

## Estudio estructural a altas presiones del $\text{MnGa}_2\text{Se}_4$ \*

Jesús Marquina<sup>1\*\*</sup>, Chrystian Power<sup>1</sup>, Pedro Grima<sup>1</sup>, Manuel Morocoima<sup>1</sup>,  
Miguel Quintero<sup>1</sup>, Bernard Couzinet<sup>2</sup>, Jean-Claude Chervin<sup>2</sup>, Pascal Munsch<sup>2</sup>  
y Jesús González<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Centro de Estudios de Semiconductores, Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes, Mérida 5101, Venezuela. <sup>2</sup>Physique des Milieux Condenses, Université Pierre et Marie Curie, (Paris VI), Paris, France

Recibido: 30-11-05 Aceptado: 10-04-06

### Resumen

El semiconductor semimagnético  $\text{MnGa}_2\text{Se}_4$  (fase- $\alpha$ ) es un material con una brecha de energía directa ( $E_g \approx 2,7 \text{ eV}$  a 300 K) el cual cristaliza en la estructura tetragonal, grupo espacial  $\bar{14}$ , con dos formulas químicas por celda unitaria. Los cationes están ordenados en posiciones con un entorno tetraedral de Se. La susceptibilidad magnética y las medidas de magnetización confirman que el  $\text{MnGa}_2\text{Se}_4$  se ordena antiferromagnéticamente por debajo de los 8,5 K. La temperatura de Curie-Weiss se ubica en  $-28 \pm 2 \text{ K}$ . Estudios de difracción de rayos-X de dispersión de energía (EDX) fueron realizados hasta los 25 GPa en "the Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnetique" (LURE, Orsay, Francia). Los experimentos de difracción fueron hechos en la estación de dispersión de energía con la línea del haz circular del LURE. Se utilizaron celdas de membrana con yunques de diamante (MDAC) como generador de altas presiones. Aceite de Silicón, Metanol-Etanol (4:1) y Neón fueron los medios transmisores de la presión y la presión se determinó a partir de la escala lineal del rubí. Bajo altas presiones el  $\text{MnGa}_2\text{Se}_4$  se transforma desde una estructura tipo tetragonal a una estructura tipo Cloruro de Sodio (NaCl) cerca de los 13 GPa con una discontinuidad en el volumen de  $\Delta V/V \approx 53\%$ . La transición es de primer orden y estructuralmente irreversible. Éste resultado confirma las transiciones de fase inducidas por presión indicadas por el comportamiento de los fonones en un estudio reciente de Raman bajo altas presiones. A partir de los datos de rayos-X se obtuvo mediante un ajuste con la ecuación de estado de Murnaghan sobre los parámetros de la celda:  $B_0 = 45 \text{ GP}$ ,  $dB_0/dP = 3,7$ . El modulo de "Bulk" de la estructura NaCl a alta presión en la muestra de  $\text{MnGa}_2\text{Se}_4$  ha sido estudiado tanto en el ciclo de subida como en el de bajada, y es mayor que en la estructura tetragonal a baja presión ( $B_0 = 56 \text{ GPa}$ ).

**Palabras clave:** Alta presión; estructura cristalina; semiconductores.

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

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

# High-Pressure structural study of $\text{MnGa}_2\text{Se}_4$

## Abstract

The semimagnetic semiconductor  $\text{MnGa}_2\text{Se}_4$  ( $\alpha$ -phase) is a direct energy gap material ( $E_g \approx 27$  eV at 300 K) crystallizing in the tetragonal structure, space group  $\overline{I}4$ , with two chemical formulas per unit cell. The cations are ordered on sites with Se tetrahedral environment. Magnetic susceptibility and magnetization measurements establish that  $\text{MnGa}_2\text{Se}_4$  orders antiferromagnetically below 8.5 K. The Curie-Weiss temperature is found to be  $-28 \pm 2$  K. In situ high-pressure energy-dispersive X-ray diffraction studies (EDX) were carried out up to 25 GPa at the Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnetique (LURE, Orsay, France). The diffraction experiments took place at the energy dispersive station on the wiggler beam line of the LURE. Membrane diamond anvil cells (MDAC) were used as high pressure generators. Silicon oil, Methanol-Ethanol 4:1 and Neon was the pressure transmitting medium and the pressure was determined using the linear ruby scale. Under high pressure  $\text{MnGa}_2\text{Se}_4$  transform from the tetragonal to the Rock-Salt (NaCl) type structure near 13 GPa with a volume discontinuity of  $\Delta V/V \approx 53\%$ . The transition is a first order type and structurally irreversible. This result confirms the pressure-induced phase transitions indicated by the phonon behavior in recent high-pressure Raman study. From the high-pressure x-ray data on the tetragonal and orthorhombic phases, the bulk modulus  $B_0$  and the  $dB_0/dP$  were obtained by fitting the data of the cell parameters to the Murnaghan equation of state:  $B_0 = 45$  GP,  $dB_0/dP = 3.7$ . The bulk moduli of the orthorhombic high pressure structure in  $\text{MnGa}_2\text{Se}_4$  samples have been studied both at upstroke and downstroke, and are larger than in the tetragonal low pressure structure ( $B_0 = 56$  GPa).

**Key words:** Crystals Structure; high Pressure; semiconductors.

## Introducción

El compuesto  $\text{MnGa}_2\text{Se}_4$  es un compuesto con vacancia ordenada, el cual cristaliza en la estructura calcopirita con defectos, perteneciente al grupo espacial  $\overline{I}4$  (1-4). Éste compuesto con vacancia ordenada poseen una estructura que puede considerarse como derivada de la estructura calcopirita (grupo espacial  $\overline{I}4$  2d). La estructura se puede describir como un arreglo de enlaces tetraedrales si uno considera a las vacancias en cada celda unitaria como un átomo extra con valencia cero (5). La comprensión del rol que juegan estas vacancias en la naturaleza de los enlaces y las transiciones inducidas por presión son de gran interés. El interés en este estudio está motivado por el trabajo previo realizado por M. Quintero y colaboradores (6), quienes han investigado la variación de los parámetros de la celda en función con la temperatura y su relación con los enlaces entre los cationes (Mn y Ga) y el anión

(Se) y el trabajo recientemente presentado por J. González y colaboradores (7), quienes a partir de estudios de absorción óptica de borde observaron que la muestra se torna opaca a partir de los 12,8 GPa, atribuyendo este comportamiento a una transición de fase de primer orden. El objetivo que se persigue es analizar la naturaleza de la transición de fase y estudiar la compresibilidad de los parámetros de la celda.

## Detalles experimentales

Las muestras fueron preparadas mediante la técnica de fundición y recocido tal y como se describe con mayor detalle en la referencia (6). Las medidas de difracción de rayos X de dispersión de energía (EDX) fueron realizadas en el LURE (ORSAY), Francia. Se utilizaron tres ángulos de difracción ( $\theta$  entre 4 a 5) diferentes para cada uno de los medios transmisores de presión utilizados: Metanol-Etanol 4:1, Aceite de Silicón

y Neón. El haz difractado es colimado y detectado con un detector de estado sólido de Ge, en un rango de 0 a 60 KeV. La presión fue medida usando el método de luminiscencia del rubí (8) en una celda con yunques de diamante.

Los difractogramas fueron medidos desde 0 KeV hasta 60 KeV. El rango de 0 KeV a 15 KeV fue descartado para el análisis posterior por estar presentes solo picos de fluorescencias en todos los difractogramas. Luego, los difractogramas fueron tratados siguiendo los pasos descritos en la referencia (9); utilizando el algoritmo de Savitzky y Golay (10) y procediendo a realizar un ajuste completo del perfil del espectro con funciones pseudo-voigt.

### Resultados y Discusión

La Figura 1 muestra los espectros de difracción obtenidos tanto en la fase tetragonal como en la fase presumiblemente NaCl. El criterio usado para adjudicar la fase II como una fase tipo Cloruro de Sodio se puede resumir como sigue: se asignaron los hkl de la estructura NaCl a cada uno de los picos de los difractogramas. Luego, se calculó el parámetro de red con la expresión bien conocida para una red cúbica y se encontraron valores del parámetro *a* con diferencias entre sí de centésimas de Angstrom. De manera que, los picos del difractograma asignados coinciden con los de una estructura tipo NaCl.

La variación de los parámetros cristalográficos *a* y *c* con la presión se muestra en la Figura 2. Se observa un incremento con la presión no lineal para ambos parámetros los cuales se pueden describir en primera aproximación con un polinomio de segundo grado, esto es,

$$\frac{a(T)}{a_0} = 1,0019 - 8,79 \times 10^{-3} P + 2,2 \times 10^{-4} P^2, \quad [1]$$

$$\frac{c(T)}{c_0} = 0,999 - 4,09 \times 10^{-3} P + 1,2 \times 10^{-4} P^2 \quad [2]$$

Siendo, *a*<sub>0</sub> y *c*<sub>0</sub> los parámetros de la celda unitaria en condiciones ambientales según referencia (1). Se probó con polinomios de segundo y

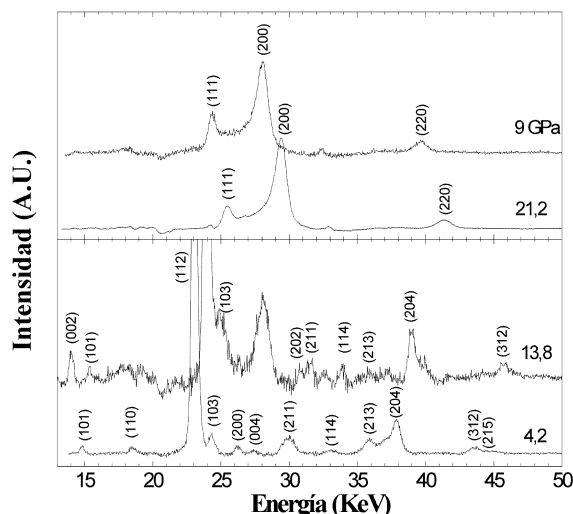


Figura 1. Difractogramas isotérmicos del MnGa<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> medidos a temperatura ambiente en el ciclo de subida. El difractograma a 13,8 GPa está en la región de dos fases.

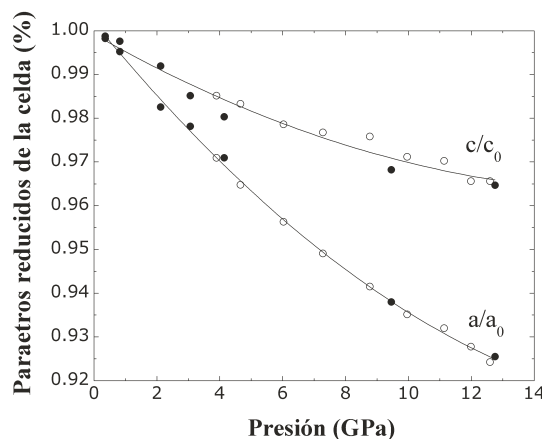


Figura 2. Comportamiento de los parámetros de la celda unitaria *a* y *c* en función de la presión. Círculos abiertos Neón; círculos llenos Metanol-Etanol 4:1. Las líneas continuas representan ajustes hechos con la ecuación de estado de Murnaghan.

tercer grado obteniéndose un mejor comportamiento con un polinomio de segundo grado.

Alrededor de 12,8 GPa (ver línea punteada en la Figura 3) ocurre la transición de fase de primer orden acompañada de una reducción en el volumen de alrededor de 53%, tal como se indica, con una línea punteada en la Figura 3. Este tipo de transición y la presión a la que ocurre coinciden perfectamente con lo previamente reportado por J. González y colaboradores (7) en medidas hechas sobre absorción óptica cerca del borde fundamental. La reducción en el volumen específico, se estimo como sigue:

$$\left(\frac{V^I - V^{II}}{V^I}\right) * 100 = \left(\frac{285,9 \text{ \AA}^3 - 133,4 \text{ \AA}^3}{285,9 \text{ \AA}^3}\right) * 100 \approx 53\%$$

Tomando como referencia los datos obtenidos con el Neón, siendo  $V^I$  y  $V^{II}$  los volúmenes justo antes y justo después de la transición de fase, respectivamente.

Por otro lado, con el uso de la ecuación de estado de Murnaghan, la cual viene dada por (11),

$$V = V_0 \left(1 + \frac{BP}{B_0}\right)^{-1/B'} \quad [3]$$

donde,  $V_0$  es el volumen a temperatura y presión ambiente tomado de la referencia (1),  $B_0$  es el modulo de volumen (o modulo de "Bulk") y  $B'$  es la derivada del modulo de volumen con la presión, ambos a presión cero. Se obtiene un valor en la fase I para el modulo de "Bulk" de 45 GPa y un valor para la derivada del modulo de "Bulk" igual a 3,7 GPa. Estos valores encontrados están en buen acuerdo con recientes valores obtenidos con cálculos "ab-initio" para sus similares ternarios (12). Para la utilización de la ecuación [3] en la fase NaCl fue necesario el uso de un polinomio de segundo grado para obtener mediante extrapolación el volumen a presión cero. Encontrándose un modulo de "Bulk" en la fase NaCl de alrededor de 56 GPa con un valor de igual a 2,0 GPa.

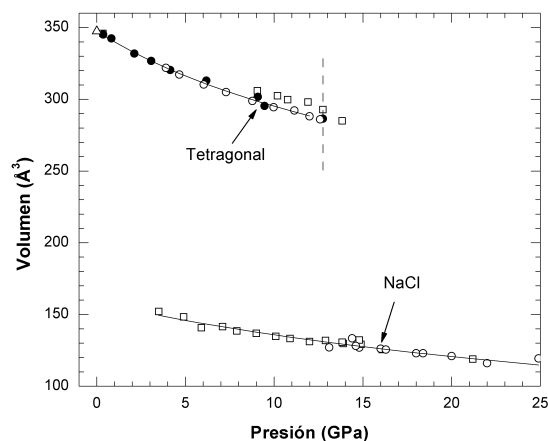


Figura 3. Dependencia con la presión del volumen de la celda unitaria. Círculos abiertos Neón; círculos llenos Metanol-Etanol 4:1; cuadrados abiertos Aceite de Silicón. Y las líneas continuas son los ajustes hechos con la ecuación de estado de Murnaghan.

## Conclusiones

Los resultados muestran que el  $MnGa_2Se_4$  sufre una transición de fase de primer orden alrededor de 12,8 GPa con una reducción del volumen específico de alrededor de 53%. A partir de la variación del volumen de la celda unitaria con la presión se obtuvo un modulo de "Bulk" para la fase tetragonal igual a 45 GPa e igual a 56 GPa para la fase NaCl. También, se evidencio el incremento no lineal de los parámetros de la celda unitaria con la presión. Siguiendo estos un comportamiento de la forma .

## Agradecimientos:

Agradecemos al CDCHT-ULA el financiamiento de este trabajo.

## Referencias Bibliográficas

1. RANGE K.J., HUBNER H.J. *Z Naturf* 31b: 886, 1976.
2. RIMET R., SCHLENKER C., FRUCHART D. *J Physique* 43: 1759-1765, 1982.

3. CANNAS M., GARBATO L., GEDDO A., LAMPIS N., LEDDA F. *Cryst Res Technol* 33: 417-424, 1998.
4. ALONSO-GUTIERREZ P., SANJUÁN M.L. Y MORÓN M.C. *Phys Rev B* 71: 085205-085210, 2005.
5. BERNARD J.E., ZUNGER A. *Physical Review B* 37: 6835-6856, 1988.
6. QUINTERO M., MOROCOIMA M., GUERRERO E., RUIZ J. *Phys Stat Sol (a)* 146: 587-593, 1994.
7. GONZALEZ J., RICO R., CALDERON E., QUINTERO M., MOROCOIMA M. *Phys Stat Sol (b)* 211: 45-49, 1999.
8. FORMAN R.A., PIERMARINI G.J., BARNETT J.D., BLOCK S. *Science* 176: 284-285, 1972.
9. JENKIS R., SNYDER R.L. *Introduction to X-ray powder diffractometry*, Wiley (Interscience), New York (USA). pp. 291-300, 1996.
10. SAVISKY A., GOLAY M.J.E. *Anal Chem* 36: 1627-1639, 1964.
11. MURNAGHAN F.D. *Proc Natl Acad Sci* 30: 244-247, 1944.
12. CABRERA M.F. *J Phys Condens Matter* 13: 10117-10124, 2001.