

PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y TERMICAS DEL COMPUESTO SEMICONDUCTOR $In_{0,8}Mn_{0,2}Sb$ (Structural and thermal properties of the semiconductor compound $In_{0,8}Mn_{0,2}Sb$)

Quintana Eduardo¹, Duran Larissa², Estévez Josefa³, Castro Jaime⁴, Durante Carlos⁵.

Resumen: Un lingote policristalino de $In_{0,8}Mn_{0,2}Sb$ se sintetizó mediante la fusión directa y posterior enfriamiento controlado de las cantidades estequiométricas de los elementos constituyentes en una cápsula de cuarzo grafitada por pirólisis y sellada al vacío. El análisis del patrón de difracción de Rayos X en polvo mostró la presencia de una fase cúbica a temperatura ambiente y la existencia de fases secundarias minoritarias. Se utilizó el programa Fullprof para la indexación del patrón de difracción y para calcular el parámetro de red, dando $a = 6.439631 \text{ \AA}$ y volumen de celda $V = 267.04 \text{ \AA}^3$. Las temperaturas de transición de fase se obtuvieron de medidas de Análisis Térmico Diferencial (ATD) llevadas a cabo sobre muestras en polvo en capsulas de cuarzo selladas al vacío. El compuesto estudiado funde incongruentemente entre $479 \text{ }^\circ\text{C}$ y $519 \text{ }^\circ\text{C}$.

Palabras Clave: antimonio de indio y manganeso, síntesis por fusión directa, difracción de rayos X en polvo, Análisis Térmico Diferencial (ATD).

Abstract: A polycrystalline ingot of $In_{0,8}Mn_{0,2}Sb$ was synthesized by direct fusion and subsequent controlled cooling of the stoichiometric mixture of the constituent elements in a pyrolysis-graphited and evacuated quartz ampoule. The analysis of the X-Ray powder diffraction pattern showed the presence of a cubic phase at room temperature and the existence of minority secondary phases. The program Fullprof was used to index the diffraction pattern and to calculate the lattice parameter, giving $a = 6.439631 \text{ \AA}$ and cell volume $V = 267.04 \text{ \AA}^3$. The phase transition temperatures were obtained from Differential Thermal Analysis (DTA) measurements performed on powder samples in evacuated quartz ampoules. The studied compound melts incongruently between $479 \text{ }^\circ\text{C}$ and $519 \text{ }^\circ\text{C}$.

Keywords: indium and manganese antimonide, direct fusion synthesis, X-ray powder diffraction, Differential Thermal Analysis (DTA).

Recibido: Septiembre 2016

Aceptado: Septiembre 2016

INTRODUCCIÓN

Los notables logros en el campo de la microelectrónica han tenido un enorme impacto en nuestra vida cotidiana y han cambiado el estilo de vida en todo el mundo. Esto se ha logrado utilizando dispositivos basados en semiconductores para el procesamiento de datos, para la transmisión de información digital, para óptica y para sensores magnéticos, entre otros.

Las propiedades de carga del electrón se aplican en dispositivos y circuitos microelectrónicos, mientras que la propiedad del *espín* del electrón se utiliza en los medios de almacenamiento de datos, tales como discos duros en un ordenador o la Magneto Memoria de Acceso Aleatorio (MRAM), entre otras aplicaciones. El estudio de materiales que

permitan aprovechar en conjunto la carga y el espín del electrón para posibles aplicaciones permitirá desarrollar los llamados *dispositivos espintrónicos* (Gupta, 2004).

El requisito para realizar estos dispositivos es la disponibilidad de materiales semiconductores que tengan un comportamiento ferromagnético a temperatura ambiente (Kumar, 2010).

Esto no pudo ser realizado hasta ahora porque los semiconductores utilizados, tales como el silicio o el arseniuro de galio (bases de la tecnología actual), son no magnéticos. Por otra parte, los campos magnéticos que tendrían que ser aplicados para aprovechar las orientaciones del spin son demasiado altos para el uso diario. Si bien existen semiconductores tales como el calcogenuro de europio o espinelas (ferro y ferrimagnéticas) que poseen propiedades ferromagnéticas, no resultan demasiado útiles desde el punto de vista tecnológico ya que el crecimiento de los cristales es muy difícil, siendo además poco compatibles con el Si y el GaAs. Por lo tanto, no son ideales para aplicaciones de espintrónica (Gupta, 2004).

Uno de los enfoques para construir iones magnéticos como Mn, Cr, Co o Fe en semiconductores no magnéticos. En estos semiconductores ferromagnéticos una parte de la red se compone de átomos magnéticos por sustitución. Por lo tanto, se les llama semiconductores magnéticos diluidos (DMS) (Gupta, 2004).

¹Quintana, Eduardo Departamento de Física, Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia, LUZ, Maracaibo, Venezuela evquintanac@gmail.com

²Durán, Larissa Departamento de Física, Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia, LUZ, Maracaibo, Venezuela duanlarissa@hotmail.com

³Estévez, Josefa Departamento de Física, Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia, LUZ, Maracaibo, Venezuela jestevez1316@yahoo.es

⁴Castro, Jaime Departamento de Física, Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia, LUZ, Maracaibo, Venezuela erccastro@yahoo.es

⁵Durante Rincón, Carlos Alberto Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas, Escuela Superior Politécnica del Litoral, ESPOL, Guayaquil, Ecuador. Departamento de Física, Facultad Experimental de Ciencias, Universidad del Zulia, LUZ, Maracaibo, Venezuela durincarlos@gmail.com, cdurante@espol.edu.ec

El ferromagnetismo en compuestos III-V ha despertado creciente interés por sus posibles aplicaciones tecnológicas. Con este objetivo hay en curso una intensiva investigación sobre semiconductores III-V dopados con metales de transición (Jungwirth, 2003).

Los compuestos III-V dopados con Mn son los materiales más prometedores para aplicaciones espintrónicas, porque muestran ferromagnetismo a una Temperatura de Curie relativamente alta ($T_c = 173 \text{ K}$).

Los materiales semiconductores III-V basados en antimonio brindan gran libertad y flexibilidad para la ingeniería y para el diseño estructural de materiales para el desarrollo de la microelectrónica de alto rendimiento, dispositivos opto-electrónicos y circuitos integrados. Las aplicaciones podrían incluir entre otras, comunicaciones satelitales, circuitos integrados con ultra-alta velocidad y bajo consumo de energía, los dispositivos móviles portátiles, vigilancia del medio ambiente, detección química, diagnóstico biomédico, el análisis de drogas y otros campos (Liu, 2010).

Un compuesto III-V es el InSb. Este es un semiconductor de brecha de energía directa cuyas propiedades fueron publicadas por primera vez por H. Welker en 1952 (Zhan, 2004). Posee el menor punto de fusión, la menor brecha de energía y la mayor movilidad de los electrones entre los compuestos III-V. Cuando en este compuesto se sustituye el elemento del grupo III por Mn, éste aporta un momento local, así como un hueco libre para la conducción. Por lo tanto, es necesario aumentar la concentración de huecos con el fin de lograr un mayor orden ferromagnético y una mayor Temperatura de Curie T_c . Esto se logra mediante el dopaje con una gran cantidad de manganeso en el semiconductor de acogida. Sin embargo, una mayor cantidad de manganeso reduce la Temperatura de Curie y también introduce fases secundarias.

En este trabajo se utiliza el método de la fusión directa de los elementos constituyentes para obtener el compuesto $\text{In}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Sb}$, caracterizándolo mediante difracción de Rayos X en polvo y Análisis Térmico Diferencial para obtener los parámetros estructurales y térmicos de un compuesto III-V en el cual el manganeso se incorpora en grandes cantidades.

METODOS EXPERIMENTALES

Para la obtención del lingote se utilizó indio (In) en trozos con un grado de pureza de 99,999%, antimonio (Sb) en granos con un grado de pureza de 99,9999% y manganeso (Mn) con un grado de pureza de 99,99%. El manganeso se pulverizó ya que su punto de

fusión es de $1246 \text{ }^\circ\text{C}$, superior a la máxima temperatura a la cual se llevó el programa de síntesis, esperando así su incorporación al material por medio de la difusión. Se calcularon las cantidades necesarias de cada elemento para la obtención de un lingote de 4 gramos (Tabla 1) y se procedió a pesar los elementos con una balanza analítica con precisión de 0,0001 gramos.

Tabla 1.
Cantidades calculadas de los elementos para un lingote de $\text{In}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Sb}$ de 4 gramos.

Compuesto	Masa Molar (g)	Masa de In calculada (g)	Masa de Mn calculada (g)	Masa de Sb calculada (g)
$\text{In}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Sb}$	224,602	1,6358	0,1957	2,1685

Para la fabricación de la cápsula de cuarzo para contener los elementos constituyentes se utilizó tubo de cuarzo con calidad para semiconductores de 14,2 mm de diámetro externo, 12,0 mm de diámetro interno y 2,2 mm de pared. La cápsula se fabricó cilíndrica, con una longitud de 15 cm y fondo cónico, y se sometió a un proceso de limpieza y tratamiento térmico antes de ser usada en la síntesis. Fue lavada por dentro con un cepillo, detergente para cuarzo y agua, enjuagándose con agua desionizada. Posteriormente se lavó con acetona para eliminar posibles residuos orgánicos, se enjuagó nuevamente con agua desionizada y se secó por 10 min en una estufa a $120 \text{ }^\circ\text{C}$. Por último, se llenó con una disolución de ácidos (5 % HF, 33 % HNO_3) por 10 minutos para eliminar residuos inorgánicos y se enjuagó con agua desionizada para secarla nuevamente en una estufa por 10 min a $120 \text{ }^\circ\text{C}$.

La adhesión del lingote a la pared de la cápsula de cuarzo, causada por presencia de O_2 o H_2O , produce grietas en el lingote a obtener, limita el tamaño de los cristales, puede llevar a la fractura de la cápsula a altas temperaturas y dificulta que el lingote pueda ser retirado en una sola pieza. Para evitar esto se recubrió con grafito la pared interna de la cápsula por medio de la pirólisis con acetona. Grafitada la cápsula, se agregaron los elementos y se procedió a colocarla en un sistema de alto vacío ($\sim 10^{-6}$ torr) por 24 horas antes de ser sellada.

Para la elaboración del programa de síntesis hay que tomar en cuenta los puntos de fusión de los elementos constituyentes (Tabla 2) y las transiciones de fase en el proceso de enfriamiento controlado. Se parte de la temperatura ambiente y se escogen velocidades de calentamiento y enfriamiento en $^\circ\text{C}/\text{h}$ que permitan la adecuada mezcla de los materiales fundidos y un paso lento por la temperatura de solidificación (se usó como referencia el punto de fusión reportado para el antimonio de

indio) para evitar el crecimiento de fases indeseadas. Una vez finalizado el crecimiento el lingote es sometido a un proceso de recocido térmico para mejorar su calidad.

Tabla 2.
Temperatura de fusión de los elementos constituyentes.

Elemento	Masa Molar (g)	Temperatura de fusión (°C)
In (In)	114,818	156,6
Antimonio(Sb)	54,938	630,6
Manganeso (Mn)	121,76	1246

Las características del lingote obtenido se muestran en la Figura 1 y en la Tabla 3. La prueba de la punta caliente mostró conductividad tipo p.

Figura 1.
Lingote de $\text{In}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Sb}$.



Tabla 3.
Características del lingote.

Altura	11,15 ± 0,01mm
Diámetro Max.	10,80 ± 0,01mm
Color	Plateado
Forma	Cónica
Peso	3,8099 ± 0,0001g
Características	Macizo, sin grietas, homogéneo
Conductividad	Tipo P

La difracción de Rayos X en polvo se llevó a cabo en un difractómetro Siemens D5000 con ánodo de cobre ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) y geometría Bragg-Brentano. La medida se realizó en el intervalo de 2θ entre 5° y 100° con un paso de 0.02° , mientras que el tiempo de toma de medidas fue de 0,39 s/paso. Debido a las grandes dimensiones del portamuestra fue necesario usar un aro de plexiglás como suplemento para contener el polvo.

Los termogramas a distintas velocidades de calentamiento/enfriamiento fueron obtenidos con un aparato de ATD marca Shimadzu,

modelo DTA-50, dotado con termopares tipo (Pt-Pt/10%Rh), controlado por un computador por medio del Software TA-60WS. Para esto, se trituraron 82,4 mg de muestra en un mortero de ágata. La muestra triturada se introdujo en una cápsula de cuarzo que fue sellada al vacío ($\sim 10^{-6}$ torr). Dicha cápsula se fabricó con un fondo plano y delgado para obtener el mejor contacto posible con el termopar/portamuestra del aparato y minimizar la discontinuidad del intercambio térmico entre la muestra y el termopar. Como referencia inerte se utilizó polvo de alúmina (Al_2O_3), también encapsulado al vacío.

RESULTADOS

Para procesar el patrón de difracción de Rayos X en polvo (Figura 2) se utilizó el programa FullProf Suite (WinPLOTR y Treor 90) para leer las posiciones 2θ de los picos y obtener los índices de Miller, la estructura cristalina y la figura de mérito.

La indexación mostró una estructura cubica tipo zincblenda (ZnS). En la Figura 2 se muestran en negritas los índices de Miller de los diez picos más intensos. La difracción debida al aro de plexiglás aparece en la región $5^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$. Se obtuvo una figura de mérito $M(17) = 2268$. Además, se observaron dos picos no indexados, marcados con Δ , en $2\theta = 29^\circ$ y $2\theta = 54^\circ$, correspondientes a fases secundarias minoritarias. El parámetro de red obtenido es $a = 6,439631 \text{ \AA}$ y el volumen de la celda unitaria es $V = 267,04 \text{ \AA}^3$, menores que los valores $a = 6,47937 \text{ \AA}$ y $V = 272,02 \text{ \AA}^3$ reportados para el binario InSb (Zhan, 2004) y de acuerdo con la tendencia mostrada por los valores calculados (Verma, 2011) para el sistema $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$, en el cual el manganeso se incorpora con un radio iónico menor que el del indio. La Tabla 4 resume todos los valores obtenidos.

Figura 2.
Difractograma e índices de Miller del compuesto $\text{In}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Sb}$.

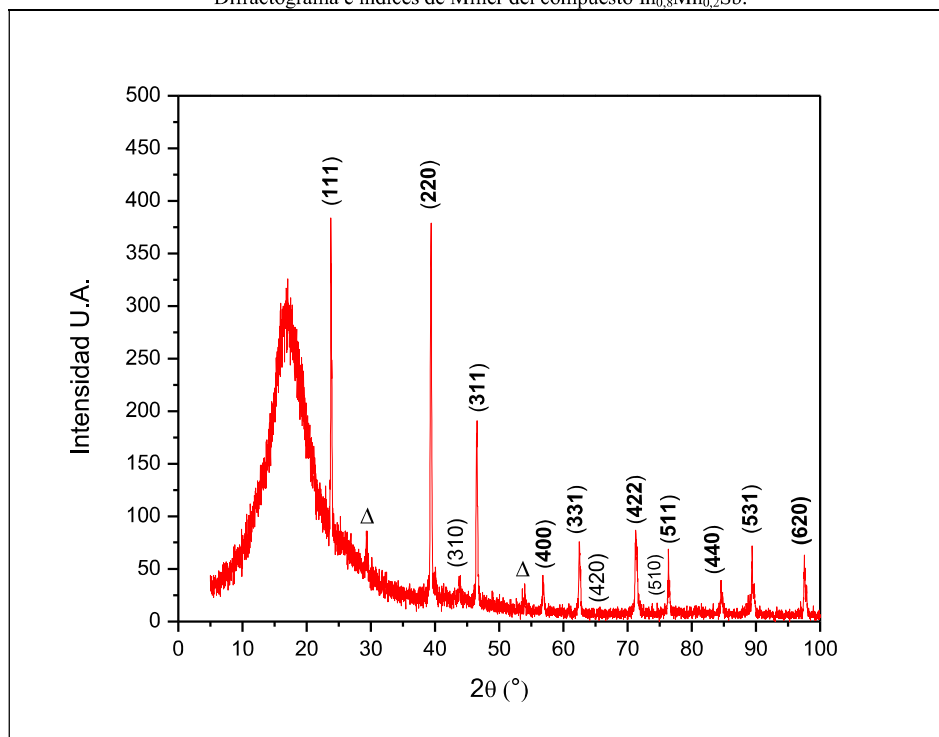


Tabla 4.
Datos cristalográficos y de difracción de rayos X para el compuesto $\text{In}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Sb}$.

Nº	H	K	L	SST-OBS	SST-CALC	DELTA	2TH-OBS	2TH-CALC	D-OBS
1	1	1	1	0,042926	0,042926	0,000001	23,915	23,915	3,7179
2	2	2	0	0,114468	0,114469	-0,000001	39,551	39,551	2,2768
3	3	1	0	0,143086	0,143086	0,000000	44,453	44,453	2,0364
4	3	1	1	0,157399	0,157395	0,000004	46,749	46,748	1,9416
5	4	0	0	0,228942	0,228938	0,000004	57,172	57,172	1,6099
6	3	3	1	0,271865	0,271864	0,000001	62,853	62,853	1,4773
7	4	2	0	0,286178	0,286172	0,000005	64,682	64,681	1,4393
8	4	2	2	0,343416	0,343407	0,000009	71,750	71,749	1,3145
9	5	1	0	0,372024	0,372024	-0,000001	75,170	75,170	1,2629
10	5	1	1	0,386338	0,386333	0,000006	76,860	76,860	1,2393
11	4	4	0	0,457874	0,457876	-0,000002	85,167	85,167	1,1384
12	5	3	0	0,486492	0,486493	-0,000001	88,452	88,452	1,1044
13	5	3	1	0,500802	0,500802	0,000001	90,092	90,092	1,0885
14	6	0	0	0,515404	0,515110	-0,000006	91,731	91,732	1,0733
15	6	1	0	0,529410	0,529419	-0,000009	93,372	93,373	1,0587
16	6	1	1	0,543730	0,543728	0,000003	95,018	95,017	1,0446
17	6	2	0	0,572344	0,572345	-0,000001	98,319	98,319	1,0182

NÚMERO TOTAL DE LÍNEAS = 17

$a = 6,439631 \pm 0,000009 \text{ \AA}$

$b = 6,439631 \pm 0,000009 \text{ \AA}$

$c = 6,439631 \pm 0,000009 \text{ \AA}$

Volumen de la Celda Unidad = $267,04 \text{ \AA}^3$

$\alpha = 90,000000 \pm 0,000000 \text{ DEG}$

$\beta = 90,000000 \pm 0,000000 \text{ DEG}$

$\gamma = 90,000000 \pm 0,000000 \text{ DEG}$

Las Figuras 3a-3c muestran los termogramas obtenidos para las distintas velocidades de calentamiento/enfriamiento. En todos los termogramas se observan dos picos en calentamiento y dos picos en enfriamiento. Los mínimos (calentamiento) y máximos (enfriamiento) de la derivada de la señal de

ATD se asocian a las temperaturas de transición de fase, es decir, las temperaturas a las cuales la rapidez de cambio de la señal es mayor (onset). Estas temperaturas se muestran en la Tabla 5, así como las temperaturas extrapoladas a $0^\circ\text{C}/\text{min}$ (equilibrio) obtenidas de la Figura 4.

Figura 3a.
Termograma de $\text{In}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Sb}$ a $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

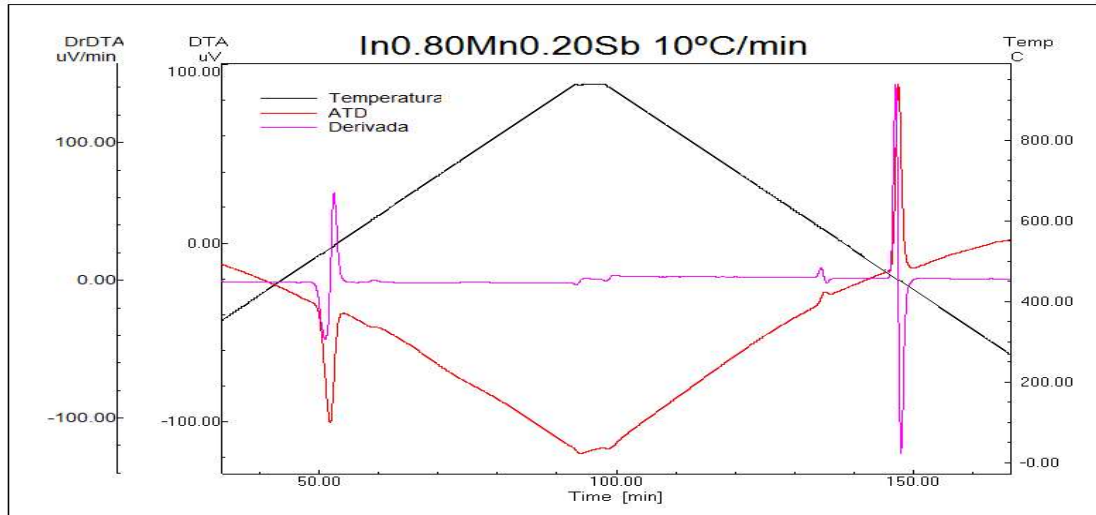


Figura 3b.
Termograma de $\text{In}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Sb}$ a $15^\circ\text{C}/\text{min}$.

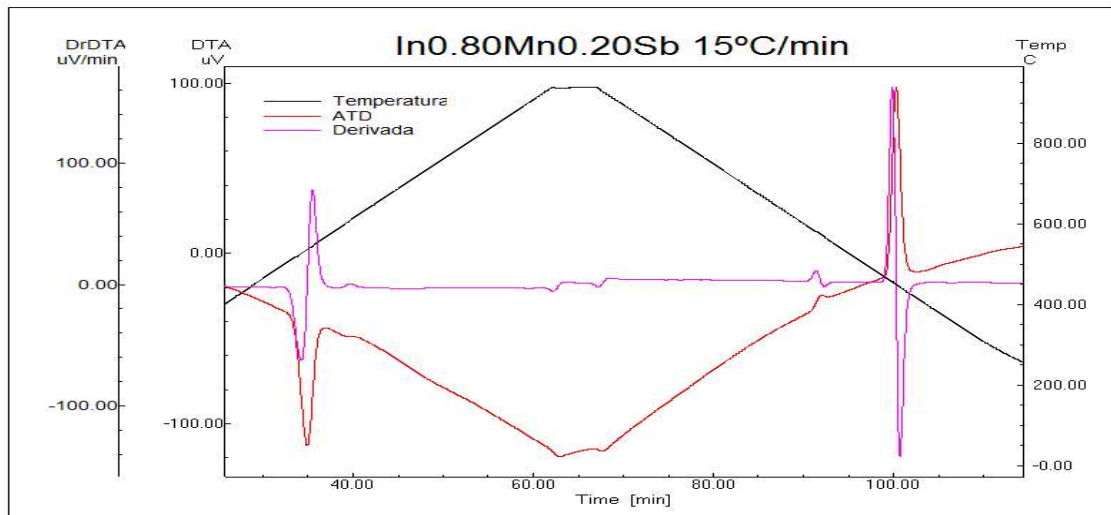


Figura 3c.
Termograma de $\text{In}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Sb}$ a $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

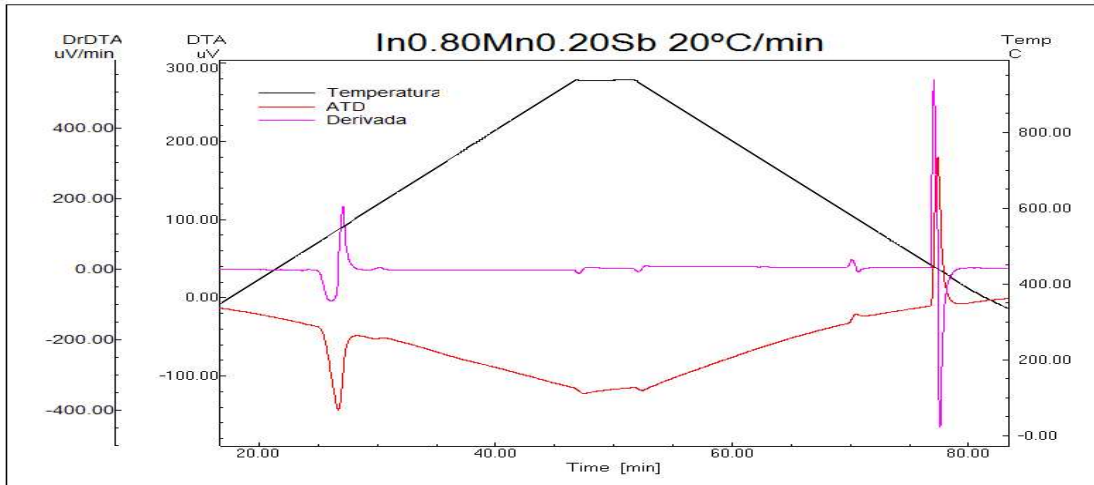


Figura 4.
Extrapolación a $0^\circ\text{C}/\text{min}$ de las temperaturas de transición de fase para el $\text{In}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{Sb}$. Los marcadores rellenos representan temperaturas de calentamiento y los marcadores abiertos representan temperaturas de enfriamiento. Las líneas solidas muestran el ajuste lineal en cada caso.

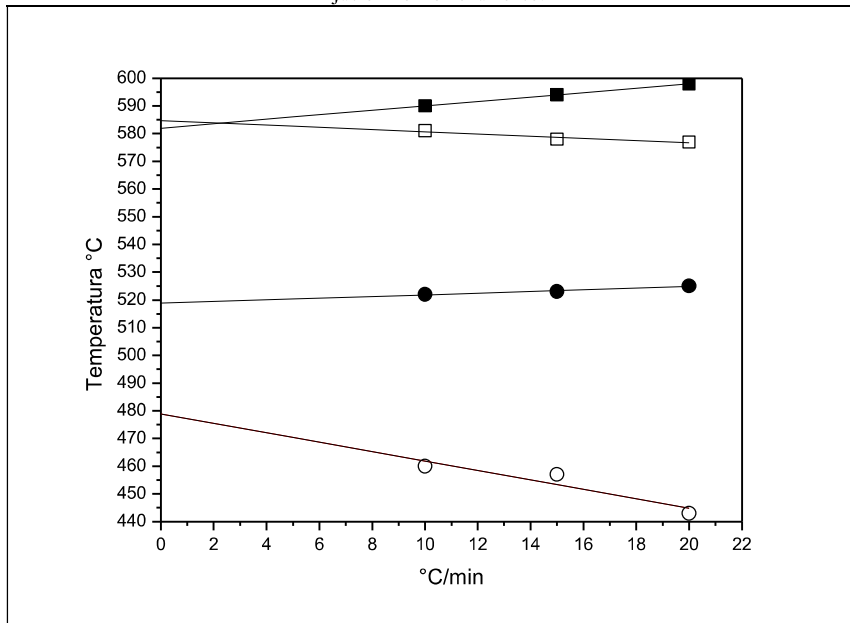


Tabla 5.
Valores de temperaturas de transición de fase y extrapolación a $0^\circ\text{C}/\text{min}$.

Calentamiento	$10^\circ\text{C}/\text{min}$	$15^\circ\text{C}/\text{min}$	$20^\circ\text{C}/\text{min}$	Extrapolación a $0^\circ\text{C}/\text{min}$
Pico 1	522 °C	523 °C	525 °C	519 °C
Pico 2	590 °C	594 °C	598 °C	582 °C
Enfriamiento	$10^\circ\text{C}/\text{min}$	$15^\circ\text{C}/\text{min}$	$20^\circ\text{C}/\text{min}$	Extrapolación a $0^\circ\text{C}/\text{min}$
Pico 1	581 °C	578 °C	577 °C	585 °C
Pico 2	460 °C	457 °C	443 °C	479 °C

La transición que ocurre entre 479 °C y 519 °C corresponde a la fusión incongruente del compuesto, durante la cual las fases sólida y líquida coexisten en ese rango de temperaturas. Esto contrasta con la fusión congruente del antimonio de indio (InSb) a 525,7 °C reportada en el diagrama de fases del sistema In-Sb (Zhan, 2004) e indica que el compuesto estudiado es menos estable. La segunda transición ocurre a 582-585 °C y se atribuye a arreglos magnéticos de los átomos de manganeso en el material fundido o a la fusión de las fases secundarias minoritarias.

CONCLUSIONES

La técnica de fusión directa de la mezcla estequiométrica de los elementos constituyentes permitió obtener un lingote macizo de $\text{In}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{Sb}$ con presencia de fases secundarias minoritarias. Se determinó que el compuesto estudiado tiene estructura cubica con parámetro de red $a = 6,439631 \text{ \AA}$ y funde incongruentemente entre 479 °C y 519 °C siendo térmicamente menos estable que el antimonio de indio.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1]. Gupta, A. (2004). Novel room temperature ferromagnetic semiconductors. Doctoral Dissertation. Royal Institute of Technology. Department of Materials Science and Engineering. Division of Engineering Materials Physics. Stockholm, Sweden.
- [2]. Kumar, S., Koo, B. H., Sharma, S. K., Knobel, M., Lee C. G. (2010). Influence of Co doping on structural, optical and magnetic studies of Co-doped CeO_2 nanoparticles. *Nano: Brief Reports and Reviews*. Vol. 5, No. 6. (Pp. 349-355).
- [3]. Jungwirth, T., Sinova J., MacDonald A. H. (2003). Magnetic and transport properties of (III, Mn) V ferromagnetic semiconductors. *Acta Physica Polonica A*. Vol. 104, No. 2. (Pp 103-112).
- [4]. Liu C., Li Y., Zeng Y. (2010). Progress in antimonide based III-V compound semiconductors and devices. *Engineering*. Vol. 2. (Pp 617-624).
- [5]. Zhan, W. R. and Razeghi, M. (2004). Antimony-based materials for electro-optics en *Semiconductor nanostructures for optoelectronic applications* editado por Steiner, T. Norwood, MA, USA, Artech House Semiconductor Materials and Devices Library. p. 229.
- [6]. Verma, U. P., Devi, N., Sharma, S., Jensen, P. (2011). Spin-polarized first-principles study of ferromagnetism in zinc-blende $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Sb}$, *The European Physical Journal B*. Vol 81. (Pp 381-386).