuestos calcopirita I-III-VI₂, por ejemplo $AgInTe_2$, los cuales son los análogos ternarios de los compuestos II-VI. Una forma de introducir manganeso en estas calcopiritas es formar aleaciones con MnTe, por ejemplo $(AgIn)_{1-z}Mn_{2z}Te_2$ (3,4). Otro grupo de compuestos que muestran formas tetraédricas y contienen Mn son los compuestos Mn-III₂-VI₄, por ejemplo $MnIn_2Te_4$, los cuales tienen una estructura tetragonal con defectos I42m relacionada estrechamente con la estructura I42d de la calcopirita. Estos compuestos han recibido menos atención que las calcopiritas y recientemente se han estudiado sistemas de aleaciones entre estos y los correspondientes compuestos no magnéticos, por ejemplo $CdIn_2Te_4$ (5,6).

La importancia del estudio de los compuestos $AgInTe_2$ y $MnIn_2Te_4$ radica en su potencial aplicación en la construcción de dispositivos optoelectrónicos (celdas solares, detectores de radiación infrarroja, filtros ópticos, etc.). A ellos se les ha dedicado ultimamente una particular atención (7-

11). De ambos compuestos se han reportado la estructura cristalina, la brecha fundamental de energía y la variación con la temperatura de los parámetros de red, además de algunas propiedades magnéticas para el compuesto $MnIn_2Te_4$. Sin embargo, las aleaciones formadas a partir de los dos compuestos $AgInTe_2$ y $MnIn_2Te_4$ aún no han sido estudiadas.

Debido a la semejanza existente entre los dos tipos de estructura parecía probable que pudiesen formarse soluciones sólidas entre compuestos de estos tipos, razón por la cual se ha investigado el diagrama de fases, $T(z)$, los parámetros de red y la brecha fundamental de energía del sistema de aleaciones $Ag_{2(1-z)}Mn_zIn_2Te_4$.

Materiales y Métodos

Se prepararon muestras policristalinas del sistema de aleaciones $Ag_{2(1-z)}Mn_zIn_2Te_4$, para varios valores de z , siguiendo la técnica de fundición y recocido térmico (5).

Los elementos componentes de cada aleación se mezclaron estequiométricamente para dar muestras de 1,0 g. Estos componentes fueron sellados al vacío en una cápsula de cuarzo, a la que previamente se había efectuado carbonización en las paredes, mediante pirólisis a la acetona, para prevenir cualquier reacción de los componentes con el cuarzo. Seguidamente fueron fundidos a 1150°C y luego recocidos en equilibrio a 500°C durante 30 días. Para finalizar se enfrió lentamente hasta alcanzar la temperatura ambiente. La primera de las temperaturas mencionadas es más baja que la temperatura de fusión del manganeso ($\cong 1250^\circ\text{C}$) el cual se incorpora a la muestra mediante difusión. Se utilizaron fotografías de rayos X, obtenidas con el método de Guinier en forma de polvo, empleando la radiación $Cu\alpha_1$ ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$) para verificar las condiciones de cada una de las muestras resultantes y determinar los valores de los parámetros de red en

función de la composición z . Los ángulos de difracción fueron medidos directamente de las películas de rayos X y se indexaron las líneas observadas. Se utilizó la ecuación de Bragg, escrita para una estructura tetragonal, y se aplicó el método de los mínimos cuadrados para determinar los valores de los parámetros de red, a y c , que mejor ajustasen la ecuación con los valores experimentales.

Las temperaturas de transición fueron determinadas a partir de medidas de Análisis Térmico Diferencial (ATD) usando plata como material de referencia. La muestra pulverizada tenía un peso típico comprendido entre 50 y 100 mg. La temperatura de la muestra y del material de referencia fueron determinadas con una termocupla chromel-alumel y registradas junto con la temperatura del horno. De las curvas obtenidas se extraen los valores de las temperaturas a la cual ocurre una determinada transición de fase.

La rata de calentamiento y de enfriamiento fue de aproximadamente $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

En la determinación de la brecha de energía de los materiales, se prepararon muestras con espesores comprendidos entre 40 y $100\mu\text{m}$, los cuales resultaron suficientes para efectuar las medidas de absorción óptica. Las muestras se pulieron por ambas caras y se sometieron a procesos de limpieza para reducir los defectos de superficie, los cuales contribuyen en la curva de absorción como una absorción residual. Como fuente de luz monocromática se utilizó la fuente del espectro del Cary 17 en el rango comprendido entre 800 y 1500 nm. Para determinar el coeficiente de absorción α , se obtuvieron valores de la relación logarítmica $\ln(I_0/I)$ entre las intensidades de luz incidente y luz transmitida, en función de la energía de los fotones incidentes $h\nu$. Estos valores fueron corregidos substrayendo un valor residual. Para obtener los valores de la brecha fundamental de energía de cada una de las muestras, se utilizó la

relación $(\alpha h\nu)^n = C(h\nu - E_0)$, en donde $n=2$ y $n=1/2$ en el caso de transiciones directas e indirectas respectivamente (12,13)

Résultados y Discusión

El análisis de las fotografías de rayos X, de cada una de las muestras recocidas a 500°C , indicaron que las aleaciones cercanas a AgInTe_2 tienen la estructura estándar de la calcopirita α , grupo espacial I42d, mientras que aquellas cercanas a MnIn_2Te_4 tienen una forma pseudo-cúbica (blenda de zinc) γ , pero con líneas de orden que indican una simetría tetragonal con grupo espacial I42m.

Unas cuantas muestras cercanas a la parte central del diagrama presentan claramente ambas fases ($\alpha+\gamma$). Los valores de los parámetros de red fueron determinados en todos los casos y la variación de a y c/a con la composición z , se muestran en las Figuras 1 y 2, respectivamente. Con la relación de parámetros c/a se pretende tener una idea acerca de la compresión o dilatación de la celda a lo largo del eje z . El error probable en los valores de los parámetros de red se estimó en $\pm 0,0005$ nm. Como puede observarse en la Figura 1, dentro de los límites del error experimental, a varía linealmente con z en las regiones monofásicas. Los límites de estas regiones se estimaron en $z \leq 0,52$ y $z \geq 0,78$.

El ajuste de los valores en las regiones de variación lineal da como resultado

$$a_{\alpha} = 0,6446 - 0,0209 z \quad (\text{nm}) \quad R = 0,993$$

$$a_{\gamma} = 0,6482 - 0,0288 z \quad (\text{nm}) \quad R = 0,989$$

$$(c/a)_{\alpha} = 1,960 + 0,0384 z \quad R = 0,951$$

Las medidas de ATD fueron efectuadas a cada una de las muestras, como se ha indicado anteriormente, y el diagrama de fases, $T(z)$, resultante se muestra en la Figura 3. La precisión estimada para los puntos fue de ± 10 K.

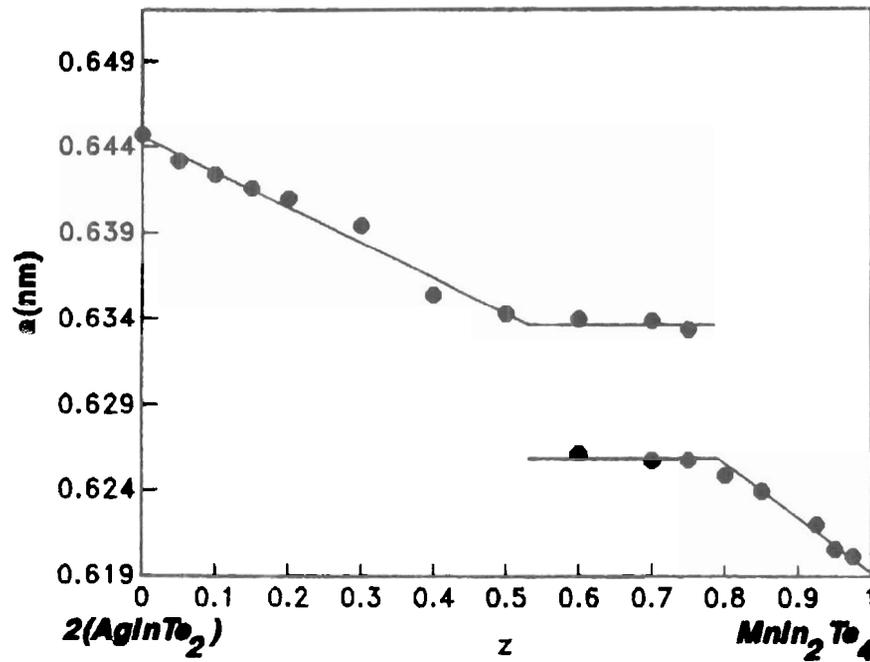


Figura 1. Variación del parámetro de red a con la composición z para el sistema de aleaciones $\text{Ag}_2(1-z)\text{Mn}_z\text{In}_2\text{Te}_4$. ● valores experimentales. — ajuste lineal de los valores experimentales.

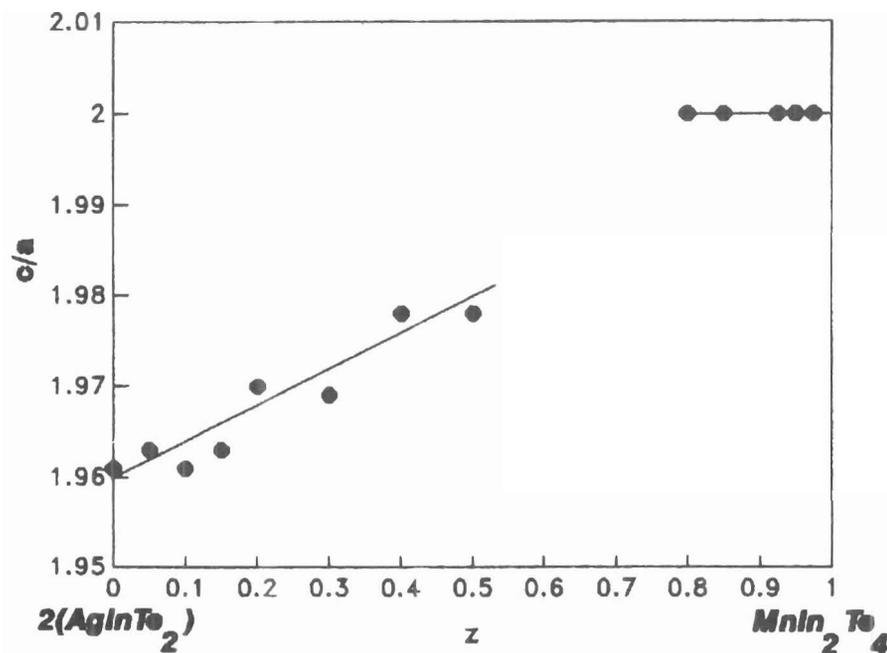


Figura 2. Variación del parámetro de red c/a con la composición z para el sistema de aleaciones $\text{Ag}_2(1-z)\text{Mn}_z\text{In}_2\text{Te}_4$. ● valores experimentales. — ajuste lineal de los valores experimentales.

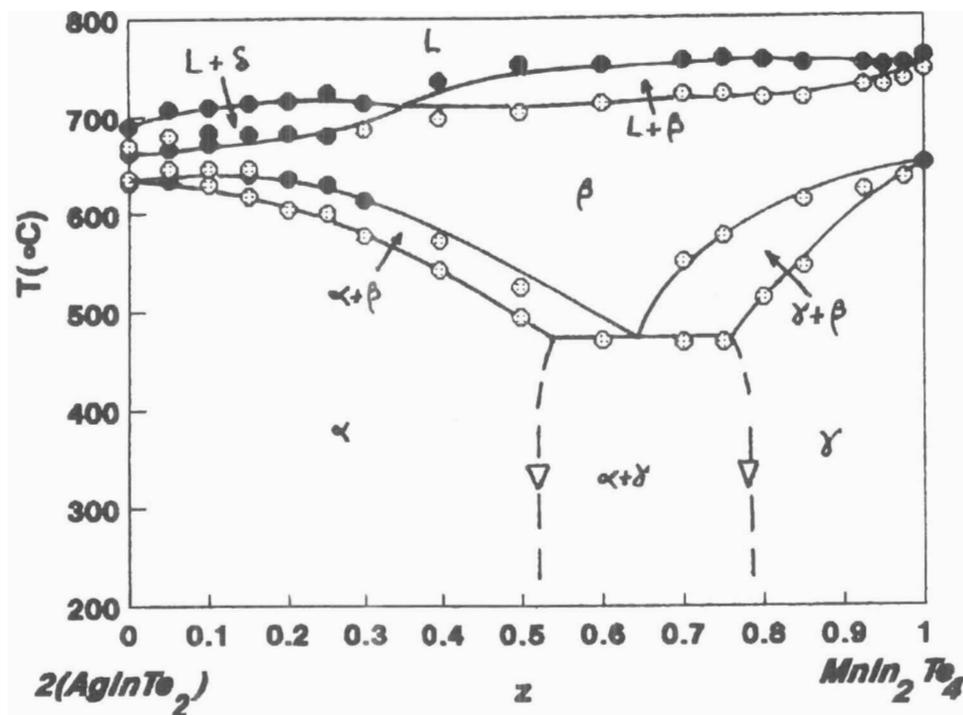


Figura 3. Diagrama $T(z)$ para el sistema de aleaciones $\text{Ag}_{2(1-z)}\text{Mn}_z\text{In}_2\text{Te}_4$. \circ temperaturas de transición durante el proceso de calentamiento. \bullet temperaturas de transición durante el proceso de enfriamiento. ∇ valores estimados a partir de los parámetros de red.

α estructura tetragonal calcopirita $I4_2d$.

β estructura defectuosa desordenada blenda de zinc.

γ estructura tetragonal ordenada $I4_2m$.

δ fase con estructura blenda de zinc de la sección $\text{Ag}_2\text{Te} - \text{In}_2\text{Te}_3$.

Los compuestos AgInTe_2 y MnIn_2Te_4 presentan transiciones que están de acuerdo con lo publicado en trabajos anteriores (5, 14).

El AgInTe_2 tiene una estructura tetragonal calcopirita α hasta los 625°C ; por arriba de este valor muestra una estructura desordenada blenda de zinc β . Por su parte, el MnIn_2Te_4 es tetragonal $I4_2m$ y hasta los 630°C ; por arriba de este valor muestra también la estructura desordenada blenda de zinc β .

La fase blenda de zinc β se extiende a lo largo de todo el diagrama y desaparece en

una reacción eutectoide en $z = 0,63$ y $T = 465^\circ\text{C}$. En la región $L+\delta$, la fase δ representa una fase en el diagrama del sistema pseudo-binario $\text{Ag}_2\text{Te} - \text{In}_2\text{Te}_3$ (15).

No se observaron puntos de ATD por debajo de los 465°C y los límites de las regiones α y γ hasta los 200°C se obtuvieron del análisis de los rayos X. En la Figura 3 estos límites se muestran con líneas discontinuas.

Por otra parte, el análisis de los resultados obtenidos de las medidas de absorción efectuadas sobre las muestras monofásicas indican que el caso $n=2$, en la rela-

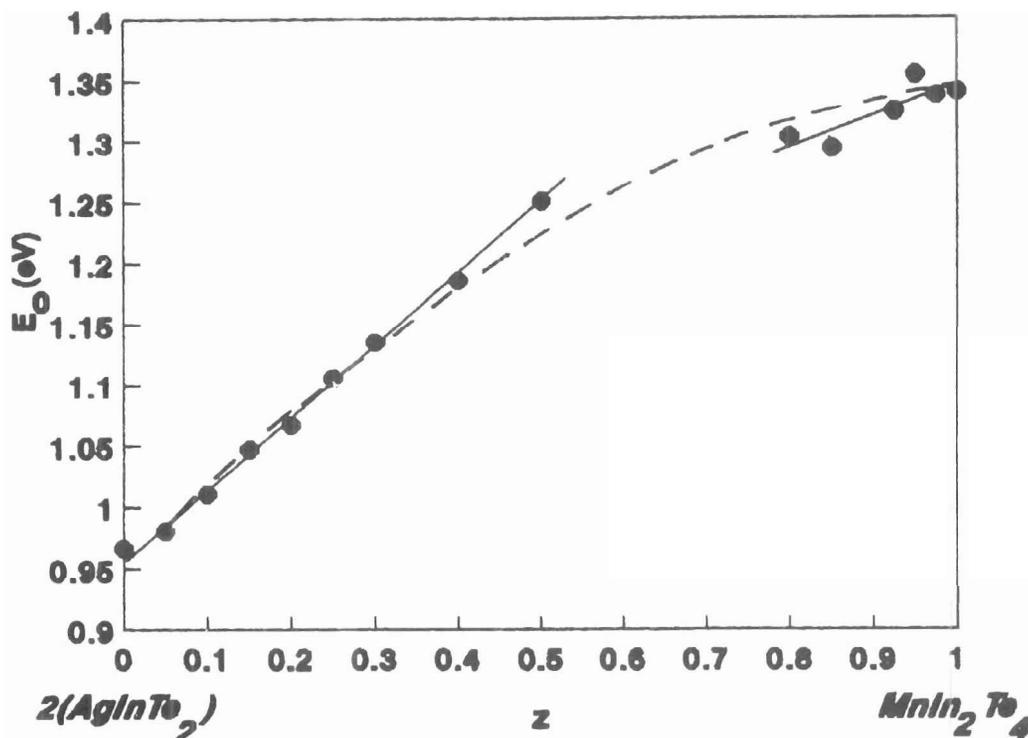


Figura 4. Variación de la brecha fundamental de energía E_0 con la composición z para el sistema de aleaciones $\text{Ag}_{2(1-z)}\text{Mn}_z\text{In}_2\text{Te}_4$. ● Valores experimentales. — ajuste lineal de los datos. --- ajuste cuadrático de los datos experimentales.

ción $(\alpha h\nu)^n = C(h\nu - E_0)$, da el mejor ajuste de los valores experimentales, indicando con esto que las transiciones son directas. Los valores de la brecha fundamental de energía, E_0 , se obtienen extrapolando la curva, anteriormente mencionada, hasta $(\alpha h\nu)^2 = 0$. Los resultados obtenidos aparecen en la Figura 4 en la cual se muestra la variación de E_0 con la composición z .

En algunos casos se ha reportado una variación de E_0 con z en forma cuadrática, del tipo $E_0 = a + bz + cz^2$, en donde el parámetro de curvatura, c , es positivo (16-18), mientras que otros han reportado que tal variación es lineal (5, 19). En nuestro caso, como puede observarse en la Figura 4, E_0 varía aproximadamente de manera lineal con la composición z , en las dos regiones

monofásicas, pero con pendientes diferentes.

El ajuste de los datos en ambas regiones da como resultado

$$E_{0\alpha} = 0,961 + 0,555 z \quad (\text{eV}) \quad R = 0,995$$

$$E_{0\gamma} = 1,107 + 0,241 z \quad (\text{eV}) \quad R = 0,884$$

Sin embargo, tomando juntos todos los valores de E_0 , ignorando el intervalo de composición bifásica, se encuentra que los datos ajustan a la ecuación de segundo grado

$$E_0 = 0,956 + 0,662 z - 0,275 z^2 \quad (\text{eV})$$

$$R = 0,996$$

la cual da un mejor coeficiente de regresión que los dos ajustes lineales anteriores.

En esta ecuación el parámetro de curvatura es negativo, lo cual no es usual.

Agradecimientos

Los autores agradecen a los Consejos de Desarrollo Científico y Humanístico de la Universidad del Zulia (CONDES) y de la Universidad de los Andes (CDCHT-ULA), así como también al programa BID-CONICIT (Proyecto NM-09) por el financiamiento.

Referencias Bibliográficas

1. FURDYNA J.: Diluted Magnetic Semiconductors. *J Apply Phys* 64(4): R29-64, 1988.
2. SHAPIRA Y., McNIFF E.J., Jr., OLIVEIRA N.F., Jr., HONIG E.D., DWIGHT K., WOLD A.: Magnetic Properties of $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeS}_4$: Antiferromagnetic Interactions in the Wurtz-Stannite Structure. *Phys Rev B* 37:411-418, 1988.
3. QUINTERO M., GUERRERO E., GRIMA P., WOOLLEY J.C.: Phase Relations and the Effects of Ordering in $\text{Cd}_{2x}(\text{AgIn})_y\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ ($x+y+z=1$) Alloys. *J Electrochem Soc* 136: 1220-1223, 1989.
4. NEAL C., WOOLLEY J.C., TOVAR R., QUINTERO M.: $\text{Zn}_{2x}(\text{CuIn})_y\text{Mn}_{2x}\text{Te}_2$ and $\text{Zn}_{2x}(\text{AgIn})_y\text{Mn}_{2x}\text{Te}_2$ Alloys. *J Phys D: Appl Phys* 22:1347-1353, 1989.
5. GUERRERO E., QUINTERO M., DELGADO M., WOOLLEY J.C.: T(z) Diagram and Optical Energy Gap Values of $\text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{In}_2\text{Te}_4$ Alloys. *Phys Stat Sol (a)* 129: k83-88, 1992.
6. GUERRERO E., QUINTERO M., TOVAR R., TINOCO T., GONZALEZ J., WOOLLEY J. C., CONFLANT P.: T(z) Diagram and Optical Energy Gap Values of $\text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{Ga}_2\text{Se}_4$ Alloys. *J Electron Mat* 22:297-301, 1993.
7. JAFFE J. E., ZUNGER A.: Theory of the Band-Gap Anomaly in ABC_2 Chalcopyrite Semiconductors. *Phys Rev B* 29(4):1882-1906, 1984.
8. KISTALIAH P., SATYANARAYANA M.: Anisotropic Thermal Expansivity of the Chalcopyrite AgInTe_2 . *J Phys D: Appl Phys* 18: 861-872, 1985.
9. MEDVEDKIN G.A., RUD V., TAIROV M. A.: Fundamental Optical Absorption Edge in MnIn_2Te_4 Single Crystals. *Phys Stat Sol A* 111:289-300, 1989.
10. DOLL G., ANGHEL A., BAUMANN J.R., BUCHER E., RAMIREZ A.P., RANGE K.: Structural and Magnetic Properties of the Ternary Manganese Compound Semiconductors MnAl_2Te_4 , MnIn_2Te_4 and MnIn_2Se_4 . *Phys Stat Sol (a)* 126:237-244, 1991.
11. DELGADO G., CHACON C., DELGADO J.M., SAGREDO V.: An Examination of the Cation Ordering Scheme in the Room Temperature Phase of MnIn_2Te_4 . *Phys Stat Sol (a)* 134:61-66, 1992.
12. JHONSON E.J.: *Semiconductor and Semimetals*. WILLARDSON, R.K., BEER A.C. (eds.), New York (USA), 1967, Vol. 3, pp. 153-162.
13. PANKOVE J.: *Optical Process in Semiconductors*. Dover Publ. Inc., New York (EEUU) 1975, cap. 3, pp. 34-86.
14. TOVAR R., QUINTERO M., NEAL C., WOOLEY J.C.: Phase Relations and the Effects of Ordering in $\text{Zn}_{2x}(\text{AgIn})_y\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ Alloys. *J Electrochem Soc* 137(7):2327-2330, 1990.
15. CHIANG P., O'KANE D., MASON D.: Phase Diagram of the Pseudo-Binary System $\text{Ag}_2\text{Te} - \text{In}_2\text{Te}_3$ and Semiconducting Properties of $\text{AgIn}_9\text{Te}_{14}$. *J Electrochem Soc* 114: 759-760, 1967.
16. AVON J., YOODEE K., WOOLLEY J.C.: Lattice Parameter and Optical - Energy Gap Values for $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)(\text{Ga}_{1-y}\text{In}_y)$

-
- ($Se_{1-z}Te_z$)₂ Alloys. *Nuovo Cimento* 2D: 1858-1868, 1983.
17. BACEWICZ R., DURRANT R., CISZEK F., DEB S.: Optical and Electrical properties of $Cu_xAg_{1-x}InSe_2$ and $CuIn_yGa_{1-y}Se_2$ Alloys. In: ***Ternary and Multinary Compounds: Proceedings of the 7th International Conference***. DEB S.K., ZUNGER A. (eds.), Materials Research Society, Pittsburgh (EEUU) 1987, 155-162.
18. QUINTERO M., TIBAIRE T., RINCON C.: $T(z)$ Phase Diagram and Optical Energy Gaps in $CuGa(Se_z Te_{1-z})_2$ Alloys. *J Electron Mat* 20:353-357, 1991.
19. BRUN DEL RE R., DONOFRIO T., AVON J., MAJID J., WOOLLEY J.C.: Lattice parameter and optical-energy gap values for $Cd_xZn_yMn_z Te$ alloys. *Nuovo Cimento* 2D: 1911-1918, 1983.