

# Polaron Magnético Ligado en $\text{Cu}_2\text{Cd}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{GeSe}_4$ \*

*Eugenio Quintero\*\*, Rafael Tovar, Miguel Quintero, Manuel Morocoima  
y Pablo Bocaranda*

*Centro de Estudios de Semiconductores, Departamento de Física, Facultad de Ciencias,  
Universidad de Los Andes, Mérida 5101, Venezuela.*

Recibido: 30-11-05 Aceptado: 16-03-06

## Resumen

Presentamos medidas de susceptibilidad magnética  $\chi$  como función de la temperatura  $T$  y de la magnetización isotérmica  $M$  como función del campo magnético  $H$  para el  $\text{Cu}_2\text{Cd}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{GeSe}_4$ . Los resultados de  $\chi$  vs  $T$  indican una transición antiferromagnética a 11,5 K. De las curvas isotérmicas  $M$  vs  $H$  se observa para  $T \leq 40$  K un rápido incremento de la magnetización a bajo campo atribuida a la formación de polarones magnéticos ligados (BMPs), asociados con huecos enlazados a aceptores, que se forman en las fases paramagnética y antiferromagnética. Las curvas isotérmicas de  $M$  vs  $H$  fueron ajustadas a una ecuación tipo Langevin. Se observa que para campos por encima de 2 Teslas la magnetización crece más lentamente y así mismo que el efecto de los polarones desaparece por encima de 50 K. El número de BMPs permanece prácticamente constante en el rango entre  $15 \text{ K} \leq T \leq 50 \text{ K}$  con un valor promedio de  $3,8 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ . El análisis arroja un valor de  $305 \mu_B$  para el momento magnético promedio de un BMP correspondiente a 61 átomos de Fe. Usando un modelo esférico simple, se determinó que el radio de los BMPs es 14 Å.

**Palabras clave:** Aleaciones; polarones magnéticos; semiconductores semimagnéticos.

## Bound magnetic polarons in $\text{Cu}_2\text{Cd}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{GeSe}_4$

### Abstract

Measurements of magnetic susceptibility  $\chi$  as a function of temperature  $T$  and of magnetization  $M$  as a function of applied magnetic field  $H$  at a number of fixed temperatures were made on polycrystalline samples of  $\text{Cu}_2\text{Cd}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{GeSe}_4$ . The  $\chi$  versus  $T$  data show that an antiferromagnetic transition occurs at 11.5 K. The  $M$  vs  $H$  curves indicated that a fast magnetization rise at low magnetic field is attributed to BMPs associated with holes bound to acceptors which occurs in the paramagnetic and antiferromagnetic phase. The  $M$  vs  $H$  curves were well fitted by a Langevin-type of equation, and the variation of the fitting parameters determined as a function of temperature. These showed that above 2 Tesla the magnetization increase more slowly and the effects of BMPs disappeared at 50 K. The numbers of BMPs remained practically constant with temperature in the range between  $15 \text{ K} \leq T \leq 50 \text{ K}$  having a mean values of  $3.8 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ . The analysis gave a value of  $305 \mu_B$  for the average magnetic moment of a BMP, corresponding to 61 Fe atoms. Using a simple spherical model, this gives the radius of a BMP as 14 Å.

**Key words:** Alloys; bound magnetic polarons; semimagnetic semiconductors.

\* 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: equinter@ula.ve

## 1. Introducción

Los semiconductores en los cuales una fracción apreciable de cationes son átomos magnéticos exhiben propiedades magnéticas interesantes y son llamados semiconductores semimagnéticos. Para compuestos donde el arreglo de los átomos magnéticos en la subred catiónica es regular, la interacción entre ellos es usualmente antiferromagnética. Sin embargo, otros efectos pueden aparecer debido a la presencia de impurezas lo cual complica esta interacción usual, originando diferentes comportamientos magnéticos. El efecto que se estudia en el presente trabajo es el polaron magnético ligado (BMP). Las características que presentan los semiconductores en los cuales se ha comprobado la formación de BMPs son: i) la existencia de niveles donores o aceptores no ionizados (1). Esta interacción acopla los espines de los electrones s (o huecos p), a los espines d o f de los iones magnéticos dentro de una orbita de Bohr que tiende a producir un alineamiento ferromagnético de los espines de los iones magnéticos. ii) un rápido incremento a bajo campo en las curvas de magnetización en función del campo (2). McCabe et al. (2) usaron este tipo de medidas para investigar el comportamiento de los BMPs en una aleación semimagnética antiferromagnética tipo p con estructura tetragonal estanita. En el presente trabajo analizamos el efecto de los BMPs en la aleación semimagnética  $\text{Cu}_2\text{Cd}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{GeSe}_4$  como parte de un trabajo más general del sistema de aleaciones  $\text{Cu}_2\text{Cd}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$ . Resultados preliminares (3) mostraron que la conductividad es tipo p para este sistema de aleaciones.

## Materiales y Métodos

La muestra policristalina de  $\text{Cu}_2\text{Cd}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{GeSe}_4$  fue preparada por la técnica de fusión y recocido (4). Se realizaron medidas de susceptibilidad magnética  $\chi$  como función de la temperatura  $T$  en el rango entre  $2 \leq T \leq 300$  K usando un magnetómetro de SQUID (Quantum Design), cuyo principio operacional ya ha sido descrito (5), con un campo magnético externo de  $1 \times 10^{-2}$  Teslas. Los resultados de la variación de  $\chi$  con  $T$  fueron utilizados para determinar la tem-

peratura de transición y el ordenamiento magnético. Las medidas de magnetización como función del campo se realizaron a varias temperaturas y con un campo de hasta 5 Teslas.

## Resultados y Discusión

En la Figura 1 se muestra la variación de  $\chi$  vs  $T$ . Se observa una transición a 11,5 K. Del ajuste de los resultados de  $1/\chi$  en la región de altas temperaturas ( $T > 150$  K) a la ecuación  $\chi = C/(T-\theta)$  (Ley de Curie-Weiss), determinamos la constante de Curie  $C = 3,7205 \times 10^{-3} \text{emu K/g}$  y la temperatura de Curie  $\theta = -27,78$  K indicativo de un comportamiento antiferromagnético. El valor de  $C$  concuerdan razonablemente con el obtenido teóricamente ( $C_{\text{teor}} = 3,8445 \times 10^{-3} \text{emu K/g}$ ) asumiendo que momento angular orbital del ión  $\text{Fe}^{2+}$  está bloqueado, es decir  $L = 0$ . Las medidas  $M$  vs  $H$  se muestra en la Figura 2a; para  $T \leq 40$  K, observamos el aumento rápido de la magnetización a bajo campo, típico de materiales con presencia de BMPs. Dado que la conductividad de esta aleación es tipo p (3), la formación de los BMPs la atribuimos a la interacción de los huecos (enlazados a aceptores) con los es-

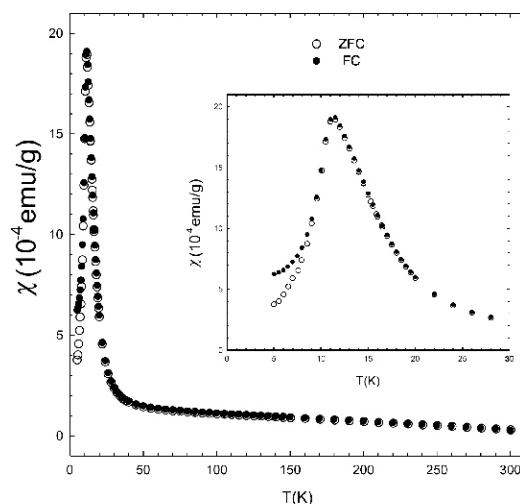


Figura 1.  $\text{Cu}_2\text{Cd}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{GeSe}_4$ . Susceptibilidad como función de la temperatura. El gráfico inserto precisa la temperatura de Néel  $T_N$  correspondiente a un orden antiferromagnético.

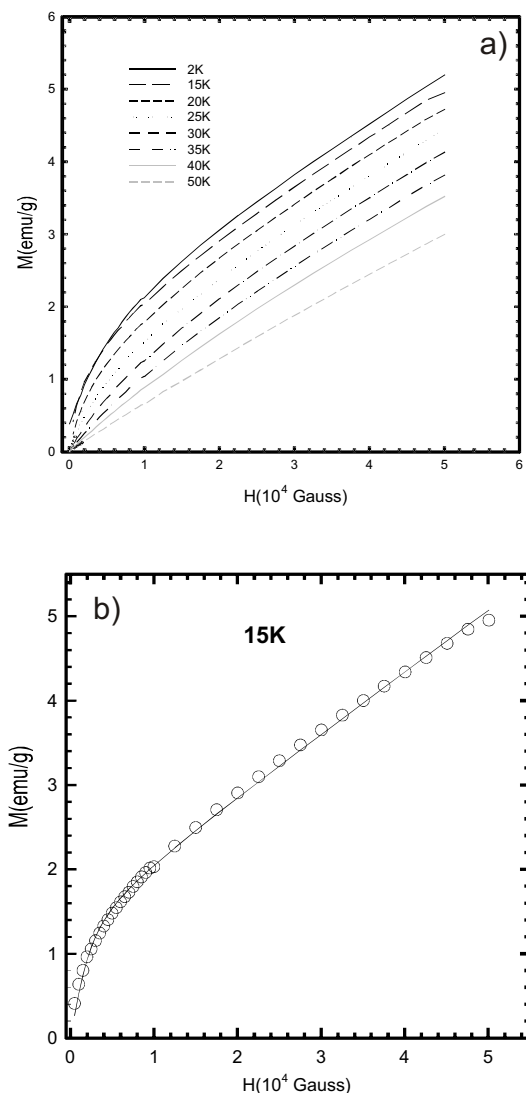


Figura 2.  $\text{Cu}_2\text{Cd}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{GeSe}_4$ . a) Curvas isotérmicas de la magnetización  $M$  como función del campo  $H$  a varias temperaturas. b) Ajuste al modelo de McCabe para  $T=15\text{ K}$ .

pinos de los iones magnéticos. Así mismo, se observa que para campos por encima de 2 Teslas, la magnetización crece más lentamente y que su comportamiento es semejante al reportado para otros compuestos con presencia de BMPs (2, 6). Los efectos de interacción de los BMPs con la anisotropía de la matriz a bajas temperaturas, se refleja en el solapamiento de las curvas por de-

bajo de 15 K. El análisis de las curvas de  $M$  vs  $H$ , muestra que la magnitud del momento magnético resultante del BMP decrece cuando la temperatura aumenta, haciéndose prácticamente nulo a partir de 50 K, con un comportamiento paramagnético normal. El modelo cuantitativo propuesto por McCabe (2), para simular la dependencia de la magnetización con el campo magnético está dado por la ecuación:

$$M = Nm_s L\left(\frac{m_{\text{eff}} f \cdot H}{K_B T}\right) + \chi_m \cdot H. \quad \text{Donde}$$

$L(x) = \coth x - 1/x$ , es la función Langevin que toma en cuenta la contribución de los BMPs aceptores a la magnetización,  $N$  es el número de BMPs involucrados y  $m_s$  y  $m_{\text{eff}}$  son el momento verdadero y el momento espontáneo efectivo del BMP. El término  $\chi_m H$  corresponde a la contribución de la matriz a la magnetización. El momento efectivo en la función Langevin determina cuán rápido el momento verdadero se alinea en la dirección de  $H$ . Debido a la interacción mutua entre los BMPs y de estos con una matriz anisotrópica, Wolff (1) propuso modificar el argumento de la función Langevin introduciendo  $m_{\text{eff}} = m_s T / (T + T')$ , donde  $T'$  representa la interacción señalada. Cuando  $T \gg T'$ , una buena aproximación consiste en considerar  $m_{\text{eff}} \approx m_s$ . La idea se centra entonces en determinar un rango de temperatura para el cual los efectos de anisotropía son despreciables, para así obtener separadamente valores de  $N$ ,  $m_s$ , y  $m_{\text{eff}}$ . Las curvas de  $M$  vs  $H$  fueron ajustadas al modelo de McCabe. A manera de ejemplo, en la Figura 2b se muestra el ajuste para  $T = 15\text{ K}$ . Los resultados para este caso son:  $Nm_s = 1,4653\text{ emu/g}$ ,  $m_{\text{eff}} = 222,6527\ \mu_B$  y  $\chi_m = 6,5812 \times 10^{-5}\text{ emu/g}$ . Este proceso se repitió para el resto de las temperaturas. En la Figura 3a se muestran los resultados de la relación  $Nm_s/m_{\text{eff}}$  vs  $T$  donde es claro que en el rango  $15\text{ K} \leq T \leq 50\text{ K}$ ,  $Nm_s/m_{\text{eff}}$  es aproximadamente constante. Por lo tanto, siguiendo las ideas de Wolf, y dado que en este rango  $m_s \approx m_{\text{eff}}$ , podemos entonces estimar un valor para  $N \approx 0,0064\text{ emu}/(\text{g}\mu_B) = 3,8 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ . Este valor corresponde al número de BMPs y por lo tanto a la concentración de aceptores no ionizados, por lo que podemos obtener  $m_s$  a partir de los valores de  $Nm_s$ . La Figura 3b muestra la depen-

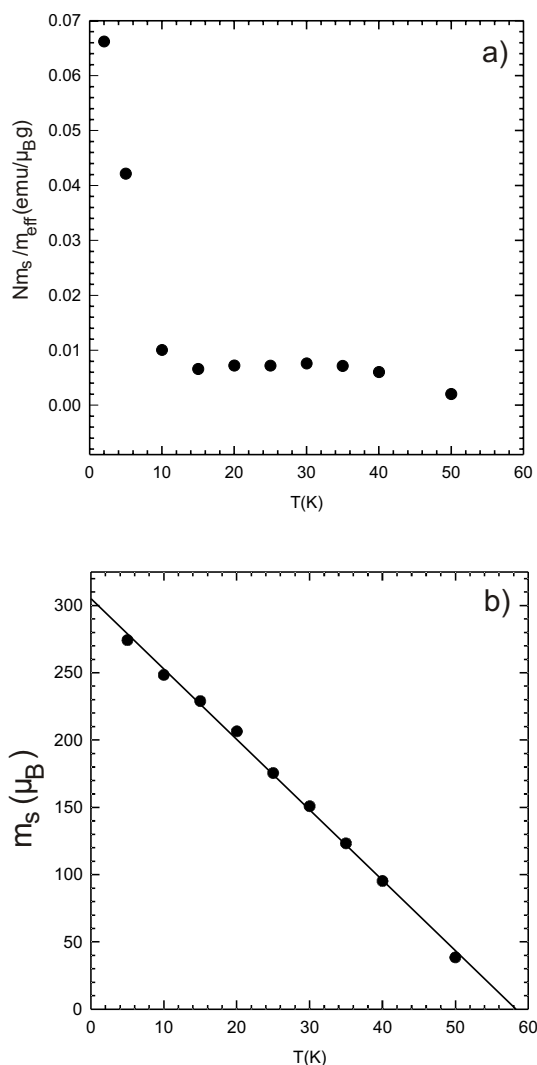


Figura 3.  $\text{Cu}_2\text{Cd}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{GeSe}_4$ . a)  $Nm_s/m^{\text{eff}}$  vs  $T$ . b)  $m_s$  vs  $T$ .

dencia lineal con la temperatura de  $m_s$ . La extrapolación a  $T=0$  K, indica que  $m_s(T=0 \text{ K}) = 304,94 \mu_B / \text{BMP}$ . A partir de este resultado y tomando en cuenta que el momento magnético del  $\text{Fe}^{+2}$  es  $5 \mu_B$ , obtenemos un promedio de 61 átomos de  $\text{Fe}^{+2} / \text{BMP}$ . Considerando que la celda unidad del  $\text{Cu}_2\text{Cd}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{GeSe}_4$  contiene dos átomos de  $\text{Fe}^{+2}$  y que su volumen es  $351,04 \text{ \AA}^3$ , concluimos que el volumen promedio de cada BMP es  $10.705,06 \text{ \AA}^3$ . Finalmente, considerando un modelo simple para el BMP en el cual todos los espines de los iones  $\text{Fe}^{+2}$  se localizan en el interior

de una esfera de radio  $R$  alineados ferromagnéticamente, obtenemos que  $R_{\text{BMP}} = 13,7 \text{ \AA}$ , valor comparable al reportado por McCabe (2) de  $10,7 \text{ \AA}$  para  $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{SnS}_4$  y al radio de Bohr típico de un aceptor en materiales II-VI.

## Conclusiones

Hemos estudiado el comportamiento magnético de la aleación  $\text{Cu}_2\text{Cd}_{0.25}\text{Fe}_{0.75}\text{GeSe}_4$ . De las medidas de  $\chi$  vs  $T$ , se observó una transición anti-ferromagnética  $T_N = 11,5 \text{ K}$ , con  $C = 3,7205 \times 10^{-3} \text{ emu K/g}$  y  $\theta = -27,78 \text{ K}$ , donde el valor de  $C$  es compatible con el valor teórico suponiendo un momento magnético orbital bloqueado para el ión  $\text{Fe}^{+2}$ . Los resultados de  $M$  vs  $H$  revelaron la presencia de BMPs. Estos complejos ferromagnéticos se presentan en las fases paramagnética y antiferromagnética. El modelo para el BMP aceptor propuesto por McCabe, reproduce satisfactoriamente los resultados experimentales y nos permitió estimar el radio de la orbita de Bohr de los BMPs.

## Agradecimientos

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

## Referencias Bibliográficas

1. WOLFF P.A. Diluted Magnetic Semiconductors edited by FURDYNA J.K., KOSSUT J. Semiconductors and Semimetals 25. Academic Press, New York, 1988.
2. MCCABE G.H., FRIES T., LIU M.T., SHAPIRA Y., RAM-MOHAN L.R., KERSHAW R., WOLD A., FAU C., AVEROUS M., JR MCNIFF E.J. *Phys Rev B* 56: 6673, 1997.
3. QUINTERO E., TOVAR R., QUINTERO M., GONZÁLEZ J., BROTO J.M., RAKOTO H., BARBASTE R., WOOLLEY J.C., LAMARCHE G., LAMARCHE A.M. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 210: 208-214, 2000.
4. QUINTERO M., BARRETO A., GRIMA P., TOVAR R., QUINTERO E., E., SÁNCHEZ

- 
- PORRAS G., RUIZ J., WOOLLEY J.C., LAMARCHE G., LAMARCHE A-M. **Materials Research Bulletin V** 34(14/15): 2263, 1999.
5. QUINTERO E. *Características Estructurales y Propiedades Magnéticas de los Semiconductores Magnéticos  $Cu_2FeGeSe_4$  y  $Cu_2FeGeTe_4$* , (Tesis de Maestría), Universidad de los Andes, 1999.
6. SHAPIRA E. MCNIFF JR., OLIVEIRA N.F., HONIG E.D., DWIGHT K., WOLD A. **Phys Rev B** 37: 411, 1988.