

50376
1995
31

50376
1995
31

N° d'ordre 1483

THESE



présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

Pour obtenir le grade de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

Spécialité "Sciences Des Matériaux"

par

Rafael TOVAR BARRADAS

Diagramme de phases, structure et propriétés magnétiques des composés

$Zn_{2x}(AgIn)_yMn_{2z}Te_2$ et $Zn_{2x}(CuIn)_yMn_{2z}Te_2$ ($x+y+z=1$).

Soutenu le 2 février 1995 devant la Commission d'Examen:

J. LEFEBVRE	<i>Professeur</i>	<i>USTL Lille I</i>	<i>Président</i>
J. GONZALEZ	<i>Professeur</i>	<i>Université des Andes</i>	<i>Rapporteur</i>
F. BOUREE	<i>Ingénieur de Recherches</i>	<i>LLB-Saclay</i>	<i>Rapporteur</i>
M. MORE	<i>Professeur</i>	<i>USTL.Lille I</i>	<i>Examineur</i>
P. DEROLLEZ	<i>Maître de Conférence</i>	<i>USTL.Lille I</i>	<i>Examineur</i>
R. FOURET	<i>Professeur</i>	<i>USTL Lille I</i>	<i>Directeur de thèse</i>

A la mémoire de mon cher frère

Ramón Emilio

Remerciements

L'encadrement de ce travail a été assuré conjointement par Monsieur René FOURET, Professeur de l'Université des Sciences et Technologies de Lille et Monsieur Miguel QUINTERO TRACK, Professeur de l'Université des Andes (Mérida-Venezuela). J'ai trouvé auprès d'eux l'appui indispensable pour poursuivre mon travail. Je suis sincèrement heureux de pouvoir leur exprimer ici toute ma reconnaissance. Je tiens tout particulièrement à remercier M. FOURET de m'avoir fait bénéficier de sa grande expérience scientifique et surtout de son dynamisme et ses grandes qualités humaines qui resteront un exemple pour moi. Je remercie vivement M. QUINTERO TRACK, qui m'a proposé le sujet de cette thèse et m'a fait bénéficier de ses compétences scientifiques. Pour son aide et ses encouragements, je lui adresse mes sincères remerciements.

L'étude structurale par diffraction neutronique a été effectuée au Laboratoire Léon BRILLOUIN à Saclay. Je voudrais remercier très spécialement Madame Françoise BOUREE pour m'avoir reçu dans son équipe et pour la bienveillance dont elle a fait preuve à mon égard. Son regard d'experte dans le domaine de la diffraction de neutrons m'a été d'un grand profit pour la compréhension des problèmes liés à l'affinement des structures par la méthode de Rietveld. Je suis sensible à l'honneur qu'elle me fait en s'intéressant à mon travail et en acceptant d'être rapporteur et de venir le juger.

Je ne saurais oublier dans ces remerciements la direction du Laboratoire de Dynamique et de Structure de Matériaux Moléculaires de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, en la personne de Messieurs H. FONTAINE et J. LEFEBVRE. M. LEFEBVRE a bien voulu examiner ce travail et présider le jury de cette thèse. Je lui adresse mes plus vifs remerciements.

Je suis très redevable également à Monsieur Jesús GONZALEZ GOMEZ, Professeur de l'Université des Andes (Mérida-Venezuela). Je voudrais lui remercier d'avoir accepté d'être rapporteur et d'avoir formulé critiques justes et encourageantes.

Je remercie Monsieur M. MORE, Professeur de l'Université des Sciences et Technologies de Lille de bien vouloir participer à mon jury de thèse.

Je tiens à remercier Monsieur P. DEROLLEZ, Maître de Conférence de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, qui a participé à la réalisation de ce travail. Je le remercie d'avoir accepté examiner cette thèse.

Les mesures de susceptibilité magnétique ont été faites au Laboratoire de Physique des Semiconducteurs de l'Université d'Ottawa. Je voudrais remercier Monsieur le Professeur John WOOLLEY et Monsieur le Professeur Gilles LAMARCHE. Je remercie tout particulièrement M. WOOLLEY pour son soutien encourageant et ses indications précieuses.

Mes remerciements vont également à l'ensemble du personnel du Laboratoire de Dynamique et des Structures des matériaux Moléculaires et de L'U.F.R. de Physique qui m'ont aidé à la réalisation de ce travail et plus particulièrement Messieurs S. FAUQUEMBERGUE, P. BONTE et M. RAFFAUD qui ont consacré beaucoup de temps dans le tirage et la reproduction des dessins de ce mémoire.

A Juan et Mariela, Odette, Léonard et Marie Françoise, Fulgencio, Mamadou, El Houssaine, Sadek, Philippe, Jacques, Anna et Bruno, Mónica et Philippe, Michel et Daisy, sans qui ces années n'auraient pas été aussi gaies.

Sommaire

Chapitre I
Introduction

I.1 Introduction.....	2
Références Bibliographiques.....	8

Chapitre II.

Structure cristalline et propriétés optiques des alliages

$Zn_{2x}(AgIn)_yMn_{2z}Te_2$ et $Zn_{2x}(CuIn)_yMn_{2z}Te_2$.

II.1 Introduction.....	11
II.2 Structure Cristalline.....	11
II.2.1 Blende de zinc ZnS.....	11
II.2.2 Structure de la chalcopirite $CuFeS_2$.....	12
II.3 Paramètres du Réseau et facteurs de structure.....	16
II.3.1 Blende.....	16
II.3.2 Chalcopirite.....	17
II.3.3 Structure NiAs.....	19
II.4 Structure de Bande.....	22
II.4.1 Blende ZnS.....	22
II.4.2 Chalcopirite.....	23
II.5 Absorption Optique.....	28
II.5.1 Mécanisme d'absorption de la lumière par un semiconducteur au voisinage de la bande interdite.....	28
II.5.2 Absorption intrinsèque de la lumière.....	34
II.6 Préparation des échantillons.....	39

II.7 Résultats de la diffraction X et de l'absorption optique.....	41
II.8 Conclusion.....	50
Références Bibliographiques.....	52

Chapitre III.

Diagrammes de phase des alliages $Zn_{2x}(CuIn)_yMn_{2z}Te_2$, $Zn_{2x}(AgIn)_yMn_{2z}Te_2$ et $(CuIn)_x(AgIn)_yMn_{2z}Te_2$ ($x+y+z=1$)

III.1 Introduction.....	55
III.2 Analyse Thermique Différentielle (ATD).....	56
III.3 Diagrammes Ternaires.....	57
III.4 Diagrammes de Phase.....	61
III.4.1 $(AgIn)_{1-z}Mn_{2z}Te_2$ et $(AgIn)_{1-z}Mn_{2z}Te_2$.....	61
III.4.2 $Zn_{2x}(AgIn)_{1-x}Te_2$	70
III.4.3 $(CuIn)_x(AgIn)_yMn_{2z}Te_2$.....	72
III.4.4 $Zn_{2x}(CuIn)_yMn_{2z}Te_2$	79
III.4.5 $Zn_{2x}(AgIn)_yMn_{2z}Te_2$	83
III.5 Conclusions.....	86
Références Bibliographiques.....	88

Chapitre IV.

Propriétés magnétiques des alliages $(AgIn)_{1-z}Mn_{2z}Te_2$ et $(CuIn)_{1-z}Mn_{2z}Te_2$.

IV.1 Les interactions d'échange.....	92
IV.1.1 Généralités.....	92
IV.1.2 Système à deux électrons.....	94
IV.1.3 Électrons du cristal.....	96
IV.1.3.1 Interactions d'échange entre les électrons d localisés.....	96

IV.1.3.2 Interactions d'échanges entre les électrons d des bandes.....	97
IV.2 Propriétés magnétiques de $Zn_{2x}(AgIn)_yMn_{2z}Te_2$ et	
$Zn_{2x}(CuIn)_yMn_{2z}Te_2$.....	98
IV.2.1 L'ion libre Mn^{2+}	98
IV.2.2 Les ions Mn dans $(AgIn)_{1-z}Mn_{2z}Te_2$ et $(CuIn)_{1-z}Mn_{2z}Te_2$	99
IV.3 Phases magnétiques.....	100
IV.4 Montage Expérimentale.....	105
IV.4.1 Balance de Faraday.....	105
IV.4.2 SQUID.....	109
IV.5 Résultats.....	111
IV.6 Conclusions.....	126
Références Bibliographiques.....	127

Chapitre V.

Etude par diffraction de neutrons des alliages $(AgIn)_{1-z}Mn_{2z}Te_2$ et $(CuIn)_{1-z}Mn_{2z}Te_2$

V.1 Introduction.....	131
V.2 Diffraction des neutrons.....	133
V.2.1 Intensité mesurée dans une expérience de diffraction nucléaire surpoudre.....	133
V.2.1.1 Cas Général.....	133
V.2.1.2 Diffraction nucléaire.....	134
V.2.1.3 Intérêt de la diffraction neutronique. Comparaison avec les rayons X.....	139
V.2.1.3.1 Différences dues au facteur de diffusion atomique.....	139
V.2.1.3.2 Différences dues à l'absorption.....	140
V.2.2 Alliages magnétiques dilués.....	141
V.2.3 Ordre de spins dans le réseau cfc.....	145
V.3 Montage Expérimental.....	147
V.3.1 Le réacteur ORPHEE (Saclay).....	147
V.3.2 Diffractomètre à multicompteur pour poudres à haute résolution 3T2.....	147
V.3.3 Spectromètre trois axes à neutrons froids G4.3.....	150

<u>V.4 Les techniques de modélisation d'un diagramme de diffraction par la poudre: méthodes d'affinement.</u>	152
V.4.1 Relations entre la structure et le diagramme de diffraction.....	152
V.4.2 Application aux diffractogrammes de poudre.....	154
V.4.2.1 La position angulaire θ_{hkl} des raies de diffraction.....	154
V.4.2.2 L'intensité de la raie I_{hkl}	154
V.4.2.3 Le profil de raie $Prof_{hkl}(2\theta)$	155
V.4.3 La méthode de Rietveld.....	160
V.4.3.1 Principe de la méthode.....	160
V.4.3.2 Les paramètres de l'affinement structural.....	161
V.4.3.3 Les critères de convergence.....	162
<u>V.5 Détermination par diffraction neutronique sur poudre de structures cristallographiques des alliages $(AgIn)_{1-z}Mn_{2z}Te_2$ et $(CuIn)_{1z}Mn_{2z}Te_2$.</u>	165
V.5.1 Conditions expérimentales.....	165
V.5.2 Alliages $(CuIn)_{1-z}Mn_{2z}Te_2$	166
V.5.2.1 $(CuIn)_{0.5}MnTe_2$	167
V.5.2.2 $(CuIn)_{0.85}Mn_{0.30}Te_2$	177
V.5.3 Alliages $(AgIn)_{1-z}Mn_{2z}Te_2$	184
V.5.3.1 $(AgIn)_{0.5}MnTe_2$	184
V.5.3.2 $(AgIn)_{0.85}Mn_{0.30}Te_2$	196
V.5.3.3 $(AgIn)_{0.65}Mn_{0.70}Te_2$	212
V.5.4 Discussion.....	221
<u>V.6 Ordre Local: $(AgIn)_{0.5}MnTe_2$.</u>	229
V.6.1 Résultats et discussion.....	230
<u>V.7 Conclusion.</u>	234
Références Bibliographiques.	235
Conclusion générale.	239
Annexes.	242

Chapitre I

Introduction.

L'intérêt croissant suscité par les alliages dits "Semiconducteurs Semimagnétiques" est tout récent. C'est R.R. Galazka [1] parmi d'autres chercheurs qui les a nommés Semiconducteurs Semimagnétiques (SCSM). L'équipe de J.K. Furdyna [2] les appelle Semiconducteurs Magnétiques Dilués (SMD). Le problème, qu'il s'agisse de SCSM ou de SMD, est de décrire la nature intermédiaire des matériaux nouveaux; autrement dit de fixer la place des SMD par rapport à celles des semiconducteurs ordinaires et des semiconducteurs magnétiques proprement dits.

On peut produire ces matériaux à partir d'un semiconducteur ordinaire en remplaçant quelques ions non-magnétiques du semiconducteur par des ions magnétiques tels que les ions Mn, Fe, Cr, etc. On peut les classer notamment en deux grands groupes: les SMD à bande interdite étroite et les SMD à grande bande interdite. Jusqu'à présent, la majeure partie de cette recherche dédiée aux matériaux ci-dessus, a été centrée sur les alliages du type $A_{1-z}^{II}Mn_zB^{VI}$ avec $0 \leq z \leq 1.0$; où $z = 0$ correspond à des semiconducteurs ordinaires et $z = 1.0$ à des semiconducteurs magnétiques dont les propriétés sont au présent bien connues.

Les SMD présentent des analogies avec les semiconducteurs non magnétiques, telles que la variation modulable de la bande interdite, de la masse effective, des paramètres du réseau, etc. à une température donnée en fonction de la composition, mais aussi présentent des propriétés tout à fait originales.

Du fait de la présence, dans le réseau cristallin, d'ions magnétiques, un couplage, nouveau entre les spins des électrons localisés sur les ions et les spins des porteurs mobiles apparaît et modifie considérablement les propriétés électroniques du cristal. Un certain nombre des propriétés physiques très spécifiques de ces composés ont été mises en évidence.

Les SMD possèdent des propriétés magnétiques remarquables, telles que l'apparition d'une phase verre de spins, avec des conglomerats ou "amas" de spins plus ou moins ordonnés, dus à l'état d'alliage magnétique désordonné du cristal.

En l'absence de champ magnétique extérieur, on observe malgré tout des polarons magnétiques liés [3]; d'autre part, l'évolution de la largeur de la bande interdite en fonction de la

température dépend de la composition, dans sa partie linéaire à haute température, d'une manière beaucoup plus forte que dans les semiconducteurs non magnétiques.

La structure électronique des ions manganèse comporte cinq électrons d non appariés formant la couche $3d^5$ et produisant un moment magnétique. L'existence de ces moments localisés au sein du semiconducteur, comme dans le cas de $A_{1-z}^{II}Mn_zB^{VI}$, conduit à la modification de sa structure de bande par l'interaction d'échange des électrons $3d^5$ du Mn avec ceux des niveaux d'impuretés qui conduisent à un dédoublement de leurs niveaux électroniques par l'action d'un champ magnétique. C'est cette interaction d'échange $sp-d$ qui est responsable des phénomènes physiques faisant intervenir les électrons des bandes de conduction et de valence (par exemple les phénomènes de magnéto-transport liés aux transitions interbandes), les niveaux des excitons (par exemple l'énorme rotation Faraday) et les niveaux d'impuretés (par exemple le polaron magnétique lié, gigantisme de la magnéto-résistance négative amplifiée, sous l'action d'un champ magnétique faible $\sim 6T$, d'environ 6 ordres de grandeur).

Ce vaste ensemble d'effets nouveaux (électriques, optiques et magnétiques) des SMD, dont beaucoup d'ailleurs restent encore incompris, a trouvé récemment une voie de développement prometteuse avec les super-réseaux et hétérostructures SMD préparés par épitaxie de jet moléculaire (MBE), comme par exemple le cas de $Zn_{1-x}Mn_xSe/ZnSe/Zn_{1-x}Mn_xSe$ [4] où l'on retrouve le gigantisme de l'effet Zeeman des super-réseaux à grande bande interdite, comparé à leurs homologues non magnétiques.

Des exposés plus détaillés sur les propriétés des SMD peuvent être trouvés dans différents écrits spécialisés [2,5-9]. On constate que la plupart des travaux sur les SMD mettent l'accent sur l'emploi du Mn comme composant magnétique. Le travail que nous avons entrepris correspond à d'autres alliages magnétiques dilués à base aussi de Mn, mais cette fois-ci alliages quaternaires ou "pentatéraux" dont nous exposerons les propriétés que nous avons étudiées.

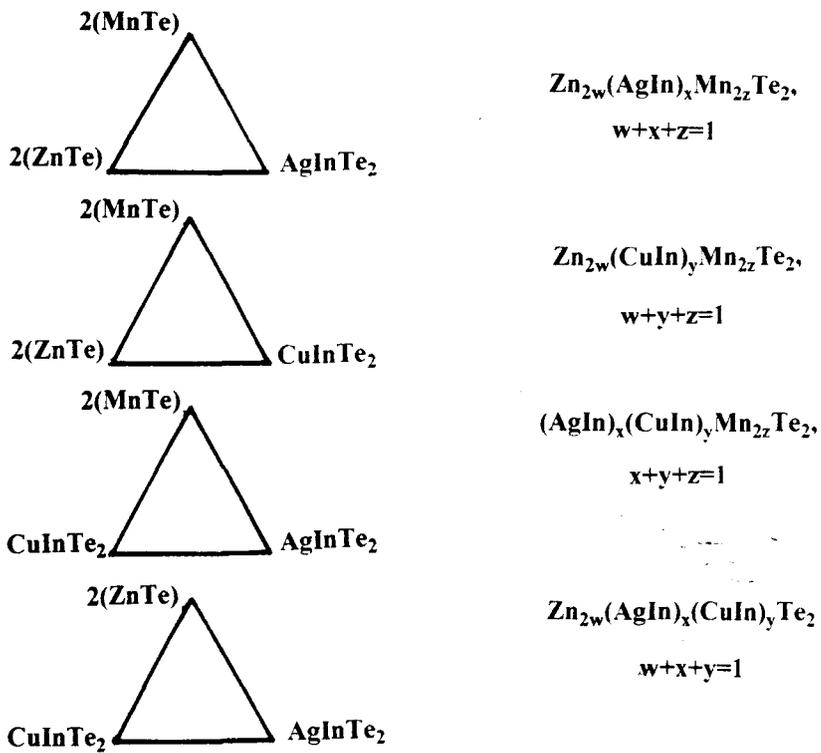
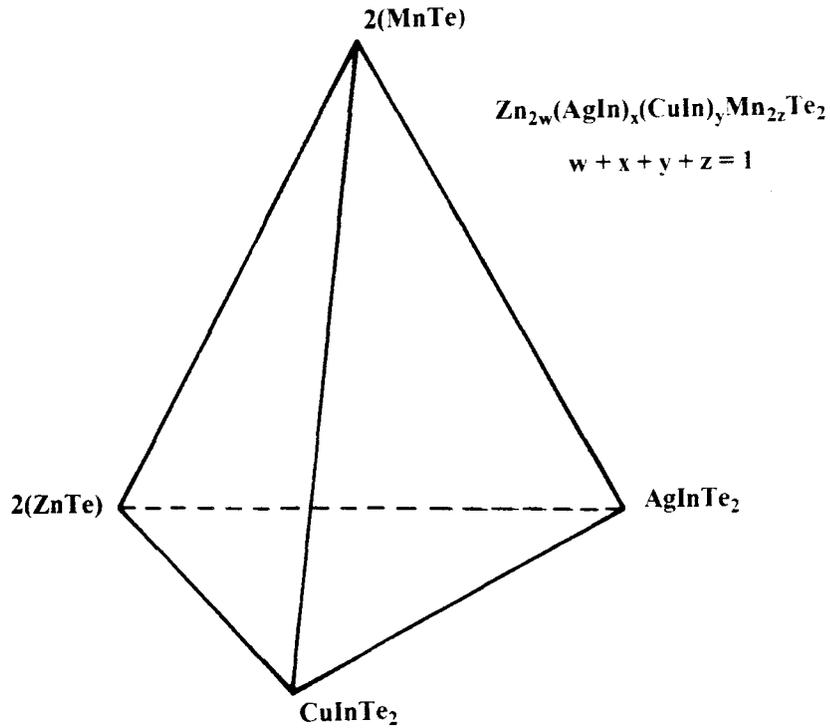


Figure I.1: a) Le système $\text{Zn}_{2w}(\text{AgIn})_x(\text{CuIn})_y\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ où $w + x + y + z = 1$. b) Les quatre sous-systèmes $\text{Zn}_{2x}(\text{CuIn})_y\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$, $\text{Zn}_{2x}(\text{AgIn})_y\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$, $(\text{AgIn})_x(\text{CuIn})_y\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ et $\text{Zn}_{2w}(\text{CuIn})_x(\text{AgIn})_y\text{Te}_2$.

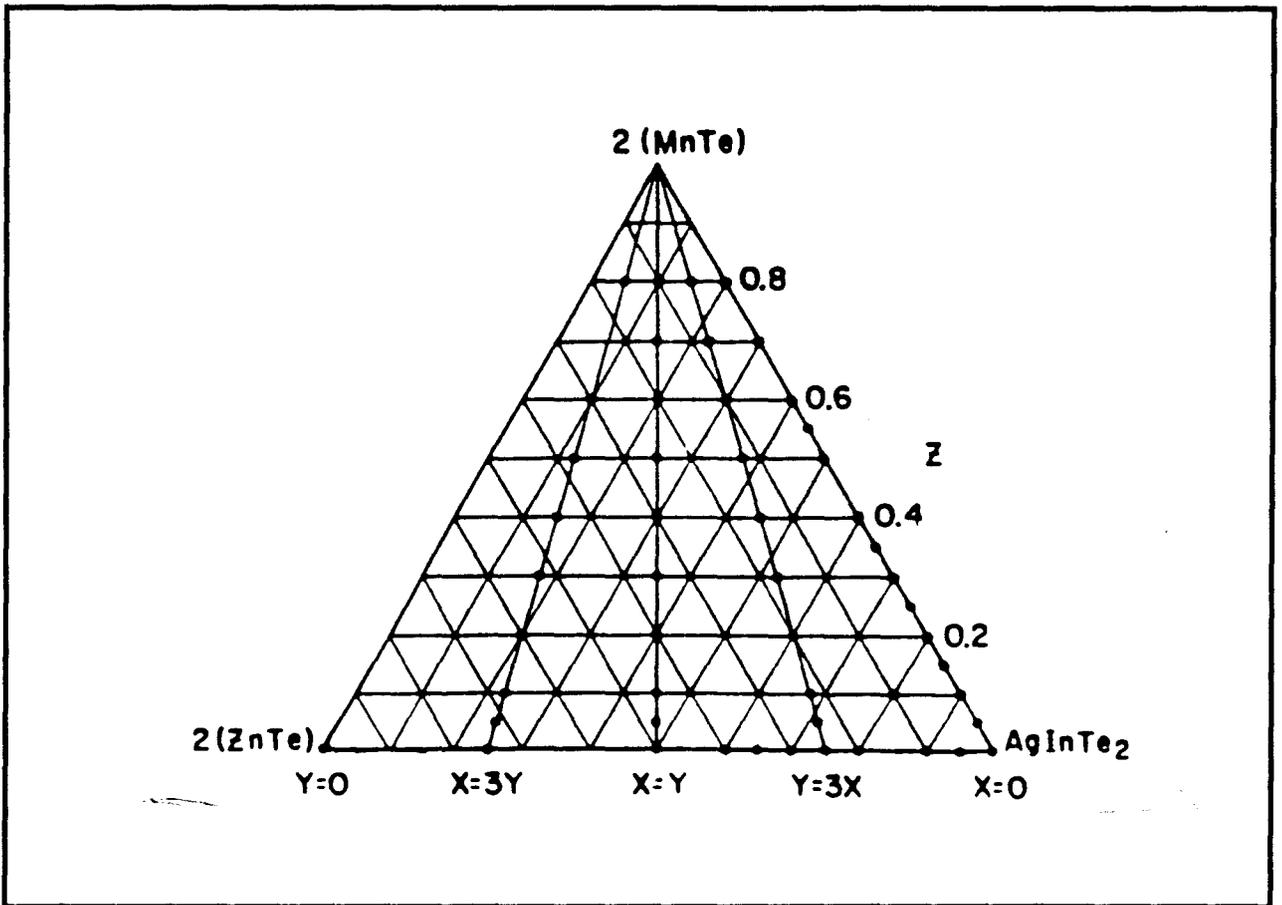


Figure I.2: $Zn_{2x}(AgIn)_yMn_{2z}Te_2$ [$x+y+z=1$].

Dans la production d'un alliage à liaison tétraédrique aux propriétés semiconductrices, il faudra respecter la neutralité électrique. Les ions magnétiques, en moyenne, doivent y substituer les cations non-magnétiques sans changement de valence. Dans les travaux que l'on a signalé, il y a la plupart du temps remplacements d'éléments divalents tels que le Zn, Hg, Cd, etc., par le Mn divalent.

Néanmoins, il est possible d'arriver à des alliages analogues à partir des composés $A^I B^{III} C_2^{VI}$ de structure chalcopyrite, les composés ternaires analogues aux composés $A^{II} B^{VI}$. Quand l'ion magnétique que l'on doit introduire est divalent, tel que le manganèse dans notre cas, pour respecter la neutralité électrique, les cations A^I et B^{III} doivent être substitués par deux atomes

Mn; ce qui donne pour résultat des alliages de la forme $(A^I B^{III})_{1-z} Mn_z C_2^{VI}$, ou encore d'une façon plus générale $A_{2x}^{II} (B^I C^{III})_y Mn_{2z} D_2^{VI}$, où $x+y+z=1$.

Des exemples de ces alliages sont: $Zn_{2x}(CuIn)_y Mn_{2z} Te_2$, $Zn_{2x}(AgIn)_y Mn_{2z} Te_2$, $Cd_{2x}(CuIn)_y Mn_{2z} Te_2$, $Cd_{2x}(CuGa)_y Mn_{2z} Te_2$, etc.

La composition du système $Zn_{2w}(AgIn)_x(CuIn)_y Mn_{2z} Te_2$ avec $w + x + y + z = 1$, peut être représentée à l'aide d'un tétraèdre régulier dont les quatre sommets sont occupés respectivement par les composés $2(ZnTe)$, $AgInTe_2$, $CuInTe_2$ et $2(MnTe)$. Ce tétraèdre est montré sur la figure I.1. Les sous-systèmes $Zn_{2w}(CuIn)_y Mn_{2z} Te_2$, $Zn_{2w}(AgIn)_y Mn_{2z} Te_2$, $(AgIn)_x(CuIn)_y Mn_{2z} Te_2$, et $Zn_{2w}(CuIn)_x(AgIn)_y Te_2$ forment les quatre faces du tétraèdre. Nous mettrons l'accent sur les SMD, qui forment l'objet principal de cette thèse; pour cela nous avons entrepris l'étude des trois premiers sous-systèmes ci-dessus dans le domaine de composition correspondant à un alliage homogène.

Dans la figure I.2, on montre comme exemple l'une des faces, celle correspondant à $Zn_{2x}(AgIn)_y Mn_{2z} Te_2$. Chaque point du triangle correspond à une composition spécifique pour une valeur particulière de x , y et z en coordonnées triangulaires. Dans ce diagramme, les trois côtés du triangle représentent respectivement les trois alliages ternaires $Zn_{1-z} Mn_z Te$, $(AgIn)_{1-z} Mn_{2z} Te_2$ et $Zn_{2x}(AgIn)_{1-x} Te_2$. De plus, une droite quelconque qui part du sommet supérieur $2(MnTe)$, jusqu'à un point de la base de ce triangle, représente une relation de composition x/y donnée. Pour comparer aisément les résultats, la plupart des échantillons sont produits pour des rapports x/y constants tels que $x = 0$, $x = 3y$, $x = y$, $y = 3x$, $y = 0$, etc.

La suite de ce mémoire s'articule de la manière suivante.

Au deuxième chapitre on commencera par une introduction détaillant d'une part les modes de préparation des échantillons des alliages utilisés, et d'autre part les méthodes d'analyses des résultats par des rayons X et d'absorption optique. On y annexe une publication que nous avons faite précisant les conditions d'équilibre, les limites de la solution solide, la variation des paramètres du réseau et de la bande interdite avec la composition obtenue à partir des résultats des

rayons X et d'absorption optique à la température ambiante. On précise les différentes phases cristallographiques existantes pour les systèmes $Zn_{2x}(CuIn)_yMn_{2z}Te_2$ et $Zn_{2x}(AgIn)_yMn_{2z}Te_2$ [10].

Le troisième chapitre est consacré aux spécifications de la procédure expérimentale utilisée pour les mesures de l'Analyse Thermique Différentielle (ATD). On y joint nos publications sur les diagrammes de phase des systèmes $Zn_{2x}(AgIn)_yMn_{2z}Te_2$, $Zn_{2x}(CuIn)_yMn_{2z}Te_2$ et $(AgIn)_x(CuIn)_yMn_{2z}Te_2$ [11-15].

Le quatrième chapitre contient une publication qui traite des propriétés magnétiques des alliages $(CuIn)_{1-z}Mn_{2z}Te_2$ et $(AgIn)_{1-z}Mn_{2z}Te_2$ [16]. Nous y avons montré, à partir des mesures de la susceptibilité magnétique en fonction de la température, comment l'histoire thermique (recuit) influe sur le comportement magnétique de ces alliages.

Au cinquième chapitre on expose les résultats de diffraction des neutrons en fonction de la température des alliages $(CuIn)_{1-z}Mn_{2z}Te_2$ ($z = 0.15$; $z = 0.50$) et $(AgIn)_{1-z}Mn_{2z}Te_2$ ($z = 0.15$; $z = 0.35$; $z = 0.50$). Les analyses structurales par la méthode de Rietveld de $(AgIn)_{0.5}MnTe_2$ et $(CuIn)_{0.5}MnTe_2$, présentées dans ce chapitre ont permis de clarifier la façon pour les atomes manganèse de se placer sur les sites cationiques. On a établi, contrairement à ce qui était précédemment admis, que la répartition des atomes manganèse est complètement aléatoire. Dans le cas des échantillons $z = 0.5$ à très basse température on a constaté qu'en plus des raies nucléaires correspondantes à la blende, il apparaît des pics dus à un ordre local antiferromagnétique.

On conclut, en précisant les principaux résultats obtenus dans cette étude et les perspectives pour l'avenir.

Références citées dans le chapitre I

1. R.R. Galazka, Proceeding of the 14th International Conference on the Physics of Semiconductors, Edinburgh ,(1978).
2. J.K. Furdyna, J. Appl. Phys. 64(4), R29, (1978).
3. 10. Y. Shapira, Diluted Magnetic (Semimagnetic) Semiconductors, Edited by R.L. Aggarwal, J.K. Furdyna and S. Von Molnar. (Materials Research Society, Pittburgh, PA), Vol. 89, (1987).
4. L.A. Kolodziejski, R.L. Gunshor, T.C. Bonsett, R. Venkatasubramanian, S. Datta, R.B. Bylsma, W.M. Becker, and N. Otsuka, Appl. Phys. Lett. 47, 169 (1985).
5. J.A. Gaj, J. Phys. Soc. Jpn. 49 , Suppl; A, 797 ,(1980).
6. P.J. Ford, Contemp. Phys. 23 , 141 (1982).
7. N.B. Brandt and V.V. Moschalkov, Adv. Phys. 33 , 193, (1984).
8. J.K. Furdyna, J. Vac. Sci. Technol. 21 , 220, (1982).
9. T. Dietl, Solid Stat. Science 24 , 344, (1981).
10. Champa Neal, John C. Wooley, Rafael Tovar and Miguel Quintero, J. Phys. D : Appl. 22 , 1347 (1989).
11. M. Quintero, P. Grima, R. Tovar, G.S. Pérez, and J.C. Woolley, Phys. Stat. Sol. (a) 107 , 205 (1988).
12. R. Tovar, M. Quintero, P. Grima, and J.C. Woolley, Phys. Stat. Sol (a) 115 , 157, (1989).
13. M. Quintero, R. Tovar, M. Deshi, and J.C. Woolley, Phys. Stat. Sol (a) 115 , 157, (1989).
14. R. Tovar, M. Quintero, C. Neal, and J.C. Woolley, J. Crystal Growth, 106 , 629, (1990).
15. R. Tovar, M. Quintero, C. Neal, and J.C. Woolley, J. Electrochem. Soc. 137(7) , 2327, (1990).
16. G. Lamarche, J.C. Woolley, R. Tovar, M. Quintero, and V. Sagredo, J. Magn. Magn. Mater 80(2-3) , 321 (1989).

Chapitre II
Structure Cristalline et Propriétés Optiques des alliages
 $Zn_{2x}(AgIn)_yMn_{2z}Te_2$ et $Zn_{2x}(CuIn)_yMn_{2z}Te_2$
($x = y = z = 1$).

Chapitre II.

Structure cristalline et propriétés optiques des alliages

$Zn_{2x}(AgIn)_yMn_{2z}Te_2$ et $Zn_{2x}(CuIn)_yMn_{2z}Te_2$.

II.1 Introduction

II.2 Structure Cristalline.

II.2.1 Blende de zinc ZnS.

II.2.2 Structure de la chalcopyrite $CuFeS_2$.

II.3 Paramètres du Réseau et facteurs de structure.

II.3.1 Blende.

II.3.2 Chalcopyrite.

II.3.3 Structure NiAs.

II.4 Structure de Bande.

II.4.1 Blende ZnS.

II.4.2 Chalcopyrite.

II.5 Absorption Optique.

II.5.1 Mécanisme d'absorption de la lumière par un semiconducteur au voisinage de la bande interdite.

II.5.2 Absorption intrinsèque de la lumière.

II.6 Préparation des échantillons.

II.7 Résultats de la diffraction X et de l'absorption optique.

Références Bibliographiques.

II.1 Introduction

Dans ce chapitre sont rassemblés les résultats obtenus par diffraction de rayons X et par absorption optique sur les alliages $Zn_{2x}(AgIn)_yMn_{2z}Te_2$ et $Zn_{2x}(CuIn)_yMn_{2z}Te_2$ où $x+y+z=1$.

Nous rappelons d'abord les différentes structures cristallines présentées par ces alliages. Ensuite, après avoir rappelé les différents mécanismes d'absorption de la lumière par un semiconducteur au voisinage de la bande interdite, nous présenterons la structure de bande, telle qu'elle est reportée dans la bibliographie, des semiconducteurs de structure cubique ZnS et de structure quadratique du type $CuFeS_2$.

Au dernier paragraphe, nous avons joint, un article identifié "A", où nous décrivons comment sont déterminées les conditions d'équilibre, les limites des solutions solides, la variation des paramètres cristallins et de la largeur de la bande interdite avec la composition, à partir des résultats de rayons X et d'absorption optique à température ambiante. On y traite aussi les différentes phases cristallographiques existantes des systèmes $Zn_{2x}(AgIn)_yMn_{2z}Te_2$ et $Zn_{2x}(CuIn)_yMn_{2z}Te_2$.

II.2 Structure Cristalline.

II.2.1 Blende de zinc ZnS.

Les structures adamantines possèdent une coordination tétraédrique à quatre électrons en moyenne par atome (Règle de Grim-Sommerfeld) [1]. Parmi ces structures, la plus simple est celle du diamant dont la maille primitive est cubique à faces centrées [cfc] avec une base à deux atomes identiques placés l'un à $(0,0,0)$ et l'autre à $(1/4,1/4,1/4)$. La liaison tétraédrique de cette structure est représentée sur la figure II.1.a. Chaque atome a quatre plus proches voisins et douze seconds plus proches voisins. La maille élémentaire contient huit atomes. C'est la structure dans laquelle cristallisent les éléments du groupe IV-A (C, Si, Ge, Sn).

Les composés binaires $A^{III}-B^V$ et $A^{II}-B^{VI}$ cristallisent couramment dans la structure de la blende de zinc ZnS. Cette structure, dont le groupe spatial est $F\bar{4}3m$, peut être vue

comme un ensemble de deux sous-réseaux cubiques à faces centrées cfc de même paramètre a , l'un d'anions (V ou VI) et l'autre de cations (III ou II), imbriqués l'un dans l'autre. Les deux sous-réseaux sont décalés d'un quart de diagonale du cube (figure II.1.b). La maille élémentaire contient un tétraèdre où un cation A, placé dans la position $(1/4, 1/4, 1/4)$ est entouré de quatre anions B plus proches voisins [placés sur les sites $(0,0,0)$, $(0,1/2,1/2)$, $(1/2,0,1/2)$ et $(1/2,1/2,0)$], dont il est distant $\sqrt{3}a/4$. Les anions occupent la moitié des sites tétraédriques (quatre plus proches voisins) et tous les sites octaédriques (six seconds plus proches voisins).

La maille élémentaire, de volume a^3 comporte quatre motifs AB, avec les cations A placés dans:

$$(4c) \quad (1/4, 1/4, 1/4); (1/4, 3/4, 3/4); (3/4, 1/4, 3/4); (3/4, 3/4, 1/4),$$

et les anions B:

$$(4a) \quad (0,0,0);(1/2,1/2,0);(0,1/2,1/2);(1/2,0,1/2) \text{ [ces positions sont équivalentes]}$$

La maille primitive, de volume $a^{3/4}$, comporte un motif de deux atomes, un cation A (en $a/4$ (111)) et un anion B en (000). La structure blende de zinc n'a pas de centre de symétrie (ou d'inversion).

II.2.2 Structure de la chalcopyrite CuFeS_2 .

Les composés ternaires $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$, analogues isoélectroniques des composés semiconducteurs binaires $\text{A}^{\text{II}}\text{-B}^{\text{VI}}$, présentent pour leur part la structure quadratique chalcopyrite. Cette structure est un super-réseau de la blende. On peut l'obtenir en faisant une substitution ordonnée dans le sous-réseau cationique où deux cations différents A^{I} et B^{III} remplacent deux cations identiques. Chaque anion C a une liaison covalente avec deux cations A et deux cations B, tandis que chaque cation est coordonné tétraédriquement pour quatre anions [1,2]. Parmi ces composés, on compte CuFeS_2 , CuInS_2 , CuInSe_2 , CuInTe_2 , AgInTe_2 ,

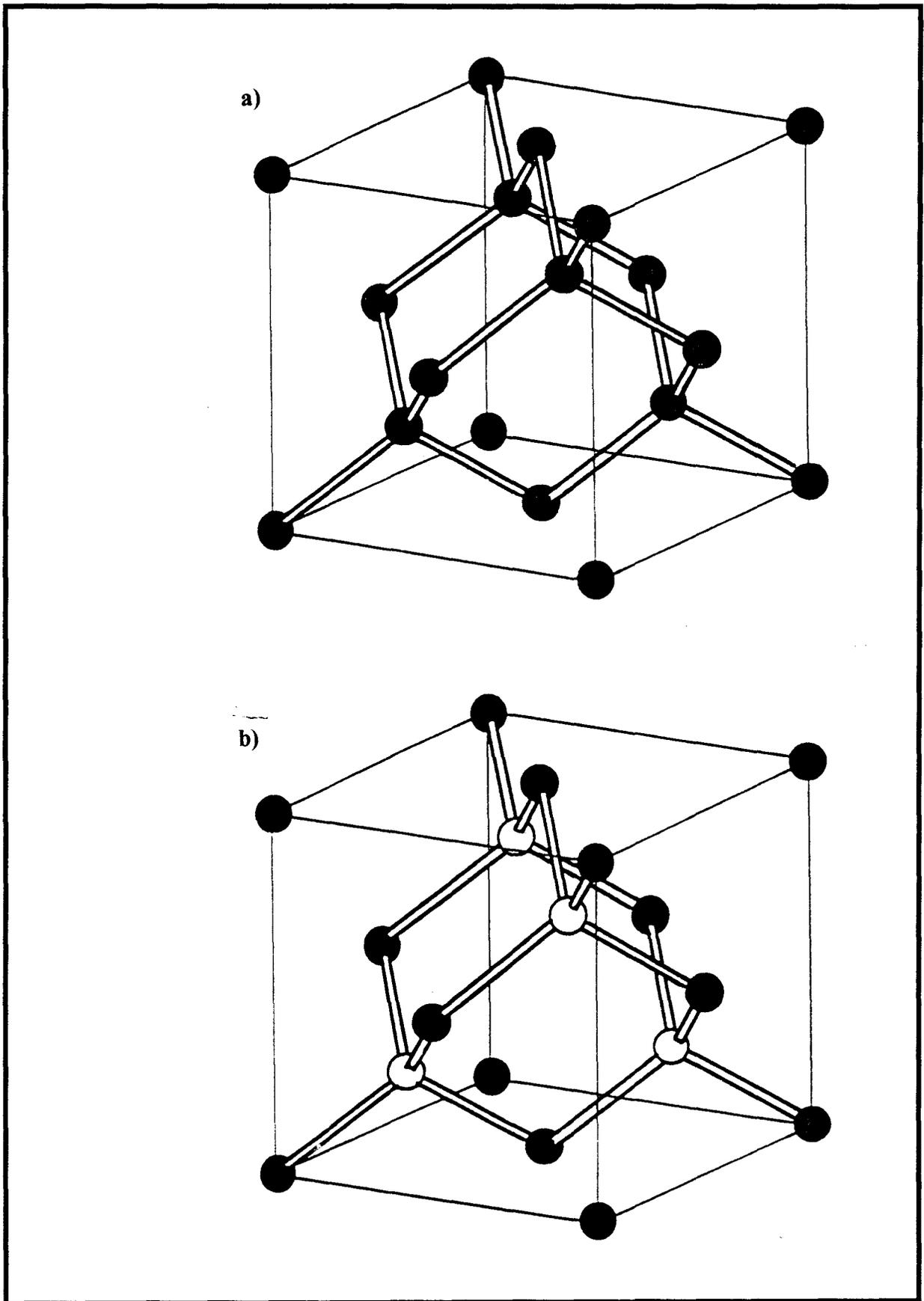


Figure II.1: Structures cristallines: a) du diamant; b) de la blende

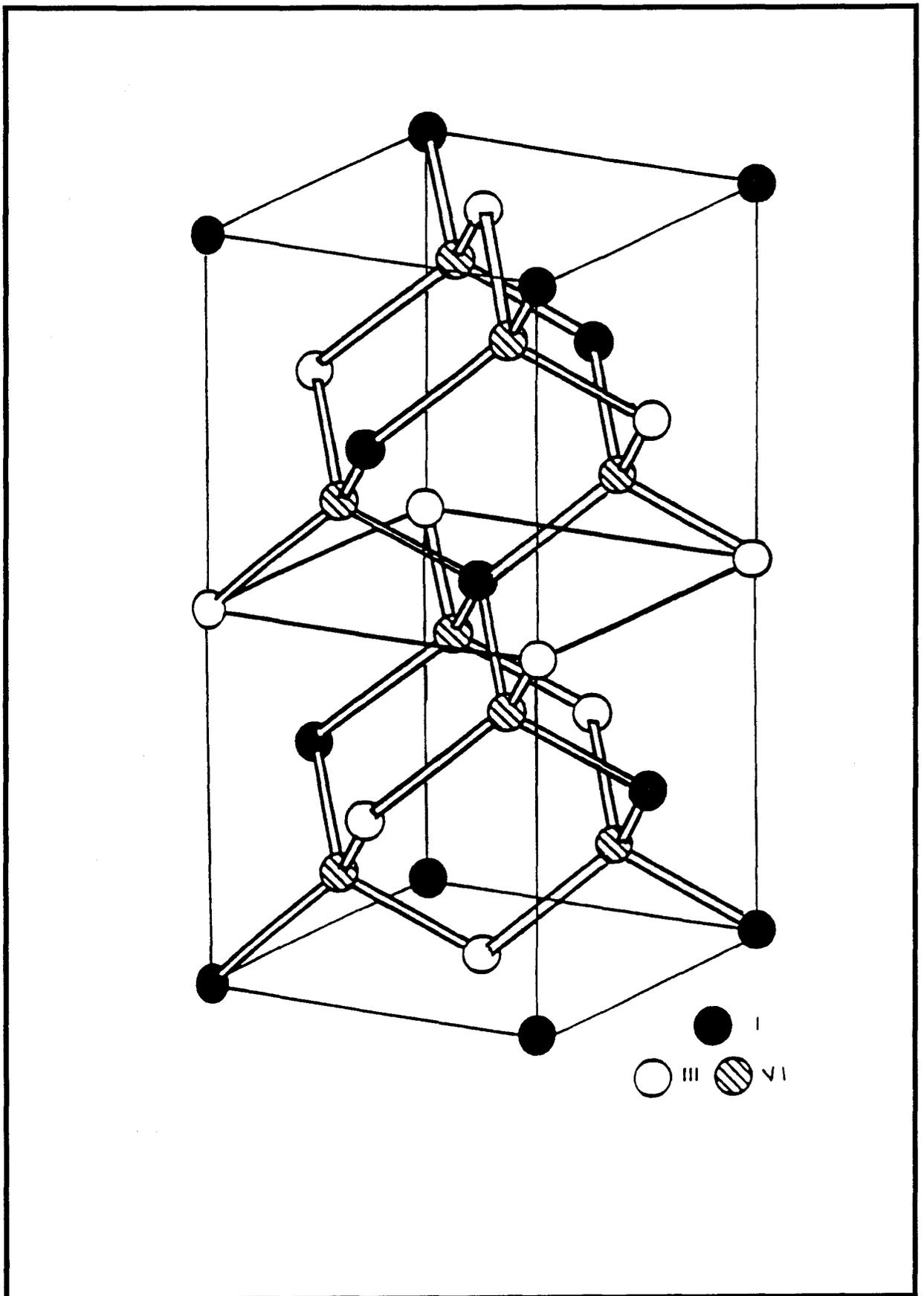


Figure II.2: Structure cristalline de la chalcopyrite

AgGaSe₂, etc. Bien entendu, d'autres familles sont possibles, comme les composés A^{II}B^{IV}C₂^V.

Dans la maille primitive de la chalcopyrite, il y a deux molécules ABC₂ soit au total huit atomes. Sa maille élémentaire centrée, qui comporte seize atomes, peut être divisé en deux mailles pseudo-cubiques par le plan $z = c/2$ (figure II.2). On peut s'arranger pour que les huit atomes de la maille primitive correspondent à la maille cubique inférieure. Cette structure est décrite dans le groupe d'espace $I\bar{4}2d$ avec les positions atomiques suivantes [positions équivalentes: (0,0,0); (1/2,1/2,1/2)]:

Cation A (I ou II)	(4a)	(0,0,0); (0,1/2,1/4)
Cation B (III ou IV)	(4b)	(0,0,1/2); (0,1/2,3/4)
Anion C (V ou VI)	(8d)	(x,1/4,1/8); (1-x,3/4,1/8); (1/4,x+1/2,3/8);(3/4,1/2-x,3/8).

Il y a des différences structurales importantes entre la chalcopyrite et la blende. D'abord, dans la chalcopyrite il y a deux sous-réseaux cationiques, donc deux liaisons chimiques A-C et B-C entre les plus proches voisins avec en général une longueur de liaison R_{AC} différent de R_{BC} . Ensuite, une diminution de la symétrie qui se traduit par deux types de distorsions de la structure quadratique. La première, celle de la déviation du rapport c/a de la valeur idéale pour la structure cubique ($c/a = 2$); et la deuxième qui est liée au déplacement x de la position réelle des anions par rapport à la position idéale qu'ils ont dans un tétraèdre régulier AC₄ ou BC₄. Pour la blende $x = 1/4$, tandis que pour la chalcopyrite ce paramètre s'éloigne légèrement de la valeur précédente à cause de la présence de deux cations différents autour de l'anion. Celui-ci occupe une position d'équilibre plus proche de l'un des cations que de l'autre.

II.3 Paramètres du Réseau et facteurs de structure.

II.3.1 Blende.

Pour les échantillons de structure blende, on a déterminé les paramètres du réseau à partir des diagrammes de diffraction de poudres. Pour cela on a appliqué la condition de Bragg. Comme il s'agit d'une structure cubique on peut l'exprimer comme:

$$a^2 = \frac{N\lambda^2}{4\sin^2\theta} \quad (\text{II.1})$$

ici a est le paramètre du réseau tandis que λ et θ sont respectivement la longueur d'onde des rayons X et l'angle de Bragg. $N = h^2 + k^2 + l^2$ est un nombre entier où h, k, l sont les indices de Miller de la famille de plans réticulaires considérés.

Dans le cas d'un réseau cubique simple toutes les combinaisons possibles de h, k, l sont permises. Pour un réseau cfc il faut que les indices de Miller soient tous pairs, ou tous impairs.

Pour une structure blende de zinc ZnS les conditions de réflexion sont les suivantes :

Type A

h, k, l tous impairs

$$h + k + l = 4n \pm 1$$

$$I \propto |F_{(h,k,l)}|^2 = 16(f_A^2 + f_B^2) \quad (\text{II.2.A})$$

Type B

h, k, l tous pairs

$$h + k + l = 4n \pm 2$$

$$I \propto |F_{(h,k,l)}|^2 = 16(f_A - f_B)^2 \quad (\text{II.2.B})$$

Type C

h, k, l tous pairs

$$h + k + l = 4n$$

$$I \propto |F_{(h,k,l)}|^2 = 16 (f_A + f_B)^2 \quad (\text{II.2.C})$$

II.3.2 Chalcopyrite.

Pour la structure quadratique la distance entre deux plans réticulaires et parallèles en fonction des indices de Miller est donnée par :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left(\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) \quad (\text{II.3})$$

ici a et c sont les paramètres du réseau.

Si à partir de l'expression (II.1) on utilise la loi de Bragg on arrive à :

$$Q^2 = \frac{4 \sin^2 \theta}{\lambda^2} = \left(\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) \quad (\text{II.4})$$

$$Q^2 = N_1 A + N_2 C \quad (\text{II.5})$$

$$\text{où } A = \frac{1}{a^2} \text{ et } C = \frac{1}{c^2}; N_1 = h^2 + k^2 \text{ et } N_2 = l^2$$

Les équations pour calculer les paramètres du réseau sont:

$$\sum Q^2 = A \sum N_1 + C \sum N_2 \quad (\text{II.6})$$

$$\sum Q^2 N_2 = A \sum N_1 N_2 + C \sum N_2^2 \quad (\text{II.7})$$

Pour le calcul des paramètres de réseau à partir de clichés de poudre, nous avons utilisé un programme [3] qui résout simultanément les équations (II.6) et (II.7). L'optimisation des paramètres est obtenue par la méthode des moindres carrés.

Pour la chalcopyrite, dans le cas où $x = 1/4$, on a les conditions de réflexion suivantes:

Type A

$$h + k + l = 2n$$

$$2h + l = 4n$$

h, k impairs, l pair (multiplicité 1)

$$I \propto |F_{(h,k,l)}|^2 = 16 [(f_A + f_B)^2 + 4f_C^2] \quad (\text{II.8.A})$$

Type B

$$h + k + l = 2n$$

$$2h + l = 4n$$

h, k, l tous pairs, l multiplicité 2 avec $h + k + l/2$ multiplicité 1

$$I \propto |F_{(h,k,l)}|^2 = 16 [f_A + f_B - 2f_C]^2 \quad (\text{II.8.B})$$

Type C

$$h + k + l = 2n$$

$$2h + l = 4n$$

h, k, l tous pairs, l multiplicité 2 avec $h + k + l/2$ multiplicité 2

$$I \propto |F_{(h,k,l)}|^2 = 16 [f_A + f_B + 2f_C]^2 \quad (\text{II.8.C})$$

Type D

$$h + k + l = 2n$$

$$2h + l = 4n \pm 1$$

h, k de parité contraire, l impair

$$I \propto |F_{(h,k,l)}|^2 = 8 [f_A - f_B]^2 \quad (\text{II.8.D})$$

Les réflexions de type A, B et C sont dérivées de la structure cubique analogue et sont appelées réflexions de structure. Ces réflexions ont pour la chalcopyrite les mêmes facteurs de structure que pour la blende à condition de remplacer A et B par un atome moyen. Les réflexions D supplémentaires sont appelées réflexions d'ordre ou de surstructure, puisqu'elles dépendent de l'ordre cationique et donc n'ont pas de contrepartie cubique.

II.3.3 Structure NiAs.

Beaucoup de composés AB, où A est un métal de transition et B est un élément intermétallique, cristallisent dans cette structure (fig. II.3). Le MnTe, dont les paramètres de réseau sont $a = 4.1429\text{\AA}$ et $c = 6.7031\text{\AA}$ ($c/a = 1.62$), présente la structure hexagonale NiAs. Le groupe spatial est $P 6_3 m c$.

Les positions atomiques sont les suivantes:

$$A : \quad (2a) \quad (0,0,0); (0,0,1/2)$$

$$B : \quad (2b) \quad (1/3,2/3,u); (2/3,1/3,u+1/2)$$

Si $u = 1/4$, chaque atome B est entouré par six atomes A situés aux sommets d'un prisme trigonal. Pour la structure NiAs, on a les conditions de réflexions suivantes:

Type A

h, k, l sans conditions, $l = 2n$, $h - k \neq 3n$

$$I \propto |F_{(h,k,l)}|^2 = [2f_A + f_B]^2 \quad (\text{II.9.A})$$

Type B

h, k, l sans conditions, $l = 4n$

$$I \propto |F_{(h,k,l)}|^2 = \begin{cases} \text{Si } h - k \neq 3n \Rightarrow [2f_A - f_B]^2 \\ \text{Si } h - k = 3n \Rightarrow [2f_A + 2f_B]^2 \end{cases} \quad (\text{II.9.B})$$

Type C

h, k, l sans conditions, l impair

$$I \propto |F_{(h,k,l)}|^2 = 3f_B^2 \quad (\text{II.9.C})$$

h, k, l sans conditions, l pair ($l = 4n \pm 2$)

$$I \propto |F_{(h,k,l)}|^2 = \begin{cases} \text{Si } h - k \neq 3n \Rightarrow [2f_A + f_B]^2 \\ \text{Si } h - k = 3n \Rightarrow [2f_A - 2f_B]^2 \end{cases} \quad (\text{II.9.D})$$

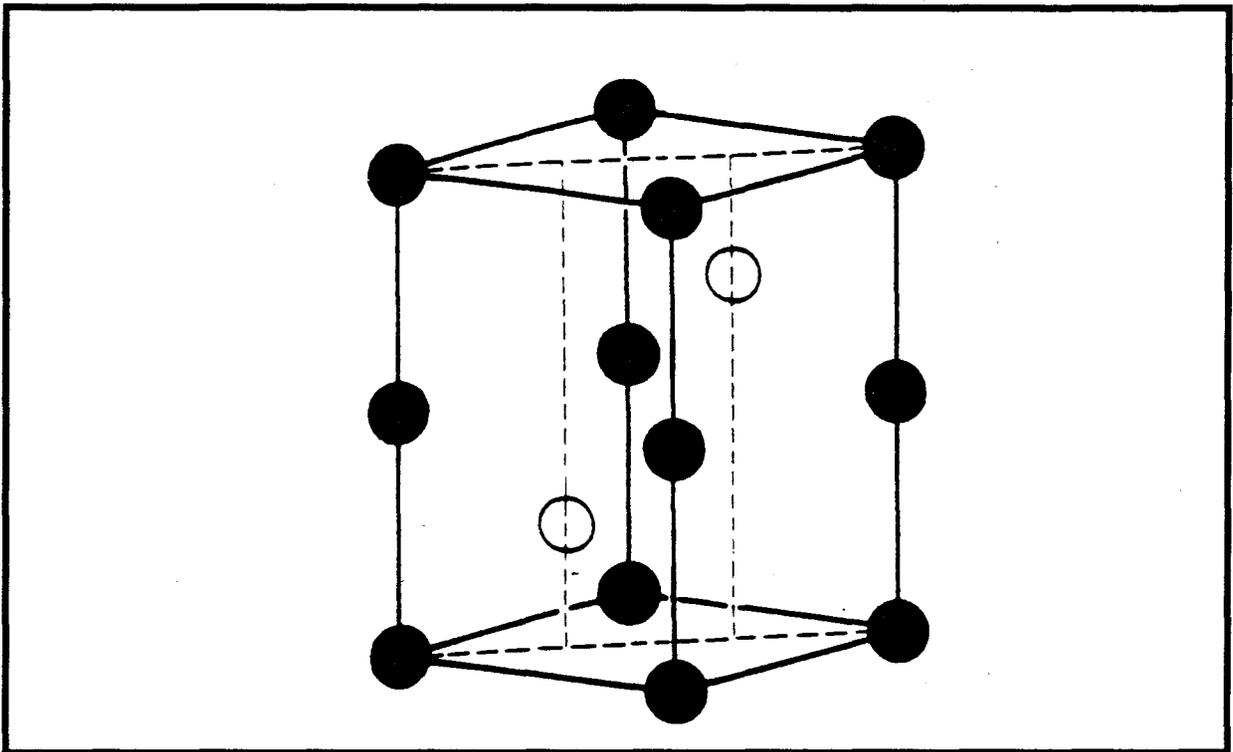


Figure II.3: Structure hexagonale du NiAs.

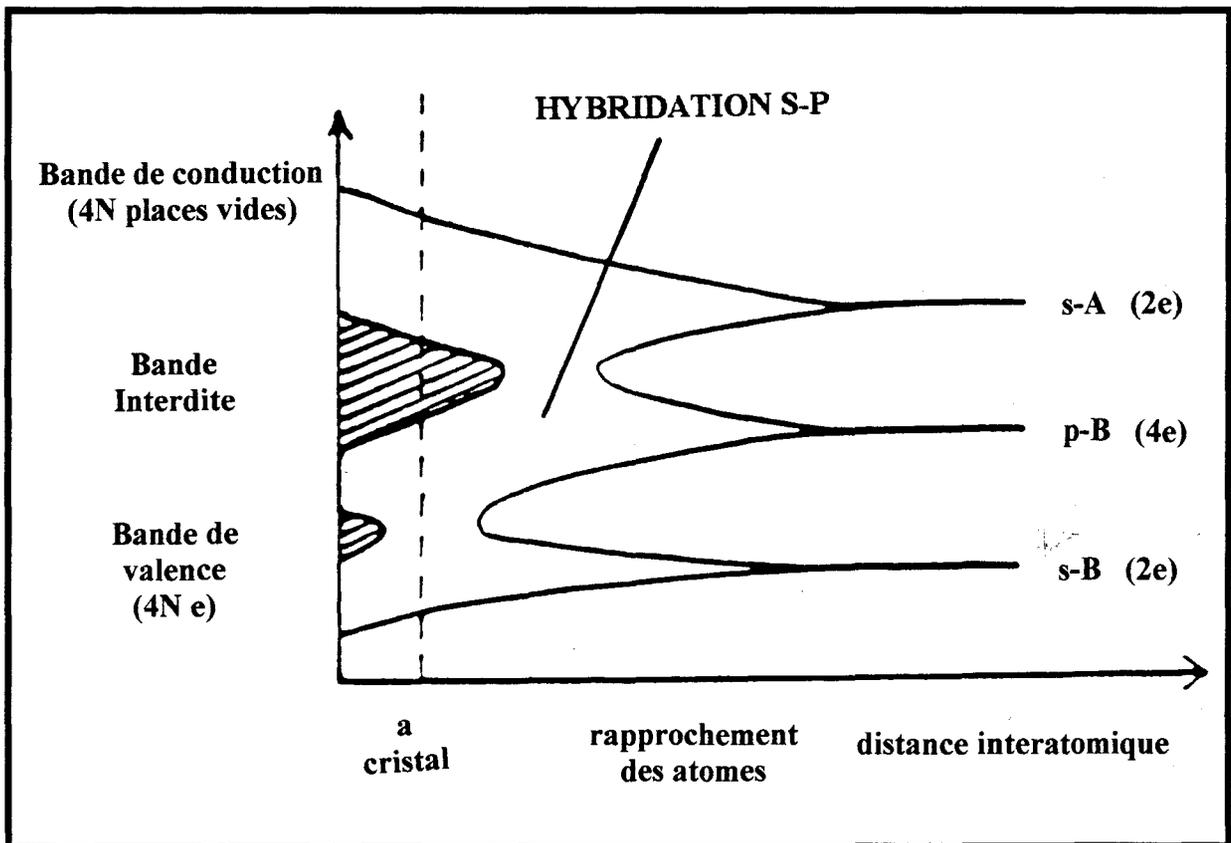


Figure II.4: Hybridation s-p dans les semiconducteurs $A^{II}B^{VI}$.

II.4 Structure de Bande.

II.4.1 Blende ZnS.

Dans les semiconducteurs A^{II}B^{VI} de structure blende, lors de la formation du cristal, les atomes A^{II} et B^{VI} se trouvent rapprochés de telle façon que leurs orbitales les plus extérieures se chevauchent. Ce chevauchement s'opère entre les orbitales s-A^{II}, s-B^{VI} et p-B^{VI}, de façon à assurer les liaisons tétraédriques par la formation d'orbitales hybrides s-p avec quatre électrons par atome: hybridation. Pour le cristal, la bande hybride s-p a 4N électrons: c'est la bande de valence, qui est pleine. La figure II.4 illustre de façon schématique le processus de chevauchement et d'établissement des bandes. L'autre bande vide est la bande de conduction, séparée de la bande de valence par la bande interdite.

L'Hamiltonien électronique total du cristal à s électrons s'écrit:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^s \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i, \vec{R}_A} \left(-\frac{Z_A e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|} \right) + \sum_{i, \vec{R}_B} \left(-\frac{Z_B e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_B|} \right) + \sum_i \sum_j \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{II.10})$$

Dans cette expression le premier terme représente l'énergie cinétique des électrons, les deux termes suivants correspondent aux interactions Coulombiennes entre les électrons i (délocalisés et de coeur dont la position est \vec{r}_i) et les noyaux (A, B dont les positions sont \vec{R}_A et \vec{R}_B), le dernier terme représente les interactions Coulombiennes entre les électrons.

Il se ramène à l'Hamiltonien à un électron (approximation monoélectronique):

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} p^2 + V(\vec{r}) \quad (\text{II.11})$$

dont les solutions sont les ondes de Bloch[4].

$$\psi_{no} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} |jm_j\rangle$$

$V(\vec{r})$ est le potentiel cristallin, périodique et invariant pour toutes les opérations de symétrie du cristal. $V(\vec{r})$ traduit notamment toutes les interactions d'échange.

L'expérience et diverses méthodes de calcul de structure de bandes [5,6] ont montré que, pour les semiconducteurs A^{II}-B^{VI} de structure blende, la bande interdite est directe. Les deux électrons de valence de A et les six électrons de valence de B ont une configuration s-p³. La figure II.5 montre la structure de bande des semiconducteurs A^{II}-B^{VI} de structure blende.

II.4.2 Chalcopyrite.

Dans une première approximation, la structure de bande des chalcopyrites se déduit de celle des binaires équivalents [A^{II}-B^{VI}] décrite dans la première zone de Brillouin ($-\pi/a < k_{x,y} < +\pi/a$; $-\pi/c < k_z < +\pi/c$) de la chalcopyrite. La maille élémentaire de la blende cfc contient 4 noeuds par volume V_{cub} , tandis que la maille élémentaire quadratique centrée de la chalcopyrite contient deux noeuds par volume $\cong 2V_{\text{cub}}$ donc:

$$\frac{V_p(\text{blende})}{V_p(\text{chalcopyrite})} = \frac{V_{\text{cub}}/4}{2V_{\text{cub}}/2} = \frac{1}{4}$$

où V_p est le volume de la maille primitive correspondante. La première zone de Brillouin de la chalcopyrite sera donc quatre fois plus petite que celle de la blende ZnS (figure II.6). Les différences entre la structure de bande du binaire équivalent et de la chalcopyrite proviennent: i) du doublement de la maille selon l'axe c dû à l'ordre des cations; ii) de la distorsion de la maille le long de l'axe z puisque $c/a \neq 2$; iii) de l'écart de l'anion à la position idéale $(1/4, 1/4, 1/4)_{\text{quad}}$.

L'action du champ cristallin ΔC_f lève en partie la triple dégénérescence du niveau p de la bande de valence qui se transforme en un doublet et un singulet. Le couplage spin-orbite ΔS_o lève la dégénérescence du doublet, de sorte que la dégénérescence du niveau p est complètement levée. L'action de ΔC_f et ΔS_o est schématisée sur la figure II.7.

Un modèle théorique tenant compte du champ cristallin ΔC_f et du couplage ΔS_0 dit "Modèle quasi-cubique" [7] permet de prévoir les niveaux d'énergie du niveau p.

$$E_{\pm} = -\frac{1}{2} (\Delta S_0 + \Delta C_f) \pm \left[(\Delta S_0 + \Delta C_f)^2 - \frac{8}{3} \Delta S_0 \Delta C_f \right]^{1/2} \quad (\text{II.12})$$

où ΔC_f est le champ cristallin en l'absence du couplage spin-orbite et ΔS_0 le couplage spin-orbite dans un potentiel cubique. E_{\pm} représente l'énergie des niveaux Γ_7 par rapport à Γ_6 dans la bande de valence (figure II.7.c).

La structure de bande au voisinage de $\bar{k} = \bar{0}$ a été déterminée par Kildal [8] en généralisant les travaux de Kane [9]. L'énergie des bandes à $\bar{k} = \bar{0}$ est exprimée par :

$$E = E_0 \pm \frac{k^{1/2}}{2} \left(\frac{k_x^2 + k_y^2}{m_T} + \frac{k_z^2}{m_L} \right) \quad (\text{II.13})$$

où les signes positif et négatif correspondent aux bandes de conduction et valence respectivement, m_T est la masse effective transverse et m_L la masse effective longitudinale de l'électron.

Pour les chalcopyrites de type $A^{II} B^{IV} C_2^V$, le modèle quasi-cubique est une bonne approximation. Par contre pour les chalcopyrites $A^I B^{III} C_2^{VI}$ les écarts ΔC_f et ΔS_0 sont très différents des résultats théoriques. Expérimentalement on observe que la bande interdite des $A^I B^{III} C_2^{VI}$ est nettement inférieure à celle correspondant au composé binaire équivalent $A^{II} B^{VI}$ et que le couplage spin-orbite est beaucoup plus faible que celui calculé. Ces écarts sont interprétés comme une interaction du niveau d de l'atome noble A^I . Cette hybridation sp-d entre les niveaux p et d a pour effet de déplacer le niveau le plus élevé de la bande de valence vers la bande de conduction et donc, de réduire la bande interdite et ΔS_0 (> 0). Le couplage spin-orbite du niveau p ΔS_0 (> 0) est en partie annulé par le couplage ΔS_0 (< 0) du niveau d. ΔC_f par contre dépend de la distorsion de la maille. La figure II.8 présente schématiquement l'interaction du niveau d.

Les calculs du modèle quasi-cubique ne font pas intervenir le niveau d, il est donc normal que le calcul de ΔS_0 et de la bande interdite soit en désaccord avec les expériences.

Jaffe et Zunger [10] ont formulé un calcul auto cohérent pour les chalcopyrites qui prend en compte les niveaux d de l'atome A^I. La figure II.9 montre schématiquement leur modèle.

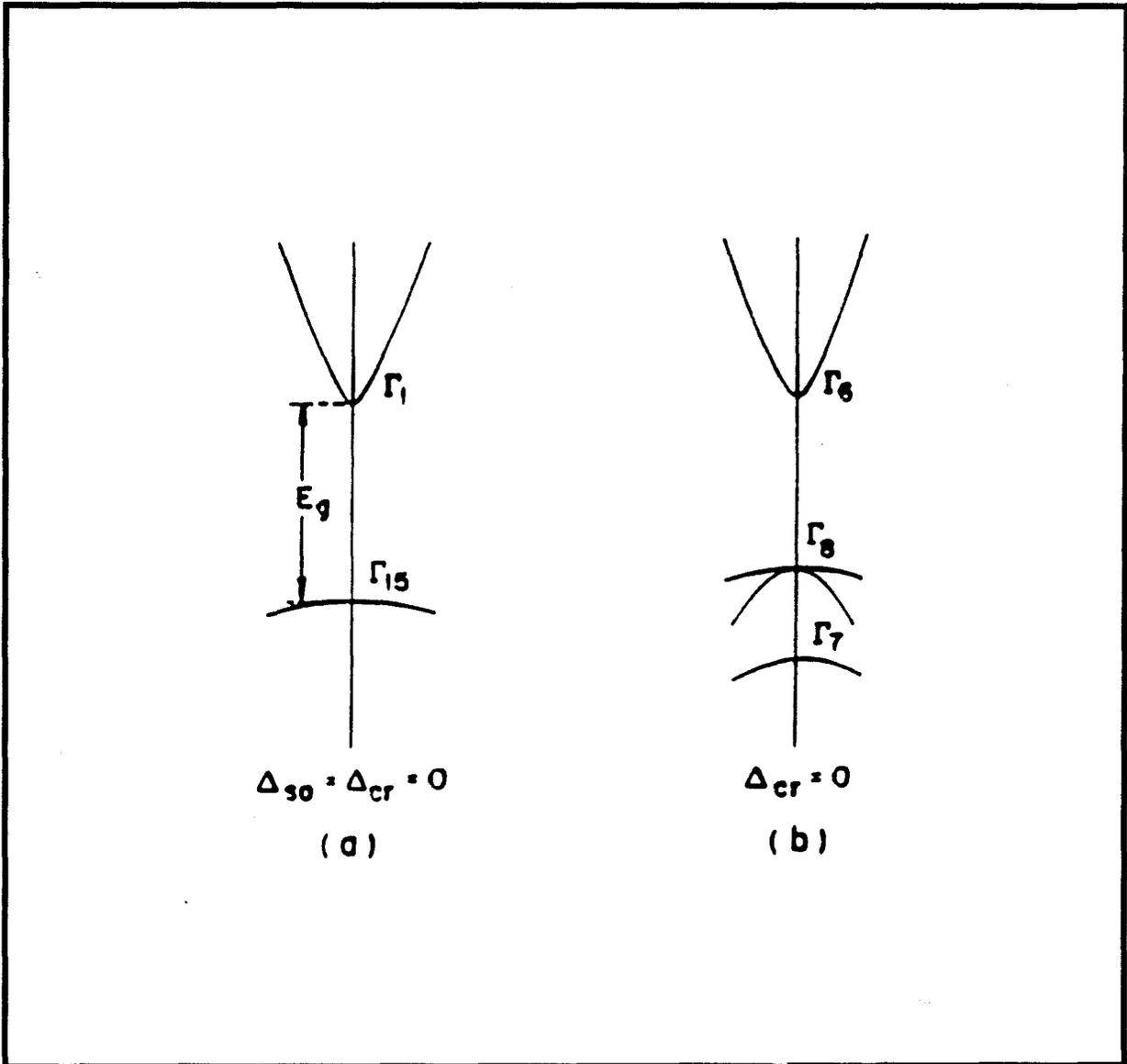


Figure II.5: Structure de bande des semi-conducteurs A^{II}-B^{VI} de structure blende.

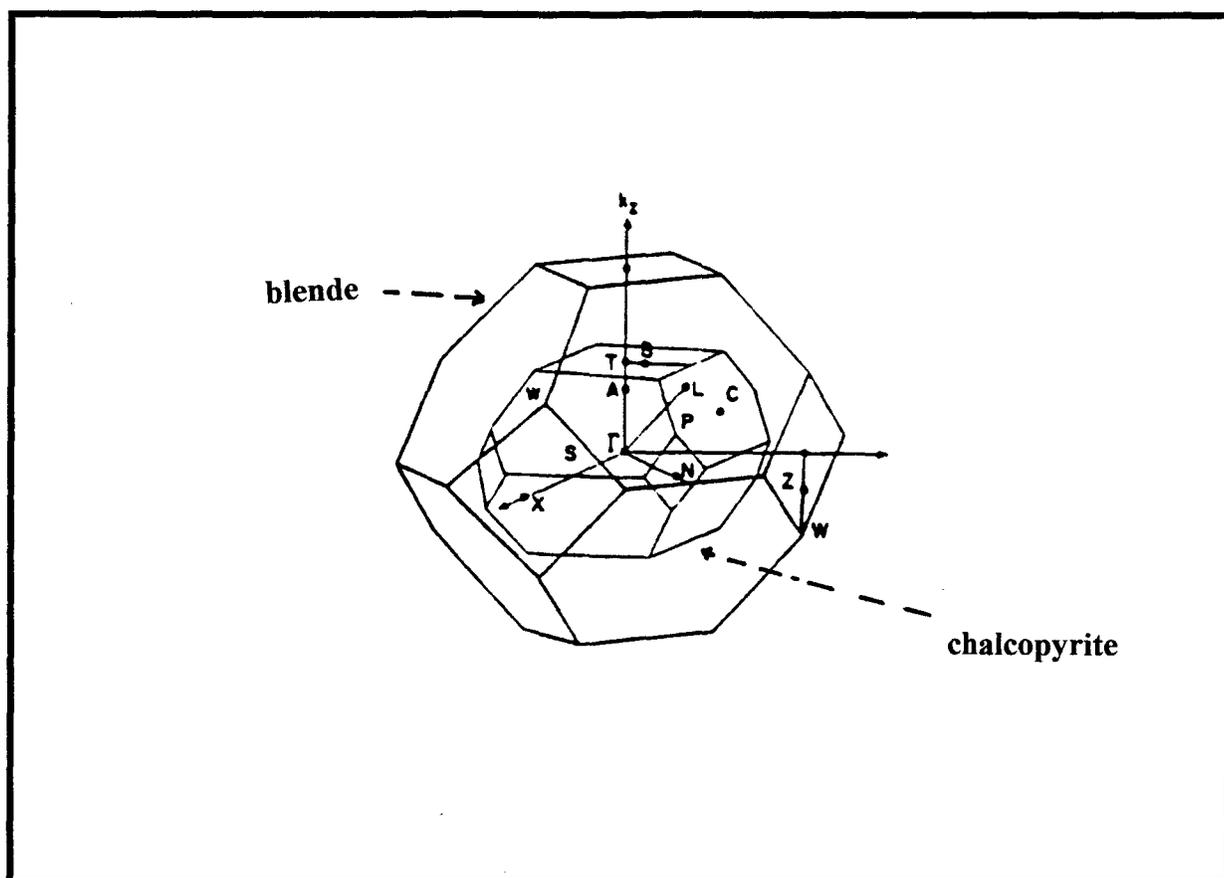


Figure II.6: Première zone de Brillouin de la blende ZnS et de la chalcopyrite

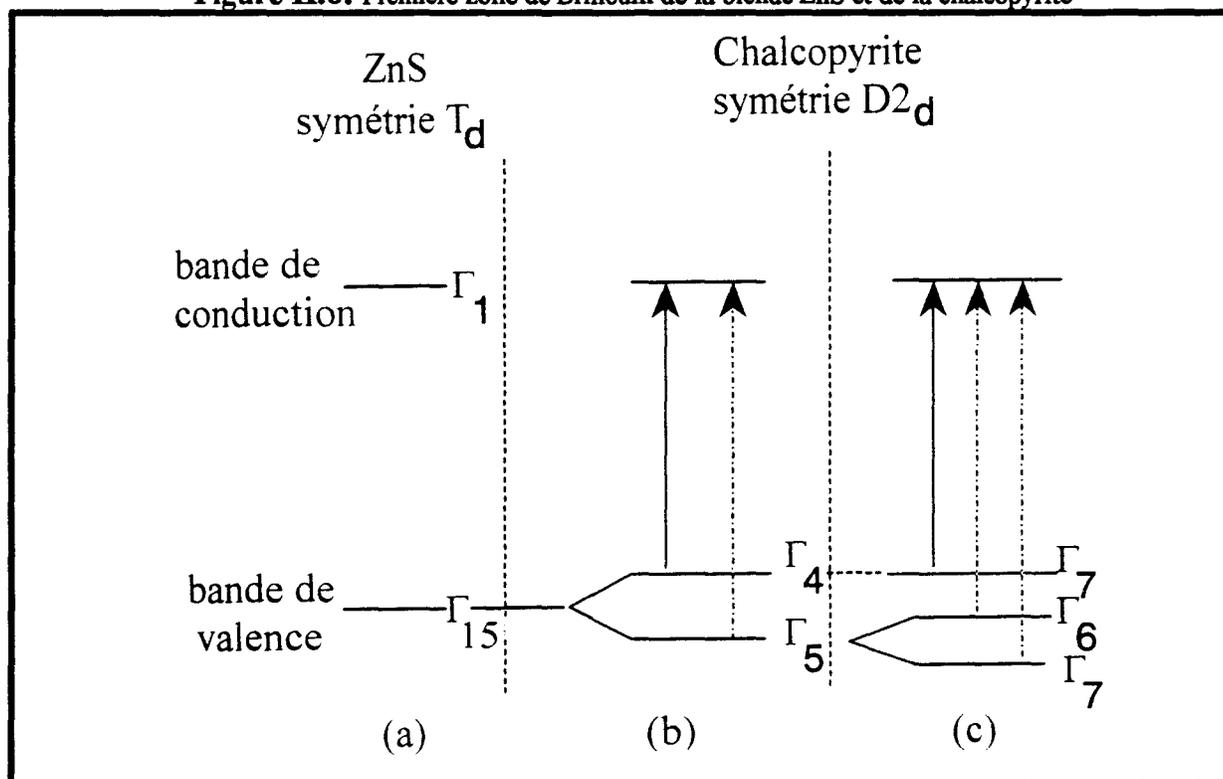


Figure II.7: Structure de bande : a) de la blende; b) chalcopyrite + champ cristallin c) chalcopyrite + champ cristallin + couplage spin-orbite.

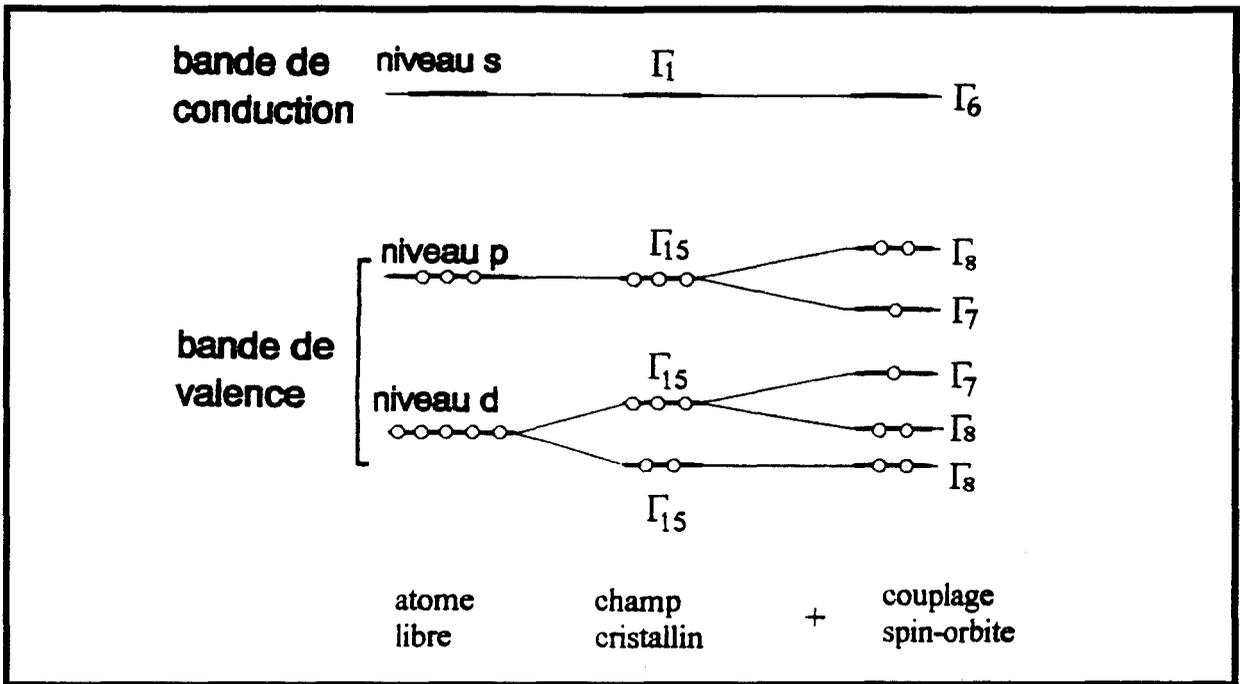


Figure II.8: Niveaux d sous l'action du champ cristallin tétraédrique

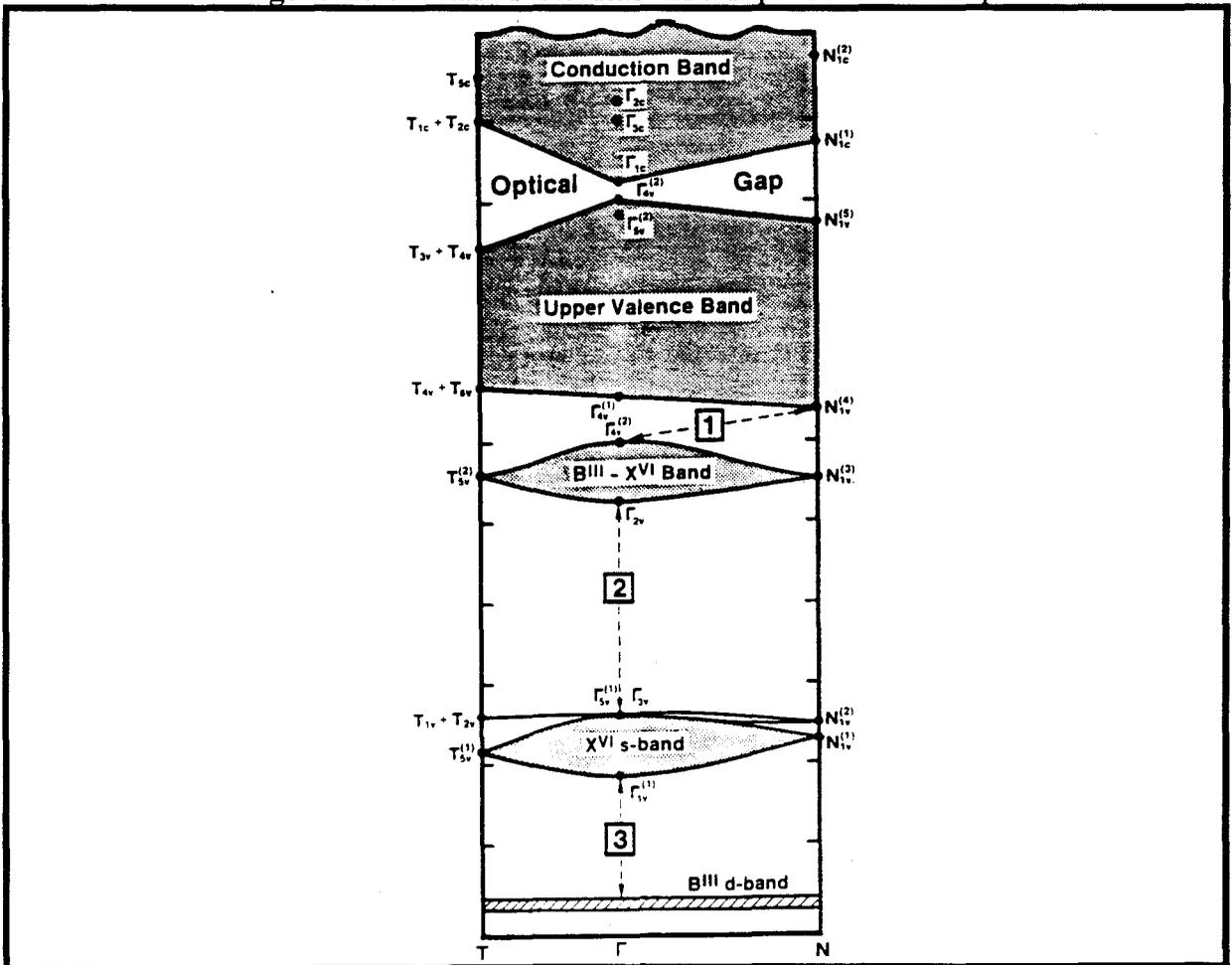


Figure II.9: Structure de bande des semiconducteurs ABC₂ d'après le modèle de Jaffe et Zunger.

II.5 Absorption Optique.

II.5.1 Mécanisme d'absorption de la lumière par un semiconducteur au voisinage de la bande interdite.

Si $I(x)$ est l'intensité lumineuse à l'abscisse x dans le milieu d'indice de réfraction n , et Ox est la direction de propagation. Le coefficient d'absorption α est défini par:

$$\frac{dI(x)}{I(x)} = -\alpha dx \quad \text{soit } I(x) = I(0) e^{-\alpha x}$$

Si on considère une onde plane se propageant dans un milieu d'indice n , on utilise:

$n = n' - i n'' \rightarrow$ indice du milieu. Dans la région considérée, n' et n'' sont constants.

$$\vec{k} = \vec{k}' - i\vec{k}'' \rightarrow \text{vecteur d'onde dans le milieu d'indice } n \text{ avec: } \begin{cases} k' = \frac{2\pi}{\lambda} n' \\ k'' = \frac{2\pi}{\lambda} n'' \end{cases}$$

et on a:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{-\vec{k}'' \cdot \vec{r}} e^{i(\omega t - \vec{k}' \cdot \vec{r})} \quad (\text{II.14})$$

Comme $I(x) \propto E^2(x)$, on déduit de l'expression (II.14):

$$\frac{I(x)}{I_0} \propto e^{-\frac{4\pi n'' x}{\lambda}}$$

En identifiant avec l'expression (II.13), on trouve:

$$\alpha = \frac{4\pi n''}{\lambda}$$

Lorsque l'onde traverse le milieu d'épaisseur d (figure II.10), elle subit une atténuation $e^{-\frac{2\pi n''_1 d}{\lambda}}$ et un déphasage $\delta = \frac{2\pi n'_1 d}{\lambda}$.

Soient r_i^+ et r_i^- , les coefficients de réflexion du milieu i et t_i^+ et t_i^- , les coefficients de transmission du milieu i . Le signe $+$ indique que l'onde se propage dans la direction Ox^+ , et le signe $-$ correspond à une onde se propageant dans le sens contraire Ox^- (Figure II.10).

En posant $\Delta = -\frac{2\pi n''_1 d}{\lambda} + i\frac{2\pi n'_1 d}{\lambda}$, on a:

$$\bar{E}_t = \bar{E}_0 \left[t_0^+ t_1^+ e^{\Delta} + t_0^+ r_1^+ r_0^- t_1^+ e^{3\Delta} + \dots \right]$$

On met en évidence une progression géométrique de raison $r_1^+ r_0^- e^{2\Delta}$, d'où:

$$T = \frac{t_0^+ t_1^+ e^{\Delta}}{1 - r_1^+ r_0^- e^{2\Delta}}$$

De même $\bar{E} = \bar{E}_0 \left[r_0^+ + t_0^+ r_1^+ t_0^- e^{2\Delta} (1 + r_1^+ r_0^- e^{2\Delta} + \dots) \right]$; on a également une progression géométrique $r_1^+ r_0^- e^{2\Delta}$, d'où:

$$R = r + \frac{t_0^+ r_1^+ t_0^- e^{2\Delta}}{1 - r_1^+ r_0^- e^{2\Delta}}$$

Compte tenu des relations de Fresnel:

$$r = \frac{n_i - n_{i+1}}{n_i + n_{i+1}} \quad t_i = \frac{2n_i}{n_i + n_{i+1}}$$

pour une onde se propageant du milieu i vers le milieu $i+1$, on a si les milieux 0 et 2 sont de mêmes indices $n_0 = n_2$:

$$T = \left(\frac{n_1}{n_0} \right) \frac{(1+r_0)^2 e^{\Delta}}{1-r_0^2 e^{2\Delta}} \quad (\text{II.15})$$

$$R = r_0 \frac{1-e^{2\Delta}}{1-r_0^2 e^{2\Delta}} \quad (\text{II.16})$$

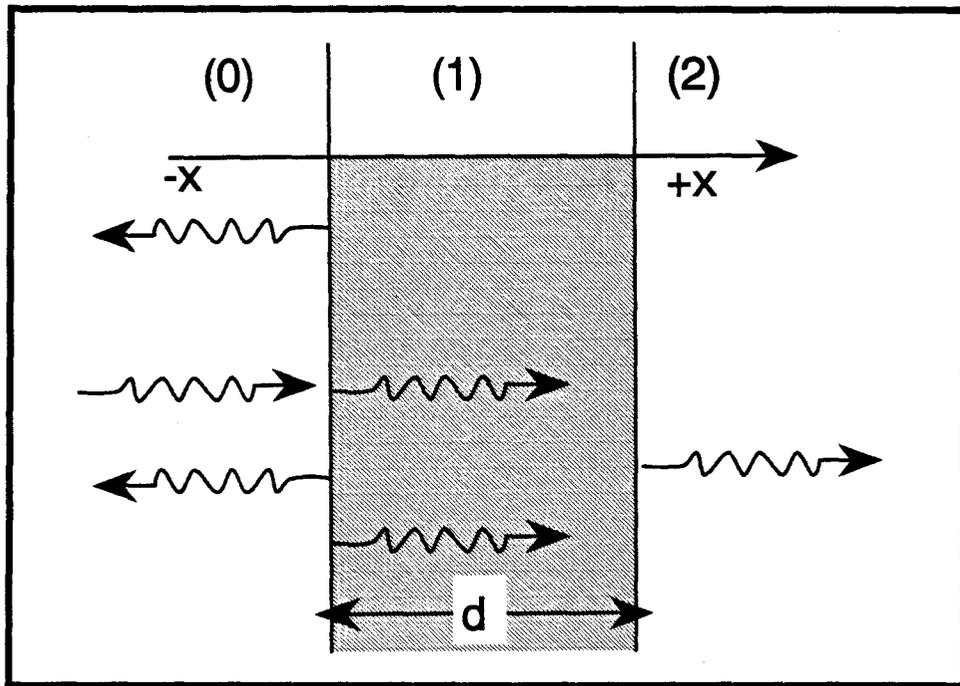


Figure II.10

Les coefficients de réflexion et de transmission pour l'intensité sont définis par:

$$\mathcal{R} = \frac{I_r}{I_0} = \frac{\langle \vec{E}_r \wedge \vec{H}_r \rangle_t}{\langle \vec{E}_0 \wedge \vec{H}_0 \rangle_t} \quad \text{et} \quad T = \frac{\langle \vec{E}_t \wedge \vec{H}_t \rangle}{\langle \vec{E}_0 \wedge \vec{H}_0 \rangle_t}$$

où $\langle \vec{E}_t \wedge \vec{H}_t \rangle$ est la moyenne du vecteur de Poynting $\vec{E} \wedge \vec{H}$.

Comme \vec{E}_r et \vec{E}_0 se propagent dans le même milieu d'indice n_0 , on a $\mathcal{R} = R^2$. Par contre \vec{E}_t se propage dans le milieu 2 d'indice n_2 et \vec{E}_0 , dans le milieu 0 d'indice n_0 , d'où:

$$T = \frac{n_2}{n_0} T^2$$

Les facteurs de réflexion \mathcal{R} et de transmission T physiquement significatifs sont les parties réelles des expressions (II.15) et (II.16).

$$\mathcal{R} = \rho_0^2 \frac{1 + e^{-2\alpha d} - 2e^{-\alpha d} \cos \delta}{1 + \rho_0^4 e^{-2\alpha d} - 2\rho_0^2 e^{-\alpha d} \cos(2\delta - 2\phi_0)} \quad \text{avec } r_0 = \rho_0 e^{i\phi_0}$$

$$T = \frac{(n'_1 + n''_1)^2}{n_0^2} \cdot \frac{|t_0|^2 e^{-\alpha d}}{1 + \rho_0^4 e^{-2\alpha d} - 2\rho_0^2 e^{-\alpha d} \cos(2\delta - 2\phi_0)} \quad \text{avec } t_0 = 1 + r_0$$

Dans notre cas où les milieux 0 et 2 sont le vide, $n_0 = n_2 = 1$ et:

$$\rho_0^2 = \frac{(n'_1 - 1)^2 + n''_1{}^2}{(n'_1 + 1)^2 + n''_1{}^2}$$

Si l'épaisseur de la lame est grande devant λ , les phénomènes d'interférence disparaissent ($\cos \delta = cte$). Si αd est grand, $e^{-\alpha d}$ est petit et \mathcal{R} est en première approximation constant. Avec ses hypothèses, les relations précédentes s'expriment plus simplement par:

$$\mathcal{R}_{(\lambda)} = R[1 + e^{-\alpha d}] \quad (\text{II.17})$$

$$T = \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}} \quad (\text{II.18})$$

Connaissant \mathcal{R} et T , on peut déterminer α et donc n''_1 et n'_1 .

Dans le cas où l'intensité de transmission, due aux réflexions internes, est négligeable (ce qui est le cas dans le présent travail, vu la faible épaisseur des échantillons que nous avons utilisés) le facteur de transmission T peut s'exprimer par l'équation (II.18). Vu que $R^2 \exp(-2\alpha d)$ est

beaucoup plus petit que 1, pour le cas que l'on considère, on pourrait simplifier l'expression antérieure et écrire :

$$I_t = I_0 (1 - R^2) \exp(-\alpha d) \quad (\text{II.19})$$

Par conséquent, le coefficient d'absorption peut être exprimé par:

$$\alpha = \frac{\log(1 - R^2) - \log \frac{I_t}{I_0}}{d} \quad (\text{II.20})$$

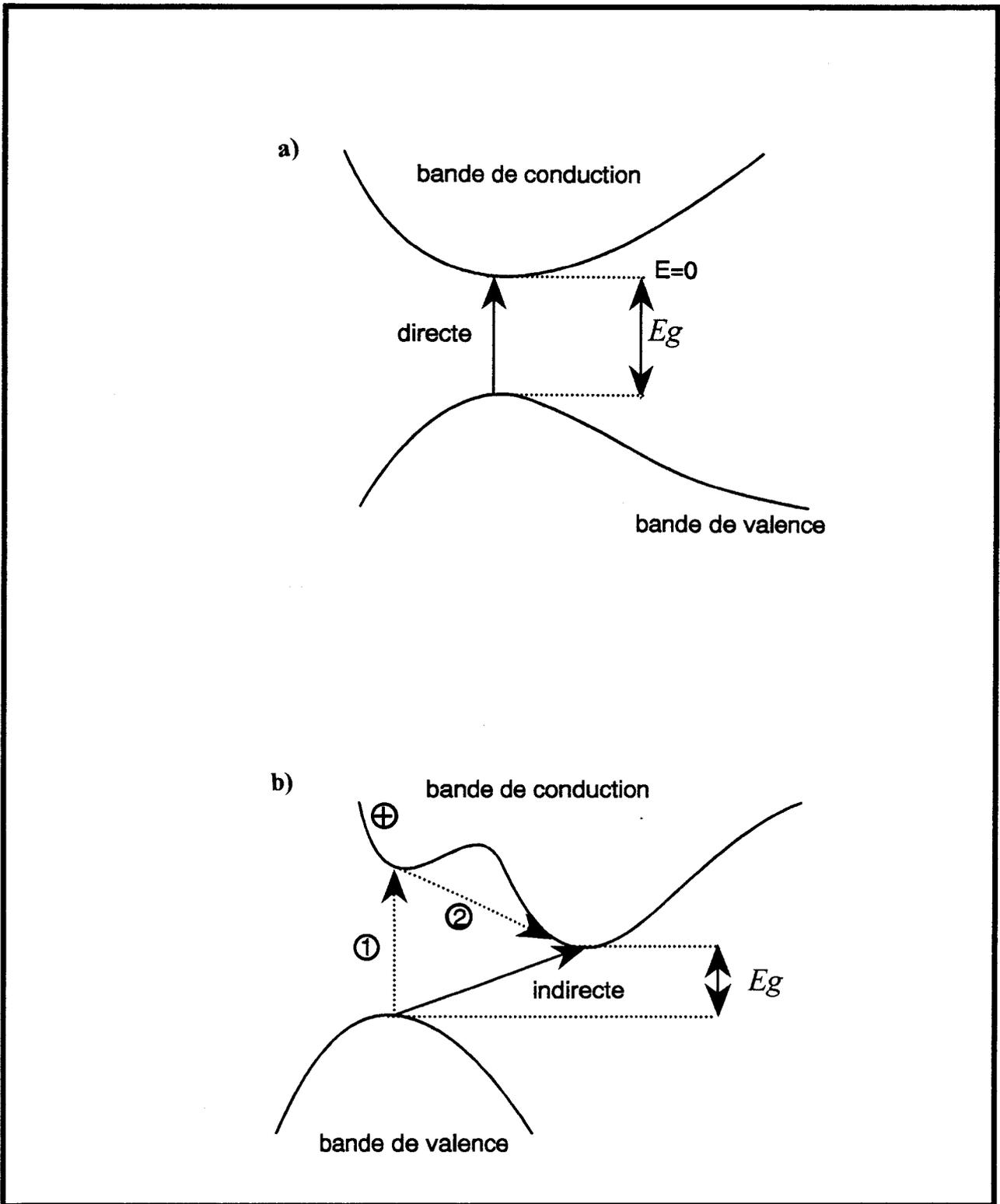


Figure II.11: a) Transition directe. b) Transition indirecte: [1] Saut de l'électron de $\bar{k}_1 \equiv \bar{0}$ à $\bar{k}_2 \equiv \bar{0}$ avec création d'un trou à $\bar{k}_1 \equiv \bar{0}$; [2] Saut de l'électron de $\bar{k}_2 \equiv \bar{0}$ à \bar{k}_{\min} avec absorption ou émission de phonon de moment \bar{k}_{\min} .

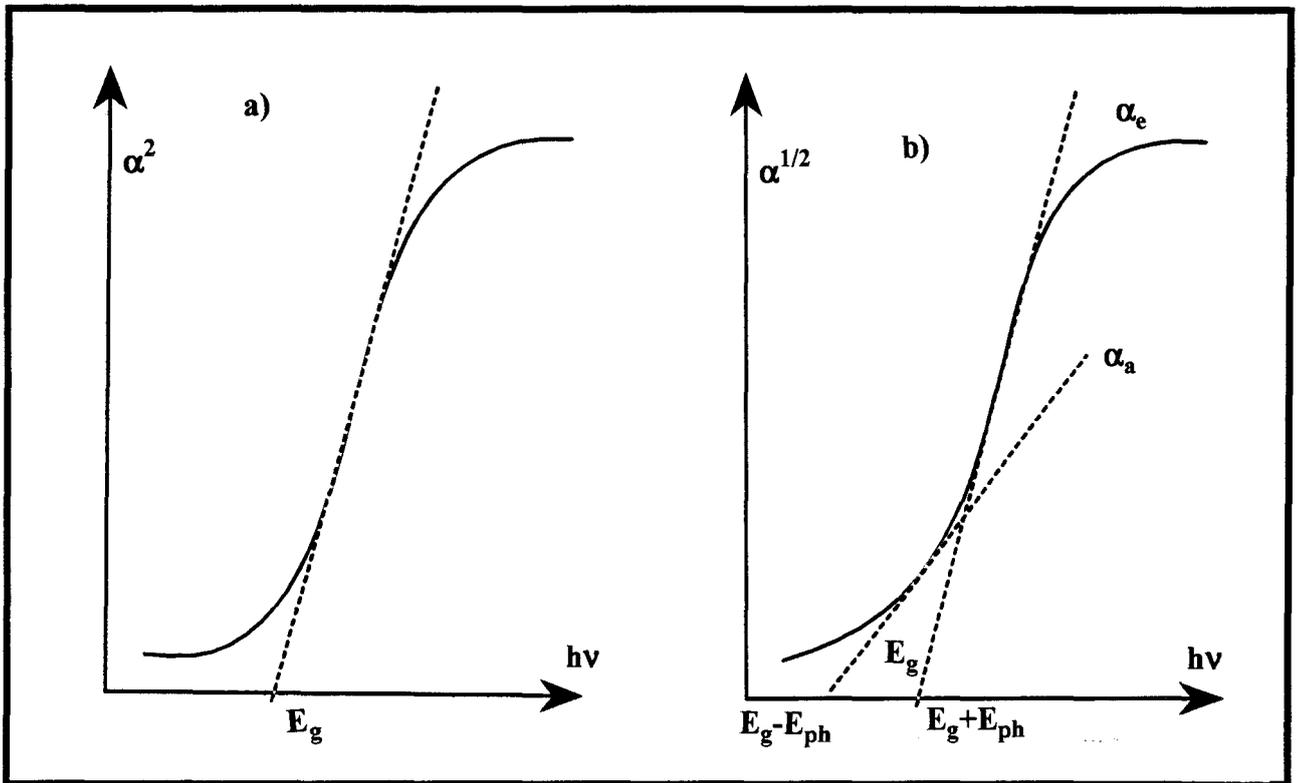


Figure II.12: Bande interdite: a) directe; b) indirecte

II.5.2 Absorption intrinsèque de la lumière.

L'absorption d'un rayonnement électromagnétique par un semiconducteur au voisinage de la bande interdite se traduit par une transition d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction. Ce type d'absorption est appelé intrinsèque ou fondamental. Deux types de transitions peuvent être distingués:

transitions directes: pour lesquelles l'énergie nécessaire au transfert électronique n'est fournie que par le photon $h\nu$.

transitions indirectes: pour lesquelles la contribution du réseau assure la conservation de l'énergie: l'absorption du photon est accompagnée par l'absorption ou l'émission d'un ou plusieurs phonons.

Deux types de semiconducteurs doivent être considérés:

i) ceux pour lesquels le vecteur d'onde \bar{k}_{\min} du minimum de la bande de conduction est égal au vecteur d'onde du maximum de la bande de valence: $\bar{k}_{\min} = \bar{k}_{\max} \approx \bar{0}$.

ii) ceux pour lesquels les vecteurs d'onde du maximum de la bande de valence et du minimum de la bande de conduction sont différents: $\bar{k}_{\min} \neq \bar{k}_{\max}$.

Nous limiterons cette description aux cas des transitions les plus probables. Les transitions directes permises à $\Delta\bar{k} = \bar{0}$ et les transitions indirectes permises à $\Delta\bar{k} = \bar{k}_{\text{phonons}}$.

Transition directe permise à $\bar{k}_{\min} = \bar{k}_{\max} \approx \bar{0}$.

Si on suppose qu'aucun niveau n'est dégénéré; lors de la transition, la quantité de mouvement du cristal doit être conservée:

$$\bar{p}_2 - \bar{p}_1 = \bar{p}_v = \frac{h}{\lambda_{\text{ph}}} \vec{i}$$

expression où λ_{ph} est la longueur d'onde du photon incident, \bar{p}_2 est le moment du cristal avec l'électron dans la bande de valence et \bar{p}_1 le moment du cristal avec l'électron dans la bande de conduction. Compte tenu que $\bar{p}_2 - \bar{p}_1$ est extrêmement faible, une bonne approximation consiste à considérer $\bar{p}_1 = \bar{p}_2$.

La transition ayant lieu sous l'action d'une force extérieure (action du photon), la probabilité de transition est donnée par:

$$P_{1,2} = \langle f_1 | A | f_2 \rangle$$

où f_1 et f_2 désignent respectivement l'état initial et l'état final.

A est typiquement une onde plane $e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ où \vec{k} est le moment du photon. f_1 et f_2 sont des fonctions de Bloch de l'électron, dans les bandes de conduction et de valence ayant la forme:

$$f_i = U_{\vec{k}_i}(\vec{r})e^{i\vec{k}_i\cdot\vec{r}}$$

$$\langle f_1 | A | f_2 \rangle \text{ n'a de valeur appréciable que si } \vec{k}_2 - \vec{k}_1 = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{i} = \vec{0}.$$

Si on néglige le moment du photon, $\Delta\vec{k} = \vec{0}$, la transition est dite permise. Si on tient compte du moment du photon, les transitions correspondantes sont appelées interdites et leur contribution au coefficient α est faible; elle serait nulle si on négligeait le moment du photon.

La règle de sélection d'une transition directe permise est donc (figure II.11.a):

$$\Delta\vec{k} = \vec{0}$$

Le seuil d'absorption intrinsèque est déterminé par $h\nu = E_g$, largeur de la bande interdite. On montre [11,12] qu'au voisinage du seuil d'absorption intrinsèque, le coefficient d'absorption α est donné par l'expression:

$$\begin{cases} \alpha = A.P_k [h\nu - E_g]^{1/2} & \text{si } h\nu \geq E_g \\ \alpha = 0 & \text{si } h\nu \leq E_g \end{cases} \quad (\text{II.21})$$

où P_k est la probabilité de transition permise entre la bande de valence et la bande de conduction et où $A(h\nu - E_g)^{1/2}$ est le nombre d'états d'énergie comprise entre $h\nu$ et $h\nu + d(h\nu)$ dans la bande de valence.

En portant α^2 en fonction de $h\nu$, on obtient une droite dont l'extrapolation à $\alpha = 0$ donne $h\nu = E_g$. On détermine ainsi la largeur de la bande interdite. α est calculé à partir de la mesure du coefficient de transmission T donné par l'équation (II 20) [figure II.12.a).

Les transitions directes à $\bar{k}_{\min} \neq \bar{k}_{\max}$ sont également possibles mais elles ne correspondent pas au minimum d'énergie $h\nu$ qui est alors donné par un processus indirect.

Transition indirecte $\bar{k}_{\min} \neq \bar{k}_{\max}$.

En négligeant le moment du photon incident, le moment $\bar{p}_2 - \bar{p}_1$ doit être fourni par le réseau sous forme de l'émission ou de l'absorption d'un ou plusieurs phonons. Pour simplifier, on considère $\bar{k}_1 = \bar{0}$ et $\bar{k}_2 = \bar{k}_{\min}$. Si on se limite au cas le plus probable à un seul phonon, son énergie E_{ph} et la fréquence ν minimale pour l'absorption du photon est donnée par:

$$h\nu = E_g \pm E_{ph} \begin{cases} + \text{émission d'un phonon} \\ - \text{absorption d'un phonon} \end{cases}$$

Le mécanisme de l'absorption est décrit en faisant intervenir un état où le moment est conservé sans conservation de l'énergie (figures II.11.b). La conservation de l'énergie est respectée sur l'ensemble du processus. Le coefficient d'absorption s'écrit:

$$\alpha = \alpha_a + \alpha_e$$

où α_a et α_e correspondent respectivement à l'absorption et à l'émission d'un phonon.

$$\begin{cases} \alpha = 0 & \text{si } h\nu \leq E_g - E_{ph} \\ \alpha = \alpha_a & \text{si } E_g - E_{ph} \leq h\nu \leq E_g + E_{ph} \\ \alpha = \alpha_a + \alpha_e & \text{si } h\nu \geq E_g + E_{ph} \end{cases}$$

la conservation de l'énergie s'écrit: $\rightarrow h\nu = E_c + E_v + E_g \pm E_{ph}$

où E_c est l'énergie de l'électron dans l'état final et si on prend l'origine au bas de la bande de conduction, l'énergie de l'électron dans l'état initial est $(E_v + E_g)$. On montre alors que le coefficient d'absorption est donné par [11,12]:

$$\alpha_a = A \cdot \frac{(h\nu - E_g + E_{ph})^2}{e^{E_{ph}/kT} - 1} \quad h\nu \geq E_g - E_{ph}$$

$$\alpha_e = A \cdot \frac{(h\nu - E_g - E_{ph})^2}{1 - e^{-E_{ph}/kT}} \quad h\nu \geq E_g + E_{ph}$$

$$\text{où } N_{ph} = \frac{1}{e^{E_{ph}/kT} - 1}$$

est la probabilité d'avoir un phonon d'énergie E_{ph} absorbé. On en déduit la probabilité P_e d'émission d'un phonon d'énergie E_{ph} par :

$$\frac{P_e}{P_a} = \frac{N_{ph} + 1}{N_{ph}} = \frac{1}{1 - e^{-E_{ph}/kT}}$$

Le formalisme est identique pour les phonons acoustiques (longitudinal ou transversal) et les phonons optiques.

Si on suppose qu'un seul phonon intervient lors de l'absorption et que la distribution des phonons se réduit à une seule valeur E_{ph} , alors l'extrapolation de la droite $f(h\nu) = \alpha^{1/2}$ à $\alpha = 0$ donne le seuil (figure II.12.b):

$$\begin{cases} \alpha_a = 0 & \text{si } h\nu = E_g - E_{ph} \text{ (seuil expérimental)} \\ \alpha_e = 0 & \text{si } h\nu = E_g + E_{ph} \end{cases}$$

Pour les très basses températures, la pente de la droite tend vers 0 pour α_a (l'absorption d'un phonon est très peu probable car ils sont peu nombreux) et vers la constante $A^{1/2}$ pour α_e .

Les transitions indirectes à $\bar{k}_{\min} = \bar{k}_{\max}$ sont également possibles mais moins probables que la transition directe. Si $\bar{k}_{\min} = \bar{k}_{\max} \approx \bar{0}$, seuls les phonons de très faibles moments peuvent être absorbés. Les phonons acoustiques d'énergies très faibles à $\bar{k} \cong \bar{0}$ sont possibles mais leur absorption reste difficile à observer expérimentalement.

Distinctions expérimentales entre les deux types de transitions.

Théoriquement, l'allure des courbes $\alpha \cdot hv = A(hv - E_g)^n$ [$n = 2$ pour les transitions directes, $n = 1/2$ pour les transitions indirectes] permet de distinguer la nature directe ou indirecte des transitions (figure II.12). Cependant, aux faibles valeurs de α où la distinction peut être faite, de nombreux effets (impuretés ou excitons) rendent souvent difficiles l'interprétation de seuil d'absorption, en particulier dans le cas de transitions indirectes. Expérimentalement, on ne pourra prétendre faire la distinction entre ces deux types de transition que si on a accès aux faibles valeurs de α .

Il est bien connu que ZnTe, CuInTe₂ et AgInTe₂, sont des semiconducteurs à bande interdite directe. Parallèlement, des travaux antérieurs [13,14,15] ont montré que les alliages Zn_{1-x}Mn_xTe, (CuIn)_{1-z}Mn_{2z}Te₂ et (AgIn)_{1-z}Mn_{2z}Te₂, présentent aussi des bandes interdites directes. C'est pourquoi, pour déterminer les largeurs des bandes interdites des alliages Zn_{2x}(AgIn)_yMn_{2z}Te₂ et Zn_{2x}(CuIn)_yMn_{2z}Te₂, nous avons utilisé l'équation (II.21), et portant α^2 en fonction de hv , on obtient une droite dont l'extrapolation à $\alpha = 0$ donne $hv = E_g$. On détermine ainsi la largeur de la bande interdite.

II.6 Préparation des échantillons.

Pour étudier la série des propriétés que l'on a estimées intéressantes en ce qui concerne notre travail, nous avons préparé un nombre considérable d'échantillons de compositions différentes en utilisant la méthode usuelle de fusion et recuit. On a pesé les masses de chaque élément avec une précision d'environ 0.2 mg. On les a mis dans de petites ampoules en quartz, recouvert de carbone pour éviter la réaction des éléments constituants avec le quartz. Ces ampoules ont été scellées sous une pression résiduelle de $\approx 10^{-4}$ Torr. Le diamètre interne des ampoules est 0.5 cm tandis que leur épaisseur est 0.1 cm. La longueur des capsules scellées était comprise en général entre 4 et 5 cm. Un total de 1 g pour chaque échantillon a été suffisant pour

les diverses mesures, sauf dans le cas des expériences de diffraction de neutrons où l'on a dû préparer 10 g ($\sim 2 \text{ cm}^3$) de chaque échantillon étudié.

La préparation finie, les ampoules ont été mises au four de fusion et chauffées jusqu'à une température approximative de 1150 °C pour environ 24 h. Pendant ce processus les échantillons sont agités mécaniquement pour bien assurer l'homogénéité. Ensuite on les soumet à un recuit à 600 °C pendant trois à quatre semaines; puis on les refroidit lentement jusqu'à la température ambiante. Par cette procédure nous avons obtenu des échantillons en équilibre.

Pour les mesures d'absorption optiques les échantillons ont été coupés à la scie diamantée, ensuite amincis à l'abrasif, et puis polis sur les deux faces avec de l'alumine en poudre de granulométrie décroissante, puis, par attaque chimique par une solution de Brome-méthanol ($\sim 10\%$ de Brome). Enfin, les échantillons sont nettoyés aux ultrasons puis fixés sur le porte-échantillon. L'épaisseur varie selon les échantillons entre 150 et 250 μm . En dessous, les échantillons sont très fragiles et peu maniables.

II.7 Résultats de la diffraction X et de l'absorption optique.

Article "A"

" $Zn_{2x}(CuIn)_yMn_{2z}Te_2$ and $Zn_{2x}(AgIn)_yMn_{2z}Te_2$ "

C. Neal, J.C. Woolley, R. Tovar and M. Quintero

J. Phys. D : Appl. Phys. 22, 1347 (1989)

Nous présenterons ici un résumé des résultats obtenus sur les alliages du type $Zn_{2x}(CuIn)_yMn_{2z}Te_2$ et $Zn_{2x}(AgIn)_yMn_{2z}Te_2$ [où $x + y + z = 1$] étudiés par diffraction de rayons X et absorption optique à la température ambiante. On trouvera plus de détails dans la publication notée "A" mise en annexe.

La plupart des recherches dédiées aux alliages magnétiques dilués ont été concentrées sur l'étude des composés du type $A^{II}_zMn_zB^{VI}$ [16]. Cependant, comme on le sait, il est possible de produire des alliages similaires à partir des composés chalcopyrite $A^I B^{III} C_2^{VI}$, ternaires équivalents aux composés $A^{II}B^{VI}$. Dans ce cas, tel qu'on l'a mentionné avant, si l'ion à introduire est bivalent, comme c'est le cas pour le manganèse, il faudra pour assurer la neutralité électronique, substituer les cations A^I et B^{III} par deux atomes Mn; ce qui donne des alliages de la forme $(A^I B^{III})_{1-z}Mn_{2z}C_2^{VI}$.

On a pris pour chaque échantillon de poudre, pour les alliages $Zn_{2x}(AgIn)_yMn_{2z}Te_2$ et $Zn_{2x}(CuIn)_yMn_{2z}Te_2$, un diagramme de diffraction de rayons X en utilisant soit une chambre de Günier soit une chambre de Debye-Scherrer. Les objectifs que l'on a poursuivis sont: d'abord contrôler les conditions d'équilibre, ensuite vérifier si l'échantillon est monophasé et finalement déterminer la variation des paramètres du réseau en fonction de la composition. C'est grâce à ces mesures que nous avons estimé les frontières des différentes phases cristallographiques existantes.

Nous avons trouvé, pour les deux systèmes, quatre domaines monophasés: deux à structures normales blende (β) et chalcopryrite (α), les autres formées par deux dérivées des structures blende (β') et chalcopryrite (α'). Dans le système $Zn_{2x}(AgIn)_yMn_{2z}Te_2$ nous avons observé une région biphasée (blende + chalcopryrite).

Tous les échantillons du système $Zn_{2x}(CuIn)_yMn_{2z}Te_2$ avec $z < 0.6$ sont monophasés. Ils ont les raies usuelles typiques de la blende; pour des valeurs supérieures de z , on a observé des raies supplémentaires correspondant à la structure hexagonale NiAs du MnTe, confirmant par la suite la présence de deux phases (blende + NiAs).

On a employé, pour la structure blende, l'analyse standard d'une structure cubique. Dans la figure II.13, on montre les paramètres du réseau des alliages $Zn_{2x}(CuIn)_yMn_{2z}Te_2$ en fonction de la concentration z en manganèse, à température ambiante et pour des valeurs constantes du rapport x/y . Les points révélant des ruptures de pentes, indiquent les frontières limitant les différentes régions monophasées existantes. La structure du $CuInTe_2$ est quadratique avec $c/a = 2.0$, par suite son comportement est pseudo-cubique. Sur échantillons pour lesquels $y \approx 1$, on observe des raies de surstructure caractéristiques de la chalcopryrite d'intensité faible. Au fur et à mesure qu'on s'approche, étroitement de $y = 1.0$, l'intensité des raies d'ordre s'amollit. Donc la présence ou l'absence de raies de surstructure permet de déceler la position de la frontière entre la région chalcopryrite (α) et celle de la blende (β).

La variation du paramètre du réseau a avec la composition est linéaire dans les régions où la structure est blende (β et β'), tandis qu'elle ne l'est pas dans le domaine de la chalcopryrite. Ceci permet aussi d'estimer la position de la frontière α - β . Néanmoins on reviendra plus tard sur ce point, non sans avancer qu'à partir de la variation de la bande interdite E_g avec la composition, il est possible d'estimer d'une façon plus précise ces frontières.

Dans le domaine de la blende, l'extrapolation des valeurs du paramètre du réseau a vers $z = 1.0$, donne $a = 0.6335$ nm; une valeur qui s'accorde assez bien avec les résultats antérieurs correspondant aux alliages magnétiques dilués $A_{1-z}^{II}Mn_zB^{VI}$ [13,14,16-18].

On a aussi réalisé des mesures similaires pour les alliages $Zn_{2x}(AgIn)_yMn_{2z}Te_2$. Dans ce dernier cas, de même que pour celui de $AgInTe_2$ $c/a \neq 2$, on peut apprécier la phase chalcopyrite plus clairement à cause du dédoublement des raies, par exemple les doublets (220)-(204) et (312)-(116) peuvent être observés facilement. Nous avons déterminé les valeurs du paramètre a pour les phases blende (β) et chalcopyrite (α). La figure II.14 montre les frontières entre les différentes phases qui ont été fixées comme cela a déjà été expliqué précédemment. Pour ce système, contrairement au cas précédent, on a une présence nette d'une région biphasée ($\alpha + \beta$) dans le domaine de composition indiqué sur la figure II.14. Une nouvelle fois, la variation du paramètre a avec la composition est linéaire dans la région β ; contrairement à la variation du paramètre dans la région α . Si l'on extrapole vers $z = 1.0$ la partie linéaire, on obtient $a = 0.6333$ nm, en bon accord avec les résultats que l'on a préalablement signalés [13,14,16-18].

Dans les travaux précédents [13,14,18-20] on a montré que pour des échantillons de même structure cristallographique l'évolution de la bande interdite avec z est toujours linéaire. Le point vers lequel convergent les droites, extrapolés à $z = 1.0$ et correspondantes à un domaine cristallographique particulier indique une certaine valeur. Celle-ci caractérise la structure cristalline du domaine correspondant. Compte tenu que ces valeurs sont différentes selon la structure cristalline, sa détermination offre une méthode qui permet d'identifier à partir des mesures optiques la structure cristalline.

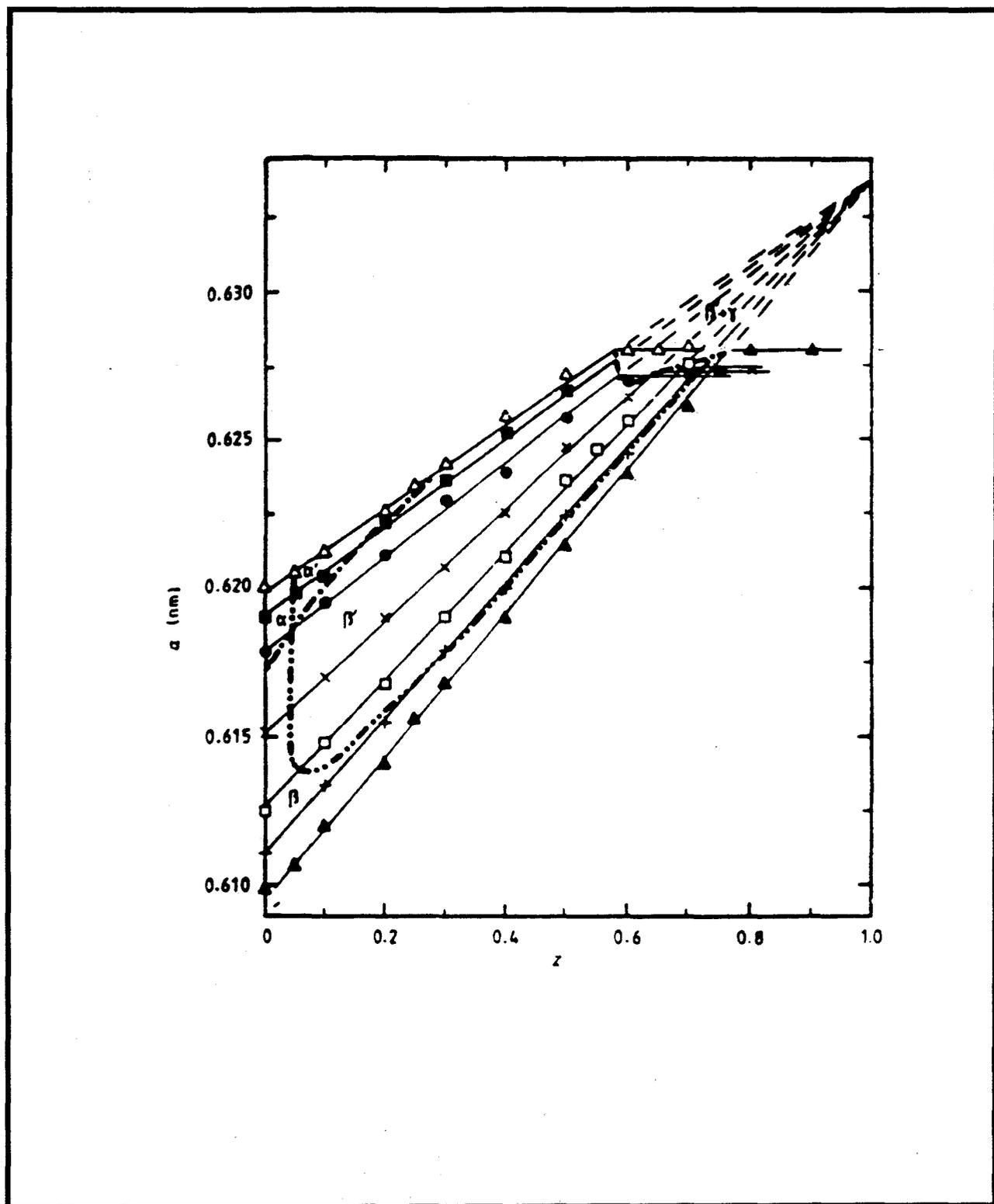


Figure. II.13: Variation des paramètres de réseau à la température ambiante en fonction de z pour plusieurs valeurs de x/y $\text{Zn}_{2x}(\text{CuIn})_y\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$.

▲, $y = 0$; +, $x = 7y$; •, $x = 3y$; X, $x = y$; ○, $y = 3x$; ■, $y = 7x$; △, $x = 0$.

En utilisant la méthode qu'on vient de décrire, pour les alliages $Zn_{2x}(AgIn)_yMn_{2z}Te_2$ les valeurs que nous avons pu déterminer sont: pour la phase $\beta \rightarrow E_g = 2.85$ eV; pour la phase $\beta' \rightarrow E_g = 1.90$ eV. D'autre part, pour la phase chalcopyrite $\alpha \rightarrow E_g = 1.35$ eV. Dans le cas de la phase α' , la valeur de E_g à $z = 1$ n'a pas été bien précisée parce que le domaine de composition correspondant est trop petit. Cependant, on peut admettre que dans ce cas, cette valeur est comprise entre 2.2 et 2.85 eV [21].

Pour les alliages $Zn_{2x}(CuIn)_yMn_{2z}Te_2$, on montre sur la figure II.15 la variation de E_g mesurée à température ambiante en fonction de z pour des valeurs de x/y constantes. On constate que les valeurs de E_g quand $z = 1.0$ sont en bon accord avec les valeurs précédentes. Nous avons employé ces valeurs pour déterminer ou confirmer la position entre les frontières des différentes phases cristallographiques existantes.

Sur la même figure II.15, pour les systèmes $y = 3x$, $y = x$ et $3y = x$, on observe que pour $z > 0.1$ les points expérimentaux s'alignent suivant des droites qui extrapolées à $z = 1.0$ donnent $E_g = 1.85$ eV. Cette valeur, caractéristique de β' , concorde assez bien avec le résultat trouvé précédemment. Si l'on trace les droites entre les valeurs de E_g en $z = 0$ correspondants à $y = 3x$, $y = x$ et $3y = x$ avec le point 2.85 eV en $z = 1.0$ (la valeur caractéristique de β), les points où ces lignes se coupent avec celles correspondantes à la structure β' , fournissent une estimation de la frontière entre les phases β et β' . Une procédure similaire a été suivie pour préciser la frontière entre α et β' tel que le montre la figure II.16.

Pour la section $x = 7y$, les résultats montrés sur la figure II.15 sont tout à fait différents. Dans ce cas les valeurs de E_g pour $z < 0.3$ se trouvent sur la droite qui extrapole à $E_g = 2.85$ eV quand $z = 1.0$. Ceci est indicatif d'une structure β dans ce domaine. Tandis que dans le domaine $z > 0.4$ l'extrapolation donne $E_g = 1.85$ eV, signifiant qu'il s'agit d'une structure β' . On pourrait conclure donc que la frontière entre β et β' se trouve entre $z = 0.3$ et 0.4 .

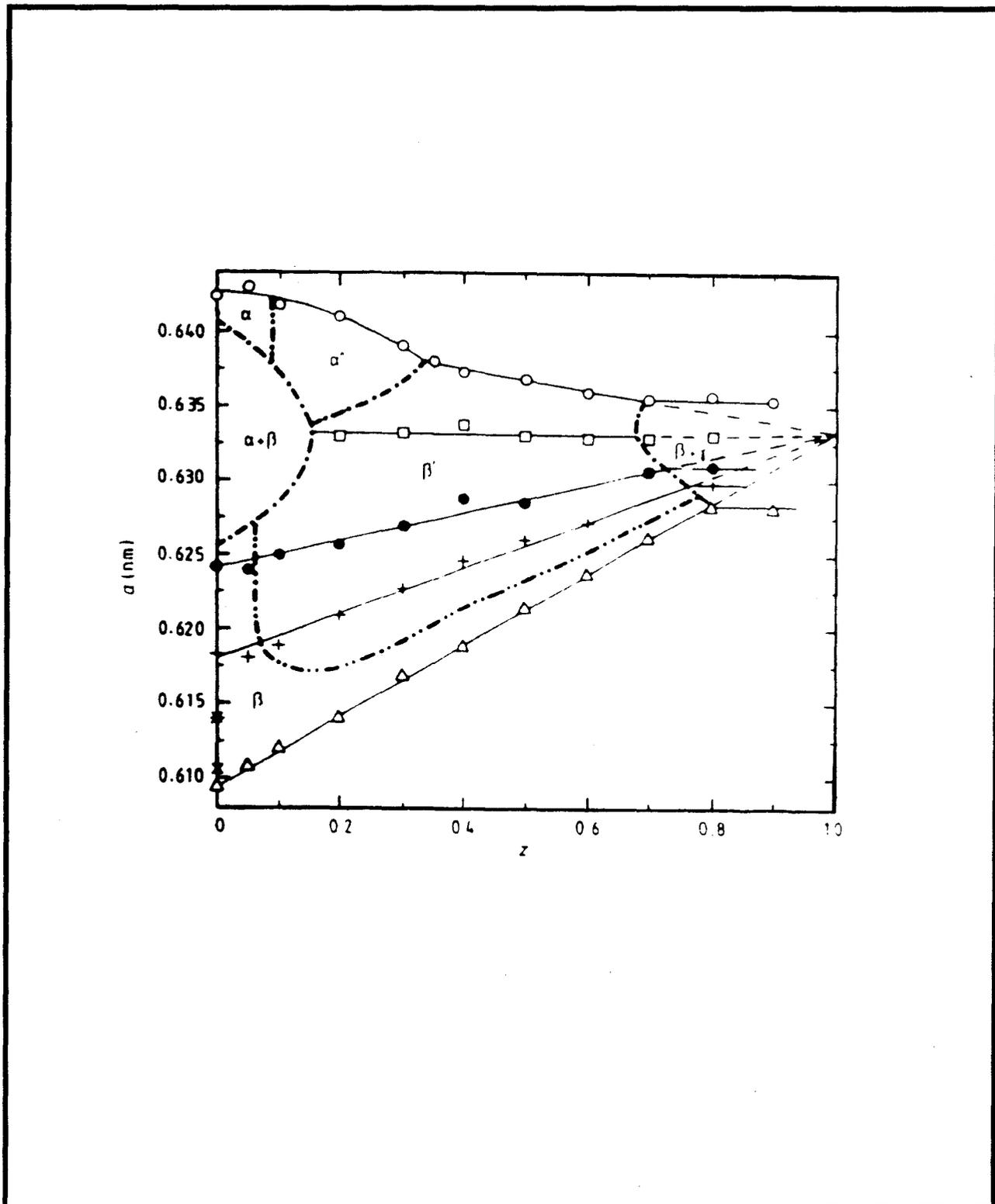


Figure II.14: Variation des paramètres de réseau à la température ambiante en fonction de z pour plusieurs valeurs de x/y $\text{Zn}_{2x}(\text{AgIn})_y\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$.

\circ , $x = 0$; \cdot , $y = 3x$; \bullet , $x = y$; $+$, $x = 3y$; $*$, $x = 7y$; \times , $x = 9y$; Δ , $y = 0$.

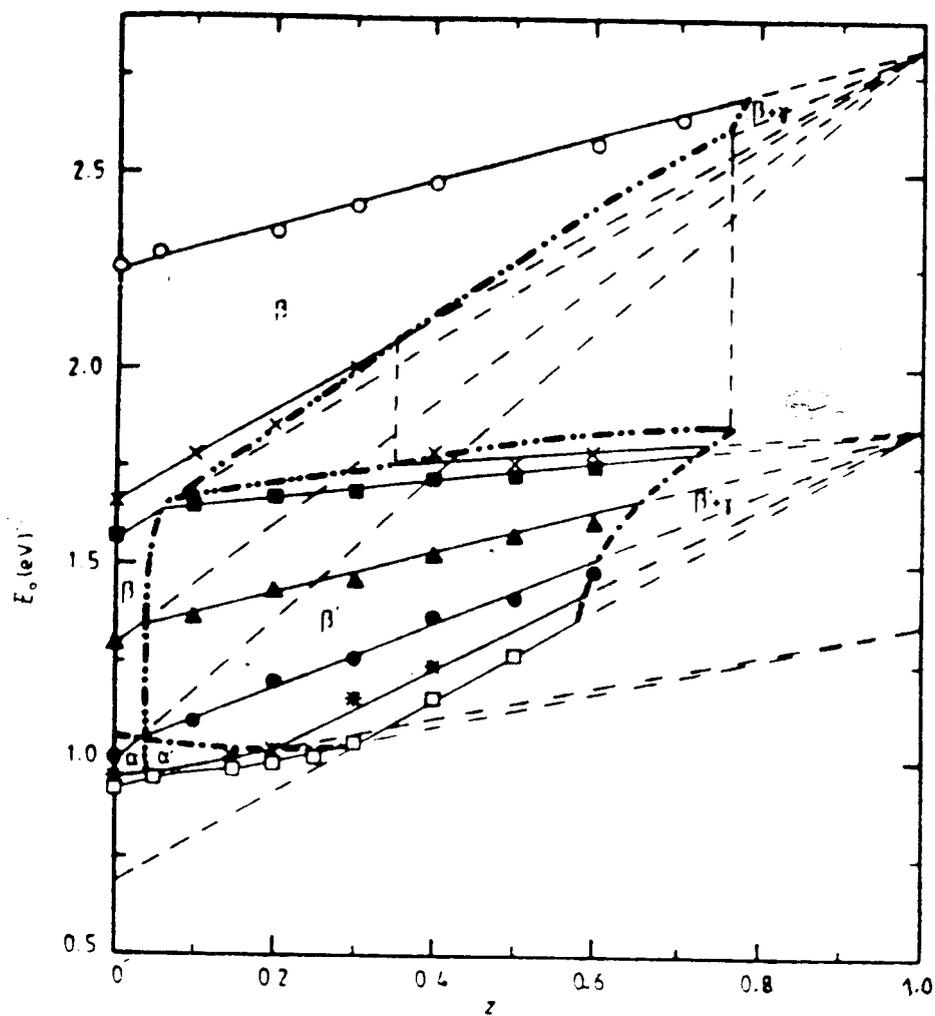


Figure II.15: Variation de la largeur de la bande interdite (à la température ambiante) en fonction de z pour plusieurs valeurs de x/y $\text{Zn}_{2x}(\text{CuIn})_y\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$.

○, $y = 0$; X, $x = 7y$; ■, $x = 3y$; ▲, $x = y$; ●, $y = 3x$; *, $y = 7x$; •, $x = 0$.

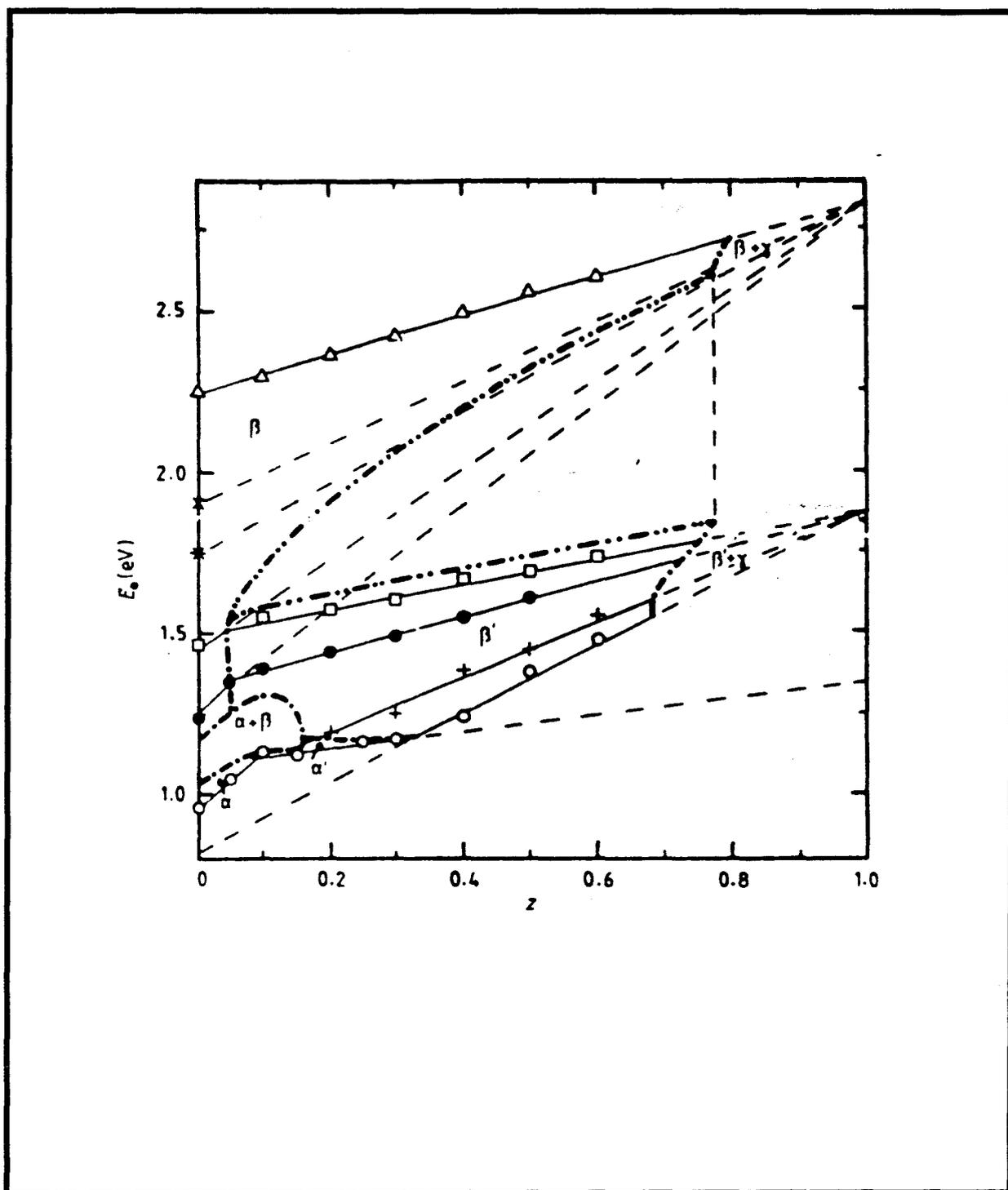


Figure II.16: Variation de la largeur de la bande interdite (à la température ambiante) en fonction de z pour plusieurs valeurs de x/y $\text{Zn}_{2x}(\text{AgIn})_y\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$.

Δ , $y = 0$; $*$, $x = 7y$; \square , $x = 3y$; \bullet , $x = y$; $+$, $y = 3x$; \times , $y = 9x$; \circ , $x = 0$.

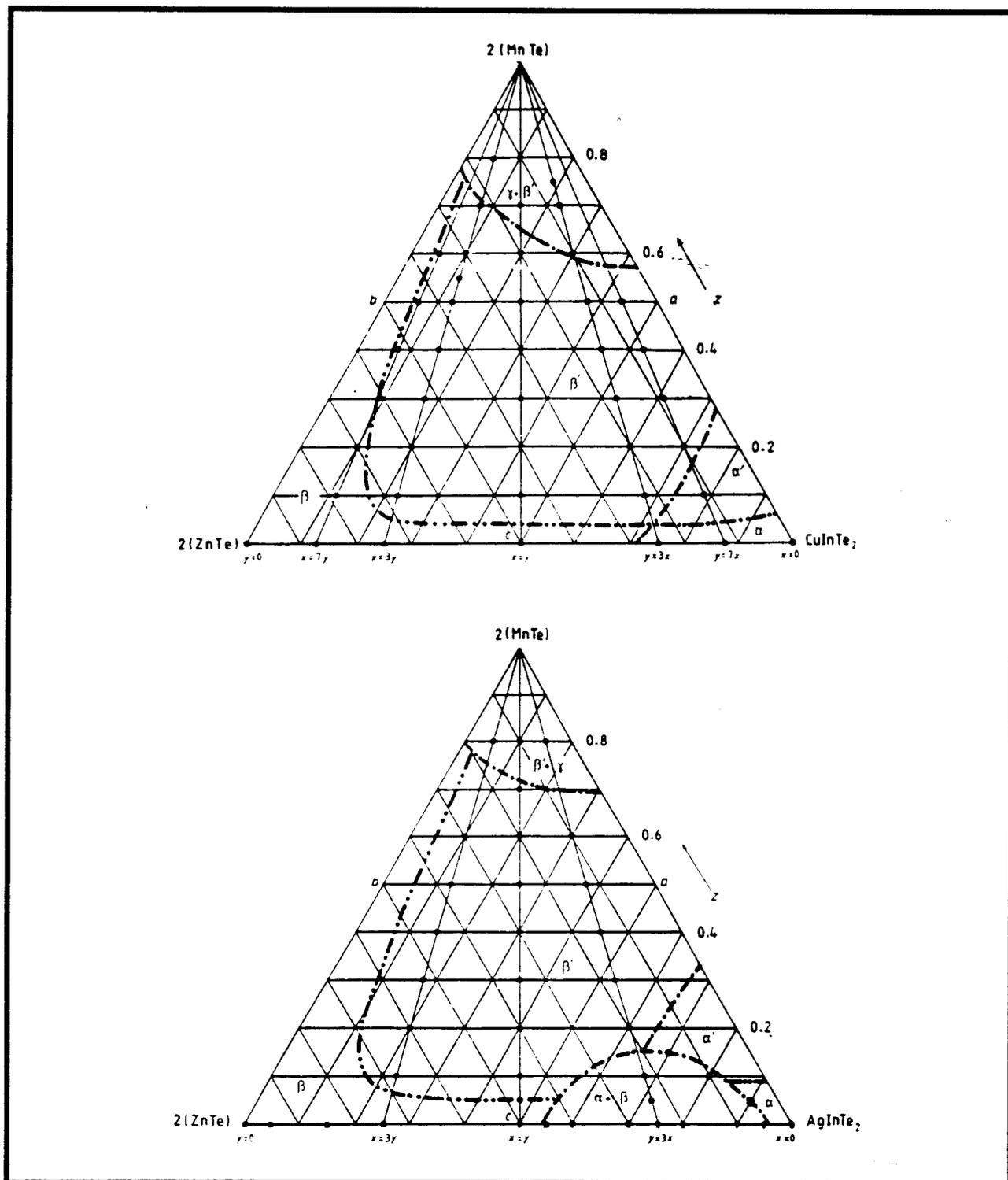


Figure II.17: Diagramme de composition pour des alliages: a) $\text{Zn}_{2x}(\text{CuIn})_y\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$; b) $\text{Zn}_{2x}(\text{AgIn})_y\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$.

On peut donner un ordre de grandeur de la bande interdite E_g du composé CuInTe_2 si sa structure cristalline était blende. En effet, partant de la branche correspondant au système $x = 0$ dans la structure blende pour les alliages $\text{Zn}_{2x}(\text{CuIn})_y\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ (fig. II.15) et en extrapolant vers $z = 0$ on obtient $E_g = 0.7$ eV.

Des analyses similaires aux précédentes ont été faites pour les alliages $\text{Zn}_{2x}(\text{AgIn})_y\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ (fig. II.16). Sur la figure II.17 on montre en résumé les différentes phases cristallographiques existantes des systèmes $\text{Zn}_{2x}(\text{CuIn})_y\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ et $\text{Zn}_{2x}(\text{AgIn})_y\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$. Pour plus de détails, se référer à la publication jointe.

II.8 Conclusion.

Pour tous ces alliages, la solution solide des phases blende et chalcopryrite est très vaste, et on peut atteindre des grandes solubilités. Par exemple, pour $\text{Zn}_{2x}(\text{AgIn})_y\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ la proportion z de manganèse peut varier de l'état de trace à environ 70%, valeur en deçà de laquelle on trouve les structures blende et chalcopryrite, mais au-delà de laquelle la structure blende est mal définie, tendant vers celle de MnTe (hexagonal NiAs), ou de MnTe_2 avec différentes phases cristallines (coexistence de plusieurs phases à partir 70%).

Nous avons trouvé, pour les deux systèmes $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ et $(\text{CuIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$, quatre domaines monophasés: deux phases à haute température, l'une de structure cubique β et l'autre de structure quadratique α et deux phases à basse température dérivées des structures blende β' et chalcopryrite α' .

Nous avons constaté que pour des échantillons de même structure cristallographique la variation de la largeur de la bande interdite avec la concentration de Mn est linéaire. Le point vers lequel convergent les droites correspondantes à un domaine particulier lorsqu'on extrapole à $z = 1.0$ est caractéristique de la structure cristalline. En utilisant ce critère nous avons pu établir les valeurs de ce point correspondantes aux phases β , β' et α .

Nos études d'absorption optique (figures II.15 et II.16) et de susceptibilité magnétique (chapitre IV) ont montré qu'il y a des différences importantes entre les phases α et β vis à vis des

phases α' et β' . Pour expliquer ces différences, nous avons initialement supposé que pour les phases α' et β' les atomes de manganèse se plaçaient de façon ordonnée dans les sites cationiques; et que par contre dans le cas des phases α et β , la répartition des atomes magnétiques était aléatoire.

Mais, comme nous le verrons au chapitre V, les résultats de diffraction neutronique montrent sans ambiguïté que la phase β' est une blende désordonnée et que la structure de la phase α' est une chalcopyrite normale.

A l'heure actuelle nous n'avons pas une explication claire sur les différences entre les phases α' , β' et les phases α , β . Donc, pour l'instant ce problème reste ouvert et encore incompris.

Références citées dans le chapitre II.

1. E. Parthé, *Crystal Chemistry of Tetrahedral Structures*, Gordon and Breach Science Publishers, New York, (1964).
2. D. McKie and C. McKie, *Crystalline Solids.*, Nelson, Don Mills (1980).
3. M. Quintero, Ph. D. Thesis, University of Ottawa (1984).
4. C. Kittel, *Physique de l'Etat Solide*, 5^e edition, Dunod, Paris (1983).
5. J.C. Phillips, *Bond and Band in Semiconductors*, Academic Press, New York (1973).
6. M.L. Cohen and T.K. Bergstresser, *Phys. Rev.* 141, 789 (1966).
7. J.J. Hopfield, *J. Phys. Chem. Solids* 15, 97 (1960).
8. H. Kildal, *Phys. Rev.* 10, 12, 5082 (1974).
9. K.O. Kane, *J. Phys. Chem. Solids* 1, 249 (1957).
10. J.E. Jaffe and A. Zunger, *Phys. Rev. B*, 28, 10, 5822 (1983).
11. P. Kireev, *La physique des Semiconducteurs*, Editions MIR, Moscou (1975).
12. E.J. Johnson, *Semiconductors and Semimetals*, (Academic, Boston), Vol. 3 (1967).
13. M. Quintero, L. Dierker, and J.C. Woolley, *J. Solid State Chem.*, 63, 110 (1986)
14. M. Quintero and J.C. Woolley, *Phys. Stat. Sol (a)* 92, 449 (1985).
15. R. Brun del Re, T. Donofrio, J.E. Avon, J. Majid, and J.C. Woolley, *Nuovo Cimento* 2D, 1911 (1983).
16. J.K. Furdyna, *J. Appl. Phys.* 64(4), R29, (1978).
17. J.K. Furdyna, W. Giritat, D.F. Mitchell, and G. Sproule, *J. Solid State Chem.* 46, 349, (1983).
18. M. Quintero, R. Tovar, M. Al-Najjar, G. Lamarche, and J.C. Woolley, *J. Solid State Chem.*, 74, 136 (1988).
19. Y.R. Lee and A.K. Ramdas, *Solid State Commun.* 51, 861, (1984).
20. J.K. Furdyna, *J. Vac. Sci. Technol.* 21, 220, (1982).
21. M. Quintero, P. Grima, E. Guerrero, R. Tovar, G.S. Pérez, and J.C. Woolley, *J. Solid State Chem.* 77, 26 (1988).

Chapitre III

Diagrammes de phase des alliages

$Zn_{2x}(CuIn)_yMn_{2z}Te_2$, $Zn_{2x}(AgIn)_yMn_{2z}Te_2$
et $(CuIn)_x(AgIn)_yMn_{2z}Te_2$ ($x = y = z = 1$).

Chapitre III.

**Diagrammes de phase des alliages $Zn_{2x}(CuIn)_yMn_{2z}Te_2$,
 $Zn_{2x}(AgIn)_yMn_{2z}Te_2$ et $(CuIn)_x(AgIn)_yMn_{2z}Te_2$ ($x+y+z=1$)**

III.1 Introduction.

III.2 Analyse Thermique Différentielle (ATD).

III.3 Diagrammes Ternaires.

III.4 Diagrammes de Phase.

III.5 Conclusions.

Références Bibliographiques.

III.1 Introduction.

Il y a une grande diversité de techniques utilisées pour la détermination des changements physiques et chimiques subis par une substance lorsqu'on varie la température. Ces techniques sont appelées techniques d'analyse thermique et parmi elles se trouvent notamment la Thermogravimétrie (TG), la Thermogravimétrie Différentielle (TGD), l'Analyse Thermique Différentielle (ATD), la Calorimétrie Différentielle à Balayage (CDS), la thermodiffraction (TD), etc..

Dans chacune de ces méthodes, le résultat de la mesure est un thermogramme décrivant l'échantillon sous l'aspect d'une propriété physique précise, par exemple la masse ou la chaleur spécifique. La détermination des intervalles de température, dans lesquels ont lieu les variations de ces propriétés physiques et la vitesse avec laquelle elles se produisent, permettent la réalisation de l'analyse des phases et donne des renseignements importants sur les processus microscopiques associés [1,2].

Nous avons déjà établi au chapitre précédent que les alliages magnétiques dilués avec Mn dérivés des chalcopyrites $A^I B^{III} C_2^{VI}$, suivant le traitement thermique, présentent deux configurations: les phases à haute température (α et β); et les phases à basse température (α' et β'). La largeur de la bande interdite et aussi, comme nous le verrons au chapitre IV, les propriétés magnétiques de ces alliages sont différentes selon la température de recuit de l'échantillon.

Pour étudier la différence, de point de vue des propriétés optiques et magnétiques, entre les phases (α et β) et (α' et β'), il faut choisir un traitement thermique adéquat, permettant la production des alliages dans les conditions requises. Pour cela il est indispensable d'avoir une connaissance détaillée des diagrammes de phase respectifs. Dans ce chapitre, à partir des mesures d'ATD, complétées par quelques mesures d'absorption optique et de diffraction des rayons X, nous proposons les diagrammes de phase correspondant aux systèmes d'alliages $Zn_{2x}(CuIn)_y Mn_{2z} Te_2$, $Zn_{2x}(AgIn)_y Mn_{2z} Te_2$ et $(CuIn)_x(AgIn)_y Mn_{2z} Te_2$ ($x+y+z=1$). Nous avons joint les publications identifiées "B", "C", "D", "E", et "F", où nous avons rendu compte de ces résultats.

II.2 Analyse Thermique Différentielle (ATD).

Avec l'analyse thermique différentielle (ATD), on peut déterminer le signe et la valeur de la quantité de chaleur mise en jeu au cours d'une réaction chimique ou d'une transformation physique (transition de phase, fusion, réduction de surface, transition isolant-métal, etc.).

Le principe de l'ATD repose sur le fait expérimental suivant: toute réaction physique ou chimique provoquée par une variation de température, implique pour l'échantillon une absorption (réaction endothermique) ou un dégagement de chaleur (réaction exothermique).

Le principe de la méthode consiste à enregistrer l'évolution au cours du temps de la différence de température entre l'échantillon et un échantillon témoin de référence soumis au même cycle de température. Cette différence est mesurée par deux thermocouples connectés en sens inverse (la polarité de la tension résultante indique le caractère exothermique ou endothermique de la réaction). On met ainsi en évidence des transformations caractérisées par un changement brutal de c_p ou d'une chaleur latente de transformation telles que les transformations liquide-solide et les transformations allotropiques.

La température varie linéairement avec le temps. Les écarts à cette linéarité dus à la différence de température entre les deux échantillons sont enregistrés au cours du temps. Quand la température varie de δT , on a :

$$\delta Q_r = m_r c_{pr} \delta T \quad (\text{III.1.a})$$

$$\delta Q_e = m_e c_{pe} \delta T \quad (\text{III.1.b})$$

où les indices r et e indiquent les paramètres correspondant respectivement à la référence et à l'échantillon, donc:

$$\Delta Q = (m_e c_{pe} - m_r c_{pr}) \delta T \quad (\text{III.2})$$

L'échantillon de référence est choisi de façon que la différence donnée par l'expression (III.2) soit la plus petite possible et qu'il ne subisse aucune transformation dans le domaine de température étudié. La ligne de base est une droite de pente proportionnelle à $(m_e c_{pe} - m_r c_{pr})$. Lorsque l'échantillon subit une transformation, il absorbe ou dégage une certaine quantité de chaleur à température constante, ce qui se traduira par un écart à la ligne de base. Une réaction exothermique ou endothermique provoquera à la montée en température un écart respectivement endothermique ou exothermique. Au refroidissement, le sens des écarts est inversé pour les transformations réversibles. La grande sensibilité de la méthode provient de son caractère différentiel puisqu'elle mesure des écarts de température entre l'échantillon et la référence.

La figure III.1 représente schématiquement le montage utilisé. La vitesse de montée ou de descente en température du four est contrôlée par un programmeur. La température maximale du four que nous avons utilisé, est 1200 °C. L'échantillon de poudre est enfermé dans une ampoule de quartz ($\phi 3\text{mm}$, $h = 20\text{ mm}$) contenant entre 50 et 100 mg de produit. L'ampoule est scellée sous vide dynamique. Les deux capsules, témoin et l'échantillon, sont centrées sur une nacelle en quartz fixée à la canne. Les thermocouples chromel-alumel sont en contact avec le culot des ampoules. Les références utilisées sont l'argent et l'or. Les vitesses de chauffage choisies n'ont généralement pas excédé 10°C/h.

III.3 Diagrammes Ternaires.

Sur le diagramme montré sur la figure III.2.a, un composé X représenté par un point M situé à l'intérieur d'un triangle dont les sommets correspondent aux corps purs A, B et C dont les côtes représentent les alliages binaires AB, AC et BC. La température est portée sur un axe perpendiculaire au plan du triangle. Les plans isothermes sont donc des plans parallèles au plan de base. Dans le cas des systèmes étudiés dans ce mémoire, les éléments purs A, B et C de la figure III.2 sont remplacés par des composés binaires et ternaires, par conséquent les côtés du triangle représentent alors des alliages composés (figure III.12).

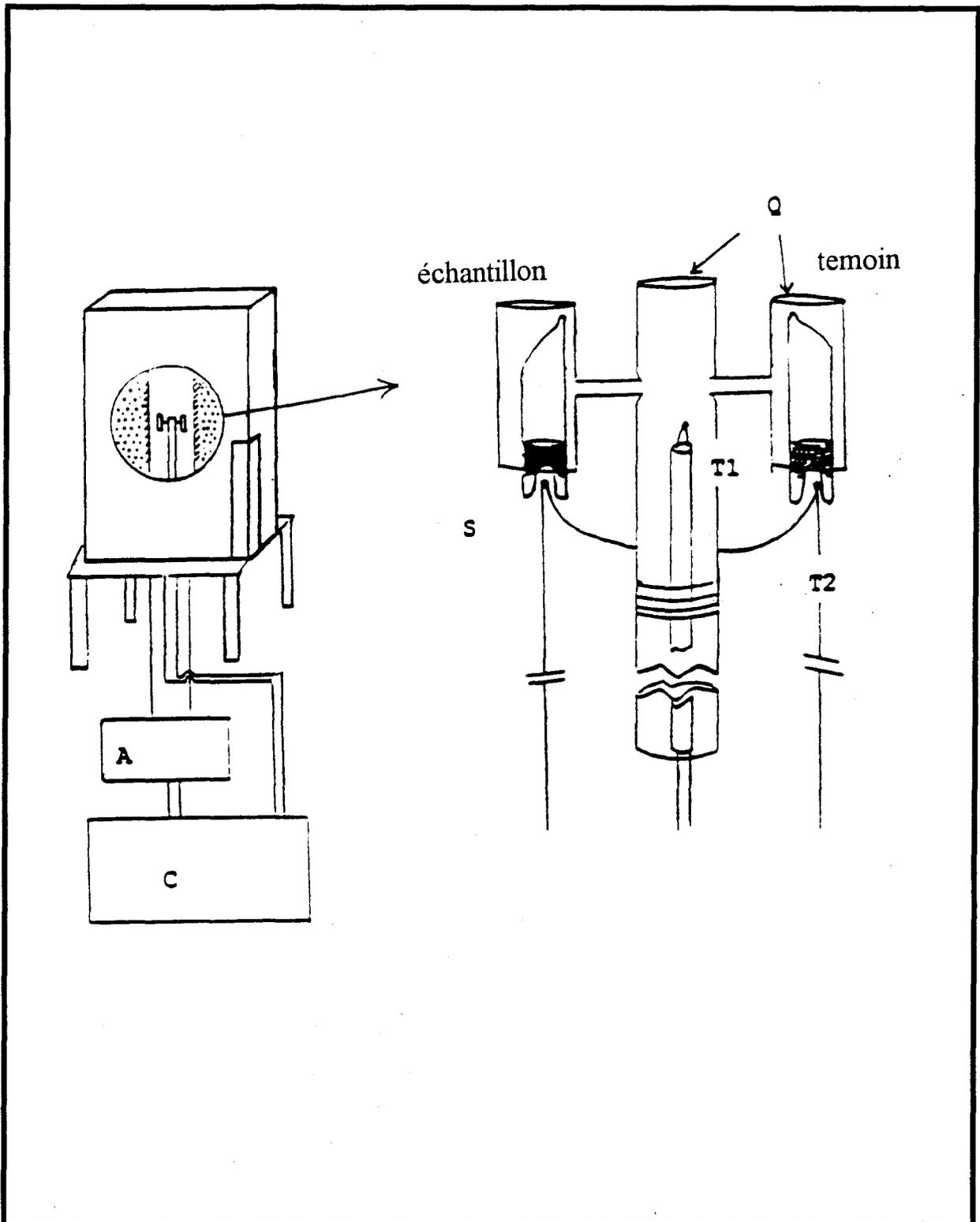


Figure III.1: Montage utilisé pour les mesures d'ATD. A gauche le diagramme du four. A est l'amplificateur et C l'enregistreur. A droite, le porte-échantillon. Q est la canne en quartz. Les thermocouples T_1 et T_2 . T_1 est le thermocouple déterminant la température absolue et T_2 le thermocouple déterminant la différence de température entre l'échantillon et la référence.

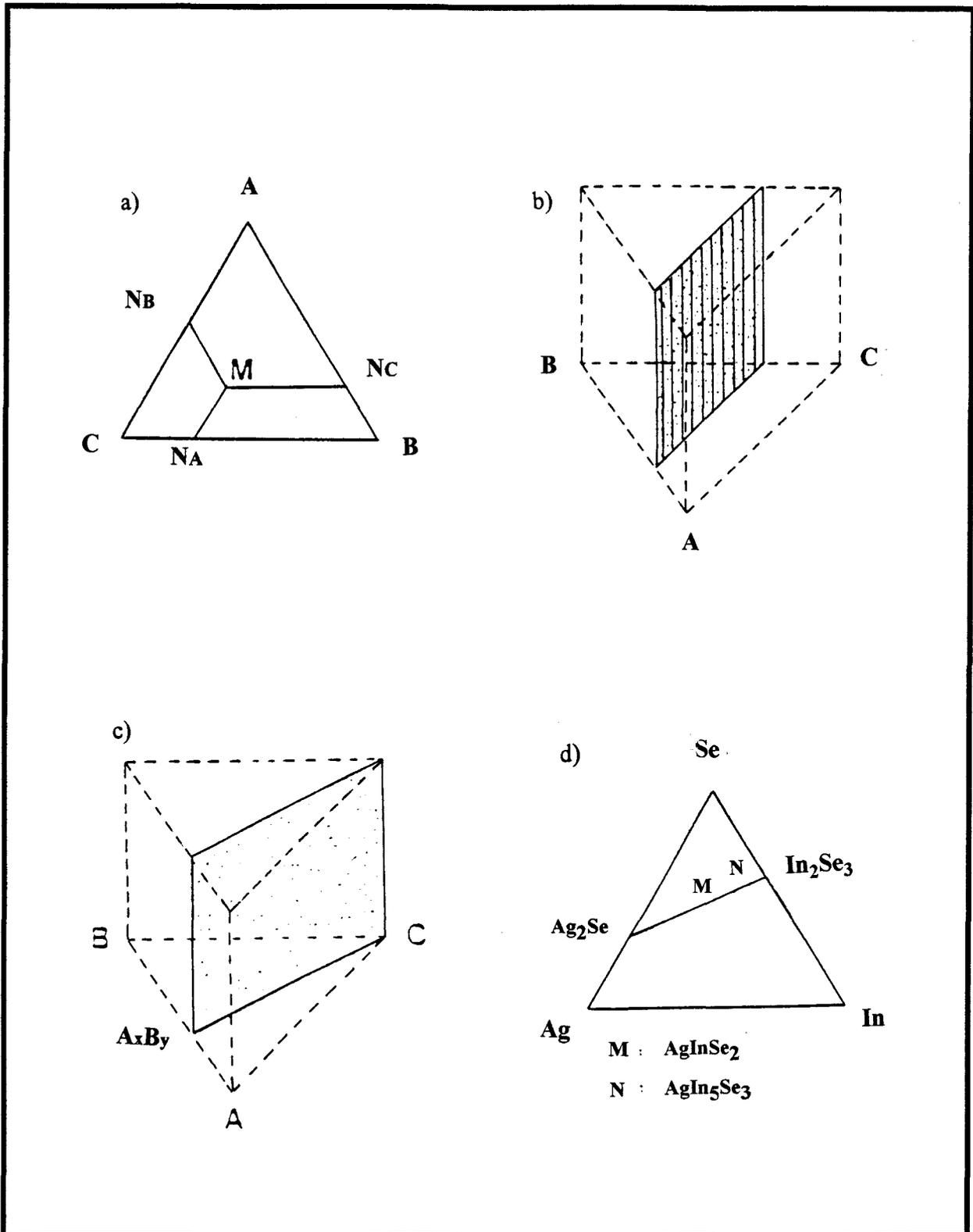


Figure III.2: a) Dans la représentation triangulaire $MN_A=C_A$, concentration de l'élément A; $MN_B=C_B$, concentration de l'élément B; $MN_C=C_C$, concentration de l'élément C. b) Coupe à concentration constante C_B . c) Coupe pseudo-binaire à rapport C_A/C_B constant. d) Coupe pseudo-binaire $Ag_3Se-In_2Se_3$.

Pour faciliter la compréhension des diagrammes ternaires, on a généralement recours à des coupes du diagramme tridimensionnel par des plans verticaux (concentrations-température). Si le plan de coupe est parallèle à un des côtes du prisme, le système étudié est à concentration atomique constante de l'un des constituants (fig. III.2.b). Lorsque le plan de coupe passe par un des sommets, le système admet un rapport constant de deux constituants (plan pseudo-binaire). Ce mode de représentation pseudo-binaire est justifié par la présence des composés définis binaires (fig. III.2.c).

Dans le cas des systèmes ternaires la description adoptée est différente des représentations précédentes. Par exemple, dans le système Ag-In-Se, (fig.III.2.d) la coupe est du type montrée sur la figure III.2.b. Dans cette coupe, les limites du diagramme sont les deux binaires $A_2^I B^{VI}$ et $A_2^{III} B_3^{VI}$ d'où le terme "pseudo-binaire" employé pour ces diagrammes. Un exemple typique d'un diagramme pseudo-binaire est illustré sur la figure III.3. Ce diagramme de phase du système $CuIn_2-In_2Te_3$ a été proposé par Palatnik et Rogacheva [3]. En général ces diagrammes présentent une allure en forme de "cravate".

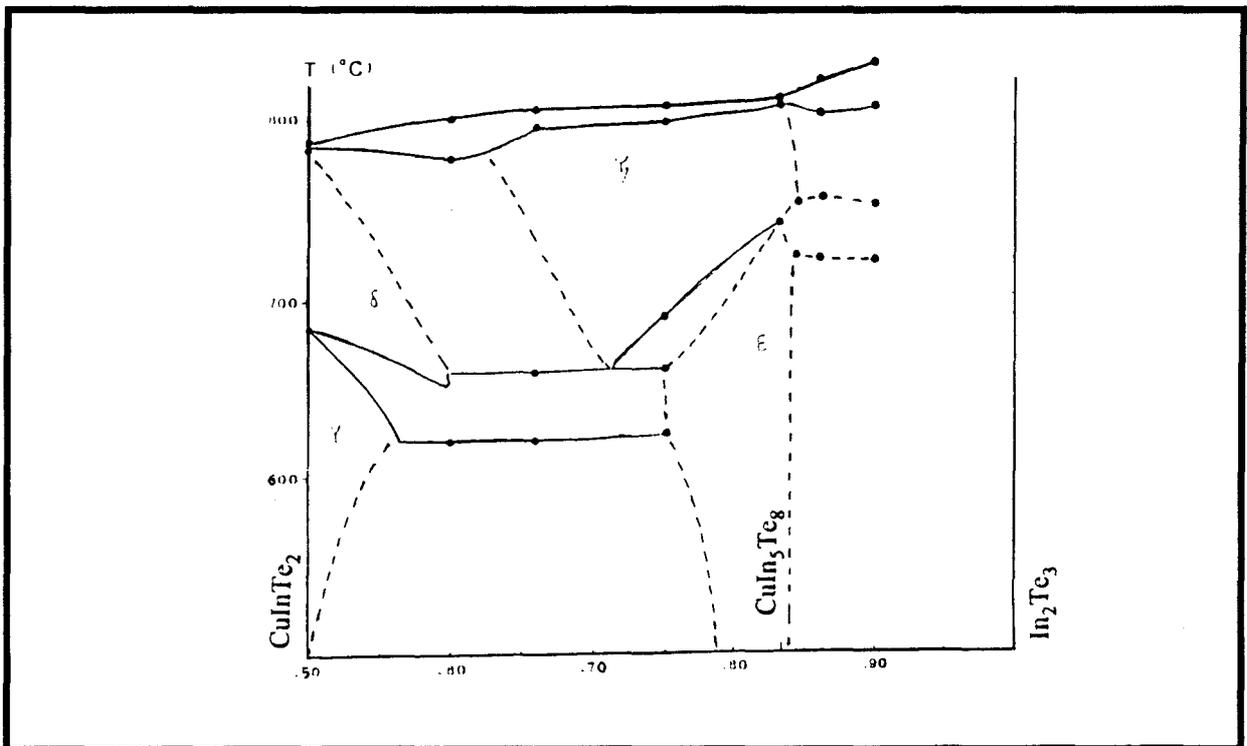


Figure III.3: Allure en forme de "cravate" typique des diagrammes de phase pseudo-binaire $[CuIn_2-In_2Te_3]$.

III.4 Diagrammes de Phase.

Nous présenterons ici un résumé des travaux que nous avons publié sur les diagrammes de phase proposés pour les alliages objet de cette étude. Les deux premiers articles correspondent aux études préliminaires. Dans l'article "B" nous présentons les diagrammes de phase correspondant aux alliages $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ et $(\text{CuIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$. Ces deux systèmes font partie du système plus général $(\text{CuIn})_x(\text{AgIn})_y\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$. Dans l'article "C" nous reportons le diagramme de phase du système d'alliages $\text{Zn}_{2x}(\text{AgIn})_{1-x}\text{Te}_2$. D'autre part, dans les publications "D", "E" et "F" nous proposons respectivement les diagrammes de phase des systèmes $(\text{CuIn})_x(\text{AgIn})_y\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$, $\text{Zn}_{2x}(\text{CuIn})_y\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ et $\text{Zn}_{2x}(\text{AgIn})_y\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$. On trouvera plus de détails dans les publications correspondantes.

III.4.1. Article "B"

"Phase Relations and the Effects of Ordering in $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ and $(\text{CuIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ Alloys"

M. Quintero, P. Grima, R. Tovar, G.S. Pérez, and J.C. Woolley.

Phys. Stat. Sol. (a) 107, 205 (1988).

Dans ce travail nous exposons les résultats préliminaires des alliages $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ et $(\text{CuIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$. La figure III.4 montre les diagrammes de phase que nous proposons pour ces alliages.

Les résultats correspondant au système $(\text{CuIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ sont présentés dans la figure III.4.a et ils sont en bon accord avec ceux proposés préalablement, pour ce même système, par Aresti et col.[4]. De même, les transitions observées pour $x = 0$ (CuInTe_2) par Palatnik et Rogacheva [3] sont en accord avec nos résultats.

Pour la désignation des différentes régions cristallographiques existantes, nous suivons la nomenclature proposée par Aresti et col. [4]. Ici, α et α' représentent les structures chalcopyrites, β et β' les structures blendes et γ la structure NiAs du MnTe. La phase δ correspond à la structure du sel gemme présentée par MnTe au-dessus de 1050 °C mais présente aussi aux températures

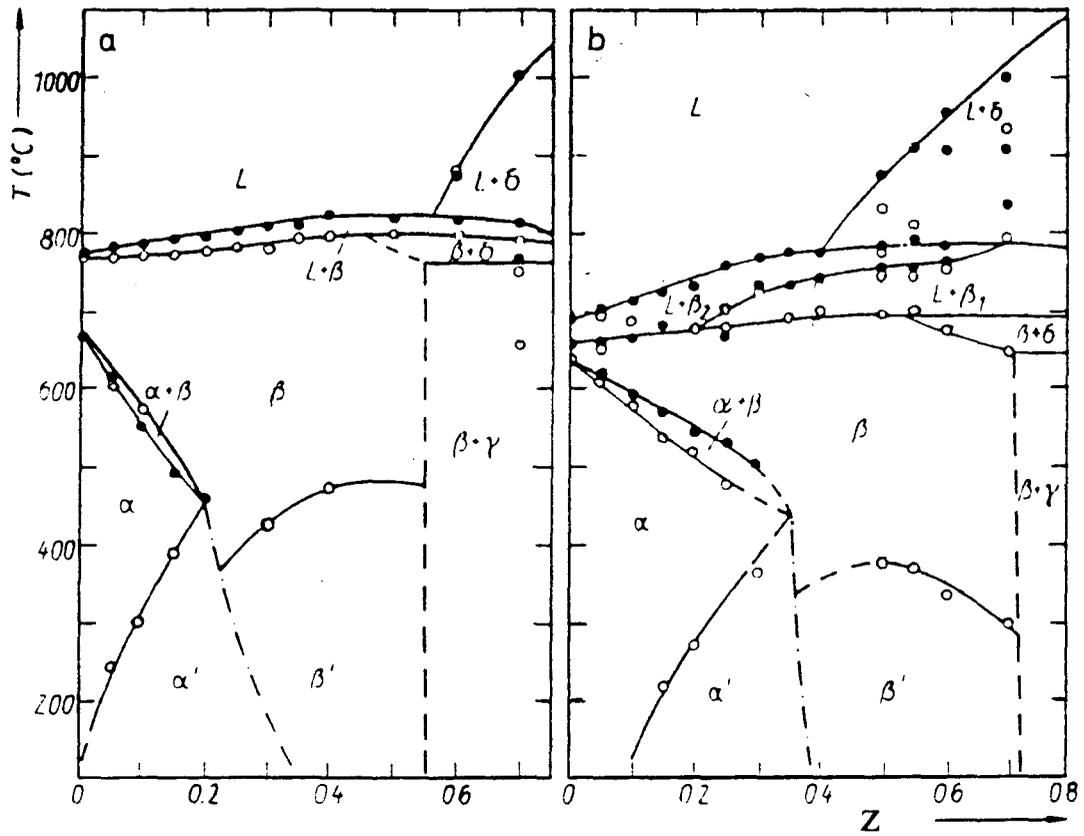


Figure III.4: Diagrammes de phase des alliages a) $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ et b) $(\text{CuIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$.

inférieures dans le diagramme général. Le diagramme présenté sur la figure III.4 n'est pas pseudo-binaire. Ayant pour objectif la détermination des températures d'ordre, c'est-à-dire les frontières $\alpha-\alpha'$ et $\beta-\beta'$, on a préparé une série d'échantillons en utilisant différents traitements thermiques: 1) refroidissement par inertie du four, donnant des phases stables à basse température (α' et β'); 2) trempe depuis 600 °C, donnant des phases stables à haute température (α et β). Les mesures magnétiques et optiques ont permis de vérifier la structure de l'échantillon [(α,β) ou (α',β')]. De cette façon nous avons pu déterminer les frontières $\alpha-\alpha'$ et $\beta-\beta'$ non reportées par Aresti et col.[4]. Ces transitions ordre-désordre peuvent être décelées seulement lors de la première montée en température; après, l'ordre étant perdu de façon irréversible, elles ne sont plus observables ni dans la courbe de refroidissement ni dans des montées postérieures, sauf, bien entendu, si on effectue de nouveau un recuit.

La figure III.4.b présente les résultats correspondant au système $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$. Dans ce cas le diagramme de phase est un peu plus complexe puisqu'il y a deux sortes de blende β_1 et β_2 avec des compositions différentes. Ce phénomène a été observé précédemment [3,5] dans le diagramme du système $\text{Ag}_2\text{Te-InTe}_3$. Nos résultats sont en meilleur accord avec ceux reportés par Chiang et col. [5] qu'avec ceux de Palatnik et Rogacheva [3]. Du reste ce diagramme est semblable à celui du système $(\text{CuIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$.

Newman et Xiang [6], par des calculs théoriques des diagrammes de phase des alliages chalcopirite-blende du type $(\text{ABD}_2)_{1-x}(\text{CD})_{2x}$ ont trouvé un bon accord entre leur modèle et nos résultats.

Les clichés de rayons X obtenus pour les échantillons recuits entre 500°C-600°C et ultérieurement refroidis par inertie du four, confirment l'assignation des phases cristallographiques proposée dans la figure III.4. Pour le système $(\text{CuIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$, tous les échantillons dans l'intervalle $0 \leq z \leq 0.55$ présentent apparemment la structure de la blende. Cependant, dans la région de basse concentration en Mn on peut observer quelques raies de surstructure de

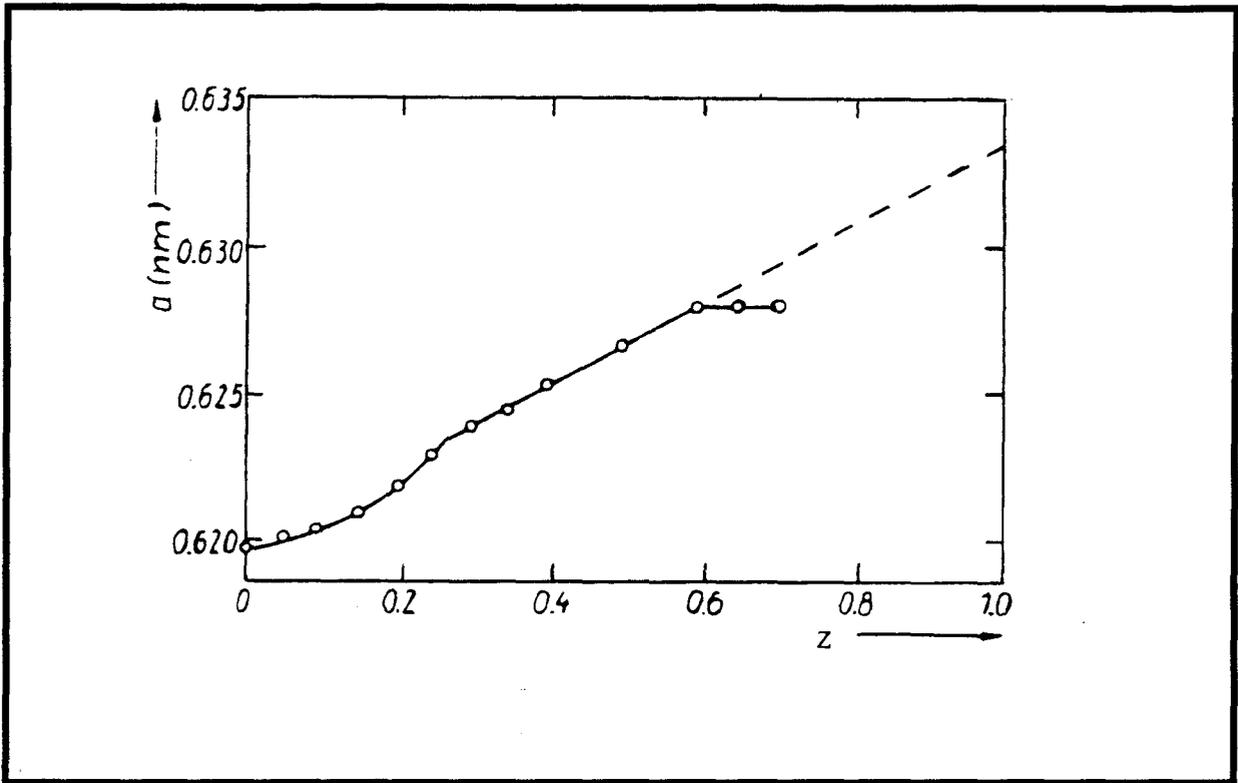


Figure III.5: Evolution du paramètre du réseau a mesuré à température ambiante en fonction de z pour les alliages $(\text{CuIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$.

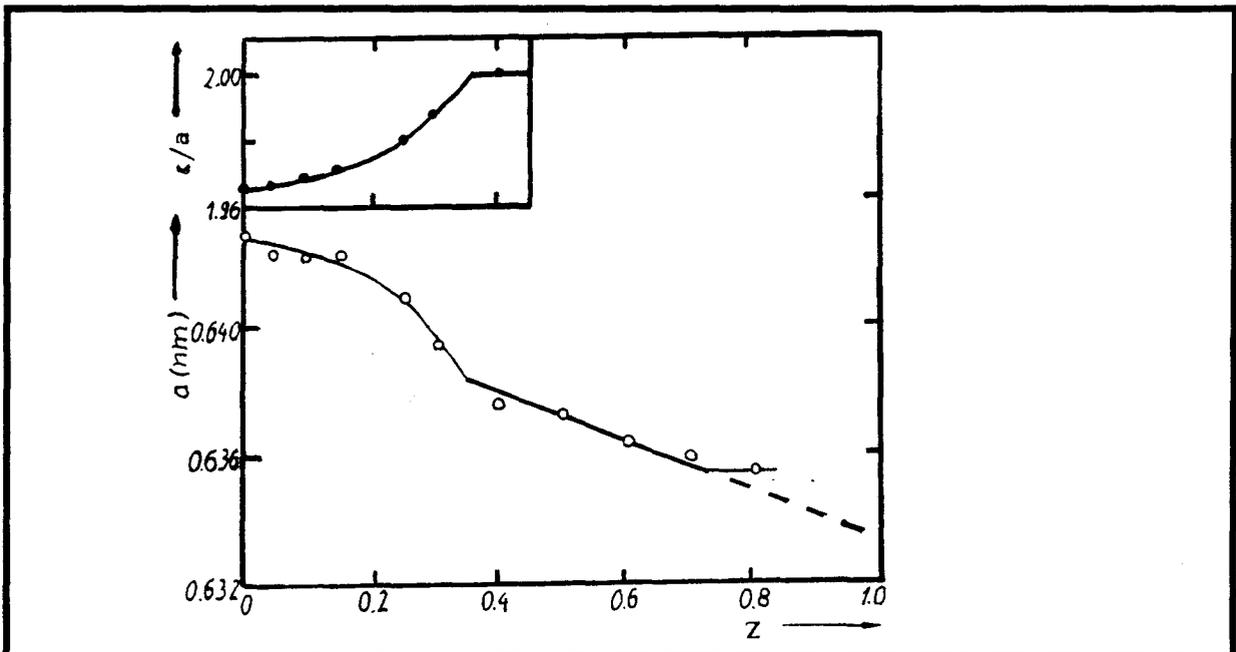


Figure III.6: Evolution du paramètre du réseau a et du rapport c/a mesurés à température ambiante en fonction de z pour les alliages $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$.

la chalcoppyrite, bien que très faibles. Pour ces matériaux on n'observe pas de dédoublement de raies propres aux chalcoppyrites dû au fait que le rapport $c/a = 2$. Dans la figure III.5 nous présentons l'évolution du paramètre du réseau a mesuré à température ambiante en fonction de la concentration en Mn. La rupture de pente à $z = 0.27$ indique la transition de phase chalcoppyrite-blende. Pareillement, la limite de la région monophasée a été déterminée comme $z = 0.55$ puisqu'à partir de ce point, le paramètre du réseau a reste constant.

Par rapport aux paramètres du réseau on peut constater qu'il n'y a pas de différences perceptibles entre les valeurs obtenues pour les échantillons trempés depuis 600°C (α et β) et ceux refroidis lentement (α' et β'). Ceci indique que la température de recuit a un effet négligeable sur les paramètres du réseau. Au contraire, en ce qui concerne les propriétés optiques la situation est totalement différente.

Si l'on vérifie la littérature concernant les propriétés optiques des alliages magnétiques dilués avec Mn, on peut établir plusieurs caractéristiques. D'abord, on constate toujours une augmentation de la bande interdite avec l'accroissement de la concentration en Mn. Et puis, on observe que l'évolution de la bande interdite dans un domaine cristallographique est linéaire. Si l'on extrapole les valeurs de E_g à $z = 1$, on peut obtenir la valeur de la bande interdite du composé binaire équivalent MnB^{VI} avec la même structure cristallographique. La figure III.7 montre la variation de la largeur de la bande interdite mesurée à température ambiante en fonction de la composition pour des alliages $\text{Cd}_x\text{Zn}_y\text{Mn}_z\text{Te}$ reporté par Brun del Re et col. [7]. En extrapolant à $z = 1$ on obtient la valeur de la bande interdite $E_g = 2.86$ eV du tellurate de manganèse (MnTe) de structure blende. Les résultats expérimentaux obtenus pour d'autres alliages magnétiques dilués sont en bon accord avec la valeur précédente [8-15]. Un comportement similaire a été observé pour d'autres structures cristallographiques. Nous avons utilisé ce fait pour identifier les phases cristallographiques à partir des mesures optiques.

La figure III.8 présente l'évolution de la bande interdite mesurée à température ambiante en fonction de la concentration en Mn pour les systèmes $(\text{AgIn})_{1-x}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ et $(\text{CuIn})_{1-x}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$. Les alliages $(\text{AgIn})_{1-x}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ refroidis lentement (fig. III.8.a) présentent trois régions clairement

différenciées: 1) $0 \leq z \leq 0.1$; 2) $0.1 \leq z \leq 0.35$; 3) $0.35 \leq z \leq 0.65$. A partir du diagramme de phase on peut identifier ces régions avec les phases α , α' et β' respectivement. Si l'on utilise la méthode discutée au paragraphe précédent, c'est-à-dire, si l'on extrapole à $z = 1.0$ sur la figure III.8 chaque portion linéaire de la courbe on obtient la valeur de la bande interdite 1.95 eV et 1.35 eV pour les phases β' et α' respectivement. Ces valeurs sont en bon accord avec celles reportées dans des travaux antérieurs [9,12-14,23]. Pour la phase α , compte tenu que le domaine de composition est très réduit, il n'est pas possible de déterminer précisément la bande interdite correspondant a cette phase. Cependant dans les alliages $(\text{AgGa})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ la valeur correspondante reportée pour la phase α , 2.2 eV [17], est compatible avec nos résultats. Les résultats correspondant au système $(\text{CuIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ (figure III.18.b), sont fort semblables à ceux des alliages $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$.

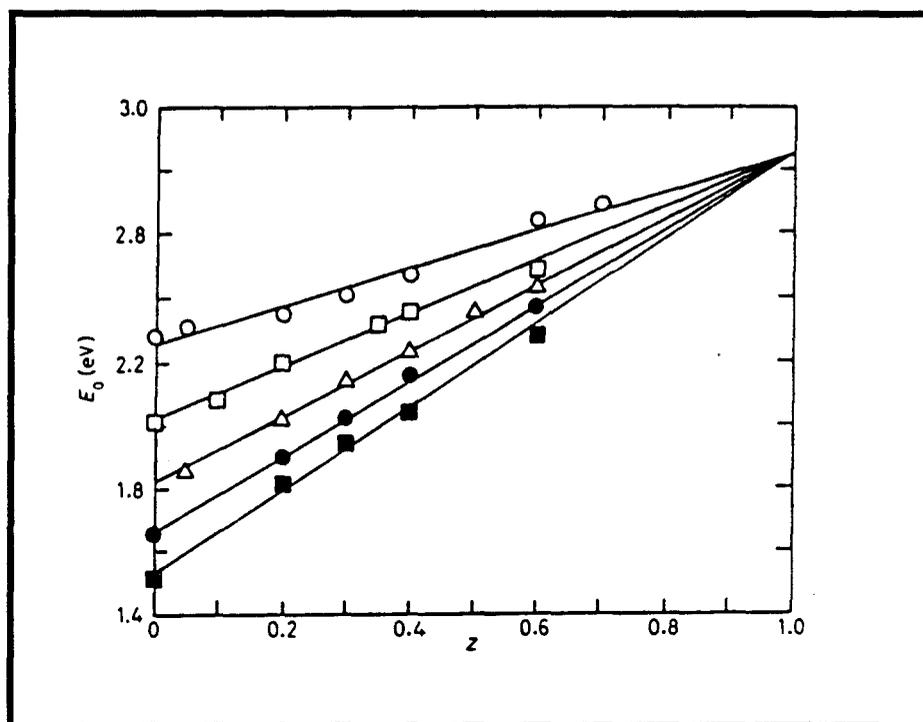


Figure III.7: Variation de la bande interdite mesuré à température ambiante en fonction de la concentration en Mn pour les alliages $\text{Cd}_x\text{Zn}_y\text{Mn}_z\text{Te}$. ○ $x=0$, ● $x=3y$, □ $3x=y$, ■ $y=0$, △ $x=y$. (d'après Brun del Re et al, Nuovo Cimento, Vol 2D N° 6, 1911, 1982).

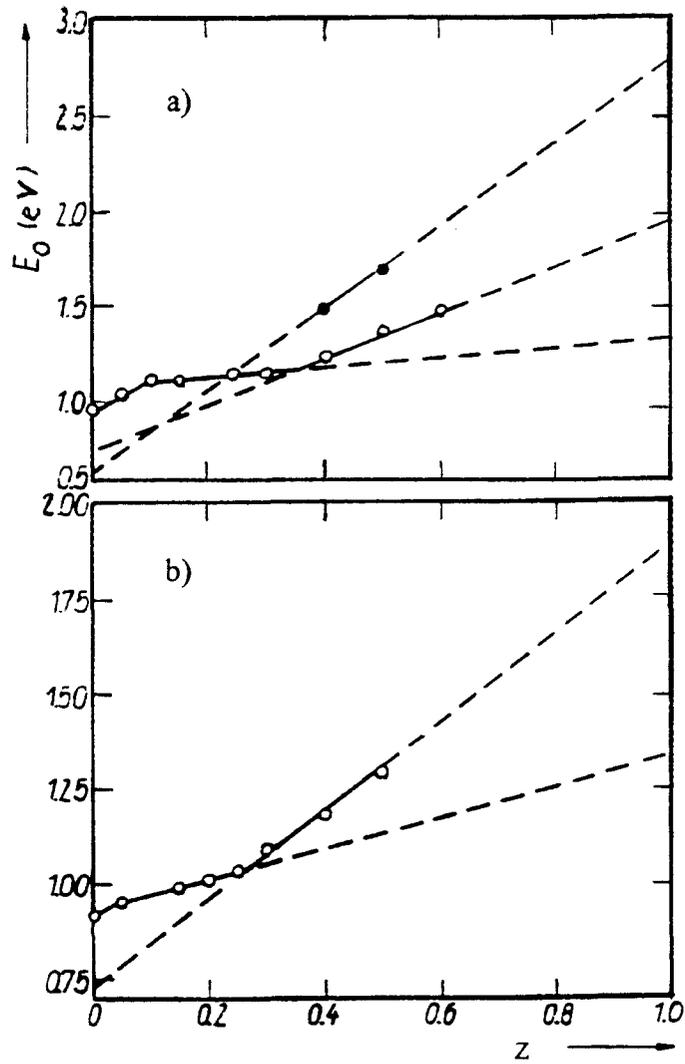


Figure III.8: Variation de la bande interdite mesurée à température ambiante en fonction de la concentration en Mn z . a) $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$; ○ échantillons refroidis par inertie du four, ● échantillons trempés depuis 600 °C. b) $(\text{CuIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$.

Lorsque, dans un même échantillon sont présentes deux phases, la bande interdite dont la largeur est la plus petite est observée plus facilement et même s'il y a une quantité faible de cette phase, la bande interdite supérieure est généralement masquée. C'est justement le cas lorsqu'on veut déterminer la largeur de la bande interdite des phases α et β . Pour ces matériaux, la largeur de la bande interdite de la phase haute température est plus grande que celle de la phase basse température. Donc si l'on veut mesurer la bande interdite de la phase haute température, il faut que l'épaisseur de l'échantillon soit très petite ($\sim 25 \mu\text{m}$). Cela s'avère impossible avec nos échantillons polycristallins car ils sont très fragiles et peu maniables. Pour esquiver ce problème, nous avons fait de multiples essais pour tremper les échantillons depuis $600 \text{ }^\circ\text{C}$ le plus rapidement possible et ainsi empêcher la formation de la phase basse température. Nous avons réussi à produire deux échantillons ($z = 0.4$ et 0.5), dans lesquels il a été possible de mesurer la largeur de la bande interdite correspondant à la phase haute température β . Les résultats obtenus pour la bande interdite de la phase β sont montrés sur la figure III.8.a. L'extrapolation à $z = 1.0$ pour la phase β donne $\approx 2.8 \text{ eV}$, en bon accord avec la valeur obtenue, pour cette phase, dans $\text{Cd}_x\text{Zn}_y\text{Mn}_z\text{Te}$ [18] et dans d'autres alliages magnétiques dilués [8-14]. Dans l'intervalle de composition $0.1 \leq z \leq 0.4$ nous n'avons pas réussi à obtenir des échantillons de la phase α .

En extrapolant à $z = 0$ les valeurs de la bande interdite correspondantes à la région β , pour les systèmes $(\text{AgIn})_{1-x}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ et $(\text{CuIn})_{1-x}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$, on obtient une valeur comprise entre 0.6 et 0.8 eV , qui peut être interprétée comme la largeur de la bande interdite de CuInTe_2 et AgInTe_2 de structure blende

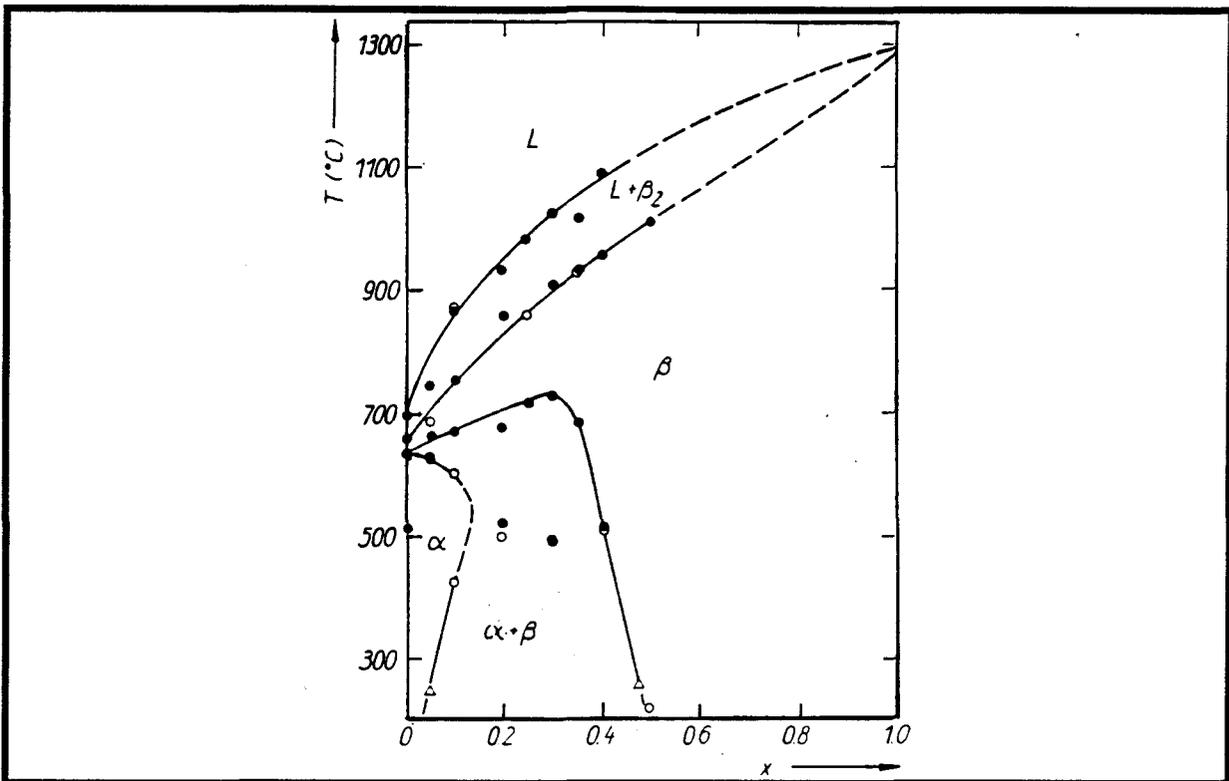


Figure III.9: Diagramme de phase des alliages $Zn_{2x}(AgIn)_{1-x}Te_2$.

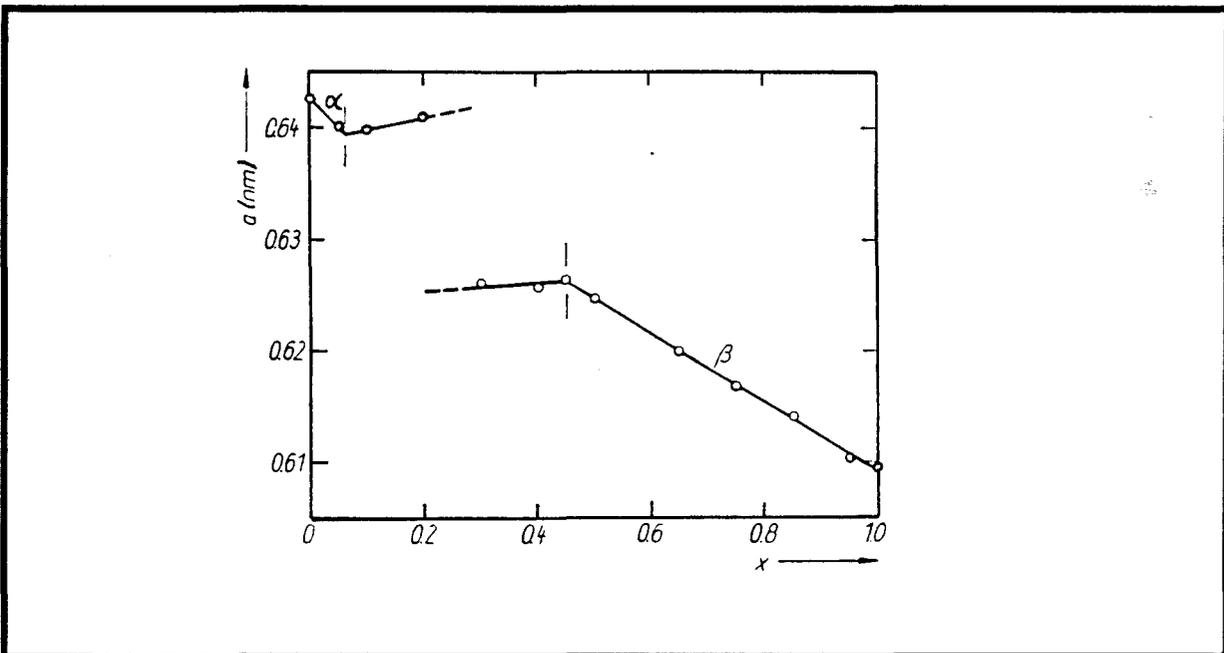


Figure III.10: Evolution du paramètre du réseau a mesuré en fonction de la concentration en Mn pour les alliages $Zn_{2x}(AgIn)_{1-x}Te_2$.

III.4.2 Article "C"

"Phase Diagram, Lattice Parameter, and Optical Energy Gap Values for the $Zn_{2x}(AgIn)_{1-x}Te_2$ Alloys"

R. Tovar, M. Quintero, P. Grima, and J.C. Woolley.

Phys. Stat. Sol. (a) 111, 405 (1989).

La figure III.9 montre le diagramme de phase proposé pour le système $Zn_{2x}(AgIn)_{1-x}Te_2$. Les conditions expérimentales (la température maximale du four utilisé était de 1200°C) nous ont empêché de faire des mesures d'ATD en dehors du domaine $0 \leq x \leq 0.55$. La phase chalcopyrite α pour $x = 0$ ($AgInTe_2$) existe à des températures inférieures à 635 °C et la phase blende β est présente jusqu'à 660°C. Au dessus de 660°C, il y a une région biphasée ($L + \beta_2$) qui s'étale jusqu'à la température de liquéfaction. Nos résultats sont conformes avec ceux reportés par Chiang et col. pour le diagramme de phase du système $Ag_2Te-In_2Te_3$ [5]. Ces auteurs observent la transition $\alpha-\beta$ à 649°C. Palatnik et Rogacheva [3] reportent cette même transition à 537°C. Les diagrammes de phase d'autres systèmes incluant $AgInTe_2$ sont en meilleur accord avec les résultats de Chiang et col. [19-21]. La phase α existe entre $x = 0$ et $x \approx 0.14$ à 550 °C; en dessous de cette température ce domaine devient de plus en plus étroit. Dans le domaine de hautes températures $T > 635^\circ C$, la phase β existe dans tout l'intervalle de composition, et pour $x \geq 0.5$ elle est la seule phase présente. Entre les régions α et β il existe une région biphasée ($\alpha+\beta$). L'allure de la frontière entre β et ($\alpha+\beta$) indique que le diagramme n'est pas pseudo-binaire.

Les résultats de diffraction X mettent en évidence l'existence de deux domaines monophasés, celui de la phase chalcopyrite α dans la région proche $AgInTe_2$ et celui de la phase blende β proche $ZnTe$. Entre ces deux domaines il y a une région biphasée ($\alpha+\beta$). L'évolution du paramètre du réseau a mesuré à température ambiante en fonction de la concentration de Mn est montrée sur la figure III.10. Dans les domaines α et β nous constatons une variation linéaire de a en fonction de x . Dans la région ($\alpha+\beta$) on observe un changement brutal de la valeur de a . A partir

de la figure III.10 nous avons établi les frontières entre ces domaines et nous les avons inclus dans le diagramme de phase à une température entre 200°C et 300°C (figure III.16).

En ce qui concerne les mesures d'absorption optique sur ces matériaux, la figure III.11 montre la variation de la largeur de la bande interdite, mesurée à température ambiante, en fonction de x . Dans le domaine correspondant à la blende $0.5 \leq x \leq 1.0$, on peut observer que dans la région proche de ZnTe, la variation de la largeur de la bande interdite est très brutale, pour devenir après moins prononcée. Ce comportement a été observé préalablement dans des alliages similaires [19,22-25] et il a été attribué à l'hybridation p-d [26-28]. Cette interaction donne un caractère d (l'orbitale d étant introduite par l'argent ou le cuivre) à la bande de valence ce qui explique la diminution de la largeur de la bande interdite au fur et à mesure que x décroît. La bande interdite de ces alliages dans le domaine $(\alpha+\beta)$ présente des valeurs fort différentes à celles des phases adjacentes correspondantes. Ceci met en évidence que le diagramme montré sur la fig. III.9 n'est pas pseudo-binaire.

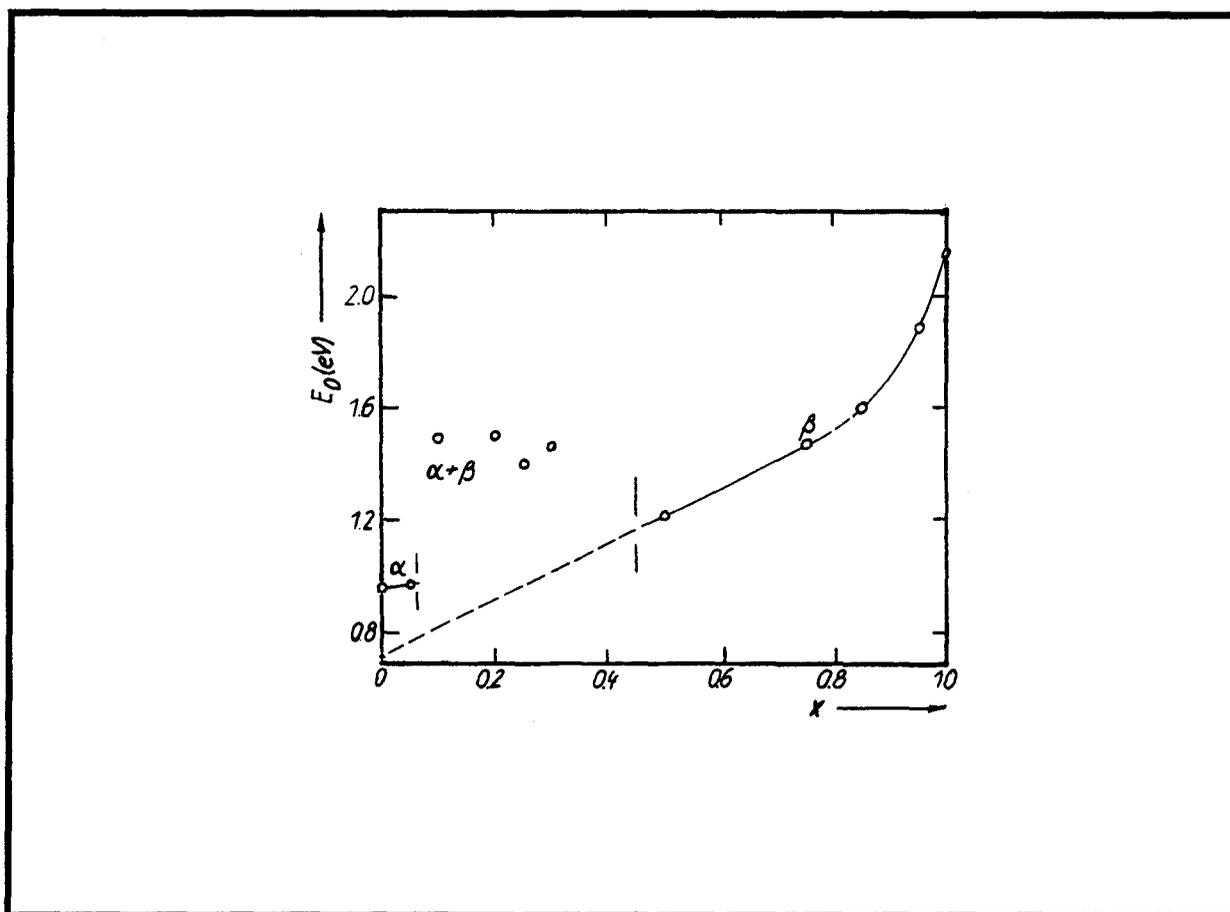


Figure III.11: Variation de la largeur de la bande interdite mesurée à température ambiante en fonction de la concentration en Mn pour les alliages $Zn_{2x}(AgIn)_{1-x}Te_2$.

III.4.3 Article "D"

" $(CuIn)_x(AgIn)_yMn_{2z}Te_2$ Alloys. T(Z) Phase Diagram and Optical Gap Values"

M. Quintero, R. Tovar, M. Dhesi, and J.C. Woolley

Phys. Stat. Sol. (a) 115, 157 (1989).

Dans ce travail nous proposons les diagrammes de phase du système $(CuIn)_x(AgIn)_yMn_{2z}Te_2$ ($x+y+z=1$). Les diagrammes de $(AgIn)_{1-x}Mn_{2z}Te_2$ et $(CuIn)_{1-x}Mn_{2z}Te_2$ préalablement discutés correspondent aux systèmes $x = 0$ et $y = 0$ (fig. III.12). Dans la figure III.13 nous présentons les diagrammes de phase des alliages $(CuIn)_x(AgIn)_yMn_{2z}Te_2$ pour les systèmes $x = 0$; $x = 3y$; $x = y$;

$3x = y$ et $y = 0$. Pour $z = 0$ tous ces diagrammes sont en bon accord avec celui de $(\text{CuIn})_x(\text{AgIn})_{1-x}\text{Te}_2$ reporté par Guerrero et col. [29].

Il est important de remarquer que les diagrammes des systèmes $(\text{CuIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ et $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ redéterminés dans cet article sont relativement différents de ceux discutés précédemment au paragraphe III.4.1. Au départ nous avons supposé que la phase chalcopyrite était présente jusqu'à $z \approx 0.4$, mais des études ultérieures sur les propriétés magnétiques, que nous discuterons au chapitre IV, et des mesures d'absorption optiques présentées plus loin, indiquent que la phase α' est présente, pour les deux systèmes, jusqu'à la limite de la région biphasée [30]. De cette façon la re-interprétation, ainsi que la répétition de quelques mesures d'ATD, nous ont permis de constater la présence de petits pics entre 100°C et 200°C correspondant à la transition $\alpha'-\beta'$. Si l'on compare les figures III.13.a et III.13.e avec la figure III.9 on peut s'apercevoir de la modification de la frontière $\alpha'-\beta'$. De plus, pour les autres systèmes étudiés ($x = 3y$; $x = y$ et $3x = y$) la frontière $\alpha'-\beta'$ présente la même allure. Dans tous ces alliages, la phase α' est la phase d'équilibre à basse température. Une autre transition supplémentaire a été détectée à $T \leq 120^\circ\text{C}$. Les résultats de diffraction de neutrons, que nous discuterons au chapitre V, correspondant à $(\text{AgIn})_{0.65}\text{Mn}_{0.70}\text{Te}_2$ suggèrent que cette région est biphasée ($\alpha+\beta$).

La figure III.14 montre l'évolution du paramètre du réseau a mesuré à température ambiante avec la concentration en Mn, pour les alliages $(\text{CuIn})_x(\text{AgIn})_y\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$. La plupart des échantillons ont été recuits à 600°C et refroidis à l'air. Sauf pour le système $x = y$, on observe une courbure dans la région $0 \leq z \leq 0.3$, qui est plus prononcée pour les systèmes $y = 0$ et $x = 0$. Pour les valeurs de z au-dessus de 0.3 la dépendance devient linéaire jusqu'à la limite de la solution solide. Dans la région biphasée le paramètre du réseau a reste constant. De même en extrapolant la partie linéaire à $z = 1.0$ nous obtenons $a = 0.6335$ nm. Cette valeur correspondant à celle du paramètre du réseau du tellurate de manganèse (MnTe) de structure blende est en bon accord avec les valeurs reportées dans la littérature [7,12-14,15,31,32].

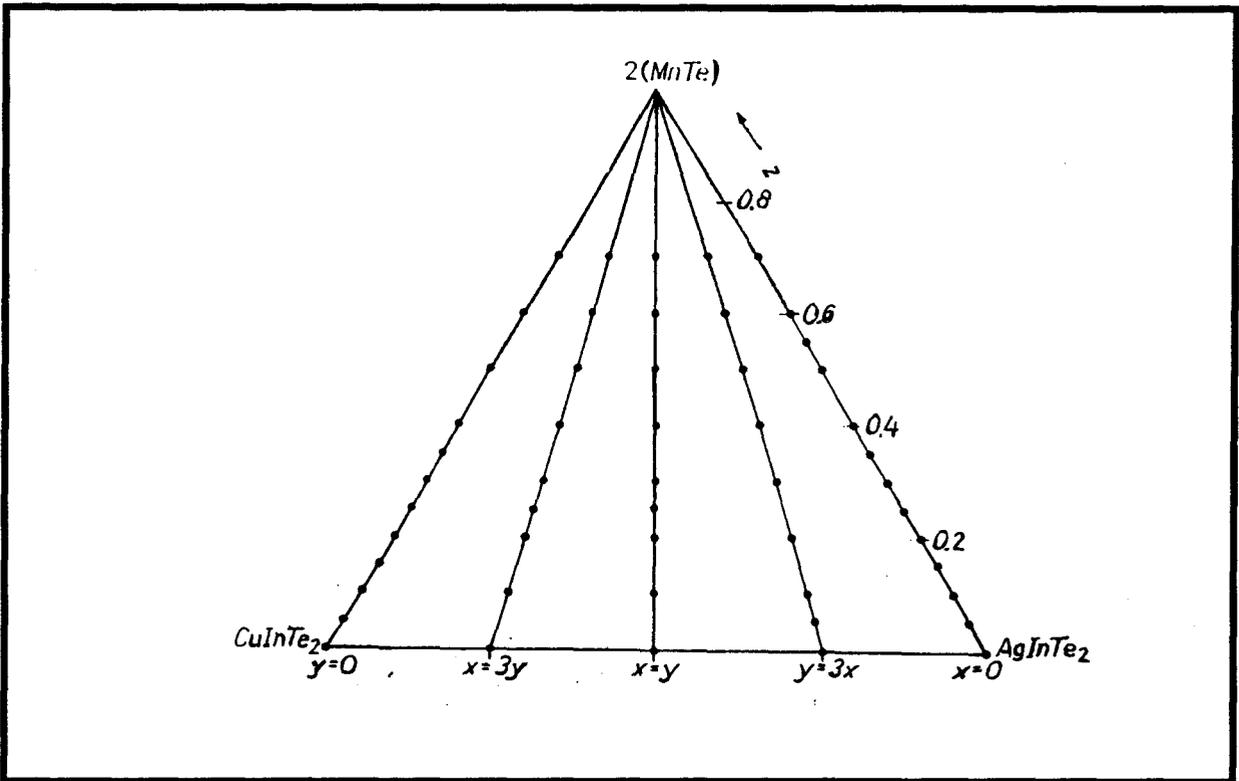


Figure III.12: Diagramme de composition du système d'alliages $(\text{CuIn})_x(\text{AgIn})_y\text{Mn}_2\text{Te}_2$.

Dans des travaux précédents [12,13] on a supposé que la rupture de pente dans le graphique donnant a en fonction de z , correspond à la transition de phase chalcopyrite-blende. Les résultats correspondant aux échantillons recuits à 600°C et refroidis à l'air, dont nous supposons que la température d'équilibre est de 400°C , sont en accord avec cette hypothèse.

D'autre part, pour étudier les paramètres du réseau de la phase chalcopyrite dans l'intervalle de composition dans laquelle à 400°C la structure est celle de la blende, nous avons recuit à 100°C pendant plusieurs semaines des échantillons $z = 0.3; 0.4$ et 0.5 . Les clichés de rayons X pour tous ces échantillons montrent une structure apparemment blende. Ce comportement pseudo-cubique est expliqué du fait que, dans ce domaine de composition $c/a \cong 2$. C'est seulement pour les systèmes $x = 0$ et $y = 0$ que la différence par rapport aux résultats obtenus pour les échantillons refroidis à l'air est significative (fig. III.14). On constate que dans le cas des échantillons recuits à 100°C la partie linéaire du graphique donnant a en fonction de z devient plus large et la courbure persiste uniquement pour $z < 0.15$. En extrapolant la partie linéaire à $z = 1$ on obtient la même

valeur $a = 0.6335$ nm. La courbure du graphique de a en fonction de z dans le domaine chalcopyrite a été attribuée à la non stoechiométrie; cet argument est valable encore dans l'intervalle $0 < z < 0.15$ [12,13]. On pourrait penser que dans ce cas-ci la transition chalcopyrite-blende a lieu à $z = 0.15$. Cependant, s'il en était ainsi, nous ne devrions pas trouver de différences entre les valeurs des paramètres cristallins des échantillons refroidis à l'air et de ceux recuits à 100°C , pour les compositions $z = 0.3$ et 0.35 puisque dans tous les deux cas la structure est du type chalcopyrite. Donc, une explication qui semblerait probable est que la différence des paramètres du réseau est en rapport avec la différence de stoechiométrie, celle-ci dépendant de la température à laquelle l'échantillon atteint l'équilibre.

La figure III.15 représente la variation du paramètre du réseau a mesuré à température ambiante en fonction de y pour les échantillons dont la concentration en Mn est $z = 0.5$. Les échantillons recuits à 100°C montrent une variation linéaire ce qui indique que la stoechiométrie est la même. Au contraire, les échantillons refroidis à l'air présentent un écart remarquable par rapport à la linéarité. Cet écart est de signe opposé aux extrêmes $y = 0$ et $y = 1$, ce qui probablement est en rapport avec le sens opposé des courbures dans les graphiques donnant a en fonction de z correspondant aux systèmes $x = 0$ et $y = 0$. Ce rapport entre la stoechiométrie et la température d'équilibre explique la dispersion des paramètres du réseau reportés dans la littérature pour AgInTe_2 [27].

Pour plus de clarté, sur la figure III.16 il n'a été représentée que l'évolution de la largeur de la bande interdite en fonction de la concentration en Mn correspondant aux systèmes $x = y$ et $x = 0$. Comme nous l'avons déjà discuté, trois domaines bien définis sont présents et correspondent aux phases α , α' et β' respectivement. A nouveau on constate une variation linéaire de la bande interdite dans chaque domaine cristallographique et si l'on extrapole à $z = 1$ dans les domaines α , α' et β' , on obtient $E_g = 1.35$ eV pour la phase α' et $E_g = 1.95$ eV pour la phase β' . Ces résultats, correspondant aux échantillons refroidis à l'air, sont fort semblables à ceux discutés au paragraphe III.4.1 pour les échantillons refroidis par inertie du four. Notamment la bande interdite des

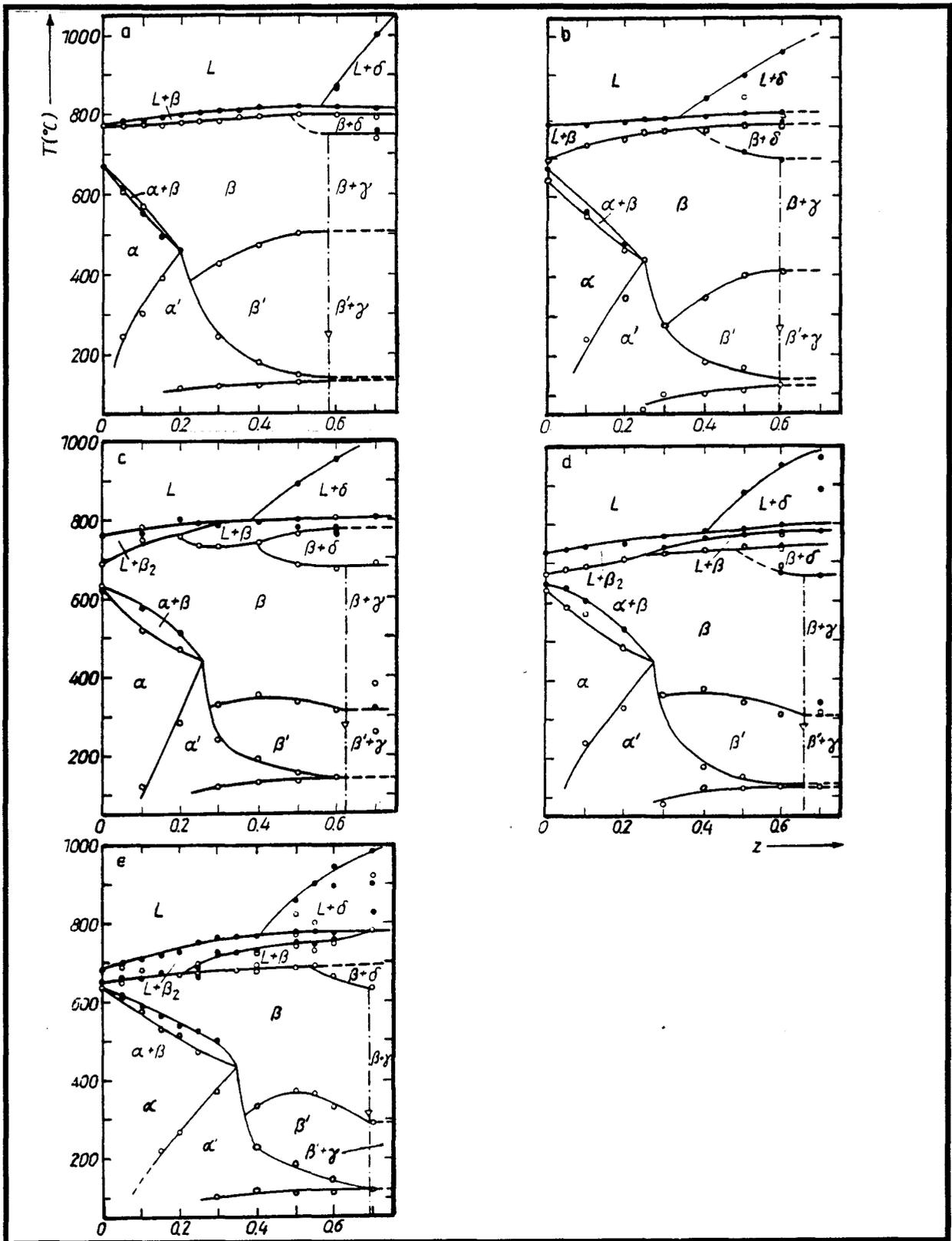


Figure III.13: Diagrammes de phase des alliages $(\text{CuIn})_x(\text{AgIn})_y\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$.
 a) $y = 0$; b) $x = 3y$; c) $x = y$; d) $3x = y$; e) $x = 0$.

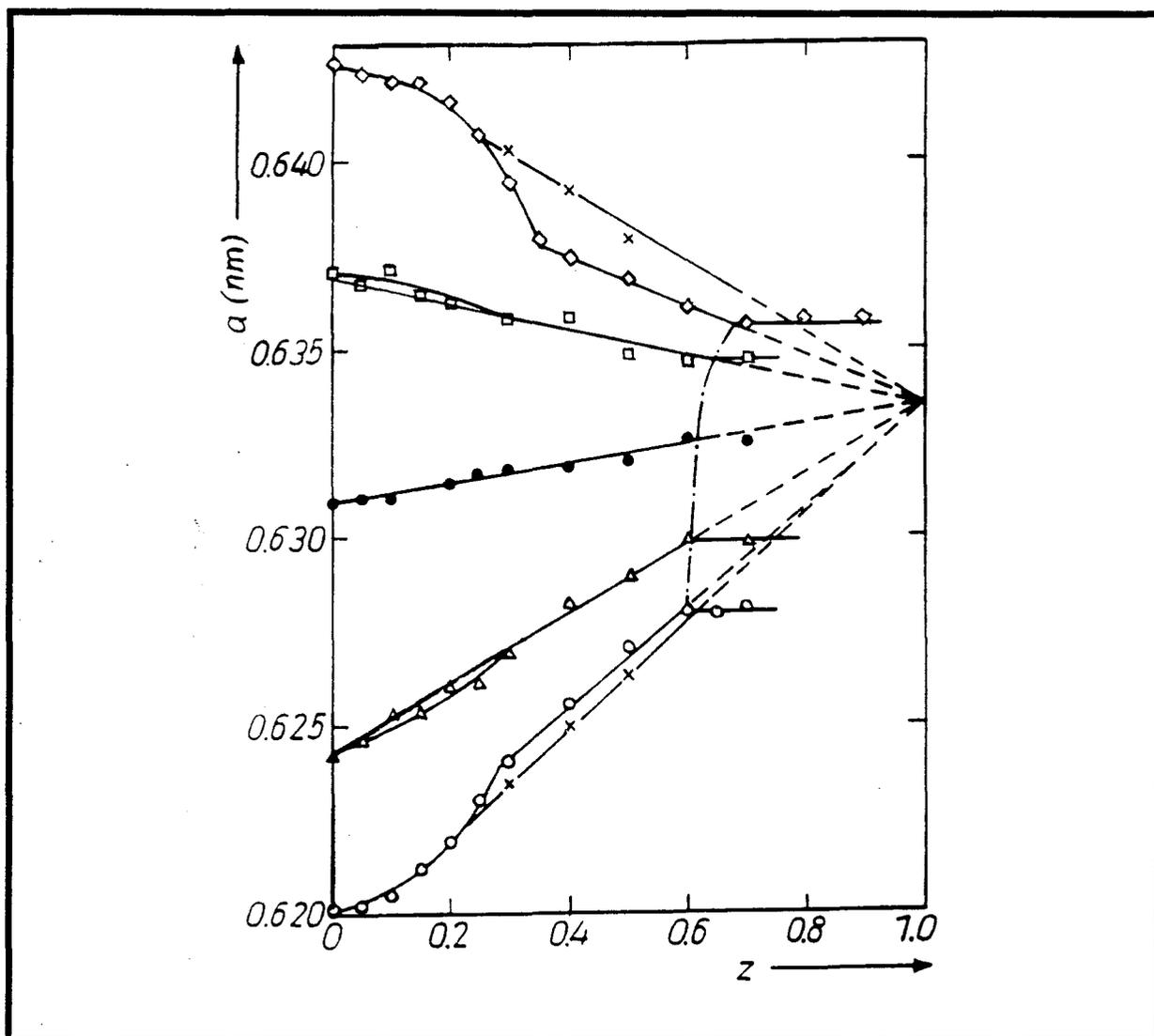


Figure III.14: Variation du paramètre du réseau a , mesuré à température ambiante, en fonction de la concentration en Mn pour les alliages $(\text{CuIn})_x(\text{AgIn})_y\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$. \circ , $y = 0$; Δ , $x = 3y$; \bullet , $x = y$; \square , $y = 3x$; \diamond , $x = 0$; x échantillons recuits à 100°C pendant plusieurs semaines.

échantillons $z = 0.4$ et 0.5 refroidis à l'air correspondent à la structure β' . Tandis que pour les échantillons avec la même composition mais recuits à 100°C , les mesures d'absorption optique montrent deux seuils d'absorption. La largeur de la bande interdite la plus petite correspond à la structure α' et la largeur de la bande interdite la plus grande correspond à la structure β' . Cela indique que la période de recuit à 100°C n'a pas été suffisamment longue et de ce fait il n'a pas été possible d'atteindre pleinement l'équilibre de la phase α' .

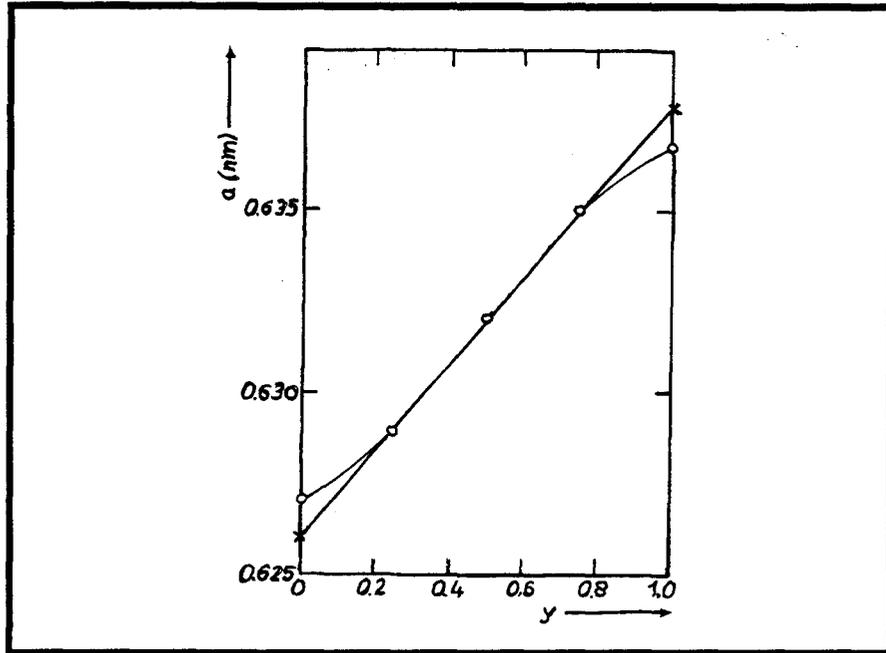


Figure III.15: Variation du paramètre du réseau a , mesuré à température ambiante, en fonction de y pour les alliages $(\text{CuIn})_x(\text{AgIn})_y\text{Mn}_{0.5}\text{Te}_2$ ($z = 0.5$). O échantillons refroidis à l'air; X échantillons recuits à $\approx 100^\circ\text{C}$.

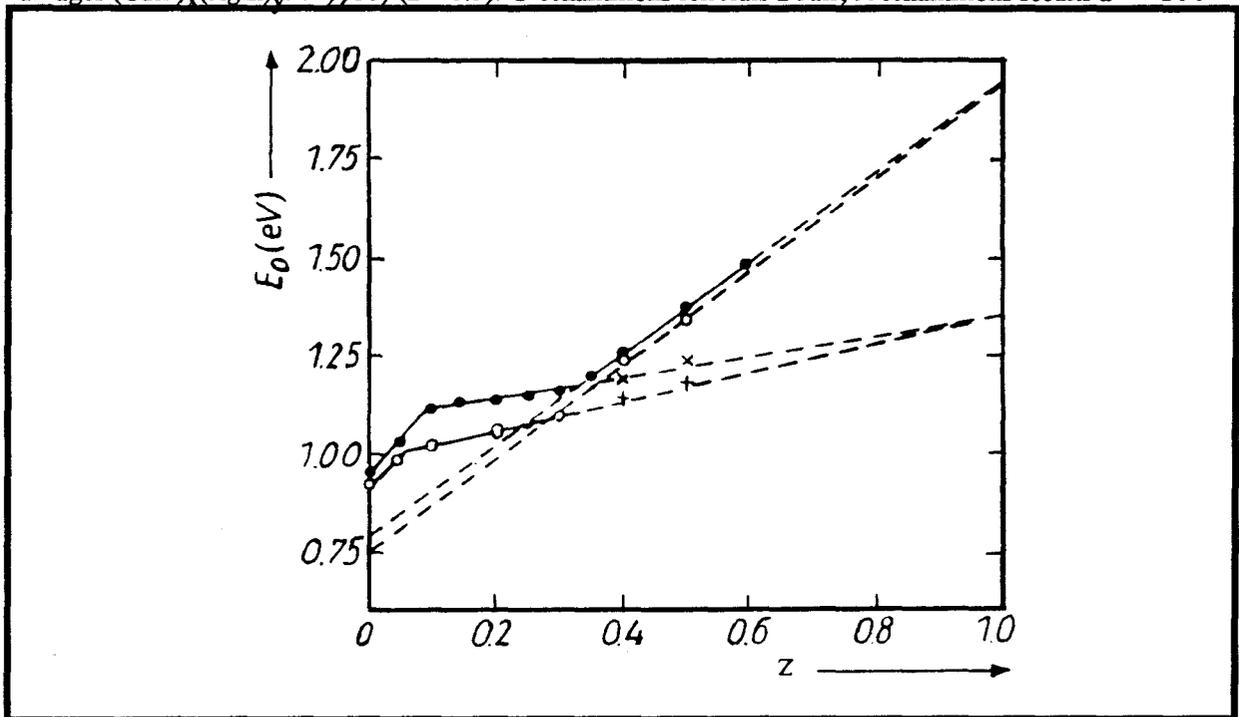


Figure III.16: Evolution de la largeur de la bande interdite mesurée à température ambiante en fonction de la concentration en Mn pour les systèmes $x = 0$ et $x = y$ des alliages $(\text{CuIn})_x(\text{AgIn})_y\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$. ● et X, $x = 0$, O et +, $x = y$. X et + échantillons recuits à $\approx 100^\circ\text{C}$.

III.4.4 Article "E"

"Phase Diagram of $Zn_{2x}(CuIn)_yMn_{2z}Te_2$ Alloys"

R. Tovar, M. Quintero, C. Neal, and J.C. Woolley.

J. Cryst. Growth 106, 629 (1990).

Dans le chapitre II nous avons discuté les résultats de diffraction de rayons X pour les échantillons refroidis lentement du système d'alliages $Zn_{2x}(CuIn)_yMn_{2z}Te_2$. En ce qui concerne les diagrammes de phase de ces alliages Garbato et Ledda [34] ont étudié le diagramme T(x) du système $z = 0$. Nous avons refait partiellement ce diagramme et les résultats obtenus sont présentés sur la figure III.17. La phase α pour $x = 0$ ($CuInTe_2$) apparaît à $672^\circ C$ et s'étale jusqu'à $x = 0.28$. Pour des températures plus hautes, la structure est celle de la blende dans tout le domaine de composition et même pour $x > 0.28$, c'est la seule phase à l'état solide. Dans le diagramme proposé par Garbato et Ledda, on observe à $400^\circ C$ une région biphasée ($\alpha+\beta$) dans l'intervalle $0.09 \leq x \leq 0.28$ qui n'apparaît pas dans le nôtre. Ces auteurs ont détecté cette région biphasée par des mesures au diffractomètre de rayons X et la valeur qu'ils reportent du paramètre du réseau a est la même pour toutes les deux phases, dans le domaine $0.09 \leq x \leq 0.28$. Dans notre cas la méthode employée n'a pas la sensibilité suffisante pour détecter la présence de deux phases avec le même paramètre du réseau.

La présence simultanée des phases blende et chalcopyrite, avec le même paramètre du réseau a , a été observée pour les alliages $Zn_{2x}(CuGa)_yMn_{2z}Te_2$ et $(AgGa)_{1-x}Mn_{2z}Te_2$ ($x+y+z=1$) [14]. Dans ces cas le problème se simplifie du fait que $c/a \neq 2$. Pour $CuGaTe_2$ ($c/a = 1.98$) et $AgGaTe_2$ ($c/a = 1.965$), les raies de la chalcopyrite se dédoublent et, par exemple les doublets $(2,2,0)-(2,0,4)$ et $(3,1,2)-(1,1,6)$ peuvent s'observer séparément. Compte tenu du fait que les raies $(2,2,0)$ et $(3,1,1)$ de la blende coïncident presque avec les raies $(2,2,0)$ et $(3,1,2)$ de la chalcopyrite, la mesure des intensités relatives de ces raies donne une idée approximative des proportions relatives des phases, blende et chalcopyrite, présentes. Ledda [35] a trouvé un rapport entre la quantité relative de ces phases et le temps de recuit pour les alliages $Zn_{2x}(CuGa)_yMn_{2z}Te_2$ ($x+y+z=1$). Ces

résultats indiquent que le comportement, apparemment biphasé, reporté pour les alliages $Zn_{2x}(CuIn)_yMn_{2z}Te_2$ [34] et $Zn_{2x}(CuGa)_yMn_{2z}Te_2$ [33] est dû à une transformation ordre-désordre. Le fait que la température d'ordre est relativement basse fait que cette transformation ordre-désordre est très lente et par conséquent le domaine apparemment biphasé représenterait plutôt des conditions de non équilibre.

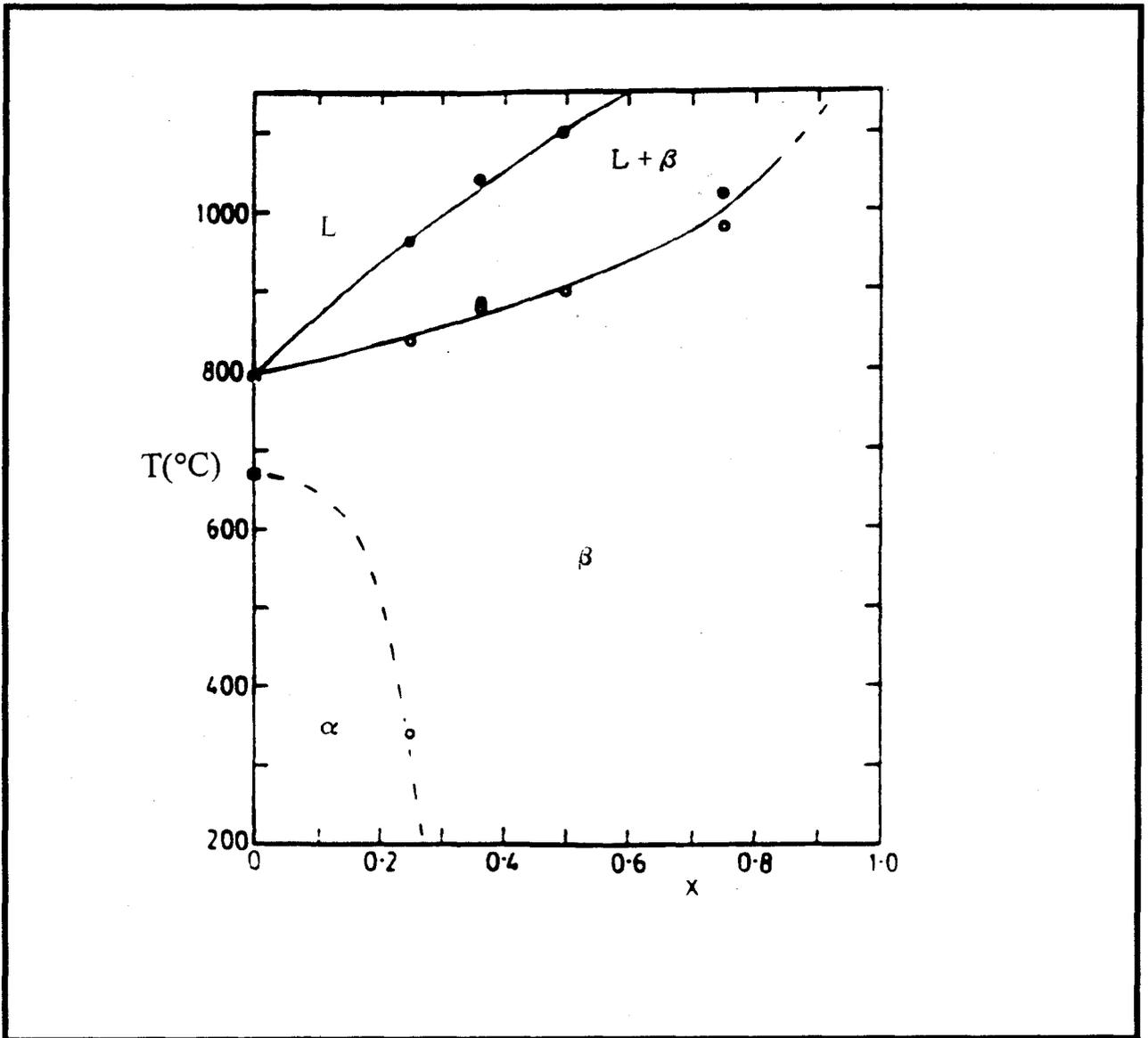


Figure III.17: Diagramme de phase des alliages $Zn_{2x}(CuIn)_{1-x}Te_2$.

La figure III.18 montre les diagrammes de phase correspondant aux systèmes $y = 3x$; $x = y$ et $x = 3y$ des alliages $Zn_{2x}(CuIn)_yMn_{2z}Te_2$ ($x+y+z=1$). Dans ces diagrammes les frontières, déterminées directement par des mesures d'ATD, sont indiquées en trait continu. D'autres frontières déduites à partir des mesures de diffraction X et d'absorption optique présentées au chapitre II, sont indiquées en trait discontinu et pointillé. Les limites avec des traits discontinus sont données de façon approximative.

Du fait des limitations expérimentales nous n'avons pas étudié les transitions de phase au-dessus de 1200°C. Compte tenu que le point de fusion de ZnTe est 1290°C [34] nos résultats ne présentent pas les courbes de liquidus au-delà de $z = 0.5$.

Le diagramme de phase du système $y = 3x$ (fig. III.18.a) est similaire à celui du système $x = 0$ (fig. III.13.a). A nouveau on trouve les phases α , α' , β et β' et en dessous de 200°C la phase α' existe jusqu'à la limite de la solution solide à $z = 0.6$. De plus, près de 100°C on observe la frontière correspondant à la même région biphasée détectée dans le diagramme de phase du système $x = 0$.

D'ailleurs, dans les diagrammes de phase correspondant aux systèmes $x = y$ et $x = 3y$ (figures III.18.b et III.18.c), on constate la disparition de la phase chalcopirite et un large domaine de solution solide de structure blende. La limite de la solution solide est $z = 0.65$ pour le système $x = y$ et $z = 0.72$ pour le système $x = 3y$. Dans les deux diagrammes on observe de nouveau la même transition à 100°C, ce qui indique qu'elle a lieu pour toutes les deux structures adamantines (chalcopirite et blende).

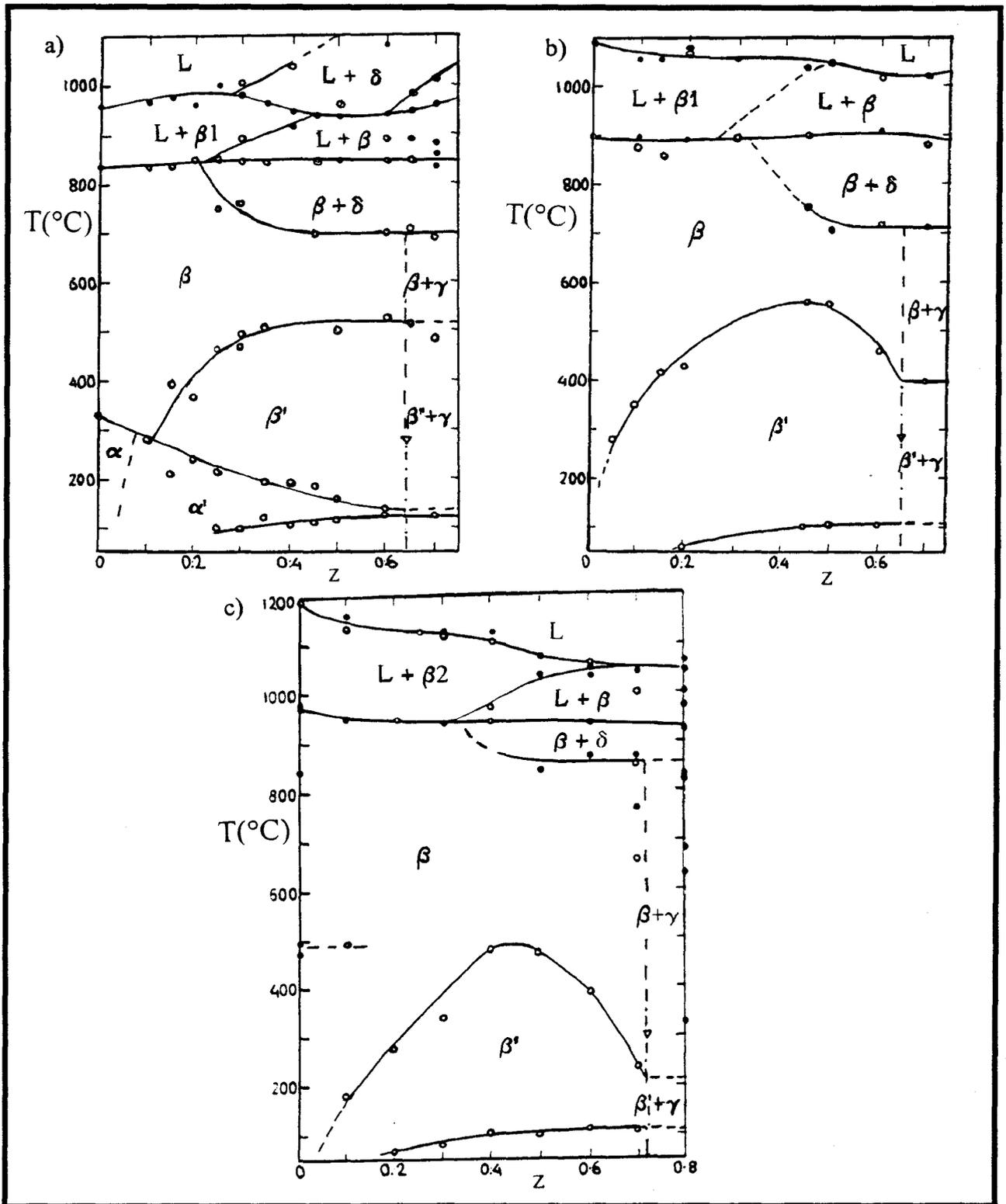


Figure III.18: Diagrammes de phase des alliages $Zn_{2x}(CuIn)_yMn_{2z}Te_2$. a) $y = 3x$; b) $x = y$; c) $x = 3y$.

III.4.5 Article "F"

"Phase Relations and the Effects of Ordering in $Zn_{2x}(AgIn)_yMn_{2z}Te_2$ Alloys"

R. Tovar, M. Quintero, C. Neal, and J.C. Woolley.

J. Electrochem. Soc. 137, 7, 2327 (1990).

Dans ce travail nous présentons les diagrammes de phase du système d'alliages $Zn_{2x}(AgIn)_yMn_{2z}Te_2$ ($x+y+z=1$). Les diagrammes correspondant aux systèmes $x = 0$ et $z = 0$ ont été déjà discutés dans les paragraphes III.4.1 et III.4.2 respectivement. Le diagramme de phase du système $y = 0$, n'a pas encore été étudié.

La figure III.19 montre les diagrammes de phase des systèmes $y = 3x$, $x = y$ et $x = 3y$. De nouveau, à cause des limitations expérimentales, nous n'avons pas pu déterminer la courbe du liquidus, sauf dans le domaine de basse concentration en manganèse. Les diagrammes des systèmes $y = 3x$ et $x = y$ (fig. III.19.a,b) sont semblables dans le domaine de basse température, au diagramme du système $x = 0$. Le système $y = 3x$ présente, dans la région de basse concentration de manganèse, un domaine biphasé en accord avec le diagramme du système $z = 0$ (fig. III.9). En dessous de $720^\circ C$ il y a une région $(\alpha+\beta)$ qui, au fur et à mesure qu'on descend en température, évolue en $(\alpha'+\beta)$, pour finalement devenir $(\alpha'+\beta')$ à des températures encore plus basses. Dans l'intervalle $0.16 < z < 0.7$ en dessous de $200^\circ C$ la structure est α' et de nouveau, comme dans les autres diagrammes, près de $100^\circ C$, nous observons la frontière correspondant à une région biphasée. Dans le système $x = y$ (fig. III.19.b) il n'existe pas de phases chalcopyrites monophasées, et la région $(\alpha+\beta)$, en dessous est très étroite ($0 < z < 0.025$). En ce qui concerne le diagramme de phase du système $x = 3y$ (fig. III.19.c) et de la même façon que dans le cas des alliages $Zn_{2x}(CuIn)_yMn_{2z}Te_2$, la phase chalcopyrite n'est pas présente et il y a un large domaine de solution solide de structure blende. La limite de la solution solide est $z = 0.76$. Pour des températures

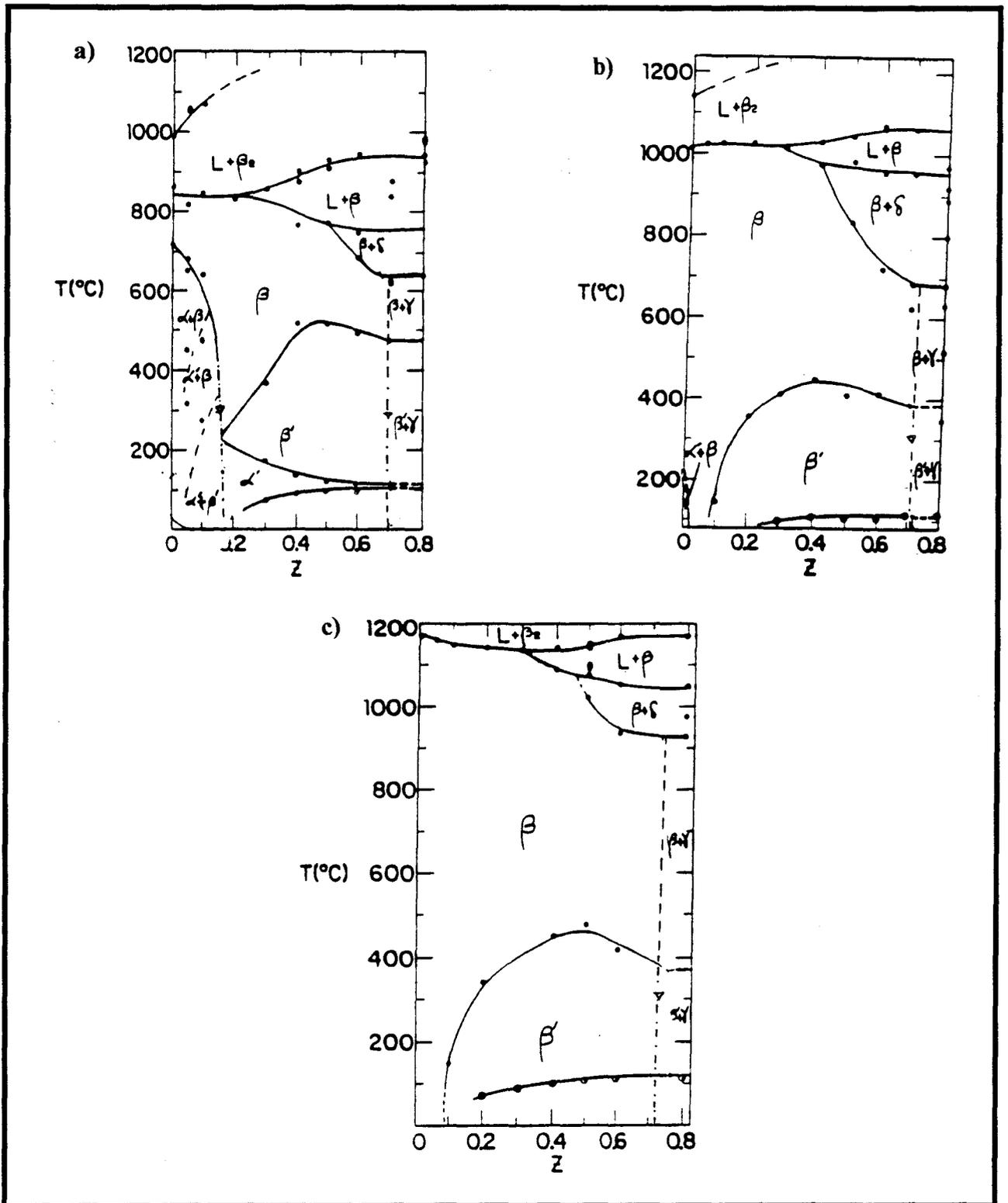


Figure III.19: Diagrammes de phase des alliages $Zn_{2x}(AgIn)_yMn_{2z}Te_2$. a) $y = 3x$; b) $x = y$; c) $x = 3y$.

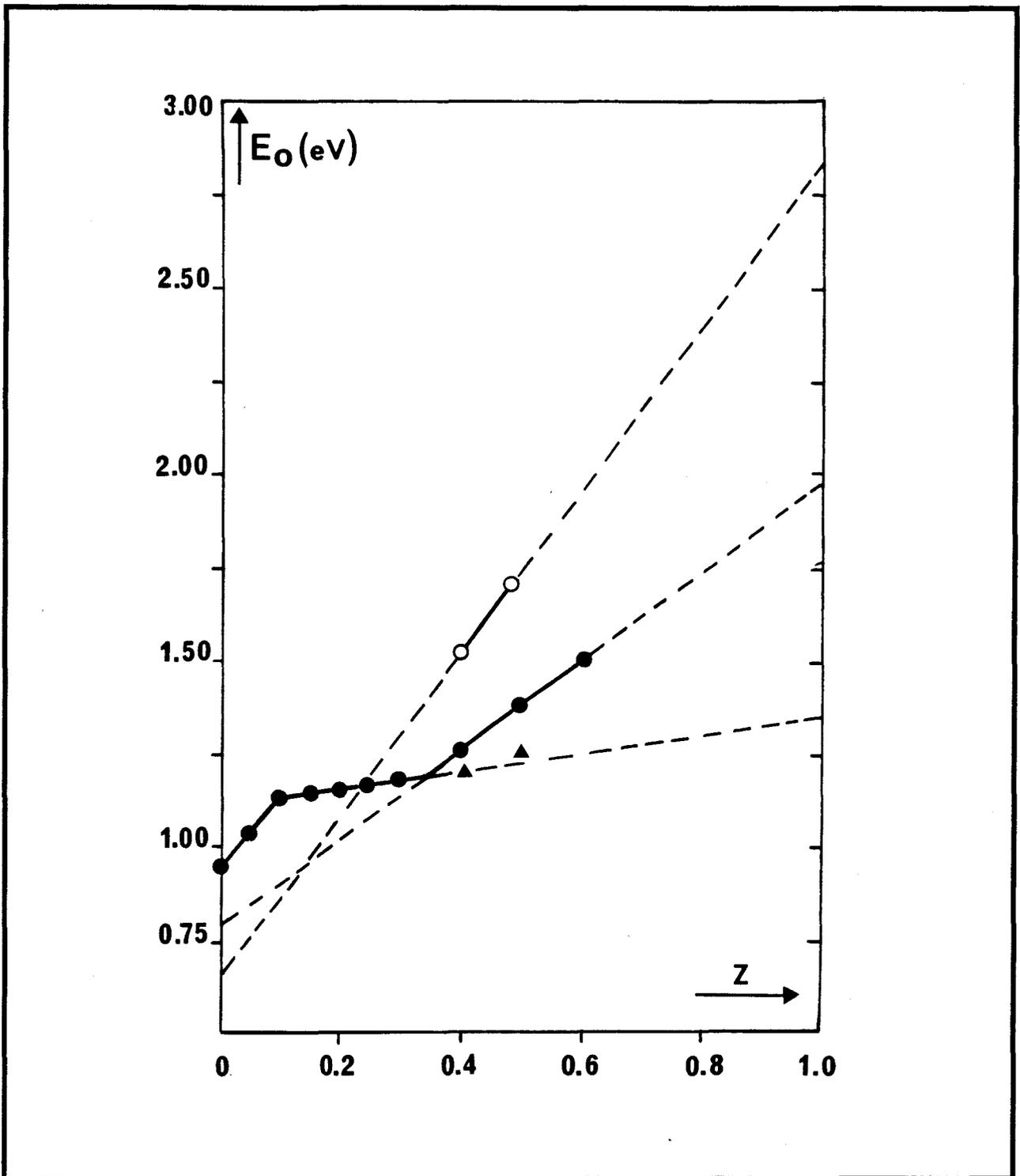


Figure III.20: Variation de la largeur de la bande interdite, mesurée à température ambiante, en fonction de la concentration de Mn z pour les alliages $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$. ● échantillons lentement refroidis; ○ échantillons trempés des 600°C; ▲ échantillons recuits à $\approx 100^\circ\text{C}$.

au-dessus de la région blende les diagrammes des systèmes $y = 3x$, $x = y$ et $x = 3y$ sont plus complexes et ils présentent des points en commun avec le diagramme de phase des alliages $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$. Pour la désignation des différents domaines cristallographiques nous avons suivi le travail de Aresti et col [4]. On observe la présence de deux types de blende avec des compositions différentes β_1 et β_2 . Vers la région de haute concentration en manganèse, il existe un domaine biphasé ($\beta+\delta$), où la phase δ correspond au sel gemme. D'autre part il est clair qu'aucun des systèmes n'est pseudo-binaire.

III.5 Conclusions.

L'étude des systèmes $\text{Zn}_{2x}(\text{CuIn})_y\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$, $\text{Zn}_{2x}(\text{AgIn})_y\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ et $(\text{CuIn})_x(\text{AgIn})_y\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ ($x+y+z=1$) nous a permis d'identifier la plupart des phases cristallographiques existantes et de connaître les différentes transitions thermiques par lesquelles elles apparaissent :

- 1) Les chalcopyrites α (AgInTe_2 et CuInTe_2) ont une fusion non congruente.
- 2) Les autres phases présentes sont la blende β , la phase γ de type NiAs (MnTe) et la phase δ correspondant à la structure du sel gemme présentée aussi par le tellurate de manganèse (MnTe). Pour tous les systèmes, sauf pour ceux correspondant à $z = 0$, on observe une transition supplémentaire à basse température.
- 3) Contrairement aux résultats de Aresti et col [4], on observe les frontières $\alpha-\alpha'$ et $\beta-\beta'$ non reportées par ces auteurs.
- 4) Un certain nombre de résultats montrent que la description pseudo-binaire n'est pas appropriée pour décrire ces systèmes d'alliages.
- 5) Il est important de remarquer qu'une approche théorique des diagrammes de phase des alliages chalcopyrite-blende du type $(\text{ABD})_{1-x}(\text{CD})_{2x}$ est en bon accord avec nos résultats [6].

Les mesures d'absorption optique montrent que la variation de la largeur de la bande interdite, pour un même domaine cristallographique, est linéaire. Cette circonstance permet l'identification des phases cristallographiques à partir des mesures optiques. La méthode consiste à extrapoler les valeurs de E_g à $z = 1$ pour ainsi obtenir la valeur de la bande interdite du MnTe dans la structure cristalline correspondante. La figure III.20 présente le résumé des résultats obtenus

pour les alliages $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$. Les valeurs correspondantes, caractéristiques de E_g , sont les suivants :

- 1) Pour la phase β blende-haute température $E_g = 2.85$ eV.
- 2) Pour la phase β' blende-basse température $E_g = 1.95$ eV.
- 3) Pour la phase α' chalcopyrite-basse température $E_g = 1.35$ eV.
- 4) Pour la phase α chalcopyrite-haute température, bien que son domaine d'existence soit très étroit, ce qui empêche la détermination E_g d'une façon précise, nous avons pu établir que sa largeur est comprise entre 2.2 et 2.85 eV.

Toutes les valeurs précédentes sont compatibles avec ceux déjà obtenues pour les systèmes d'alliages magnétiques dilués $\text{Zn}_{2x}(\text{CuIn})_y\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$, $\text{Cd}_{2x}(\text{AgIn})_y\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$, etc., et on peut les utiliser, comme il a déjà été signalé, pour l'identification des phases cristallographiques à partir des mesures optiques.

Ces résultats ne constituent qu'une première approche des diagrammes de phase des alliages $\text{Zn}_{2x}(\text{AgIn})_y\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$, $\text{Zn}_{2x}(\text{CuIn})_y\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ et $(\text{CuIn})_x(\text{AgIn})_y\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$. Un certain nombre d'ambiguïtés subsistent et pourraient être résolues par des études ultérieures plus approfondies.

Références citées dans le chapitre III.

1. W. Smykatz-Kloss, "Differential Thermal Analysis", editor P.J. Willey, Springer Verlag, Heidelberg (1974).
2. R. Chen and Y. Kirsh, "Analysis of Thermally Stimulated Processes", Internat. Ser. Sci., Solid State, Vol. 15, Pergamon Press (1981).
3. L.S. Palatnik and E.I. Rogacheva, Soviet Phys. Doklady 12, 503 (1967).
4. A. Aresti, L. Garbato, A. Geddo-Lehmann, and P. Manca, Proc. 7th Internat. Conf. Ternary and Multinary Compounds, Colorado Materials Research Society, (1987), p. 497.
5. R.W. Chiang, D.F O'Kane, and D.R. Mason, J. Electrochem. Soc. 114, 759 (1967).
6. K.E Newman and X. Xiang, Phys. Rev. B, 44, 9, 4677 (1991).
7. R. Brun del Re, T. Donofrio, J.E. Avon, J. Majid, and J.C. Woolley, Nuovo Cimento 2D , 1911 (1983).
8. N. Bottka, J. Stankiewicz, and W. Gariat, J. Appl. Phys. 52 , 4189, (1982).
9. Y.R. Lee and A.K. Ramdas, Solid State Commun. 51 , 861, (1984).
10. G. Lamarche, J.C. Woolley, R. Tovar, M. Quintero, and V. Sagredo, J. Magn. Magn. Mater 80(2-3) , 321 (1989).
11. Champa Neal, John C. Wooley, Rafael Tovar and Miguel Quintero, J. Phys. D : Appl. 22 , 1347 (1989).
12. M. Quintero, L. Dierker, and J.C. Woolley, J. Solid State Chem., 63 , 110 (1986)
13. M. Quintero and J.C. Woolley, Phys. Stat. Sol (a) 92 , 449 (1985).
14. M. Quintero, R. Tovar, M. Al-Najjar, G. Lamarche, and J.C. Woolley, J. Solid State Chem., 74 , 136 (1988).
15. S. Durbin, J. Han, O. Sungki, M. Kobayashi, D. Menke, R.L. Gunshor, Q. Fu, N. Pelekanos, A.V. Nurmikko, D. li, J. Goncalves, and N. Otsuka, Appl. Phys. Lett. 55, 2087 (1989).
16. J.K. Furdyna, J. Vac. Sci. Technol. 21 , 220, (1982).
17. M. Quintero, P. Grima, E. Guerrero, R. Tovar, G.S. Pérez, and J.C. Woolley, J. Solid State Chem. 77 , 26 (1988).
18. R. Tovar, M. Quintero, C. Neal, and J.C. Woolley, J. Electrochem. Soc. 137(7) , 2327, (1990).
19. E. Guerrero, M. Quintero, and J.C. Woolley, J. Crystal Growth 92, 150 (1988).
20. M. Quintero, E. Guerrero, P. Grima, and J.C. Woolley, J. Electrochem. Soc. 136, 1220 (1989).
21. M. Quintero, P. Grima, R. Tovar, G.S. Pérez, and J.C. Woolley, Phys. Stat. Sol. (a) 107 , 205 (1988).

22. V.P. Chernyavskii, N.A. Goryunova, and A.S. Borshchevskii, *Chemical Bonds in Solids*, Vol. 4, Ed. N.N. Sirota, Consultants Bureau, New York (1976), p. 66.
23. J.C. Woolley and E.W. Williams, *J. Electrochem. Soc.* **113**, 899 (1966).
24. L. Garbato, F. Ledda, P. Manca, A. Rucci, and A. Spiga, *Progr. Crystal Growth* **92**, 150 (1988).
25. J.N. Gan, J. Tauc, V.G. Lambrecht, Jr., and M. Robbins, *Phys. Rev. B* **12**, 5797 (1975).
26. J.E. Jaffe and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **29**, 1882 (1984).
27. J.L. Shay and J.H. Wernick, *Ternary Chalcopyrite Semiconductors : Growth, Electronic Properties and Applications*, Pergamon Press, Oxford (1974).
28. K. Yooder, J.C. Woolley, and V. Sa'Yakanit, *Phys. Rev. B* **30**, 5904 (1984).
29. E. Guerrero, M. Quintero, and J.C. Woolley, *J. Appl. Phys.* **63**, 2252 (1988).
30. G. Lamarche, J.C. Woolley, R. Tovar, M. Quintero, and V. Sagredo, *J. Mag. Mag. Mat.*, **80**, 321 (1988).
31. J.K. Furdyna, *J. Appl. Phys.* **64(4)**, R29, (1978).
32. J.K. Furdyna, W. Giriat, D.F. Mitchell, and G. Sproule, *J. Solid State Chem.* **46**, 349, (1983).
33. F. Casula and G. Mula, *Nuovo Cimento D* **6**, 1650 (1983).
34. L. Garbato and F. Ledda, *J. Solid State Chem.* **30**, 189 (1979).
35. F. Ledda communication privée.

Chapitre IV
Propriétés Magnétiques des alliages
 $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ et $(\text{CuIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$.

Chapitre IV.

Propriétés magnétiques des alliages $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ et $(\text{CuIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$.

IV.1 Les interactions d'échange.

IV.1.1 Généralités.

IV.1.2 Système à deux électrons.

IV.1.3 Electrons du cristal.

IV.1.3.1 Interactions d'échange entre les électrons d localisés.

IV.1.3.2 Interactions d'échanges entre les électrons d des bandes.

IV.2 Propriétés magnétiques de $\text{Zn}_{2-x}(\text{AgIn})_x\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ et $\text{Zn}_{2-x}(\text{CuIn})_x\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$.

IV.2.1 L'ion libre Mn^{2+} .

IV.2.2 Les ions Mn dans $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ et $(\text{CuIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$.

IV.3 Phases magnétiques.

IV.4 Montage Expérimental.

IV.4.1 Balance de Faraday.

IV.4.2 SQUID

IV.5 Résultats

IV.6 Conclusions.

Références Bibliographiques.

IV.1 Les interactions d'échange.

IV.1.1 Généralités.

L'Hamiltonien électronique total du cristal à s électrons (équation II.10) peut s'écrire dans le cas de $(A^I\text{In})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ [$A = \text{Ag}$ ou Cu]:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_{i=1}^s \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i, \bar{R}_A} \left(-\frac{Z_{A^I} e^2}{|\bar{r}_i - \bar{R}_{A^I}|} \right) + \sum_{i, \bar{R}_{\text{In}}} \left(-\frac{Z_{\text{In}} e^2}{|\bar{r}_i - \bar{R}_{\text{In}}|} \right) + \sum_{i, \bar{R}_n} \left(-\frac{Z_{\text{Mn}} e^2}{|\bar{r}_i - \bar{R}_n|} \right) + \dots \\ & \dots + \sum_{i, \bar{R}_{\text{Te}}} \left(-\frac{Z_{\text{Te}} e^2}{|\bar{r}_i - \bar{R}_{\text{Te}}|} \right) + \sum_i \sum_j \frac{e^2}{|\bar{r}_{ij}|} \end{aligned} \quad (\text{IV.1})$$

On se concentre sur la partie de cet Hamiltonien concernant les seuls électrons délocalisés [$4s\text{-Mn}$; $4s\text{-A}^I$; $5s\text{-Te}$; $5p\text{-Te}$] et les électrons $3d\text{-Mn}$, en remplaçant les autres électrons par des potentiels d'interaction [1-3]. On obtient:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{sp}} + \mathcal{H}_d + \mathcal{H}_{\text{sp-d}}$$

avec:

a) \mathcal{H}_{sp} l'Hamiltonien correspondant aux électrons délocalisés participant à la structure de bandes:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{sp}} = & \sum_{i=1}^s \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i, \bar{R}_A} V_A (\bar{r}_i - \bar{R}_A) + \sum_{i, \bar{R}_{\text{In}}} V_{\text{In}} (\bar{r}_i - \bar{R}_{\text{In}}) + \sum_{i, \bar{R}_n} V_n (\bar{r}_i - \bar{R}_n) + \dots \\ & \dots + \sum_{i, \bar{R}_{\text{Te}}} V_{\text{Te}} (\bar{r}_i - \bar{R}_{\text{Te}}) + \sum_i \sum_j \frac{e^2}{|\bar{r}_{ij}|} \end{aligned} \quad (\text{IV.2})$$

expression où V_A ; V_{In} ; V_n et V_{Te} correspondent aux potentiels attractifs créés sur les électrons délocalisés par les ions A^I , indium, manganèse, tellure, entourés de leurs électrons de coeur à l'exception des électrons $3d$ pour Mn. $\bar{R}_A, \bar{R}_{\text{In}}, \bar{R}_n, \bar{R}_{\text{Te}}, \bar{r}_i$ sont les positions respectives des atomes A^I , indium, manganèse, tellure, et des électrons délocalisés. m est la masse de l'électron. La somme sur i porte sur les électrons délocalisés.

b) \mathcal{H}_d l'Hamiltonien correspondant aux électrons localisés d-Mn:

$$\mathcal{H}_d = \sum_n \sum_{\alpha=0}^5 \frac{p_{\alpha n}^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha\alpha' \\ n n'}} \frac{e^2}{|\bar{a}_{\alpha n} - \bar{a}_{\alpha' n'}|} + V_{\text{crist}} + V_{\text{at}} \quad (\text{IV.3})$$

$\bar{a}_{\alpha n}$ est la position du α ème électron de l'atome de manganèse dont le noyau est à \bar{R}_n . V_{crist} est le potentiel cristallin créé sur les électrons d-Mn par l'ensemble des ions Al , In , Te et les électrons délocalisés s et p. V_{at} est le potentiel attractif entre les électrons d et les noyaux Mn.

c) $\mathcal{H}_{\text{sp-d}}$ l'Hamiltonien d'interaction entre les électrons localisés d-Mn et les électrons délocalisés s-p des bandes:

$$\mathcal{H}_{\text{sp-d}} = \sum_{i,n,\alpha} \frac{e^2}{|\bar{r}_i - \bar{a}_{\alpha n}|} \quad (\text{IV.4})$$

L'approximation du "cristal virtuel" consiste à remplacer les trois potentiels de \mathcal{H}_{sp} (équation IV.2) par un potentiel périodique avec la symétrie de la blende $V_{\text{pér}}(\bar{r}_i)$.

Les interactions Coulombiennes ($e^2/|\bar{r}_i|$) étant négligeables, \mathcal{H}_{sp} se ramène alors à l'Hamiltonien à un électron:

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} + V_{\text{pér}}$$

semblable à celui de semiconducteurs $\text{A}^{\text{II}}\text{-B}^{\text{VI}}$ (équation II.11) et qui a pour solution des fonctions de Bloch.

IV.1.2 Système à deux électrons.

Lorsque, partant de l'Hamiltonien du cristal à s électrons, on fait l'approximation monoélectronique, dans ce cas la fonction d'onde électronique totale s'écrit:

$$\Psi_n(\dots i, j \dots s) = (s!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \dots & \psi_1(i) & \dots & \psi_1(s) \\ \psi_2(1) & \dots & \psi_2(i) & \dots & \psi_2(s) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_i(1) & \dots & \psi_i(i) & \dots & \psi_i(s) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_s(1) & \dots & \psi_s(i) & \dots & \psi_s(s) \end{vmatrix} \quad (\text{IV.5})$$

Elle est normée par le facteur $(s!)^{-1/2}$. On peut l'écrire plus simplement:

$$\Psi_n(\dots i, j \dots s) = (s!)^{-1/2} \det \psi_k(i)$$

où $\psi_k(i)$ est la fonction monoélectronique de l'électron i dans l'état quantique k .

Le calcul de l'énergie du système fait intervenir deux termes V_{coul} et $V_{\text{éch}}$ que l'on peut exprimer dans le cas de deux électrons i et j pouvant se trouver dans l'un de deux états quantiques k ou k' , par les éléments matriciels suivants:

$$\langle \psi_k(i) | V_{\text{coul}} | \psi_k(i) \rangle = \langle \psi_k(i) \psi_{k'}(j) | e^2 / r_{ij} | \psi_k(i) \psi_{k'}(j) \rangle \quad (\text{IV.6})$$

$$\langle \psi_k(i) | V_{\text{éch}} | \psi_{k'}(i) \rangle = - \langle \psi_k(i) \psi_{k'}(j) | e^2 / r_{ij} | \psi_{k'}(i) \psi_k(j) \rangle$$

V_{coul} représente la répulsion électrostatique exercée par l'électron j sur l'électron i . C'est le terme Coulombien qui apparaîtrait même si on avait pris une fonction d'onde totale comme produit symétrique des fonctions monoélectroniques. $V_{\text{éch}}$ est un terme Coulombien supplémentaire, qui n'existe qu'en raison de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale. Il représente l'énergie électrostatique entre les deux répartitions de charges fictives (puisque elles concernent un électron simultanément dans des états quantiques différents). On peut l'interpréter comme étant un échange entre les deux électrons en raison de leur indiscernabilité.

En explicitant l'état quantique k en un état orbital μ et un état de spin σ on obtient:

$$\begin{aligned} \langle k_i | V_{coul} | k_i \rangle &= \langle \psi_\mu(i) \psi_\nu(j) | e^2 / r_{ij} | \psi_\mu(i) \psi_\nu(j) \rangle \langle \sigma_\alpha(i) | \sigma_\alpha(i) \rangle \langle \sigma_\beta(j) | \sigma_\beta(j) \rangle \\ \langle k_i | V_{éch} | k'_i \rangle &= - \langle \psi_\mu(i) \psi_\nu(j) | e^2 / r_{ij} | \psi_\mu(i) \psi_\nu(j) \rangle \langle \sigma_\alpha(i) | \sigma_\alpha(i) \rangle \langle \sigma_\beta(j) | \sigma_\beta(j) \rangle \end{aligned} \quad (IV.7)$$

Ces deux expressions montrent que V_{coul} n'est pas affectée par l'état de spin (σ_α ou σ_β) des deux électrons, et que la valeur de $\langle V_{coul} \rangle$ est indépendante de l'orientation des spin. Par contre, $V_{éch}$ dépend de l'orientation des spins et n'est différente de zéro que si les spins sont parallèles $\alpha = \beta$. Il en résulte qu'un abaissement d'énergie du système à deux électrons se fait si les spins sont parallèles ($\langle V_{éch} \rangle \rightarrow$ négatif).

Dans le cas de l'atome d'hélium (2 électrons), la dépendance du spin de l'opérateur $V_{éch}$ s'écrit:

$$V_{éch} = - \frac{J_{ij}}{2} - 2J_{ij} \vec{\sigma}_i \cdot \vec{\sigma}_j \quad (IV.8)$$

expression où J_{ij} est un opérateur indépendant du spin, qui couple les orbitales des deux électrons, et $\vec{\sigma}_i$ et $\vec{\sigma}_j$ sont les spins respectifs des électrons i et j avec $\sigma_{iz} = \sigma_{jz} = \pm 1/2$. Dans le cas de l'atome d'hélium, $J_{ij} > 0$ et on vérifie que $V_{éch}$ est négatif si les spins sont parallèles et zéro au contraire.

Le deuxième terme de (IV.8), appelé Hamiltonien de Heisenberg-Dirac,

$$\mathcal{H}_{éch} = - 2J_{ij} \vec{\sigma}_i \cdot \vec{\sigma}_j \quad (IV.9)$$

est le responsable de l'ordre magnétique. Pour l'atome d'hélium, $J_{ij} > 0$ donc si les spins sont parallèles entre eux $V_{éch} < 0$, et on a un couplage ferromagnétique entre les deux électrons. Ce type de couplage conduit à la règle de Hund des électrons d'une même couche atomique.

IV.1.3 Electrons du cristal.

La généralisation de l'Hamiltonien de Heisenberg-Dirac (IV.9) au cas des électrons d'un cristal n'est pas immédiate, car ce formalisme n'est rigoureusement valable que dans le cas des spins localisés.

IV.1.3.1 Interactions d'échange entre les électrons d localisés.

Dans le cas d'électrons localisés le deuxième terme de l'expression (IV.3),

$$\frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha\alpha' \\ n n'}} \frac{e^2}{|\bar{a}_{\alpha n} - \bar{a}_{\alpha' n'}|}$$

peut être considéré comme la somme d'un terme Coulombien indépendant du spin $U_d + J_d/2$, plus un terme d'échange dépendant du spin:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{éch}} &= - 2 \sum_{nn'} \sum_{\alpha\beta} \bar{J}_{nn'} \bar{S}_{\alpha n} \cdot \bar{S}_{\beta n'} \\ &= - 2 \sum_{nn'} \bar{J}_{nn'} \sum_{\alpha} \bar{S}_{\alpha n} \sum_{\beta} \bar{S}_{\beta n'} \\ &= - 2 \sum_{nn'} J_{nn'} \bar{S}_n \cdot \bar{S}_{n'} \end{aligned} \quad (\text{IV.10})$$

expression où $\bar{S}_{\alpha n}$ et $\bar{S}_{\beta n'}$ sont les spins respectifs des $\alpha^{\text{ième}}$ et $\beta^{\text{ième}}$ électrons d de l'atome de manganèse situés à \bar{R}_n et $\bar{R}_{n'}$. $J_{nn'}$ est une combinaison linéaire des $J_{nn'}^{\alpha\beta}$ [$J_{nn'}^{\alpha\beta}$ est l'opérateur d'échange entre les états orbitaux des électrons α de n et β de n']. \bar{S}_n est le spin total de l'atome de manganèse situé à \bar{R}_n ($S_{nz} = 5/2$) pour l'ion Mn dans l'état fondamental ${}^6S_{5/2}$.

L'échange d-d de la relation (IV.10) peut se manifester par trois mécanisme:

échange direct.

Le couplage direct (ou de contact), dû au recouvrement des orbitales d des ions Mn. Ce type d'échange est négligeable, même aux fortes concentrations en manganèse, vu la faible extension spatiale et l'anisotropie des orbitales d.

Super-échange.

Le super-échange, qui est l'échange indirect entre les ions magnétiques par l'intermédiaire des orbitales des autres ions les séparant. Ce mécanisme est prépondérant dans

les $A^{\text{II-BVI}}$. Le super-échange est de courte portée, et établit un ordre antiferromagnétique entre les spins des ions manganèse.

L'échange Bloemberger-Rowland.

Dans ce cas l'interaction d'échange est le résultat d'une transition virtuelle entre la bande de valence pleine et la bande de conduction vide [4]: l'électron d d'un ion Mn passe virtuellement dans une orbitale s de la bande de conduction et la polarise; par le même processus d'excitation virtuelle, d'autres électrons d acquièrent cette polarisation. Ce mécanisme est à plus longue portée que le super-échange, puisqu'il fait intervenir la bande de conduction. Néanmoins, l'échange décroît exponentiellement en fonction de la distance entre les ions manganèse. En outre, il décroît au fur et à mesure que la largeur de la bande interdite augmente. Ainsi ce type d'échange peut être important pour les semiconducteurs à petite bande interdite, comme par exemple $\text{Hg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ [3,5], mais il très faible pour les semiconducteurs à grande bande interdite.

IV.1.3.2 Interactions d'échange entre les électrons d des bandes.

Il s'agit dans ce cas d'électrons des bandes, donc délocalisés. Les travaux de Kasuya [6] et de Kossut [1,7,8] montrent que l'interaction d'échange entre les spins localisés \bar{S}_i et le spin de l'électron libre $\bar{\sigma}$ peut s'exprimer sous la forme d'un Hamiltonien effectif du type Heisenberg:

$$\mathcal{H}_{sd} = \mathcal{H}_{\text{eff}} = \sum_i J(\bar{r} - \bar{R}_i) \bar{\sigma} \cdot \bar{S}_i \quad (\text{IV.11})$$

où $J(\bar{r} - \bar{R}_i)$ est l'intégrale d'échange.

$J(\bar{r} - \bar{R}_i)$ est un potentiel à courte portée dont l'allure exacte n'est pas vraiment définie. Certains auteurs [3,5] ont fait la hypothèse que J s'annule dès que la distance $|\bar{r} - \bar{R}_i|$ dépasse l'étendue spatiale des orbitales d.

On peut se placer dans l'approximation du champ moléculaire qui consiste à considérer que l'électron étant délocalisé, il interagit avec tous les spins S_i et ressent un spin moyen $\langle S \rangle$. Donc on remplace \mathcal{H}_{sd} par sa moyenne thermodynamique $\langle \mathcal{H}_{sd} \rangle$. Cette approximation est

justifiée car les fonctions propres de l'Hamiltonien de la structure de bande à un électron s'étendant spatialement sur le cristal entier et moyennent les fluctuations $\mathcal{H}_{sd} - \langle \mathcal{H}_{sd} \rangle$ à zéro.

\mathcal{H}_{sd} devient alors:

$$\langle \mathcal{H}_{sd} \rangle = \sum_i J(\bar{r} - \bar{R}_i) \sigma_z \langle S_{iz} \rangle \quad (\text{IV.12})$$

IV.2 Propriétés magnétiques de $(\text{AgIn})_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_2$ et $(\text{CuIn})_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}_2$

IV.2.1 L'ion libre Mn^{2+} .

La configuration électronique du manganèse est:



L'état fondamental $^{2S+1}L_J$ de l'ion libre est un multiplet de dégénérescence totale $2L+1$ en l'absence de champ magnétique extérieur. L'ion libre Mn^{2+} possède une couche $3d^5$, qui se remplit ($\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow$), en vertu de la règle de Hund.

Ainsi chaque ion Mn est porteur d'un:

moment orbital $L_{\text{max}} = 0$ état S

moment de spin $S_{\text{max}} = 5/2$

moment angulaire total $J = L_{\text{max}} + S_{\text{max}}$

moment magnétique $\bar{\mu} = (\bar{L} + g_0 \bar{S}) \mu_B$

μ_B est le magnéton de Bohr ($\mu_B = 9.27 \cdot 10^{-27} \text{ JT}^{-1}$) et g_0 le facteur de Landé de l'électron ($g_0 = 2$). Le multiplet fondamental de l'ion libre s'écrit $^6S_{5/2}$, c'est un singulet orbital.

Le premier multiplet excité a une configuration ($\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\downarrow$) avec $L = 4$, $S = 3/2$, $J = 11/2$ et s'écrit $^4G_{3/2}$. Il est neuf fois dégénéré. Si l'écart énergétique entre le multiplet fondamental et le premier état excité est $\gg kT$, les valeurs de \bar{L} et \bar{S} sont proportionnelles à celles de \bar{J} .

D'où, lors de la application d'un champ magnétique \vec{H} selon Oz, l'énergie magnétique est:

$$\begin{aligned} U &= -\bar{\mu} \cdot \vec{H} = -\mu_B (\bar{L} + g_0 \bar{S}) \cdot \vec{H} \\ &= -\mu_B (L_z + g_0 S_z) H \\ &= -g \mu_B J_z H \end{aligned}$$

Les ions manganèse, porteurs chacun d'un moment magnétique $|\bar{\mu}| = g \mu_B |\bar{J}| = 5 \mu_B$ sont individuellement paramagnétiques; tandis que les ions Ag, Cu, In et Te sont diamagnétiques puisqu'ils ne portent pas de moments magnétique permanent, leurs couches étant complètement pleines ou complément vides.

IV.2.2 Les ions Mn dans $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_z\text{Te}_2$ et $(\text{CuIn})_{1-z}\text{Mn}_z\text{Te}_2$.

L'état fondamental ${}^6S_{5/2}$, est un singulet orbital mais sextuplet de spin. Dans le solide, sa dégénérescence de spin est partiellement levée par l'action du champ cristallin, en un quadruplet Γ_8 et un doublet Γ_7 de spin. Cependant l'écart entre les niveaux Γ_8 et Γ_7 est si faible que l'on peut considérer en première approximation, le niveau fondamental de l'ion Mn comme celui de l'atome libre ${}^6S_{5/2}$.

Bien que considérées comme couches de coeur les couches 3d ont une étendue spatiale à l'extérieur de l'ion et ressentent l'action du champ cristallin. Le mouvement orbital des électrons d, lié à leur déplacement dans l'espace, est ainsi orienté de telle façon que les électrons s'approchent des zones positives du potentiel. Par conséquence les orbitales d prennent une orientation spatiale privilégiée, qu'aucune action extérieure ne peut modifier. On dit alors que le moment cinétique L est bloqué par l'action du champ cristallin [9]. Donc, les moyennes des composantes des moments orbitaux des électrons d sont nulles ($\langle L_x \rangle = \langle L_y \rangle = \langle L_z \rangle = 0$). C'est-à-dire, que l'ion manganèse se conduit comme s'il n'avait qu'un spin \bar{S} , dont le mouvement est commandé par le champ magnétique extérieur, même si les spins sont quelques peu retenus par le couplage spin-orbite aux moments orbitaux.

Par conséquent, la seule contribution au moment magnétique est celle du spin:

$$\bar{\mu} = g\mu_B \bar{S}$$

Lorsqu'on applique un champ magnétique extérieur, chaque spin a une énergie d'interaction $U = -\bar{\mu} \cdot \bar{H}$, qui tend à aligner le spin sur \bar{H} . L'aimantation du matériau est, par définition, le moment magnétique par unité de volume, elle s'écrit:

$$M = N_v g \mu_B \langle S_z \rangle = N_0 g \mu_B z \langle S_z \rangle$$

expression où N_v représente le nombre de spins par unité de volume, $\langle S_z \rangle$ est la moyenne de la composante du spin du manganèse parallèle au champ magnétique, N_0 est le nombre de sites cationiques par unité de volume et z est la concentration en manganèse $\rightarrow (N_v = N_0 z)$.

Si les spins étaient complètement indépendants, de telle sorte qu'on puisse négliger leurs interactions, la tendance à les orienter U ne serait combattue que par l'agitation thermique. Dans ce cas:

$$\langle S_z \rangle = S \mathcal{B}_{5/2}(x) \quad \text{et} \quad M = M_0 \mathcal{B}_{5/2}(x) \quad (\text{IV.13})$$

où $S = 5/2$; $x = g \mu_B S H/kT$; $\mathcal{B}_{5/2}(x)$ est la fonction de Brillouin d'ordre $S = 5/2$, et $M_0 = N_v g \mu_B S$ est l'aimantation à saturation.

IV.3 Phases magnétiques.

On classe les matériaux, d'après leurs propriétés magnétiques, dans trois catégories principales: diamagnétiques, paramagnétiques et systèmes couplés magnétiquement par les forces d'échange. La réponse à l'application d'un champ magnétique, notamment en fonction de la température, permet leur identification.

La susceptibilité magnétique par unité de volume est définie par:

$$\chi = -\frac{\partial M}{\partial H} = M_0 \frac{\partial \mathcal{B}_S(x)}{\partial H} \quad (\text{IV.14})$$

Diamagnétisme.

La susceptibilité des matériaux diamagnétiques, définie comme:

$$\chi = M/H,$$

est négative et indépendante de la température.

Phase paramagnétique.

La susceptibilité magnétique des systèmes paramagnétiques est positive et obéit à la loi de Curie [9]. Lorsque la température est suffisamment élevée ou H suffisamment petit pour que $\mu_B H \ll kT$, c'est-à-dire pour $x \ll 1$, nous avons:

$$\begin{aligned} \coth x &= \frac{1}{x} + \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \dots \\ \mathcal{B}_S(x) &= \frac{2S+1}{2S} \coth \left(\frac{2S}{(2S+1)x} + \frac{(2S+1)x}{6S} \right) - \frac{1}{2S} \left(\frac{2S}{x} + \frac{x}{6S} \right) \\ \mathcal{B}_S(x) &\approx \frac{xS+1}{3S} = \frac{1}{3} \beta g \mu_B (S+1)H \end{aligned} \quad (\text{IV.15})$$

donc,

$$M \approx M_0 \mathcal{B}_s(x) = M_0 g \mu_B \frac{(S+1)H}{3kT}$$

$$M \approx \frac{N_v g^2 \mu_B S(S+1) H}{3k T}$$

d'où,

$$\chi = \frac{N_v g^2 \mu_B S(S+1)}{3k} \frac{1}{T} = \frac{C}{T}$$

(IV.16)

→ Loi de Curie

$$C = \frac{N_v g^2 \mu_B S(S+1)}{3k}$$

où C est la constante de Curie.

Systèmes couplés magnétiquement par les forces d'échange.

Dans le cas des systèmes couplés magnétiquement par les forces d'échange, il y a des interactions entre les moments magnétiques atomiques qui sont à l'origine de certaines formes d'alignement de ces moments dans le réseau. Cette catégorie inclut les matériaux **ferromagnétiques, antiferromagnétiques et ferrimagnétiques**. Dans ces systèmes le couplage dépend de la superposition des fonctions d'ondes électroniques [10]. Le couplage a lieu par une interaction d'échange: c'est un phénomène quantique, sans analogue classique, qui est une conséquence du Principe d'Exclusion de Pauli et de l'indiscernabilité des électrons.

Le champ magnétique d'échange tend à orienter une paire de spins dans une direction particulière et fait concurrence aux processus thermiques qui cherchent à briser cette corrélation. Dans les matériaux **ferromagnétiques** les spins se rangent de façon parallèle. Au-dessus d'une température critique, l'agitation thermique surpasse les forces d'échanges et casse ainsi l'arrangement des spins. Dans cet état, le matériau est paramagnétique. En dessous de la température critique, et pour des champs magnétiques relativement faibles, on trouve la phase ferromagnétique ordonnée. Dans ce cas, la susceptibilité obéit à la loi de Curie-Weiss [9]:

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta} \quad (\text{IV.17})$$

avec Θ la température d'ordre paramagnétique, qui est positive, et C la constante de Curie.

Par ailleurs, dans les matériaux **antiferromagnétiques** les spins sont rangés de façon antiparallèle. De même que dans l'exemple précédent, cet ordre est perdu à une température critique appelée température de Neel T_n . Pour des températures plus élevées que T_n , la susceptibilité magnétique diminue et suit un comportement paramagnétique normal. En dessous T_n , et pour des champs magnétiques relativement faibles, la susceptibilité magnétique est décrite par l'équation IV.17, mais dans ce cas la température critique Θ est négative. Notons au passage que si Θ est égal à zéro, l'expression IV.17 devient l'équation IV.16. Donc, dans les trois cas évoqués, la susceptibilité magnétique pour les températures en dessous des températures critiques, et pour les valeurs du champ magnétique relativement faibles, est décrite par l'équation IV.17 et la valeur de Θ est indicative du type d'interaction. Si Θ est négatif, le comportement est antiferromagnétique; tandis que si Θ est positif l'interaction est ferromagnétique. Dans les matériaux paramagnétiques, il n'existe pas de champ magnétique d'échange suffisamment significatif et en conséquence Θ est égal à zéro.

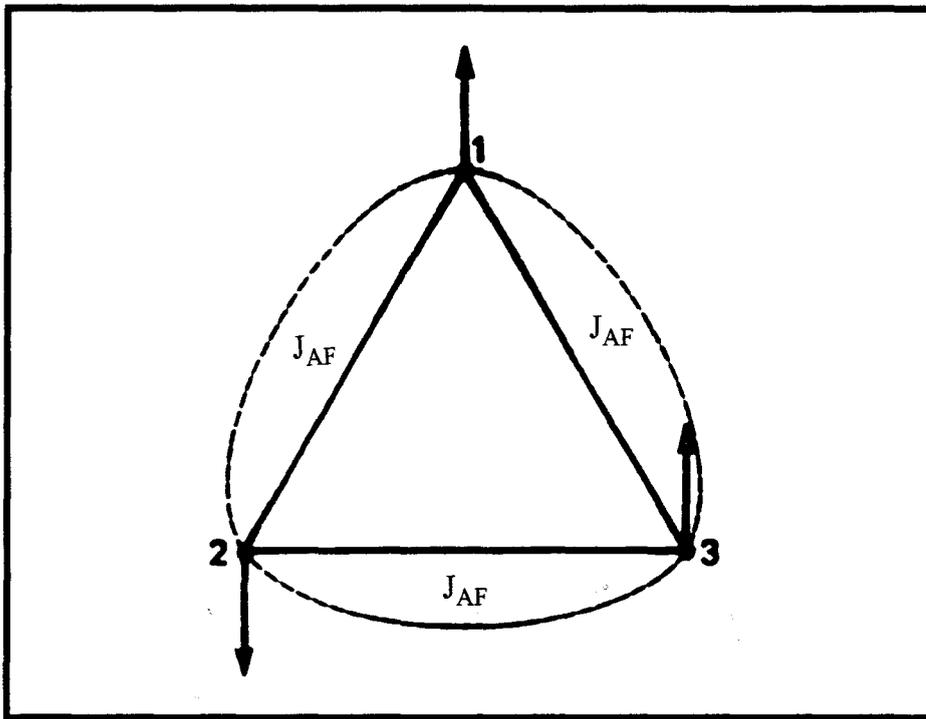


Figure IV.1: Exemple de liaisons frustrées. Les moments des ions placés sur les sommets d'un triangle sont couplés antiferromagnétiquement J_{AF} . Si les liaisons 1-2 et 2-3 sont satisfaites, la liaison 1-3 ne pourra l'être. Il n'existe aucune configuration telle que les trois liaisons puissent être satisfaites simultanément.

Phase Verre de spin.

Un système verre de spin est différent des systèmes préalablement décrits dans le sens où l'ordre n'est pas à longue portée. La transition paramagnétique-verre de spin apparaît lorsque la température est assez basse pour que l'énergie thermique kT devienne de l'ordre de l'énergie moyenne d'échange. Chaque spin ressent alors l'échange et reçoit de ses voisins des ordres magnétiques contradictoires étant donné la distribution aléatoire des sites magnétiques.

L'exemple le plus simple peut s'illustrer par un amas de "triangle fermé" (trois spins non alignés) où chaque couple du triangle recherche l'antiparallélisme pour minimiser l'énergie d'échange (figure IV.1). Il en résulte une situation de "frustration": le système ne peut acquérir un état fondamental unique à basse température en minimisant son énergie comme dans le cas d'un ferromagnétique, car toutes les interactions magnétiques entre les spins ne peuvent être satisfaites simultanément. Ce mécanisme se manifeste lorsqu'il existe une compétition entre les différentes interactions des spins. Par exemple, dans un réseau cristallin, un moment magnétique subit une force d'échange avec ses premiers voisins qui tend à le ranger dans une direction particulière. En même temps, le moment magnétique peut subir une autre force

d'échange dont l'origine est l'interaction avec les seconds voisins tendant à le ranger dans une autre direction. Si ces deux forces sont de grandeur comparable, l'orientation qui en résulte sera une orientation d'équilibre. On obtient alors des structures magnétiques incommensurables, hélimagnétiques ou sinusoïdales selon que l'anisotropie magnétique est planaire ou axiale. Si, de plus, le système des ions magnétiques présente un certain désordre topologique, alors on pourra observer à basse température le gel des différents moments dans des directions aléatoires (état "verre de spin").

Expérimentalement, la transition paramagnétique-verre de spin se manifeste par une discontinuité dans la courbe de la susceptibilité magnétique en fonction de la température à une température dite "température moyenne de Néel" T_g . Le terme moyen s'explique par le fait que $1/\chi$ présente au voisinage de la transition non pas un minimum aigu, mais une sorte de cuvette. Cet élargissement a été interprété [11] en admettant que chaque amas posséderait sa propre température T_g vérifiant une loi de distribution dont le maximum donne la température moyenne de la transition de phase.

En dessous de T_g , une caractéristique remarquable de la phase verre de spin est l'observation d'effets d'irréversibilité de $\chi(T)$: si l'échantillon a été d'abord refroidi en l'absence de champ magnétique, puis si on monte en température sous champ magnétique, on constate que χ croît jusqu'à T_g . Par contre si l'échantillon est refroidi sous champ magnétique, χ continue à croître sans diverger même au dessous T_g . Ce dernier comportement a été attribué à l'existence de spins isolés qui restent dans le solide [12,13].

Dans le cas de verres de spins métalliques tels que CuMn, AgMn; l'interaction entre les spins provient du mécanisme RKKY [14]. Dans les semiconducteurs magnétiques dilués, la concentration des porteurs de charge n'est pas suffisamment élevée pour que l'interaction d'échange RKKY soit significative. C'est précisément le cas des alliages que nous étudions dans ce travail.

IV.4 Montage Expérimental.

Pour mesurer la susceptibilité magnétique des alliages $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ et $(\text{CuIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ en fonction de la température nous avons employé deux techniques. Une balance de Faraday dans l'intervalle de températures entre 77 K et la température ambiante, et un magnétomètre à SQUID dans l'intervalle entre 4.2 K et 200 K.

IV.4.1 Balance de Faraday.

Le principe de cette méthode est la mesure de la force exercée par le champ magnétique non homogène sur un dipôle. On sait qu'une substance de masse m , de susceptibilité magnétique χ , placée dans un champ magnétique \vec{H} acquiert une aimantation représentée par le vecteur \vec{M} tel que:

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (\text{IV.18})$$

L'énergie potentielle dans le vide est donnée par:

$$E_p = -\frac{1}{2}(\mu - \mu_0) H^2 V \quad (\text{IV.19})$$

L'expression de la composante F_z de la force F est:

$$F_i = -\frac{\partial E_p}{\partial r_i} \quad (\text{IV.20})$$

$$F_z = (\mu - \mu_0) V \left[H_x \frac{\partial H_x}{\partial z} + H_y \frac{\partial H_y}{\partial z} + H_z \frac{\partial H_z}{\partial z} \right]$$

Pour des raisons de symétrie on peut supposer que dans la zone de mesure H_z et H_y sont nuls, donc

$$F_z = (\mu - \mu_0) V H_x \frac{\partial H_x}{\partial z} \quad (\text{IV.21})$$

d'où nous obtenons la relation suivante:

$$F_z = (\chi - \chi_0) m H_x \frac{\partial H_x}{\partial z} \quad (\text{IV.22})$$

La détermination de la susceptibilité magnétique χ de la substance peut donc se ramener à la mesure d'une force. La difficulté de la mesure directe de cette force, repose essentiellement sur la détermination du produit:

$$K = H_x \left(\frac{\partial H_x}{\partial z} \right) \quad (\text{IV.23})$$

Seules des conditions expérimentales rigoureusement reproductibles (constante de l'entrefer de l'électroaimant, de l'intensité du courant d'aimantation, etc.) permettent de définir avec une très haute précision les variations de K en fonction du déplacement z. Dans notre cas nous avons déterminé la valeur de K moyennant l'emploi d'un échantillon de référence en platine (Pt), dont la susceptibilité magnétique est bien connue. La mesure de la force sera effectuée lorsque le produit K passe par un maximum.

La figure IV.2 représente de façon schématique la balance de Faraday utilisée. Elle se compose de trois parties essentielles:

- i) un électroaimant capable de créer des champs magnétiques à gradient élevé par suite de la forme tronquée des pièces polaires. L'électroaimant est monté sur vérins hydrauliques susceptibles de lui faire subir des translations verticales.
- ii) une électrobalance Cahn à compensation électromagnétique, préalablement étalonnée, permettant de mesurer des forces avec une sensibilité d'environ 10^{-14} dynes. Un système de compensation électronique permet de tenir l'échantillon dans la même position de façon que le gradient du champ magnétique soit constant dans cette région. La masse des échantillons employés est généralement d'environ 50 mg.
- iii) un ensemble thermo-statique qui permet de passer par paliers successifs de ≈ 77 K, température d'ébullition de l'azote sous pression atmosphérique, à 600 K environ.

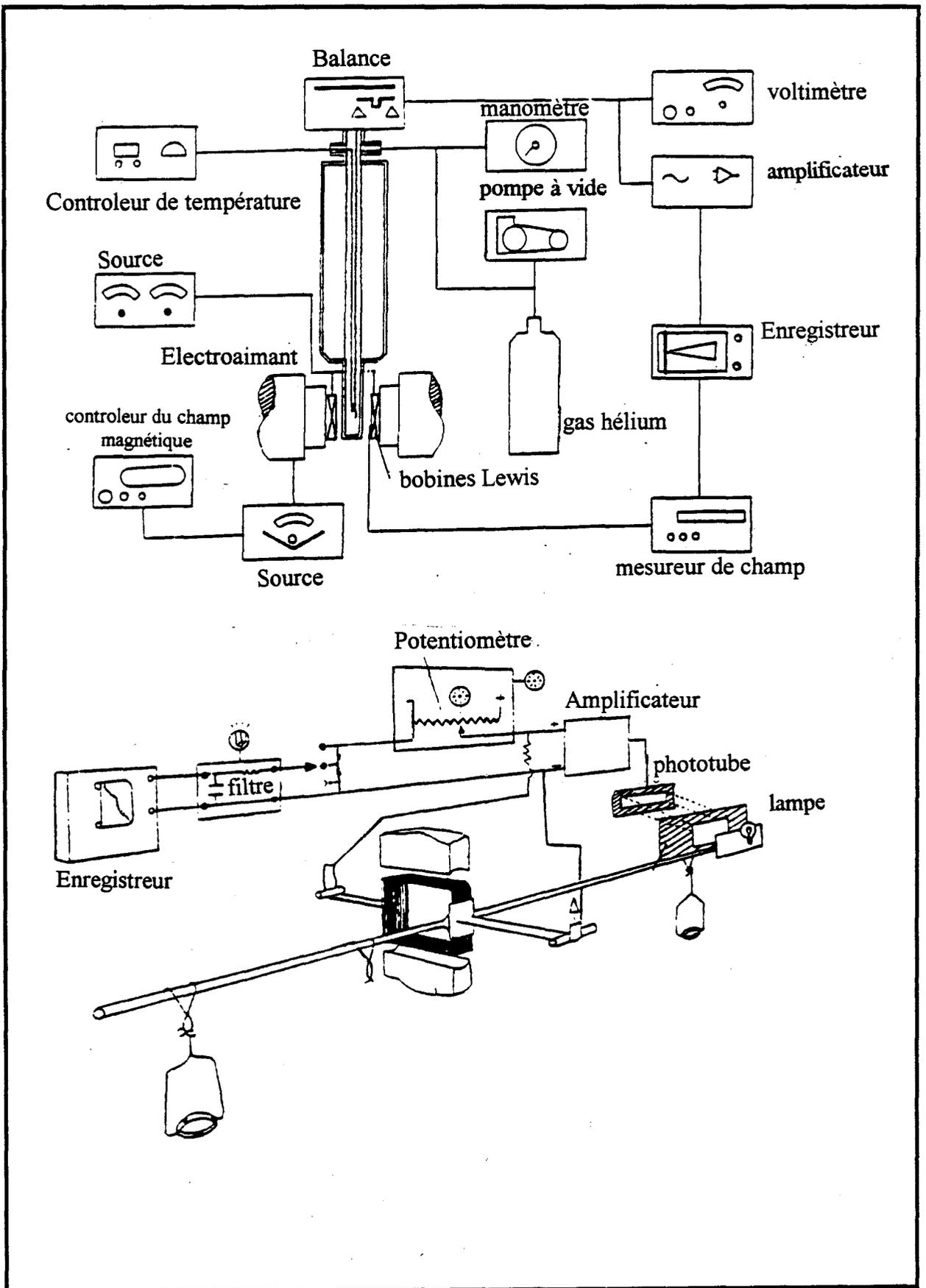


Figure IV.2: a) Balance de Faraday. b) Détail.

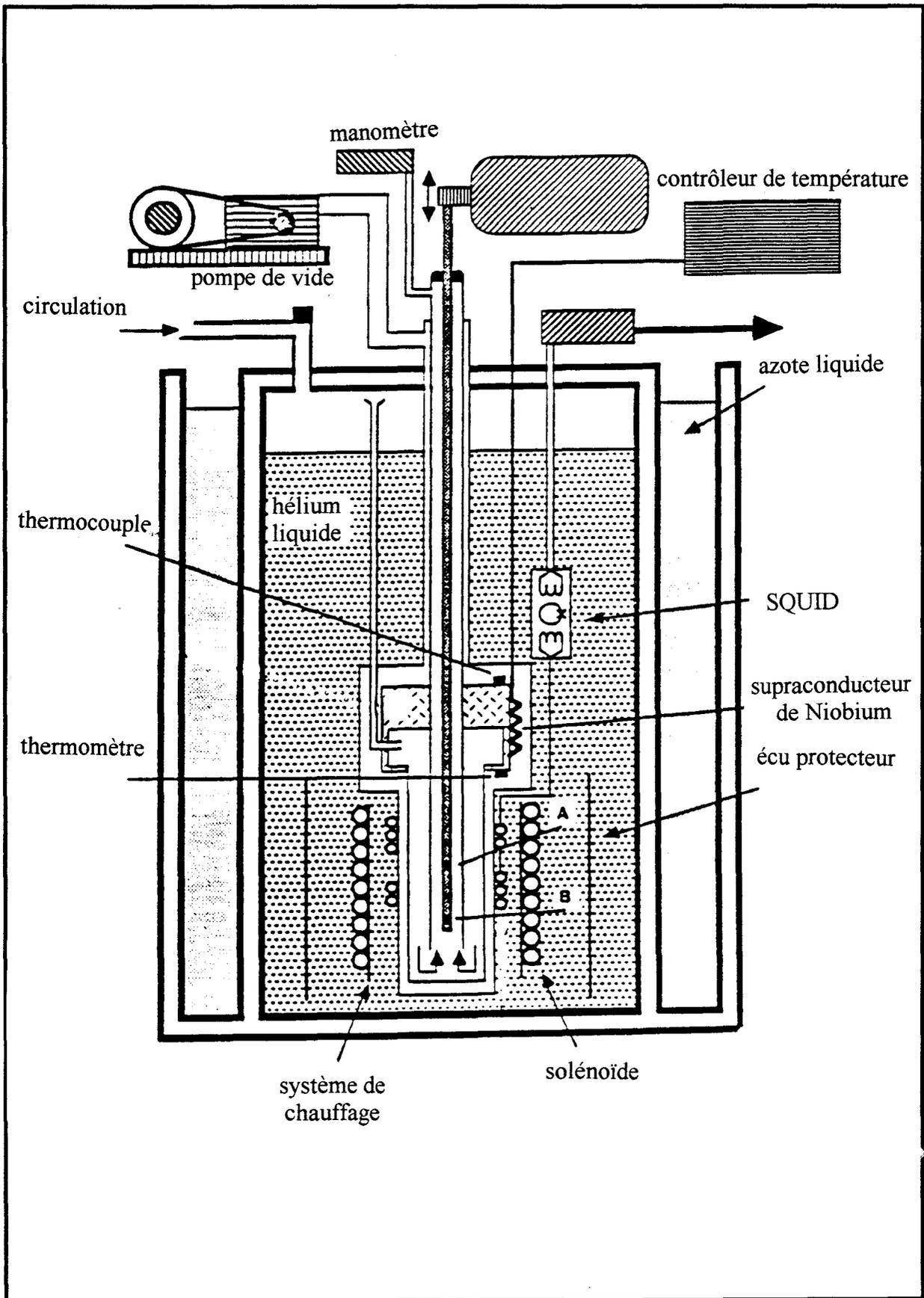


Figure IV.3: SQUID.

IV.4.2 SQUID (Superconducting Quantum Interference Device).

La conception du magnétomètre à SQUID est fondée sur deux principes physiques: la quantification du flux magnétique et l'effet Josephson [16,17]. A la limite, le SQUID est un compteur de flux capable de mesurer la quantité de quantum qui circulent dans l'inductance (un quantum est égal à $h/2e = 2 \cdot 10^{-7} \text{ G cm}^2$). L'intérêt de ce matériel est de permettre la mesure de signaux extrêmement faibles (jusqu'à 10^{-8} uem CGS) avec une très bonne reproductibilité. L'homogénéité du champ ($\Delta H/H$) est de 1% dans la zone de mesure.

Le montage expérimental du magnétomètre à SQUID que nous avons utilisé est montré de façon schématique sur la figure IV.3. Ce magnétomètre a été conçu au Laboratoire de Semiconducteurs de l'Université d'Ottawa par G. Lamarche [18]. Le SQUID est constitué d'un anneau en matériau supraconducteur (du Niobium) fermé par une jonction Josephson qui présente un courant critique. Pour une intensité de courant supérieure à ce courant critique, l'anneau n'est plus supraconducteur et laisse entrer un quantum de flux. Il est couplé par des mutuelles-inductances M_1 et M_2 , d'une part à une auto-inductance (L_2) en série avec quatre bobines (L_1) montées en série-opposition constituant le détecteur et d'autre part à un circuit oscillant haute fréquence L_T (voir figure IV.4). Le déplacement d'un échantillon d'aimantation M induit une variation de flux $\Delta\phi = kM$ dans le bobinage de mesure. Un courant i proportionnel à $\Delta\phi$ circule alors dans le bobinage réalisé en fil supraconducteur. Il en résulte une variation de flux $\Delta\phi_j$ dans l'anneau supraconducteur. Par l'action de la mutuelle-inductance M_2 , la tension de crête V_T aux bornes du circuit oscillant varie d'une quantité ΔV_T . Cette tension est modulée, amplifiée et détectée de façon synchrone. Un circuit de contre-réaction réinjecte un courant i_{cr} qui maintient la tension de pic constante. Cela revient à maintenir constant le flux que voit l'anneau supraconducteur $\Delta\phi_j$; le courant de contre-réaction est donc directement proportionnel au flux envoyé par l'échantillon, c'est-à-dire à son aimantation. La mesure de la variation de flux se ramène alors à celle du courant de contre-réaction nécessaire à maintenir constant le flux dans l'anneau supraconducteur.

Le champ magnétique appliqué sur l'échantillon est produit par une bobine supraconductrice. Cette bobine est refroidie par un bain d'hélium liquide contenu dans un cryostat constitué de deux enveloppes. Pour isoler thermiquement le bain d'hélium, un vide

(inférieur à 10^{-4} Pa) est effectué entre les enveloppes. Les pertes par rayonnement sont fortement réduites par une couche d'isolant entourant l'enveloppe intérieure.

Le système de régulation de température de l'échantillon utilise un cryostat à flux gazeux. L'enceinte où est situé l'échantillon est maintenue sous une faible pression résiduelle d'hélium. Le refroidissement est obtenu par une circulation d'hélium autour de cette enceinte et le chauffage par l'action conjuguée de l'enceinte ou de l'hélium. Un bobinage de fils de cuivre autour de la chambre contenant l'échantillon permet d'en uniformiser la température; le contact thermique avec l'échantillon est assuré par l'hélium gazeux sous faible pression. Ce système permet d'obtenir une stabilité en température de l'ordre du centième de degré. La température est mesurée par deux thermomètres, l'un en platine, l'autre en germanium.

Ce magnétomètre est entièrement piloté par un ordinateur qui commande les variations de température et de champ ainsi que leur régulation, pilote le mouvement de l'échantillon entre les bobines (à l'aide d'un moteur pas-à-pas), mesure les variations de flux.

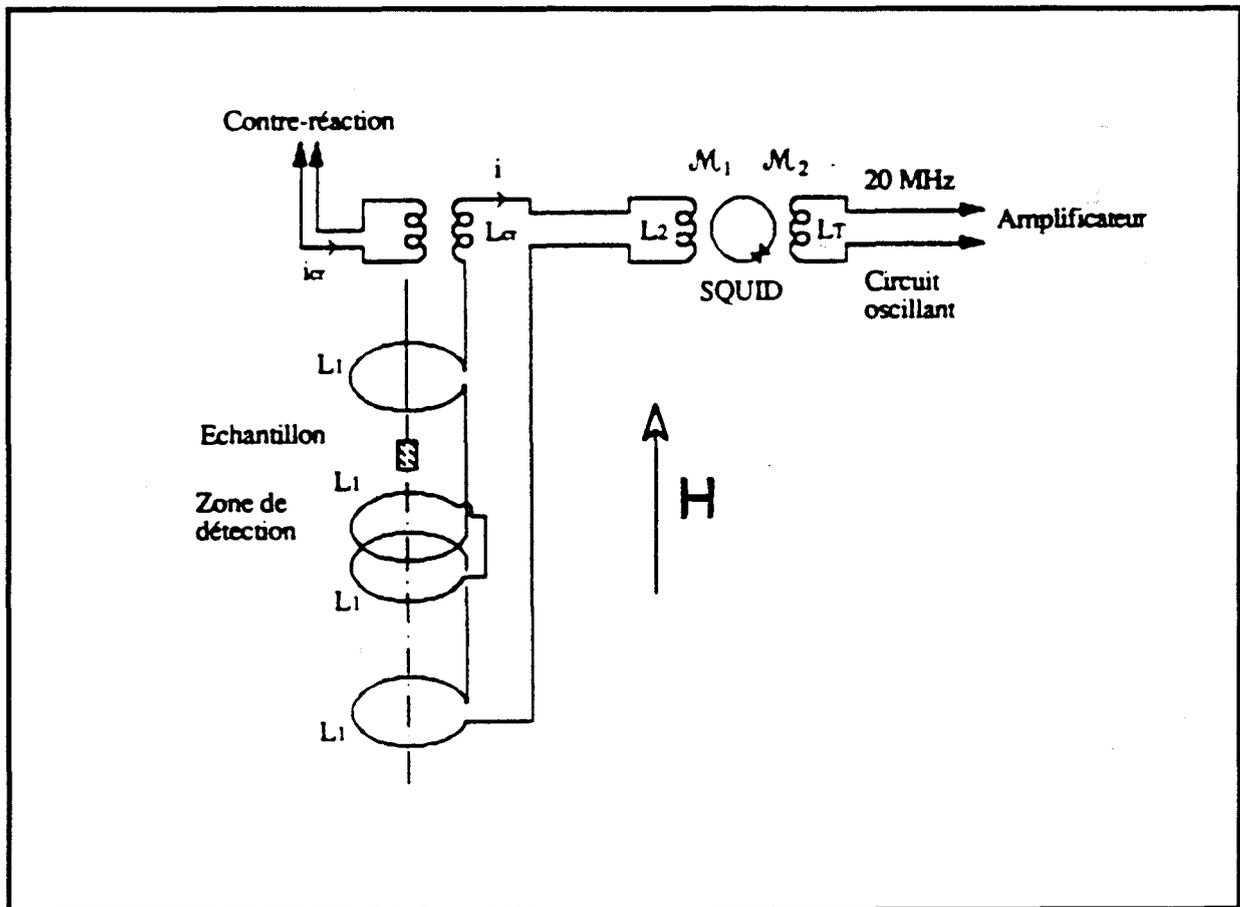


Figure IV.4: Principe du magnétomètre à SQUID.

IV.5 Résultats.**Article "G"****"Effects of Crystallographic Ordering on The Magnetic Behaviour of $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ and $(\text{CuIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ Alloys"****G. Lamarche, J.C. Woolley, R. Tovar, M. Quintero and V. Sagredo.****J. Magn. Magn. Mater. 22, 321 (1989).**

Les différents types d'ordre cristallographique que peut présenter un matériau particulier s'accroissent au fur et à mesure que le nombre d'éléments constituants augmente. Un exemple illustrant cette situation est l'ordre cationique présenté par les chalcopyrites. Ce type d'ordre est uniquement possible lorsque dans le cristal sont présents deux types différents de cations. Si l'on insère un troisième cation, par exemple le manganèse Mn, dans les systèmes d'alliages chalcopyrite apparaît la possibilité d'autres types différents d'ordre.

Il est bien connu que les courbes représentant l'évolution, avec la température, de la susceptibilité magnétique, correspondant aux alliages magnétiques dilués, présentent un pic bien défini à une température critique T_g . Les alliages magnétiques dilués sont des matériaux dans lesquels il y a toujours des phases antiferromagnétiques et de verres de spin [19]. Une condition préalable nécessaire pour l'existence d'une phase verre de spin dans ces matériaux est la présence d'un certain degré de désordre des ions magnétiques dans le sous-réseau cationique: les phases verre de spin ne sont pas compatibles avec des systèmes totalement ordonnés.

Dans les alliages $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ et $(\text{CuIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ que nous avons examiné dans cet article, pratiquement tous les échantillons ont présenté des transitions verre de spin et dans la plupart des cas on a pu observer plusieurs pics verre de spin, ce qui indique la présence de plusieurs phases. Cependant, comme les résultats de diffraction X discutés au chapitre II indiquent la présence d'une seule phase cristallographique, nous avons attribué l'existence de plusieurs transitions verres de spin à l'ordre des cations dans le sous-réseau cationique dans les structures matrices blende et chalcopyrite. Les diagrammes de phase des systèmes $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ et $(\text{CuIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ étudiés au chapitre III montrent que les températures

d'ordre sont relativement basses (entre 100°C et 300°C). Dans ce domaine de température les vitesses de transformations sont très faibles, il est donc logique de considérer, dans ces alliages la coexistence de différentes phases. La proportion des différentes phases présentes dans un échantillon particulier dépend de son histoire thermique, c'est-à-dire des conditions de recuit et refroidissement employées dans sa cristallisation. Cette situation se manifeste clairement sur la figure IV.5 qui montre l'évolution avec la température de la susceptibilité magnétique pour deux échantillons du système $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$, de la même composition $z = 0.5$ mais avec des histoires thermiques différentes. Les deux échantillons ont été recuits à 600°C, mais au refroidissement l'échantillon "a" fut trempé dans l'eau, tandis que l'échantillon "b" fut refroidi très lentement. Il convient de souligner que les clichés de rayons X de ces échantillons sont identiques, et tous les deux montrent une seule phase de structure blende avec les mêmes paramètres du réseau, ce qui est confirmé également par les mesures de diffraction de neutrons présentées au chapitre V. Cependant, comme on l'a constaté dans la figure IV.5, les résultats magnétiques sont fort différents. L'échantillon "a" présente un pic très intense à 20 K. Celui-ci est beaucoup moins prononcé dans l'échantillon "b" qui présente deux pics supplémentaires: le premier très intense à 29 K qui est presque imperceptible pour l'échantillon "a", et le deuxième moins prononcé à 47 K, par ailleurs, totalement absent pour l'échantillon "a". En prenant en compte le diagramme de phase du système $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ discuté au chapitre III (figure III.13.e), nous attribuons le pic à 20 K à la phase β , tandis que le pic à 29 K correspond à la phase β' . D'autre part, en nous appuyant sur le diagramme de phase et les résultats d'absorption optique, présentés au chapitre II (figure II.16) nous attribuons le pic à 47 K à la phase α' . Nous reviendrons ultérieurement sur ce dernier point.

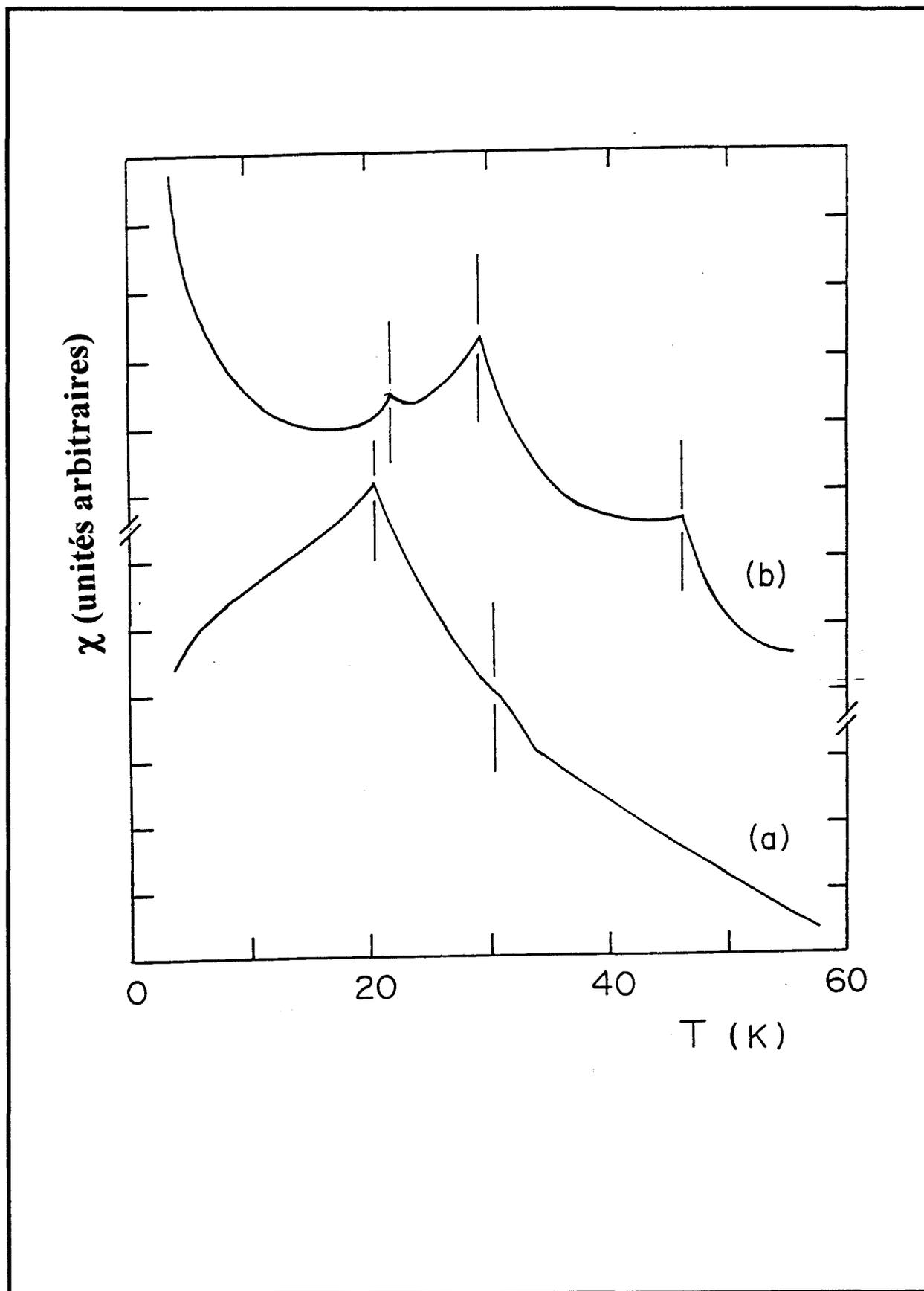


Figure IV.5: Evolution de la susceptibilité magnétique χ en fonction de la température des alliages $(\text{AgIn})_{0.5}\text{MnTe}_2$. a) échantillon recuit à 600°C et trempé dans l'eau; b) échantillon recuit à la même température mais refroidi très lentement.

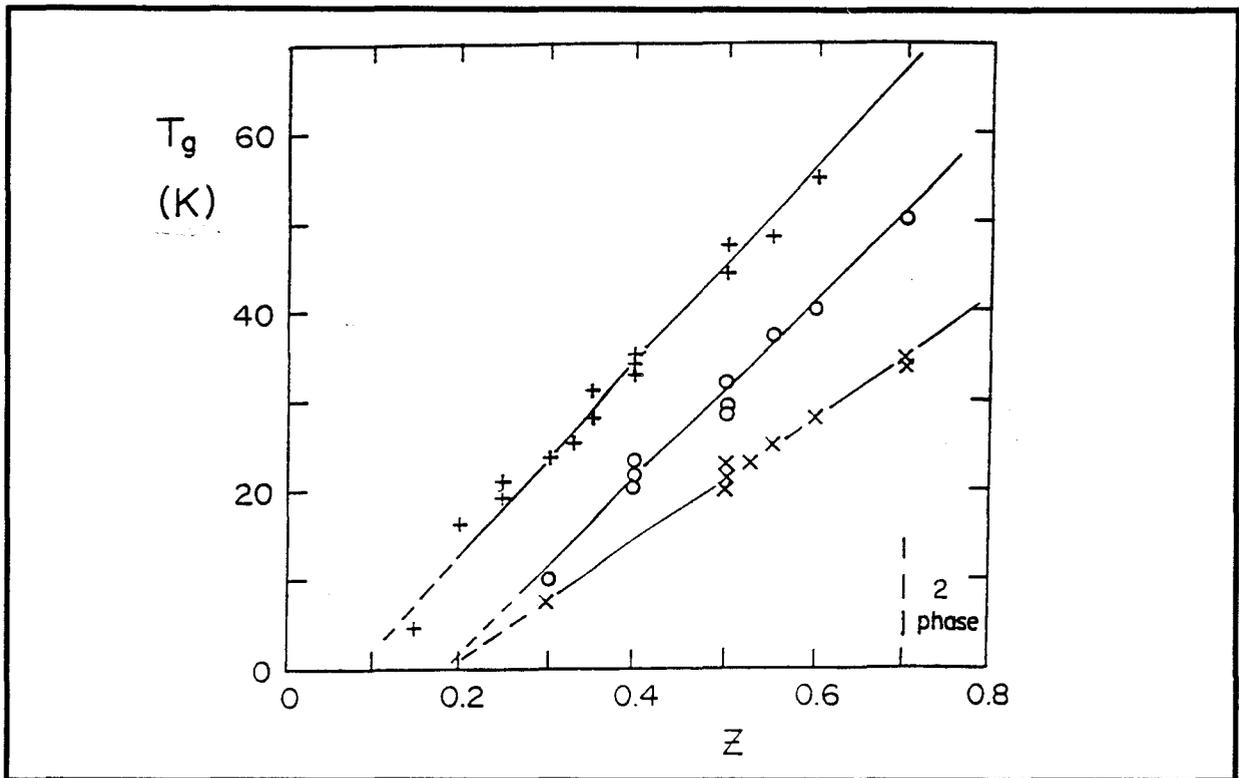


Figure IV.6: Variation de la température des transitions verre de spin T_g en fonction de la composition correspondant aux alliages $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$. X \rightarrow phase β (T_{g1}); O \rightarrow phase β' (T_{g2}); \cdot \rightarrow phase α (T_{g3}).

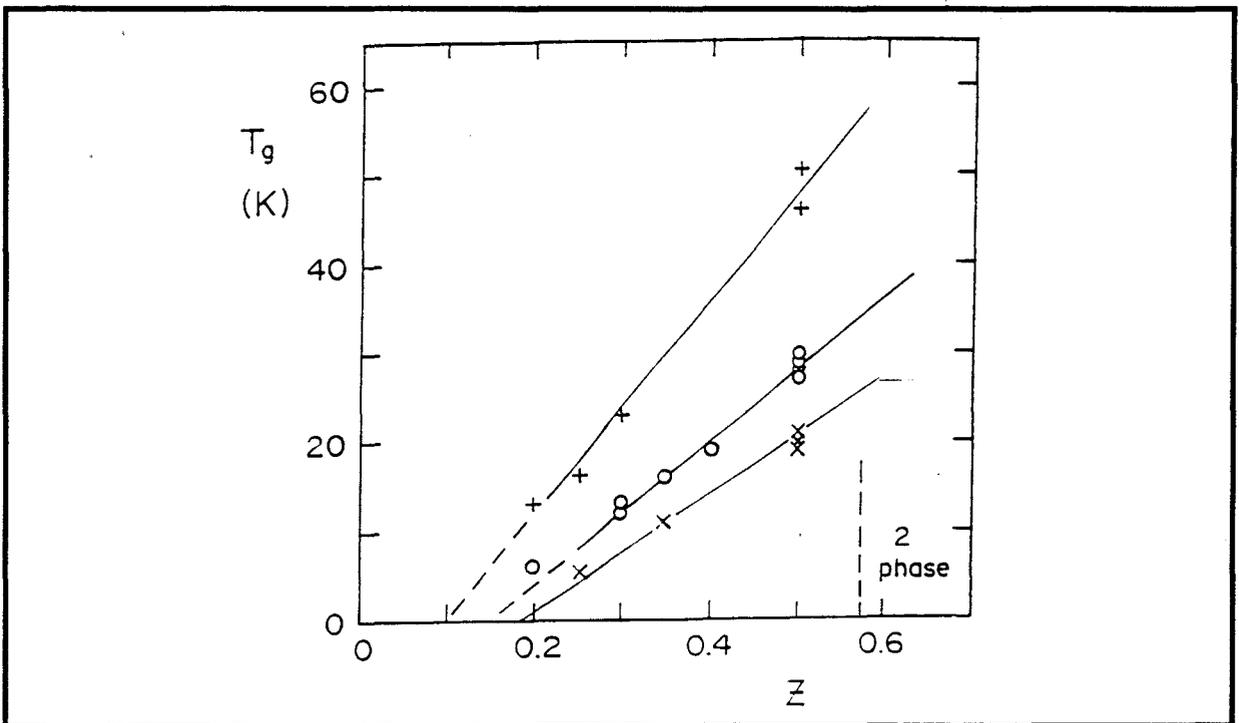


Figure IV.7: Variation de la température des transitions verre de spin T_g en fonction de la composition correspondant aux alliages $(\text{CuIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$. X \rightarrow phase β (T_{g1}); O \rightarrow phase β' (T_{g2}); \cdot \rightarrow phase α (T_{g3}).

Afin de déterminer les températures critiques T_g correspondantes aux différentes phases, nous avons préparé une série d'échantillons en utilisant deux types de traitement thermiques: un recuit à températures comprises entre 200°C - 600°C, et trempe dans l'eau; un deuxième à 600°C avec refroidissement à différentes vitesses. La figure IV.6 montre le résumé des températures critiques T_g pour les alliages $(AgIn)_{1-z}Mn_{2z}Te_2$. On peut constater que les résultats obtenus forment trois ensembles clairement différents, que nous avons attribué à: i) la structure β (T_{g1}); ii) la structure β' (T_{g2}) et iii) la structure chalcopyrite α' (T_{g3}). Dans le domaine $z < 0.3$ nous n'avons pas observé de transitions correspondant à la blende, ce qui peut s'expliquer en partie par la très basse valeur de T_g dans cette région, mais principalement par le fait que la chalcopyrite est la structure prédominante dans ce domaine, comme l'ont démontré les résultats de rayons X (chapitre II) et le diagramme de phase (figure III.13.e). Un autre aspect à remarquer est que les pics associés à la phase α sont seulement observables avec une intensité significative dans les échantillons recuits entre 500°C-600°C et trempés dans l'eau (figure IV.5). Même pour les échantillons trempés à l'air les pics les plus intenses correspondent à la phase β' (T_{g2}). Les données expérimentales dans le domaine $0.15 < z < 0.35$ confirment que T_{g3} correspond à la structure α' . En aucun cas, il n'a été possible d'observer les pics que nous aurions pu mettre en rapport avec la structure α . Ce résultat met en évidence, comme nous l'avons souligné au chapitre II, la difficulté de produire des échantillons de structure α .

Les résultats correspondants aux alliages $(CuIn)_{1-z}Mn_{2z}Te_2$ sont montrés sur la figure IV.7. Par rapport au système $(AgIn)_{1-z}Mn_{2z}Te_2$, le nombre d'échantillons étudiés dans ce cas a été inférieur, mais nous avons observé de nouveau trois ensembles clairement différents qui ont été associés aux structures β , β' et α' . Pour ce système, même pour les échantillons trempés dans l'eau, le pic le plus prononcé correspond toujours à la structure β' (T_{g2}). Le pic associé à la structure β (T_{g1}) est moins intense, ce qui confirme la difficulté de geler la phase β . Comme pour les alliages $(AgIn)_{1-z}Mn_{2z}Te_2$, nous n'avons pas pu obtenir d'échantillons de la structure α .

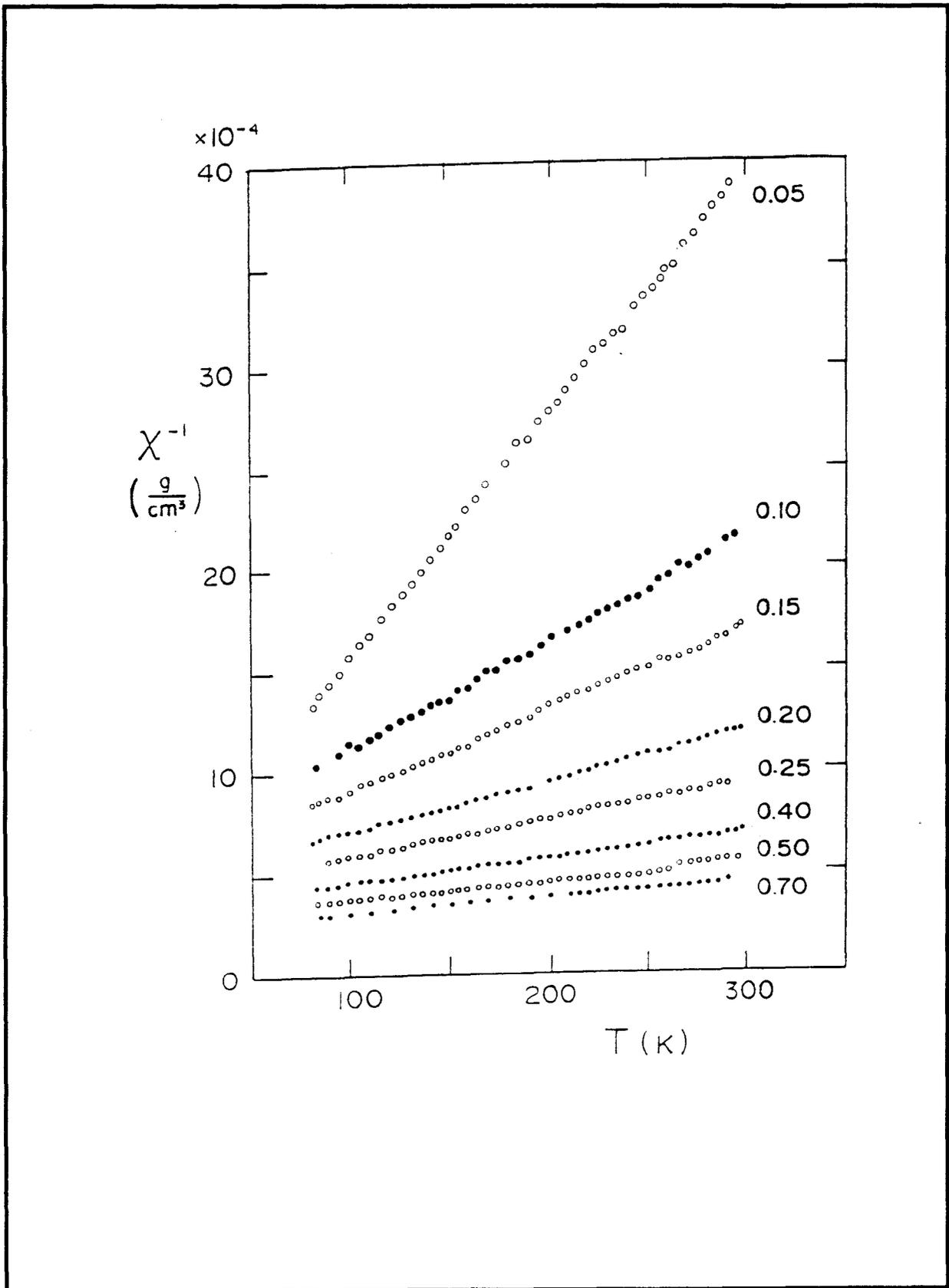
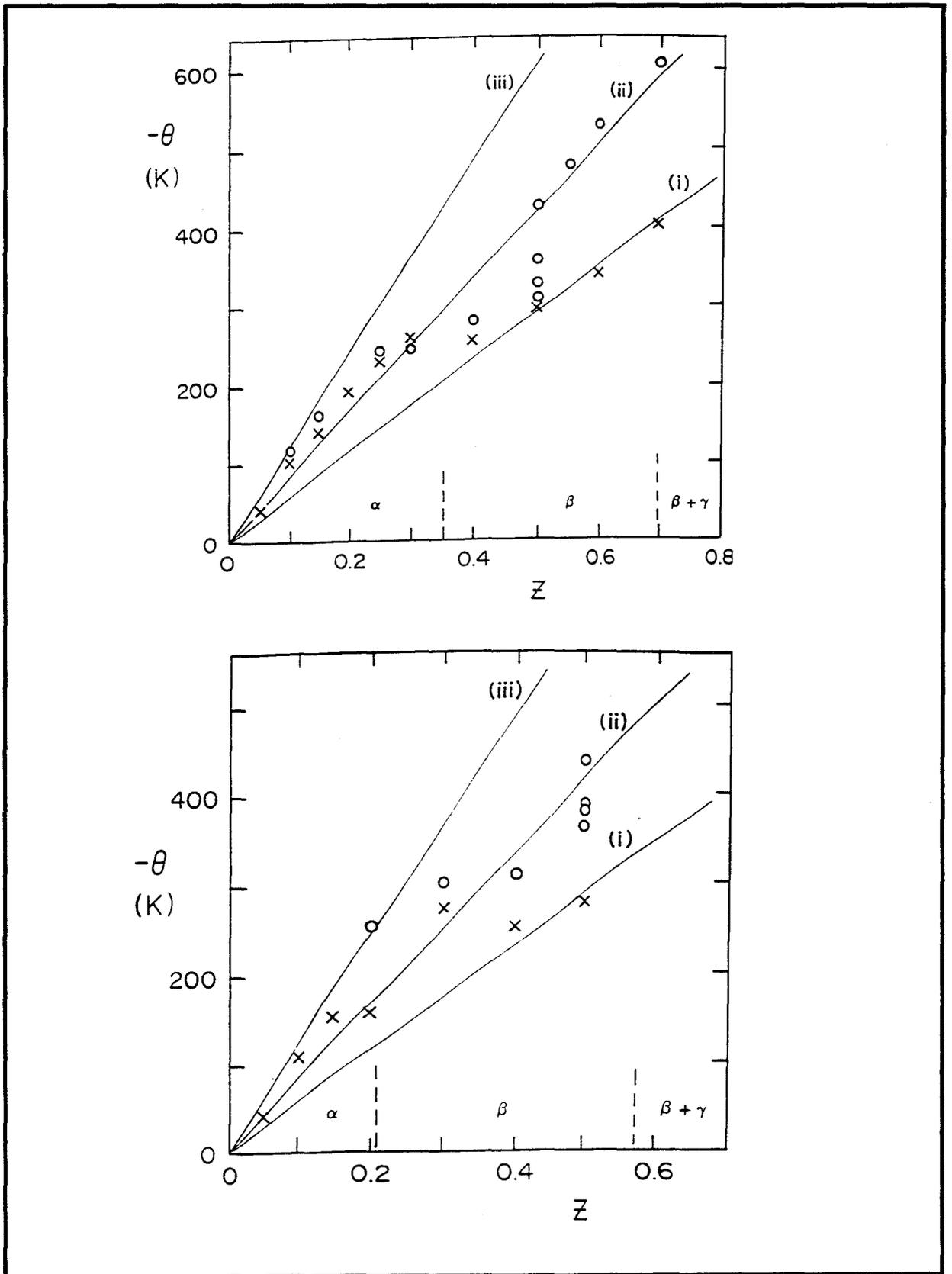


Figure IV.8: Variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique ($1/\chi$) en fonction de la température correspondant aux alliages $(AgIn)_{1-z}Mn_{2z}Te_2$. Les échantillons ont été recuits à $600^\circ C$ et trempés dans l'eau. La valeur de z est indiquée à droite des courbes.



Figures IV.9 et IV.10: Evolution en fonction de la température de la température Θ de Curie-Weiss pour les alliages $(\text{AgIn})_{1-Z}\text{Mn}_{2Z}\text{Te}_2$ et $(\text{CuIn})_{1-Z}\text{Mn}_{2Z}\text{Te}_2$ respectivement.

Un autre paramètre intéressant que l'on peut extraire des mesures de susceptibilité magnétique en fonction de la température, est la température paramagnétique Θ de Curie-Weiss. Dans le domaine de températures au-dessus de T_g , les courbes représentant l'inverse de la susceptibilité magnétique $1/\chi$ (voir figure IV.8), pour chacune des compositions étudiées, suivent une loi de Curie-Weiss. La figure IV.8 montre la variation de $1/\chi$ en fonction de la température dans le domaine $22 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ pour les alliages $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ recuits à 600°C et trempés dans l'eau. De l'extrapolation à $1/\chi = 0$, nous avons obtenu les températures Θ de Curie-Weiss représentées sur la figure IV.9. Dans cette figure nous avons incorporé aussi les valeurs de Θ correspondant aux échantillons recuits à 600°C et refroidis très lentement. En particulier, pour $z = 0.5$ nous avons déterminé Θ pour une série d'échantillons préparés avec différentes vitesses de refroidissement. Ces résultats montrent que, plus la vitesse de refroidissement est petite, plus la valeur de $-\Theta$ est petite. Ainsi, par exemple pour $z = 0.5$, $\Theta = -295 \text{ K}$ pour l'échantillon trempé dans l'eau, et $\Theta = -420 \text{ K}$ pour l'échantillon préparé avec une vitesse de refroidissement la plus faible utilisée. Les résultats correspondant aux alliages $(\text{CuIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ sont présentés sur la figure IV.10.

Au regard de ces figures montrant la température de Curie-Weiss en fonction de la composition on n'observe pas la même séparation en trois ensembles différents que pour T_g . Ce comportement était envisageable, puisque dans un échantillon dans lequel coexistent plusieurs phases on a plusieurs pics T_g séparés, associés à chacune d'entre elles; tandis que la valeur mesurée de Θ est une moyenne des valeurs correspondant à chaque phase.

De la figure IV.8 nous pouvons aussi déterminer les valeurs de la constante de Curie selon la composition. L'évolution de C pour les alliages $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ et $(\text{CuIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ est montrée dans la figure IV.11. Nous avons calculé la constante de Curie donnée par l'expression (IV.16) et alors une bonne concordance est obtenue (figure IV.11) entre les valeurs de C expérimentales et celles calculées.

En reprenant le problème de l'identification de chacune des différentes températures critiques T_g avec une phase cristallographique particulière, nous pouvons dire, d'après le diagramme de phase du système $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ (figure III.13.e) et en tenant compte de la dépendance avec l'histoire thermique des courbes de susceptibilité magnétique en fonction de la

température (figures IV.6 et IV.7), que l'association de T_{g1} et T_{g2} avec les phases β et β' semble suffisamment claire. Cependant, il faut insister sur le fait que dans les résultats de susceptibilité magnétique, nous avons aussi détecté dans le cas d'un refroidissement lent un pic correspondant à la structure chalcopyrite. Les résultats d'absorption optique ont été décisifs pour l'identification de T_{g3} avec la structure α' . L'extrapolation de la courbe E_g en fonction de z pour $z = 1$ est caractéristique de chaque structure cristallographique. Dans le cas des alliages $(AgIn)_{1-z}Mn_{2z}Te_2$, dans la région $0 < z < 0.1$ l'extrapolation caractéristique de α nous donne une valeur de la bande interdite comprise entre 2.3 eV et 2.8 eV, tandis que pour la région $0.1 < z < 0.35$ ce point caractéristique de α' est 1.35 eV. Ces résultats combinés avec le diagramme de phase indiquent que dans la région $0 < z < 0.1$ la structure est α et dans la région $0.1 < z < 0.35$ la phase correspondante est α' . Donc les températures T_{g3} sont celles correspondants avec la structure α' .

Un aspect intéressant que l'on peut tirer de la figure IV.6: les pics T_{g3} comme nous venons de le signaler, s'identifient avec la structure α' . Ils sont présents, pour les échantillons lentement refroidis, même dans la région de haute concentration en Mn (jusqu'à $z = 0.6$). Ceci indique l'existence de cette phase α' dans cette zone. Ce résultat fut précisément celui qui nous a conduit à vérifier et corriger le diagramme de phase initialement proposé pour le système $(AgIn)_{1-z}Mn_{2z}Te_2$ (figure III.4). Comme on l'a signalé au paragraphe III.4.3, l'analyse des mesures d'ATD confirme l'existence de la phase α' jusqu'à la limite de la solution solide.

Les alliages $Cd_xZn_yMn_zTe$ ($x+y+z=1$) ont été étudiés par J.C. Woolley et col. [20]. La structure cristalline de ces alliages est toujours blende désordonnée, d'où il semble logique de s'attendre à ce que leurs propriétés soient similaires à celles des alliages $(AgIn)_{1-z}Mn_{2z}Te_2$ avec la même structure β . Pour les alliages $Cd_xZn_yMn_zTe$, il a été montré que le mécanisme dominant dans l'interaction d'échange est le super échange. Ce mécanisme est dû aux transitions virtuelles entre la bande de valence et les états localisés $3d^5$. L'intégrale d'échange pour deux ions Mn distants de r est donnée par [21]:

$$J(r) = I_0 r^{-2} \exp(-\alpha r) \quad (IV.24)$$

avec α proportionnel à $\epsilon^{1/2}$, où ϵ est la différence d'énergie de la transition virtuelle. Si l'on considère une distribution aléatoire des ions Mn dans le sous-réseau cationique, nous avons [21]:

$$\ln (d^2 T_g z^{-2/3}) = \ln \left(-\frac{AI_0}{k_B} \right) - \alpha d z^{-1/3} \quad (\text{IV.25})$$

où d est la distance entre les plus proches voisins, $A = S(S+1)$, et $d = \frac{a}{\sqrt{2}}$ avec a le paramètre de réseau pour la blende.

Les températures T_{g1} des alliages $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ peuvent être analysées avec l'expression IV.25. La figure IV.12 représente l'évolution de $\ln (d^2 T_{g1} z^{-2/3})$ en fonction de $\alpha z^{-1/3}$ pour les alliages $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$. La difficulté de produire des échantillons des structures haute température (α , β) a limité le nombre des données montrées dans cette figure. Dans les alliages $\text{Cd}_x\text{Zn}_y\text{Mn}_z\text{Te}$, pour les échantillons dont la bande interdite est inférieure à 1.5 eV, la contribution à l'intégrale d'échange, provenant du mécanisme Bloembergen-Rowland, est significative et croît au fur et à mesure que la largeur de la bande interdite diminue. Pour le cas des alliages $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$, ce type de mécanisme n'excède pas 15% de J et varie aussi en fonction de la largeur de la bande interdite. Si nous ajustons les données expérimentales de la figure IV.12 à l'équation IV.25 nous obtenons $\alpha = (5.4 \pm 0.1)\text{nm}^{-1}$ et $AI_0/k = -(1.38 \pm 0.2) \times 10^2 \text{Knm}^2$. Ces valeurs sont légèrement différentes à celles reportées pour plusieurs alliages $A_{1-z}^{\text{II}}\text{Mn}_z\text{B}^{\text{VI}}$ de structure blende [20,22]. La cause de cette différence pouvait provenir justement de la contribution Bloembergen-Rowland. Une fois connues les valeurs de α et AI_0/k_B correspondant à la structure β , nous pouvons calculer l'évolution de Θ en fonction de z pour cette structure.

L'expression de Θ d'après la théorie du champ moyen est [23]:

$$\Theta = \left(\frac{2 S(S+1)}{3k_B} \right) \sum_i n_i J_i \quad (\text{IV.26})$$

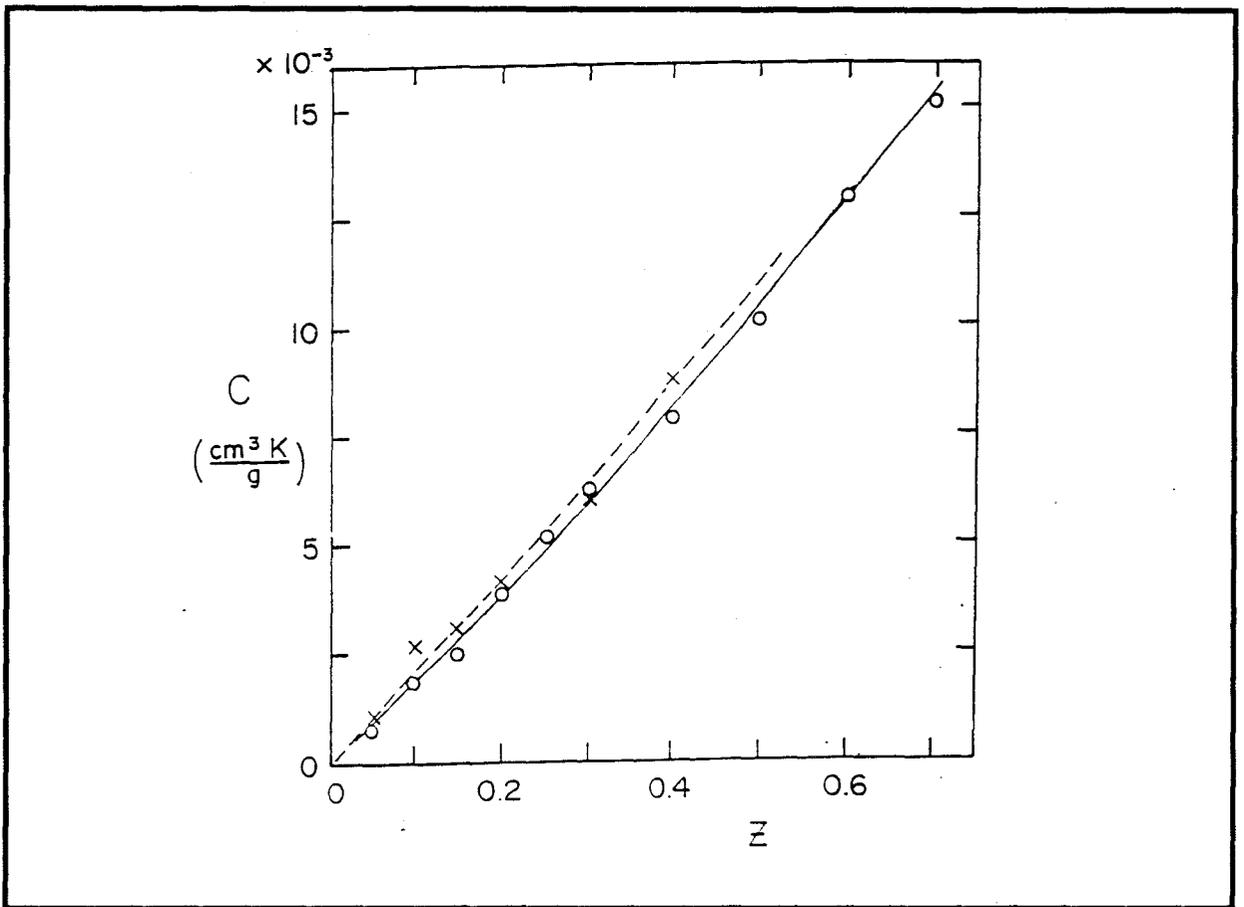


Figure IV.11: Variation de la constante C de Curie en fonction de la composition.
 $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ \circ données expérimentales; — théoriques.
 $(\text{CuIn})_{1-z}\text{Mn}_{7z}\text{Te}_7$ \times données expérimentales; ---- théoriques.

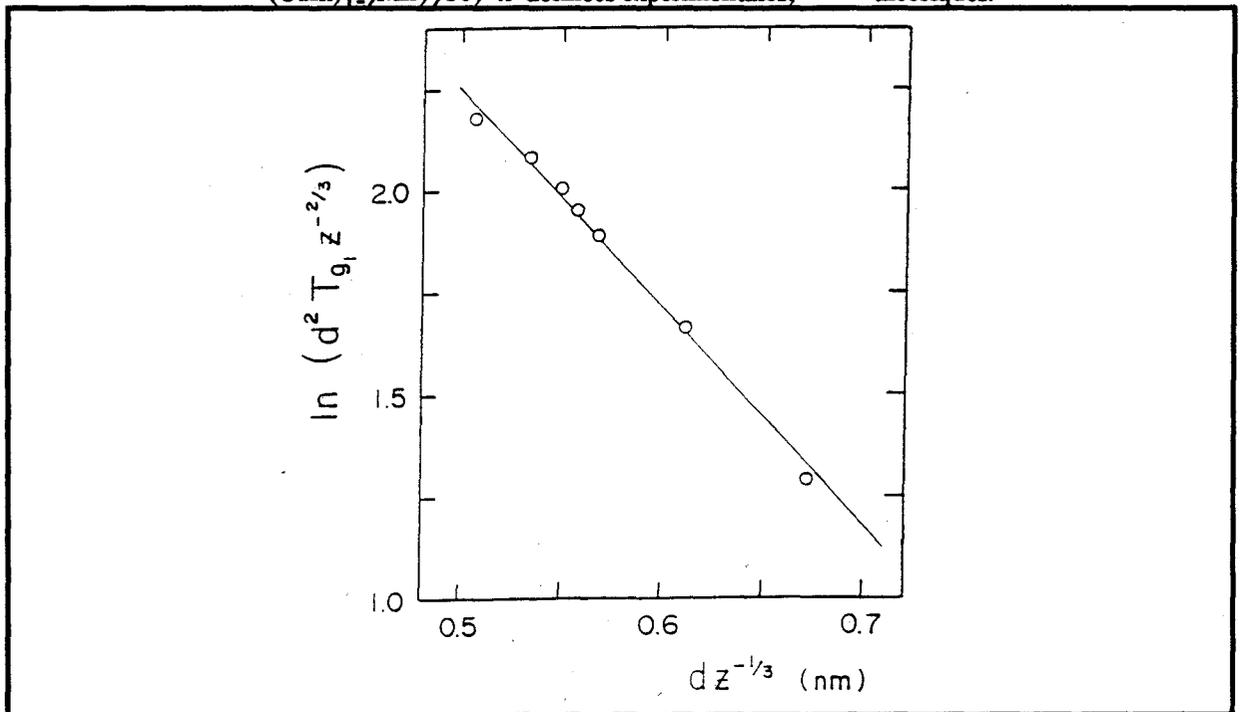


Figure IV.12: Variation de $\ln(d^2 T_{g1} z^{-2/3})$ en fonction de $d z^{-1/3}$ pour les alliages $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$.

la somme se fait sur les différents ensembles consécutifs des atomes magnétiques voisins; ainsi, par exemple $i = 1$ correspond aux plus proches voisins, $i = 2$ aux seconds voisins, etc.; n est le nombre de voisins dans chaque ensemble. J_i est donné par l'équation IV.24. Si nous remplaçons n_i par zn_i , où z représente la concentration des ions paramagnétiques nous obtenons:

$$\Theta = \left(\frac{2 S(S+1) I_0 z}{3k_B} \right) \sum_i \frac{n_i}{r_i^2} \exp(-\alpha r_i) \quad (\text{IV.27})$$

Les valeurs de n_i pour la blende sont 12, 6, 24, 12, 24, 8, 48, etc. Si l'on substitue les valeurs de α , I_0 et S , et aussi les paramètres de réseau déterminés au chapitre II, on constate que la variation du paramètre de réseau a un effet négligeable sur la variation de Θ . Donc on peut simplifier et prendre $\Theta = -549 z$. Cette droite correspond à la structure β et est montrée en trait continu sur la figure IV.9.

Pour les autres structures β' et α' , nous n'avons pas fait un calcul analogue au précédent puisqu'on ne connaît pas les valeurs α et AI_0/k_B correspondantes. Cependant, nous pouvons tracer les droites correspondant à ces structures en supposant que Θ est proportionnel à T_{g1} indépendamment de z . Notons que Θ et T_{g1} dépendent de $J(r)$. Si on suppose que pour $z = 0.5$, $\Theta_2 = T_{g2}\Theta_1/T_{g1}$ et $\Theta_3 = T_{g3}\Theta_1/T_{g1}$. Pour tracer les droites correspondantes aux structures β' et α' on joint les points Θ_2 et Θ_3 avec l'origine dans la figure IV.9.

Pour les alliages $(\text{CuIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$, un calcul similaire au précédent se révèle délicat du fait de la difficulté de geler les phases haute température et de l'insuffisance des paramètres T_{g1} disponibles. De toute façon, sur la figure IV.10 nous avons inclus, comme référence, les mêmes droites correspondantes au système $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$.

Les valeurs expérimentales de la susceptibilité magnétique pour les échantillons dans lesquels coexistent plusieurs phases sont la moyenne pondérée des valeurs de la susceptibilité magnétique de chaque phase. Si l'on considère un alliage avec une fraction f de la phase p et $(1-f)$ une fraction de la phase q , la valeur expérimentale de la susceptibilité magnétique est:

$$\chi = \frac{fC}{T - \Theta_p} + \frac{(1-f)C}{T - \Theta_q} \quad (\text{IV.28})$$

d'où

$$\frac{1}{\chi} = \frac{\delta (T - \Theta_p) (T - \Theta_q)}{C (T - \Theta_p + f\delta)} \quad (\text{IV.29})$$

où $\delta = \Theta_p - \Theta_q$

Si on définit $\Theta_s = f\Theta_p + (1-f)\Theta_q$

$$\frac{1}{\chi} = \frac{1}{C} \left\{ (T - \Theta_s) + \left[T(\Theta_s - \Theta_q) + f\delta (T - \Theta_s) - \Theta_p(\Theta_s + \Theta_q) \right] \left[T - \Theta_p + f\delta \right] \right\}$$

$$\frac{1}{\chi} = \frac{1}{C} \left\{ (T - \Theta_s) - \frac{f(1-f)\delta^2}{(T - \Theta_s) - \delta(1-2f)} \right\}$$

Nous pouvons alors écrire:

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T - \Theta_m}{C}$$

où Θ_m est la température de Curie-Weiss déterminée expérimentalement.

$$\Theta_m = \Theta_s + \frac{f(1-f)\delta^2}{(T - \Theta_s) - \delta(1-2f)} = \Theta_s + A(T) \quad (\text{IV.30})$$

Il est clair qu'en raison du terme $A(T)$ la variation de $1/\chi$ en fonction de la température n'est pas linéaire. Cependant, si dans notre cas nous attribuons à p la phase β et à q la phase β' , les valeurs calculées théoriquement et montrées sur la figure IV.9 indiquent que dans le domaine de température considéré $A(T)$ ne dépasse jamais 5% de Θ_s . En conséquence, considérer comme linéaire la dépendance de $1/\chi$ en fonction de la température constitue une bonne approximation et nous pouvons alors exprimer Θ_m comme suit :

$$\Theta_m = f\Theta_1 + (1-f)\Theta_2 \quad (\text{IV.31})$$

L'analyse de Θ_m est plus complexe si l'on considère la présence de trois phases. Dans ce cas, pour avoir une bonne approximation de celle-ci, on peut considérer l'expression suivante:

$$\Theta_m = f_1\Theta_1 + f_2\Theta_2 + f_3\Theta_3$$

$$\text{où } f_1 + f_2 + f_3 = 1.$$

Les valeurs de Θ montrées sur les figures IV.9 et IV.10 satisfont ces relations. Evidemment toutes les valeurs expérimentales doivent être comprises dans l'aire limitée par les droites correspondantes aux structures α' et β . Cette condition est remplie par les alliages $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$, quoique les valeurs de Θ pour les échantillons trempés dans l'eau de composition $z = 0.6$ et 0.7 se situent légèrement en dessous de la droite correspondant à β . Cependant si l'on tient compte des approximations faites pour la détermination de ces droites, ces résultats sont satisfaisants. Pour les alliages $(\text{CuIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ (figure IV.10) la conclusion est la même. Donc, les valeurs expérimentales de Θ offrent une bonne indication des concentrations relatives à différences phases présentes dans un échantillon quelconque, ce qui peut, à son tour, se corrélérer avec le type de recuit utilisé pour la préparation de l'échantillon.

Pour discuter la corrélation entre la valeur de la température de Curie-Weiss Θ et les concentrations relatives des différentes phases présentes dans un échantillon particulier, considérons de nouveau le diagramme de phase des alliages $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ présenté sur la figure III.13.e. On doit s'attendre à ce que les échantillons de la région $0 < z < 0.3$ présentent la structure chalcopyrite et, peut être, une petite proportion de la phase blende. En particulier, dans le domaine $0 < z < 0.2$ la différence entre les valeurs de Θ correspondant aux échantillons trempés dans l'eau et ceux qui ont été très lentement refroidis, doit s'attribuer aux différentes proportions des phases α et α' dans chaque cas. Or, dans cette zone, Θ est très petit et donc la différence entre les valeurs correspondantes à ces phases, sera aussi très petite. De même, le fait que la température minimale de mesure a été 4.2 K a probablement empêché l'observation des T_g correspondant à la phase α . Dans la région $0.2 < z < 0.3$, le diagramme de phase indique que, indépendamment du traitement thermique, la structure sera α' . Les valeurs de Θ pour les échantillons trempés dans l'eau et ceux qui ont été très lentement refroidis, sont effectivement similaires dans cette zone. Le fait que les valeurs expérimentales de Θ soient toujours inférieures à celles calculées théoriquement, suggère que la droite correspondant à la structure α' a été surestimée. Pour $z = 0.35$ on constate une brusque diminution de la température de la transition β - α' . En conséquence, dans la région $z > 0.35$ la structure prédominante est la blende. Les valeurs expérimentales dans cette zone correspondant aux

échantillons trempés dans l'eau confirment cette hypothèse et sont en bon accord avec la droite de la structure β . L'effet du traitement thermique sur la température Θ de Curie-Weiss est très bien observé dans le cas de l'échantillon $z = 0.5$. Comme nous l'avons déjà précisé, dans ce cas, l'effet du traitement thermique sur la valeur de Θ est clair: plus petite était la vitesse de refroidissement, plus grande sera la valeur de Θ , c'est-à-dire, plus petite était la vitesse de refroidissement plus grande sera la proportion des phases basse température. Dans la région $0.5 < z < 0.7$, nous avons étudié une série d'échantillons lentement refroidis dont les valeurs de T_g indiquent la présence de la phase α , et les valeurs expérimentales de Θ sont compatibles avec cette idée. La proportion de la phase chalcopyrite est petite puisque la frontière β '- α ' se situe entre 200°C et 130°C , et en conséquence on doit s'attendre à ce que, pour cette température relativement basse, la vitesse de transformation soit lente.

IV.6 Conclusions.

Les mesures de susceptibilité magnétique présentées dans ce chapitre pour les systèmes $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ et $(\text{CuIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$, mettent en évidence l'ordre des moments magnétiques des atomes de manganèse dans ces matériaux, en particulier la dépendance avec l'histoire thermique des transitions verre de spin T_g . Ces pics témoignent généralement de l'existence des températures magnétiques critiques.

Une condition préalable, quant à l'existence de transitions verre de spin dans ces matériaux, est la présence d'un certain degré de désordre des ions magnétiques dans le sous-réseau cationique. De cette façon, les systèmes partiellement ordonnés peuvent présenter plusieurs transitions verre de spin dues à la présence d'un mélange de plusieurs phases.

Cet effet, montré sur les figures IV.5, IV.6 et IV.7, a été aussi observé pour les alliages $(\text{AgGa})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ [23]. Dans les matériaux que nous avons étudiés on observe différentes températures T_g pour des échantillons de la même composition et avec des paramètres cristallins identiques. Nous avons montré que leur comportement magnétique, caractérisé par la position des pics T_g , dépend de l'histoire thermique, et qu'il y a des différences importantes entre les résultats correspondants aux échantillons refroidis rapidement et ceux refroidis très lentement. Les trois ensembles de T_g que nous avons associés aux différentes phases présentes dans ces matériaux (β , β' , α'), indiquent clairement sa corrélation avec les recuits (figure IV.5).

La température Θ de Curie-Weiss obtenue à partir des courbes de $1/\chi$ en fonction de la température est la moyenne pondérée des valeurs de Θ correspondant à chacune des phases présentes dans l'échantillon. Dès lors on ne peut observer la même séparation en ensembles différents que pour T_g . L'intensité relative des pics T_g et la valeur de Θ donnent une indication des proportions relatives des phases présentes dans un échantillon particulier.

Références citées dans le chapitre IV.

1. J. Kossut, Semiconductors and Semimetals, R.K. Willardson and A.C. Beer, Treatise Editors; J.K. Furdyna and J. Kossut, Volume Editor (Academic, Boston), Vol 25, (1988).
2. R.R. Galazka, and J. Kossut, Lecture Notes in Physics, vol; 133, Springer-Verlag (1980).
3. G. Bastard, C. Rigaux, Y. Guldner, Y. Mycielski, and A. Mycielski, J. de Physique, 39, 87 (1978).
4. N. Bloembergen et T.J. Rowland, Phys. Rev. 97, N°6, 1679 (1955).
5. G. Bastard, C. Rigaux, and A. Mycielski, Phys. Stat. Sol. (b) 79 , 585, (1977).
6. T. Kasuya, Prog. Theor. Phys. 16, 45, 58 (1955).
7. J. Kossut, Phys. Stat. Sol. (b) 78 , 537, (1976)
8. J. Kossut, Solid State Commun. 27 , 1237 (1978).
9. C. Kittel, Physique de l'Etat Solide, 5^e edition, Dunod, Paris (1983).
10. A.H. Morrish, The Physical Principles of Magnetism, Kneeger, New York (1980).
11. T. Giebultowicz, W. Minor, H. Kepa, J. Ginter, and R.R. Galazka, J. Magn. Magn. Mat. 30, 215 (1982).
12. M. Escorne, A. Mauger, R. Triboulet, and J.L. Tholence, Physica 107B, 309 (1981).
13. S.P. McAlister, J.K. Furdyna, and W. Giritat, Phys. Rev. B29, 1310 (1984).
14. P.J. Ford, Contemp. Phys. 23 , 141 (1982).
15. N.T. Khoi and J.A. Gaj, Phys. Stat. Sol. (b) 83, k133 (1977).
16. A.C. Rose-Innes and E.H. Rhoderick, Introduction to Superconductivity, Second Edition, Pergamon Press, Toronto (1978).
17. B.S. Deaver and W.S. Goree, Rev. Sci. Instrum., 38, 3, 311 (1967).
18. G. Lamarche, Rev. Sci. Instrum. 60(5) (1989).
19. G. Brandt and J. Moschalkov, Advan Phys., 33, 3, 193 (1984).
20. J.C. Woolley, S.F. Chehab, T. Donofrio, S. Manhas, G. Lamarche and A. Manoogian, J. Magn. Magn. Mat. 61, 13 (1986).
21. W. Geertsma, C. Hass, G.A. Sawatzky and G. Vertogen, Physica B 86-88, 1039 (1977).
22. S. Manhas, K.C. Khulbe, D.J.S. Beckett, G. Lamarche and J.C. Woolley, Phys. Stat. Sol. (b) 148, 267 (1987).
23. J.S Smart, Magnetism, Vol. III, editors. G.T. Rado and H. Suhl, Academic Press, New York (1963).
24. M. Al-Najjar, M.Sc. Thesis, University of Ottawa (1987).

Chapitre V

Etude par diffraction de neutrons des
alliages $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_2\text{Te}_2$ et $(\text{CuIn})_{1-z}\text{Mn}_2\text{Te}_2$.

Chapitre V.

Etude par diffraction de neutrons des alliages $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ et $(\text{CuIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$

V.1 Introduction.

V.2 Diffraction des neutrons.

V.2.1 Intensité mesurée dans une expérience de diffraction nucléaire sur poudre.

V.2.1.1 Cas Général.

V.2.1.2 Diffraction nucléaire.

V.2.1.3 Intérêt de la diffraction neutronique. Comparaison avec les rayons X.

V.2.1.3.1 Différences dues au facteur de diffusion atomique.

V.2.1.3.2 Différences dues à l'absorption.

V.2.2 Alliages magnétiques dilués.

V.2.3 Ordre de spins dans le réseau cfc.

V.3 Montage Expérimental.

V.3.1 Le réacteur ORPHEE (Saclay).

V.3.2 Diffractomètre à multicompteur pour poudres à haute résolution 3T2.

V.3.3 Spectromètre trois axes à neutrons froids G4.3.

V.4 Les techniques de modélisation d'un diagramme de diffraction par la poudre : méthodes d'affinement.

V.4.1 Relations entre la structure et le diagramme de diffraction.

V.4.2 Application aux diffractogrammes de poudre.

V.4.2.1 La position angulaire θ_{hkl} des raies de diffraction.

V.4.2.2 L'intensité de la raie I_{hkl} .

V.4.2.3 Le profil de raie $\text{Prof}_{hkl}(2\theta)$.

V.4.3 La méthode de Rietveld.

V.4.3.1 Principe de la méthode.

V.4.3.2 Les paramètres de l'affinement structural.

V.4.3.3 Les critères de convergence.

V.5 Détermination par diffraction neutronique sur poudre des structures cristallographiques des alliages $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ et $(\text{CuIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$.

V.5.1 Conditions expérimentales.

V.5.2 Alliages $(\text{CuIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$.

V.5.2.1 $(\text{CuIn})_{0.5}\text{Mn}\text{Te}_2$.

a) Structure cristalline à température ambiante

- échantillon recuit à 600 °C.

b) Structure cristalline à basse température

-échantillon recuit à 600 °C.

-échantillon recuit à 300 °C.

V.5.2.2 (CuIn)_{0.85}Mn_{0.30}Te₂ .

a) Structure cristalline à température ambiante

b) Structure cristalline à basse température.

c) Evolution de l'intensité des raies en fonction de la température .

V.5.3 Alliages (AgIn)_{1-z}Mn_{2z}Te₂ .

V.5.3.1 (AgIn)_{0.5}MnTe₂ .

a) Structure cristalline à température ambiante

- échantillon recuit à 600°C.

b) Structure cristalline à basse température.

- échantillon recuit à 600°C.

- échantillon recuit à 300°C.

V.5.3.2 (AgIn)_{0.85}Mn_{0.30}Te₂.

a) Structure cristalline à température ambiante.

b) Structure cristalline à baisse température.

c) Evolution de la structure magnétique avec la température.

V.5.3.3 (AgIn)_{0.65}Mn_{0.70}Te₂.

a) Structure cristalline à température ambiante.

b) Structure cristalline à basse température.

V.5.4 Discussion.

V.6 Ordre Local:(AgIn)_{0.5}MnTe₂,

V.6.1 Résultats et discussion .

V.7 Conclusion.

Références Bibliographiques.

V.1 Introduction.

La longueur d'onde des neutrons thermiques, de l'ordre de l'Angström, comparable aux distances interatomiques dans la matière condensée, permet l'utilisation des neutrons de façon très similaire aux rayons X pour les études structurales. La diffusion élastique des neutrons sur la matière présentant une périodicité à grande distance comme celle des rayons X donne ainsi naissance à des pics de diffraction (pics de Bragg). Les neutrons ont un coefficient massique d'absorption beaucoup plus faible que celui de rayons X: sauf cas exceptionnel (Bore, Cadmium, Gadolinium ...) le coefficient d'absorption massique a une valeur typique de 0.5 cm^{-1} alors que pour les rayons X le même coefficient est de $\approx 1000 \text{ cm}^{-1}$.

Les neutrons thermiques sont diffusés sous l'effet des forces nucléaires et des forces magnétiques. De ce fait, il existe deux types d'interactions des neutrons avec la matière:

- interaction nucléaire entre les neutrons et les noyaux: le neutron interagit avec la matière par l'intermédiaire d'un potentiel d'interaction nucléaire noyau-neutron caractérisé pour chaque noyau (j) par la longueur de diffusion b_j . Le neutron n'ayant pas de charge électrique, il ne subit pas d'interaction Coulombienne.

- interactions magnétiques avec les atomes possédant un spin électronique (diffraction magnétique): le neutron possède un spin $\gamma = 1.913 \mu_N$ qui interagit avec les ions magnétiques par l'intermédiaire d'une interaction classique "dipôle-dipôle".

Les composés intermétalliques magnétiques présentent des propriétés magnétiques qui résultent de l'interaction d'échange spin-spin entre les électrons de bande et les moments localisés des atomes magnétiques. La diffraction des neutrons sur ces alliages permet de préciser leur structure, c'est-à-dire les positions moyennes des atomes constituants et des moments magnétiques localisés (ordre à grande distance). La diffusion diffuse élastique nous donne des renseignements sur les corrélations entre les moments des atomes magnétiques (ordre à courte distance).

Ces alliages magnétiques dilués sont en général antiferromagnétiques frustrés, c'est-à-dire sont des systèmes où les énergies de toutes les paires de spins liés antiferromagnétiquement ne peuvent être minimisées simultanément. Un exemple typique des

antiferromagnétiques frustrés est un réseau de spins cfc, où chaque spin interagit antiferromagnétiquement avec ses premiers voisins. Les alliages magnétiques dilués du type $A_{1-z}^{\text{II}}\text{Mn}_z\text{B}^{\text{VI}}$ correspondent à une telle interaction. Les conséquences de la frustration des spins sont très importantes dans le contexte des propriétés magnétiques de ces matériaux. Par exemple, à cause de la frustration, l'état fondamental du système est très dégénéré, il n'y a pas d'ordre tridimensionnel à longue distance et les mécanismes d'excitation des spins deviennent très complexes. La frustration peut aussi, comme on l'a mentionné, être à l'origine de l'état verre de spin [1].

Les mesures de susceptibilité magnétique des alliages $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ et $(\text{CuIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ discutées au chapitre précédent, mettent en évidence l'ordre des cations dans ces matériaux: suivant le traitement thermique, il est possible de produire les échantillons avec les structures α , β , α' ou β' . L'objectif de ce chapitre est de déterminer précisément la structure des alliages $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ et $(\text{CuIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ et de préciser l'ordre local des ions magnétiques Mn.

Nous examinerons les diagrammes de diffraction de neutrons sur poudre de ces alliages magnétiques dilués. Nous commencerons par rappeler les principes de la diffusion et de la diffraction de neutrons et leur relation avec la structure des échantillons. Après une description du montage expérimental que nous avons utilisé, nous discutons ensuite du principe de la méthode de Rietveld qui permet l'exploitation de ces diagrammes. Nous serons amené à envisager en même temps les raies dues à l'ordre à courte portée qui donneront une indication sur l'ordre local ferro ou antiferromagnétique. Nous finirons par traiter de façon plus détaillée l'ordre local dans $(\text{AgIn})_{0.5}\text{MnTe}_2$.

V.2 Diffraction des neutrons.

L'objet de ce paragraphe n'est pas de restituer la totalité du support théorique de la diffusion des neutrons thermiques qui est très bien détaillé dans les nombreux livres et articles généraux [2,3,4]. Nous allons simplement rappeler quelques notions utiles.

V.2.1 Intensité mesurée dans une expérience de diffraction nucléaire sur poudre.

V.2.1.1 Cas Général.

Considérons un flux de neutrons incident monochromatique de longueur d'onde $\lambda = 2\pi/k$ et d'énergie ε , dont la direction de propagation est définie par le vecteur d'onde \vec{k} , arrivant sur un échantillon (figure V.1). Dans une expérience de diffusion neutronique, la grandeur mesurée est le nombre de neutrons diffusés par l'échantillon dans un angle solide autour d'une direction déterminée, définie par le vecteur d'onde \vec{k}' et l'énergie ε' des neutrons après diffusion.

L'intensité mesurée peut s'écrire [2]:

$$I_N = I_0 N e^{-\mu x} \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \quad (\text{V.1})$$

où I_0 est l'intensité du faisceau incident; N le nombre d'atomes de l'échantillon participant à la diffusion. $e^{-\mu x}$ représente le facteur de transmission (ou d'absorption); x est l'épaisseur de l'échantillon traversée par le faisceau incident (x peut varier en fonction de l'angle de diffusion 2θ) et μ est le coefficient d'absorption linéaire. $d\omega$ est la variation d'énergie subie par les neutrons lors du choc avec les noyaux. La diffusion est caractérisée par la section efficace différentielle de diffusion $d^2\sigma/d\Omega d\omega$, qui représente le nombre de neutrons diffusés par seconde dans un petit angle $d\Omega$ dans la direction définie par \vec{k}' avec une énergie transférée comprise entre $\hbar\omega$ et $\hbar(\omega+d\omega)$.

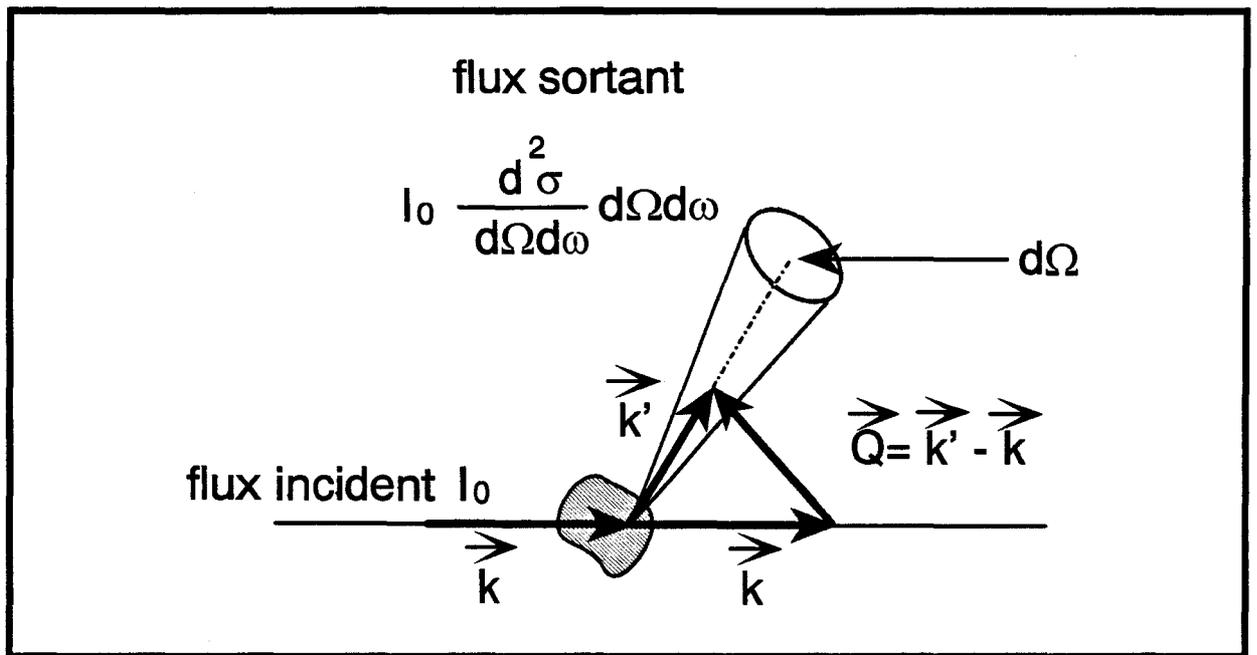


Figure V.1: Schéma de la diffusion d'un flux de neutrons par un noyau.

V.2.1.2 Diffraction nucléaire.

Lors de l'interaction représentée sur la figure V.1, il y a transfert de quantité de mouvement et d'énergie du neutron que l'on définit par le système d'équations de conservation:

$$\vec{Q} = \vec{k} - \vec{k}' \quad (\vec{Q} \text{ vecteur de diffusion}) \quad (\text{V.2})$$

$$\hbar\omega = \varepsilon - \varepsilon'$$

Dans une expérience de neutrons correspondant à la diffusion élastique on mesure seulement la distribution angulaire des neutrons diffusés. L'intensité mesurée est alors proportionnelle à la section efficace différentielle de diffraction $d\sigma/d\Omega$. Cette quantité contient les informations cristallographiques; elle s'écrit [2,3]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left[\sum_{j=1}^N b_j e^{i\vec{Q}\cdot\vec{R}_j} \right] \quad (\text{V.3})$$

expression où b_j est la longueur de diffusion de l'élément j , elle caractérise l'intensité de l'interaction neutron-noyau. \vec{R}_j est le vecteur position du diffuseur.

La section efficace différentielle de diffusion mesurée peut être obtenue à partir de la relation générale:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{k}{k'} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} S(\bar{Q}, t) dt \quad (\text{V.4})$$

Pour établir cette équation, il a été nécessaire de faire certaines approximations: l'interaction neutron-noyau est ponctuelle, de plus la diffusion est prise en compte par la longueur de diffusion du noyau, celle-ci dépend de l'isotope et de l'état du spin du noyau.

On cherche alors à connaître la fonction de diffusion $S(\bar{Q}, t)$; c'est la somme des interférences entre paires d'atomes i, j dont les longueurs de diffusion sont b_i et b_j et qui se trouvent respectivement aux positions \bar{r}_i et \bar{r}_j :

$$S(\bar{Q}, t) = \left\langle \sum_{i,j} b_i b_j \exp[i\bar{Q} \cdot (\bar{r}_i(0) - \bar{r}_j(t))] \right\rangle \quad (\text{V.5})$$

Puis, pour distinguer sur un site, la nature de l'isotope et l'état du spin, on introduit une longueur de diffusion moyenne et on étudie les fluctuations autour de celle-ci:

$$S(\bar{Q}, t) = \sum_{i,j} \langle b_i \rangle \langle b_j \rangle \langle \exp[i\bar{Q} \cdot (\bar{r}_i(0) - \bar{r}_j(t))] \rangle + \sum_i (\langle b_i^2 \rangle - \langle b_i \rangle^2) \langle \exp[i\bar{Q} \cdot (\bar{r}_i(0) - \bar{r}_i(t))] \rangle \quad (\text{V.6})$$

$$S(\bar{Q}, t) = S_{\text{coh}}(\bar{Q}, t) + S_{\text{inc}}(\bar{Q}, t)$$

Si on fait l'approximation de considérer les atomes figés sur leur position moyenne $\bar{r}_i(t) = \bar{r}_i(0)$, on obtient:

$$S(\bar{Q}) = \sum_{i,j(i \neq j)} \langle b_i \rangle \langle b_j \rangle \exp[i\bar{Q} \cdot (\bar{r}_i(0) - \bar{r}_j(0))] + \sum_i (\langle b_i^2 \rangle - \langle b_i \rangle^2) \quad (V.7)$$

$$S(\bar{Q}) = S_{\text{coh}}(\bar{Q}) + S_{\text{inc}}$$

$S_{\text{coh}}(\bar{Q})$ est la diffusion cohérente, elle représente les interférences entre les différents centres diffuseurs et donne une diffusion très anisotrope dans des directions bien définies. Sa valeur sera nulle sauf quand la condition de Bragg $\bar{Q} = 2\pi \bar{\tau}_{hkl}$ sera satisfaite, où \bar{N}_{hkl} est un vecteur du réseau réciproque défini par:

$$\bar{\tau}_{hkl} = h\bar{a}^* + k\bar{b}^* + l\bar{c}^*$$

(h,k,l) sont les indices de Miller et $(\bar{a}^*, \bar{b}^*, \bar{c}^*)$ les vecteurs de base du réseau réciproque.

Dans l'équation (V.7), S_{inc} représente la partie incohérente responsable de la diffusion isotrope qui contribue au bruit de fond.

Dans le cadre de notre étude, nous nous intéresserons à la diffusion élastique; l'interaction ne change pas l'énergie du neutron dont la trajectoire est simplement déviée ($|\bar{k}'| = |\bar{k}|$).

Pour un atome i comportant différents isotopes ξ ayant chacun un spin j_ξ , la longueur de diffusion cohérente notée b_{coh}^i aura pour expression:

$$b_{\text{coh}}^i = \sum_{\xi} c_{\xi} \frac{1}{2j_{\xi} + 1} \{ (2j_{\xi} + 1)b_{\xi}^+ + j_{\xi}b_{\xi}^- \}$$

où c_{ξ} est l'abondance de l'isotope ξ ; b_{ξ}^+ et b_{ξ}^- sont les longueurs de diffusion cohérente correspondant respectivement aux états de spin atome-neutron $j_{\xi} + 1/2$ et $j_{\xi} - 1/2$.

On peut définir de la même façon les sections efficaces de diffusion cohérente et incohérente exprimées en barns ($1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$), qui représente la probabilité pour qu'un flux de neutrons incident soit diffusé par une surface unité:

$$\sigma_{coh} = 4\pi b_{coh}^2 \quad \text{et} \quad \sigma_{inc} = 4\pi b_{inc}^2$$

Egalement, lorsqu'un neutron est capturé par un noyau on parle d'absorption et la probabilité de capture s'exprime aussi par une section efficace d'absorption vraie σ_a en barns, proportionnelle à la longueur d'onde du faisceau de neutrons incident.

Les valeurs des sections efficaces et du facteur de diffusion atomique caractéristiques des noyaux constitutifs des composés que nous étudions dans ce chapitre sont rassemblées dans le tableau V.1 [5].

Tableau V.1.

Elément	Z	σ_a à $\lambda=1.08$ Å (barns)	b_{coh} 10^{-12} cm	b_{inc} 10^{-12} cm	σ_{coh} (barns)	σ_{inc} (barns)
Mn	25	13.3	-0.3730	0.179	1.75	0.40
Cu	29	3.78	0.7718	0.203	7.486	0.52
Ag	47	63.3	0.5922	0.215	4.407	0.58
In	49	193.8	0.4065	0.207	2.08	0.54
Te	52	4.7	0.5430	0.040	3.71	0.02

L'intensité d'origine nucléaire issue de la diffusion cohérente pour une raie de diffraction s'écrit [2]:

$$I_{hkl} = c_1 c(\bar{Q}) A_{hkl} \left[\sum_{j=1}^N \bar{b}_j e^{2\pi i \bar{\tau}_{hkl} \cdot \bar{R}_j} e^{-W_j(\bar{Q})} \right]^2 \quad (V.8)$$

où c_1 est un facteur d'échelle, $c(\bar{Q})$ est un facteur caractérisant l'anisotropie de la diffusion liée à l'orientation préférentielle des cristallites et \bar{R}_j est le vecteur position de l'atome diffuseur j .

Le terme $e^{-W_j(\bar{Q})}$ est un terme de correction dû à l'agitation thermique connu sous le nom de facteur de Debye-Waller, provenant du fait que l'atome diffuseur j peut se déplacer autour de sa position d'équilibre moyenne. Le vecteur position \bar{r}_j s'écrit dans ce cas: $\bar{r}_j = \bar{R}_j + \bar{u}_j$ où \bar{u}_j correspond au déplacement de l'atome j par rapport au noeud du réseau.

Le terme $e^{-W_j(\bar{Q})} = e^{-\langle (\bar{Q}\bar{u}_j)^2 \rangle}$ devient dans le cas particulier d'un cristal cubique:

$$e^{-W_j(\bar{Q})} = e^{-\left(\frac{1}{2}Q^2 \langle \bar{u}_j^2 \rangle\right)} = e^{-\left(\frac{8\pi^2 \sin^2 \theta}{\lambda^2} \langle \bar{u}_j^2 \rangle\right)}$$

La correction d'intensité d'un pic de Bragg due aux phénomènes d'absorption est donnée par le terme A_{hkl} . Ce terme est une fonction notamment de θ et de μR , où μ est le coefficient d'absorption linéaire de l'échantillon et R le rayon du porte-échantillon cylindrique (ou sphérique).

L'expression de A_{hkl} peut être ramenée sous la forme simple [2]:

$$A_{hkl} = c_2 \left[e^{-B(\sin\theta/\lambda)^2} \right]^2$$

où c_2 est un facteur d'échelle et $e^{-B(\sin\theta/\lambda)^2}$ un facteur de Debye-Waller global. Notons que dans les composés contenant des atomes avec coefficient d'absorption élevé, la correction d'absorption et la valeur de B peuvent être importantes dans une expérience de diffraction neutronique.

Finalement, l'intensité I_{hkl} s'écrit:

$$I_{hkl} = c.c(\bar{Q}) \left[\sum_{j=1}^N \bar{b}_j e^{2\pi i \bar{r}_{hkl} \cdot \bar{R}_j} e^{-B_j \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} \right]^2 \quad (V.9)$$

où N est le nombre des atomes de la maille élémentaire

En conclusion, dans une expérience de diffraction neutronique, nous mesurerons les intensités des différents pics de Bragg observés et nous les comparerons aux intensités calculées (expression V.9) données par un modèle cristallographique

V.2.1.3 Intérêt de la diffraction neutronique. Comparaison avec les rayons X.

Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction, la diffraction de neutrons est directement comparable à la diffraction des rayons X. Dans le cas des neutrons on peut distinguer la diffraction nucléaire et la diffraction magnétique. Cette dernière n'existe pas dans le cas des rayons X. La diffraction nucléaire est directement comparable à la diffraction X. Il existe cependant deux différences fondamentales entre ces deux types de diffraction: la première est liée aux facteurs de diffusion atomique et la seconde à l'absorption.

V.2.1.3.1 Différences dues au facteur de diffusion atomique.

Le facteur de diffusion atomique f_j de l'atome j joue pour les rayons X un rôle analogue à celui de la longueur de diffusion cohérente b_j du même atome. Ces grandeurs présentent néanmoins deux différences fondamentales:

- Pour les rayons X, le nuage électronique autour du noyau, responsable de la diffusion, conduit à une amplitude de diffusion f_j fonction de \bar{Q} .

Le noyau atomique est au contraire un diffuseur ponctuel ($r_{\text{noyau}} \approx 10^{-4} \text{Å}$) vis à vis de la longueur d'onde des neutrons: la longueur de diffusion b_{coh} est constante quel que soit le vecteur de diffusion \bar{Q} .

- f pour une valeur de \bar{Q} donnée croit avec le numéro atomique Z , tandis que b_{coh} varie de façon aléatoire avec la masse atomique A , mais en restant généralement du même ordre de grandeur (figure V.2).

Ces propriétés propres aux neutrons ont, sur le plan de la détermination des structures, des conséquences importantes:

- Il est très souvent possible de déterminer de manière précise la position des éléments légers en présence d'éléments lourds.

- Les éléments de nombres atomiques voisins peuvent être différenciés grâce à leur longueur de diffusion cohérente différente.

- Les diagrammes de diffraction restent exploitables aux grands angles, où l'on observe uniquement l'affaiblissement des pics de Bragg dû au facteur d'agitation thermique.

- l'existence du moment magnétique neutronique permet d'atteindre la structure magnétique de matière. La diffraction et la diffusion de neutrons sont des techniques indispensables à l'étude de l'ordre magnétique dans la matière. La diffusion magnétique provient de l'interaction entre le moment magnétique μ_m du neutron avec le champ magnétique local. Ce champ local est dû aux électrons dont le moment magnétique est μ_e . Le potentiel d'interaction est donné par: $V = \bar{\mu} \cdot \vec{B}$.

V.2.1.3.2 Différences dues à l'absorption.

Les neutrons sont en général entre 10^3 et 10^5 fois moins absorbés par la matière que les rayons X. Cette propriété rend possible, en diffraction de neutrons, l'utilisation d'échantillons beaucoup plus volumineux (plusieurs cm^3) qu'en diffraction X ($\sim \text{mm}^3$). Cela contribue à atténuer les effets des orientations préférentielles et des phénomènes de surface auxquels les rayons X sont particulièrement sensibles.

D'autre part, grâce au fait que l'aluminium est très transparent aux neutrons on peut placer les échantillons dans des enceintes variées (fours, cryostats, cellules haute pression, etc.).

V.2.2 Alliages magnétiques dilués.

Dans le cas d'un matériau magnétique, l'amplitude de diffusion, incluant à la fois la diffusion nucléaire et la diffusion magnétique est donnée par:

$$F_Q(0) = \sum_l \{b_l - 2\gamma r_e f(\bar{Q}) \bar{s} \cdot S_l^\perp\} e^{i\bar{Q} \cdot \bar{R}_l(0)} \quad (\text{V.10})$$

où b_l est la longueur de diffusion de l'élément l ; S_l^\perp est la projection du moment magnétique électronique perpendiculaire au vecteur de diffusion \bar{Q} ; \bar{s} est le spin du neutron et $f(\bar{Q})$ est le facteur de forme magnétique. $\bar{R}_l(0)$ représente le vecteur position du diffuseur dans le site l du réseau à $t = 0$. γ et r_e sont respectivement le rapport gyromagnétique et le rayon classique de l'électron.

L'intensité de la diffusion dépend de la distribution des moments magnétiques et de la température. Dans le cas d'un alliage du type $A_{1-x}^\text{II} M_x B^\text{VI}$ où il y a une distribution aléatoire des atomes magnétiques M , la section efficace différentielle de diffraction s'écrit:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{k'}{k} \langle F_Q^* F_Q \rangle \quad (\text{V.11})$$

Pour une structure avec un motif par maille élémentaire le facteur de diffusion est donné par [4]:

$$F_Q = \sum_l [\eta_l (F_{M,l} - F_{A,l}) + F_{A,l} + F_{B,l}] \quad (\text{V.12})$$

$\eta_l = 1$ si un atome M occupe le site l ou zéro dans le cas contraire.

Les amplitudes individuelles de diffusion sont:

$$F_{M,l} = [-b_M + 2\gamma r_e f(\bar{Q}) e^{i\bar{Q} \cdot \bar{R}_l} \bar{s} \cdot S_l^\perp] \quad (\text{V.13})$$

$$F_{A,l} = -b_A e^{i\bar{Q} \cdot \bar{R}_l} \quad (\text{V.14})$$

$$F_{B,l} = -b_B e^{i\bar{Q} \cdot (\bar{R}_l + \bar{r})} \quad (\text{V.15})$$

où \bar{R}_l représente le vecteur de position du diffuseur dans le site l du réseau. \bar{r} est le vecteur de base connectant les sites A et B.

La moyenne de l'équation V.11 doit être prise sur la distribution statistique des ions magnétiques, la direction du spin de l'électron et la direction du spin du neutron, supposant le faisceau non polarisé et pour une poudre sur toutes les orientations du réseau cristallin par rapport au faisceau incident. Effectuant ces moyennes avec l'hypothèse que η_1 et \bar{R}_1 sont, à une bonne approximation statistiquement indépendants, on obtient pour la diffusion neutronique sur poudre d'un alliage de type $A_{1-x}^{\text{II}}M_x\text{B}^{\text{VI}}$ dont la structure cristalline est cubique, les composantes suivantes [6]:

a.- la diffusion élastique cohérente (Bragg)

$$\frac{\lambda^3 N}{2\pi a^3} \sum_h \frac{M_h F_h^2 \delta(2\theta - 2\theta_h) e^{(-2W_h)}}{\sin \theta_h \sin 2\theta_h} \quad (\text{V.16})$$

b.- la diffusion inélastique cohérente d'origine thermique

$$N \left\{ b_B^2 + \left[x b_M + (1-x)(b_A + b_B^2) \right]^2 \right\} (1 - e^{(-2W_h)}) \quad (\text{V.17})$$

c.- diffusion incohérente

$$N \left\{ x(1-x)(b_A - b_M)^2 + x b_{M_i}^2 + (1-x)b_A^2 + b_B^2 \right\} \quad (\text{V.18})$$

d.- diffusion magnétique diffuse

$$\frac{2 N}{3} S(S+1) (\gamma r_e)^2 |f(\bar{Q})|^2 \left[x + x^2 b_{M_i}^2 \right] g(Q) \quad (\text{V.19})$$

expressions où a est le paramètre du réseau, λ la longueur d'onde des neutrons, N un facteur de calibration. M_h est le facteur de multiplicité de la $h^{\text{ème}}$ réflexion, $2\theta_h$ est l'angle de diffusion, θ_h est l'angle de Bragg et W_h est le facteur de Debye-Waller. x représente la concentration d'ion magnétique M ; b_A , b_B , b_M et b_C et b_{A_i} , b_{B_i} , b_{M_i} et b_{C_i} sont les longueurs de diffusion cohérente et incohérente des éléments constituant l'alliage $A_{1-x}^{\text{II}}M_x\text{B}^{\text{VI}}$. F_h est le facteur de structure, S est le spin de l'atome magnétique M et $f(\bar{Q})$ est le facteur de forme magnétique. γ et r_e sont respectivement le rapport gyromagnétique et le rayon électronique.

On fait l'hypothèse dans ce cas que: 1) il n'existe pas d'ordre magnétique à longue distance; 2) les corrélations à courte distance sont d'origine purement magnétique; 3) il n'existe que deux types cristallographiques: l'un noté B et l'autre noté $(1-x)A + xM$.

Nous utiliserons le formalisme précédent dans le cas où la structure du composé $(AB)_{1-x}M_xC_2$ est celle de la blende, dans lequel on remplacera les atomes A et B par un atome moyen.

Les pics réels ont une largeur finie due à la résolution expérimentale et aux dimensions des grains, de sorte que pour une comparaison avec l'expérience la fonction δ de l'équation V.16 peut être remplacée par une forme Gaussienne.

La fonction $g(Q)$ qui représente la corrélation entre les spins s'écrit [7]:

$$g(Q) = \sum_{l=0} A_l J_0(QR_l) + B_l J_2(QR_l) \quad (V.20)$$

Les coefficients A_l et B_l sont donnés par [7,8]:

$$A_l = \frac{1}{S(S+1)} \langle \bar{S}_0 \cdot \bar{S}_l \rangle \quad (V.21)$$

et

$$B_l = \frac{1}{S(S+1)} \left[\langle S_{0z} S_{lz} \rangle - \frac{1}{2} \langle S_{0x} S_{lx} \rangle - \langle S_{0y} S_{ly} \rangle \right] \quad (V.22)$$

Les fonctions de Bessel sphériques J_0 et J_2 proviennent des moyennes sur les directions des spins et de la symétrie axiale du tenseur de spin par rapport au vecteur \bar{R}_l . L'axe z pour chaque valeur de l est le vecteur joignant les positions des sites 0 et l. Si on mesure la valeur absolue de la section efficace, il est possible de déterminer à la fois la valeur du spin S et les fonctions de corrélation.

Pour le domaine des valeurs de \bar{Q} considéré dans les expériences de diffraction de neutrons sur poudre présentées dans ce chapitre, $j_2(QR_l) = -j_0(QR_l)$, de sorte que seul $(A_l - B_l)$ peut être déterminé en ajustant les résultats expérimentaux et la somme des équations V.16, V.17, V.18 et V.19 [6,8]. Des expressions analogues pour les corrélations magnétiques dans les matériaux amorphes ont été employés par Nagele et al [8].

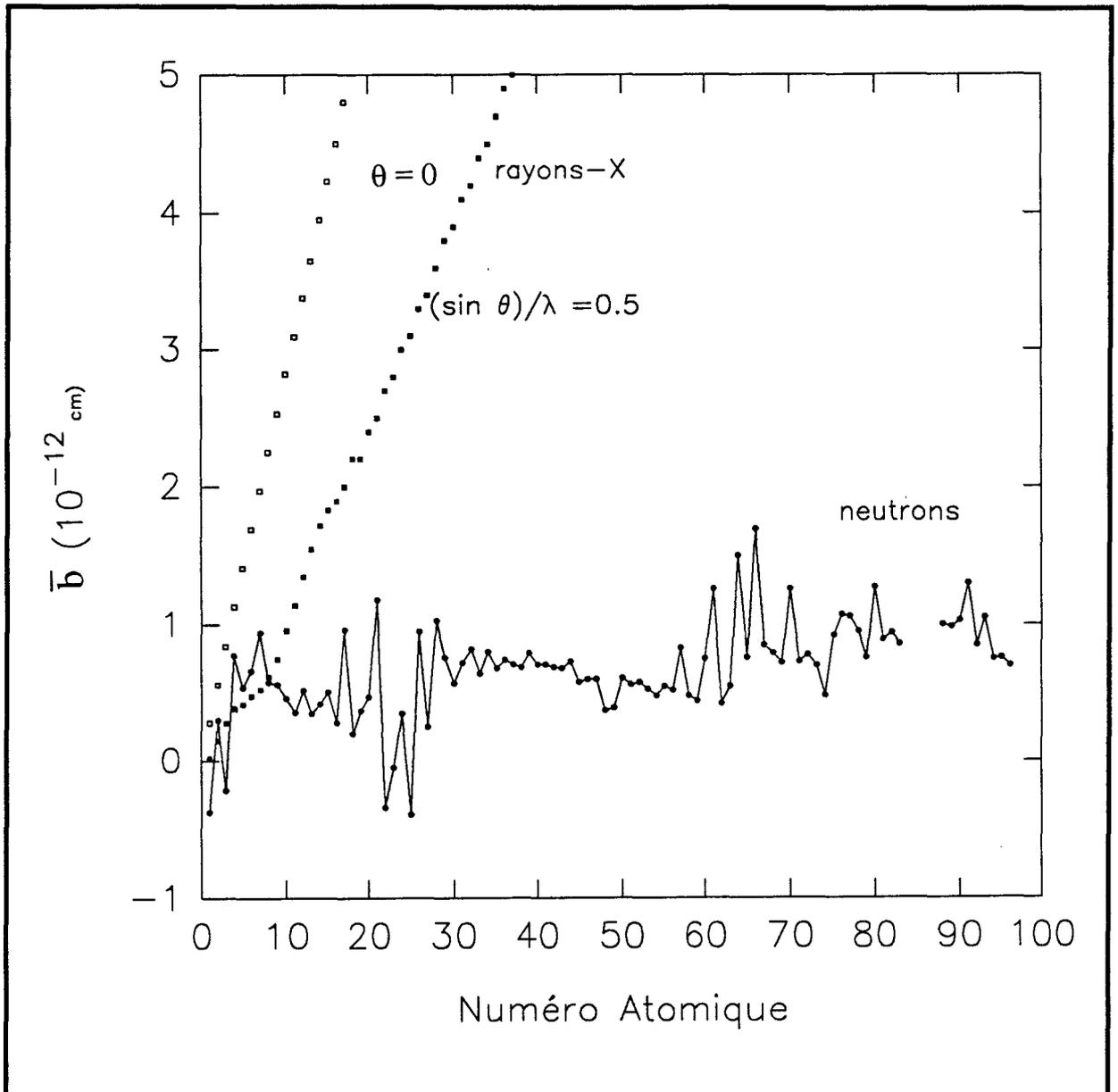


Figure V.2: Variation de l'amplitude de diffraction avec le numéro atomique (rayons X et neutronique).

V.2.4 Ordre de spins dans le réseau c.f.c.

L'interaction d'échange entre deux spins $Mn \bar{S}_1$ et \bar{S}_2 peut s'écrire, d'après l'équation IV.10):

$$\mathcal{H}_{\text{éch}} = -2 \sum_{nn'} J_{nn'} \bar{S}_n \cdot \bar{S}_{n'} \quad (\text{V.23})$$

A une valeur négative de la constante d'échange J_{Mn} correspond une interaction antiferromagnétique.

La stabilité des structures magnétiques, correspondant au réseau de spins cfc, peut être discuté dans l'approximation du champ moléculaire [7]. Pour un arrangement colinéaire de spins, il est possible de déterminer quatre domaines de stabilité: un ferromagnétique, et trois antiferromagnétiques: AFMI, AFMII et AFMIII. On les définit par le signe et l'amplitude relative des paramètres d'échanges des premiers voisins (NN) et des seconds voisins (NNN). La figure V.3.a représente le diagramme de phase magnétique correspondant à un réseau de spin cubique cfc.

Une structure magnétique cfc dominée par une interaction antiferromagnétique entre premiers voisins, $J_{NN} \gg J_{NNN}$, peut présenter trois types différents d'ordre qui dépendent du couplage entre seconds voisins:

- une première configuration nommée antiferromagnétique de type I (AFMI) lorsque $J_{NN} > 0$ et $J_{NNN} < 0$, c'est-à-dire J_{NN} antiferromagnétique et J_{NNN} ferromagnétique).
- une seconde configuration nommée antiferromagnétique de type III (AFMIII) lorsque J_{NN} et J_{NNN} sont positifs (J_{NN} et J_{NNN} antiferromagnétiques).

Les figures V.3.b et V.3.c schématisent ces deux configurations. Les arrangements consistent en couches antiferromagnétiques de spins alignées sur la direction (001). Dans chaque couche le couplage entre les spins premiers voisins est antiferromagnétique. Chaque spin possède toujours dans les couches adjacentes un nombre égal de premiers voisins frustrés et non frustrés. Par conséquent le couplage effectif entre des plans consécutifs (A et B) est très faible, si bien que le principal couplage interplanaire provient de l'interaction entre les seconds voisins (couplage A-A).

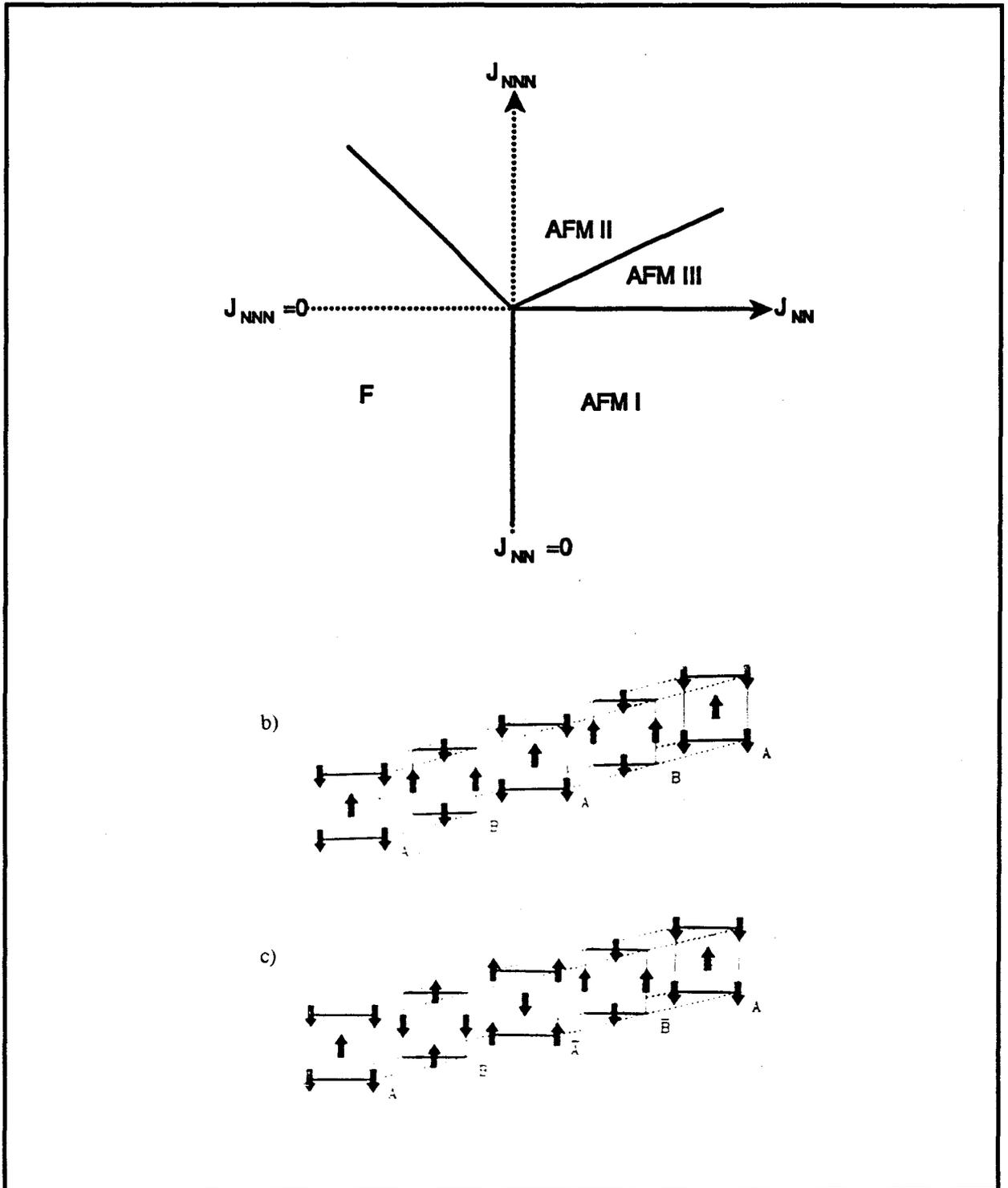


Figure V.3 a) Le diagramme de phase magnétique d'un réseau cfc. b) AFM I. c) AFMIII.

V.3 Montage Expérimental.

V.3.1 Le réacteur ORPHEE (Saclay).

Les neutrons que nous avons utilisés sont produits par le réacteur ORPHEE qui est de type piscine. Ce réacteur a été mis en service en 1980, et produit des neutrons destinés uniquement à des fins scientifiques.

Sa puissance thermique est 14 MW et le flux thermique maximum est de 3.10^{14} neutrons/cm².s.

De ce réacteur sortent neuf doubles (voire quadruple) faisceaux de neutrons sur lesquels sont implantés différents spectromètres. En fonction de la longueur d'onde, les neutrons sortis se répartissent en trois catégories: neutrons thermiques ($\lambda = 1 \text{ \AA}$), neutrons froids ($\lambda > 2 \text{ \AA}$) et neutrons chauds ($\lambda < 1 \text{ \AA}$). Les faisceaux de neutrons sont utilisés dans deux hall expérimentaux. Environ vingt-cinq positions de mesures sont équipées de spectromètres, dont les principaux domaines d'application sont: la diffraction, la diffusion inélastique, la diffusion aux petits angles et la réflectométrie.

Nous avons utilisé pour la diffusion élastique les spectromètres 3T1, 3T2 et G43.

V.3.2 Diffractomètre à multicompteur pour poudres à haute résolution 3T2.

La détermination des structures des alliages magnétiques dilués $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ ($z = 0.15; 0.35; 0.5$) et $(\text{CuIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ ($z = 0.15; 0.5$) a été réalisée à partir des diagrammes de diffraction des neutrons sur poudre obtenus sur le diffractomètre à haute résolution 3T2 sur le réacteur Orphee au Laboratoire Léon Brillouin de Saclay.

Cet appareil est destiné pour l'essentiel, à résoudre des problèmes de structure de moyenne complexité, sur des composés qu'on ne peut obtenir que sous forme de poudre.

Les caractéristiques de ce diffractomètre 3T2 sont rassemblées dans le tableau V.2.

Caractéristiques générales.

L'appareil a un bon pouvoir séparateur dans une gamme étendue de vecteurs de diffusion. On emploie:

1. Dans le canal du réacteur et devant les détecteurs des fentes collimatrices de faible divergence.

2. Un monochromateur de Ge qui réfléchit sur les plans 335 des neutrons de 1.2 Å sous un angle appréciable ($2\theta_m \sim 90^\circ$).
3. L'efficacité du comptage est améliorée par l'utilisation de 20 détecteurs espacés angulairement de 3° [10].

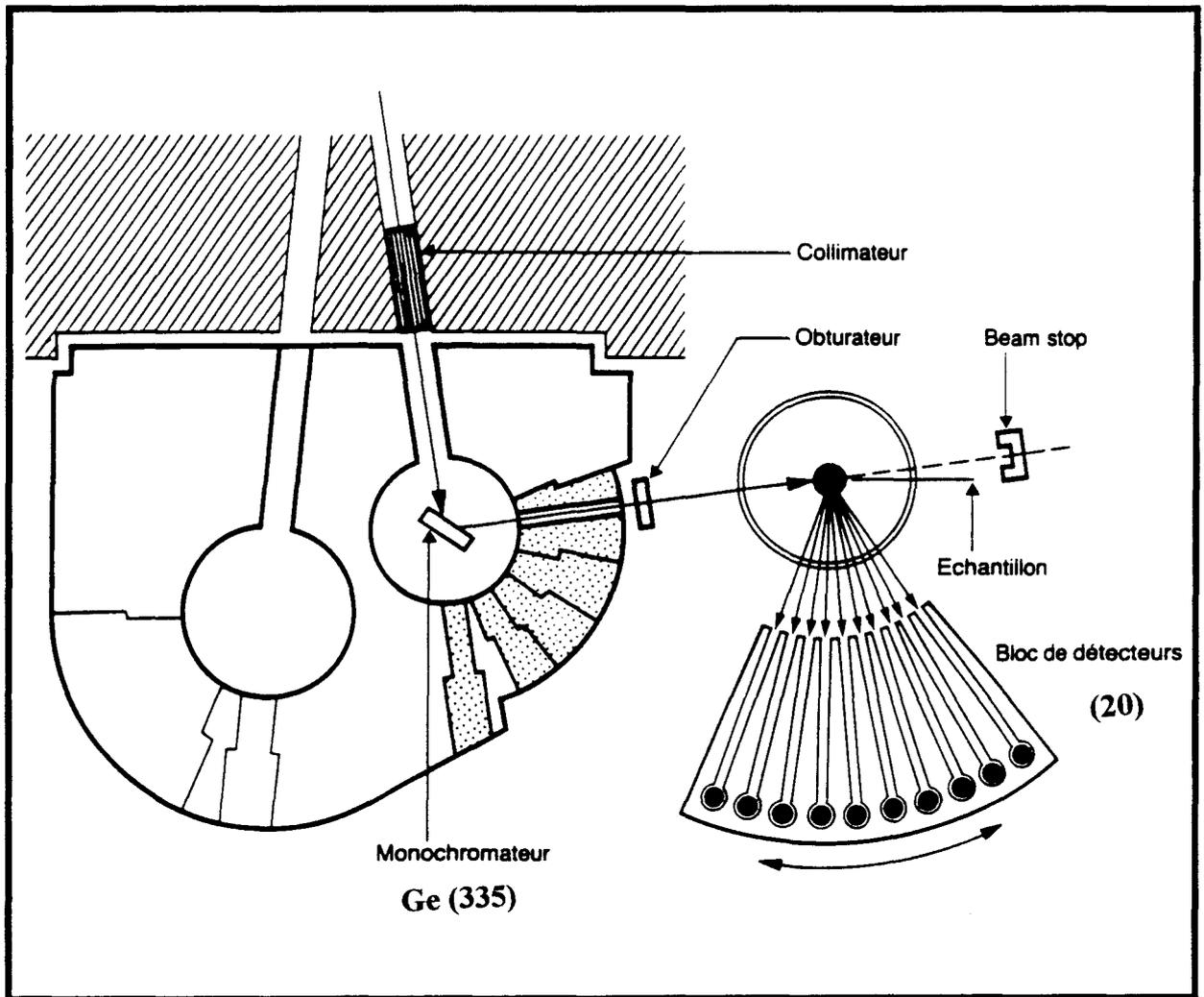


Figure V.3: Le diffractomètre à 2 axes 3T2.

Tableau 5.2 Caractéristiques générales du diffractomètre à multicompteur pour poudres à haute résolution 3T2.

Faisceau	Thermique 3T2 (30 x 80 mm ²)
Monochromateur	Ge (335) $2\theta_M \approx 90^\circ$
Flux maximum sur l'échantillon	5×10^5 n/cm ² sec ($\lambda = 1.2 \text{ \AA}$)
Taille maximale du faisceau sur l'échantillon	20 x 50 mm ²
Longueur d'onde	1.2 \AA
Domaine Angulaire	$2\theta < 120^\circ$ pou haute résolution
Collimation (divergences disponibles, variable ou fixe)	α_1 variable (10', 14', 21') α_2 fixe (10')
Détecteurs	20 détecteurs ³ He, séparés 3 °
Pas	variable à partir de 0.02 deg (valeur usuelle: 0.05 deg;).
Equipement auxiliaire	Cryostat (1K-600K) Four (T ≤ 1200°C)

V.3.3 Spectromètre à trois axes G4.3.

Cet appareil est utilisé principalement pour la détermination des courbes de dispersion de phonons et magnons, l'étude de modes mous et de changement de phase, à basse énergie avec une résolution moyenne ou haute. Bien que ce spectromètre soit généralement utilisé pour la diffusion inélastique, nous l'avons employé en configuration élastique ($\omega = 0$). Le faisceau monochromatique est extrait du guide de neutrons par un monochromateur graphite focalisant. Le domaine de vecteurs d'onde accessible comprend le $k_{\parallel} = 2.665 \text{ \AA}^{-1}$ filtrable avec le graphite. L'analyseur est en graphite pyrolitique également. Moniteur et détecteur sont des compteurs à ^3He . Les éléments sont sur coussin d'air reliés par des bras dont les distances peuvent être ajustées manuellement. Ce spectromètre est piloté par ordinateur et entièrement automatisé, y compris le faisceau monochromatique incident [10]. Les principales caractéristiques du diffractomètre G4.3 sont rassemblées dans le tableau V.3.

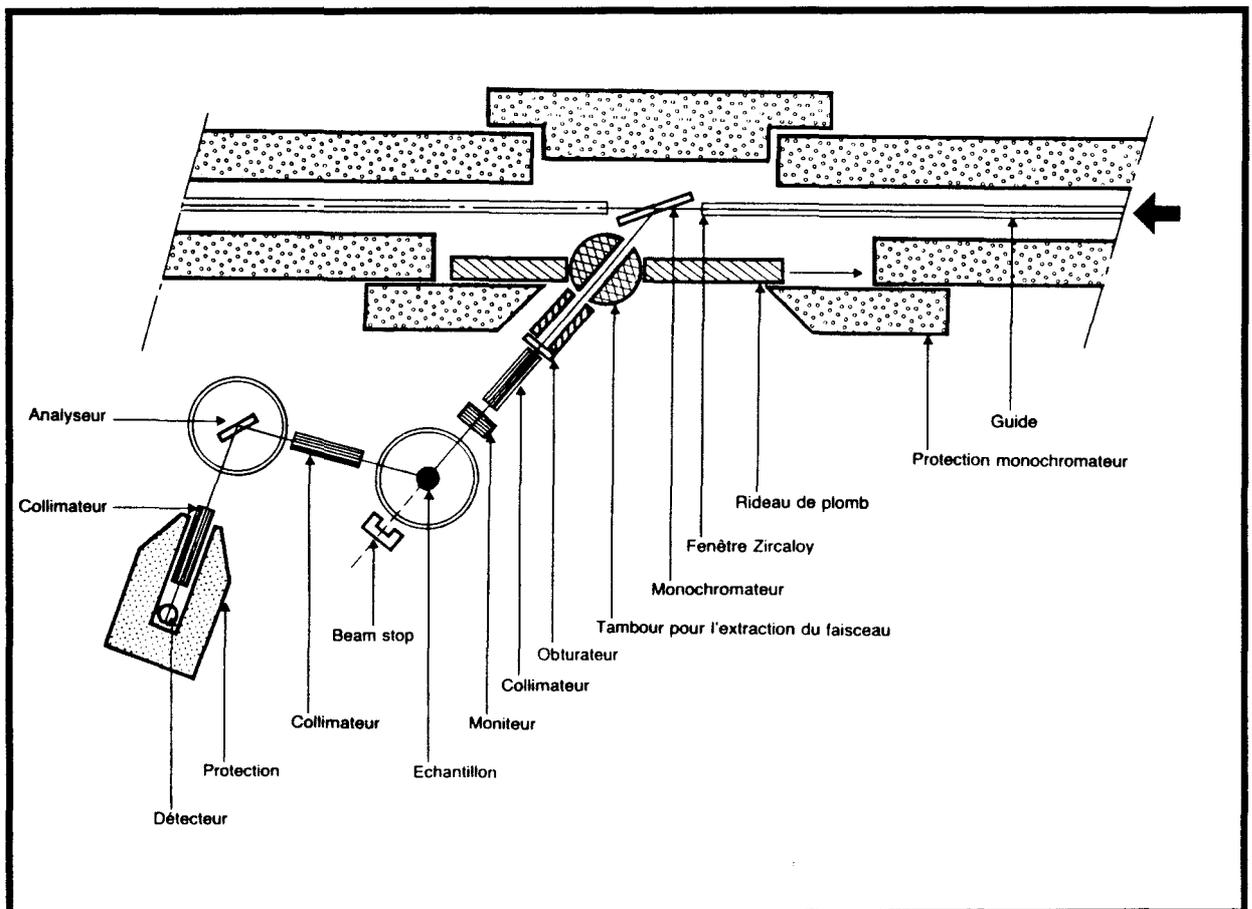


Figure V.4: Le spectromètre à 3 axes G4.3.

Tableau V.3 Caractéristiques générales du diffractomètre G4.3.

Faisceau	Neutrons froids guide G' (25 x 150 mm ²)
Monochromateur	Graphite pyrolitique (75 x 50 mm ²)
Analyseur	Graphite pyrolitique (75 x 50 mm ²)
Longueur d'onde	$2.6 < \lambda < 6.0 \text{ \AA}$
Résolution de l'énergie incidente	$0.005 < \delta\epsilon < 0.2 \text{ THz}$
Collimations	Interchangeable, 60', 30', 10' dans chaque bras après le monochromateur
Domaine Angulaire du monochromateur	$40^\circ < 2\theta < 140^\circ$
Domaine Angulaire de diffusion	$-160^\circ < \phi < +160^\circ$
Domaine Angulaire de l'analyseur	$-155^\circ < 2\theta < +155^\circ$
Domaine Angulaire d'orientation du cristal	$0 < \psi < 360^\circ$
Flux maximum sur l'échantillon	$5.10^5 \text{ n/cm}^2 \text{ sec}$ ($\lambda = 2.665 \text{ \AA}^{-1}$)
Taille maximale du faisceau sur l'échantillon	25 x 50 mm
Transfert de moments	$0-3 \text{ \AA}^{-1}$
Transfert d'énergie	0–3.6 THz
Détecteur	³ He
équipement auxiliaire	Cryogénérateur (10 K) Cellule à haute pression

V.4 Les techniques de modélisation d'un diagramme de diffraction par la poudre : méthodes d'affinement.

Dans un diagramme de poudre la position et le profil des raies de diffraction ainsi que leur relation avec les données structurales du solide, constituent les éléments fondamentaux pour la détermination de la structure cristalline. L'obtention de ces grandeurs repose actuellement sur un traitement mathématique qui est fondé sur l'ajustement d'un modèle calculé au diagramme expérimental. Cette opération est communément appelé affinement. Elle impose, en particulier, de connaître (ou d'approcher) la forme des raies de Bragg contenues dans un diagramme. Dès lors, le traitement des zones affectées par le problème du recouvrement des raies peut être effectué, à condition que l'information disponible soit suffisante. Les méthodes d'affinement peuvent se classer en deux catégories :

- Les méthodes de décomposition d'un conglomerat ("cluster") des raies de diffraction ou d'un diagramme entier, pour lesquelles aucune référence à un modèle structural ne s'impose.
- La méthode de Rietveld, dont la finalité est un affinement des coordonnées atomiques d'une structure cristalline et qui nécessite la connaissance d'un modèle structural approximatif.

V.4.1 Relations entre la structure et le diagramme de diffraction.

La diffraction de rayons X et la diffraction de neutrons sont des techniques structurales les plus utilisées pour déterminer les paramètres structuraux des matériaux, et ce succès s'explique en partie par sa simplicité de mise en oeuvre. Au cours de la dernière décade, l'exploitation de la totalité des informations contenues dans un diagramme de poudres a suscité un intérêt croissant. C'est ainsi que, grâce à la méthode développée par Rietveld pour la diffraction de neutrons, ces diagrammes sont de plus en plus utilisés pour l'affinement des structures cristallines. Mais si l'analyse précise de la position et de l'intensité des raies de diffraction constitue l'une des conditions du succès des méthodes d'affinement, une analyse de leur élargissement apporte des renseignements sur la nature des imperfections cristallines permettant ainsi d'accéder à une meilleure connaissance de la structure des phases [1,11].

C'est la raison pour laquelle les programmes d'affinement développés actuellement tels que DBW [12], GSAS [13], XND [14] tiennent compte de ces deux aspects. Un programme récent FULLPROF, fondée sur la version DBW de Wiles et Young, offre désormais l'affinement des structures magnétiques et la possibilité d'ajuster le profil de raies d'un diagramme de diffraction, sans connaissance a priori de la structure. La méthode, s'appuie sur un calcul par itération des intensités intégrées [15]. Le reste des paramètres de profil est affiné selon la routine habituelle employé dans la méthode de Rietveld. Néanmoins, une remarque s'impose à ce stade. Il est impératif que les paramètres de profils tels que le fond continu, les dimensions de la maille élémentaire et les coefficients U, V, W de la relation de Cagliotti [16] (équation V.24) soient correctement initialisés pour assurer le succès de l'affinement.

La figure de diffraction d'un objet quelconque peut être obtenue par une application linéaire: la transformée de Fourier. Cette transformation réciproque unique permet de passer de l'objet (espace réel) à la figure de diffraction (espace réciproque). De façon pratique, la représentation visuelle des transformées de Fourier se fait soit par un montage optique, soit par un traitement informatique d'une image numérisée. C'est ce dernier système qui est développé au Laboratoire Léon Brillouin de Saclay où les mesures de diffraction de neutrons présentées dans ce chapitre ont été faites.

La figure de diffraction d'un cristal contient quatre unités composantes:

- les centres de diffraction constitués par les atomes du cristal.
- l'unité diffractante : la maille cristalline.
- le réseau.
- les surfaces, que l'on peut relier à la morphologie du domaine diffractant
(orientations préférentielles)

V.4.2 Application aux diffractogrammes de poudre.

Dans une expérience de diffraction sur poudre, l'intensité diffractée par l'échantillon est enregistrée en fonction de l'angle 2θ entre les faisceaux incident et diffracté. On observe alors un ensemble de raies qui peuvent être caractérisées par trois grandeurs principales: leur position angulaire θ_{hkl} , leur intensité intégrée I_{hkl} , leur profil Prof_{hkl} .

V.4.2.1 La position angulaire θ_{hkl} .

La position angulaire d'une réflexion (hkl) dépend directement des paramètres de la maille de l'échantillon et est donnée par la loi de Bragg:

$$2d_{(hkl)}\sin\theta = \lambda$$

$d_{(hkl)}$ est l'équidistance des plans associés à la réflexion (hkl) et λ la longueur d'onde du faisceau incident utilisé.

V.4.2.2 L'intensité de la raie I_{hkl} .

Elle dépend de la nature des atomes de la maille et de facteurs géométriques liés au dispositif expérimental. L'intensité des raies de diffraction neutronique est donnée par:

$$I_{hkl} = c.c(\bar{Q}).L(\theta) \left[\sum_{j=1}^{N'} \bar{b}_j e^{2\pi i \bar{N}_{hkl} \cdot \bar{R}_j} e^{-B_j \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}} \right]^2$$

où $L(\theta)$ est le facteur géométrique de Lorentz décrivant la répartition d'intensité dans le cône d'angle au sommet 2θ . Dans le cas général (porte échantillon cylindrique, entièrement baigné par le faisceau) ce facteur vaut $(1/\sin\theta \sin 2\theta)$.

V.4.2.3 Le profil de raie $\text{Prof}_{hkl}(2\theta)$.

Elle dépend de la résolution expérimentale et de la cristallinité de l'échantillon. Cagliotti et col. [16,17] ont montré qu'il est possible de rendre compte de l'évolution de l'élargissement avec l'angle de diffraction par la formule suivante :

$$F_{\text{WHM}}^2 = U \text{tg}^2\theta + V \text{tg}\theta + W \quad (\text{V.24})$$

où U, V et W sont des paramètres instrumentaux dépendant de la géométrie du diffractomètre. Cette équation intègre les diverses causes d'élargissement rencontrées dans une expérience de diffraction de neutrons où les profils sont en générale Gaussiens.

La variation angulaire de la largeur à mi-hauteur (FWHM) correspondant au diffractomètre 3T2 est reproduite sur la figure V.6. Cette figure montre un exemple de dépendance angulaire des largeurs à mi hauteur pour l'échantillon $(\text{AgIn})_{0,5}\text{MnTe}_2$.

L'élargissement spectral lié à la bande passante $\delta\lambda$ est obtenu en différenciant la relation de Bragg par rapport à la longueur d'onde :

$$\frac{\delta\theta}{\delta\lambda} = \frac{1}{2d \cos\theta} = \frac{\text{tg}\theta}{\lambda}$$

Le détecteur de dimension finie intercepte les fractions des cônes de diffraction dont l'angle d'ouverture est fonction de l'angle d'incidence. Ceci se traduit, d'une part, par un élargissement des pics de diffraction en fonction de l'angle θ_i qui est pris en compte dans la formule de Cagliotti mais est sous estimé aux petits angles et, d'autre part, par une asymétrie des profils. Cette asymétrie peut être modélisée par la formule suivante :

$$A = 1 + P \left[\text{signe}(2\theta_i - 2\theta_k) \frac{(2\theta_i - 2\theta_0)^2}{\text{tg}\theta_k} \right] \quad (\text{V.25})$$

où $2\theta_0$ est l'angle de Bragg de la réflexion (hkl) et P est un paramètre ajustable.

Les résultats obtenus avec l'expression V.25 ne sont pas très satisfaisants. C'est pour cela que dans le programme FULLPROF a été adopté une autre formule [18]:

$$A = 1 + \frac{(P_1 F_a(z) + P_2 F_b(z))}{\tan \theta} + \frac{(P_3 F_a(z) + P_4 F_b(z))}{\tan 2\theta} \quad (\text{V.26})$$

où

$$z = (2\theta_i - 2\theta)$$

$$F_a(z) = 2z \exp(-z^2)$$

$$F_b(z) = 2(2z^2 - 3) F_a(z)$$

Les fonctions de profil, les plus couramment utilisées en diffraction ont été répertoriées dans le tableau V.4. Ce sont donc des fonctions de ce type, dont les plus élémentaires sont celles de Gauss et de Lorentz, qui ont été proposées dans la littérature pour décrire analytiquement un profil de raie de diffraction. Si la fonction classique de Gauss s'est avérée, dans un premier temps, appropriée en diffraction neutronique, très vite l'accroissement de la résolution a nécessité le développement de modèles mathématiques plus flexibles.

Les fonctions Pearson VII [19], Voigt [20] et pseudo-Voigt [21] résultent de la composition des deux premières. Pour la modélisation des profils nous avons utilisé la fonction pseudo-Voigt dont le facteur de mélange η fournit la proportion de caractère Lorentzien et Gaussien; η varie de 0 à 1 pour passer de l'expression d'une fonction de Gauss à celle d'une fonction de Lorentz.

La figure V.7 illustre l'ajustement de la raie (111), d'un échantillon recuit à 600°C de $(\text{CuIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$, par les fonctions de Lorentz (a), de Gauss (b) et pseudo-Voigt (c), au moyen du programme commercial PEAKFIT. Elle montre que l'affinement réalisé avec la fonction pseudo-Voigt s'avère très satisfaisant. La valeur du facteur η ($\eta = 0.42$) traduit le caractère Gaussien prédominant de la forme de raie.

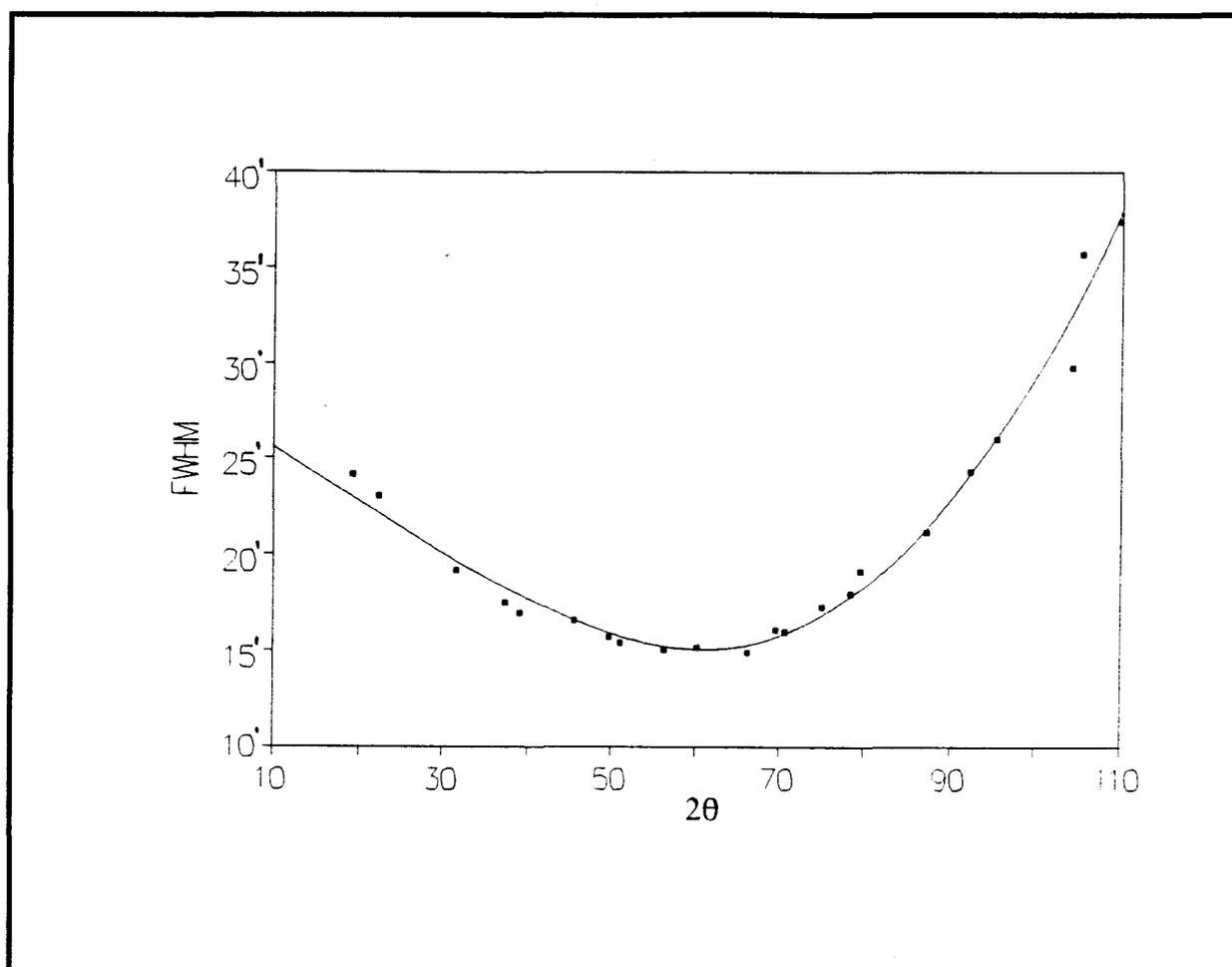


Figure V.6 : Variation de la largeur à mi-hauteur (FWHM) correspondant au diffractomètre pour l'échantillon $(\text{AgIn})_{0.3}\text{MnTe}_2$ [$U = 0.4814(05)$; $V = -0.5638(14)$; $W = 0.227(6)$].

En conclusion, dans une expérience de diffraction neutronique, on mesure les intensités des différents pics de Bragg observés et on les compare aux intensités calculées données par un modèle cristallographique. La mesure des raies nucléaires permet l'évaluation du facteur c de normalisation (rapport des intensités observées sur celles calculées), l'affinement des positions cristallographiques et la détermination des facteurs d'agitation thermique.

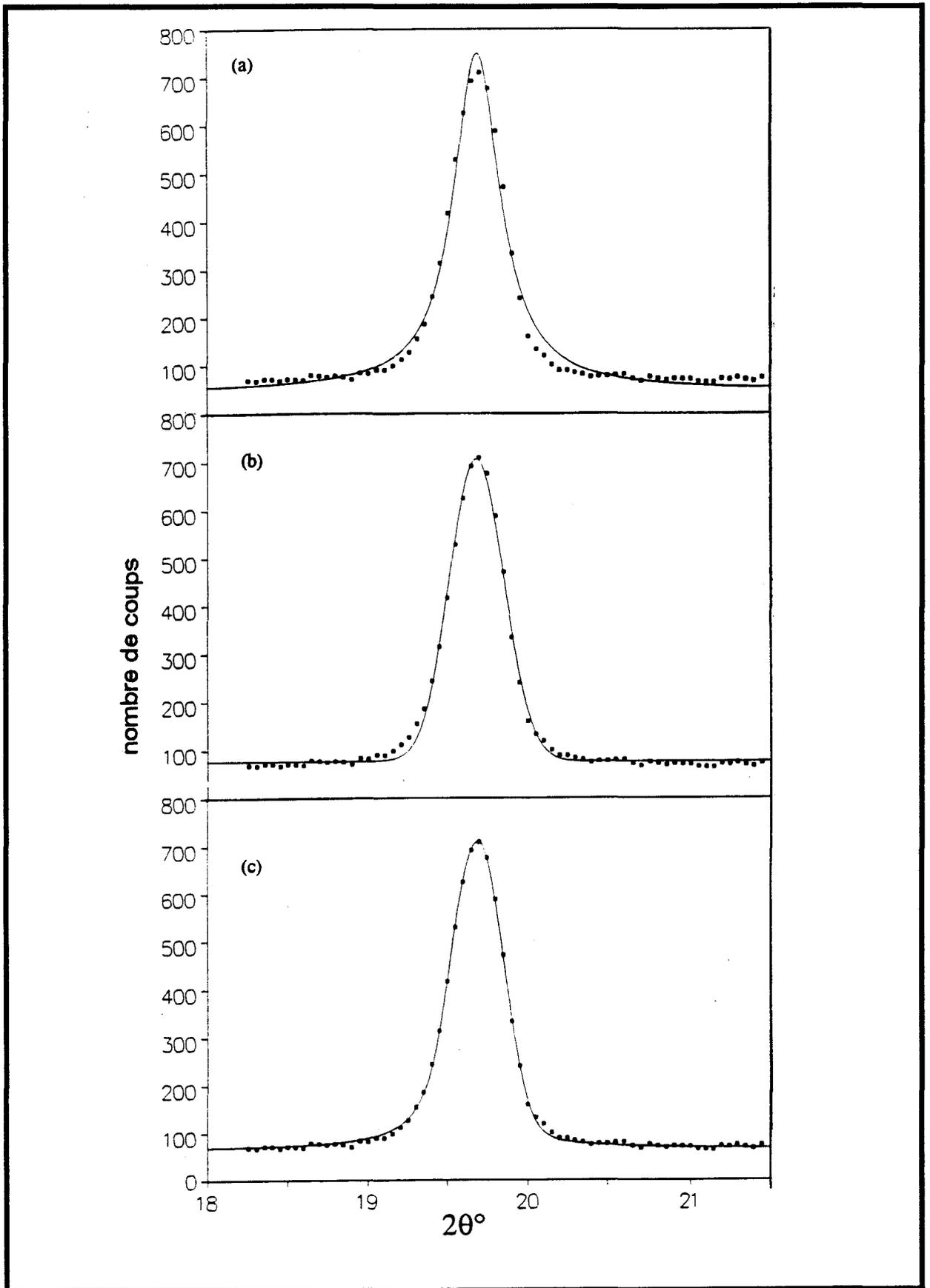


Figure V.7 : Exemples d'ajustement de la raie (111) de $(\text{CuIn})_{0.5}\text{MnTe}_2$ par une fonction de Lorentz (a), de Gauss (b) et de pseudo-Voigt (c) [$\eta = 0.42$].

Tableau V.4: Fonctions analytiques utilisées dans la modélisation d'un profil de raie de diffraction.

Fonction	expression	Paramètres ajustables
Gaussienne	$A_1(k_1) \exp(-x^2 / k_1^2)$	k_1
Lorentzienne	$A_2 (1+k_2^2x^2)^{-1}$	k_2
Pseudo-Voigt	$A_7 (k_3, k_4, \eta)[\eta L(x) + (1 - \eta) G(x)]$	k_3, k_4, η

Avec $x = 2\theta_i - 2\theta_0$. k_n sont des constantes relatives à la largeur à mi-hauteur (FWHM) des raies de diffraction. A_n sont des constantes de normalisation d'intensité. L et G sont des fonctions respectivement Lorentzienne et Gaussienne.

V.4.3 La méthode de Rietveld.

Cette approche repose sur la confrontation des données expérimentales à un diagramme calculé sur la base d'un modèle, qui prend en compte les contributions des raies individuelles en termes de fonctions analytiques. La position et l'intensité des pics de Bragg résulte du choix de la structure cristalline (et/ou magnétique).

V.4.3.1 Principe de la méthode.

La détermination des paramètres de maille peut s'effectuer à partir de la position du sommet de quelques réflexions. Cependant, dans beaucoup de composés de faible cristallinité ou de basse symétrie, de nombreuses raies se chevauchent, rendant alors difficile l'estimation de leur position et de leur intensité. Au lieu d'avoir recours à des déconvolutions différentes pour séparer les différentes raies, Rietveld [22] a proposé une méthode fondée sur l'analyse complète du diagramme de diffraction de neutrons.

Le caractère essentiel de la méthode est de reconnaître le profil d'un diagramme de poudre comme la somme de toutes les raies individuelles hkl , puis de considérer chaque point comme une observation. Les paramètres de la maille définissent la position angulaire de chaque réflexion de Bragg et un modèle approché de la structure est fourni de façon à estimer l'intensité de chacune de ces réflexions. Ces contraintes, d'ordre structural, associées à certains paramètres instrumentaux initiaux sont appliquées dans des cycles d'affinement jusqu'à ce que le meilleur compromis entre le diagramme observé, sur un domaine angulaire donné, et le diagramme calculé fondé sur le modèle soit atteint [12].

Mais l'application de cette méthode aux diagrammes de diffraction X n'a pas été immédiate. Si les profils de raie de diffraction neutronique, dont l'élargissement dépend presque uniquement de la résolution expérimentale, sont en général bien décrits par des Gaussiennes, un tel modèle de profil est insuffisant en diffraction X où les profils sont beaucoup plus Lorentziens [23].

Le diagramme de diffraction d'une poudre, comme nous l'avons mentionné, peut être considéré comme la somme des contributions des diverses réflexions (hkl). Un diagramme entier calculé est donc confronté au diagramme expérimental, point par point. L'intensité $y_{ci}(2\theta)$ en chaque point du diagramme s'écrit:

$$y_{ci} = S \sum_{hkl} L_{hkl} F_{hkl}^2 \text{Prof}_{i,hkl} (2\theta_i - 2\theta_{hkl}) A_{hkl} T_{hkl} P_{hkl} + y_{bi} \quad (\text{V.27})$$

où S est un facteur d'échelle. L_{hkl} est le facteur correspondant aux différentes corrections géométriques du dispositif d'enregistrement au point y_{ci} (le facteur de Lorentz, le facteur de multiplicité). F_{hkl} est le facteur de structure de la réflexion (hkl). A_{hkl} correspond à l'asymétrie des profils, T_{hkl} est le facteur de transmission et P_{hkl} correspond à la fonction d'orientation préférentielle de l'échantillon. $\text{Prof}_{i,hkl} (2\theta_i - 2\theta_{hkl})$ est la valeur de la fonction décrivant le profil de la raie (hkl) au point y_{ci} et y_{bi} la valeur du fond continu au point considéré déduite du diagramme expérimental. La sommation est réalisée sur l'ensemble des réflexions (hkl).

V.4.3.2 Les paramètres de l'affinement structural.

Au cours de l'affinement structural par la méthode de Rietveld, on autorise plusieurs paramètres, que l'on classe généralement en deux groupes, à varier simultanément:

- Les paramètres structuraux, qui définissent le contenu de l'unité asymétrique: a) le facteur d'échelle, S; b) pour l'atome j, les paramètres de position atomique x_j, y_j, z_j ; c) le facteur d'agitation thermique, soit un facteur isotrope global; B; soit un facteur isotrope (B_j) ou anisotrope (B_{xx}, B_{xy}, \dots) pour chaque atome; et d) le taux d'occupation, N_j .

- Les paramètres du modèle non-structural, qui regroupent les facteurs de profil, définissent les positions angulaires, les largeurs à mi-hauteur, l'asymétrie des pics de diffraction: a) les coefficients u, v, w de l'équation de Cagliotti; b) le repère du zéro du diagramme; c) les paramètres cristallins (a, b, c, α , β , γ); d) le facteur d'asymétrie; et e) les facteurs de forme caractéristiques de la fonction pseudo-Voigt.

Le fond continu est optimisé par un fichier "bruit de fond". Celui-ci est obtenu soit par une interpolation linéaire, soit par une fonction polynomiale d'ordre 5 en 2θ :

$$y_{bi} = \sum_{m=1}^5 B_m (2\theta_i / B_{hkl,Pos} - 1)^m \quad (V.28)$$

avec $0 \leq m \leq 5$. L'origine $B_{hkl,Pos}$ est un paramètre que l'on fixe à l'intérieur du domaine angulaire considéré. Il est possible d'affiner les coefficients B_m du polynôme V.28.

V.4.3.3 Les critères de convergence.

Le degré de convergence d'un affinement numérique entre le profil des intensités observées (la statistique) et le profil des intensités calculées (le modèle) se mesure à l'aide de plusieurs facteurs quantitatifs. Ces derniers sont rassemblés dans le tableau V.5.

Dans l'expression de R_B et R_F , les intensités intégrées de Bragg sont notées $I(\text{obs})$ et $I(\text{calc})$. Les intensités observées sont, en fait, déterminées en partageant les données brutes selon les intensités calculées des composantes de Bragg.

On peut classer les facteurs d'accord en deux catégories:

- Les facteurs de profils [R_p , R_{wp} , R_{exp} et $\text{GoF}(\chi^2)$] se définissent comme les critères les mieux adaptés pour juger de la qualité d'un affinement. D'un point de vue purement mathématique, le facteur pondéré, R_{wp} , est celui qui reflète le mieux l'avancement global d'un affinement puisqu'il fait intervenir à son numérateur la quantité minimisée $(y_{i\text{obs}} - y_{i\text{calc}})^2$; il sera, en conséquence, plus sensible aux fluctuations du fond continu. Il a pour forme limite, R_{exp} , le facteur "attendu" en absence de toutes erreurs systématiques, pour N observations, P paramètres variables et C le nombre de fonctions de contrainte. Le facteur GoF (goodness of fit) permet de vérifier si les écarts sont purement statistiques; il informe donc sur la présence d'erreurs systématiques induites par un mauvais choix du modèle; celui-ci a la propriété de tendre vers l'unité lorsque l'ajustement du modèle est correct mais n'a plus aucun sens s'il est inférieur à 1. Il est intéressant de remarquer le rôle du fond continu sur les valeurs des facteurs R_p et R_{wp} [27]. Effectivement, les quantités observées $y_i(\text{obs})$, contiennent l'intensité du fond

continu au point i ; elles ont donc un poids non négligeable sur le dénominateur des expressions de R_p et R_{wp} . Une élévation du fond continu (produite, par exemple, par une mauvaise cristallisation) favorisera une diminution de ces deux facteurs.

- Les facteurs R_B et R_F sont utilisés pour juger de la qualité du modèle structural. Il s'avère, de ce fait, les mieux adaptés pour comparer des affinements à partir de données d'origines différentes.

Tableau V.5 : Principaux facteurs de reliabilité

$$R_B = \frac{\sum_i |I(\text{obs}) - I(\text{calc})|}{\sum_i I(\text{obs})} \times 100$$

$$R_F = \frac{\sum_i |I(\text{obs})^{1/2} - I(\text{calc})^{1/2}|}{\sum_i I(\text{obs})^{1/2}} \times 100$$

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{i\text{obs}} - y_{i\text{calc}}|}{\sum_i y_{i\text{obs}}} \times 100$$

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i (y_{i\text{obs}} - y_{i\text{calc}})^2}{\sum_i w_i (y_{i\text{obs}})^2} \right]^{1/2} \times 100$$

$$R_{\text{exp}} = \left[\frac{N - P + C}{\sum_i w_i (Y_{i\text{obs}})^2} \right]^{1/2} \times 100$$

$$\text{GoF} = \left[\frac{\sum_i w_i (y_{i\text{obs}} - y_{i\text{calc}})^2}{N - P + C} \right]$$

* i parcourt l'ensemble des points du segment angulaire impliqué dans l'affinement, pour les profils pondérés.

V.5 Détermination par diffraction neutronique sur poudre des structures cristallographiques des alliages $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ et $(\text{CuIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$.

Ce paragraphe est consacré à la résolution structurale des alliages $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ et $(\text{CuIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ dont les diagrammes de phase, les résultats de diffraction X, les propriétés optiques et magnétiques ont été présentés aux chapitres précédents. La connaissance de leur structure doit contribuer à une meilleure compréhension des relations qui peuvent exister entre les différents alliages magnétiques dilués de la famille $(\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{C}_2^{\text{VI}}$ et une meilleure interprétation des différentes phases qui apparaissent lors de la décomposition thermique de ces alliages.

La connaissance de la répartition des cations dans les structures cristallines de ces alliages se justifie pour plusieurs raisons. En effet, les études à ce sujet font partie des recherches fondamentales soucieuses d'établir la distribution des cations dans les différents sites du réseau et de déterminer la corrélation de cette répartition avec les autres propriétés cristallographiques.

Les méthodes par diffraction de rayons X ou des neutrons sont des techniques qui donnent beaucoup d'information sur la répartition des cations. Mais, lorsque les cations portent des numéros atomiques voisins, la diffraction X n'est plus adaptée; dans ce cas, c'est la diffraction neutronique qui s'impose

V.5.1 Conditions expérimentales.

L'analyse structurale par la méthode des poudres a besoin de données de haute qualité. C'est pourquoi, la détermination des structures des alliages $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ ($z = 0.15; 0.35; 0.5$) et $(\text{CuIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ ($z = 0.15; 0.5$) a été réalisée à partir de diagrammes de diffraction neutronique sur poudre obtenus sur le diffractomètre 3T2 avec un pas de 0.05 ($^\circ 2\theta$) sur un domaine en général de $\sim 100^\circ$ (2θ).

Pour les mesures à basse température, nous avons utilisé un cryostat qui permet de couvrir un domaine de températures entre 1.5 K et 300 K avec une stabilité ± 1 K. Dans tous

les cas, nous avons utilisé des échantillons de poudre, disposés dans des porte-échantillons cylindriques de 8 mm de diamètre en vanadium.

Un programme assure le stockage des intensités enregistrées par les dix compteurs ^3He pour chaque position du multidétecteur et reconstruit le diagramme complet après correction d'intensité sur chaque compteur (prise en compte de l'efficacité relative des compteurs).

Dans notre cas, nous avons utilisé la version modifiée, FULLPROF, par Rodriguez-Carvajal du programme de Rietveld [15].

V.5.2 Alliages $(\text{CuIn})_{1-z}\text{Mn}_2\text{Te}_2$.

Deux alliages $(\text{CuIn})_{0.5}\text{MnTe}_2$ de composition différente ($z = 0.15$; $z = 0.50$) ont été étudiés. Sachant que pour les neutrons on utilise des échantillons beaucoup plus volumineux que pour les rayons X, on a préparé deux échantillons de 5 g pour chaque composition. Leur préparation a été décrite précédemment au chapitre II. Elle consiste à mélanger en quantités stoechiométriques les éléments constituants, puis à chauffer le mélange dans un tube en quartz qui est placé dans un four. Une température d'environ 1150°C est maintenue pendant une semaine pour garantir une bonne homogénéisation et atteindre l'équilibre chimique. Ensuite on les soumet à un recuit. Pour $z = 0.50$, on a étudié deux échantillons préparés avec différents recuits: a) un échantillon a été recuit à 600°C et ensuite trempé dans l'eau froide; b) un autre échantillon a été recuit à 300°C , puis lentement refroidi. L'échantillon de composition $z = 0.15$ a été recuit à 400°C et puis lentement refroidi. Dans les trois cas la période de recuit a été d'un mois.

Les diagrammes de diffraction neutronique sur poudre pour les deux concentrations $z = 0.15$ et 0.50 ont été enregistrés à la température ambiante et à basse température.

V.5.2.1 (CuIn)_{0.5}MnTe₂.

a) Structure cristalline à température ambiante

- échantillon recuit à 600°C.

Compte tenu des résultats de rayons X, la structure de la blende ZnS (groupe d'espace $F\bar{4}3m$) a été choisie comme modèle de départ pour l'affinement structural de (CuIn)_{0.5}MnTe₂. Les mesures de rayons X présentées au chapitre II ont fourni les paramètres initiaux de la maille à affiner. Les coefficients moyens U, V, W de la relation V.24 ont été préalablement estimés à partir d'une vingtaine de réflexions bien résolues et réparties sur le domaine utile du diagramme de poudre. Le fond continu a été évalué point par point dans des zones où la contribution des pics de Bragg est supposée ne pas intervenir. La fonction de Gauss a été utilisée dans les phases initiales de l'analyse pour représenter le profil des réflexions individuelles, puis remplacée par une fonction pseudo-Voigt avec une variation possible du facteur de forme η . La valeur du facteur η ($\eta = 0.22$), obtenue au terme de l'affinement, a confirmé la tendance Gaussienne des raies de diffraction.

Au total, 9 paramètres ont été impliqués dans l'affinement, soit le facteur d'échelle (S), le facteur de température global (B), le zéro du diagramme (ze), le paramètre de la maille (a), les trois coefficients U, V, W, le facteur d'asymétrie (P) et le paramètre η de la fonction pseudo-Voigt. Les résultats de l'affinement par la méthode de Rietveld sont rassemblés dans le tableau V.6.

Les facteurs de reliabilité liés à la structure $R_F = 3.57\%$ et $R_B = 4.90\%$ montrent que l'affinement du modèle structural est satisfaisant. Les facteurs de profil $R_P = 5.26\%$ et $R_{wp} = 6.37\%$ tiennent compte de la contribution du fond continu.

La figure V.8 représente le diagramme de Rietveld final correspondant à l'affinement de (CuIn)_{0.5}MnTe₂ recuit à 600 °C. Sur cette figure, comme sur toutes celles qui suivront (lorsque la méthode de Rietveld aura été utilisée) les points expérimentaux apparaîtront sous la forme de petits carrés qui représentent le nombre de coups enregistrés par le compteur. Le trait continu supérieur correspond au profil calculé et la courbe différence (en trait continu), représentée en dessous, représente la différence entre les données observées et calculées.

b) Structure cristalline à basse température

- échantillon recuit à 600°C.

La structure de $(\text{CuIn})_{0.5}\text{MnTe}_2$ (recuit à 600°C) a été déterminée à très basse température 1.2 K. La structure est encore celle de la blende mais il apparaît en plus une raie très large, beaucoup plus large que la résolution expérimentale, à 12° environ. La position de ce pic, que l'on peut indexer comme $(1, \frac{1}{2}, 0)$, indique des vecteurs d'onde caractéristiques de l'ordre antiferromagnétique (figure V.9). Nous avons donc exclu de l'affinement le domaine angulaire en dessous de 16° (2 θ). On consacrera plus loin un paragraphe à l'analyse de l'ordre local antiferromagnétique sur ces échantillons.

Nous avons utilisé dans cet affinement le même groupe d'espace $F\bar{4}3m$ et les mêmes paramètres initiaux du cas précédent. A nouveau, une fonction de pseudo-Voigt a été utilisée pour représenter les profils de raies; l'affinement du facteur de forme η a finalement conduit à une valeur de 0.28. La dépendance angulaire des largeurs à mi-hauteur a été décrite par la relation V.24. Le bruit de fond a d'abord été évalué point par point dans des zones où la contribution des raies nucléaires est supposée ne pas intervenir puis, finalement, affiné par variation des coefficients d'un polynôme de degré 5 (équation V.28).

Au total 15 paramètres variables ont été impliqués dans la phase finale de l'affinement: le facteur global d'agitation thermique isotrope, le facteur d'échelle, le point zéro du diagramme, le paramètre de la maille, les trois coefficients U, V, W, le paramètre d'asymétrie, le facteur de forme η de la fonction pseudo-Voigt et les six coefficients définissant la variation angulaire du fond continu. Les données cristallographiques ainsi que les détails de l'affinement sont rassemblés dans le tableau V.7. Les facteurs d'accord relatifs $R_F = 2.32\%$ et $R_B = 4.11\%$ et les facteurs de profil $R_p = 3.96\%$ et $R_{wp} = 4.90\%$ ont été jugés satisfaisants. La figure V.10 rend compte de l'affinement structural à 1.2 K, par la méthode de Rietveld, de $(\text{CuIn})_{0.5}\text{MnTe}_2$ recuit à 600°C.

Tableau V.6 : Détail de l'affinement par la méthode de Rietveld $(\text{CuIn})_{0.5}\text{MnTe}_2$ (recuit à 600°C) à 300K.

a (Å)	6.2629(2)
V (Å ³)	245.665
Pas (°2θ)	0.05
S	0.1000(01)x10 ⁻³
ze	-0.022(1)
Groupe d'espace	F $\bar{4}$ 3 m
Domaine angulaire (°2θ)	6-105
B (Å ²)	1.78(3)
η	0.22(2)
P	0.025(2)
U	0.643(23)
V	-0.713(23)
W	0.246(6)
Nombre de réflexions	26
R _F	3.57%
R _B	4.90%
R _p	5.26%
R _{wp}	6.37%
GoF(χ ²)	1.67

Tableau V.7 : Détail de l'affinement par la méthode de Rietveld (CuIn)_{0.5}MnTe₂ (recuit à 600°C) à 1.2 K.

a (Å)	6.2542(2)
V (Å ³)	244.636
Pas (°2θ)	0.05
S	0.120(01)x10 ⁻³
ze	0.013(1)
Groupe d'espace	F $\bar{4}$ 3 m
Domaine angulaire (°2θ)	6-122
Domaines angulaires exclus (°2θ)	6-15.95 100.05-122
B (Å ²)	0.57(2)
η	0.28(2)
P	0.033(4)
U	0.486(44)
V	-0.556(16)
W	0.212(5)
Nombre de réflexions	34
R _F	2.32%
R _B	4.11%
R _p	3.96%
R _{wp}	4.90%
GoF(χ ²)	1.86

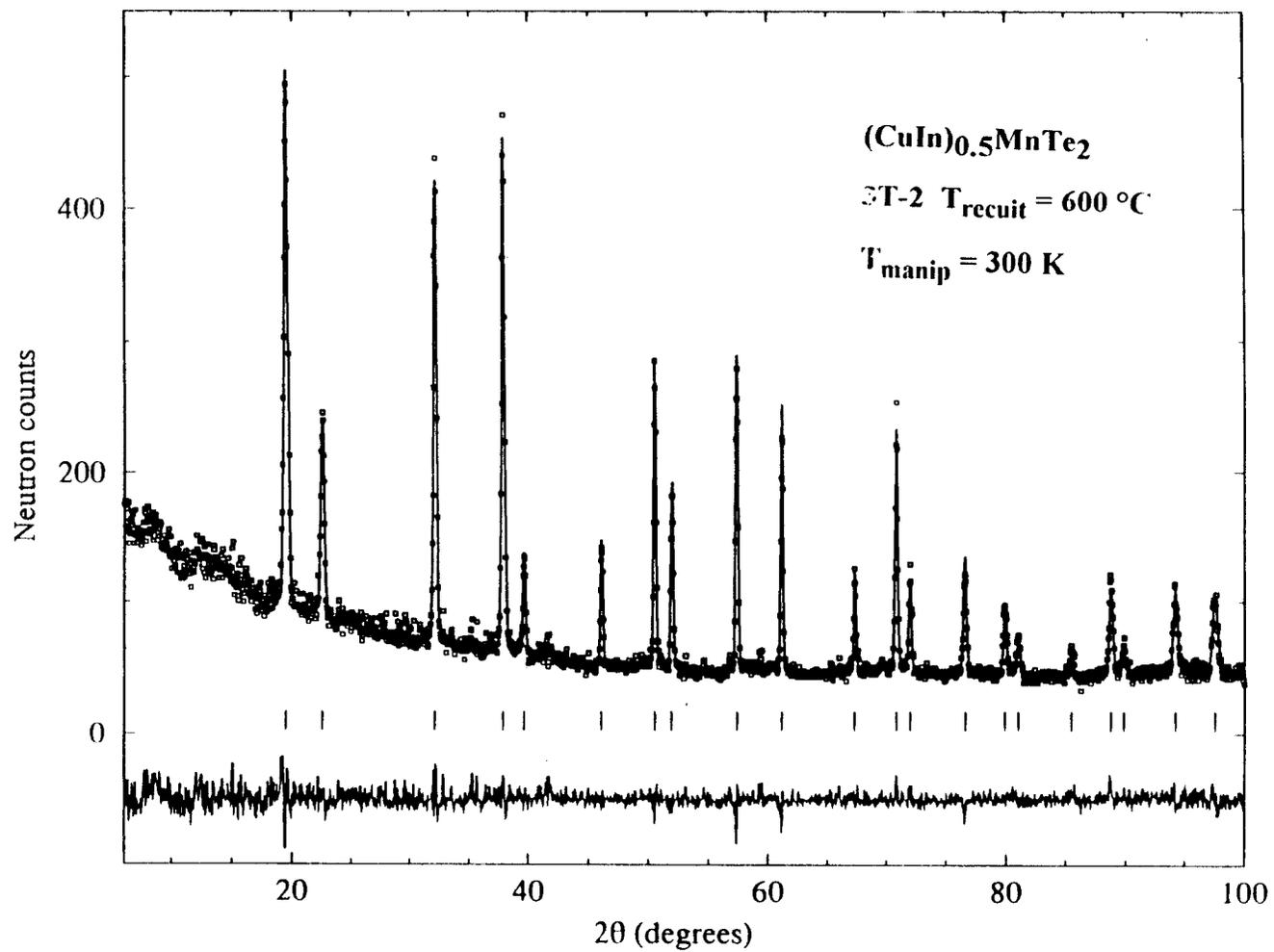


Figure V.8: Diagramme de Rietveld final correspondant à l'affinement à $T = 300$ K de $(\text{CuIn})_{0.5}\text{MnTe}_2$ recuit à 600 °C. Les données observées sont en carrés, le diagramme calculé en trait continu; la courbe différence figure en dessous.

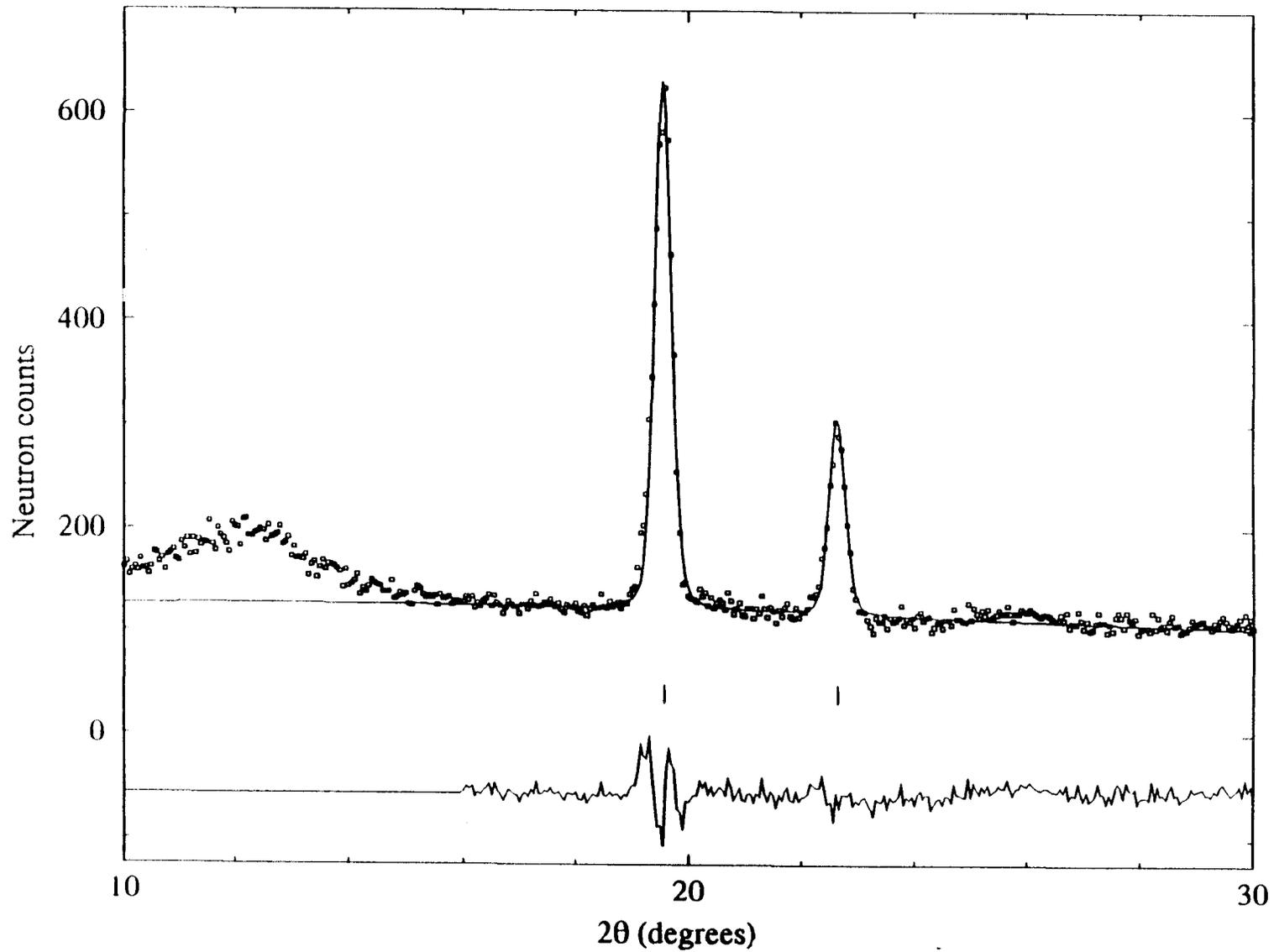


Figure V.9: Détail du diagramme à 1.2K correspondant à $(\text{CuIn})_{0.5}\text{MnTe}_2$. Le pic diffus très large (1,1/2,0) dû à un ordre antiferromagnétique. Les pics antiferromagnétiques supplémentaires que l'on pourrait attendre semblent noyés complètement dans le bruit de fond (ex : pics (1,3/2,0), (2,1/2,1),...).

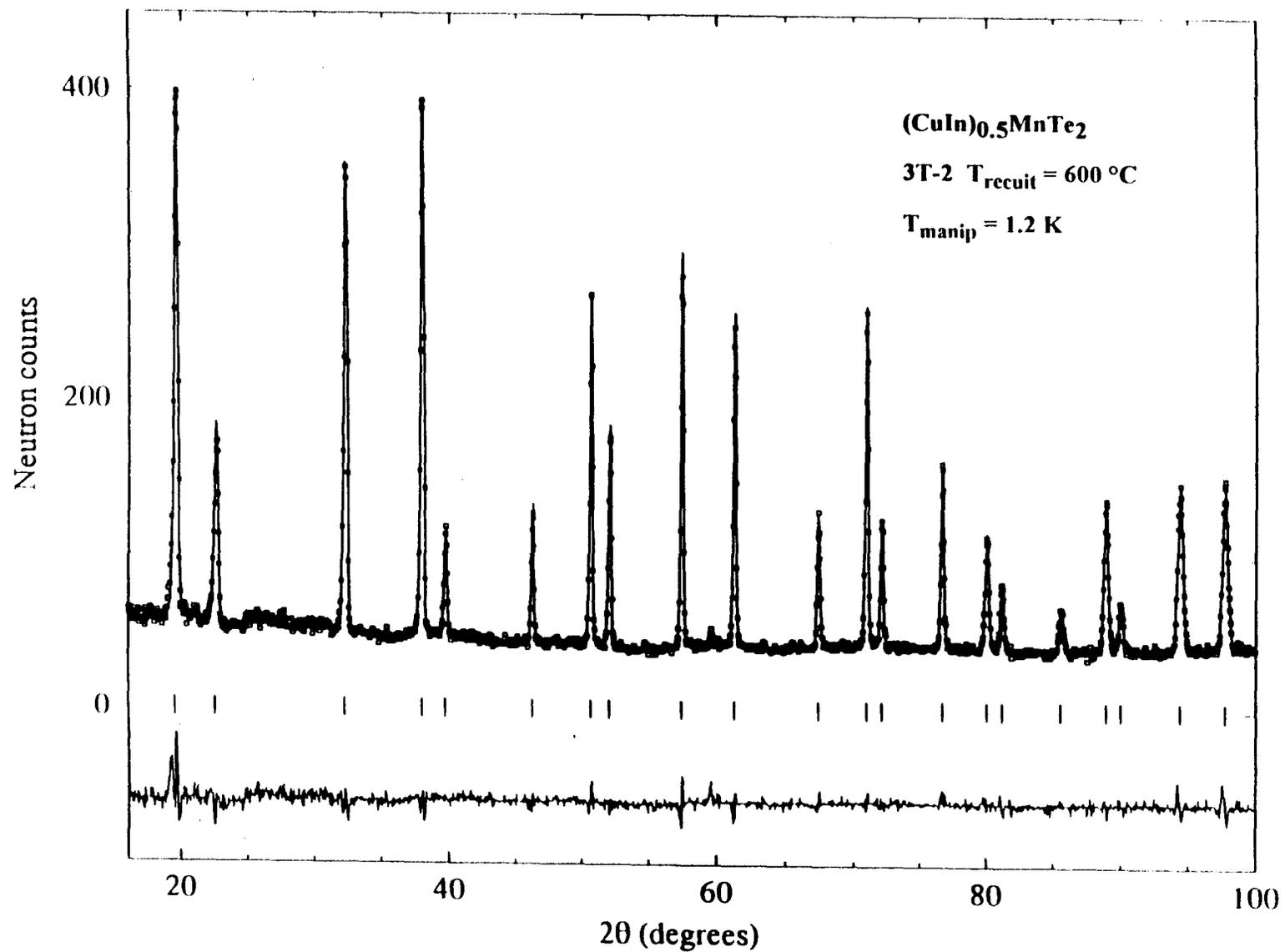


Figure V.10: Diagramme de Rietveld final correspondant à l'affinement à 1.2K de (CuIn)_{0.5}MnTe₂ recuit à 600 °C. Les données observées sont en carrés, le diagramme calculé en trait continu; la courbe différence figure en dessous.

- échantillon recuit à 300°C.

La structure de $(\text{CuIn})_{0.5}\text{MnTe}_2$ (recuit à 300°C) a été déterminée à 1.2 K. Comme dans le cas précédent, on observe un pic diffus très large dû à un ordre antiferromagnétique. Le diagramme de poudre a été affiné, en excluant la partie magnétique (en dessous de 16° (2θ)), dans le groupe d'espace $F\bar{4}3m$. Pour la simulation des profils de raies on a utilisé la fonction de pseudo-Voigt.

Au total, 15 paramètres variables ont été engagés dans l'étape finale de l'affinement: un facteur d'échelle, un paramètre caractérisant la dépendance angulaire du facteur de forme η de la fonction de pseudo-Voigt, les coefficients décrivant la variation angulaire de FWHM selon la relation V.24, le point zéro du diagramme, un paramètre d'asymétrie, six coefficients de la description polynomiale du fond continu (équation V.28), le paramètre de la maille et le facteur global d'agitation thermique.

L'ajustement final du modèle calculé à ces données expérimentales est représenté sur la figure V.11. Les facteurs de reliabilité correspondants jugés satisfaisants $R_F = 1.56\%$, $R_B = 3.78\%$, $R_p = 3.84\%$ et $R_{wp} = 4.74\%$, ainsi que d'autres données utiles, sont regroupés dans le tableau V.8.

Tableau V.8 : Détail de l'affinement par la méthode de Rietveld (CuIn)_{0.5}MnTe₂ (recuit à 300°C) à 1.2 K.

a (Å)	6.2551(2)
V (Å ³)	244.739
Pas (°2θ)	0.05
S	0.076(07)x10 ⁻³
ze	0.014(1)
Groupe d'espace	F $\bar{4}$ 3 m
Domaine angulaire (°2θ)	6-125.6
Domaines angulaires exclus (°2θ)	6-15.95
	100.05-125.65
B (Å ²)	0.70(2)
η	0.18(2)
P	0.028(4)
U	0.511(27)
V	-0.559(16)
W	0.200(4)
Nombre de réflexions	35
R _F	1.56%
R _B	3.78%
R _p	3.84%
R _{wp}	4.74%
GoF(χ ²)	1.86

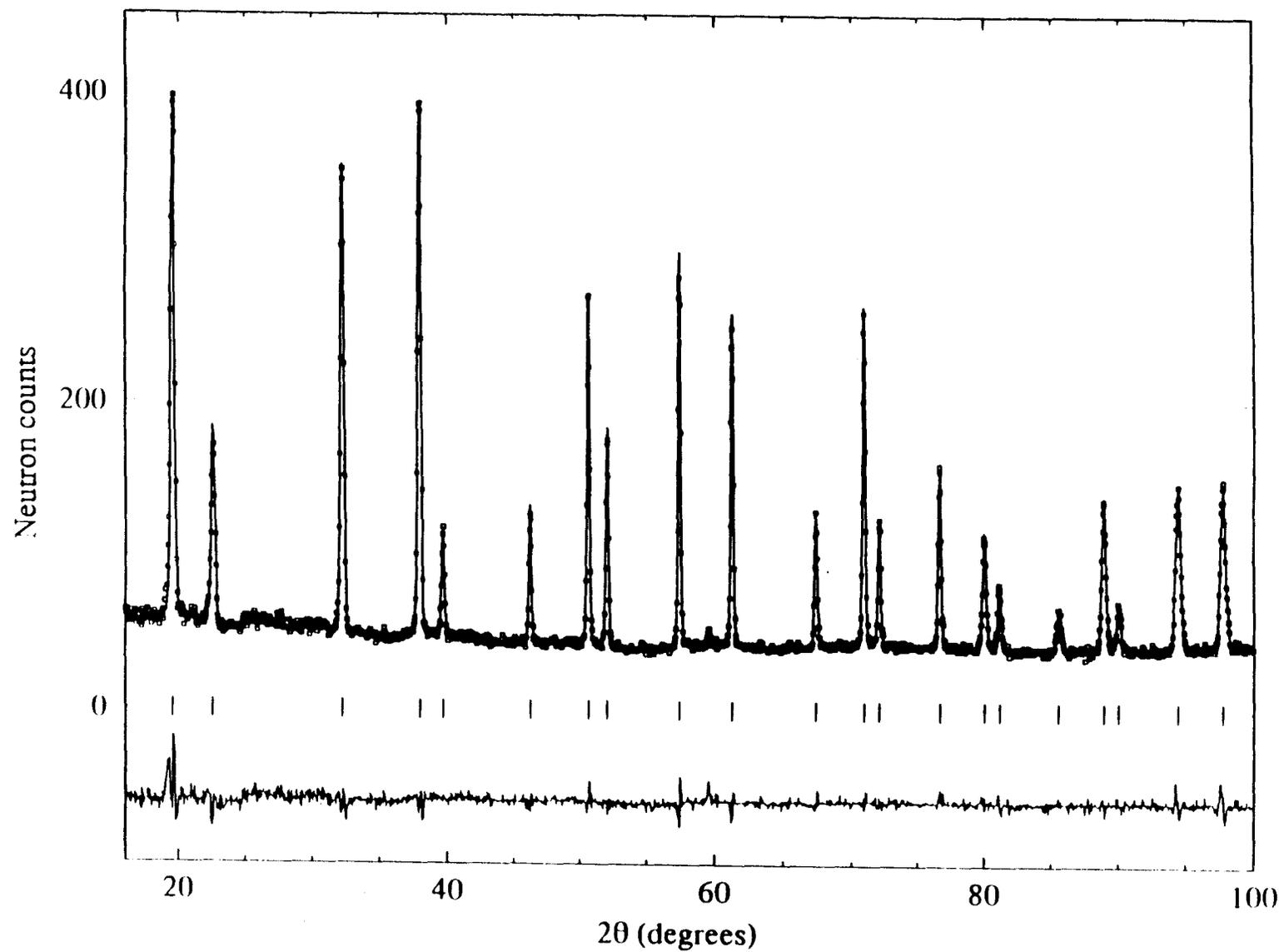


Figure V.11: Diagramme de Rietveld final correspondant à l'affinement à 1.2K de $(\text{CuIn})_{0.5}\text{MnTe}_2$ recuit à 300°C .
Les données observées sont en carrés, le diagramme calculé en trait continu; la courbe différence figure en dessous.

V.5.2.2 (CuIn)_{0.85}Mn_{0.30}Te₂.

a) Structure cristalline à température ambiante

Le diagramme de poudre de (CuIn)_{0.85}Mn_{0.30}Te₂ a été enregistré à 300K sur le diffractomètre 3T2 avec un pas de 0.05°(2θ) et sur le domaine angulaire 6-110° (2θ). La modélisation de profil de raie a été réalisée en utilisant une fonction pseudo-Voigt; la valeur du facteur η (η = 0.58), obtenue au terme de l'affinement, révèle la tendance Lorentzienne des raies de diffraction. Les résultats de rayons X, présentés au chapitre II, nous ont fourni les paramètres de la maille à affiner et la structure de départ pour l'affinement structural de ce composé [structure quadratique chalcopyrite (groupe d'espace I $\bar{4}$ 2 d)]. La dépendance angulaire de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction a été décrite par la forme quadratique usuelle en tangente θ (relation V.24). Les valeurs initiales de U, V, W ont été calculées à partir des composantes individuelles de Bragg obtenues lors de la décomposition du diagramme de poudre. Le bruit de fond a été affiné par variation des coefficients d'un polynôme de degré 5 (relation V.28).

Au total 16 paramètres variables ont été impliqués dans la phase finale de l'affinement: le facteur global d'agitation thermique isotrope, le facteur d'échelle, le point zéro du diagramme, les paramètres de la maille, la composante x de la position atomique du Te, les taux d'occupation des cations avec des contraintes imposées par la stoechiométrie, les trois coefficients U, V, W, le facteur de forme η de la fonction pseudo-Voigt et les six coefficients définissant la variation angulaire du fond continu.

Les données cristallographiques ainsi que les détails de l'affinement sont rassemblés dans le tableau V.9. Les facteurs d'accord relatifs $R_F = 7.42\%$ et $R_B = 6.94\%$ et les facteurs de profil $R_p = 4.10\%$ et $R_{wp} = 4.99\%$ ont été jugés satisfaisants. Les paramètres atomiques finaux, qui incluent les taux d'occupation et le facteur d'agitation thermique global isotrope, sont rassemblés dans le tableau V.10. La figure V.12 rend compte de l'affinement structural à 300K, par la méthode de Rietveld, de (CuIn)_{0.85}Mn_{0.30}Te₂.

Tableau V.9 : Détail de l'affinement par la méthode de Rietveld $(\text{CuIn})_{0.85}\text{Mn}_{0.30}\text{Te}_2$ (recuit à 400°C) à 300K.

a (Å)	6.2058(1)
c (Å)	12.4114(2)
c/a	1.9999(7)
V (Å ³)	478.291
Pas (°2θ)	0.05
S	4.4702(9)x10 ⁻³
ze	0.009(1)
Groupe d'espace	I $\bar{4}$ 2 d
Domaine angulaire (°2θ)	6-110
B (Å ²)	1.39(2)
η	0.58(1)
U	0.640(25)
V	-0.544(23)
W	0.200(6)
Nombre de réflexions	186
R _F	7.42%
R _B	6.94%
R _p	4.10%
R _{wp}	4.99%
GoF(χ ²)	2.94

Tableau V.10: $(\text{CuIn})_{0.85}\text{Mn}_{0.30}\text{Te}_2$ - Coordonnées atomiques, facteur d'agitation thermique isotrope et facteur d'occupation (N)[les écarts-types sont indiqués entre parenthèses].

Atome	Position	x	y	z	$B_{\text{iso}}(\text{Å}^2)$	N_{occup}
Cu	4a	0.00000	0.00000	0.00000	1.44(2)	0.850
In		0.00000	0.00000	0.00000	1.44(2)	0.000
Mn		0.00000	0.00000	0.00000	1.44(2)	0.150
Cu	4b	0.00000	0.00000	0.50000	1.44(2)	0.000
In		0.00000	0.00000	0.50000	1.44(2)	0.850
Mn		0.00000	0.00000	0.50000	1.44(2)	0.150
Te	8d	0.2276(3)*	0.25000	0.12500	1.44(2)	2.000

* $x_{\text{Te}} = 0.2500$ avant l'affinement.

b) Structure cristalline à basse température.

Le diagramme de diffraction de poudre de $(\text{CuIn})_{0.85}\text{Mn}_{0.30}\text{Te}_2$ a été enregistré à 10K sur le diffractomètre à 2 axes 3T1 [$\lambda = 1.80 \text{ Å}$] avec un pas de $0.05^\circ(2\theta)$ et sur le domaine angulaire $4 - 97^\circ(2\theta)$. Pour représenter le profil des réflexions, on a utilisé une Gaussienne. Sachant que pour $(\text{CuIn})_{0.5}\text{MnTe}_2$ le rapport $c/a \cong 2$ (structure pseudo-cubique), on a affiné la structure dans le groupe d'espace $F\bar{4}3m$. Le domaine angulaire en dessous $20^\circ(2\theta)$ a été exclu de l'affinement. La dépendance angulaire de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction a été décrite par la forme usuelle (relation V.24). Les valeurs initiales de U, V, W ont été calculées à partir des composantes individuelles de Bragg obtenues lors de la décomposition du diagramme de poudre. Le bruit de fond a été affiné par variation des coefficients d'un polynôme de degré 4.

Au total, 9 paramètres variables ont été impliqués dans l'affinement: le point zéro du diagramme, le paramètre de la maille, les cinq coefficients définissant la variation angulaire du fond continu, le paramètre d'asymétrie. Les coefficients V et W de la relation V.24 ont été fixés et on n'a affiné que le paramètre U.

Les données cristallographiques ainsi que les détails de l'affinement sont rassemblés dans le tableau V.11. La figure V.13 rend compte de l'affinement structural à 10K, par la méthode de Rietveld, de $(\text{CuIn})_{0.85}\text{Mn}_{0.30}\text{Te}_2$.

c) Evolution de l'intensité des raies en fonction de la température .

Le but de l'expérience n'était pas ici la détermination de la structure cristalline à basse température. On se proposait uniquement de suivre l'intensité des raies les plus intenses en fonction de la température. Or ces raies correspondent aux raies "cubiques" on a donc affiné le spectre pour un groupe d'espace cfc, dont on a affiné seulement le paramètre. Pour les intensités, aucune hypothèse de structure n'a été faite: c'est l'option "Profile matching" du programme FULLPROF, qui fournit alors une liste d'intensités pour un spectre donné (à une température donnée). De cette liste, obtenue à plusieurs températures [10K (figure V.13), 25K, 50K, 75K et 230K] on déduit la figure V.14.

De la figure V.14.b on déduit que la différence des facteurs de température à $T = 230\text{K}$ et $T = 10\text{K}$ est 1.2 \AA^2 .

Tableau V.11: Détail de l'affinement par la méthode de Rietveld $(\text{CuIn})_{0.85}\text{Mn}_{0.30}\text{Te}_2$ (recuit à 400°C) à 10K [3T1].

a (Å)	6.042(1)
V (Å ³)	220.602
Pas (°2θ)	0.05
ze	-0.872(6)
Groupe d'espace	cfc
Domaine angulaire (°2θ)	4-97
Nombre de réflexions	9

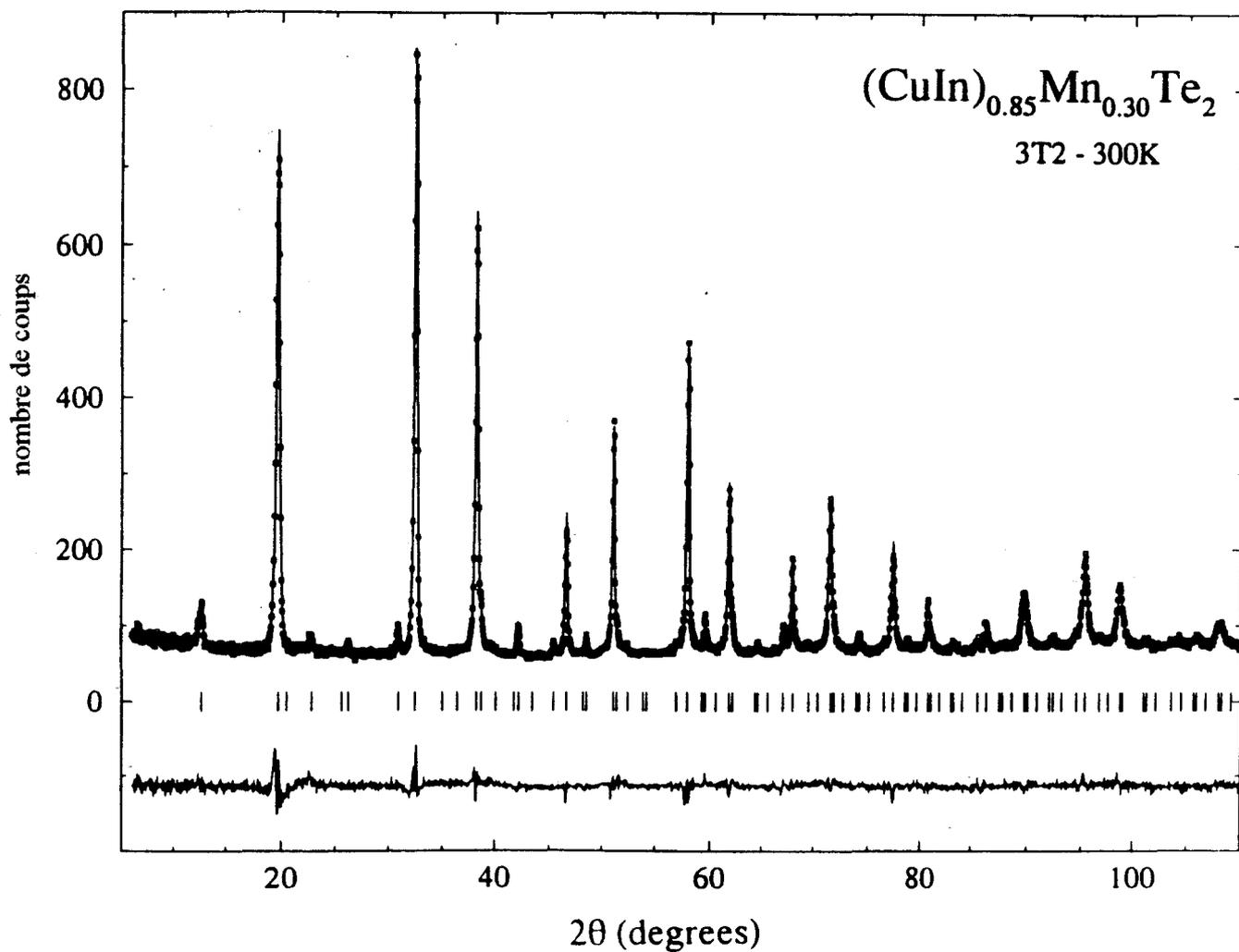


Figure V.12: (CuIn)_{0.85}Mn_{0.30}Te₂ Diagramme de Rietveld final correspondant à l'affinement à 300K sur la base d'une indexation dans la structure quadratique du type chalcopryrite [$I\bar{4}2d$].

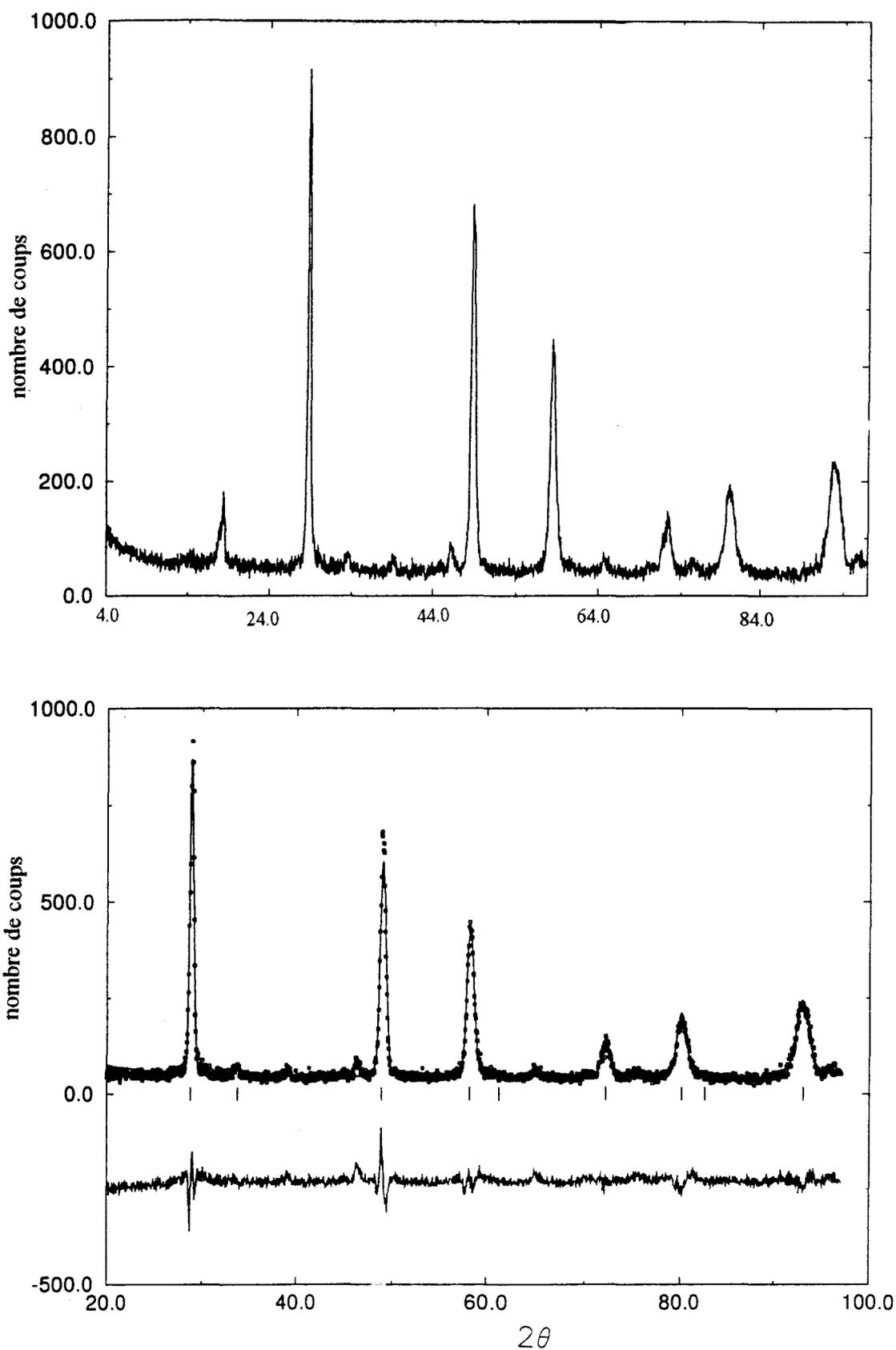


Figure V.13: $(\text{CuIn})_{0.85}\text{Mn}_{0.30}\text{Te}_2$ a) Diagramme de poudre expérimental à 10K. b) Diagramme de Rietveld final correspondant à l'affinement sur la base d'une indexation dans la maille cubique (cfc) [le domaine angulaire entre 4° et 20° a été exclus; les flèches indiquent les raies quadratiques non prises en compte dans l'affinement]

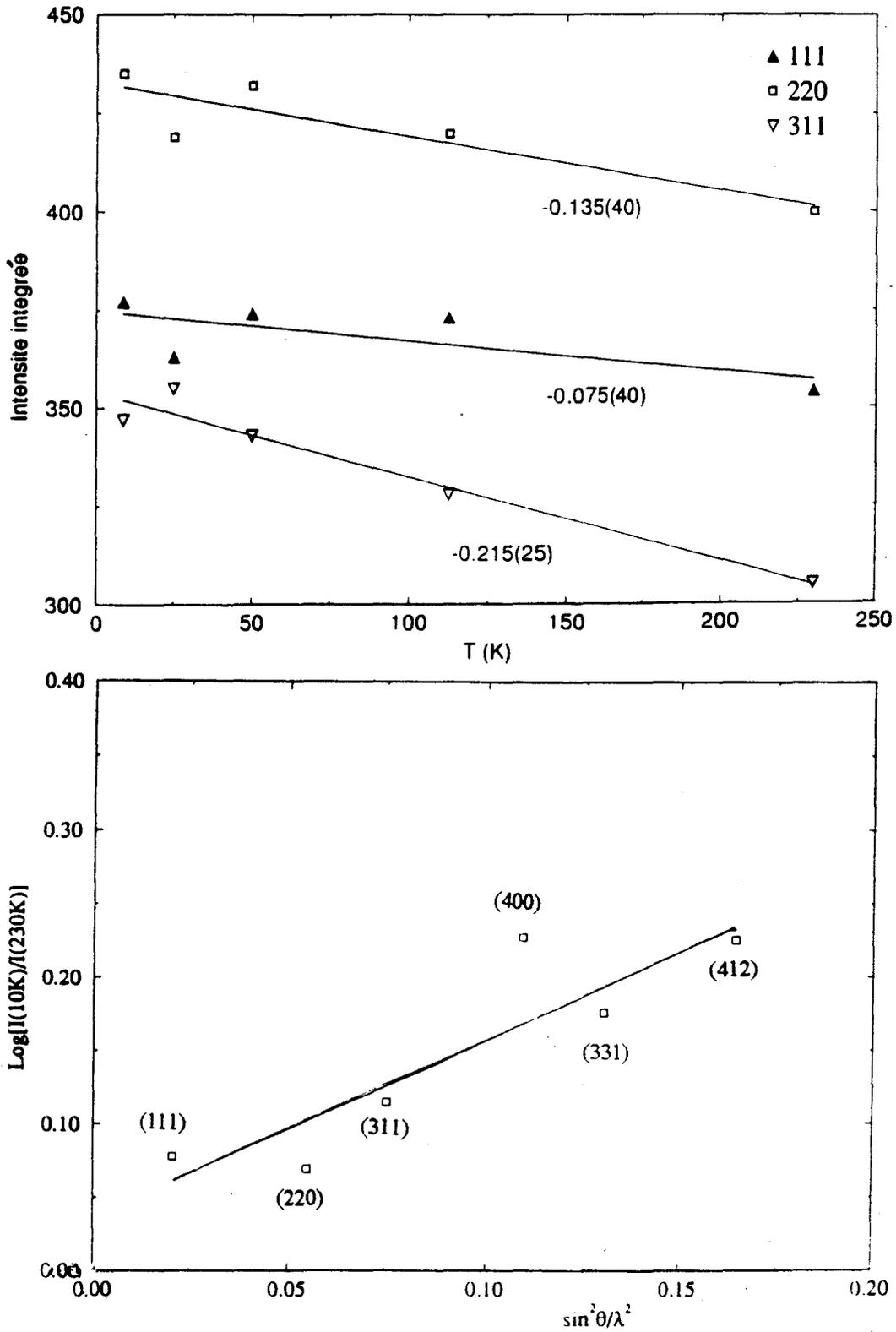


Figure V.14: $(\text{CuIn})_{0.85}\text{Mn}_{0.30}\text{Te}_2$ a) Evolution en fonction de la température des intensités intégrées; b) de $\text{Log}[I(10\text{K})/I(230\text{K})]$ en fonction de $\sin^2\theta/\lambda^2$.

V.5.3 Alliages $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_2\text{Te}_2$.

Nous avons étudié trois compositions différentes du système d'alliages $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_2\text{Te}_2$ ($z = 0.15$; $z = 0.35$; $z = 0.50$). La fabrication des échantillons a été détaillée précédemment. Pour $z = 0.50$, on a préparé deux échantillons avec différents recuits: a) un échantillon recuit à 600°C et trempé dans l'eau froide; b) en autre échantillon recuit à 300°C , puis lentement refroidi. Les échantillons, $z = 0.15$ et $z = 0.35$, ont été recuits à 400°C et puis lentement refroidi.

V.5.3.1 $(\text{AgIn})_{0.5}\text{MnTe}_2$.

a) Structure cristalline à température ambiante

- échantillon recuit à 600°C .

La structure de la blende ZnS (groupe d'espace $F\bar{4}3m$) a été utilisée comme modèle de départ pour l'affinement de $(\text{AgIn})_{0.5}\text{MnTe}_2$. Les coefficients U, V, W ont été préalablement estimés à partir d'une vingtaine de réflexions bien résolues. Le bruit de fond a été évalué point par point dans les zones où la contribution des raies de Bragg est supposée ne pas intervenir. La fonction de pseudo-Voigt a été utilisée pour modéliser le profil des raies. La valeur du facteur η ($\eta = 0.39$) obtenue au terme de l'affinement confirme la tendance Gaussienne des raies de diffraction.

Au total, 9 paramètres ont été impliqués dans l'affinement: le facteur global d'agitation thermique isotrope, le facteur d'échelle, le point zéro du diagramme, les trois coefficients U, V, W, le paramètre d'asymétrie, le facteur de forme η de la fonction de pseudo-Voigt et le paramètre de la maille. Les détails cristallographiques et les résultats de l'affinement sont donnés dans le tableau V.12. Les facteurs de re'iability $R_F = 6.12\%$, $R_B = 7.76\%$, $R_p = 4.48\%$ et $R_{wp} = 5.43\%$ ont été jugés satisfaisants. La figure V.15 reproduit l'ajustement final entre les diagrammes observé et calculé.

- échantillon recuit à 300°C.

La structure de la blende ZnS (groupe d'espace $F\bar{4}3m$) a été utilisée comme modèle de départ pour l'affinement de $(AgIn)_{0.5}MnTe_2$ recuit à 300°C. Les valeurs initiales de l'équation de Cagliotti ont été préalablement estimés à partir d'une vingtaine de réflexions bien résolues. Le bruit de fond a été évalué par variation des coefficients d'un polynôme de degré 5 (relation V.28). La modélisation de profil de raie a été réalisée en utilisant une fonction de pseudo-Voigt; la valeur du facteur η ($\eta = 0.33$) obtenue au terme de l'affinement confirme la tendance Gaussienne des raies de diffraction.

Au total, 15 paramètres ont été impliqués dans l'affinement: le facteur global d'agitation thermique isotrope, le facteur d'échelle, le point zéro du diagramme, les trois coefficients U, V, W, le paramètre d'asymétrie, le facteur de forme η de la fonction de pseudo-Voigt, le paramètre de la maille et les six coefficients définissant la variation angulaire du fond continu. Les détails cristallographiques et les résultats de l'affinement sont donnés dans le tableau V.13. Les facteurs de reliabilité $R_F = 6.54\%$, $R_B = 5.83\%$, $R_p = 4.40\%$ et $R_{wp} = 5.31\%$ ont été jugés satisfaisants. La figure V.16 reproduit l'ajustement final entre les diagrammes observé et calculé.

Tableau V.12 : Détail de l'affinement par la méthode de Rietveld de $(\text{AgIn})_{0.5}\text{MnTe}_2$ (recuit à 600°C) à la température ambiante.

a (Å)	6.3693(2)
V (Å ³)	258.384
Pas (°2θ)	0.05
S	0.1900(1)x10 ⁻³
ze	-0.024(1)
Groupe d'espace	F $\bar{4}$ 3 m
Domaine angulaire (°2θ)	6-108
B (Å ²)	1.54(2)
η	0.39(1)
P	0.036(4)
U	0.533(18)
V	-0.609(18)
W	0.225(5)
Nombre de réflexions	29
R _F	6.12%
R _B	7.76%
R _p	4.48%
R _{wp}	5.43%
GoF(χ ²)	2.14

Tableau V.13: Détail de l'affinement par la méthode de Rietveld de $(\text{AgIn})_{0.5}\text{MnTe}_2$
(recuit à 300°C) à la température ambiante.

a (Å)	6.3722(2)
V (Å ³)	258.738
Pas (°2θ)	0.05
S	0.1200(1)×10 ⁻³
ze	-0.047(1)
Groupe d'espace	F $\bar{4}$ 3 m
Domaine angulaire (°2θ)	6-125
B (Å ²)	1.599(2)
η	0.33(2)
P	0.030(4)
U	0.514(14)
V	-0.562(15)
W	0.201(4)
Nombre de réflexions	38
R _F	6.54%
R _B	5.83%
R _p	4.40%
R _{wp}	5.31%
GoF(χ ²)	2.28

b) Structure cristalline à basse température.

-échantillon recuit à 600°C.

La structure de $(\text{AgIn})_{0.5}\text{MnTe}_2$ (recuit à 600°C) a été déterminée à 1.2K. Comme dans le cas de $(\text{CuIn})_{0.5}\text{MnTe}_2$, la structure cristalline est celle de la blende $F\bar{4}3m$ et on observe une raie magnétique indexable $(1, \frac{1}{2}, 0)$. Plus loin on discutera l'ordre local antiferromagnétique associé à cette raie magnétique. Le domaine angulaire en dessous de 16° (2θ) a été exclu de l'affinement.

Le groupe d'espace $F\bar{4}3m$ et une fonction pseudo-Voigt ont été utilisés dans l'ajustement. La dépendance angulaire des largeurs à mi-hauteur a été décrite par la relation V.24. Le fond continu a été affiné par variation des coefficients d'un polynôme de degré 5 (équation V.28).

Au total, 15 paramètres ont été affinés dont un facteur d'échelle, un facteur global d'agitation thermique, le point zéro du diagramme, le paramètre de la maille, les trois coefficients U, V, W, le facteur d'asymétrie, les six coefficients du polynôme utilisé pour décrire la dépendance angulaire du fond continu et le facteur η de la fonction pseudo-Voigt. La valeur de η obtenue ($\eta = 0.30$) montre le caractère Gaussien des profils de raies de diffraction. La figure V.17 représente le diagramme de Rietveld final correspondant à l'affinement de $(\text{AgIn})_{0.5}\text{MnTe}_2$ recuit à 600°C. L'affinement a convergé vers les facteurs de profil $R_p = 4.25\%$, $R_{wp} = 5.21\%$ et de structure $R_F = 2.65\%$ et $R_B = 4.41\%$. Les détails cristallographiques et les résultats de l'affinement sont donnés dans le tableau V.14.

-échantillon recuit à 300°C.

La structure de $(\text{AgIn})_{0.5}\text{MnTe}_2$ (recuit à 300°C) a été déterminée à 1.2 K. Comme dans le cas précédent, on observe un pic diffus très large dû à un ordre antiferromagnétique. Le diagramme de poudre a été affiné, en excluant le domaine angulaire correspondant à la partie magnétique (en dessous de 16° (2θ)), dans le groupe d'espace $F\bar{4}3m$. Pour la modélisation des profils de raies on a utilisé la fonction pseudo-Voigt.

Au total, 15 paramètres variables ont été ajustés dans l'étape finale de l'affinement : un facteur d'échelle, un paramètre caractérisant la dépendance angulaire du facteur de forme η de

la fonction de pseudo-Voigt, les coefficients décrivant la variation angulaire de FWHM selon la relation V.24, le point zéro du diagramme, un paramètre d'asymétrie, six coefficients de la description polynomiale du fond continu (équation V.28), le paramètre de la maille et le facteur global d'agitation thermique.

L'ajustement final du modèle calculé à ces données expérimentales est représenté sur la figure V.18. Les facteurs de reliabilité correspondants jugés satisfaisants $R_F = 1.46\%$, $R_B = 2.56\%$, $R_p = 4.16\%$ et $R_{wp} = 5.18\%$, ainsi que autres données utiles, sont regroupés dans le tableau V.15.

Tableau V.14: Détail de l'affinement par la méthode de Rietveld (AgIn)_{0.5}MnTe₂ (recuit à 600°C) à 1.2K.

a (Å)	6.3627(2)
V (Å ³)	257.59
Pas (°2θ)	0.05
S	0.1200(1)x10 ⁻³
ze	0.010(1)
Groupe d'espace	F $\bar{4}$ 3 m
Domaine angulaire (°2θ)	6-122
Domaines angulaires exclus (°2θ)	6-15.95 100.05-122
B (Å ²)	0.31(2)
η	0.30(2)
P	0.032(2)
U	0.477(15)
V	-0.549(78)
W	0.215(5)
Nombre de réflexions	35
R _F	2.65%
R _B	4.41%
R _p	4.25%
R _{wp}	5.21%
GoF(χ ²)	2.12

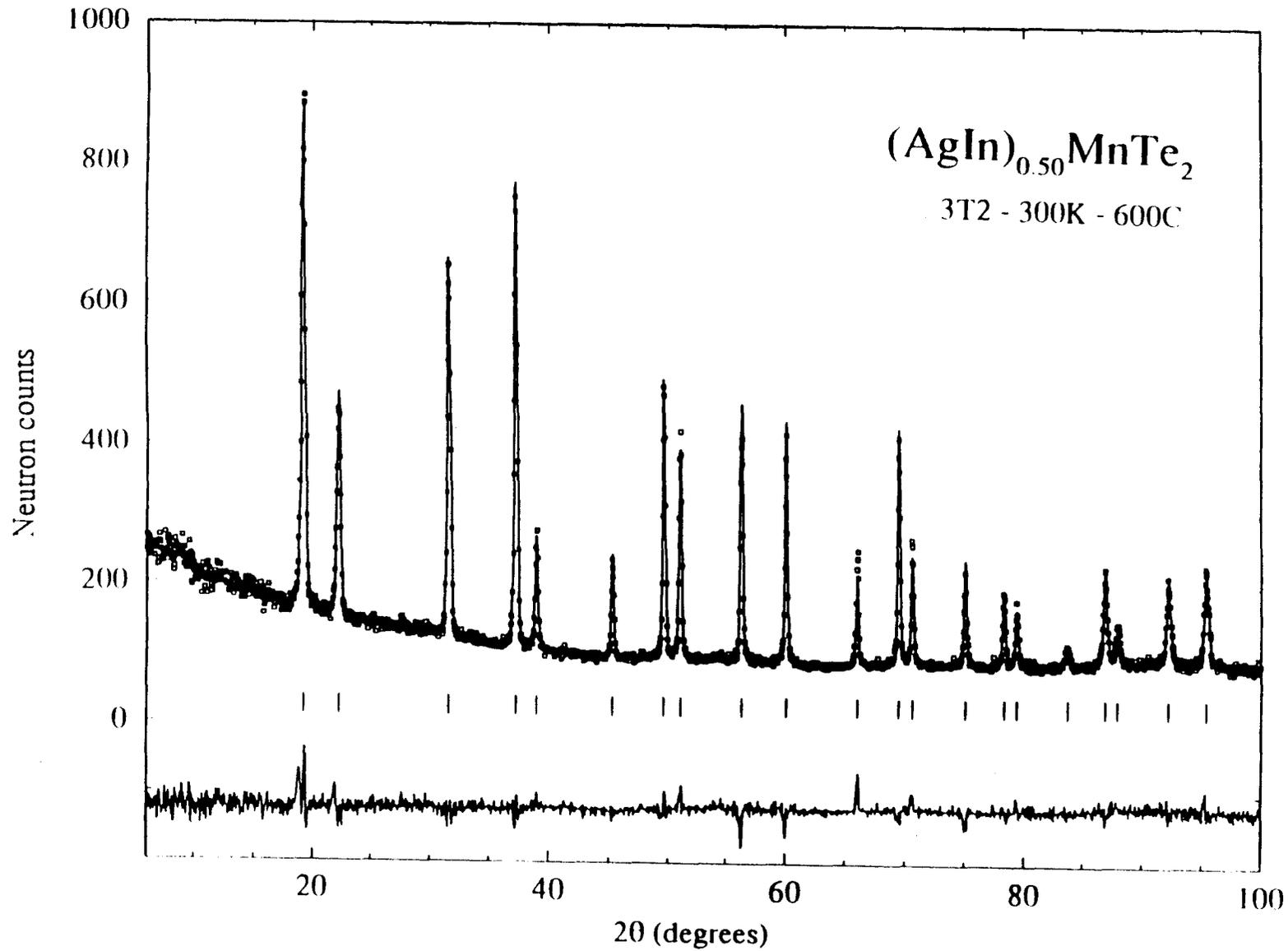


Figure V.15: Diagramme de Rietveld final correspondant à l'affinement à $T = 300\text{K}$ de $(\text{AgIn})_{0.5}\text{MnTe}_2$ recuit à 600°C . Les données observées sont en carrés, le diagramme calculé en trait continu; la courbe différence figure en dessous.

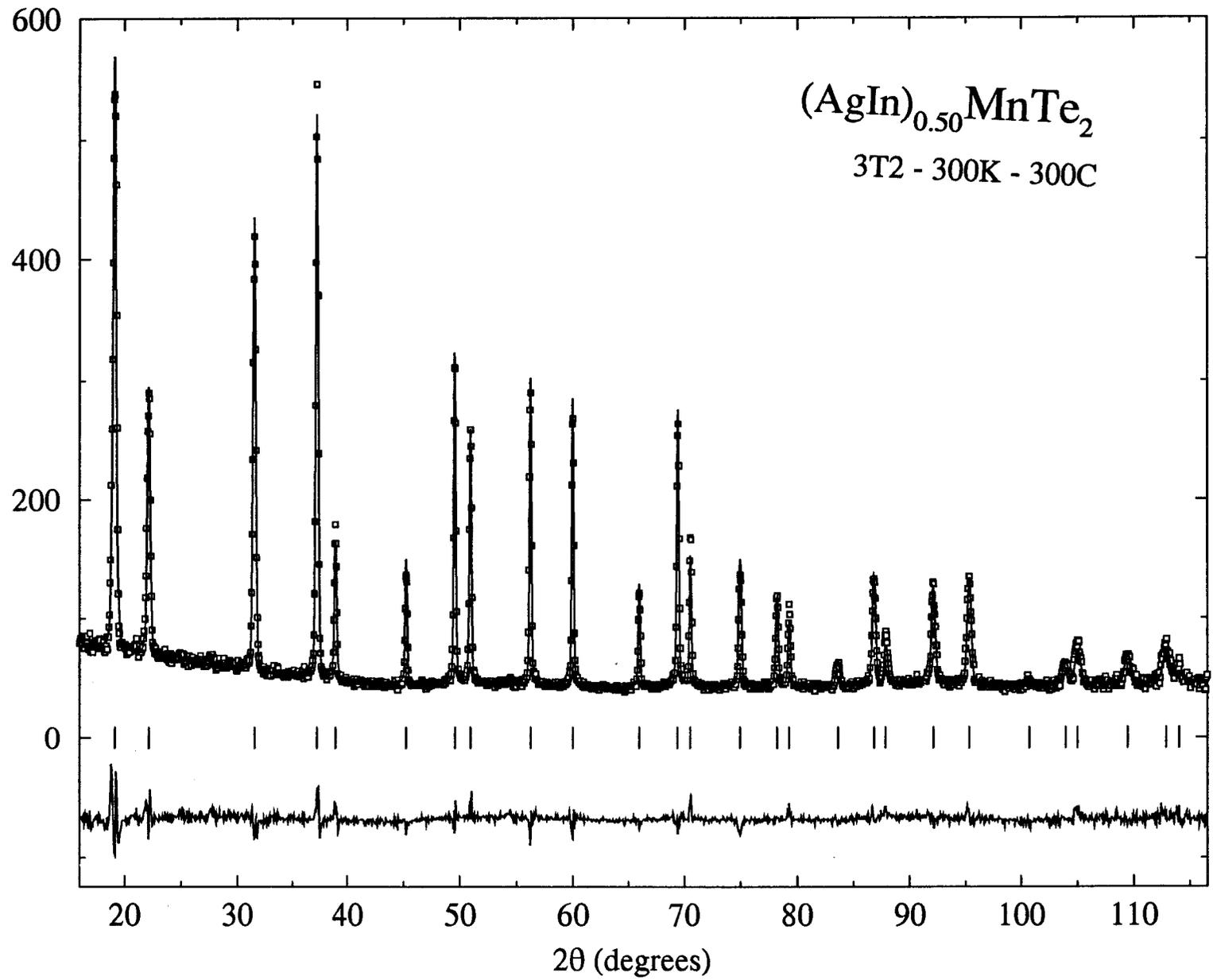


Figure V.16: Diagramme de Rietveld final correspondant à l'affinement à $T = 300\text{K}$ de $(\text{AgIn})_{0.5}\text{MnTe}_2$ recuit à 300°C . Les données observées sont en carrés, le diagramme calculé en trait continu; la courbe différence figure en dessous.

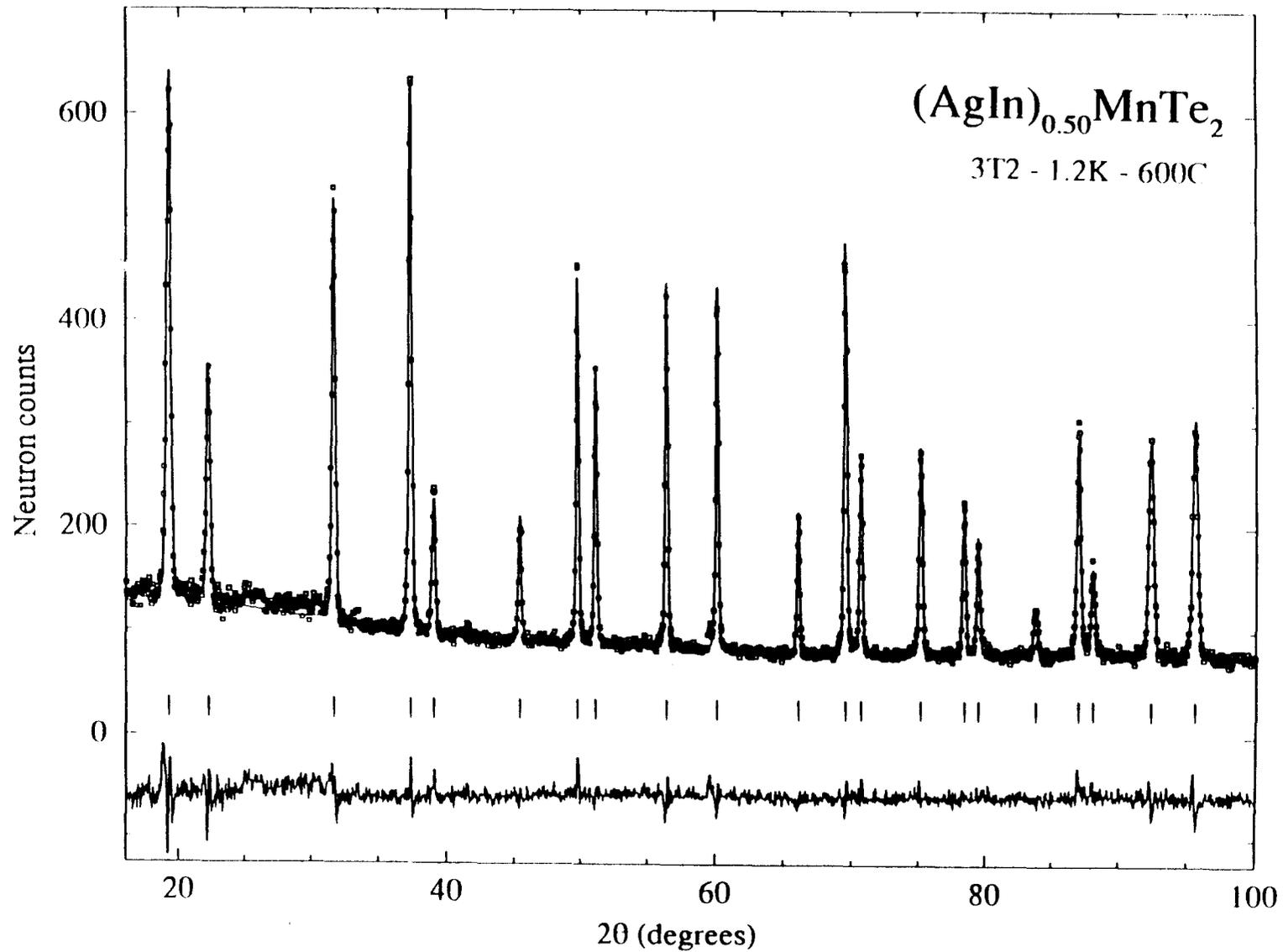


Figure V.17: Diagramme de Rietveld final correspondant à l'affinement à $T = 1.2\text{K}$ de $(\text{AgIn})_{0.5}\text{MnTe}_2$ recuit à 600°C . Les données observées sont en carrés, le diagramme calculé en trait continu; la courbe différence figure en dessous.

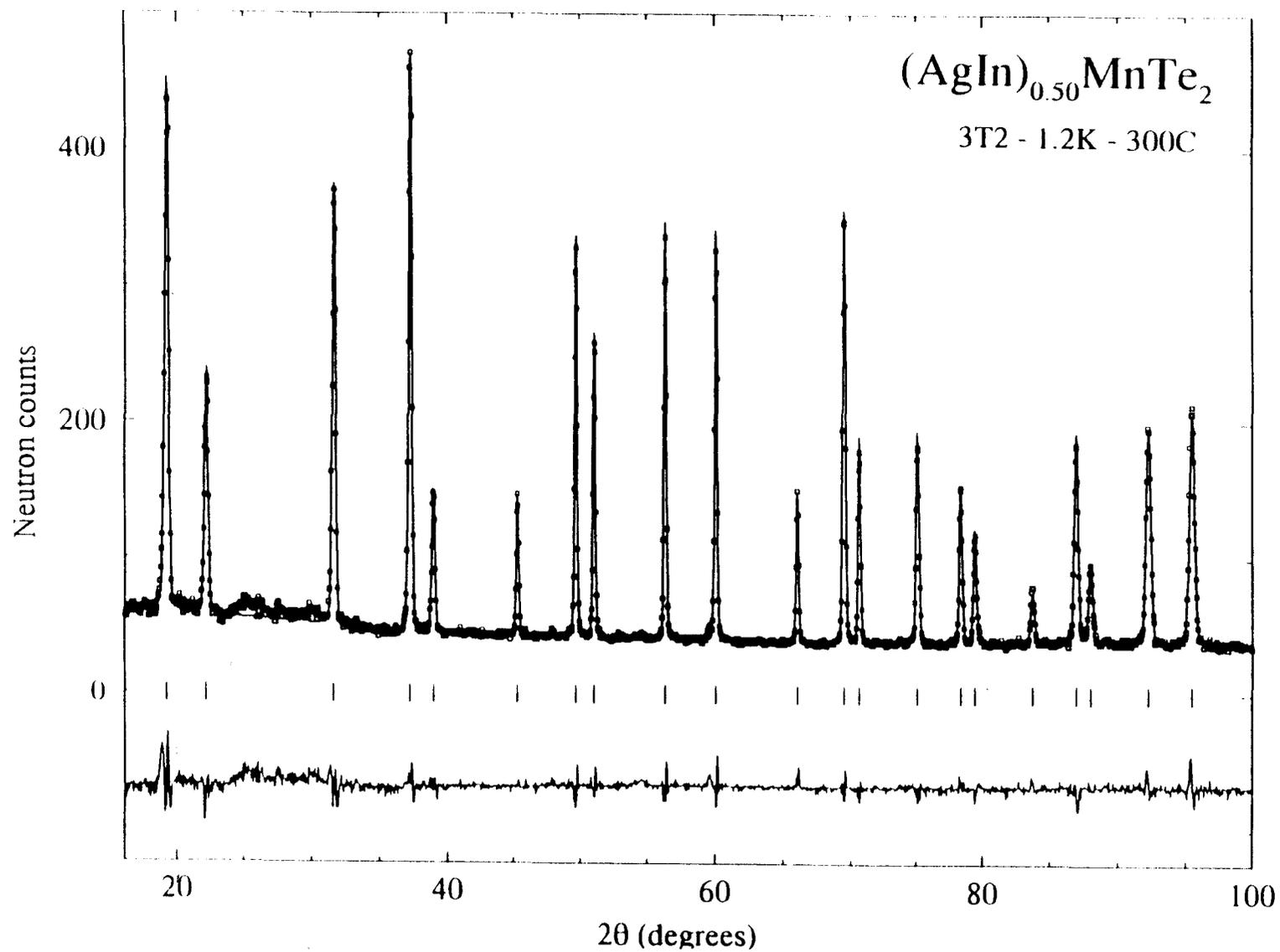


Figure V.18: Diagramme de Rietveld final correspondant à l'affinement à $T = 1.2\text{K}$ de $(\text{AgIn})_{0.5}\text{MnTe}_2$ recuit à 300°C . Les données observées sont en carrés, le diagramme calculé en trait continu; la courbe différence figure en dessous.

Tableau V.15: Détail de l'affinement par la méthode de Rietveld (AgIn)_{0.5}MnTe₂ (recuit à 300°C) à 1.2K.

a (Å)	6.3657(2)
V (Å ³)	257.95
Pas (°2θ)	0.05
S	0.0900(1)x10 ⁻³
ze	0.009(1)
Groupe d'espace	F $\bar{4}$ 3 m
Domaine angulaire (°2θ)	6-121.3
Domaines angulaires exclus (°2θ)	6-15.95 100.05-121.3
B (Å ²)	0.29(2)
η	0.20(2)
P	0.033(4)
U	0.536(12)
V	-0.598(13)
W	0.212(4)
Nombre de réflexions	35
R _F	1.46%
R _B	2.56%
R _p	4.16%
R _{wp}	5.18%
GoF(χ ²)	2.29

V.5.3.2 (AgIn)_{0.85}Mn_{0.30}Te₂.

a) Structure cristalline à température ambiante.

Le diagramme de diffraction de (AgIn)_{0.85}Mn_{0.30}Te₂ a été enregistré à température ambiante sur le diffractomètre 3T2 avec un pas de 0.05°(2θ) et sur le domaine angulaire 6-100°(2θ). Contrairement au cas (CuIn)_{0.85}Mn_{0.30}Te₂, il n'existe pas de raie caractéristique d'une surstructure de type chalcopyrite (en particulier la première de ces raies, $(10\frac{1}{2})$, est absente). L'affinement du spectre nucléaire a donc été initialement réalisé dans le cadre ZnS, structure désordonnée (1^{er} affinement ci-dessous).

1^{er} affinement. Le modèle de départ est une structure du type ZnS (blende) désordonnée et déformée de façon quadratique: groupe d'espace $I\bar{4}m2$. Une fonction pseudo-Voigt a été utilisée pour représenter les profils des raies, l'affinement du facteur de forme η a finalement conduit à une valeur de 0.45. Les coefficients U, V, W de l'équation V.24 ont été estimés à partir d'un ensemble de réflexions bien résolues. Le fond continu a été évalué point par point, donc en tenant compte de ses oscillations. Cette modulation du bruit de fond est liée à l'ordre à courte portée des cations.

Au total, 10 paramètres ont été affinés: le facteur d'échelle, le zéro du diagramme, les paramètres de la maille, le facteur global d'agitation thermique, les trois coefficients U, V, W, le facteur d'asymétrie et le paramètre η de la fonction pseudo-Voigt. Les données cristallographiques ainsi que les détails de l'affinement sont rassemblés dans le tableau V.16. Les facteurs d'accord relatifs au modèle structural, $R_B = 4.85\%$ et $R_F = 5.11\%$ et les facteurs de profil $R_p = 4.48\%$ et $R_{wp} = 5.43\%$ ont été jugés satisfaisants. La figure V.19 montre le diagramme de Rietveld final correspondant à l'affinement de (AgIn)_{0.85}Mn_{0.30}Te₂ à température ambiante.

Tableau V.16: Détail de l'affinement par la méthode de Rietveld (AgIn)_{0.85}Mn_{0.30}Te₂ (recuit à 400°C) à température ambiante.

a (Å)	4.5395(2)
c (Å)	6.3213(3)
c/a√2	0.985
V (Å ³)	130.264
Pas (°2θ)	0.05
S	2.040(15)×10 ⁻³
ze	-0.015(1)
Groupe d'espace	I $\bar{4}$ m 2
Domaine angulaire (°2θ)	6-100
B (Å ²)	1.83(2)
η	0.45(2)
P	0.025(4)
U	0.574(20)
V	-0.549(26)
W	0.194(6)
Nombre de réflexions	53
R _F	5.11%
R _B	4.85%
R _p	4.48%
R _{wp}	5.43%
GoF(χ ²)	1.69

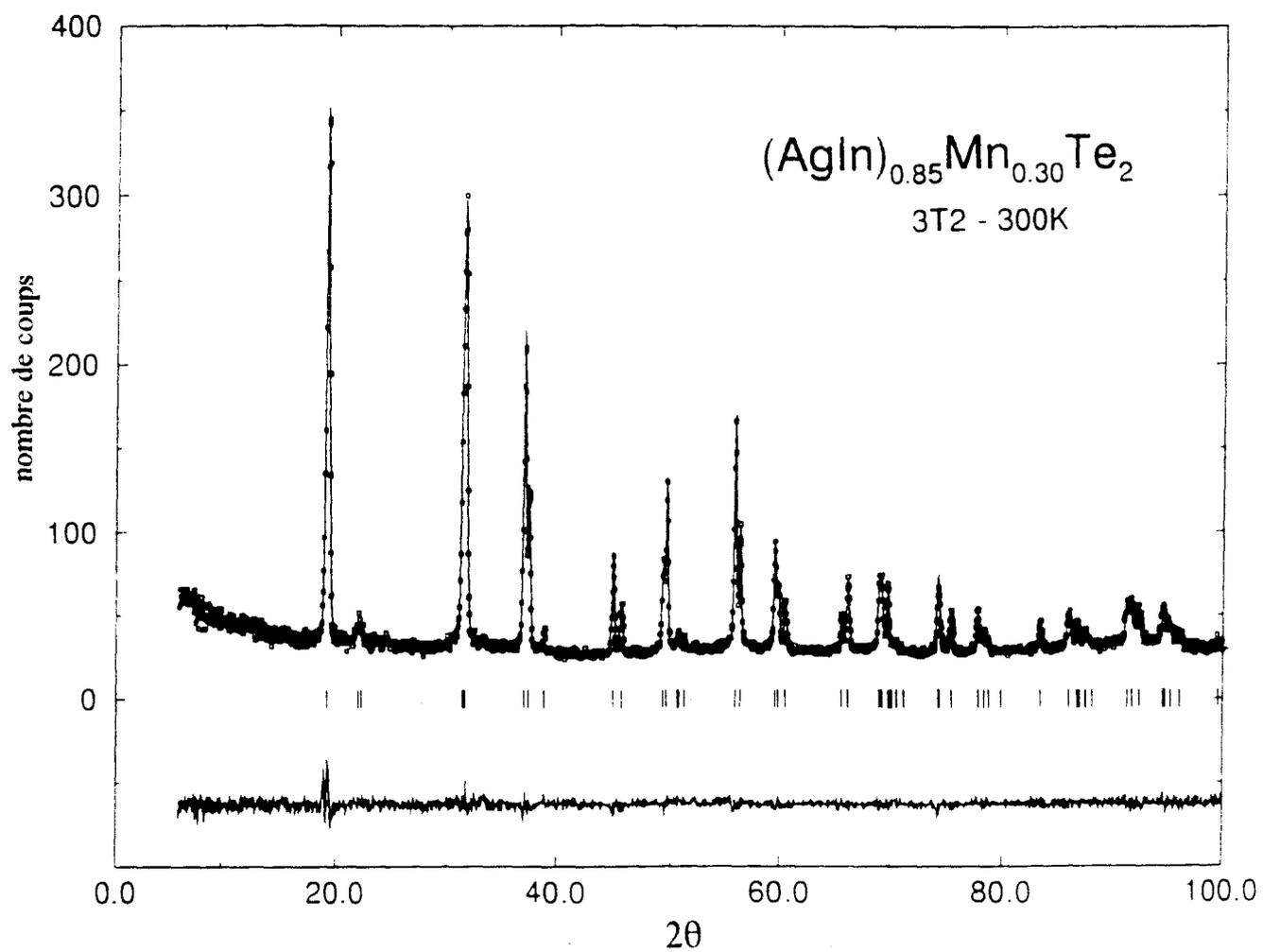


Figure V.19: (AgIn)_{0.85}Mn_{0.30}Te₂ Diagramme de Rietveld final correspondant à l'affinement dans le groupe d'espace I $\bar{4}$ m 2 ZnS.

Ces résultats cependant présentent une contradiction certaine: pourquoi le rapport des paramètres c/a (résultat obtenu: 0.985) est-il différent de 1 (cas cubique) alors que la répartition des atomes Ag, In, Mn est parfaitement désordonnée?

Le facteur de structure de la chalcopyrite CuFeSe_2 $I\bar{4}2d$ s'écrit:

$$F_N(h,k,l) = \left[1 + (-1)^h e^{2\pi i l / 4} \right] \left[b_A + (-1)^l b_B + \left[1 + (-1)^l \right] e^{2\pi i l / 4} b_C \right] + \dots$$

$$\dots 2b \left[\cos(h+k) \frac{\pi}{2} e^{-2\pi i l / 8} + \cos(h-k) \frac{\pi}{2} e^{-2\pi i l / 8} \right]$$

Règle de sélection: $h+k+l$ pair

Pour le cas où l est impair $\rightarrow h+k$ impair ($h-k$ est également impair).

On a alors:

$$F_N(hkl) = \left[1 + (-1)^h e^{\frac{\pi}{2} i l} \right] [b_A - b_B]$$

\Leftrightarrow

$$F_N \cdot F_N^*(hkl) = 2(b_A - b_B)^2$$

Donc pour le cas particulier de la raie $(10\frac{1}{2}) \Leftrightarrow (101) \Leftrightarrow l$ impair nous avons que cette

raie existe seulement lorsque $b_A \neq b_B$.

$$\begin{cases} \text{CuInTe}_2; \frac{c}{a} = 2 \Rightarrow (\text{CuIn})_{0.85} \text{Mn}_{0.30} \text{Te}_2 \Rightarrow b_A \neq b_B \\ \text{AgInTe}_2; \frac{c}{a} \neq 2 \Rightarrow (\text{AgIn})_{0.85} \text{Mn}_{0.30} \text{Te}_2 \Rightarrow b_A = b_B \end{cases}$$

La solution proposée pour $(\text{AgIn})_{0.85} \text{Mn}_{0.30} \text{Te}_2$ (analyse de profil $T = 300\text{K}$) est la suivante:

A: $(1/2)0.85 \text{ Ag} + (1/2)0.85 \text{ In} + (1/2)0.30 \text{ Mn}$

B: $(1/2)0.85 \text{ Ag} + (1/2)0.85 \text{ In} + (1/2)0.30 \text{ Mn}$

Cette solution vérifie la condition $b_A = b_B$, mais on n'explique pas dans ce cas (sites A et B équivalents) pourquoi le rapport c/a est $\neq 2$.

Nous allons maintenant montrer que la diffraction de neutrons n'apporte pas, dans notre cas, de réponse unique au problème ($b_A = b_B$) que nous nous posons.

$$\text{On a } b_A = N_{\text{Ag}} b_{\text{Ag}} + N_{\text{In}} b_{\text{In}} + N_{\text{Mn}} b_{\text{Mn}}$$

$$\text{et } b_B = (0.85 - N_{\text{Ag}}) b_{\text{Ag}} + (0.85 - N_{\text{In}}) b_{\text{In}} + (0.30 - N_{\text{Mn}}) b_{\text{Mn}}$$

où N_i et b_i représentent respectivement les taux d'occupation et les longueurs de diffusion neutronique des atomes $i = \text{Ag, In, Mn}$; avec

$$0 \leq N_{\text{Ag}} \leq 0.85$$

$$0 \leq N_{\text{In}} \leq 0.85$$

$$0 \leq N_{\text{Mn}} \leq 0.30$$

et

$$N_{\text{Ag}} + N_{\text{In}} + N_{\text{Mn}} = 1$$

Si on remplace les valeurs des longueurs de diffusion neutronique $b_{\text{Ag}} = 0.582$; $b_{\text{In}} = 0.407$; $b_{\text{Mn}} = -0.373$ (tableau V.1); on a alors un système linéaire de 2 équations à 2 inconnues, en fonction du paramètre N_{Mn} :

$$\begin{cases} 0.592N_{\text{Ag}} + 0.407N_{\text{In}} = 0.369 + 0.373N_{\text{Mn}} \\ N_{\text{Ag}} + N_{\text{In}} = 1 - N_{\text{Mn}} \end{cases}$$

dont la solution testée est montrée sur la figure V.20. On voit clairement sur cette figure que la solution n'est pas unique.

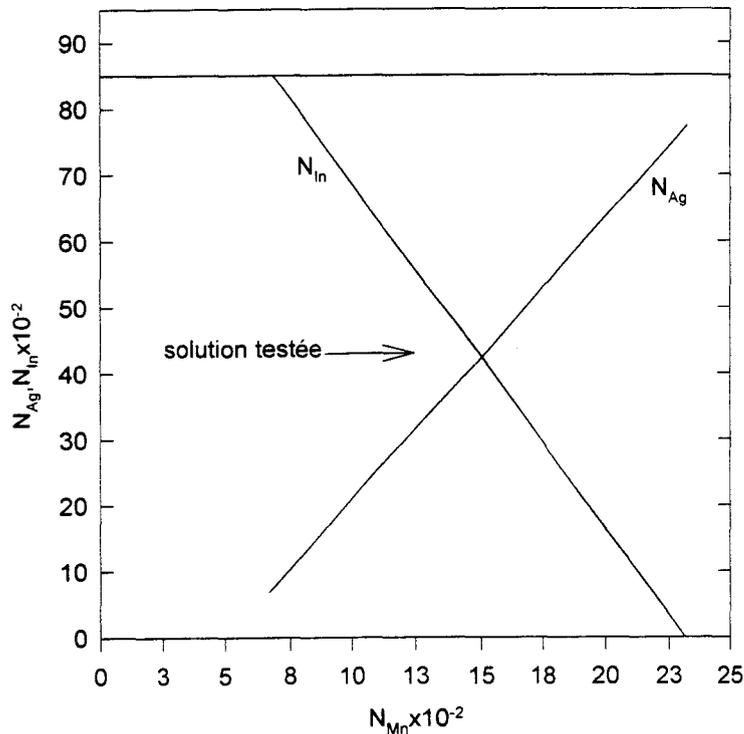


Figure V.20: $(\text{AgIn})_{0.85}\text{Mn}_{0.30}\text{Te}_2$.

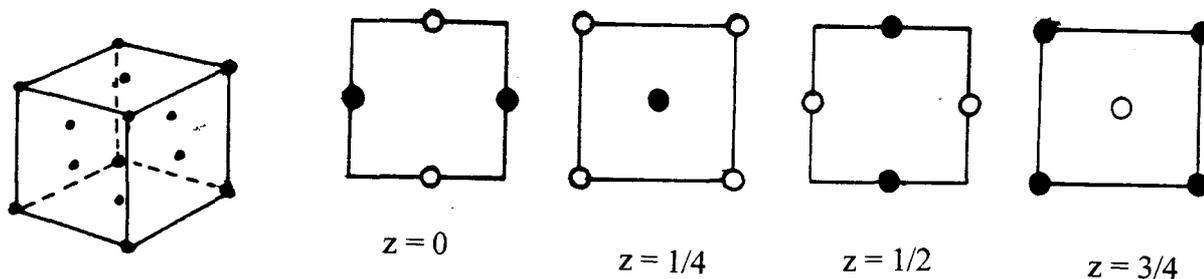
Dans le tableau ci-dessous sont rassemblés les solutions "extrêmes" et "intermédiaires":

Tableau V.17

	Solution "extrême"	Solution "intermédiaire"	Solution "extrême"
N_{In}	0	0.425	0.85
N_{MN}	0.2315	0.150	0.0685
N_{Az}	0.7685	0.425	0.0815
	$\Sigma = 1$	$\Sigma = 1$	$\Sigma = 1$

Stabilité des structures magnétiques colinéaires.

Auquel cas, le réseau des ions Mn^{+2} n'est plus cfc.



Dans un réseau cfc chaque ions Mn est entouré par 4 premiers voisins à une distance ($a\sqrt{2}/2$) et 6 deuxièmes voisins à une distance (a). J_{NN} représente l'intégrale d'échange entre les premiers voisins et J_{NNN} l'échange entre les deuxièmes voisins. Nous avons donc les domaines de stabilité suivants:

$$\mathbf{F} \quad -4 J_{NN} - 6 J_{NNN}$$

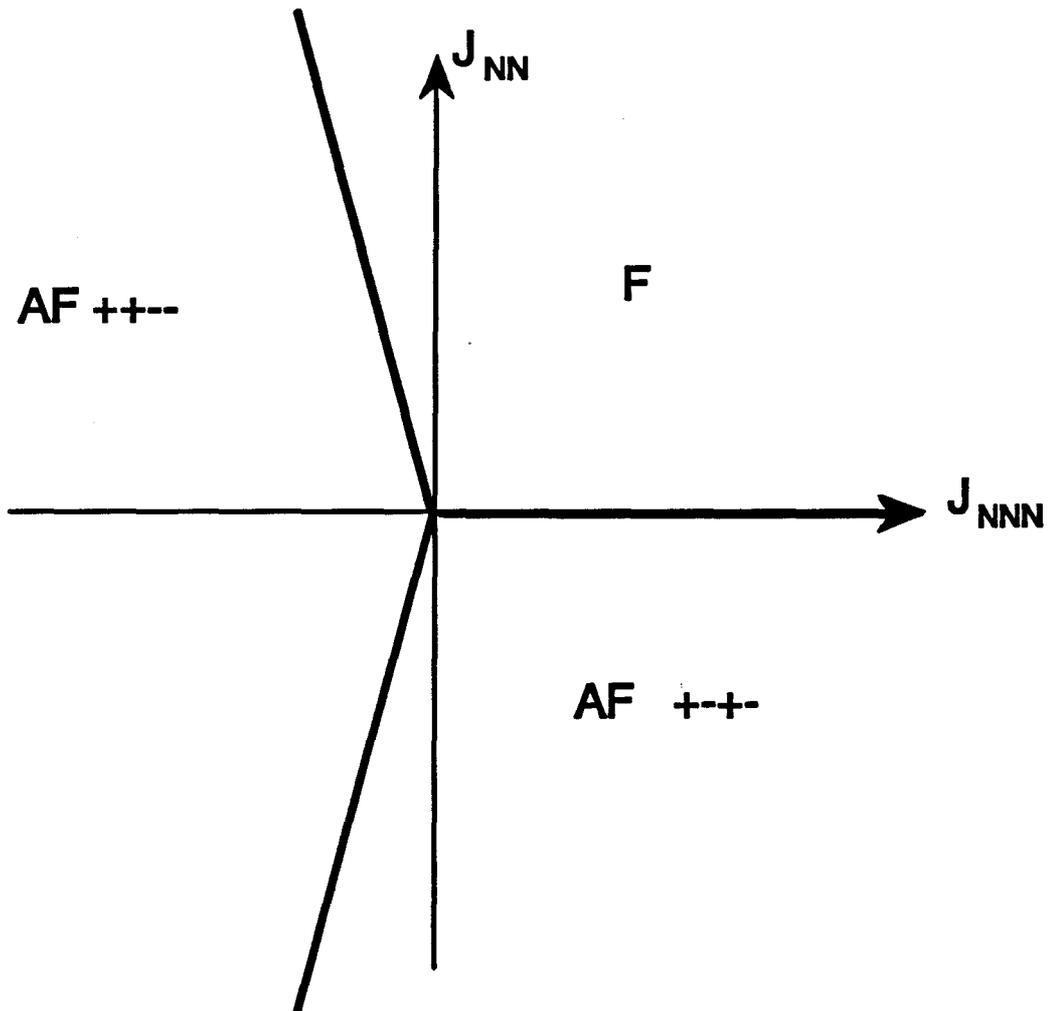
$$\mathbf{AF} \text{ + - + - } \quad 4 J_{NN} - 6 J_{NNN}$$

$$\mathbf{AF} \text{ + + - - } \quad -2 J_{NNN}$$

On a:

$$\left\{ \begin{array}{l} J_{\text{NNN}} > 0 \Rightarrow \begin{cases} J_{\text{NN}} > 0 \Rightarrow \text{F} \\ J_{\text{NN}} < 0 \Rightarrow \text{AF } + - + - \Rightarrow \text{AFI} \end{cases} \\ J_{\text{NNN}} < 0 \Rightarrow \begin{cases} -1.5 \leq \frac{J_{\text{NN}}}{J_{\text{NNN}}} \leq 1.5 \Rightarrow \text{AF } + + - - \Rightarrow \text{AFII} \\ \left| \frac{J_{\text{NN}}}{J_{\text{NNN}}} \right| > 1.5 \Rightarrow \begin{cases} J_{\text{NN}} > 0 \Rightarrow \text{F} \\ J_{\text{NN}} < 0 \Rightarrow \text{AF } + - + - \Rightarrow \text{AFIII} \end{cases} \end{cases} \end{array} \right.$$

Ce que l'on résume dans le diagramme ci-dessous:



2^{ème} affinement: Dans ce cas pour affiner on a choisi une structure chalcopyrrite CuFeS_2 $I\bar{4}2d$, avec une répartition:

$$\text{site Cu (4a)} \Rightarrow N_{\text{In}} = 0$$

$$N_{\text{Ag}} = 0.7685$$

$$N_{\text{Mn}} = 0.2315$$

$$\text{site Fe (4b)} \Rightarrow N_{\text{In}} = 0.85$$

$$N_{\text{Ag}} = 0.0685$$

$$N_{\text{Mn}} = 0.0815$$

(voir solution "extrême" tableau V.17).

Pour la modélisation de profil de raie on a utilisé une fonction pseudo-Voigt ($\eta = 0.44$). Le fond continu a été évalué point par point dans des zones où la contribution des pics de Bragg est négligeable.

Au total 12 paramètres ont été affinés: le facteur d'échelle, le zéro du diagramme, les paramètres cristallins, les coefficients U, V, W, le facteur d'asymétrie, le facteur de forme η , la composante x de la position atomique du Te et les taux d'occupation des cations avec des contraintes imposés par la stoechiométrie.

L'ajustement final du modèle calculé à ces données expérimentales est représenté sur la figure V.21. Les facteurs de reliabilité $R_F = 6.19\%$, $R_B = 4.99\%$, $R_p = 4.49\%$, et $R_{wp} = 5.40\%$, ainsi que d'autres données utiles sont regroupés dans le tableau V.18.

La même hypothèse a été utilisée à $T = 300 \text{ K}$, pour un deuxième échantillon de la même composition. Cette expérience a été réalisée sur le spectromètre G42 ($\lambda = 2.4525 \text{ \AA}$). Les résultats, pratiquement identiques [voir figure V.22], sont donnés dans le tableau V.19

Tableau V.18: Détail de l'affinement par la méthode de Rietveld $(\text{AgIn})_{0.85}\text{Mn}_{0.30}\text{Te}_2$ (recuit à 400°C) à température ambiante.

a (Å)	6.4199(3)
c (Å)	12.6428(7)
c/a	1.9693(2)
V (Å ³)	521.068
Pas (°2θ)	0.05
S	2.001(4)×10 ⁻³
ze	-0.014(4)
Groupe d'espace	I $\bar{4}$ 2 d
Domaine angulaire (°2θ)	6-110
B (Å ²)	1.80(7)
η	0.44(2)
P	0.025(4)
U	0.571(27)
V	-0.547(23)
W	0.194(6)
Nombre de réflexions	163
R _F	6.19%
R _B	4.99%
R _p	4.49%
R _{wp}	5.40%
GoF(χ ²)	1.50

Tableau V.19: Détail de l'affinement par la méthode de Rietveld (AgIn)_{0.85}Mn_{0.30}Te₂ (recuit à 400°C) à température ambiante [échantillon 2 G42].

a (Å)	6.4332(3)
c (Å)	12.6632(7)
c/a	1.9684(2)
V (Å ³)	524.084
Pas (°2θ)	0.05
S	4.7898(1)×10 ⁻³
ze	0.180(2)
Groupe d'espace	I $\bar{4}$ 2 d
Domaine angulaire (°2θ)	4-147
B (Å ²)	2.15(2)
η	0.39(6)
U	0.064(11)
V	-0.072(93)
W	0.189(3)
Nombre de réflexions	45
R _F	6.99%
R _B	5.32%
R _p	10.8%
R _{wp}	13.0%
GoF(χ ²)	1.17

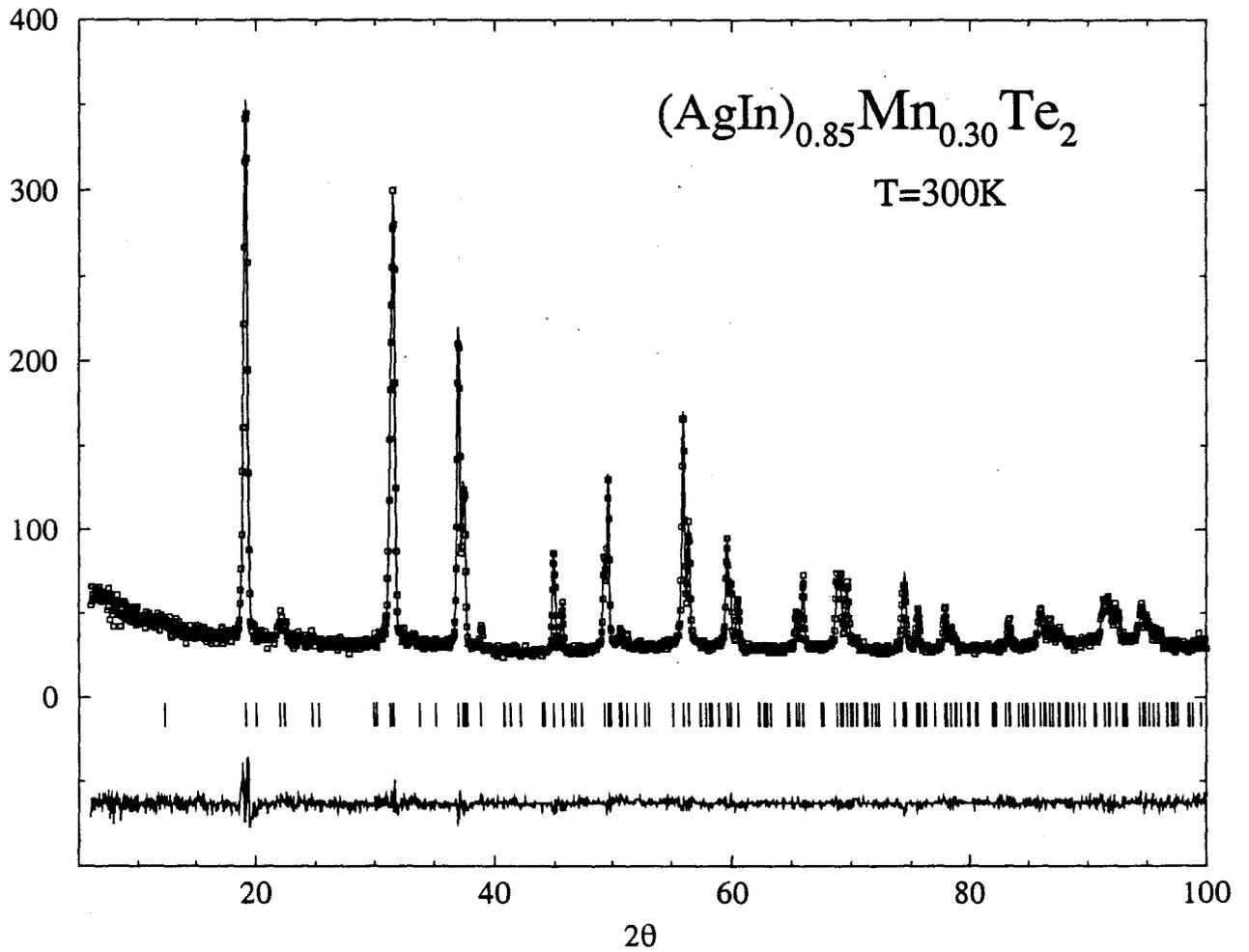


Figure V.21: $(\text{AgIn})_{0.85}\text{Mn}_{0.30}\text{Te}_2$. Diagramme de Rietveld final correspondant à l'affinement dans le groupe d'espace $I\bar{4}2d$ ($T = 300\text{K}$).

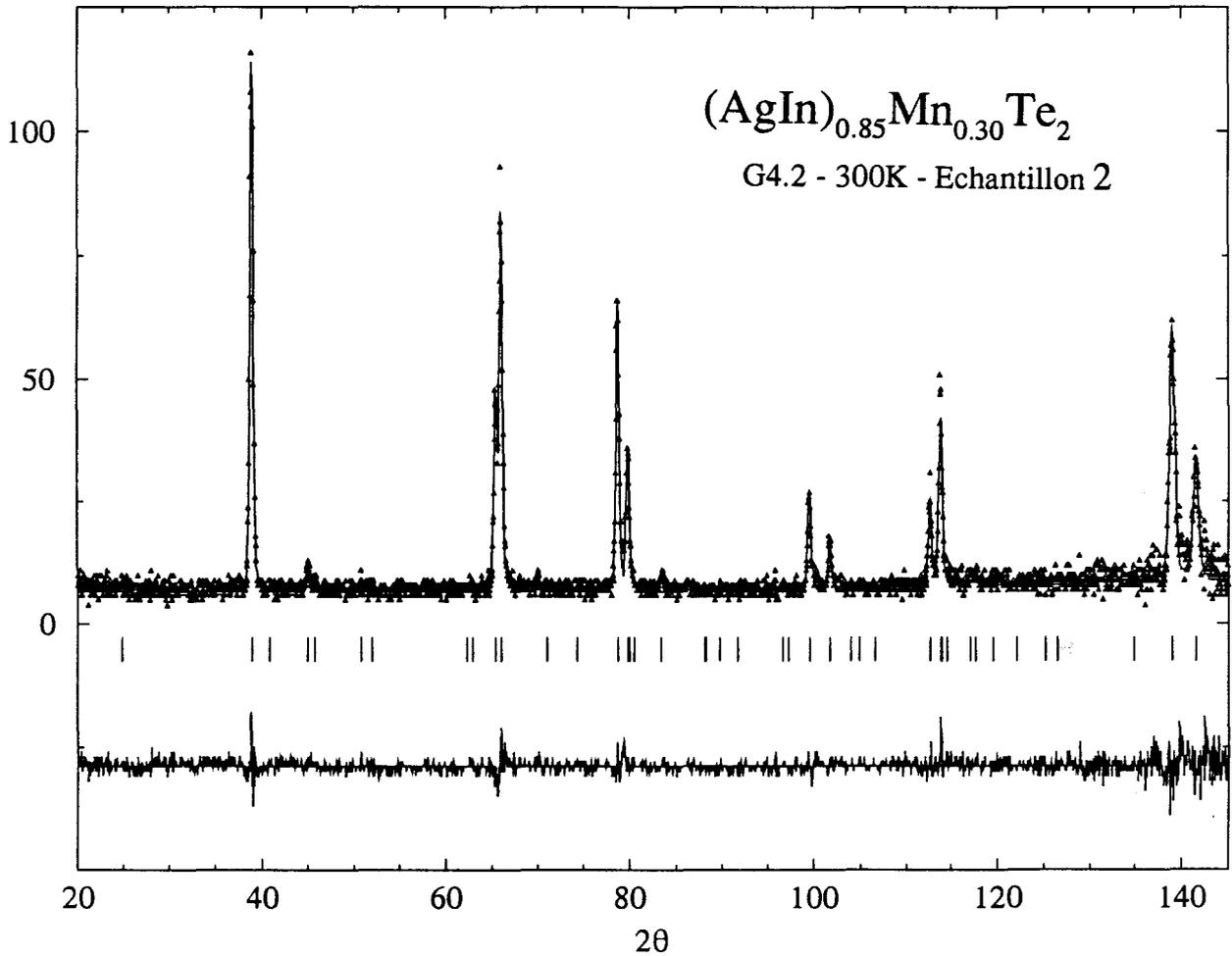


Figure V.22: $(\text{AgIn})_{0.85}\text{Mn}_{0.30}\text{Te}_2$. [échantillon 2 G42]. Diagramme de Rietveld final correspondant à l'affinement dans le groupe d'espace $I\bar{4}2d$ ($T = 300\text{K}$).

b) Structure cristalline à basse température.

Le diagramme de poudre de $(\text{AgIn})_{0.85}\text{Mn}_{0.30}\text{Te}_2$ a été enregistré à 7K, en mode pas à pas sur le diffractomètre 3T2 avec un pas de $0.05^\circ(2\theta)$ et pour le domaine angulaire $6-121.50^\circ(2\theta)$.

Pour affiner, on a choisi la même structure du type ZnS (blende) désordonnée et déformée de façon quadratique ($I\bar{4}m2$), utilisée pour le premier affinement du diagramme à température ambiante. La modélisation de profil de raie a été réalisée par une fonction pseudo-Voigt; la valeur du facteur η ($\eta = 0.39$) obtenue au terme de l'affinement, révèle la tendance Gaussienne des raies de diffraction. La dépendance angulaire de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction a été décrite par la forme quadratique usuelle (équation V.24). Les valeurs initiales de U, V, W ont été calculées à partir des composantes individuelles de Bragg obtenues lors de la décomposition du diagramme de poudre. Le bruit de fond a été affiné par variation des coefficients d'un polynôme de degré 5 (relation V.28).

Au total 16 paramètres variables ont été engagés dans la phase finale de l'affinement: le facteur global d'agitation thermique isotrope, le facteur d'échelle, le point zéro du diagramme, les paramètres de la maille, le paramètre d'asymétrie, les trois coefficients U, V, W, le facteur de forme η de la fonction pseudo-Voigt et les six coefficients définissant la variation angulaire du fond continu.

Les données cristallographiques ainsi que les détails de l'affinement sont rassemblés dans le tableau V.20. Les facteurs d'accord relatifs $R_F = 4.71\%$ et $R_B = 5.19\%$ et les facteurs de profil $R_p = 4.75\%$ et $R_{wp} = 5.08\%$ ont été jugés satisfaisants. La figure V.19 rend compte de l'affinement structural à 7K, par la méthode de Rietveld, de $(\text{AgIn})_{0.85}\text{Mn}_{0.30}\text{Te}_2$.

c) Evolution de la structure magnétique avec la température.

Un diagramme de diffraction à plus basse température ($T = 1.54\text{K}$) a été enregistré sur le diffractomètre G.43. La figure V.24 montre comment varie en fonction de la température l'intensité de la première raie nucléaire $(111)_N$ de $(\text{AgIn})_{0.85}\text{Mn}_{0.30}\text{Te}_2$. En suivant le sommet de cette raie en fonction de la température, on constate que cette courbe a l'allure d'une fonction

de Brillouin. Il est possible de déterminer la température d'ordre magnétique $T_N \cong 75\text{K}$. Au-dessous de T_N , il y a donc superposition d'une raie magnétique sur la raie nucléaire $(111)_N$.

L'affinement du spectre précédent ($3T2 \Rightarrow T = 7\text{K}$) a donc été repris, en supposant l'existence d'une contribution magnétique.

d) Structures cristalline et magnétique à $T = 7\text{K}$.

Les résultats de cet affinement sont donnés dans le tableau V.20. Nous y avons fait l'hypothèse d'une structure cristalline "ZnS, désordonnée", par laquelle c/a est différent de 1 (déformation quadratique). Du point de vue structure magnétique une hypothèse ferromagnétique, imposée par l'existence de la raie 111 (notation cubique), a été considérée, avec un moment magnétique du manganèse soit parallèle ($\vec{M}_{//}$), soit perpendiculaire (\vec{M}_{\perp}) à l'axe \vec{C} de la structure cristalline. Les résultats du tableau V.20 ne permettent cependant pas de trancher entre les deux modèles ferromagnétiques proposés, la sélection s'effectuant presque sur une raie magnétique unique (111, en notation cubique), de faible intensité: le rapport des contributions magnétique et nucléaire est en effet inférieur à 2.5%.

Tableau V.20: Détail des affinements par la méthode de Rietveld (AgIn)_{0.85}Mn_{0.30}Te₂ à 7K.

	1 ^{er} affinement	2 ^{ème} affinement	2 ^{ème} affinement
		\bar{M}_J	\bar{M}_I
a (Å)	4.5325(2)	4.5325(1)	4.5325(1)
c(Å)	6.3207(3)	6.3208(2)	6.3208(2)
V (Å ³)	129.849	129.851	129.851
Pas (°2θ)	0.05	0.05	0.05
S	0.02320(19)	0.002291(17)	0.002280(18)
z	-0.016(1)	-0.0015(1)	-0.0015(1)
Groupe d'espace(N)	I $\bar{4}$ m 2	I $\bar{4}$ m 2	I $\bar{4}$ m 2
Groupe d'espace(M)	P 4	P 4	P 4
Domaine angulaire (°2θ)	6-121.55	6-121.55	6-121.55
B (Å ²)	0.42(2)	0.40(2)	0.39(2)
η	0.39(2)	0.39(1)	0.39(1)
P	0.037(4)	0.037(4)	0.037(4)
U	0.529(19)	0.534(16)	0.537(2)
V	-0.539(20)	-0.547(17)	-0.545(17)
W	0.201(5)	0.201(5)	0.202(5)
Nombre de réflexions	76	76	76
M(Mn)		3.0(8) μB	3.4(7) μB
R _F	4.71%	4.74%	4.68%
R _B	5.19%	5.33%	5.34%
R _p	4.75%	4.51%	4.49%
R _{wp}	5.08%	4.90%	4.90%
GoF(χ ²)	2.37	1.72	1.71
R _M (*)	-	6.82%	5.05%

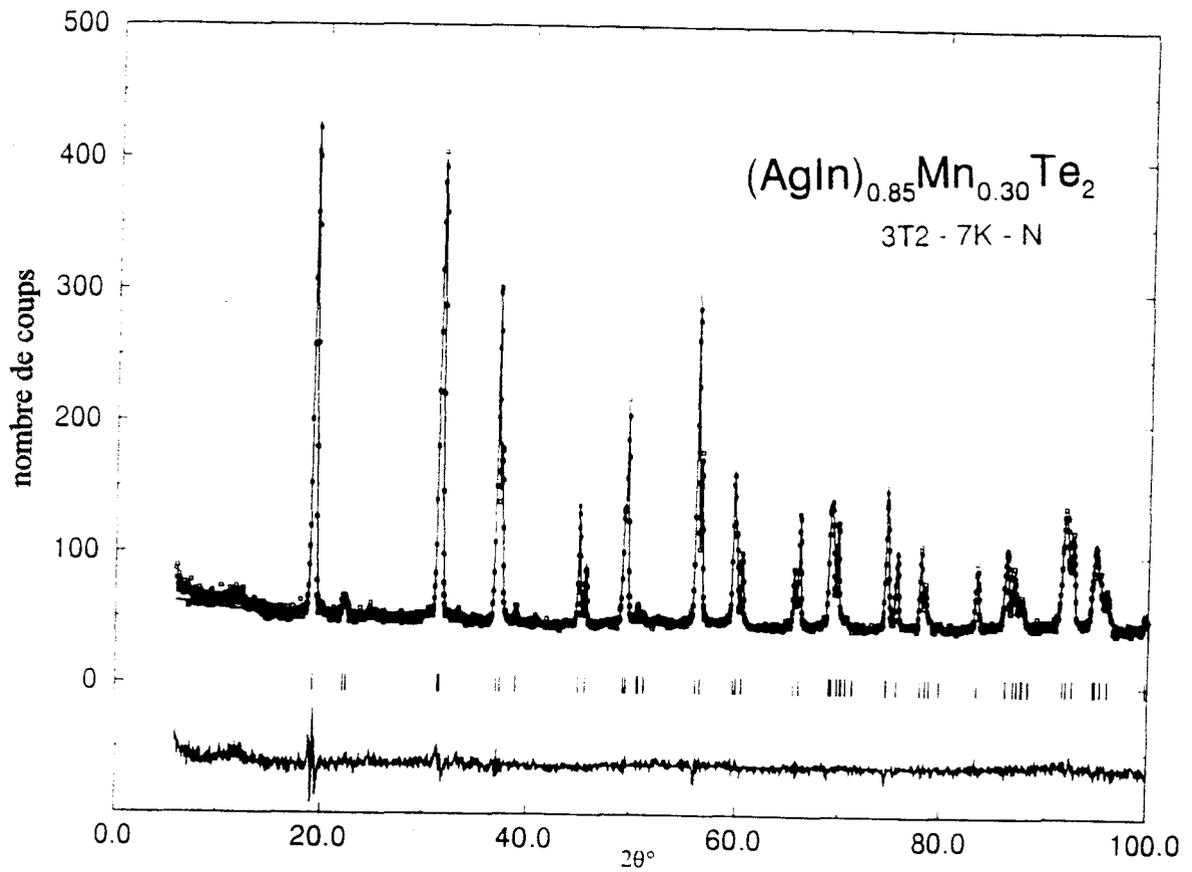


Figure V.23: $(\text{AgIn})_{0.85}\text{Mn}_{0.30}\text{Te}_2$ Diagramme de Rietveld final correspondant à l'affinement à 7K.

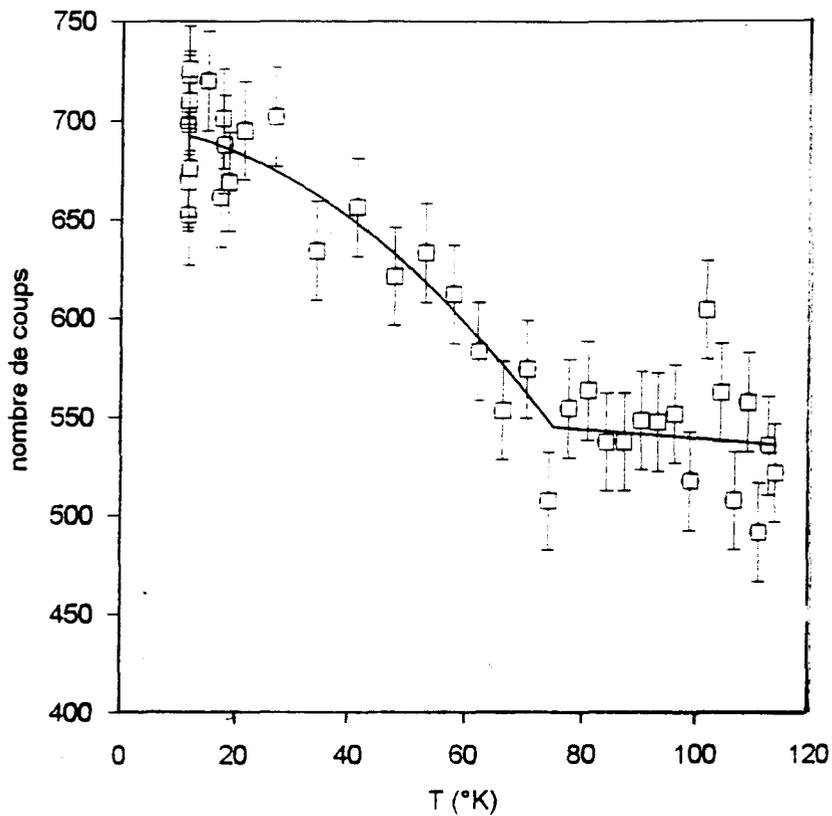


Figure V.24: $(\text{AgIn})_{0.85}\text{Mn}_{0.30}\text{Te}_2$ a) Variation avec la température de l'intensité au sommet de la raie $(111)_N$.

V.5.3.3 (AgIn)_{0.65}Mn_{0.70}Te₂

a) Structure cristalline à température ambiante.

Le diagramme de diffraction de (AgIn)_{0.65}Mn_{0.70}Te₂ a été enregistré à température ambiante sur le diffractomètre 3T2 [pas de 0.05° (2θ) et sur le domaine angulaire 6°-125.70° (2θ)].

On n'observe pas sur ce diagramme des raie de surstructure de type chalcopyrite. L'affinement est donc mené dans l'hypothèse d'une structure ZnS, désordonnée, avec un rapport $c/a \neq 1$, imposé par le dédoublement des raies à grand angle. Cet affinement n'est cependant pas satisfaisant, le rapport théorique des intensités des raies "éclatées" n'étant pas respecté expérimentalement: la figure V.25 montre ainsi l'éclatement de la raie 224. Le rapport théorique est de 2 (422, 242 d'une part, 224 d'autre part) alors que le rapport expérimental est voisin de 1.

Nous avons ainsi été conduits à affiner le diagramme expérimental dans l'hypothèse de coexistence de deux phases de type blende ZnS (groupe d'espace $I\bar{4}m2$). Les rapports des paramètres sont, pour la phase 1, < 1 , pour la phase 2, $= 1$. Une fonction de pseudo-Voigt a été utilisée pour modéliser les profils des raies; l'affinement du facteur η a finalement conduit à une valeur de 0.29. Le bruit de fond a été affiné par variation des coefficients d'un polynôme de degré 5 (équation V.28). Les trois paramètres qui décrivent la dépendance angulaire des largeurs à mi-hauteur (relation V.24) ont été fixés arbitrairement.

Au total 16 paramètres variables ont donc été engagés dans la phase finale de l'affinement: 2 facteurs d'échelle, le point zéro du diagramme, le facteur de forme η de la fonction pseudo-Voigt, les six coefficients définissant la variation angulaire du fond continu, le facteur global d'agitation thermique isotrope. On a affiné pour chaque phase les paramètres de maille et les taux d'occupation des cations avec des contraintes imposées par la stoechiométrie (AgIn)_{1-2z}Mn_{2z}Te₂. L'affinement a convergé vers les facteurs de profil globaux $R_p = 4.08\%$, $R_{wp} = 5.20\%$ et de structure, $R_F = 7.37\%$ et $R_B = 7.30\%$ pour la phase 1, et $R_F = 4.96\%$ et $R_B = 3.87\%$ pour la phase 2. Ces facteurs d'accord ont été jugés satisfaisants et indiquent que l'affinement à partir de

l'hypothèse de 2 phases conduit à un meilleur ajustement du modèle au diagramme expérimental comme le montrent les figures V.26.a et V.26.b. Les paramètres atomiques finaux, qui incluent les taux d'occupation et le facteur d'agitation thermique global isotrope, sont donnés dans le tableau V.21. Les données cristallographiques ainsi que les détails de l'affinement sont rassemblés dans le tableau V.22.

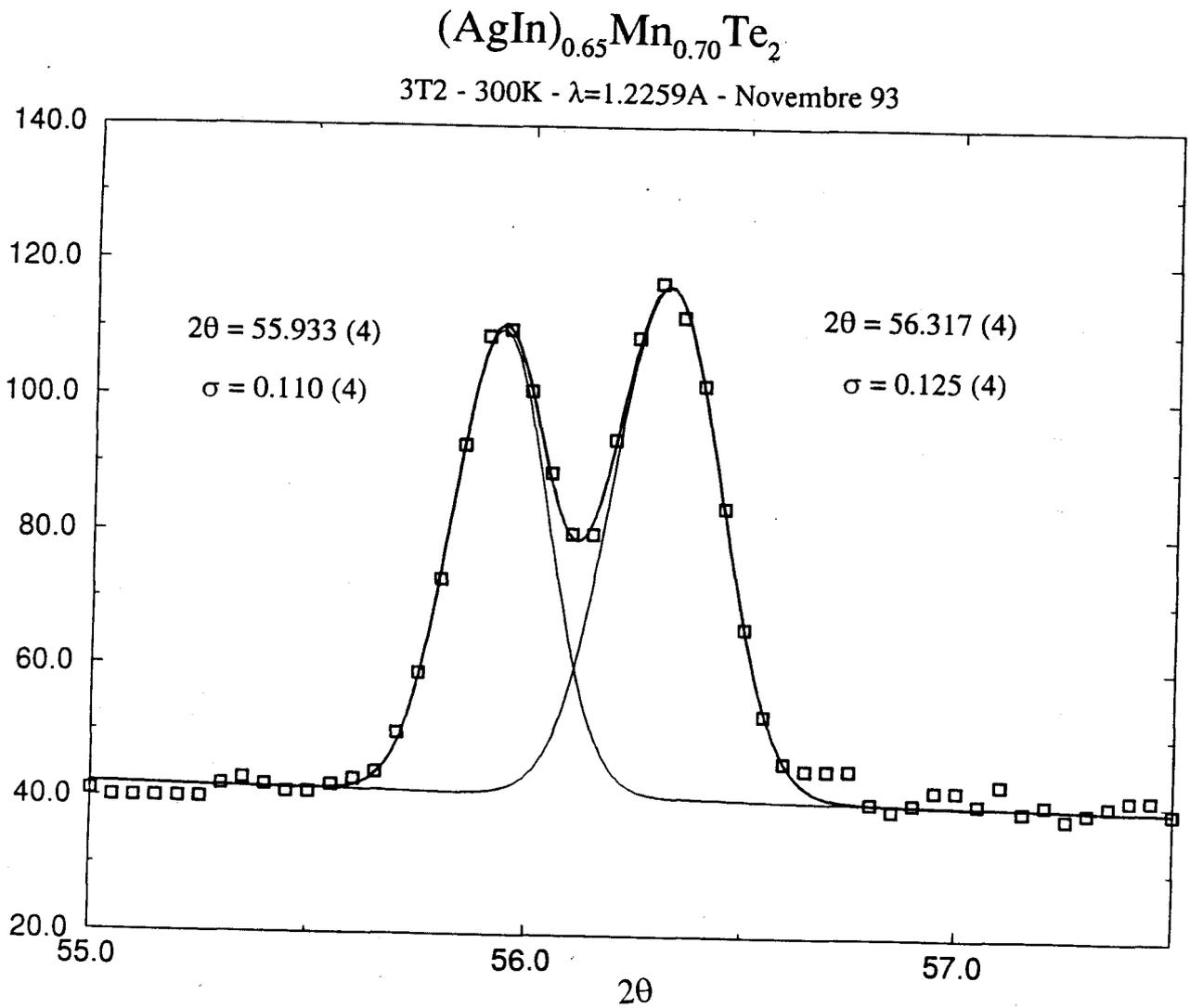


Figure V.25: Raie 224; rapport c/a \approx 1.

Tableau V.21: $(\text{AgIn})_{0.65}\text{Mn}_{0.70}\text{Te}_2$ 300K - Coordonnées atomiques, facteur d'agitation thermique isotrope et facteur d'occupation (les écarts-types sont indiqués entre parenthèses).

phase	Atom e	x	y	z	$B_{\text{iso}}(\text{Å}^2)$	N_{occup}
1 c/a<1	Ag	0.00000	0.50000	0.75000	1.73(5)	0.74(2)
	In	0.00000	0.50000	0.75000	1.73(5)	0.74(2)
	Mn	0.00000	0.50000	0.75000	1.73(5)	0.52(2)
	Te	0.00000	0.00000	0.00000	2.000	2.0000
} $\Sigma = 2$						
2 c/a=1	Ag	0.00000	0.50000	0.75000	1.73(5)	0.485(10)
	In	0.00000	0.50000	0.75000	1.73(5)	0.485(10)
	Mn	0.00000	0.50000	0.75000	1.73(5)	1.03(10)
	Te	0.00000	0.50000	0.75000	2.000	2.0000
} $\Sigma = 2$						

En tenant compte du fait que les facteurs d'échelle des deux phases sont pratiquement identiques, on peut supposer que leur concentration respective sont: $z \cong 0.25$ (structure chalcopyrite) pour la phase 1; et $z \cong 0.50$ (structure blende) pour la phase 2. On verra au paragraphe suivant que le diagramme de poudre de $(\text{AgIn})_{0.65}\text{Mn}_{0.70}\text{Te}_2$ à basse température semble confirmer cette hypothèse.

Tableau V.22: Détail de l'affinement par la méthode de Rietveld $(\text{AgIn})_{0.65}\text{Mn}_{0.70}\text{Te}_2$ à 300K

Paramètres globaux		
Groupe d'espace		$I \bar{4} m 2$
Domaine angulaire ($^{\circ}2\theta$)		6-125.70
Domaine angulaire exclus ($^{\circ}2\theta$)		100-125.70
Pas ($^{\circ}2\theta$)		0.05
Ze		-0.02(9)
B(\AA^2)		1.73(5)
η		0.29(4)
R _p		4.08%
R _{wp}		5.20%
GoF(χ^2)		1.99
phase 1 (ZnS c/a < 1)		phase 1 (ZnS c/a = 1)
S	0.001150(37)	0.001126(31)
a(\AA)	4.5370(4)	4.5064(3)
c(\AA)	6.3265(9)	6.3439(4)
c/a	0.986	1.0
R _B	7.30%	4.96%
R _F	7.37%	3.87%

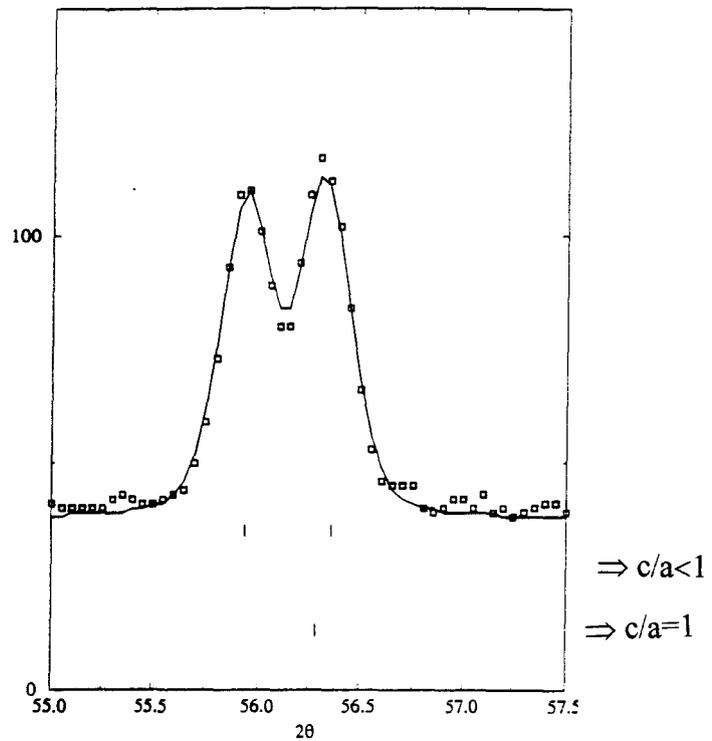
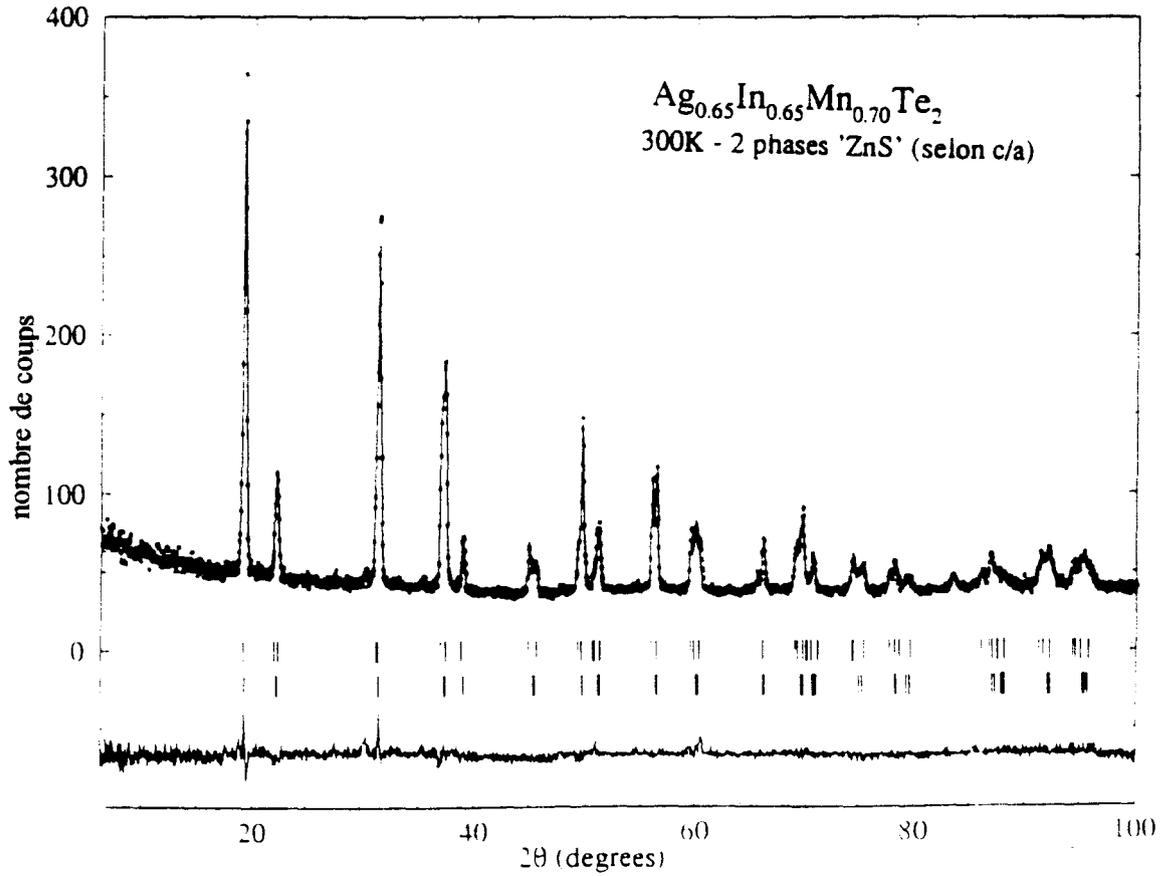


Figure V.26: a) Diagrammes de Rietveld sur la base de 2 phases du type blende ZnS groupe d'espace $I\bar{4}m2$ selon c/a. b) détail.

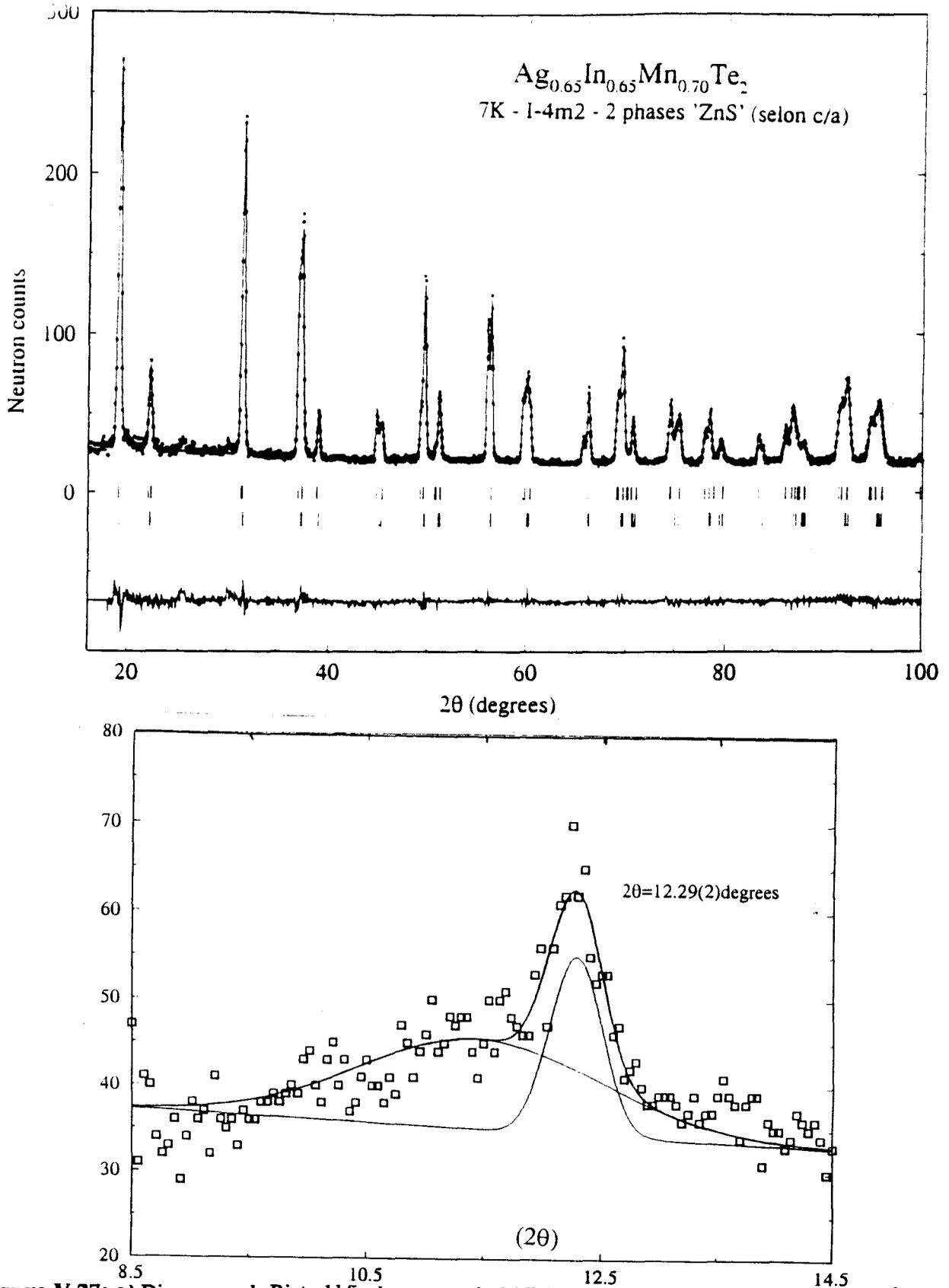


Figure V.27: a) Diagramme de Rietveld final correspondant à l'affinement de $(\text{AgIn})_{0.65}\text{Mn}_{0.70}\text{Te}_2$ (2 phases du type ZnS selon c/a) à 7K. b) Détail.

b) Structure cristalline à basse température.

Le diagramme de poudre de $(\text{AgIn})_{0.65}\text{Mn}_{0.70}\text{Te}_2$ a été enregistré à 7K sur le diffractomètre 3T2 avec un pas de $0.05^\circ(2\theta)$ et sur le domaine angulaire $6-125.70^\circ(2\theta)$.

L'affinement du spectre nucléaire a été réalisé comme dans le cas précédent dans une hypothèse deux phases du type blende ZnS (groupe d'espace $I\bar{4}m2$). Pour la phase 1 on considère un rapport $c/a < 1$, tandis que pour la phase 2, $c/a = 1$. Une fonction de pseudo-Voigt a été utilisée pour modéliser les profils des raies; l'affinement du facteur η a finalement conduit à une valeur de 0.23. Le bruit de fond a été affiné par variation des coefficients d'un polynôme de degré 5 (équation V.28). Des trois paramètres qui décrivent la dépendance angulaire des largeurs à mi-hauteur (relation V.24) on a fixés arbitrairement les paramètres V, W, et affiné seulement le paramètre U.

L'affinement a été fait dans les mêmes conditions que celui à 300 K. L'ajustement final du modèle calculé à ces données expérimentales est représenté sur la figure V.22.a. L'affinement a convergé vers les facteurs de profil globaux $R_p = 4.99\%$, $R_{wp} = 6.12\%$ et de structure, $R_F = 2.15\%$ et $R_B = 3.14\%$ pour la phase 1, et $R_F = 1.51\%$ et $R_B = 2.31\%$ pour la phase 2. Ces facteurs d'accord ont été jugés satisfaisants. Les données cristallographiques ainsi que les détails de l'affinement sont rassemblés dans le tableau V.23. Les paramètres atomiques finaux, qui incluent les taux d'occupation et le facteur d'agitation thermique global isotrope, sont donnés dans le tableau V.24.

Tableau V.23: Détail de l'affinement par la méthode de Rietveld (AgIn)_{0.65}Mn_{0.70}Te₂ à 7K

Paramètres globaux		
Groupe d'espace		$I \bar{4} m 2$
Domaine angulaire ($^{\circ}2\theta$)		6-125.70
Domaine angulaire exclus ($^{\circ}2\theta$)		100-125.70
Pas ($^{\circ}2\theta$)		0.05
Ze		-0.03(5)
B(\AA^2)		0.31(3)
η		0.23(3)
R _p		4.99%
R _{wp}		6.12%
GoF(χ^2)		1.65
phase 1 (ZnS c/a < 1)		phase 1 (ZnS c/a = 1)
S	0.000842(1)	0.00088638(7)
a(\AA)	4.5306(5)	4.5015(4)
c(\AA)	6.3264(5)	6.3370(4)
c/a	0.987	1.0
R _B	3.14%	2.31%
R _F	2.15%	1.51%

Tableau V.24: $(\text{AgIn})_{0.65}\text{Mn}_{0.70}\text{Te}_2$ 7K - Coordonnées atomiques, facteur d'agitation thermique isotrope et facteur d'occupation (les écarts-types sont indiqués entre parenthèses).

phase	Atome	x	y	z	$B_{\text{iso}}(\text{Å}^2)$	N_{occup}
1 $c/a < 1$	Ag	0.00000	0.50000	0.75000	0.26(2)	0.79(1)
	In	0.00000	0.50000	0.75000	0.26(2)	0.79(1)
	Mn	0.00000	0.50000	0.75000	0.26(2)	0.42(1)
	Te	0.00000	0.00000	0.00000	0.26(2)	2.0000
2 $c/a = 1$	Ag	0.00000	0.50000	0.75000	0.26(2)	0.50(1)
	In	0.00000	0.50000	0.75000	0.26(2)	0.50(1)
	Mn	0.00000	0.50000	0.75000	0.26(2)	1.00(1)
	Te	0.00000	0.00000	0.00000	0.26(2)	2.0000

A l'examen de la figure V.27.b, où est représenté une partie du diagramme de poudre de $(\text{AgIn})_{0.65}\text{Mn}_{0.70}\text{Te}_2$ à $T = 7\text{K}$, correspondant au domaine angulaire $8.5\text{-}14.5^\circ(2\theta)$, on montre sans ambiguïté la superposition de deux raies de largeurs très différentes. La raie la plus large est similaire à celle observée à basse température pour $(\text{AgIn})_{0.5}\text{MnTe}_2$ (d'origine magnétique), l'autre raie ($2\theta = 12.29(2)$ degrés) ne présente pas d'élargissement caractéristique d'un ordre à courte distance et peut s'indexer (101) dans la maille $a\sqrt{2} \times a\sqrt{2} \times 2c$ de la phase $c/a < 1$. On observe donc dans ce cas un doublement de la maille cubique; l'origine de ce phénomène est sans doute magnétique (AF-III?). Un suivi thermique (évolution du spectre en fonction de la température) reste cependant nécessaire pour confirmer ces hypothèses.

V.5.4 Discussion.

L'un des objectifs des travaux décrits dans ce paragraphe était la caractérisation structurale des alliages $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ et $(\text{CuIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$. Nous avons ainsi caractérisé par diffraction neutronique une série de ces alliages.

On a attribué, dans des travaux précédents, les différences observées entre les phases de haute température (α , β) et les phases de basse température (α' , β'), à l'ordre des atomes magnétiques manganèse dans le sous réseau cationique. Les résultats de diffraction neutronique qu'on vient de présenter mettent en défaut la validité de cette interprétation.

$(\text{CuIn})_{0,5}\text{MnTe}_2$.

Dans le cas de $(\text{CuIn})_{0,5}\text{MnTe}_2$ la structure est celle de la blende, résultat qui s'accorde bien avec celui de la diffraction X. Néanmoins, si on examine attentivement les spectres à basse température correspondants respectivement aux échantillons recuits à 600°C et à 300°C (figures V.10 et V.11), on constate qu'ils sont identiques, à l'erreur expérimentale près.

L'affinement de la phase à basse température [$(\text{CuIn})_{0,5}\text{MnTe}_2$ recuit à 300 °C], que nous avons associée à une structure blende ordonnée β' , montre sans aucun doute qu'on a dans ce cas une structure blende désordonnée. C'est-à-dire, une structure où les atomes manganèse sont répartis de manière aléatoire sur les sites des cations Cu et In.

En ce qui concerne la phase de haute température [$(\text{CuIn})_{0,5}\text{MnTe}_2$ recuit à 600 °C], associée originalement à une structure blende désordonnée β , on n'a pas trouvé de différences significatives par rapport à la phase à basse température β' .

Ce résultat amène à faire les deux hypothèses suivantes: ou bien la trempe n'a pas été suffisamment rapide pour geler la phase β et dès lors, on a la même structure que celle de l'échantillon recuit à 300°C; ou bien comme le suggèrent Woolley et al [31] on a une structure cubique faces centrées avec les atomes de manganèse occupant les sites octaédriques de la maille. Le calcul du facteur de structure de cette phase cfc montre que ces deux structures sont indiscernables.

Woolley et al [31] ont mesuré la susceptibilité magnétique sur les échantillons étudiés aux neutrons. Les courbes de susceptibilité magnétique en fonction de la température correspondant aux échantillons recuits à 600°C et 300°C sont, comme d'ailleurs leur diagramme de diffraction neutronique, très semblables (voir figure V.28). A haute température les deux échantillons présentent une phase paramagnétique et suivent une loi de Curie-Weiss avec une température de Curie-Weiss Θ négative. Les températures d'ordre magnétiques T_{g1} et T_{g2} respectivement de 20K et 29K, s'accordent bien avec les températures d'ordre magnétique obtenues au chapitre IV. Il semblerait que ces résultats corroborent plutôt la première des deux hypothèses formulées plus haut, confirmant ainsi la difficulté qui consiste à geler les phases haute température dans ces alliages (difficulté déjà mentionnée au chapitre II).

(CuIn)_{0,85}Mn_{0,30}Te₂.

Les résultats de (CuIn)_{0,85}Mn_{0,30}Te₂ s'accordent bien avec ceux reportés aux chapitres précédents. Nous avons ici une structure quadratique groupe d'espace $I\bar{4}2d$ du type chalcopyrite.

La variation avec la température de l'intensité intégrée des raies, montre un comportement linéaire exclusivement d'origine thermique [figure V.14]. Ceci en accord avec le fait qu'il n'y a aucune transition de phase dans le domaine de température étudié.

(AgIn)_{0,5}MnTe₂.

Les résultats correspondants (AgIn)_{0,5}MnTe₂ sont très similaires à ceux de (CuIn)_{0,5}MnTe₂ discutés plus haut.

A nouveau, on n'a pas trouvé de différences significatives entre le diagramme neutronique de l'échantillon recuit à 300°C et celui correspondant à l'échantillon trempé depuis 600°C. Ceci indique que les deux échantillons possèdent la même structure cristalline blende désordonnée β et que la trempe depuis 600°C n'a pas été assez rapide pour geler la phase haute température.

La figure V.29 montre les courbes de susceptibilité magnétique en fonction de la température correspondant aux échantillons recuits à 600°C et 300°C. Ces mesures ont été réalisées sur les échantillons étudiés d'abord aux neutrons et comme dans le cas de (CuIn)_{0,5}MnTe₂

les mesures magnétiques sont bien en accord avec les températures d'ordre magnétique déterminées antérieurement qui ont été relatées au chapitre IV [31].

(AgIn)_{0.85}Mn_{0.30}Te₂.

Dans l'ensemble des résultats concernant (AgIn)_{0.85}Mn_{0.30}Te₂ on a trouvé plusieurs contradictions.

Les données obtenues aux chapitres précédents s'accordent avec l'hypothèse d'une structure quadratique de type chalcopyrite ($I\bar{4}2d$). Les mesures de susceptibilité magnétique présentées au chapitre IV montrent une transition verre de spin T_g à $\approx 5K$ et une température de Curie-Weiss $\Theta \approx -150K$ qu'indiquerait une phase antiferromagnétique à T en dessous de Θ .

Il faut remarquer, d'une part que la structure du composé AgInTe₂ est celle d'une chalcopyrite et d'autre part que les structures des composés similaires tels que (CuIn)_{0.85}Mn_{0.30}Te₂ (dont les résultats ont été discutés en haut), (AgGa)_{0.85}Mn_{0.30}Te₂ [32], (CuGa)_{0.85}Mn_{0.30}Te₂ [33], (CuIn)_{0.85}Mn_{0.30}Se₂ [34], etc., ont aussi une structure chalcopyrite.

Les mesures de susceptibilité magnétique réalisées sur l'échantillon qui a été étudié aux neutrons sont représentés sur la figure V.30 [31]. Ces résultats sont tout à fait différents à ceux du chapitre IV. Dans ce cas, on obtient une valeur anormalement élevée de la susceptibilité magnétique (7×10^{-14} emu/gr) et on observe deux pics à respectivement 75K et 12K. Le pic à 75K s'accorde bien avec la température d'ordre magnétique que nous avons observé (voir figure V.24). Néanmoins, l'extrapolation à basse température des données de haute température donne $\Theta < 0$ ($\approx -220K$) qui conduirait à une transition antiferromagnétique.

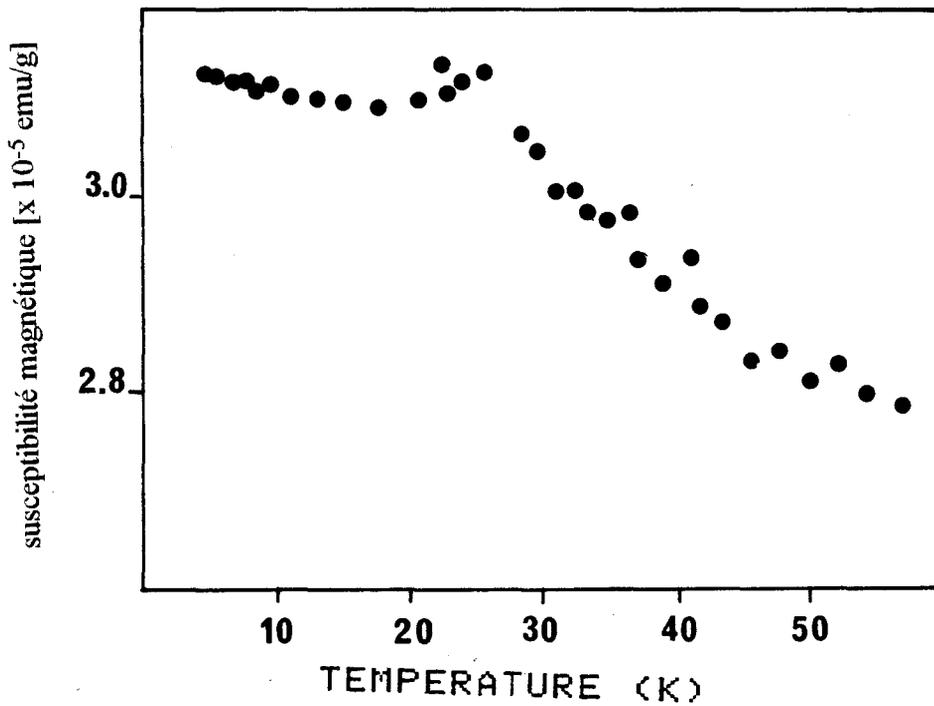
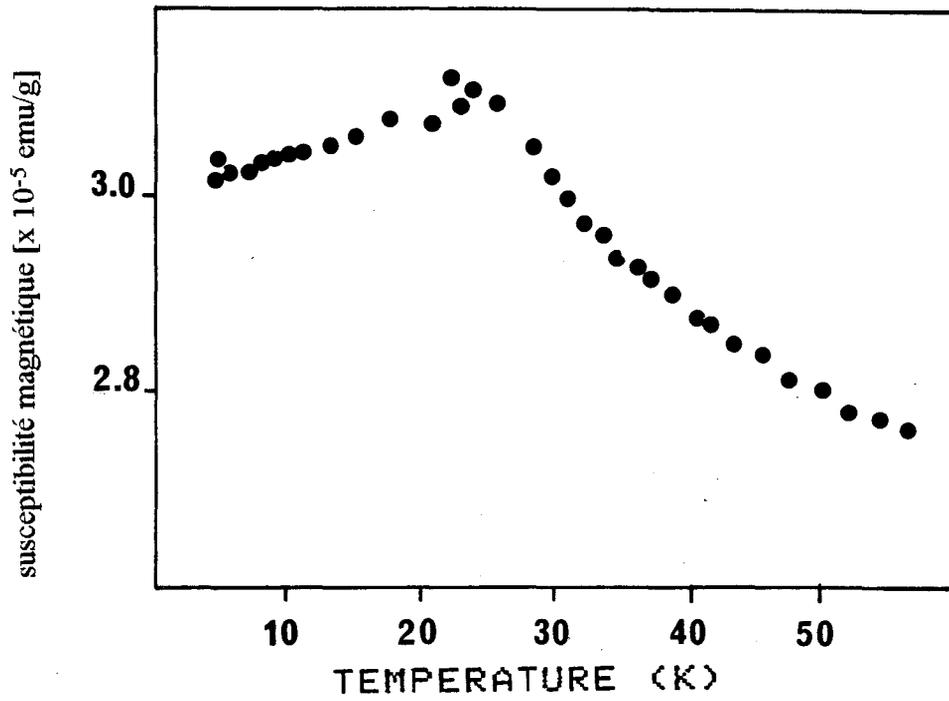
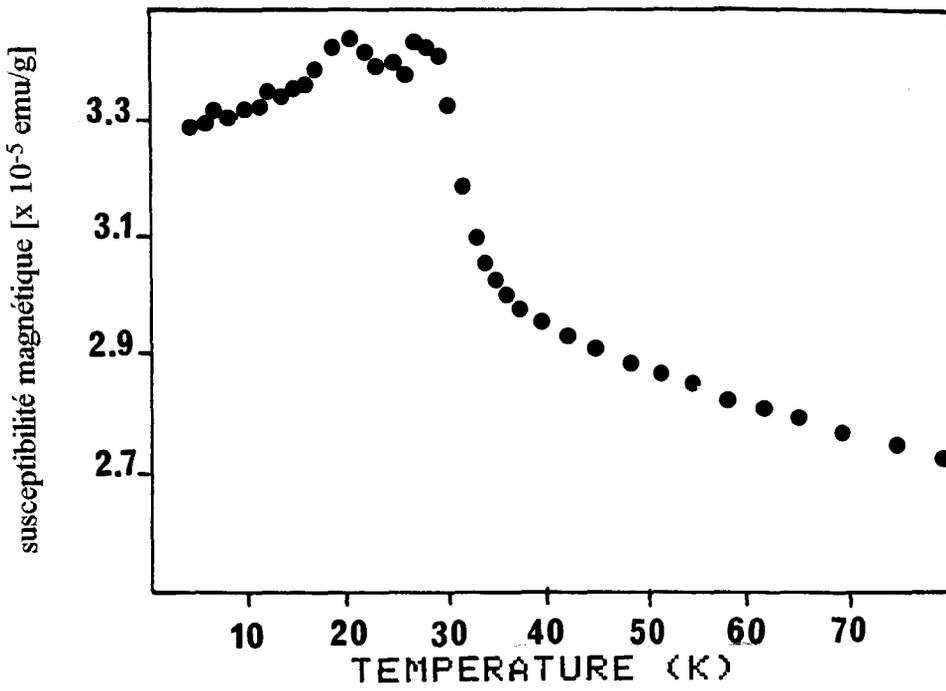


Figure V.28: $(\text{CuIn})_{0.5}\text{MnTe}_2$ évolution en fonction de la température de la susceptibilité magnétique.
 a) échantillon recuit à 300 °C; b) échantillon trempé depuis 600 °C (d'après Woolley et al. [31]).



Woolley et col [31], ont proposé une explication pour ce résultat contradictoire. Ils évoquent la présence d'une impureté ferromagnétique introduite au moment de la fabrication de l'échantillon. Cependant, nous n'avons pas observé des raies au bord de zone qui confirmerait cette hypothèse.

Nous avons prévu des mesures de diffraction de neutrons sur un deuxième échantillon $(\text{AgIn})_{0.85}\text{Mn}_{0.30}\text{Te}_2$, afin de vérifier ces résultats et en tirer des conclusions solides.

(AgIn)_{0.65}Mn_{0.70}Te₂ .

Dans le cas de (AgIn)_{0.65}Mn_{0.70}Te₂ les mesures de diffraction de neutrons montrent qu'on a la coexistence de deux phases du type ZnS ($I\bar{4}m2$): la première avec $c/a < 1$ (structure chalcopryrite et composition $z = 0.20$ et la deuxième avec $c/a=1$ (structure cubique ZnS et composition $z = 0.5$).

La méthode de préparation de cet échantillon (recuit à 400 °C suivi d'un refroidissement lent) n'a pas été choisi convenablement. Notre but était de déterminer la structure de la phase α' et pour cela il aurait été plus adapté d'effectuer une trempe rapide. Dans ces conditions, il n'est pas surprenant de constater que l'échantillon était biphasé. Ceci indiquerait que la température d'équilibre a été au dessous de 400°C et peut être corrélé au diagramme de phase proposé au chapitre III (voir figure III.16.e).

Néanmoins, ces résultats sont, en quant à eux, très intéressants et montrent bien la capacité des techniques de diffraction de neutrons par les poudres à résoudre des structures cristallines de complexité moyenne. La figure V.27.b montre clairement l'existence de 2 phases dans l'échantillon (AgIn)_{0.65}Mn_{0.70}Te₂. On constate la présence de deux raies qui se superposent: une raie très large similaire à la raie magnétique $(1, \frac{1}{2}, 0)$ observée pour (AgIn)_{0.5}MnTe₂ et autre raie fine ($2\theta=12.29^\circ$) indexable dans une maille quadratique du type chalcopryrite (101). Les résultats de susceptibilité magnétique obtenus par Woolley et al [31] sur l'échantillon qui a été étudié aux neutrons confirment la présence de deux phases.

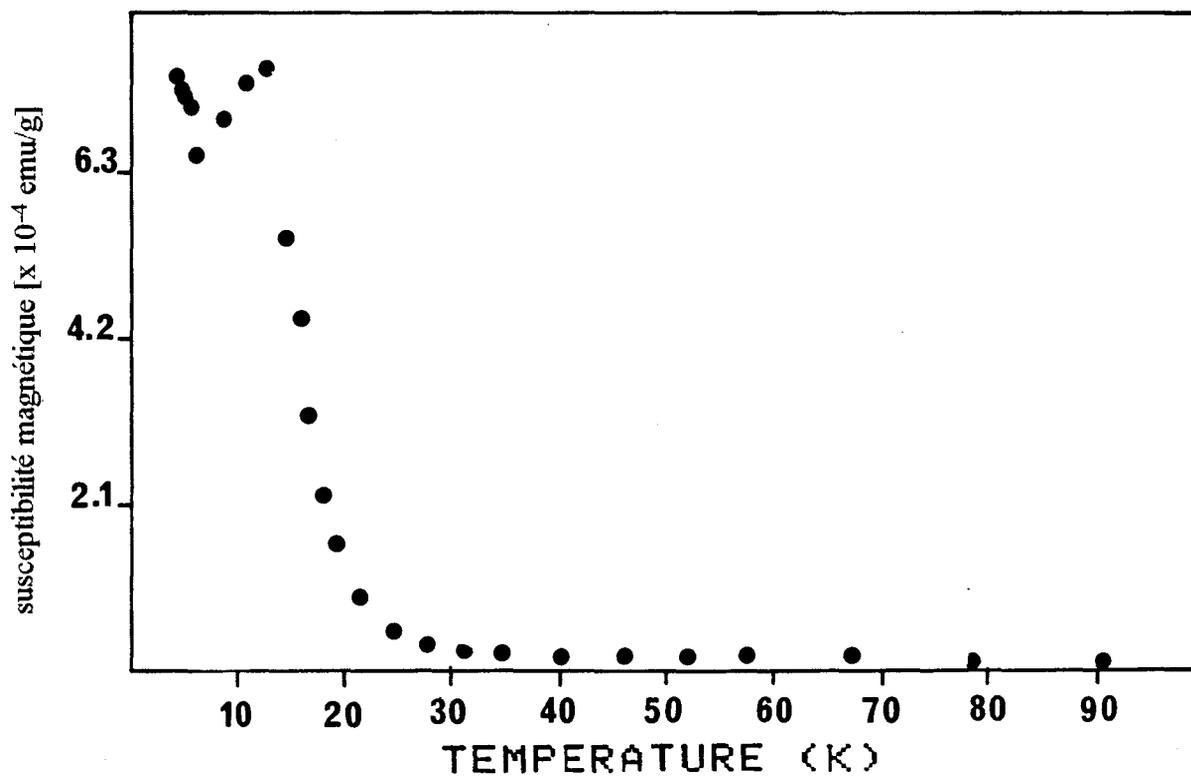


Figure V.30: $(\text{AgIn})_{0.85}\text{MnTe}_2$ évolution en fonction de la température de la susceptibilité magnétique. (d'après Woolley et al. [31]).

V.6 Ordre Local : $(\text{AgIn})_{0.5}\text{MnTe}_2$

Holden et al [35, 6] ont effectué des mesures de diffraction de neutrons sur des échantillons de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ de concentration en manganèse entre $x = 0.4$ et $x = 0.7$. La position des raies magnétiques [réflexion $(1, \frac{1}{2}, 0)$] indique des vecteurs d'onde caractéristiques d'un ordre antiferromagnétique, avec des fonctions de corrélations entre les spins des atomes manganèse dont les alternances de signe entre les premiers, deuxièmes, troisièmes,... voisins sont celles de l'antiferromagnétisme du type III [AFMIII, voir figure V.3.c]. Néanmoins, il faut remarquer que les amplitudes des fonctions de corrélations sont plus faibles que dans le cas d'un antiferromagnétique AFMIII pur. La largeur à mi-hauteur FWHM de ces raies a donné une longueur de corrélation finie indiquant un ordre à courte distance.

Les études réalisées sur les alliages magnétiques dilués $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ [35-37] montrent que dans ces composés la température de la transition verre de spin-antiferromagnétique est différente selon la méthode expérimentale utilisée: la diffraction de neutrons qui est sensible à l'ordre des spins ou les mesures de susceptibilité magnétique plus sensibles au désordre des spins. De ce résultat sur $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ surgit l'hypothèse de structure en conglomerats (ou "amas") de spins. La notion d'amas a ensuite été généralisée à tous les semiconducteurs magnétiques dilués.

Les résultats de susceptibilité magnétique et de diffraction de neutrons ont montré comme on pouvait s'y attendre que les spins ne sont pas indépendants dans les alliages $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ et $(\text{CuIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$.

Dans ce paragraphe nous présentons les résultats obtenus par diffraction de neutrons en fonction de la température sur le composé $(\text{AgIn})_{0.5}\text{MnTe}_2$. On s'intéresse à l'ordre local des spins dans ce composé et comme nous le verrons dans la partie de discussion des résultats, nous avons repris la théorie développée dans les travaux de Holden et al [32, 6] pour interpréter nos résultats.

V.6.1 Résultats et discussion .

Le diagramme de poudre relatif à $(\text{AgIn})_{0.5}\text{MnTe}_2$ a été enregistré en fonction de la température sur le spectromètre à trois axes G43 ($\lambda = 2.36 \text{ \AA}$) dans la configuration telle que $E_i = E_f$, E_i et E_f étant les énergies des neutrons incidents et diffusés. On a utilisé un pas de 0.2° en 2θ , un temps de comptage par pas de 120 secondes et le domaine angulaire balayé a été de 13° à 66° en 2θ . La gamme de température utilisée a été entre 1.5 K et la température ambiante. Les mesures ont été faites à $T = 1.5\text{K}, 5\text{K}, 15\text{K}, 20\text{K}, 30\text{K}, 40\text{K},$ et 300K . Chaque valeur de T est assurée par un système de régulation.

La structure est celle de la blende ($F\bar{4}3m$), mais à basse température ($T < 40\text{K}$) il apparaît en plus trois pics diffus beaucoup plus larges que la résolution expérimentale que l'on peut indexer dans une maille cubique cfc comme: $(1, \frac{1}{2}, 0)$; $(1, \frac{3}{2}, 0)$; $(2, \frac{1}{2}, 1)$. Ce sont des raies dues à un ordre antiferromagnétique. Ces raies magnétiques sont aussi présentes dans le diagramme à basse température de $(\text{CuIn})_{0.5}\text{MnTe}_2$.

La figure V.31 illustre les diagrammes de poudre à différentes températures correspondant $(\text{AgIn})_{0.5}\text{MnTe}_2$. On observe à $\sim 23^\circ$ (2θ) la raie magnétique $(1, \frac{1}{2}, 0)$. Les autres raies diffuses identifiées sont: a) la raie $(1, \frac{3}{2}, 0)$ qui se superpose partiellement avec la raie nucléaire (111) de la structure de la blende et b) la raie $(2, \frac{1}{2}, 1)$ très faible qui se confond presque avec le bruit de fond. En plus, on observe les raies nucléaires (200) et (220) du composé $(\text{AgIn})_{0.5}\text{MnTe}_2$ et la raie (111) de l'aluminium (porte-échantillon).

On constate qu'au fur et à mesure qu'on monte en température, la première raie magnétique $[(1, \frac{1}{2}, 0)]$ se déplace légèrement vers les petits angles et devient de plus en plus faible et de plus en plus large. L'intensité du pic est, bien entendu, corrélée à l'interaction d'échange entre les spins des atomes manganèse. Cette interaction décroît lorsque la température augmente. La largeur de la raie $(1, \frac{1}{2}, 0)$ est une mesure de la longueur de corrélations des spins et indique que l'ordre est sans doute à courte portée. Au-dessus de 30K, la raie est devenue tellement faible qu'elle complètement noyée dans le bruit de fond.

Le programme d'ajustement ABSMAG conçu par Holden [38] vise à la détermination des coefficients de corrélation, par la minimisation par la méthode de moindres carrés entre les données expérimentales I_{obs} et celles calculées I_{cal} suivant les expressions V.17, V.18 et V.19.

La différence est quantifiée par la fonction $\chi = \sqrt{\sum (I_{\text{exp}} - I_{\text{cal}})^2}$. Les paramètres ajustés sont: un facteur d'échelle, le spin du manganèse, le paramètre k qui représente l'inverse de la longueur de corrélation et les sept premiers coefficients de corrélation A_i (équation V.21).

N'ayant aucune information relative à l'orientation des spins dans cette structure, il s'avère impossible de calculer les coefficients B_i (équation V.22). Néanmoins, il est tout à fait vraisemblable de supposer que les coefficients B_i sont beaucoup plus petits que les coefficients A_i . On fait alors l'approximation $B_i = 0$.

L'affinement a porté sur les résultats relatés sur la figure V.31 en nous limitant au domaine angulaire en 2θ 13° - 60° et en supprimant les raies nucléaires (111) et (200). Le résultat du calcul (trait continu) comparé aux données expérimentales correspondant à 15 K est représenté sur la figure V.32.

Dans le modèle de Holden et al [35,6] les coefficients de corrélation correspondent aux différentes couches des spin des ions manganèse autour d'un spin donné.

On obtient de ce point de vue les résultats consignés dans le tableau ci-dessous:

Tableau V.25: $(\text{AgIn})_{0.5}\text{MnTe}_2$. les A_i sont les coefficients de corrélation, S le spin du manganèse, k l'inverse de la longueur de corrélation et l la longueur de corrélation. En bas les coefficients A_i correspondant un AFMIII pur.

T	A_1	A_2	A_3	A_4	S	k	l
[K]					[μ_B]	[\AA^{-1}]	[\AA]
15	-2.5 ± 0.1	$+1.6 \pm 0.1$	$+2.8 \pm 0.2$	-0.3 ± 0.2	2.32 ± 0.02	0.1008 ± 0.0003	9.92
AFMIII	-4	+2	+8	-4			

(AgIn)_{0.5}MnTe₂ G4.3

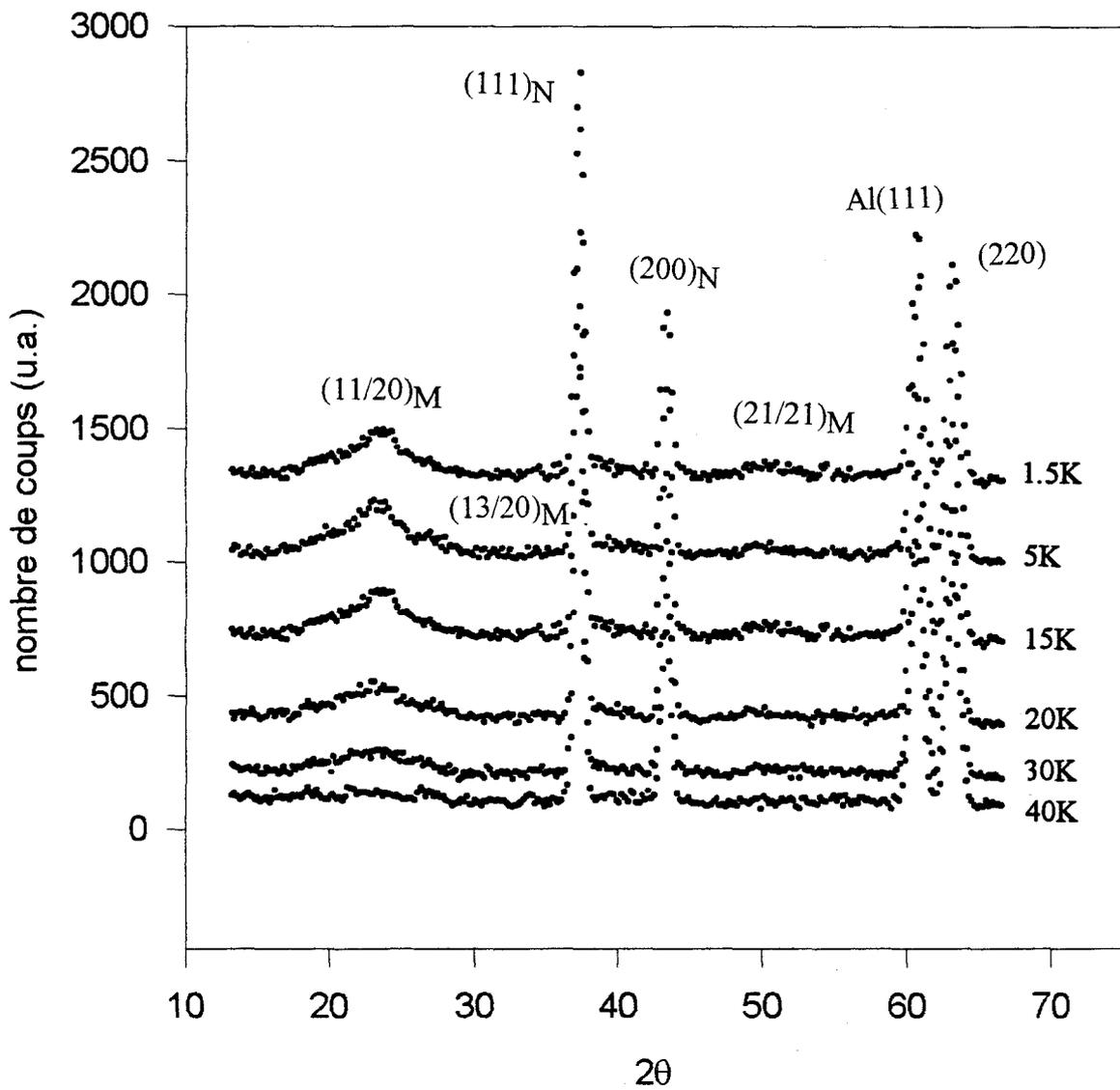


Figure V.31: $(\text{AgIn})_{0.5}\text{MnTe}_2$. Diagramme expérimental à 40K; 30K, 20K, 15K, 5K et 1.5K. Les diagrammes ont été décalés en ordonnées pour plus de clarté.

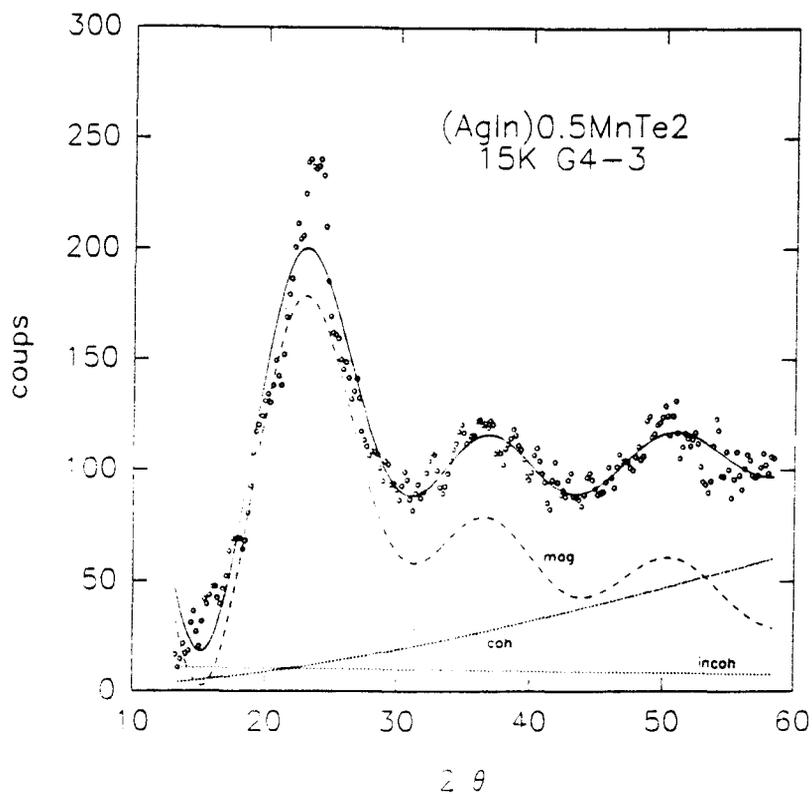
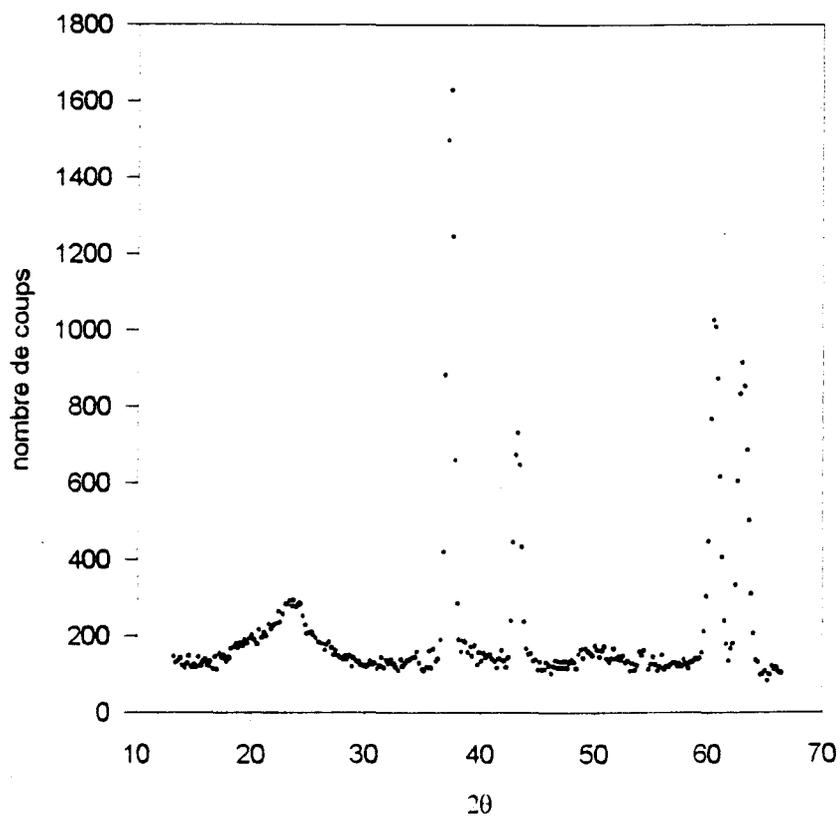


Figure V.32: $(\text{AgIn})_{0.5}\text{MnTe}_2$ 15K. a) Diagramme expérimental à 15K; b) Diagramme expérimental en petits points vides; le résultat de l'affinement (trait continu). En dessous les courbes mag, coh et incoh représentent respectivement le calcul des contributions magnétique, cohérente et incohérente.

L'écart à l'expérience indique que le modèle est insuffisant, en particulier au voisinage de la raie $(1, \frac{1}{2}, 0)$. Holden et al [35] arrivent d'ailleurs à ce même type de résultats. Cela implique que l'approximation du champ moyen n'est pas bien adaptée pour décrire les corrélations quand l'échange devient plus important. En effet, l'approximation du champ moyen revient à attribuer à chaque site cation un spin moyen $\langle S_z \rangle$ et écarte complètement les phénomènes de corrélation entre les spins. Or plus la température basse, plus les spins Mn sont proches les uns des autres, et il n'est plus possible de négliger les corrélations entre eux. Mais, au moins du point de vue qualitatif, le modèle décrit est conforme à la théorie sur les antiferromagnétiques du type III (AFMIII) et les signes des fonctions de corrélation sont respectés pour les quatre premières couches. Ce qui constitue un résultat satisfaisant et comparable à celui obtenu pour les alliages $Zn_{1-x}Mn_xTe$ [35].

V.7 Conclusion.

Les analyses structurales par la méthode de Rietveld de $(AgIn)_{0.5}MnTe_2$ et $(CuIn)_{0.5}MnTe_2$, présentées dans ce chapitre ont permis de clarifier la façon pour les atomes manganèse de se placer sur les sites cationiques. On a établi, contrairement à ce qui était précédemment admis, que la répartition des manganèse est complètement aléatoire.

En ce qui concerne les phases haute température (α, β) nous n'avons pas encore à l'heure actuelle d'explication claire sur les différences observées dans les mesures optiques, d'ATD et magnétiques entre les phases (α, β) et (α', β'). En tout cas, aux neutrons nous n'avons pas trouvé de différences entre ces phases. Néanmoins, il serait intéressant de faire dans l'avenir des mesures de diffraction neutronique sur d'autres échantillons afin d'analyser leur structure et tirer des conclusions solides.

L'étude des résultats de diffraction de neutrons en fonction de la température sur $(AgIn)_{0.5}MnTe_2$ révèle, d'après le modèle de Holden et al, un ordre à courte portée antiferromagnétique de type III (AFMIII).

Références citées dans le chapitre V.

1. Th. H. de Keijser, J.I. Langford, E.J. Mittemeijer and A.B.P. Vogels, *J. Appl. Cryst.*, 9, 308 (1982).
2. G.E. Bacon, "Neutron Diffraction." Clarendon Press, Oxford (1976).
3. S.W. Lovesey, "Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter", Vol 1/2, Clarendon Press, Oxford (1984).
4. Semiconductors and Semimetals, R.K. Willardson and A.C. Beer, Trearise Editors; J.K. Furdyna and J. Kossut, Volume Editors (AcademicPress, Boston), Vol. 25 (1988).
5. V.F. Sears, "Thermal-Neutron Scattering lengths and cross-sections for condensed matter research" Chalk River , Ontario, Canada (1984).
6. G.Dolling, T.M. Holden, V.F. Sears, J.K. Furdyna and W. Girit, *J. Appl. Phys.*, 53(11), 7644 (1982).
7. J.S. Smart, "Effective Field Theories in Magnetism" Saunders, Philadelphia (1966).
8. W. Nagele, K. Knorr, W. Prandl, P. Convert and J.L. Buevoz, *J. Phys. C*, 11, 3295 (1978).
9. . Giebultowicz, P. Klosowski, N. Samarth, H. Luo, J.K. Furdyna and J.J. Rhyne, *Phys. Rev.* 48, 17, 12817 (1993).
10. "Equipements Expérimentaux", Laboratoire Léon Brillouin, Saclay (1987).
11. A.J.C. Wilson, "Théorie Mathématique de la diffractométrie des poudres aux rayons X", Dunod, Paris (1964).
12. Wiles and R.A. Young, *J. Appl. Cryst.*, 14, 149 (1981).
13. A.C. Larson and R.B. Von Dreele: GSAS, Generalized Crystal Structure Analysis System. Laur. 86-748, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM, USA.
14. J.P. Bézar and P. Lelann, *J. Appl. Cryst.* 24, 1 (1991).
15. J. Rodriguez-Carvajal, *Physica B. Condensed Matter*, 192 n 1/2, 55 (1993).
16. G. Cagliotti, A. Paoletti and F.P. Rice, *Nucl. Inst.*, 3, 223 (1958).

17. R.A. Young and D.B. Wiles, *J. Appl. Cryst.*, 15, 430 (1982).
18. J.F. Berar and G. Baldinozzi, *J. Appl. Cryst.*, 26, 128 (1993).
19. M.N. Hall, V.G. Veeraghavan, H. Rubin and P.G. Winghell, *J. Appl. Cryst.* 10, 66 (1977).
20. J.I. Langford, *J. Appl. Cryst.* 11,10 (1978).
21. G.K. Wertheim, M.A. Butter, K.W. West and D.N.E. Buchanan, *Rev. Sci. Instrum.* 45, 1369 (1974).
22. H.M. Rietveld, *Acta Cryst.*, 22, 151 (1967).
23. C.P. Khattak and D.E. Cox, *J. Appl. Cryst.*, 10, 405 (1977).
24. Langford, D. Louer, E. Sonneveld and J.W. Visser, *Powd. Diff.*, 1, 211(1986).
25. R. Delhez, Th.H. de Keijser and E.J. Mittemeijer, *Fresenius Zeit. Analyt. Chemie*, 312, 1 (1982).
26. W.A. Dollase, *J. Appl. Cryst.* 19, 267 (1986).
27. L. Eriksson, D. Louër, and P.E. Werner, *J. Solid State Chem.*, 81, 9 (1989).
28. A. March, *Zeits. Krist.* 81, 285 (1932).
29. M. Quintero, Ph.D. Thesis, University of Ottawa.
30. M. Quintero and J.C. Woolley, *Phys. Stat. Sol (a)*, 92, 449-455, (1985).
31. J.C. Woolley, G. Lamarche and M. Quintero (communication privée).
32. M. Quintero, R. Tovar, M. Al-Najjar, G. Lamarche and J.C. Woolley, *J. Solid State Chem*, 75, 136-140, (1988).
33. M. Quintero, P. Grima, R. Tovar, G.S. Pérez, M. Al-Najjar and J.C. Woolley, *J. Solid State Chem*, 76, 1, 270-273, (1988).
34. M. Quintero, P. Grima, J.E. Avon, G. Lamarche and J.C. Woolley, *Phys. Stat. Sol (a)* 108, 599-606, (1988).

35. T.M. Holden, G. Dolling, V.F. Sears, J.K. Furdyna and W. Girit, Phys. Rev. B 26, 5074 (1982).
36. S. Oseroff and P.H. Keesom, Semiconductors and Semimetals, Vol. 25, R.K. Willardson and A.C. Beer, Treatise Editors; J.K. Furdyna and J. Kossut, Volume Editors (Academic, Boston, MA) (1988).
37. T. Giebultowicz, W. Minor, H. Kepa, J. Ginter, and R.R. Galazka, J. Magn. Magn. Mater, 30, 215 (1982).
38. J.K. Furdyna, J. Appl. Phys. 64(4), 198837.
39. T.M. Holden, (communication privée).

*Conclusion
Générale*

Deux lignes directrices ont guidé le travail présenté dans ce mémoire: une étude expérimentale portant sur la synthèse et la caractérisation de composés magnétiques dilués du type $Zn_{2x}(AlIn)_yMn_{2z}Te_2$ et plus particulièrement $(AlIn)_{1-z}Mn_{2z}Te_2$ où $A = Ag$ ou Cu et, l'application des possibilités offertes par la diffraction de neutrons par les poudres pour mieux connaître la structure de ces alliages.

Au cours de ce travail, nous avons utilisé plusieurs techniques expérimentales: l'analyse thermique différentielle (ATD), l'absorption optique, la susceptibilité magnétique et la diffraction des rayons X et des neutrons.

Les études sur l'évolution des paramètres du réseau des alliages $Zn_{2x}(AgIn)_yMn_{2z}Te_2$ et $Zn_{2x}(CuIn)_yMn_{2z}Te_2$ en fonction de la concentration en manganèse ont été présentées dans le chapitre II. Dans les régions où la structure est celle de la blende (β , β'), le paramètre de maille a varie linéairement avec le taux de substitution en manganèse tout en obéissant à la loi de Végard. Si on extrapole les valeurs du paramètre a dans ces régions (β , β') à $z = 1.0$ on obtient $a = 0.6335$ nm. Cette valeur correspond à celle du paramètre de maille du tellurate de manganèse (MnTe) de structure blende et s'accorde très bien avec les valeurs reportées dans la littérature. Par contre, dans les domaines où la structure est chalcopryrite (α , α') la variation des paramètres de maille n'est pas linéaire. Ce résultat est associé à la différence de stoechiométrie, celle-ci dépendant de la température d'équilibre de l'échantillon.

Nous avons effectué des mesures d'absorption optique pour déterminer la largeur de la bande interdite des alliages $Zn_{2x}(AgIn)_yMn_{2z}Te_2$ et $Zn_{2x}(CuIn)_yMn_{2z}Te_2$. On a constaté que pour des échantillons de même structure cristallographique l'évolution de la bande interdite en fonction de la composition en manganèse est linéaire. Le point vers lequel, convergent les droites correspondantes à un domaine cristallographique particulier lorsqu'on extrapole à $z = 1.0$, est caractéristique de la structure cristalline. Compte tenu que ces points de convergence sont différents selon la structure, sa détermination offre une méthode qui permet l'identification de la structure cristalline d'après des mesures optiques.

Les températures de transition de phases et de fusion ont été déterminées par analyse thermique différentielle. Ces mesures ont permis de déterminer les diagrammes de phases des alliages $Zn_{2x}(AgIn)_yMn_{2z}Te_2$, $Zn_{2x}(CuIn)_yMn_{2z}Te_2$, $(CuIn)_x(AgIn)_yMn_{2z}Te_2$, et d'identifier la plupart

des phases existantes. Nous avons trouvé, pour les deux systèmes d'alliages, quatre domaines monophasés: les chalcopyrites α et α' (AgInTe_2 , CuInTe_2 , etc); et les blends β et β' .

Nous avons étudié plus particulièrement les composés précédents dans le cas $x = 0$:
 $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ et $(\text{CuIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$

Les études de susceptibilité magnétique, pour les systèmes $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ et $(\text{CuIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$, ont permis d'identifier plusieurs phases magnétiques. A haute température, ces alliages sont paramagnétiques et suivent une loi de Curie-Weiss, avec un moment effectif très voisin de l'ion libre (Mn^{+2}) et une température de Curie-Weiss Θ négative qui indiquerait une phase antiferromagnétique en dessous de Θ . A très basse température, on observe des transitions verre de spin T_g . Dans ces matériaux, nous avons observé différents T_g pour des échantillons de la même composition et avec des paramètres cristallins identiques. Nous avons montré que les valeurs de T_g dépendent de l'histoire thermique de l'échantillon.

L'emploi des neutrons dont l'absorption est nettement plus faible que celle des rayons X nous a permis de déterminer la structure des alliages $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ [$z=0.15; 0.35; 0.5$] et $(\text{CuIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ [$z=0.15; 0.5$] par le biais de la méthode de Rietveld. On a établi, contrairement à notre interprétation initiale, que la répartition des atomes de manganèse dans ces alliages se fait de façon aléatoire.

L'étude des résultats de diffusion des neutrons en fonction de la température sur $(\text{AgIn})_{0.5}\text{MnTe}_2$ révèle, d'après le modèle de Holden et col, un ordre à courte portée antiferromagnétique de type III (AFMIII).

A l'heure actuelle, on dispose d'informations essentielles concernant la structure des différentes phases. Cependant, ces informations restent partielles et l'étude d'autres composés de composition différente serait également intéressant. En particulier, on espère compléter l'étude de $(\text{AgIn})_{0.85}\text{Mn}_{0.30}\text{Te}_2$ dont les résultats sont contradictoires.

Annexes

Annexe "A"

$Zn_{2x}(CuIn)_yMn_{2z}Te_2$ and $Zn_{2x}(AgIn)_yMn_{2z}Te_2$ alloys

Champa Nealt, John C Woolley†, Rafael Tovar‡ and Miguel Quintero‡

† Ottawa-Carleton Institute of Physics, University of Ottawa, Ottawa, Ontario, Canada K1N 6N5

‡ Centro de Estudios de Semiconductores, Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela

Received 14 February 1989

Abstract. Polycrystalline samples of $Zn_{2x}(CuIn)_yMn_{2z}Te_2$ and $Zn_{2x}(AgIn)_yMn_{2z}Te_2$ alloys were prepared by a melt and anneal technique. X-ray powder photographs were used to determine equilibrium conditions and lattice parameter values (a and c). In each system, four single-phase fields are found to exist, two with normal zincblende and chalcopyrite structures and two derived from chalcopyrite and zincblende structures in which the Mn atoms show crystallographic ordering on the cation sublattice. In the $Zn_{2x}(AgIn)_yMn_{2z}Te_2$ case, a two-phase (zincblende plus chalcopyrite) field was observed. Optical absorption measurements were carried out to give values of the room temperature optical energy gap E_0 for all single-phase samples. While E_0 varied linearly with composition inside a phase field, the resulting lines had different aiming points at $z = 1.0$. These values of E_0 , which are characteristic of the structure, give a good indication of the position of the phase boundaries. Extrapolation to $z = 0$ gave E_0 values of the compounds in the zincblende structure, these being ~ 0.70 eV for $CuInTe_2$ and ~ 0.75 eV for $AgInTe_2$.

1. Introduction

Most of the work [1, 2] on semimagnetic semiconductor alloys has been concerned with alloys of the form $II_{1-z}Mn_zVI$. However, similar alloys can be produced from the chalcopyrite III_2VI_2 compounds, the ternary analogue of the II_2VI compounds. The crystallography and optical energy gap values of a number of alloy systems of the form $(III)_1-zMn_zTe_2$ have been investigated [3–7] and the work has also been extended to the more general $Cd_{2x}(I_III)_yMn_{2z}Te_2$ ($x + y + z = 1$) alloys [3, 4]. The magnetic and ESR results for various $(I_III)_{1-z}Mn_zTe_2$ alloys have been reported [8].

These chalcopyrite-based alloys are of interest because, depending upon the heat treatment, the alloys can be produced either with the Mn atoms at random on the cation lattice or with the Mn atoms ordered (or partially ordered). The optical energy gap values and the magnetic behaviour are very different in the two different conditions [7, 9]. Before a detailed investigation of effects of Mn ordering can be carried out, a knowledge of the crystallography of the alloy system is required. Most of the work so far has been concerned with the Cd-based alloys [3, 4], with little work on Zn-based materials. Garbato and Ledda [10] investigated the crystallography of the $Zn_{2x}(CuIn)_{1-x}Te_2$ alloys and recently the present authors have presented crys-

tallographic and optical energy gap data for the $Zn_{2x}(AgIn)_{1-x}Te_2$ alloys [11]. In addition, the crystallography, optical energy gap and magnetic behaviour of the $Zn_{1-z}Mn_zTe$ alloys have been studied [12, 13, 14]. In the present work, these investigations of Zn-based alloys are extended to the $Zn_{2x}(CuIn)_yMn_{2z}Te_2$ and $Zn_{2x}(AgIn)_yMn_{2z}Te_2$ alloys.

2. Preparation of samples and experimental measurements

All of the alloys used were produced by the usual melt and anneal techniques [11]. The components of each 1.5 g sample were sealed under vacuum in small quartz ampoules which had previously been carbonised to prevent interaction of the alloy with the quartz, melted together at 1150 °C and then annealed to equilibrium at 600 °C, this choice of annealing temperature being guided by the results for the sections $(AgIn)_{1-z}Mn_zTe_2$ and $(CuIn)_{1-z}Mn_zTe_2$ already investigated [6]. After annealing for 20–30 days to obtain equilibrium at 600 °C, the samples were cooled slowly to room temperature. This treatment was found to give samples in equilibrium at room temperature for all compositions except for those for which a zincblende–chalcopyrite ordering transition occurs at relatively low temperatures. This will be discussed further below. To

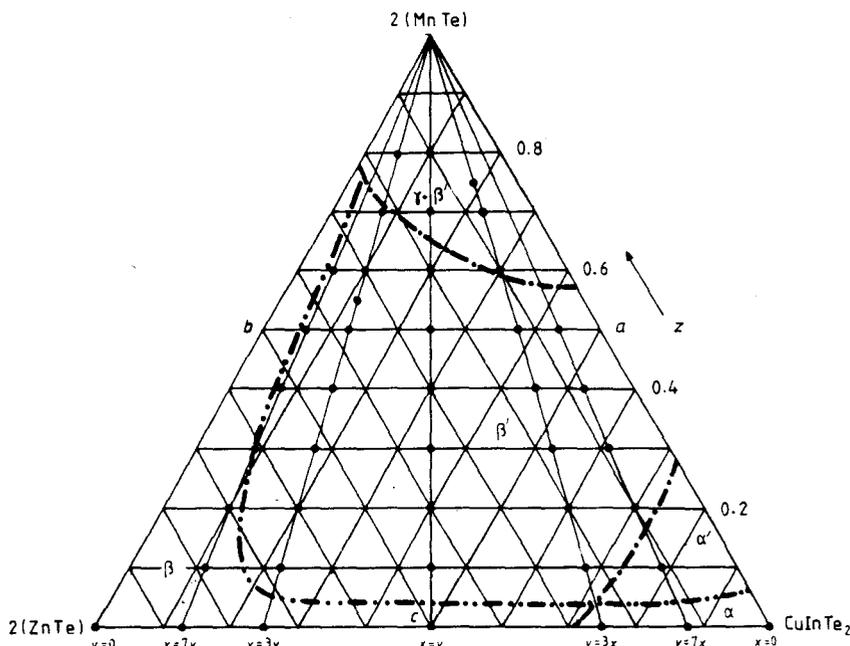


Figure 1. Composition diagram for $Zn_{2x}(CuIn)_yMn_{2z}Te_2$ alloy. ● Samples prepared. Boundaries observed with air-quenched samples: - - - - , phase boundaries; - · - · - · , boundaries between Mn-ordered and Mn-disordered samples.

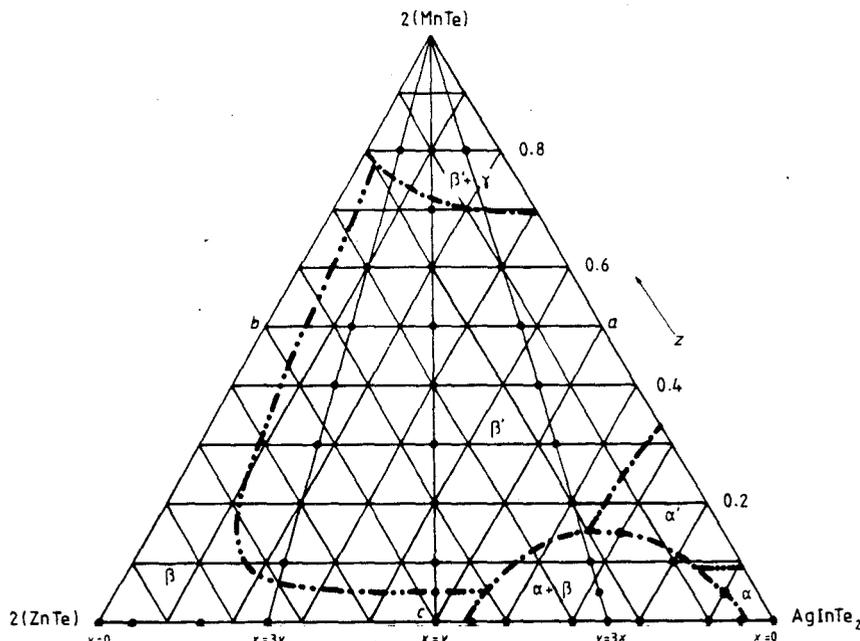


Figure 2. Composition diagram for $Zn_{2x}(AgIn)_yMn_{2z}Te_2$ alloys. ● Samples prepared. Boundaries observed with air-quenched samples: - - - - , phase boundaries; - · - · - · , boundaries between Mn-ordered and Mn-disordered samples.

facilitate comparison of results, samples were made at compositions along the lines in the diagrams at constant x/y ratios, i.e. $y = 0$, $x = 7y$, $x = 3y$, $x = y$, $y = 3x$, $y = 7x$ and $x = 0$, and at various fixed values of z as shown in figures 1 and 2.

X-ray powder photographs, either Guinier or Debye-Scherrer, were used to check the equilibrium conditions of each sample and to determine whether a single-phase form was present. Values of lattice parameters were determined as a function of the composition variables, germanium being used as an internal

standard in the Guinier photographs and for chalcopyrite samples for which $c/a \neq 2$.

Slices of each single-phase sample were cut and thinned down to give specimens for standard optical absorption work [15]. Values of $(1/d) \ln(I_0/I_t)$, where d is the thickness, I_0 the incident intensity and I_t the transmitted intensity, were determined as a function of photon energy $h\nu$ and corrected by subtracting a background value to give the absorption coefficient α . It was found that the background absorption in many of these samples was high, so that the slices needed to

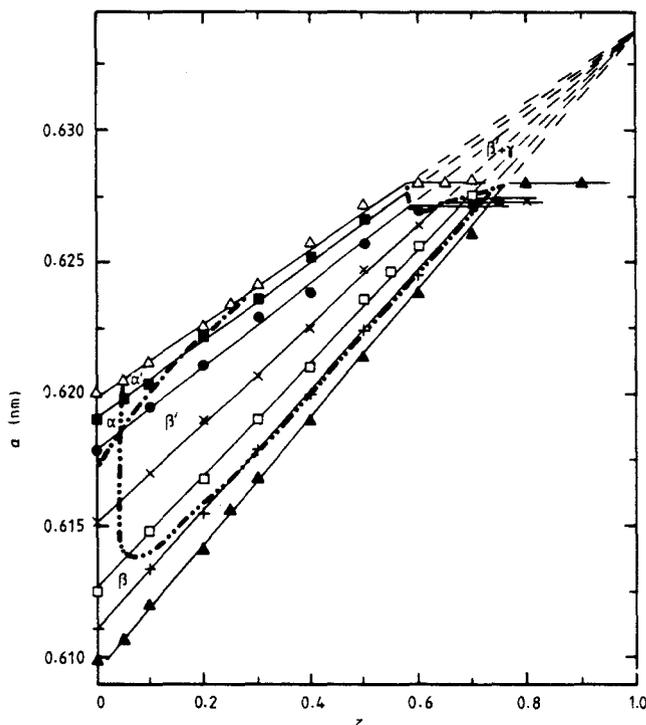


Figure 3. Variation of lattice parameter a with z for various values of x/y in $Zn_{2x}(CuIn)_yMn_{2z}Te_2$. \blacktriangle , $y = 0$; $+$, $x = 7y$; \square , $x = 3y$; \times , $x = y$; \bullet , $y = 3x$; \blacksquare , $y = 7x$; \triangle , $x = 0$. —, —, —, observed phase boundaries. - - - - -, observed boundaries between Mn-ordered and Mn-disordered samples.

be ground down to a thickness d of the order of $100 \mu m$ or less to obtain any measurable transmitted intensity.

3. X-ray results

In the case of the CuIn alloys, it was found that all samples with lower z values appeared to be single phase, showing the usual lines typical of the zincblende structure of CdTe, while at higher values of z , lines of the NiAs structure of MnTe were observed in addition to the apparent zincblende lines. For all samples, a standard cubic analysis was used to give a value of the lattice parameter corresponding to the zincblende phase, and these values are shown in figure 3 plotted as a function of z for constant x/y ratio. The slope discontinuity in each of these plotted lines gives in the usual manner a point on the boundary of the single-phase field and this boundary is shown in both figures 1 and 3. The values of a for the single-phase samples only are shown plotted as a function of y at constant z in figure 4 where the position of the phase boundary is again indicated.

It is well known [16] that CuInTe₂ is tetragonal with $c/a = 2$ and so gives the pseudo-cubic behaviour indicated above. For alloys with high values of y , the usual chalcopyrite ordering lines were observed with relatively low intensity and this intensity decreased as the composition was moved away from $y = 1$. The presence or absence of ordering lines gave an approximate indication of the position of the boundary between the

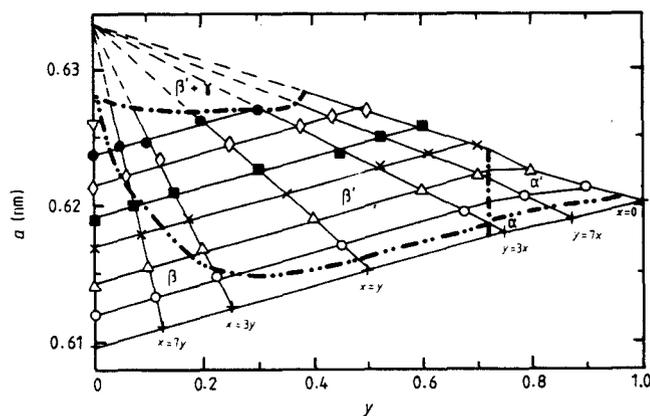


Figure 4. Variation of lattice parameter with y for various values of z in $Zn_{2x}(CuIn)_yMn_{2z}Te_2$. Values of z : $+$, 0; \circ , 0.1; \triangle , 0.2; \times , 0.3; \blacksquare , 0.4; \diamond , 0.5; \bullet , 0.6; ∇ , 0.7.

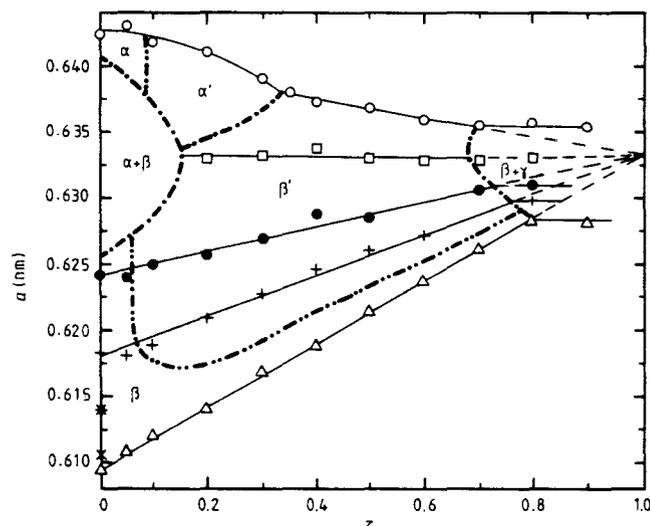


Figure 5. Variation of lattice parameter a with z for various values of x/y in $Zn_{2x}(AgIn)_yMn_{2z}Te_2$. \circ , $x = 0$; \square , $y = 3x$; \bullet , $x = y$; $+$, $x = 3y$; $*$, $x = 7y$; \times , $x = 9y$; \triangle , $y = 0$.

chalcopyrite (α) and zincblende (β) phase fields. As is seen from figures 3 and 4, a varies linearly with composition in the zincblende field but is non-linear in the chalcopyrite field, a result which has been observed previously in other similar alloy systems [3, 4]. This again allows an estimate to be made of the position of the phase boundary but, as is indicated below, a much better indication of the position of this boundary is obtained from the optical energy gap data. For the zincblende field, the extrapolation of the values of a gives $a = 0.6335 \text{ nm}$ at $z = 1$, in good agreement with previous results [3, 4, 12].

Similar measurements were made for the AgIn alloys. In this case, $c/a \neq 2$ and so the chalcopyrite phase could be more easily observed from splitting of the x-ray lines. Values of the lattice parameter a were again determined for both the zincblende (β) and chalcopyrite (α) phases, and these values are plotted in figures 5 and 6. Again the boundary of the zincblende single-phase field was determined from the slope discontinuities in the graphs of a versus z and

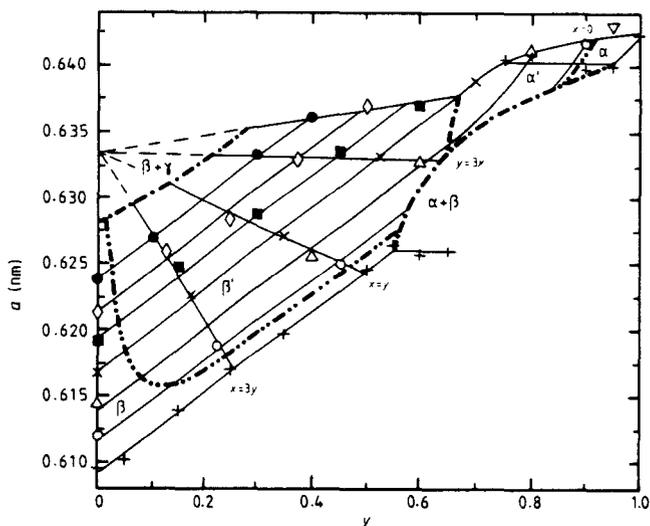


Figure 6. Variation of lattice parameter a with y for various values of z in $\text{Zn}_{2x}(\text{AgIn})_y\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$. Values of z : +, 0; ∇ , 0.05; \circ , 0.1; \triangle , 0.2; \times , 0.3; \blacksquare , 0.4; \diamond , 0.5; \bullet , 0.6. —, observed phase boundaries. - - - - - , observed boundaries between Mn-ordered and Mn-disordered samples.

this boundary is shown in figures 2, 5 and 6. In contrast to the CuIn case, a two-phase ($\alpha + \beta$) field was clearly observed in the composition range indicated in figure 5. For these alloys, the chalcopyrite (α) and zincblende (β) phases clearly showed different lattice parameter values. This miscibility gap was previously observed for the line $z = 0$ [11], and as in that case, the lattice parameter values showed that the tie-lines of this two-phase field did not lie in the plane of the diagram being investigated. Because of the limited range of the chalcopyrite single-phase condition in this case, values for the chalcopyrite lattice parameters were obtained only for the line $x = 0$. As indicated above, again the variation of a with z for the chalcopyrite phase was non-linear, but in the zincblende field a linear variation was found, again extrapolating to a value of $a = 0.6333$ nm at $z = 1$. As shown previously [4], in the chalcopyrite range, the value of c/a varied from 1.9 at $z = 0$ to a value of 2 at $a = 0.33$. Because of the limited information on the chalcopyrite field, the boundary between the α and β fields and those between the ($\alpha + \beta$) and the single-phase α and β fields, shown in figures 2, 5 and 6, are estimates only.

When the AgIn and CuIn diagrams are compared, it is seen that while the AgIn diagram clearly shows a two-phase ($\alpha + \beta$) field with α and β phases having different values for a , for the CuIn case the lattice parameter values appear to indicate that for each alloy a single value of a is obtained with no two-phase range. However, the results of Garbato and Ledda [10] for the section $\text{Zn}_{2x}(\text{CuIn})_{1-x}\text{Te}_2$ indicate that a two-phase range occurs, extending at 400 °C from $x = 0.09$ to $x = 0.28$. However, the values of lattice parameter given indicate that at each value of x in that range, the chalcopyrite and zincblende phases show the same value of a . In that work, the presence of both zincblende and chalcopyrite phases was detected by

intensity measurements using an x-ray diffractometer. In the present work, the standard x-ray film methods used were insufficiently sensitive to show the presence of the two phases of equal lattice parameter in this way.

This condition, when both chalcopyrite and zincblende phases are present with equal a values and hence the same composition, has also been observed for the alloys $\text{Zn}_{2x}(\text{CuGa})_{1-x}\text{Te}_2$ [17] and $(\text{AgGa})_{1-2}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ [7]. The problem of detecting the simultaneous occurrence of a zincblende and a chalcopyrite phase with equal values of the lattice parameter a is simplified for the case when $c/a \neq 2$. For CuGaTe_2 ($c/a = 1.98$) and AgGaTe_2 ($c/a = 1.965$), the chalcopyrite lines are split and, for example, the lines of the 220 and 204 pair and of the 312 and 116 pair can be observed separately. Since the zincblende 220 and 311 lines practically coincide with the chalcopyrite 220 and 312 lines, measurements of the relative intensity of 220 to 204 and 312 to 116 can give a good estimate of the relative amounts of zincblende and chalcopyrite phases present. Ledda [18] has found that when $\text{Zn}_{2x}(\text{CuGa})_{1-x}\text{Te}_2$ alloys in the appropriate composition range are annealed at low temperatures (~ 200 °C), the relative amount of chalcopyrite to zincblende slowly increases with time of anneal. These various results indicate that the apparent two-phase behaviour in the $\text{Zn}_{2x}(\text{CuIn})_{1-x}\text{Te}_2$ [10] and $\text{Zn}_{2x}(\text{CuGa})_{1-x}\text{Te}_2$ [17] phase diagrams is due to an order-disorder reaction which is slow because of the relatively low ordering temperature. The range of composition at any temperature in which both zincblende and chalcopyrite phases will be present in equilibrium will be quite small, being determined by the curve giving degree of order against temperature. However, with the low ordering temperatures occurring in some of these alloys, it is very difficult to obtain the equilibrium condition. For non-equilibrium samples the composition range over which the two phases are simultaneously observed can be appreciably larger than the equilibrium range.

One other difference between the data of Garbato and Ledda and the present results for $\text{Zn}_{2x}(\text{CuIn})_{1-x}\text{Te}_2$ alloys is the variation of lattice parameter with x . The two sets of data show good agreement in the zincblende range but show some divergence for the chalcopyrite alloys. The maximum difference occurs for CuInTe_2 , where the present value of $a = 0.6202$ nm is to be compared with 0.6179 nm [10]. As has been suggested previously [3, 4], such a difference in the value of the lattice parameter for these chalcopyrite compounds can be attributed to different degrees of non-stoichiometry in the samples, which depend upon the particular method of preparation.

4. Optical energy results

Optical absorption measurements were made on all of the samples which appeared single phase from the x-

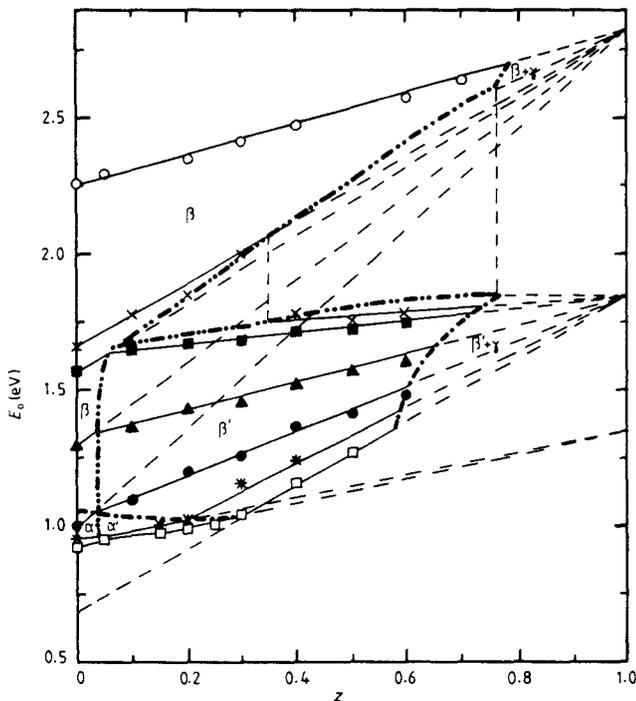


Figure 7. Variation of room temperature optical energy gap E_0 with z for various values of x/y in $Zn_{2x}(CuIn)_yMn_{2z}Te_2$. \circ , $y = 0$; \times , $x = 7y$; \blacksquare , $x = 3y$; \blacktriangle , $x = y$; \bullet , $y = 3x$; $*$, $y = 7x$; \square , $x = 0$. - - - - - , observed phase boundaries. - · - · - · , observed boundaries between Mn-ordered and Mn-disordered samples.

ray photographs. It is well known that ZnTe and both chalcopyrite compounds, CuInTe₂ and AgInTe₂, are direct-gap semiconductors and previous work [3, 4, 12] has shown that the alloys $Zn_{1-z}Mn_zTe$, $(CuIn)_{1-z}Mn_zTe_2$ and $(AgIn)_{1-z}Mn_zTe_2$ also have direct gaps. Therefore here, plots of $(ah\nu)^2$ versus $h\nu$ were used in all cases to determine the optical energy gap E_0 values, in each case the higher values of $(ah\nu)^2$ being linearly extrapolated to zero to give a value of E_0 . The resulting variation of E_0 for the CuIn alloys is shown in figure 7 as a function of z and as a function of x at constant z in figure 8. The corresponding data for the AgIn alloys are shown in figures 9 and 10.

It has been shown in previous work on alloy systems of this type [3, 4, 7] that E_0 varies linearly with z inside any given field and that the aiming point of the E_0 versus z line at $z = 1$ is characteristic of the structure concerned. This parameter takes the following values: for Mn-disordered zincblende 2.85 eV; for Mn-ordered zincblende 1.9 eV; and for Mn-ordered chalcopyrite 1.35 eV. For the case of Mn-disordered chalcopyrite, the range of composition available is small and so no accurate determination of the aiming point values has so far been made, but the value lies somewhere between 2.2 and 2.85 eV [19]. In figures 7 and 9, it is seen that the values of E_0 in the Mn-ordered zincblende and chalcopyrite fields of the present alloys are in good agreement with these previous values. It is to be noted that these alloys will give the E_0 value for the Mn-ordered phase even if the method of preparation is such that some of the high-temperature Mn-disordered phase is still present. This is because the E_0 value of

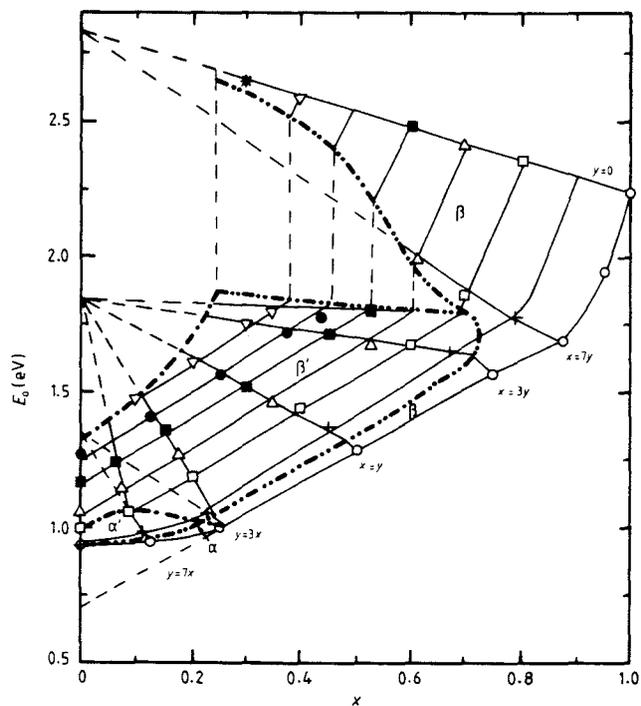


Figure 8. Variation of room temperature optical energy gap E_0 with x for various values of z in $Zn_{2x}(CuIn)_yMn_{2z}Te_2$. Values of z : \circ , 0; $+$, 0.1; \square , 0.2; \triangle , 0.3; \blacksquare , 0.4; \bullet , 0.5; ∇ , 0.6; $*$, 0.7. - - - - - , observed phase boundaries. - · - · - · , observed boundaries between Mn-ordered and Mn-disordered samples.

the ordered phase in all cases is lower than that of the disordered phase, and so in the optical absorption measurements the absorption edge of the ordered phase occurs at lower energies and completely masks the edge corresponding to the disordered phase. These E_0 aiming-point values can be used to determine or confirm the position of the boundaries between the various fields. Thus in figure 7, for the CuIn alloys, for the lines $y = 3x$, $x = y$ and $x = 3y$ and $z > 0.1$, the experimental points lie on straight lines which extrapolate to $E_0 = 1.85$ eV at $z = 1.0$, in good agreement with the value given above. If the values of E_0 on the $z = 0$ line for $y = 3x$, $x = y$ and $x = 3y$ are joined to the value of 2.85 eV at $z = 1.0$ as shown in the figure, the points of intersection of these lines with those through the corresponding experimental points for $z = 0.1$ give a good indication of the boundary between the Mn-disordered and Mn-ordered fields. A similar construction has been carried out in figure 8 to give the boundary between the Mn-ordered chalcopyrite and Mn-ordered zincblende fields. The positions of these boundaries are shown in figure 1. These boundary estimates are approximate in that they assume that E_0 is the same on both sides of the boundary, which need not be the case. Inspection of the E_0 graphs for the cases of $y = 3x$, $x = y$ and $x = 3y$ indicates that the error in these estimates should not exceed ± 0.05 in composition.

In the case of the $x = 7y$ line, the results are quite different. In this case, the E_0 values for $z < 0.3$ lie on a straight line extrapolating to $E_0 = 2.85$ eV at $z =$

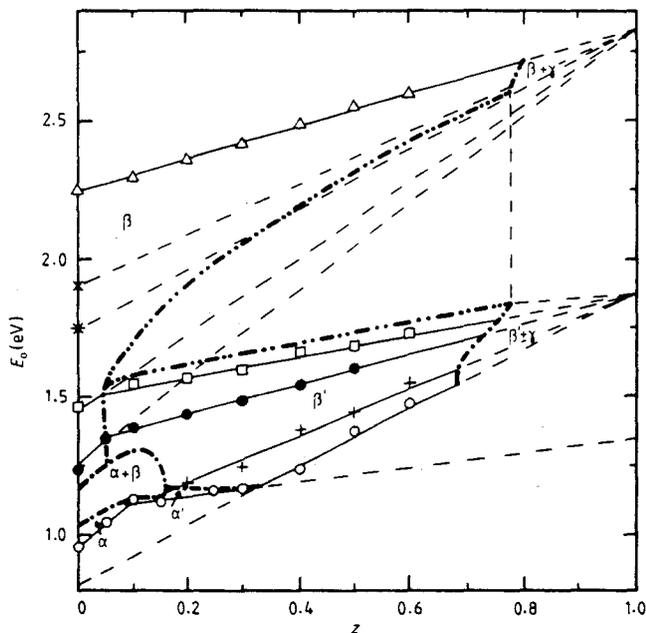


Figure 9. Variation of room temperature energy gap E_0 with z for various values of x/y in $\text{Zn}_{2x}(\text{AgIn})_y\text{Mn}_{2x}\text{Te}_2$. \circ , $x = 0$; $+$, $y = 3x$; \bullet , $y = x$; \square , $x = 3y$; $*$, $x = 7y$; \times , $x = 9y$; \triangle , $y = 0$. —, observed phase boundaries. - - - - - , observed boundaries between Mn-ordered and Mn-disordered samples.

1.0, indicating a Mn-disordered zincblende structure. However, for $z > 0.4$, the E_0 values lie on a straight line extrapolating to 1.85 eV at $z = 1.0$ indicating a Mn-ordered zincblende. The boundary between the Mn-ordered and Mn-disordered structures lies between $z = 0.3$ and $z = 0.4$ and the discontinuity in E_0 at this boundary is approximately 0.3 eV as is shown in figure 7. Thus, the single line used to indicate the Mn-disordered-Mn-ordered boundary up to the line $x = 3y$ has to be drawn as two diverging lines as the x/y ratio is further increased. The area between the two lines represents pairs of z , E_0 values which cannot occur, and this area is indicated in figure 7. Strictly, of course, this region extends along the whole of the boundary but is very narrow for the lower x/y ratios. The same information is shown plotted in a different way in figure 8. Again the boundary has to be split into two lines for $x/y > 4$.

Another result of interest which can be obtained from figure 7 and 8 is a value of E_0 for CuInTe_2 in the zincblende form. This is given by the extrapolation to $z = 0$ of the values of E_0 in the zincblende field for the $x = 0$ line as indicated in figure 7, or by extrapolation to $x = 0$ of the values in the zincblende field for the $z = 0$ line, as in figure 8. The extrapolated value for CuInTe_2 obtained in this way is $E_0 \sim 0.70$ eV.

Figures 9 and 10 show a corresponding set of data for the AgIn alloys and the same method of analysis was used as for the CuIn alloys. The boundaries between the various Mn-disordered and Mn-ordered fields have been estimated and are shown on both figures. In this case, alloys for the line $x = 7y$ were not investigated and the energy discontinuity at the Mn-disordered to Mn-ordered transition for $x/y > 4$ is a

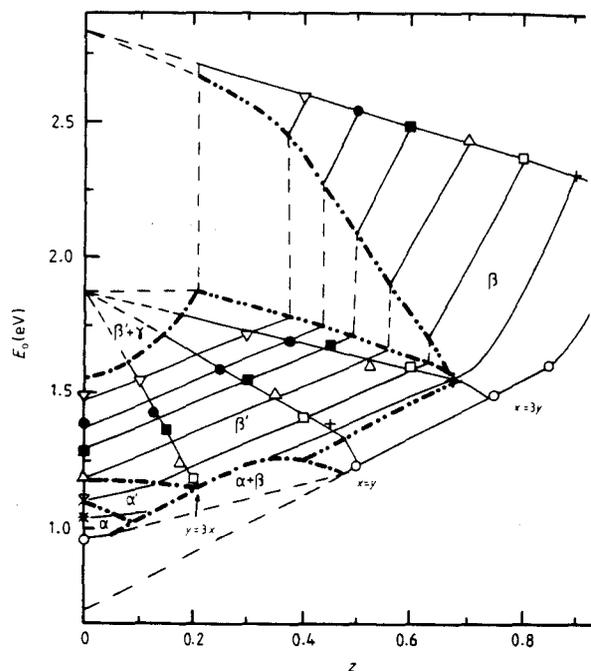


Figure 10. Variation of room temperature energy gap E_0 with x for various values of z in $\text{Zn}_{2x}(\text{AgIn})_y\text{Mn}_{2x}\text{Te}_2$. Values of z : \circ , 0; $*$, 0.05; $+$, 0.1; \times , 0.15; \square , 0.2; \triangle , 0.3; \bullet , 0.5; ∇ , 0.6. —, observed phase boundaries. - - - - - , observed boundaries between Mn-ordered and Mn-disordered samples.

rough estimate only. The extrapolations to AgIn give a value of E_0 for the zincblende structure ~ 0.75 eV in this case.

5. Discussion

A wide range of solid solubility in the zincblende and chalcopyrite phases is observed in the $\text{Zn}_{2x}(\text{CuIn})_y\text{Mn}_{2x}\text{Te}_2$ and $\text{Zn}_{2x}(\text{AgIn})_y\text{Mn}_{2x}\text{Te}_2$ alloys similar to the results for the corresponding Cd-based alloys. However, the $\text{Zn}_{2x}(\text{AgIn})_y\text{Mn}_{2x}\text{Te}_2$ alloys show a relatively wide miscibility gap between chalcopyrite and zincblende at low z , consistent with the previous results shown for the $\text{Zn}_{2x}(\text{AgIn})_{1-x}\text{Te}_2$ alloys [11]. The miscibility gap previously reported by Garbato and Ledda [10] for the $\text{Zn}_{2x}(\text{CuIn})_{1-x}\text{Te}_2$ alloys would appear to be due to a low-temperature order-disorder reaction, chalcopyrite-zincblende, where the small diffusion rates at low temperatures makes it difficult to obtain samples in thermal equilibrium. The same effect must apply in the $\text{Zn}_{2x}(\text{CuIn})_y\text{Mn}_{2x}\text{Te}_2$ alloys, but it is difficult to investigate since the zincblende and chalcopyrite phases show, at any given composition, practically the same lattice parameter a .

The effects of Mn ordering are observed for both the chalcopyrite and zincblende phases with the variation of E_0 at any given composition depending upon whether the phase is Mn-ordered or Mn-disordered. The extrapolation of the E_0 values to $z = 1.0$ for a given x/y ratio gives limiting values of E_0 in good agreement with those obtained previously for the

based alloys.

Extrapolations to $z = 0$ for the $x = 0$ lines and to $x = 0$ for the $z = 0$ lines gives values of E_0 for the compounds CuInTe₂ and AgInTe₂ in the zincblende form of ~ 0.70 and ~ 0.75 eV respectively. Previously, similar values have been obtained for other alloy systems [6, 7, 9, 20] and corresponding values obtained for the AgGaTe₂ [7], CuGaTe₂ [20] and CuInSe₂ [9] compounds. These results indicate that, for this set of compounds, the difference between the measured E_0 for the chalcopyrite form and the extrapolated E_0 for the zincblende form is of the order of 0.25 eV in each case. Various theoretical studies have been made to estimate the value of this difference (ΔE_0) for the different chalcopyrite compounds. Thus Zunger [21] indicates that $\Delta E_0 = 0.4$ eV for most of these compounds while Rincón [22] predicts values lying in the range 0.42–0.50 eV for the above four compounds. The values estimated by the present extrapolation technique are smaller than these theoretically proposed values.

Acknowledgments

The authors wish to thank Professor L Garbato and Professor F Ledda of Instituto di Fisica dell' Università Cagliari, Italy and Professor C Rincón of Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela, for useful discussions. They are also grateful to Mr G S Perez and Mr F Sánchez for technical assistance. The Venezuelan authors wish to thank Consejo de Desarrollo Científico Humanístico y Tecnológico (CDCHT) and Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (CONICIT) Venezuela for financial support. Thanks also to Mrs Margarita de Quintero for typing the manuscript.

References

- [1] Gai J A 1980 *J. Phys. Soc. Japan* **49** 797
- [2] Furdyna J K 1982 *J. Appl. Phys.* **53** 7637
- [3] Quintero M, Dierker L and Woolley J C 1986 *J. Solid State Chem.* **63** 110
- [4] Quintero M and Woolley J C 1985 *Phys. Status Solidi a* **92** 449
- [5] Aresti A, Garbato L, Geddo-Lehmann A and Manca P 1986 *Proc. 7th Int. Conf. on Ternary and Multinary Compounds* (Pittsburg: Materials Research Society) p 497
- [6] Quintero M, Grima P, Tovar R, Perez G S and Woolley J C 1988 *Phys. Status Solidi a* **107** 205
- [7] Quintero M, Tovar R, Al-Najjar M, Lamarche G and Woolley J C 1988 *J. Solid State Chem.* **74** 136
- [8] Woolley J C, Lamarche G, Manoogian A, Quintero M, Dierker L, Al-Najjar M, Proulx D, Neal C and Goudreault R 1986 *Proc. 7th Int. Conf. on Ternary and Multinary Compounds* (Pittsburg: Materials Research Society) p 479
- [9] Quintero M, Grima P, Avon J E, Lamarche G and Woolley J C 1988 *Phys. Status Solidi a* **108** 794
- [10] Garbato L and Ledda F 1979 *J. Solid State Chem.* **30** 189
- [11] Tovar R, Quintero M, Grima P and Woolley J C 1989 *Phys. Status Solidi a* **111** 405
- [12] Brun del Re B, Donnofrio R, Avon J E, Majid J and Woolley J C 1983 *Nuovo Cimento D* **2** 1911
- [13] Donofrio T, Lamarche G and Woolley J C 1985 *J. Appl. Phys.* **57** 1932
- [14] Donofrio T, Lamarche G and Woolley J C 1985 *J. Appl. Phys.* **57** 1937
- [15] Goodchild R G, Hughes O H, Lopez-Rivera S A and Woolley J C 1982 *Can. J. Phys.* **60** 1096
- [16] Shay J P and Wernick G H 1975 *Ternary Chalcopyrite Semiconductors* (New York: Pergamon) pp 4, 110
- [17] Casula F and Mula G 1983 *Nuovo Cimento D* **6** 1650
- [18] Ledda F private communication
- [19] Quintero M, Grima P, Guerrero E, Tovar R, Perez G S and Woolley J C 1988 *J. Solid State Chem.* **77** 26
- [20] Quintero M, Grima P, Tovar R, Goudreault R, Bissonnette D, Lamarche G and Woolley J C 1988 *J. Solid State Chem.* **76** 210
- [21] Zunger A 1987 *Appl. Phys. Lett.* **50** 164
- [22] Rincón C 1987 *Solid State Commun.* **64** 663

Annexe "B"

phys. stat. sol. (a) 107, 205 (1988)

Subject classification: 64.70; S8.15

*Centro de Estudios en Semiconductores, Departamento de Física,
Universidad de Los Andes, Merida¹)*

Phase Relations and the Effects of Ordering in $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ and $(\text{CuIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ Alloys

By

M. QUINTERO, P. GRIMA, R. TOVAR, G. S. PÉREZ, and J. C. WOOLLEY²)

Polycrystalline samples of the semimagnetic semiconductor alloys $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ and $(\text{CuIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ are used in lattice parameter, optical energy gap E_0 , and differential thermal analysis (DTA) measurements. The results indicate that in both, the zinc blende and chalcopyrite ranges of composition, ordering of the manganese can occur at lower temperatures, and a combination of the results is used to delineate the composition and temperature ranges in which disordered α and ordered α' chalcopyrite and disordered β and ordered β' zinc blende is the equilibrium structure. It is shown that while the manganese ordering has little effect on the lattice parameter, it has appreciable effect on the values of E_0 . This is demonstrated by the different aiming points at $z = 1.0$ for the E_0 vs. z lines in the different fields, the values being 2.8 eV for β , 1.95 eV for β' , and 1.35 eV for α' .

Polykristalline Proben der semimagnetischen Halbleiterlegierungen $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ und $(\text{CuIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ werden für Messungen der Gitterparameter, optischen Bandlücken E_0 und differentiellen Thermoanalyse (DTA) benutzt. Die Ergebnisse zeigen, daß sowohl im Zinkblende- als auch im Chalkopyrit-Bereich der Zusammensetzung die Ordnung des Mangans bei tieferen Temperaturen auftritt, und eine Kombination der Ergebnisse wird benutzt, die Zusammensetzungs- und Temperaturbereiche zu zeichnen, in denen fehlgeordnetes α - und geordnetes α' -Chalkopyrit und fehlgeordnete β - und geordnete β' -Zinkblende die Gleichgewichtsstrukturen sind. Während der Manganordnungsprozeß nur einen geringen Einfluß auf den Gitterparameter hat, wird gezeigt, daß er einen wesentlichen Einfluß auf die Werte von E_0 hat. Dies wird durch die verschiedenen Zielpunkte bei $z = 1,0$ für die E_0 - z -Linien in den verschiedenen Feldern demonstriert, wobei die Werte 2,8 eV für β , 1,95 eV für β' und 1,35 eV für α' betragen.

1. Introduction

Semiconductor alloys containing paramagnetic manganese ions are of interest because of their magnetic as well as semiconductor properties. Pseudobinary alloys of the form $\text{II}_{1-z}\text{Mn}_z\text{VI}$, such as $\text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{Te}$, have been investigated in much detail [1 to 4] and the work has been extended to pseudo-ternary alloys such as $\text{Cd}_x\text{Zn}_y\text{Mn}_z\text{Te}$ ($x + y + z = 1$) (e.g. [5, 6]). In all of these alloys, the manganese ions are arranged at random on the cation sublattice and as a result the alloys show spin-glass behaviour at low temperatures. These alloys have been given the names semimagnetic semiconductors or diluted magnetic semiconductors. Other possible semimagnetic alloys can be derived from the chalcopyrite I-III-VI₂ compounds, the ternary analogs of the II-VI compounds. To retain the electron to atom ratio and hence the semiconductor properties, it is necessary to replace one I and one III cation simultaneously by two manganese

¹) Mérida, Venezuela.

²) Permanent address: Physics Department, University of Ottawa, Ottawa, Ontario K1N 6N5, Canada.

atoms, so that the alloys of interest have the form $(\text{I-III})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ or in the more general pseudo-ternary case $\text{II}_{2z}(\text{I-III})_y\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ ($x + y + z = 1$).

Lattice parameter and optical energy gap data have been obtained for the systems $\text{Cd}_{2x}(\text{CuIn})_y\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ [7] and $\text{Cd}_{2x}(\text{AgIn})_y\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ [8] and magnetic measurements made on various $(\text{I-III})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ alloys [9]. The results indicate that ordering of the manganese ions on the cation sublattice occurs in these alloys and that this has a significant effect on the magnetic behaviour and on the optical energy gap value. In order to examine these effects in more detail, it is necessary to have information concerning the phase diagram and the ordered structure of those alloys. Aresti et al. [10] have used DTA measurements to give a $T(z)$ phase diagram of the $(\text{CuIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ system, but did not obtain any indication of ordering temperatures etc. They suggest that in the range of chalcopyrite behaviour, the manganese tends to order on a stannite type of arrangement.

In the present work, the phase diagram of $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ is given and that of $(\text{CuIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ extended to include ordering temperatures, etc. The effect of the ordering on crystallographic and optical properties is discussed.

2. Experimental Methods

The preparation of polycrystalline samples by the melt and anneal technique, the determination of lattice parameter values using Debye-Scherrer and Guinier powder X-ray photographs, and the measurements of the room temperature optical energy gap by the standard transmission method have been described in detail elsewhere [5, 11]. Standard differential thermal analysis (DTA) measurements [12] were made using chromel-alumel thermocouples and with either silver or gold for the reference material. Heating and then cooling runs were carried out on each sample investigated.

3. Phase and Crystallographic Results

The results of the DTA measurements on the two systems are shown in Fig. 1. In each case, since the work was part of a programme for the investigation of semimagnetic semiconductors, the range of composition investigated was limited to $0 \leq z \leq 0.8$ and the behaviour of the MnTe-rich phases was not considered. The results shown in Fig. 1a for the $(\text{CuIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ alloys are in good agreement with those given by Aresti et al. [10] and with the results for CuInTe_2 given by Palatnik and Rogacheva [13]. The labelling of the various phase fields follows that of Aresti et al. Here α is the chalcopyrite structure, β the zincblende structure, and γ the NiAs structure of MnTe. The δ phase has the rocksalt structure [10] shown by MnTe above 1050 °C but which exists at lower temperatures elsewhere in the general diagram — the section shown is clearly not pseudobinary. In order to determine the ordering temperatures, i.e. the α - α' and β - β' boundaries, not given by Aresti et al., samples were annealed until magnetic and optical energy gap values indicated that the ordered condition was present. In the initial heating curves for these samples, the transitions shown in Fig. 1 were observed. However, the ordered condition was then lost and so no such transitions could be observed in the cooling or subsequent heating curves without further annealing to the ordered state.

Fig. 1b shows the corresponding data for $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ alloys. The diagram is a little more complicated in this case due to the occurrence of two different zincblende phases in the $\text{Ag}_2\text{Te-In}_2\text{Te}_3$ diagram as shown by Palatnik and Rogacheva [13] and by Chiang et al. [14]. The present results for AgInTe_2 agree with those of Chiang et al. rather than those of Palatnik and Rogacheva. In other respects this diagram is very

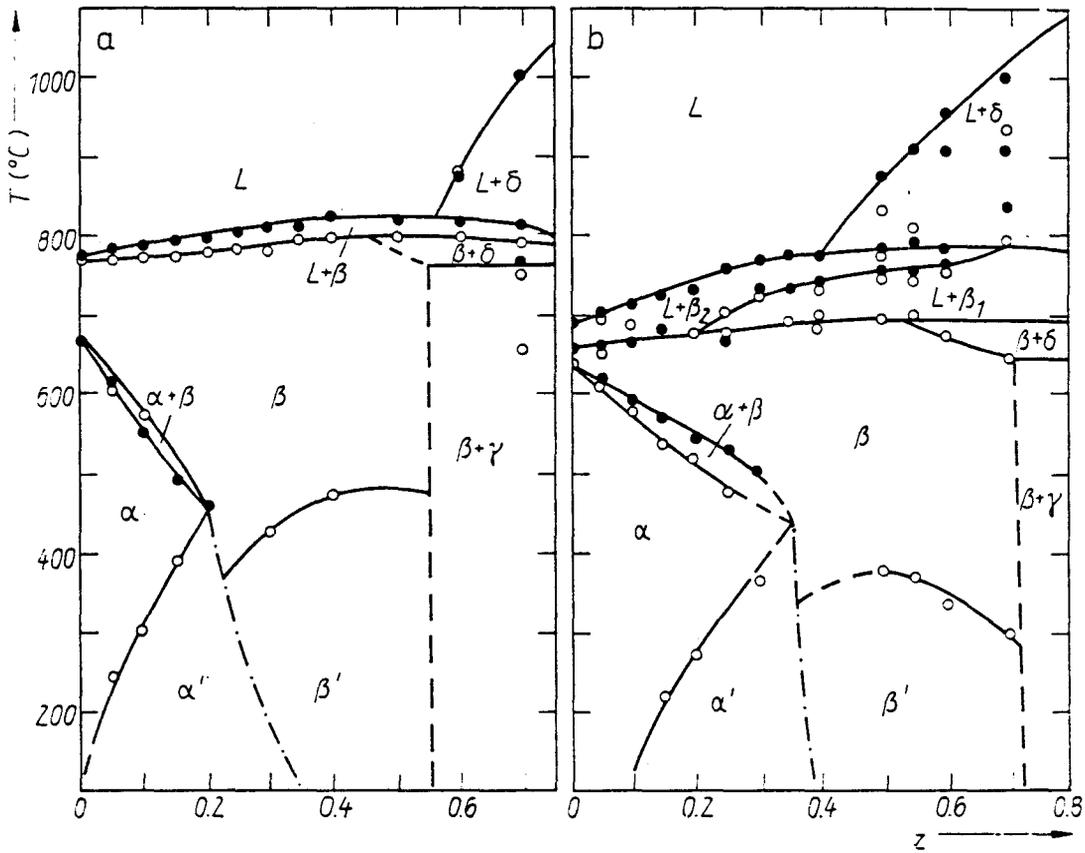


Fig. 1. $T(z)$ diagram for a) $(\text{CuIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ and b) $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ alloys; \circ heating run; \bullet cooling run

similar to that of the CuIn alloys. Again the transitions $\alpha'-\alpha$ and $\beta'-\beta$ were observed only in the initial heating run for alloys annealed to the ordered condition.

The X-ray photographs taken for samples annealed in the range 500 to 600 °C and then slowly cooled to room temperature justify the field labelling of Fig. 1. Thus for the CuIn case, all alloys in the range $0 \leq z \leq 0.55$ appeared to be zincblende phase. However, at the lower values of z , faint chalcopyrite ordering lines could be observed, but no splitting of the structure lines was seen because $c/a = 2.0$ in these materials. The variation of the lattice parameter a with z is shown in Fig. 2. This indicates that the limit of single phase behaviour occurs at $z = 0.55$ while the change in slope at

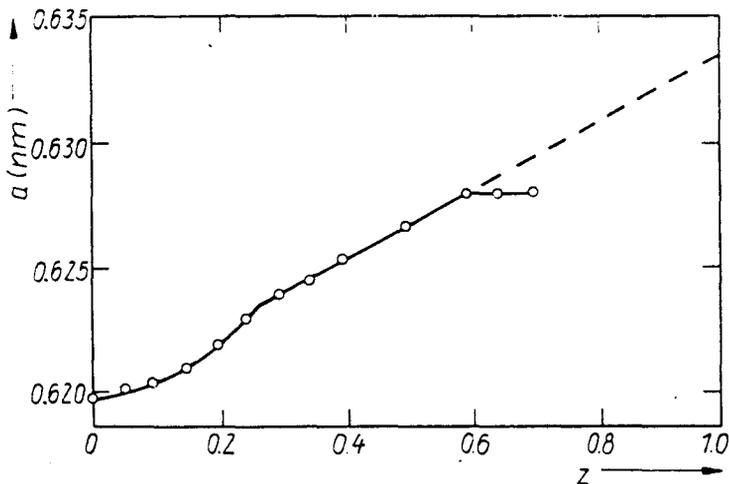


Fig. 2. Variation of lattice parameter a with z for $(\text{CuIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ alloys

$z = 0.27$ is taken to be the point where the change from chalcopryrite to zincblende occurs. These values have been used to give the phase boundaries at 250 °C in Fig. 1a since previous experience has indicated that in materials of this type, furnace cooled samples tend to show the equilibrium conditions at approximately this range of temperature. It is to be noted that the form of the a versus z curve in Fig. 2 appears to be appreciably different from that given by Aresti et al. This is partly due to the fact that their value of a for CuInTe_2 is 0.6189 nm while the value in the present work is 0.6200 nm. This difference in value of a for different samples of the same chalcopryrite compound has been attributed to non-stoichiometry differences due to different preparation techniques [15].

Fig. 3 gives the variation of a and c/a with z for the AgIn alloys. Again the limits of chalcopryrite and zincblende single phase condition can be taken as $z = 0.38$ and $z = 0.72$, respectively, and these are taken as the values at 250 °C in Fig. 1b.

Turning to the question of the α' and β' fields, it was found that for a given composition, samples quenched from 500 °C and samples slow-cooled to room temperature gave essentially the same X-ray photographs even though the magnetic behaviour was very different. For this reason, it was assumed that the difference between α and α' and between β and β' was the ordering of manganese on the cation sublattice. Careful inspection for ordering lines indicated very weak lines in some cases, but only for two samples, viz. CuIn with $z = 0.5$ and AgIn with $z = 0.6$, were sufficiently clear lines observed to justify any attempt at analysis. Aresti et al. suggested in the case of CuIn in the chalcopryrite α range that the structure of the α phase would change from chalcopryrite to stannite as z increased from 0 to 0.5, so that at $z = 0.5$ the Cu and In atoms at the $0 \frac{1}{2} \frac{1}{4}$, $0 \frac{1}{2} \frac{3}{4}$, $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{4}$, and $\frac{1}{2} 0 \frac{3}{4}$ sites would be systematically replaced by Mn. In the present case, the alloys of interest are in the cubic β field, but ESR results [16] indicate that the ordered α' and β' phases have very similar behaviour. Hence an analysis was carried out assuming a β' phase which was tetragonal with Mn atoms at $0 \frac{1}{2} \frac{1}{4}$, $0 \frac{1}{2} \frac{3}{4}$, $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{4}$, and $\frac{1}{2} 0 \frac{3}{4}$ sites and with the other cation sites randomly occupied by Cu and In or by Ag and In. (This structure actually has a unit cell with $c/a = 1$ but the double size unit cell was used to facilitate comparison with the results for stannite). The analysis predicted two sets of ordering lines with hkl values satisfying the conditions (i) h and k even and l single even, (ii) h and k odd and l doubly even, with essentially the same intensities. However, in practice in the present work,

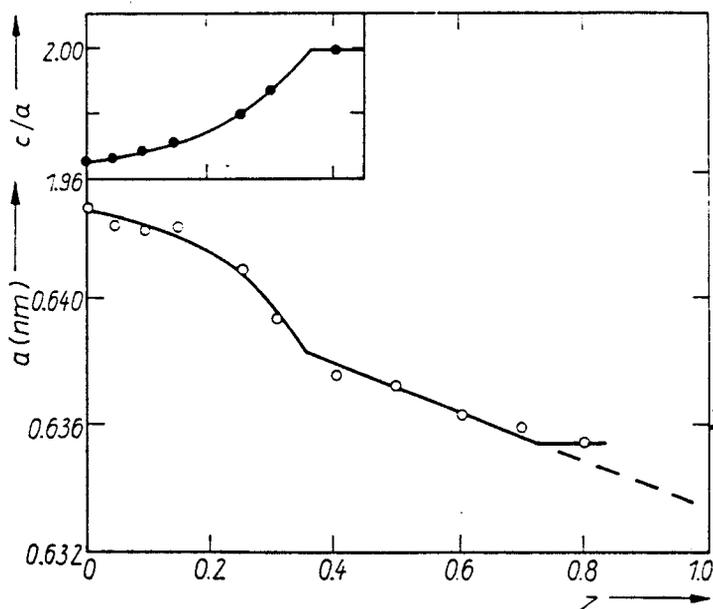


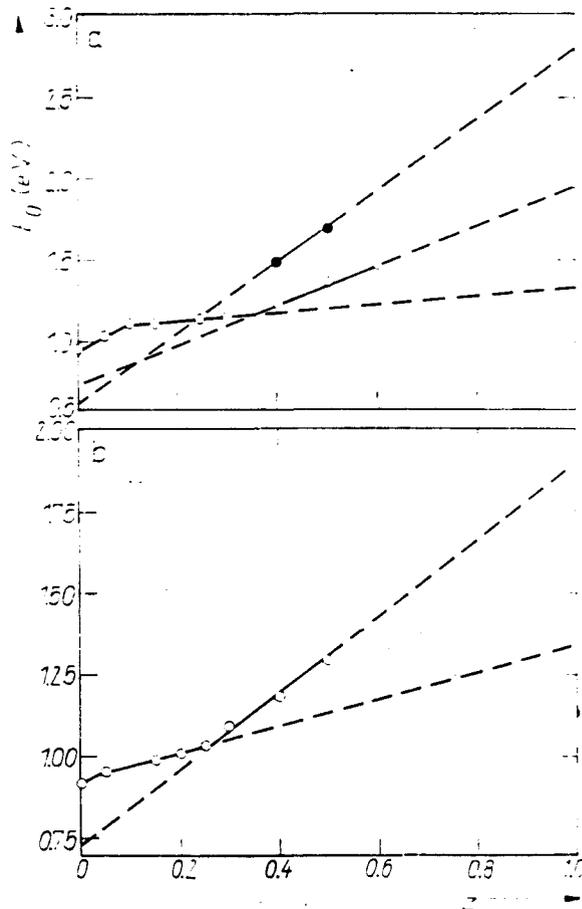
Fig. 3. Variation of lattice parameter a and c/a with z for $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ alloys

the lines observed had hkl values of 002, 110, 202, 006, 206, 222, and 402, i.e. only 110 was from set (ii) and all the others from set (i). The analysis was extended to the case when the Mn atoms were displaced along the z direction by amounts δ up to $c/8$. It was found that this had little effect on the predicted intensities for set (i), but that depending upon the value of δ , intensities of various reflections in set (ii) were appreciably reduced. This indicates that the ordered structure around $z = 0.5$ may be the above tetragonal structure related to stannite, but with some systematic displacement of the Mn atoms. The observed intensities of these ordered X-ray reflections did not justify taking this analysis further, but neutron diffraction measurements are planned, since these should give very enhanced intensities to the ordering lines.

One further point concerning both phase diagrams was the position of the $\alpha - \alpha'$ boundary relative to the $\alpha + \beta$ two-phase region. Aresti et al. proposed that in the range of the $\alpha + \beta$ field, the $\beta \rightarrow \alpha$ transition was first order, but at higher z values (in the range shown as a dash-dotted line in Fig. 1) the transition was a second-order one. This was attributed to the gradual change in the α phase from chalcopyrite to stannite form. Here, it is suggested that the $\alpha - \alpha'$ boundary must touch the end point of the $\alpha + \beta$ two-phase field, this being the point where the change from first-order to second-order transition occurs, as shown in Fig. 1. Then the $\beta \rightarrow \alpha$ transition would be first order and the $\beta \rightarrow \alpha'$ (and $\beta' \rightarrow \alpha'$) transition would be second order.

4. Effects of Ordering on Other Properties

It is found that if lattice parameter values are determined for samples quenched from the disordered field and for samples annealed to the ordered state, negligible difference



is observed, indicating that ordering has very little effect on the lattice parameter value. However, in the case of the optical energy gap E_0 very different results can be observed. The variation of the measured room temperature optical energy gap with z for the AgIn alloys is shown in Fig. 4a for the case of slowly cooled samples. It is seen that the line can be considered in three parts,

- (i) $0 \leq z \leq \approx 0.1$,
- (ii) $0.1 \leq z \leq 0.35$,
- (iii) $0.35 \leq z \leq 0.65$.

Fig. 4. Variation of room temperature optical energy gap E_0 with z for a) $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ alloys; \circ samples slowly cooled to room temperature; \bullet samples rapidly quenched from 500°C and b) $(\text{CuIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ alloys

From Fig. 1b these can be attributed to the α , α' , and β' phases, respectively. As has been indicated previously [8], the aiming point at $z = 1$ is characteristic of these ranges, the ordered β' phase having an aiming point of 1.95 eV, and the ordered α' phase one of 1.35 eV. There is insufficient α phase data to give any accurate estimate of the aiming point in this case. However, the data for the $(\text{AgGa})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ alloys give an aiming point of ≈ 2.2 eV for the disordered chalcopyrite α field, and the present results are not inconsistent with this value. The results for the CuIn alloys, shown in Fig. 4b, are very similar to those shown in Fig. 4a.

When attempting to find the E_0 values for the disordered phase at higher values of z , it must be noted that when two phases are present in a sample, the lower energy gap absorption edge is the one easily observed and if any appreciable amount of that phase is present, the higher edge is masked. Thus, since in these materials it is found that the disordered E_0 is higher than the ordered E_0 , in order to observe the edge corresponding to the disordered phase, the sample must contain very little of the ordered phase or must be polished down to a very small thickness, say $\leq 25 \mu\text{m}$. With the polycrystalline samples used in the present work, this second condition is not possible since the samples crumble and disintegrate on polishing. Thus attempts were made to quench samples as rapidly as possible to prevent the occurrence of ordering. For the AgIn alloys, two samples were produced (with $z = 0.5$ and 0.6) which satisfied this condition to a sufficient extent that measurements of the higher absorption edge could be made. The resulting E_0 values, corresponding to the β phase, are shown in Fig. 4a. It was not found possible to quench samples in the range $0.1 \leq z \leq 0.4$ sufficiently rapidly that the higher absorption edge could be observed. It is seen that for the β phase, the aiming point at $z = 1$ is ≈ 2.8 eV in good agreement with the value obtained for disordered cubic (i.e. zincblende) samples in the $\text{Cd}_x\text{Zn}_y\text{Mn}_z\text{Te}$ alloy system [5]. One other extrapolation of interest is for both β and β' results to $z = 0$. For both CuIn and AgIn alloys, the lines extrapolate at $z = 0$ to a value in the range 0.6 to 0.8 eV which can be interpreted as the energy gap that CuInTe₂ and AgInTe₂ would have in the disordered zincblende form. Similar extrapolations for the $(\text{CuIn})_x(\text{AgIn})_y\text{Cd}_{2z}\text{Te}_2$ alloys [17] gave values ≈ 0.6 eV.

Even more pronounced effects of ordering are found in the magnetic susceptibility and ESR results. These have been discussed elsewhere [9].

5. Conclusions

The DTA and X-ray results for both the $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ and $(\text{CuIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ alloys show that a wide range of solid solution occurs for both the chalcopyrite and zincblende structures and that for both structures an ordered form, attributed to the manganese ions ordering on the cation sublattice occurs at approximately 400 °C. A preliminary analysis of ordering lines in the zincblende case indicates that the Mn atoms probably order in planes perpendicular to the z axis in a structure analogous to stannite, but that the Mn planes may be displaced along the z axis from the ideal position.

This ordering has little effect on lattice parameter values but greatly affects the optical energy gap E_0 and the magnetic behaviour. Measurements of E_0 show that the extrapolation of the results to $z = 1$ gives E_0 values characteristic of the particular structure, viz. 1.35 eV for the ordered chalcopyrite α' structure, 1.95 eV for the ordered zincblende β cases and possibly ≈ 2.2 eV for the disordered chalcopyrite α case. For both β and β' structures, extrapolation to $z = 0$ gives values of E_0 in the range 0.6 to 0.8 eV corresponding to CuInTe₂ and AgInTe₂ in the disordered zincblende form.

Acknowledgements

The authors are grateful to Dr. Valentina Rivera for assistance with the X-ray work and to Mr. F. Sanchez for technical assistance. They also wish to thank Consejo de Desarrollo Científico Humanístico y Tecnológico (CDCHT) Venezuela for financial support.

References

- [1] J. K. FURDYNA, *J. appl. Phys.* **53**, 7637 (1982).
- [2] J. A. GAJ, *J. Phys. Soc. Japan* **49**, 797 (1980).
- [3] R. R. GALAZKA, *Inst. Phys. Conf. Ser. No. 43*, 133 (1979).
- [4] J. MYCIELSKI, *Prog. Crystal Growth Charact.* **10**, 101 (1985).
- [5] R. BRUN DEL RE, T. DONOFRIO, J. E. AVON, J. MAJID, and J. C. WOOLLEY, *Nuovo Cimento* **2D**, 1911 (1983).
- [6] T. DONOFRIO, G. LAMARCHE, and J. C. WOOLLEY, *J. appl. Phys.* **57**, 1932 (1985).
- [7] M. QUINTERO, L. DIERKER, and J. C. WOOLLEY, *J. Solid State Chem.* **63**, 110 (1986).
- [8] M. QUINTERO and J. C. WOOLLEY, *phys. stat. sol. (a)* **92**, 449 (1985).
- [9] J. C. WOOLLEY, G. LAMARCHE, A. MANOOGIAN, M. QUINTERO, L. DIERKER, M. AL-NAJJAR, D. PROULX, C. NEAL, and R. GOUDREAU, *Proc. 7th Internat. Conf. Ternary and Multinary Compounds*, Colorado Materials Research Society, 1987 (p. 479).
- [10] A. ARESTI, L. GARBATO, A. GEDDO-LEHMANN, and P. MANCA, *ibid.* (p. 497).
- [11] R. G. GOODCHILD, O. H. HUGHES, S. A. LOPEZ-RIVERA, and J. C. WOOLLEY, *Canad. J. Phys.* **60**, 1096 (1982).
- [12] R. CHEN and Y. KIRSH, *Analysis of Thermally Stimulated Processes*, Internat. Series on Sci. Solid State, Vol. 15 Pergamon Press, 1981 (p. 97).
- [13] L. S. PALATNIK and E. I. ROGACHEVA, *Soviet Phys. — Doklady* **12**, 503 (1967).
- [14] R. W. CHIANG, D. F. O'KANE, and D. R. MASON, *J. Electrochem. Soc.* **114**, 759 (1967).
- [15] J. P. SHAY and G. H. WERNICK, *Ternary Chalcopyrite Semiconductors*, Pergamon Press, New York 1975 (p. 4).
- [16] J. C. WOOLLEY, R. BRUN DELRE, and A. MANOOGIAN, to be published.
- [17] E. GUERRERO, M. QUINTERO, and J. C. WOOLLEY, *J. appl. Phys.* in the press.

(Received November 30, 1987)

Annexe "C"

Original Papers

phys. stat. sol. (a) **111**, 405 (1989)

Subject classification: 61.60; 64.75; S8.16

Laboratorio de Cristales, Centro de Estudio de Semiconductores, Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida¹

Phase Diagram, Lattice Parameter, and Optical Energy Gap Values for the $\text{Zn}_{2x}(\text{AgIn})_{1-x}\text{Te}_2$ Alloys

By

R. TOVAR, M. QUINTERO, P. GRIMA, and J. C. WOOLLEY²)

Polycrystalline samples of $\text{Zn}_{2x}(\text{AgIn})_{1-x}\text{Te}_2$ alloys are prepared by the melt and anneal technique. Differential thermal analysis measurements are carried out on the alloys and the $T(x)$ diagram is determined. Guinier X-ray powder photographs are used to show the equilibrium conditions and to give lattice parameter values. Two single solid phase fields are observed in the diagram, which is shown not to be pseudobinary. Room temperature optical energy gap values are determined as a function of composition.

Aus der Schmelze und mittels Temperungstechnik werden polykristalline Proben von $\text{Zn}_{2x}(\text{AgIn})_{1-x}\text{Te}_2$ -Legierungen hergestellt. Differentielle Thermoanalyse wird an den Legierungen durchgeführt und das $T(x)$ -Diagramm bestimmt. Guinier-Röntgen-Pulverphotogramme werden benutzt, um die Gleichgewichtsbedingungen zu zeigen und um die Werte des Gitterparameters anzugeben. Zwei Einzel-Festphasenfelder werden im Diagramm beobachtet, das sich als nicht pseudobinär erweist. Die Werte der optischen Energielücke bei Zimmertemperatur werden als Funktion der Zusammensetzung bestimmt.

1. Introduction

There is considerable interest in the II-VI and I-III-VI₂ compounds and their alloys, because of their potential use in technological applications such as solar-energy conversion, infra-red radiation detectors, etc. [1]. Alloys of pairs of II-VI compounds have been investigated in some detail [2, 3], also mixed alloys of I-III-VI₂ compounds have received attention [4, 5]. Work on the pseudobinary I-III-VI₂-2(II-VI) alloys has been carried out for a number of systems, e.g. $\text{Cd}_{2x}(\text{CuIn})_{1-x}\text{Te}_2$ [6, 7], $\text{Cd}_{2x}(\text{AgIn})_{1-x}\text{Te}_2$ [8], $\text{Zn}_{2x}(\text{CuIn})_{1-x}\text{Te}_2$ [9], and $\text{Zn}_{2x}(\text{CuGa})_{1-x}\text{Te}_2$ [10], but little work has been done on alloys combining Ag and Zn.

The AgInTe_2 compound and its alloys are of interest as materials for near-infrared-light detectors and improvements in performance and a shift towards the visible range may be obtained with the addition of ZnTe . For this application, knowledge of the range of solid solubility, crystallography, and optical energy gap values of the system $\text{Zn}_{2x}(\text{AgIn})_{1-x}\text{Te}_2$ is required. In the present work, differential thermal analysis (DTA) measurements have been made to give the $T(x)$ diagram of the system, and values have been determined for lattice parameter and optical energy gap.

¹) Mérida, Venezuela.

²) Permanent address: Physics Department, University of Ottawa, Ottawa, Ontario, Canada K1N 6N5.

2. Experimental Methods

The alloys used were produced by the usual melt and anneal technique. The components of each 1.5 g sample were sealed under vacuum in a quartz capsule and melted together at 1150 °C. As in all such multi-component alloys, a suitable temperature of anneal is not easily determined until the $T(x)$ diagram is known for each section. However, the results for the $\text{Cd}_{2x}(\text{AgIn})_{1-x}\text{Te}_2$ alloys already investigated [11], indicate that an annealing temperature of 600 °C should be satisfactory and this value was used here. Guinier X-ray powder photographs were used to check the equilibrium conditions of each sample and to determine whether a single-phase form was obtained. It was found that at least 30 to 40 days of annealing are necessary to obtain equilibrium conditions at 600 °C, since long-range diffusion may be required after the initial cooling from the melt. However, once this equilibrium has been achieved, the zincblende to chalcopyrite transition, which occurs below 700 °C and which involves only short-range diffusion, can occur in much shorter times, and samples showing room temperature equilibrium can be obtained by allowing the sample to cool in the furnace after switching off. Lattice parameter values were determined from the room temperature Guinier photographs, with germanium used as an internal standard.

The DTA measurements [12] were made over a temperature range from 20 to 1050 °C using small quartz tubes provided with the usual re-entrant thermocouple position. The charge was approximately 100 mg for each sample and silver and gold were used as the reference materials. Both heating and cooling runs were carried out on each sample investigated.

Samples were prepared for optical absorption measurements by the usual method [13], slices of the ingots being polished down to give thin disc samples. The optical density $\ln(I_0/I_t)$ was measured as a function of photon energy $h\nu$ using a Cary 17 spectrophotometer. The values of $\ln(I_0/I_t)$ were corrected by subtracting a background value so as to give values proportional to the absorption coefficient α . The relation $(\alpha h\nu)^2 = C(E_0 - h\nu)$ was then used to obtain a value for the optical energy gap E_0 .

3. DTA and X-Ray Results and Analysis

Samples were prepared to cover the complete composition range in steps of approximately 0.1 in x . DTA measurements were made on all of the samples and values of the various transition temperatures for each sample were determined. The resulting $T(x)$ diagram is shown in Fig. 1, where boundaries from the DTA data only are shown as full lines. The range of the present experimental set-up is from room temperature to 1150 °C. Thus since the melting point of ZnTe is approximately 1290 °C [2], it was not possible to obtain useful DTA data for samples with $x \geq 0.55$, and so only estimates of the positions of the liquidus and solidus curves are shown as dashed lines in Fig. 1. The Guinier X-ray photographs showed that two single solid phase fields, viz. the chalcopyrite α -phase corresponding to AgInTe_2 , the zincblende β -phase corresponding to ZnTe, plus a two solid phase ($\alpha + \beta$) field occur in the composition diagram. Close to $x = 0$, i.e. in the chalcopyrite field, the structure was identified by the line splitting which occurs because $c/a \neq 2$. Appropriate lattice parameter values were determined for all samples, and the variation of the parameter a with the composition x is shown in Fig. 2. It is seen that, within the limits of experimental error, the variation of a with x can be taken as linear in both single-phase fields. In the two-phase ($\alpha + \beta$) range, it is probable that the lattice parameter values vary with x , since, as indicated below, the tie-line does not lie in the plane of the diagram. In order to esti-

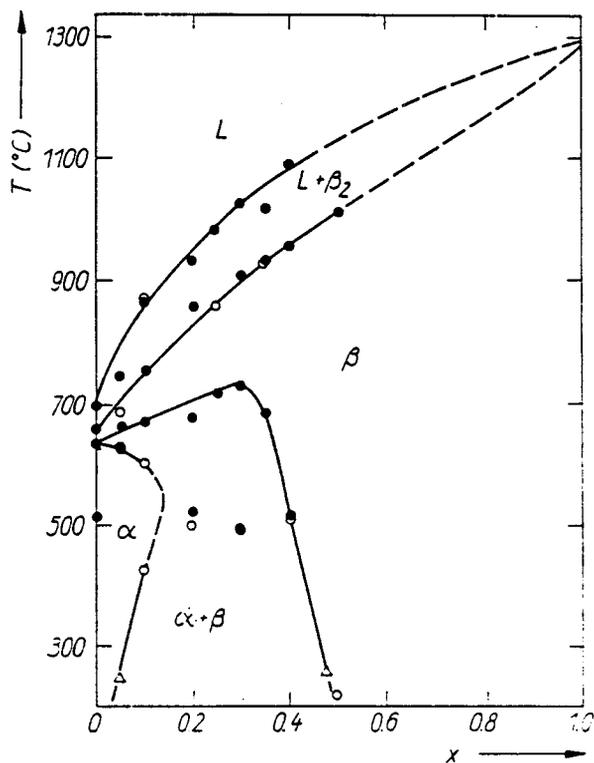


Fig. 1. $T(x)$ diagram for the $\text{Zn}_{2x}(\text{AgIn})_{1-x}\text{Te}_2$ alloys. α is chalcopyrite and β zincblende structure. \circ DTA heating run, \bullet DTA cooling run, \triangle from X-ray data

mate the limits of single-phase behaviour, straight lines have been drawn through these values and the phase boundaries taken as the points of intersection of the appropriate lines of a versus x . Previous experience has indicated that in these types of materials, the conditions of slowly cooled samples represent the equilibrium conditions applicable for the temperatures 200 to 300 °C. Thus the above estimates have been taken as the boundaries of the α , ($\alpha + \beta$), and β fields in this temperature range.

It is seen from Fig. 1 that the α -phase appears for $x = 0$ at $T \leq 635$ °C and that the β -phase extends up to 660 °C, above which temperature it splits up into the two phases ($L + \beta_2$) which occur up to the liquidus point. These results are in reasonable agreement with those obtained by Chiang et al. [14] in the $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{In}_2\text{Te}_3$ diagram, giving the α - β transition temperature as 649 °C. Palatnik and Rogacheva [15] gave a phase diagram for the $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{In}_2\text{Te}_3$ system which shows the α - β transition of

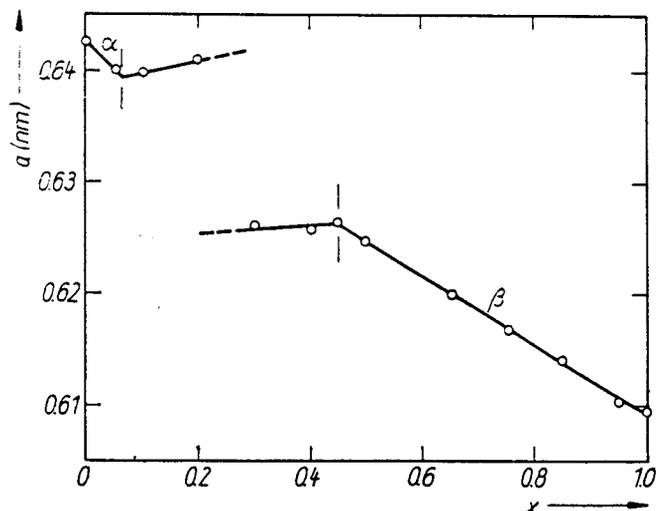


Fig. 2. Variation of lattice parameter a with x for the $\text{Zn}_{2x}(\text{AgIn})_{1-x}\text{Te}_2$ alloys. α is chalcopyrite and β zincblende structure

AgInTe₂ at 537 °C. However, work by the present authors [11, 16, 17] on other diagrams involving AgInTe₂ shows better agreement with the results of Chiang et al. than with those of Palatnik and Rogacheva. The β - and β_2 -phases are both zincblende but of different compositions.

With regard to the alloys, it is seen from Fig. 1 that the α -phase appears at 635 °C for $x = 0$ and that the field achieves a maximum width of ≈ 0.14 at 550 °C, below which temperature the range of solid solution is reduced as T is reduced. In the higher temperature range, the β -phase occurs at all compositions, and for $x \geq 0.5$ it occurs at all temperatures below the solidus curve. The α - and β -fields are separated by a relatively wide two-phase ($\alpha + \beta$) field. The shape of the boundary between the β and ($\alpha + \beta$) fields indicates that the tie-lines of the ($\alpha + \beta$) field cannot lie in the plane of the diagram, i.e. the section is not pseudobinary. As indicated above, this is consistent with the lattice parameter data and also with the optical energy gap results described below.

Above these solid phase fields, there is a two-phase (liquid + solid) field which terminates on the ($L + \alpha_2$) region of the AgInTe₂ line, and the field has been labelled ($L + \alpha_2$) to be consistent with this. The data for AgInTe₂ in the Ag₂Te–In₂Te₃ diagram [14] indicate that the α_2 -phase is not represented by any point in the present section, so that the tie-lines of the ($L + \alpha_2$) field again do not lie in the plane of the present diagram.

Finally, it is to be noted from Fig. 1 that peaks are observed in the range $0 \leq x \leq 0.4$ at temperatures of 500 to 520 °C. Similar results were found previously [11] for the Cd_{2x}(AgIn)_{1-x}Te₂ section. This apparent solid–solid transition may be correlated with photomicrograph data on AgInTe₂ [8], showing the appearance of small amounts of a second phase at the grain boundaries of samples annealed at 400 °C. This second phase may be associated with segregation of tellurium from the AgInTe₂ phase.

4. Optical Results

Optical absorption measurements were made at room temperature for all alloy samples. The resulting values of E_0 are shown in Fig. 3. Considering firstly the values in the single-phase β -field, i.e. $0.4 \leq x \leq 1.0$, it is seen that initially E_0 drops rapidly as the ternary compound is added to ZnTe, but that the curve flattens as x is reduced. This type of behaviour has been observed previously in a wide range of similar alloy

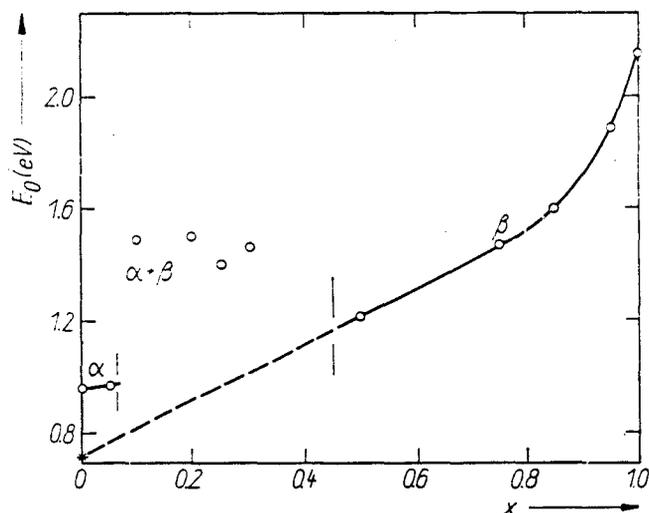


Fig. 3. Variation of room temperature energy gap E_0 with x for the $Zn_{2x}(AgIn)_{1-x}Te_2$ alloys. α is chalcopyrite and β zincblende structure

systems [6, 8, 18 to 20]. In previous work [16, 20], extrapolation from the cubic phase indicated that AgInTe_2 in the zincblende structure would have an optical energy gap of ≈ 0.7 eV. As indicated by the dashed line in Fig. 3, the present data are consistent with this value. In the chalcopyrite field, the limited range of solid solubility means that little data on the variation of E_0 with x can be obtained. However, the rate of variation of E_0 with x appears to be appreciably smaller than in the cubic case, the values of E_0 showing little change.

In Fig. 3, experimental values of E_0 determined for two-phase samples are shown, and it is seen that these are very different from the adjacent single phase values. This again is an indication that the tie-lines in this two-phase field do not lie in the plane of the diagram, so that the E_0 -values do not correspond to any composition in the present section.

For alloys with a given structure, e.g. zincblende, and energy gap of the values obtained here, the variation of E_0 with composition is usually almost linear [21]. For the present alloys in the range of the zincblende structure, this type of behaviour is observed for $0.4 \leq x \leq 0.8$. However, for $0.8 \leq x \leq 1.0$, as indicated above, the value of E_0 changes rapidly and non-linearly with x . One factor which may cause this behaviour is the effect of p-d hybridization [22] between the Te p-states which form the valence band and the Ag d-states [4, 23]. This interaction causes the valence band to have some degree of d-character which increases as the Ag content is increased, i.e. as x is decreased, and which causes a reduction in the value of E_0 [23]. From the variation of E_0 in Fig. 3, this interaction appears to cause maximum reduction in E_0 with the initial addition of Ag to the II-VI compound.

In the case of alloys with chalcopyrite structure, the variation of E_0 with x is less than for the zincblende range $0.4 \leq x \leq 0.8$. In this case, further factors which affect the E_0 -variation are the standard structural effects observed in chalcopyrite materials, such as tetragonal distortion and cation displacement [22].

5. Conclusions

For the $\text{Zn}_{2x}(\text{AgIn})_{1-x}\text{Te}_2$ section, the X-ray experimental results show that below the solidus curve there are two single-phase fields, viz. the chalcopyrite α and the zincblende β fields, plus a two-phase ($\alpha - \beta$) field. The variation of the lattice parameter a with x is linear for each single-phase field, and the slope discontinuities of the a versus x graph give a good indication of the boundaries of the single-phase fields. The various results indicate that in the two-phase ($\alpha - \beta$) field, the tie-line does not lie in the plane of the section. Over the whole composition range, the β -field is bounded by a two-phase ($L + \beta_2$) field, and the tie-lines of this field also do not lie in the plane of the section. Thus the section does not show pseudobinary behaviour.

For samples with $0 \leq x \leq 0.4$, the DTA data showed peaks at temperatures of 500 to 530 °C which are due to segregation of another phase. This additional phase may be associated with segregation of tellurium from the main phase.

The form of the E_0 versus x curve is typical of alloys of this type [6, 8, 18 to 20] and extrapolation from the zincblende range shows that AgInTe_2 in the zincblende structure would have an E_0 of ≈ 0.7 eV in good agreement with previous work [16, 20].

Acknowledgements

The authors wish to thank G. S. Pérez and F. Sanchez for assistance in the experimental measurements, and members of the Crystallography Section of the Chemistry Department of the University of the Andes for the facilities of the X-ray laboratory.

The work was supported by Consejo de Desarrollo Científico y Tecnológico (CDCHT) (C-280) and Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (CONICIT).

References

- [1] S. WAGNER and P. M. BRIDENBAUGH, *J. Crystal Growth* **39**, 151 (1977).
- [2] E. PARTHE, *Crystallochemie des structures tétraédriques*, Gordon and Breach, Paris 1972 (p. 133).
- [3] G. L. HANSEN, J. L. SCHMIDT, and T. N. CASSELMAN, *J. appl. Phys.* **53**, 7099 (1982).
- [4] J. L. SHAY and J. H. WERNICK, *Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties, and Applications*, Pergamon Press, Oxford 1975.
- [5] A. MILLER, A. MACKINNON, and D. WEARE, *Solid State Phys.* **36**, 119 (1989).
- [6] V. P. CHERNYAVSKIĬ, N. A. GORYUNOVA, and A. S. BORSHCHEVSKIĬ, in: *Chemical Bonds in Solids*, Vol. 4, Ed. N. N. SIROTA, Consultants Bureau, New York 1976 (p. 66).
- [7] M. QUINTERO, L. DIERKER, and J. C. WOOLLEY, *J. Solid State Chem.* **63**, 110 (1986).
- [8] J. C. WOOLLEY and E. W. WILLIAMS, *J. Electrochem. Soc.* **113**, 899 (1966).
- [9] L. GARBATO and F. LEDDA, *J. Solid State Chem.* **30**, 189 (1979).
- [10] L. GARBATO, F. LEDDA, and P. MANCA, *Japan. J. appl. Phys.* **19**, 67 (1980).
- [11] M. QUINTERO, E. GUERRERO, P. GRIMA, and J. C. WOOLLEY, *J. Electrochem. Soc.*, in the press.
- [12] R. CHEN and Y. KIRSH, *Analysis of Thermally Stimulated Processes*, Internat. Ser. Sci., Solid State, Vol. 15, Pergamon Press, 1981 (p. 97).
- [13] R. G. GOODCHILD, O. H. HUGHES, S. A. LOPEZ-RIVERA, and J. C. WOOLLEY, *Canad. J. Phys.* **60**, 1096 (1982).
- [14] R. W. CHIANG, D. F. O'KANE, and D. R. MASON, *J. Electrochem. Soc.* **113**, 849 (1966).
- [15] L. PALATNIK and E. I. ROGACHEVA, *Soviet Phys. — Doklady* **12**, 503 (1967).
- [16] M. QUINTERO, P. GRIMA, R. TOVAR, G. S. PÉREZ, and J. C. WOOLLEY, *phys. stat. sol. (a)* **107**, 205 (1988).
- [17] E. GUERRERO, M. QUINTERO, and J. C. WOOLLEY, *J. Crystal Growth* **92**, 150 (1988).
- [18] L. GARBATO, F. LEDDA, P. MANCA, A. RUCCI, and A. SPIGA, *Progr. Crystal Growth Charact.* **10**, 199 (1985).
- [19] J. N. GAN, J. TAUC, V. G. LAMBRECHT, JR., and M. ROBBINS, *Phys. Rev. B* **12**, 5797 (1975).
- [20] E. GUERRERO, M. QUINTERO, and J. C. WOOLLEY, *J. appl. Phys.* **63**, 2252 (1988).
- [21] J. A. VAN VECHTEN and T. K. BERGSTRESSER, *Phys. Rev. B* **1**, 3351 (1970).
- [22] J. E. JAFFE and A. ZUNGER, *Phys. Rev. B* **29**, 1882 (1984).
- [23] K. YOODEE, J. C. WOOLLEY, and V. SA'YAKANIT, *Phys. Rev. B* **30**, 5904 (1984).

(Received June 2, 1988; in revised form October 17, 1988)

Annexe "D"

phys. stat. sol. (a) **115**, 157 (1989)

Subject classification: 64.70; S8.15

*Centro de Estudios en Semiconductores,
Departamento de Física, Facultad de Ciencias,
Universidad de Los Andes, Mérida (a)
and Ottawa-Carleton Institute for Physics, University of Ottawa¹ (b)*

(CuIn)_x(AgIn)_yMn_{2z}Te₂ Alloys

$T(z)$ Phase Diagram and Optical Energy Gap Values

By

M. QUINTERO (a), R. TOVAR (a), M. DHESI (b), and J. C. WOOLLEY (b)

Polycrystalline samples of (CuIn)_x(AgIn)_yMn_{2z}Te₂ alloys are used in lattice parameter, optical energy gap E_0 , and differential thermal analysis (DTA) measurements and for various sections of constant x/y ratio, $T(z)$ diagrams are determined. The results indicate that for both the zincblende and chalcopyrite phases, ordering of the manganese occurs in the lower temperature range. In contradiction of previous data, it is shown that at temperatures of 200 °C and below, the ordered chalcopyrite α' is the equilibrium condition over the complete range of solid solubility in the adamantine structures. It is shown that the manganese ordering has negligible effect on the lattice parameter but that appreciable lattice parameter differences can occur with different annealing temperatures, these differences being attributed to changes in non-stoichiometry. However, the value of E_0 is appreciably affected by the manganese ordering and it is shown that E_0 gives a very convenient indication of the particular phase present in a single phase sample.

An polykristallinen (CuIn)_x(AgIn)_yMn_{2z}Te₂-Legierungsproben werden Messungen des Gitterparameters, der optischen Energielücke E_0 und der differentiellen Thermoanalyse (DTA) durchgeführt und für verschiedene Abschnitte mit konstantem x/y -Verhältnis werden $T(z)$ -Diagramme bestimmt. Die Ergebnisse zeigen, daß sowohl für die Zinkblende- als auch die Chalkopyritphase im Niedertemperaturbereich Manganordnung auftritt. Im Gegensatz zu früheren Werten wird gezeigt, daß bei Temperaturen von 200 °C und darunter, das geordnete Chalkopyrit α' die Gleichgewichtsbedingung über den vollständigen Bereich der Löslichkeit in den Adamantine-Strukturen darstellt. Es wird gezeigt, daß Manganordnungseinfluß auf den Gitterparameter vernachlässigbar ist, daß jedoch beträchtliche Gitterparameterdifferenzen bei unterschiedlichen Temperungstemperaturen auftreten können; diese Differenzen werden Änderungen in der Nichtstöchiometrie zugeordnet. Der Wert von E_0 wird jedoch beträchtlich beeinflusst durch Manganordnung und es wird gezeigt, daß E_0 in bequemer Weise eine spezielle Phase in einer Einphasenprobe anzeigt.

1. Introduction

In recent work [1 to 3], semimagnetic semiconductor alloys (SMSA) based on the I-III-VI₂ compounds have been investigated. When the magnetic element concerned is manganese, in order to retain semiconductor behaviour, it is necessary to preserve the electron-to-atom ratio by replacing the pair (I-III) by two Mn atoms so that a series of alloys of the form (I-III)₁₋₂Mn_{2z}VI₂ have been produced and studied. In most cases, the range of solid solution in the adamantine structure is large, up to 0.72 in the case of (AgIn)₁₋₂Mn_{2z}Te₂ [2]. The composition range of these materials

¹) Ottawa, Ontario K1N 6N5, Canada.

can be extended by including a II-VI compound or another I-III-VI₂ compound as a further component. Thus the alloy systems Cd_{2x}(CuIn)_yMn_{2z}Te₂, Cd_{2x}(AgIn)_yMn_{2z}Te₂, Zn_{2x}(AgIn)_yMn_{2z}Te₂, and Zn_{2x}(CuIn)_yMn_{2z}Te₂ ($x + y + z = 1$) have been investigated in some detail [1, 2, 4] with ranges of solid solution, lattice parameter, and optical energy gap values being determined. The $T(z)$ diagrams of (CuIn)_{1-z}Mn_{2z}Te₂ [5], (AgIn)_{1-z}Mn_{2z}Te₂ [5], and (AgGa)_{1-z}Mn_{2z}Te₂ [6] have been reported and also the $T(z)$ diagrams of various sections of the Cd_{2x}(AgIn)_yMn_{2z}Te₂ system [7]. The magnetic susceptibility behaviour has been studied for a number of such systems [6 to 10]. Here, the behaviour of the system (CuIn)_x(AgIn)_yMn_{2z}Te₂ ($x + y + z = 1$) has been studied.

In the case of SMSA based on the II-VI compounds, e.g. Cd_{1-z}Mn_zTe₂, the Mn atoms are distributed at random on the cation sublattice at all temperatures. However, in the case of the I-III-VI₂ derived alloys, various measurements have shown [3, 5, 10] that while the alloys can be produced with this random Mn configuration, the equilibrium condition at lower temperatures has the Mn atoms crystallographically ordered (or partially ordered) on the cation sublattice. This ordering has a pronounced effect on the optical energy gap values and on the magnetic properties so that the behaviour of the Mn-ordered and Mn-disordered alloys of the same composition are appreciably different [5, 10].

In order to investigate these differences, it is necessary to choose the heat treatment of single phase samples of the alloys so as to produce the required Mn-ordered or Mn-disordered conditions. For this purpose, a detailed knowledge of the T versus composition phase diagram is required. In the present work, measurements of DTA, lattice parameter, and optical energy gap values have been used to study the behaviour and $T(z)$ diagrams of various sections of the (CuIn)_x(AgIn)_yMn_{2z}Te₂ system.

2. Preparation of Alloys and Experimental Measurements

The compositions of the samples used in the measurements are shown in the composition diagram in Fig. 1. In order to produce useful $T(z)$ diagrams, samples were chosen to be on the sections given by $y = 0$, $x = 3y$, $x = y$, $3x = y$, and $x = 0$. Also, since the interest of the programme is in SMSA, in most cases the values of z were limited to the range $0 < z < 0.7$, and the MnTe-rich phases were not investigated.

All of the alloys used were produced by the usual melt and anneal technique [11]. The components of each 1 g sample were sealed under vacuum in a quartz capsule, which had previously been carbonized to prevent reaction of the alloys with the quartz. The components were then melted together at 1150 °C and homogenized by annealing at a lower temperature. In all such multicomponent systems, the appropriate temperature of anneal is not easily determined until the T versus composition diagrams is known. However, in the present case, the previous results for the sections (CuIn)_{1-z}Mn_{2z}Te₂ and (AgIn)_{1-z}Mn_{2z}Te₂ [5] showed that a temperature of 600 °C was satisfactory and this was used here. Initially, after this annealing, the samples were air-cooled to room temperature, and these samples were then used for the various measurements. However, it was found that the form of the T versus composition diagram was such that annealing at lower temperatures could produce alloys with different lattice parameters and energy gaps. This is discussed in more detail below.

The use of standard closed-tube differential thermal analysis (DTA) measurements, the determination of lattice parameter values using Debye-Scherrer and Guinier powder X-ray photographs, and the measurement of the room temperature optical energy gap by the standard transmission method have all been described in detail elsewhere [1, 12, 13].

3. Results and Discussion

The $T(z)$ diagrams obtained for the various sections are shown in Fig. 2, while the values of lattice parameter are given in Fig. 3 and 4 and the optical energy gap values are shown in Fig. 5. It is necessary to discuss these various sets of data together because of the effects each has on the others. Thus once phase boundaries have been determined from the DTA measurements, suitable annealing temperatures can be chosen for the samples used for the investigation of the variation of the values of lattice parameter, optical energy gap, etc. However, some near-vertical phase boundaries, e.g. limits of solid solubility and boundaries between the chalcopyrite α and zincblende β phases in the present diagram, are not easily detected from the DTA measurements. The lattice parameter and optical energy gap data must be used to provide the position of such boundaries. In addition, the optical energy gap data (and magnetic susceptibility data) have been found to give the best indication of the presence of ordering [5, 6]. In the present case, after the optical data had been obtained, the DTA curves had to be re-analyzed to give ordering temperatures previously not observed.

Turning to the individual results, Fig. 2a to e show the $T(z)$ diagrams for the sections $y = 0$, $x = 3y$, $x = y$, $3x = y$, and $x = 0$, respectively. In all of these sections, the data at $z = 0$ are consistent with the results previously shown in the $T(z)$ diagram of the $z = 0$ section [14]. The labelling of the various phase fields is consistent with that used previously for the initial $T(z)$ diagrams of the $y = 0$ and $x = 0$ section [5].

Thus z is the Mn-disordered chalcopyrite (dc), z' the Mn-ordered chalcopyrite (oc), β the Mn-disordered zincblende (dzb), and β' the Mn-ordered zincblende (ozb) phase. These are the phases of main interest in the present work. In addition, γ and δ are the NiAs and NaCl structures of MnTe, respectively, while β_2 is an In_2Te_3 -rich phase in the $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{In}_2\text{Te}_3$ section. Both δ and β_2 have compositions not represented by points in the present diagram. It is seen that there are wide ranges of solid solubility in all of the z , z' , β , and β' phases. However, in the $T(z)$ diagrams previously presented for $(\text{CuIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ ($y = 0$) and $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ ($x = 0$) sections [5], the limits of the z' phase were shown as $z = 0.35$ and $z = 0.40$, respectively. As indicated above,

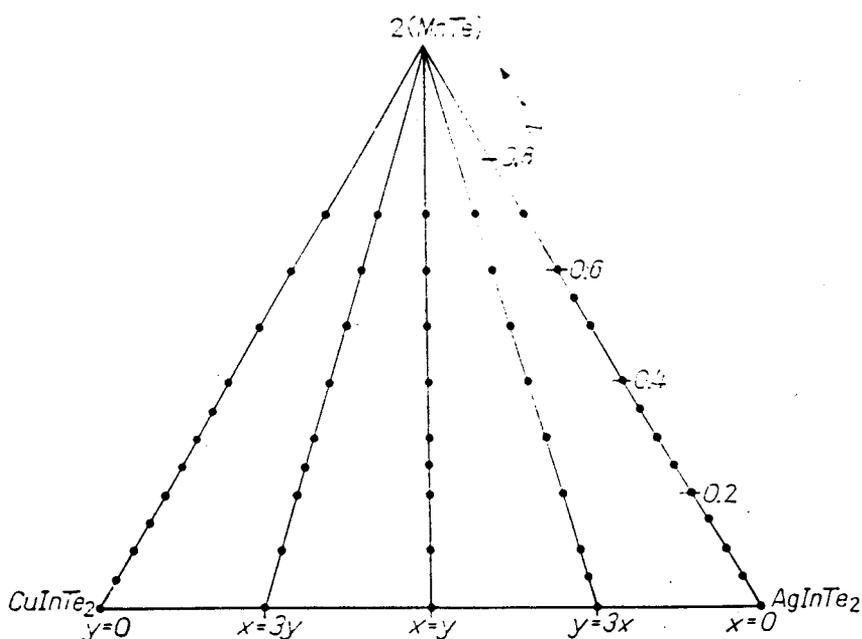


Fig. 1. Composition diagram for the $(\text{CuIn})_x(\text{AgIn})_y\text{Mn}_{2z}\text{Te}_3$ alloy system investigated

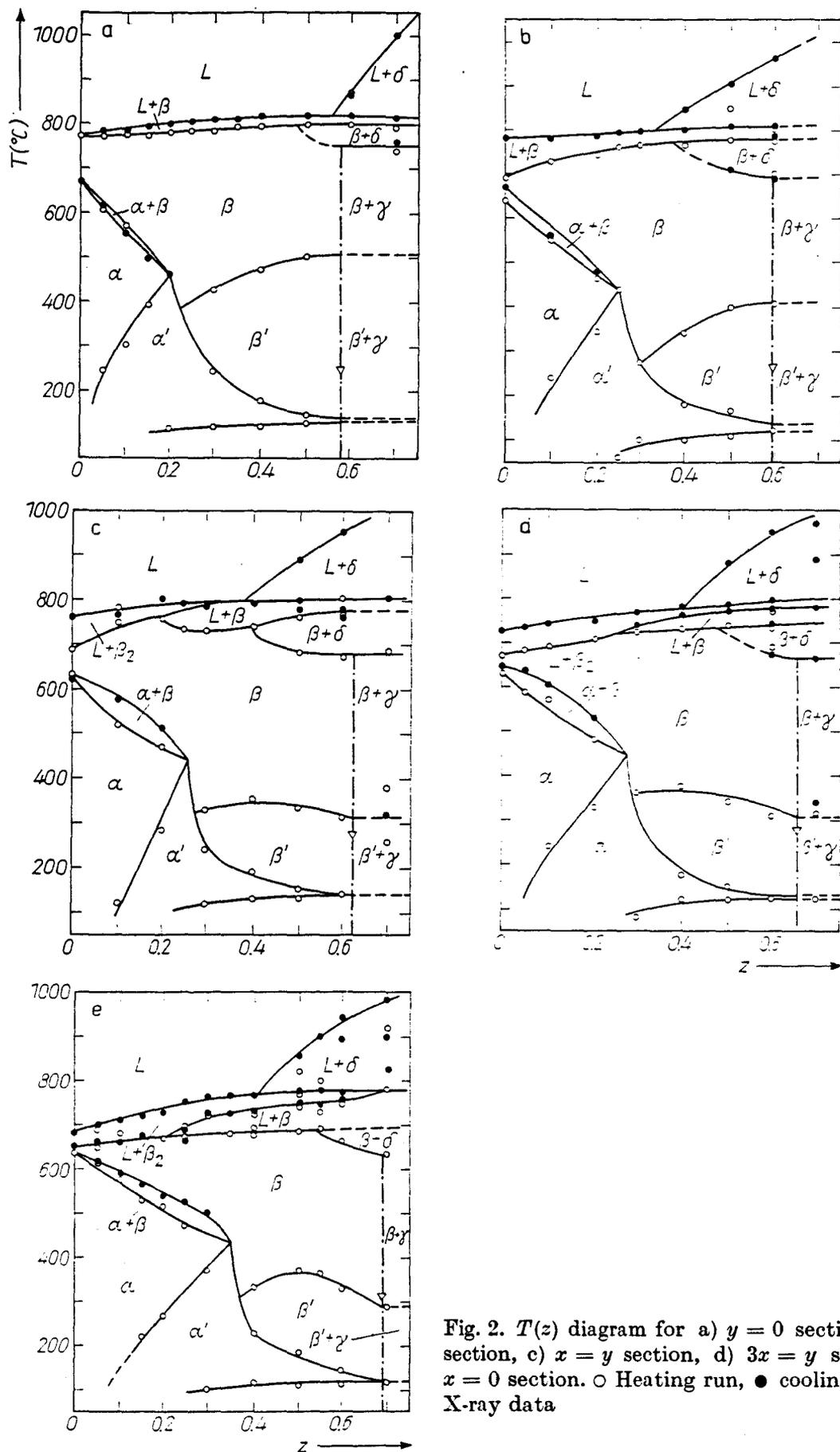


Fig. 2. $T(z)$ diagram for a) $y = 0$ section, b) $x = 3y$ section, c) $x = y$ section, d) $3x = y$ section, and e) $x = 0$ section. \circ Heating run, \bullet cooling run, ∇ from X-ray data

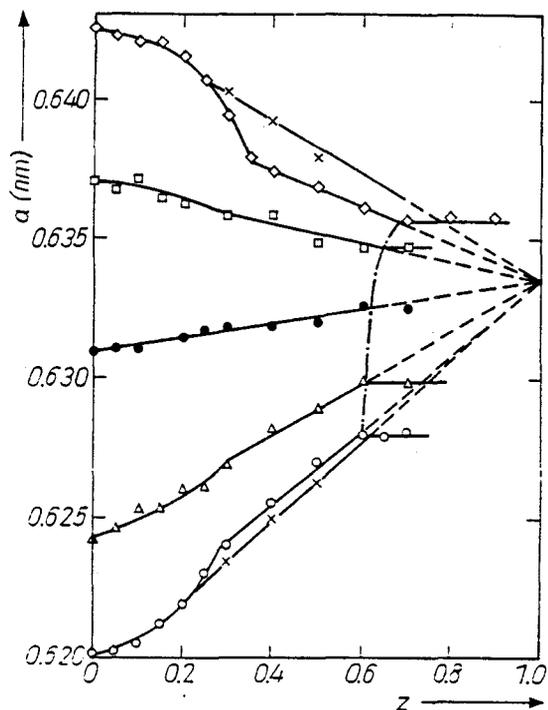


Fig. 3

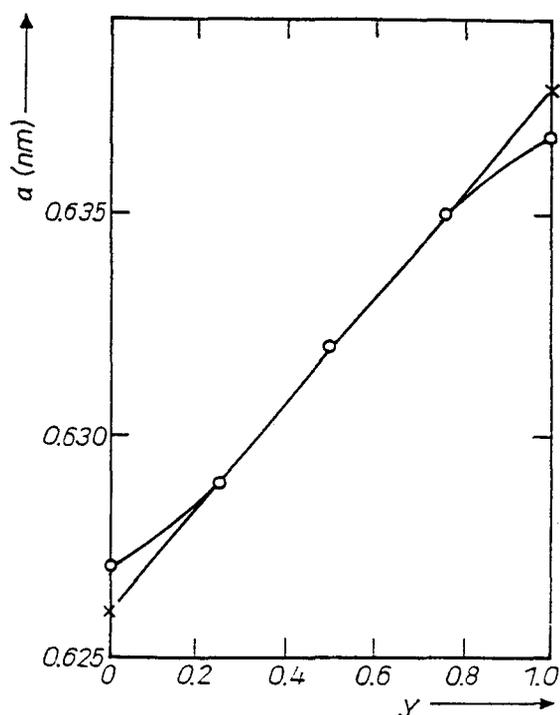


Fig. 4

Fig. 3. Variation of lattice parameter a with composition z . $\circ y = 0$, $\triangle x = 3y$, $\bullet x = y$, $\square y = 3x$, $\diamond x = 0$, x samples annealed at ≈ 100 °C for several weeks, - - - limit of solid solubility in adamantine phases

Fig. 4. Variation of lattice parameter a with composition y for alloys with $z = 0.5$; \circ samples air-cooled from 600 °C, \times samples annealed at ≈ 100 °C

later measurements of magnetic susceptibility and optical energy gap showed that the α' phase could be present in both cases to the limits of solid solubility in the adamantine phase [10]. Re-examination of the DTA data showed the presence at temperatures in the range 100 to 200 °C of small peaks corresponding to the α' - β' transition. The modified α' - β' phase boundaries are shown in Fig. 2a and f. For the other sections investigated here, the α' - β' boundary showed the same form as is

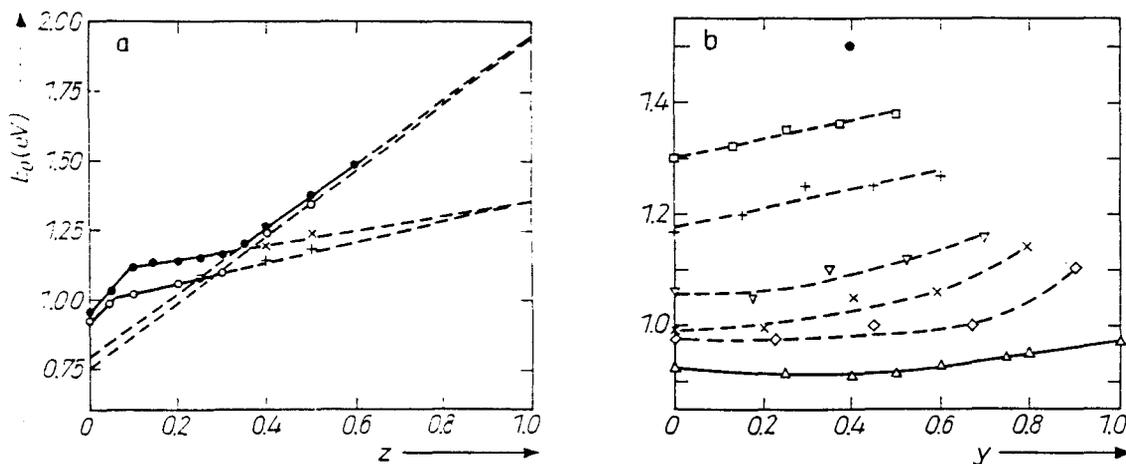


Fig. 5. Variation of energy gap E_0 with a) composition z ; \bullet and $\times x = 0$, \circ and $+ x = y$, \bullet and \circ air-cooled from 600 °C, \times and $+ annealed at \approx 100$ °C; b) composition y . $\triangle z = 0$, $\diamond 0.1$, $\times 0.2$, $\nabla 0.3$, $+ 0.4$, $\square 0.5$, $\bullet 0.6$

indicated in Fig. 2 b to d, i.e. in all cases, the α' phase is the equilibrium condition at these lower temperatures. When these α' - β' transitions were being studied, in all cases a further transition was observed at temperatures of 120 °C or below, and the resulting lines are shown in Fig. 2. At the present time, there is no data to indicate the phase conditions below these boundaries.

Initially, X-ray powder photographs were taken of the samples which had been annealed at 600 °C and then air-cooled to room temperature. These photographs justified the field labelling of Fig. 2. In most cases, the alloys showed what appeared to be a zincblende phase and only for compositions close to AgInTe_2 , the splitting of the lines due to $c/a < 2$ was observed. Close to CuInTe_2 , no line splitting could be observed since $c/a = 2$ in this case, but faint chalcopyrite ordering lines were observed. For the $x = 0$ line, the value of c/a was found to increase from 1.966 at AgInTe_2 to a value of 2.0 at $z = 0.38$ while for the $z = 0$ line, c/a increased from the AgInTe_2 value to 2.0 at $y = 0.62$. The variation of a for these samples is shown in Fig. 3. It is seen for all except the $x = y$ line that at low z values the a versus z line is curved, this effect being largest for the $x = 0$ and $y = 0$ lines. At higher values of z , the a versus z lines show straight line form up to the limits of solid solubility in the adamantine phase. These limits can be seen in Fig. 3 as the points where the a versus z lines become horizontal, a showing a constant value in the two-phase range. In all of the cases shown the second phase was MnTe . In all cases, the linear parts of the a versus z curves are seen to extrapolate to the value of $a = 0.6335$ nm at $z = 1$, as has been found for a number of different systems [1, 2, 11, 15].

In previous work [1, 2], it was assumed that the change in the form of the a versus z line occurred at the composition at which the structure changed from chalcopyrite to zincblende. The present curves are consistent with this suggestion provided it is assumed that the samples represent conditions at ≈ 400 °C, which is not unreasonable for samples which were air-quenched from 600 °C. However, to investigate the lattice parameter values for the chalcopyrite phase in the composition range which is zincblende at 400 °C, samples with $z = 0.3, 0.4$, and 0.5 were annealed at $T \approx 100$ °C for several weeks. All of these samples gave X-ray photographs which appeared to be zincblende, i.e. no line splitting was observed, although from the $T(z)$ diagram and the optical energy gap data discussed below, the samples contained an appreciable amount of chalcopyrite phase. Thus it is seen that for the chalcopyrite phase at these higher z values $c/a = 2$, even in the case of the $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_z\text{Te}_2$ section. The values of the lattice parameter a were determined for these samples, but only in the case of the lines $x = 0$ and $y = 0$ the difference between these values and those for the air-quenched samples was significantly different from the experimental scatter. The values for the lines $x = 0$ and $y = 0$ are shown in Fig. 3. It is seen that using these low temperature values, the variation of a with z is much closer to a straight line with linear behaviour for $z > 0.15$ and with curvature only for $z < 0.15$. It is of interest to note that these lines still extrapolate to the value of $a = 0.6335$ at $z = 1$. Previously [1, 2] it had been suggested that the curvature in the a versus z lines was due to non-stoichiometry in the chalcopyrite phase. While this explanation probably still applies to the curvature in the range $0 < z < 0.15$, the question now arises as to whether the effects observed in the water-quenched samples at higher values of z are related to the change with increasing z from chalcopyrite to zincblende structure. However, if this were the case, there should be no difference in lattice parameter between the air-cooled and low-temperature annealed samples for the cases of $z = 0.3$ and 0.35 where both treatments produce chalcopyrite conditions. Thus it appears probable that the differences in lattice parameter observed for a given composition are still due to differences in non-stoichiometry and that these in turn are related to the

temperatures at which the samples were equilibrated. With this in mind, it is of interest to see the variation of a with y for the $z = 0.5$ samples shown in Fig. 4. For the samples annealed at low temperatures, the variation of a with y is linear within the limits of experimental error, indicating the same degree of non-stoichiometry for all samples. However, for the air-quenched samples the a versus z line shows appreciable deviation from linearity, these deviations being of opposite sign for the AgIn and CuIn ends of the line. This appears to be related to the different directions of curvature of the a versus z lines close to $z = 0$ for the $x = 0$ and $y = 0$ lines. This dependence of the degree of non-stoichiometry on the temperature of equilibration could explain the range of values of the lattice parameter listed in the literature for AgInTe₂ [16].

With regard to the optical energy gap values, again the majority of the values were taken for the air-cooled samples and these are shown in Fig. 5. It is seen that E_0 varies mainly with z , showing little variation with the x/y ratio. Thus to present clearly all of the measured E_0 values, these are shown in Fig. 5b plotted as a function of y for various constant values of z . However, in order to discuss the extrapolation to $z = 1$, the variation of E_0 with z is shown in Fig. 5a for the cases of $x = 0$ and $x = y$. It is seen that these E_0 versus z graphs fall clearly into three sections. There is a small range with $z < 0.1$ corresponding to the alloys with dc structure α [5]. As has been indicated in previous cases [4, 6], these lines extrapolate to a value in the range 2.2 to 2.8 eV at $z = 1$, a value which characterizes the dc structure. However, the range of z is too small for any accurate estimate of this aiming point to be made. In the range $0.1 < z < 0.3$, the E_0 values clearly extrapolate to an aiming point at $z = 1$ of 1.35 eV, which is the value characteristic of the oc structure. Above $z = 0.3$, the points lie on a different line which has an aiming point of 1.95 eV, characteristic of the ozb structure [1, 2, 4]. Thus the air-cooled samples with $z = 0.4$ and 0.5 showed an E_0 value typical of the ozb structure. Absorption measurements were then made on the samples with $z = 0.4$ and 0.5 , which had been annealed at $\approx 100^\circ\text{C}$. For these samples, two absorption edges were observed. The lower energy values, as shown plotted in Fig. 5a, fit well to the line corresponding to the oc phase, consistent with the $T(z)$ data. The higher E_0 values were found to be those of the ozb phase, indicating that at this low temperature the annealing times had not been long enough to allow the equilibrium conditions to be attained throughout the complete sample.

One further extrapolation which can be usefully carried out on the data in Fig. 5a is the extrapolation of the E_0 values in the ozb range to $z = 0$. For the five different x/y ratios investigated here, these extrapolated values lay in the range 0.7 to 0.85 eV. These represent the E_0 values for the compounds CuInTe₂ and AgInTe₂, and the intermediate alloys in the cubic zincblende form, and the present data are in good agreement with values obtained previously for these results indicating that, for this set of compounds, the difference between the measured E_0 for the chalcopyrite form and the extrapolated E_0 for the zincblende form is of the order 0.25 eV in each case. Various theoretical studies have been made to estimate the value of this difference (ΔE_0) for the different chalcopyrite compounds. Thus Zunger [17] indicates that $\Delta E_0 = 0.4$ eV for most of these compounds, while Rincon [18] predicts values lying in the range 0.42 to 0.50 eV for the compounds considered here. It is seen that the values estimated by the present extrapolation method are appreciably smaller than these theoretically proposed values.

4. Conclusions

The DTA results indicate that the lines $x = 3y$, $x = y$, and $3x = y$ show very similar $T(z)$ diagrams to the $x = 0$ and $y = 0$ lines previously investigated [5]. However, for all sections it is found, as previously indicated by measurements of magnetic suscep-

tibility, that at low temperatures (below 200 °C) the α' chalcopyrite phase extends to the limits of solid solubility in the adamantine structure. It is then found, particularly for the limiting sections $x = 0$ and $y = 0$, that the variation of lattice parameter a with z is much closer to the linear form if measurements are made on samples annealed in the temperature range of the chalcopyrite phase. Because the c/a ratio has the value 2 for $z < 0.35$, the difference between chalcopyrite and zincblende structures is not easily observed in the X-ray photographs, but the measurements of optical energy gap clearly indicate the presence of the chalcopyrite phase in the samples annealed at low temperatures.

Extrapolation of the E_0 values to $z = 0$ in the zincblende range gives values of the order 0.25 eV for the difference between the measured energy gaps of the chalcopyrite materials and the extrapolated values corresponding to the same materials with zincblende form. These values are appreciably smaller than the theoretically predicted ones [17, 18].

Acknowledgements

The authors wish to thank Mr. G. S. Pérez and Mr. F. Sanchez for technical assistance. They are grateful to Consejo de Desarrollo Científico, Humanístico y Tecnológico (CDCHT) and Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (CONICIT), Venezuela, for financial support.

References

- [1] M. QUINTERO, L. DIERKER, and J. C. WOOLLEY, *J. Solid State Chem.* **63**, 110 (1986).
- [2] M. QUINTERO and J. C. WOOLLEY, *phys. stat. sol. (a)* **92**, 449 (1985).
- [3] A. ARESTI, L. GARBATO, A. GEDDO-LEHMANN, and P. MANCA, *Proc. 7th Internat. Conf. Ternary and Multinary Compounds*, Materials Research Society, Pittsburgh (PA) 1987 (p. 497).
- [4] C. NEAL, J. C. WOOLLEY, R. TOVAR, and M. QUINTERO, *J. Phys. D*, in the press.
- [5] M. QUINTERO, P. GRIMA, R. TOVAR, G. S. PÉREZ, and J. C. WOOLLEY, *phys. stat. sol. (a)* **107**, 205 (1988).
- [6] M. QUINTERO, R. TOVAR, M. AL-NAJJAR, G. LAMARCHE, and J. C. WOOLLEY, *J. Solid State Chem.* **75**, 136 (1988).
- [7] M. QUINTERO, E. GUERRERO, P. GRIMA, and J. C. WOOLLEY, *J. Electrochem. Soc.* **136**, 1220 (1989).
- [8] M. QUINTERO, P. GRIMA, R. TOVAR, R. GOUDREULT, D. BISSENETTE, G. LAMARCHE, and J. C. WOOLLEY, *J. Solid State Chem.* **76**, 210 (1988).
- [9] M. QUINTERO, P. GRIMA, J. E. AVON, G. LAMARCHE, and J. C. WOOLLEY, *phys. stat. sol. (a)* **108**, 599 (1988).
- [10] G. LAMARCHE, J. C. WOOLLEY, R. TOVAR, M. QUINTERO, and V. SAGREDO, *J. Magnetism magnetic Mater.*, in the press.
- [11] R. BRUN DEL RE, T. DONOFRIO, J. E. AVON, J. MAJID, and J. C. WOOLLEY, *Nuovo Cimento D* **2**, 1911 (1983).
- [12] R. G. GOODCHILD, O. H. HUGHES, S. A. LOPEZ-RIVERA, and J. C. WOOLLEY, *Canad. J. Phys.* **60**, 1096 (1982).
- [13] M. QUINTERO, P. GRIMA, E. GUERRERO, R. TOVAR, and J. C. WOOLLEY, *J. Crystal Growth* **89**, 301 (1988).
- [14] E. GUERRERO, M. QUINTERO, and J. C. WOOLLEY, *J. appl. Phys.* **63**, 2252 (1988).
- [15] S. MANHAS, K. C. KHULBE, D. J. S. BECKETT, G. LAMARCHE, and J. C. WOOLLEY, *phys. stat. sol. (b)* **143**, 267 (1987).
- [16] J. L. SHAY and J. H. WERNICK, *Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Applications*, Pergamon Press, New York 1975 (p. 4).
- [17] A. ZUNGER, *Appl. Phys. Letters* **50**, 164 (1987).
- [18] C. RINCON, *Solid State Commun.* **64**, 663 (1987).

(Received May 22, 1989)

Annexe "E"

PHASE DIAGRAM OF $Zn_{2x}(CuIn)_yMn_{2z}Te_2$ ALLOYS

Rafael TOVAR and Miguel QUINTERO

Centro de Estudios de Semiconductores, Departamento de Física, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela

and

Champa NEAL and John C. WOOLLEY

Ottawa–Carleton Institute for Physics, University of Ottawa, Ottawa, Ontario, Canada K1N 6N5

Received 12 January 1990; manuscript received in final form 1 June 1990

The T versus composition phase diagram of the alloy system $Zn_{2x}(CuIn)_yMn_{2z}Te_2$ was investigated in the range $0 < z < 0.80$ by differential thermal analysis and X-ray diffraction measurements. Samples were prepared for various lines of constant x/y ratio and the $T(z)$ data determined for each line. From the values of lattice parameter determined for all samples, the limits of single-phase solid solution were estimated. In addition to liquidus and solidus curves, the zinc-blende–chalcopyrite and Mn-disordered–Mn-ordered transition lines were determined, these phase fields being the ones of interest in the measurements of optical energy gap and of magnetic properties.

1. Introduction

Most of the work [1,2] on semimagnetic semiconductor alloys has been concerned with alloys of the form $II_{1-z}Mn_zVI$. However, similar alloys can be produced from the chalcopyrite I–III–VI₂ compounds, the ternary analogs of the II–VI compounds. The crystallography and optical energy gap values of a number of alloy systems of the form $(I-III)_{1-z}Mn_zTe_2$ have been investigated [3–7], and also the work has been extended to the more general $Cd_{2x}(I-III)_yMn_{2z}Te_2$ ($x + y + z = 1$) alloys. The magnetic and ESR results for various $(I-III)_{1-z}Mn_zTe_2$ alloys have been reported [8,9].

These chalcopyrite-based alloys are of interest because, depending upon the heat-treatment, the alloys can be produced with the Mn atoms either at random or ordered (or partially ordered) on the cation sublattice. The optical energy gap values and the magnetic behavior are very different in the two different conditions [7–10]. Before a detailed investigation of the effects of this ordering can be carried out, it is necessary to choose the

heat-treatment of the alloys so as to produce the required ordered or disordered condition. For this purpose, a detailed knowledge of the T versus composition phase diagram is required. Most of the work so far has been concerned with the Cd-based alloys (e.g., refs. [3,4]), with little work on Zn-based materials. Garbato and Ledda [11] investigated the crystallography of the $Zn_{2x}(CuIn)_{1-x}Te_2$ alloys and recently the present authors have given the crystallography and optical energy gap values of the $Zn_{2x}(CuIn)_yMn_{2z}Te_2$ and $Zn_{2x}(AgIn)_yMn_{2z}Te_2$ alloys [12]. In the present work, this investigation of the Zn-based alloys has been extended to the study of the $T(z)$ diagrams of various sections of the alloy system $Zn_{2x}(CuIn)_yMn_{2z}Te_2$ ($x + y + z = 1$).

2. Preparation of samples and experimental measurements

All of the alloys used were produced by the usual melt and anneal technique [12,13]. The components of each 1.5 g sample were sealed under

vacuum in small quartz ampoules which had previously been carbonized to prevent interaction of the alloy with the quartz, melted together at 1150°C and then annealed to equilibrium. As in all such multicomponent alloys, the appropriate temperature of anneal is not easily determined until the T versus composition phase diagram is known for each section. However the results for the sections $(CuIn)_{1-z}Mn_{2z}Te_2$ and $Zn_{2x}(CuIn)_{1-x}Te_2$ already investigated [6,1], show that an annealing temperature of 600°C should be satisfactory, and this value was used here. Equilibrium at fairly low temperatures is needed if peaks corresponding to order-disorder and chalcopyrite-zinc-blende transitions are to be observed in the heating DTA runs. It has been found that at least 20–30 days of annealing is necessary to obtain equilibrium conditions at 600°C , since long-range diffusion may be required after the initial cooling from the melt. However, once this has been achieved, the zinc-blende-chalcopyrite and order-disorder transitions, which occur below 600°C in these systems but which involve only short-range diffusion, can occur in much shorter times. In order to produce useful $T(z)$ diagrams,

samples were prepared for the sections given by $x = 3y$, $x = y$, $y = 3x$, $x = 0$ and $z = 0$ as shown in fig. 1. Since the interest of the programme is in semimagnetic semiconductors, values of z up to an upper limit of 0.8 only were used, and the Mn-rich phases were not investigated.

X-ray powder photographs, either Guinier or Debye-Scherrer, were used to check the conditions of the annealed samples and to determine the phases that were present. Values of lattice parameter were determined for the zinc-blende and chalcopyrite phases, these results having been reported previously [12].

Phase transition temperatures were obtained from DTA measurements [14], using a closed tube configuration and with silver or gold used as the reference material. The charge was a powdered alloy of approximately 100 mg weight. The temperatures of the sample and of the reference were measured with chromel-alumel thermocouples, the difference signal between sample and reference and also the temperature signal being simultaneously registered on a two-pen chart recorder. Each phase transition temperature was determined from the base-line intercept of the tangent to the

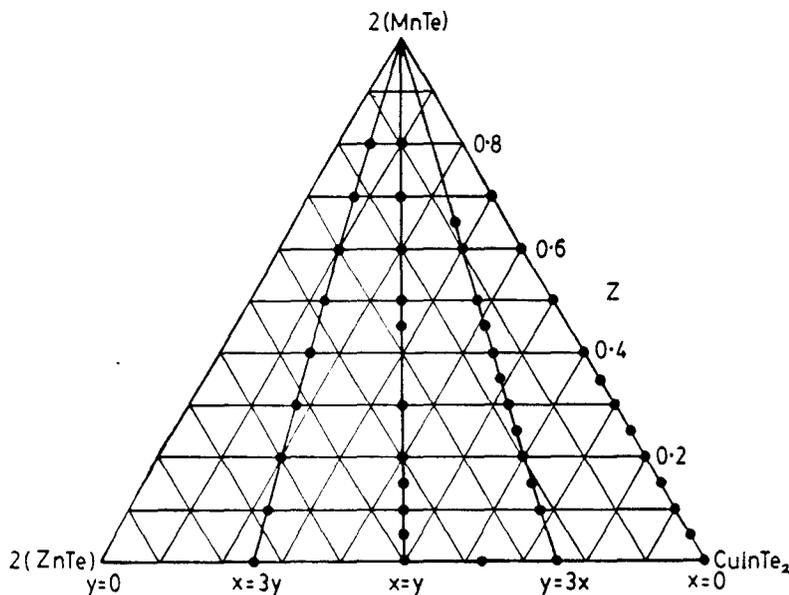


Fig. 1. Composition diagram for the $Zn_{2x}(CuIn)_yMn_{2z}Te_2$ alloys. (●) Composition of alloys used in the present work

leading edge of the peak in the difference signal. Both heating and cooling runs were made for each sample.

3. Results and discussion

In previous work on the $Zn_{2x}(CuIn)_yMn_{2z}Te_2$ alloys [12], lattice parameter values for samples slowly cooled to room temperature were used to determine the composition ranges of the various single-phase fields involving the zinc-blende (β) and chalcopyrite (α) phases. With regard to the T versus composition data, the $T(x)$ diagram for the $Zn_{2x}(CuIn)_{1-x}Te_2$ section, i.e. $z = 0$, was given by Garbato and Ledda [11] and part of that diagram has been repeated here. The diagram of Garbato and Ledda indicates that an ($\alpha + \beta$) two phase range occurs, extending at $400^\circ C$ from $x = 0.09$ to $x = 0.28$, which was not observed in the present work. However, the values of lattice parameter given [11] indicate that at each value of x in that range, the chalcopyrite and zinc-blende phases

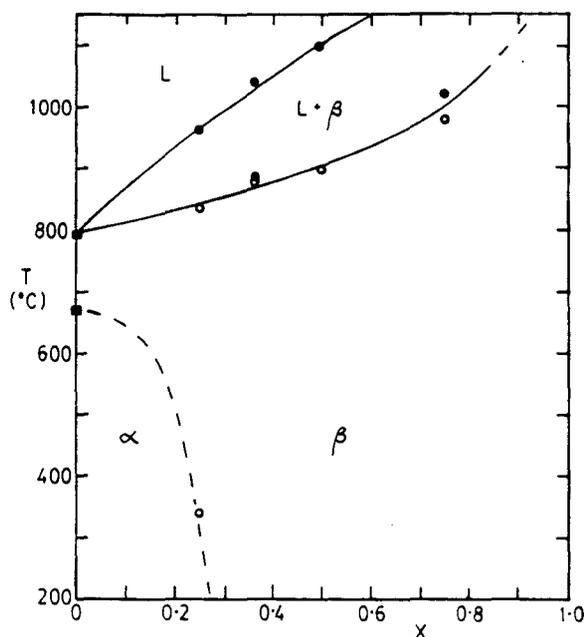


Fig. 2. $T(x)$ diagram for $Zn_{2x}(CuIn)_{1-x}Te_2$ section. (i.e. $z = 0$); α is the chalcopyrite and β the zinc-blende structure: (\circ) heating run; (\bullet) cooling run; (\blacksquare) from Garbato and Ledda [11].

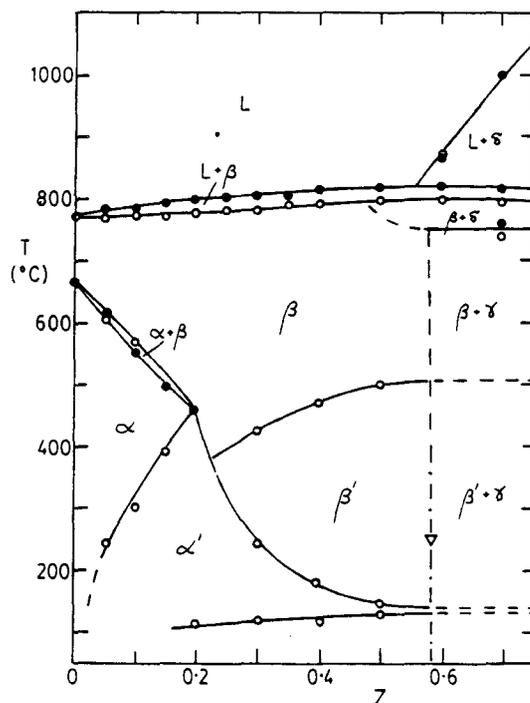


Fig. 3. $T(z)$ diagram for the $(CuIn)_{1-z}Mn_{2z}Te_2$ section (i.e. $x = 0$): α is the Mn-disordered chalcopyrite, α' the Mn-ordered chalcopyrite, β the Mn-disordered zinc-blende, β' the Mn-ordered zinc-blende, and γ and δ are the NiAs and NaCl structures of MnTe, respectively; (\circ) heating run; (\bullet) cooling run; (∇) from X-ray data.

show the same value of a . As was pointed out in recent work on the lattice parameter values of the $Zn_{2x}(CuIn)_yMn_{2z}Te_2$ alloys [12], the various results indicate that the apparent two phase behaviour is due to an order-disorder reaction which is very slow because of the relatively low ordering temperature. Thus the apparent two phase field represents non-equilibrium conditions. In fig. 2, in the $T(x)$ diagram of this section the boundary between the α and β phases is shown as a single line. Recently the $T(z)$ diagram has been obtained for the $(CuIn)_{1-z}Mn_{2z}Te_2$ section [5], i.e. $x = 0$ and for comparison purposes this diagram is shown in fig. 3. For the case of the $Zn_{1-z}Mn_zTe$ section, i.e. $y = 0$, no data seem to be available.

The $T(z)$ diagrams for the section $y = 3x$, $x = y$ and $x = 3y$ are shown in figs. 4, 5, and 6 respectively. In these diagrams, boundaries determined directly from DTA measurements are shown as

solid lines. However, some boundaries cannot be determined from the DTA data and these need to be estimated from the lattice parameter and energy gap values determined previously [12]. These boundaries are shown as dash-dotted lines in the $T(z)$ diagrams, while dashed lines have been used to indicate lines which are estimates only. The range of the present experimental results is from room temperature to 1200°C. Hence, since the melting point of ZnTe is 1290°C [11], for the present alloys it was not possible to obtain values for the liquidus curves beyond $z = 0.5$.

As has been shown previously [15], $CuInTe_2$ has the chalcopyrite (α) structure up to 670°C and then becomes zinc-blende (β) up to its melting point at 770°C. Figs. 2, 3, and 4 show that in the section $z = 0$, $x = 0$, and $y = 3x$ both the α and β phases are present. For the $x = y$ and

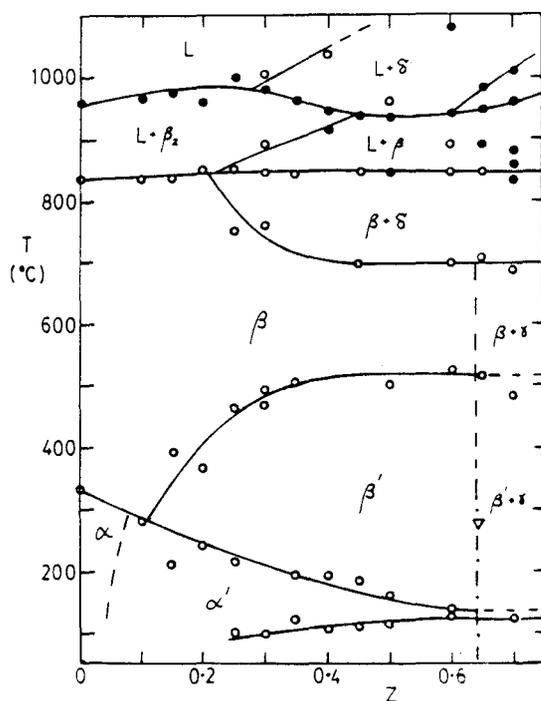


Fig. 4. $T(z)$ diagram for the $y = 3x$ section: α is the Mn-ordered chalcopyrite, α' the Mn-ordered chalcopyrite, β the Mn-disordered zinc-blende, β' the Mn-ordered zinc-blende, and γ and δ are the NiAs and NaCl structures of MnTe, respectively; (○) heating run (●) cooling run; (▽) from X-ray data.

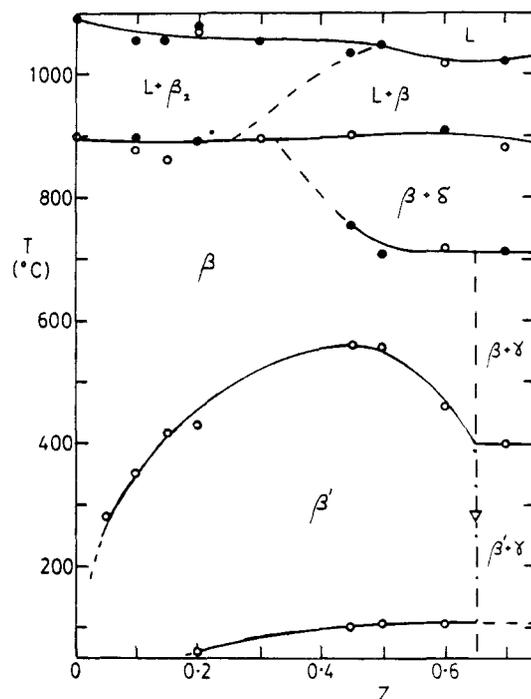


Fig. 5. $T(z)$ diagram for the $x = y$ section: β is the Mn-disordered zinc-blende, β' the Mn-ordered zinc-blende, and γ and δ are the NiAs and NaCl structures of MnTe, respectively; (○) heating run; (●) cooling run; (▽) from X-ray data.

$x = 3y$ sections (figs. 5 and 6), the chalcopyrite phase does not occur, but a wide range of zinc-blende β phase is observed.

With regard to the lower temperature range, i.e. mainly in the range of the single phase solid fields, for the $z = 0$ section (fig. 2), it is seen that the α phase appears at 672°C for $x = 0$ and that the field achieves a maximum width of approximately $z = 0.28$. For the higher temperature range of this section, the β phase occurs at all compositions, and for $x > 0.28$ it occurs at all temperatures below the solidus curve. In the $x = 0$ section, the lattice parameter data [12] indicate a range of solid solubility in the adamantine phases of $z = 0.59$. For z greater than this, there is two phase behaviour with the γ phase of MnTe with the NiAs structure being observed. As shown in previous work [6], the adamantine single phase fields consist of four different ordered structures, α the

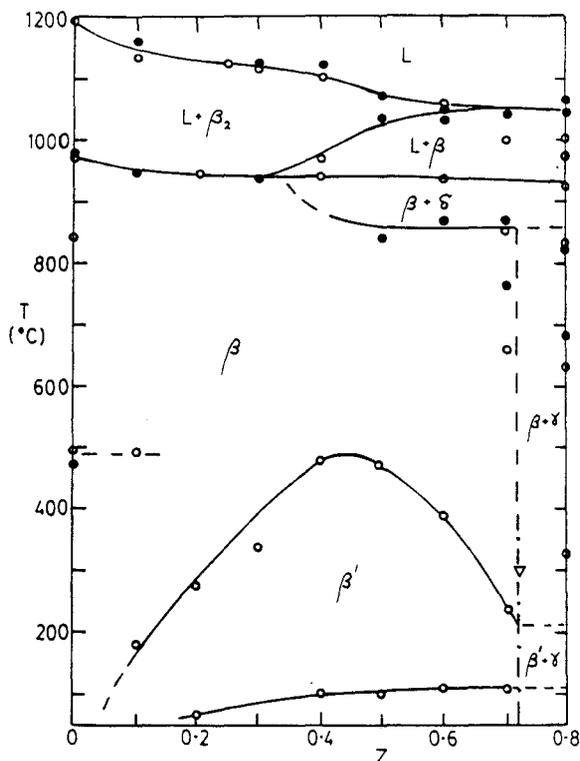


Fig. 6. $T(z)$ diagram for the $x = 3y$ section: β is the Mn-disordered zinc-blende, β' the Mn-ordered zinc-blende, and γ and δ are the NiAs and NaCl structures of MnTe, respectively; (○) heating run; (●) cooling run; (▽) from X-ray data.

Mn-disordered chalcopyrite (dc), α' the Mn-ordered chalcopyrite (oc), β the Mn-disordered zinc-blende (dzb) and β' the Mn-ordered zinc-blende (ozb) forms. However, in the previous $T(z)$ diagram the limit of the oc phase α' was shown as $z = 0.35$, but later measurements of magnetic susceptibility [16] and optical energy gap [17] showed that the α' could be present to the limits of solid solubility in the adamantine phases. Re-examination of the DTA data showed the presence at temperatures in the range 100–200 °C of small peaks corresponding to the α' – β' transition. This modified boundary is shown in fig. 3. In addition, a further transition was observed for $z > 0.2$ at temperatures of the order 100 °C, and the resulting line is also shown in fig. 3. At present, there are no data to indicate the phase conditions below this boundary.

The form of the boundary between the chalcopyrite and zinc-blende phases, being an $(\alpha + \beta)$ two-phase field for $z < 0.20$ and a single line for $z > 0.20$ has been attributed to the ordering of the Mn atoms [6], the change at $z = 0.20$ corresponding to the point where the α – α' boundary meets the $\alpha(\alpha')$ – β transition. Very similar results to those described above for the $x = 0$ section have been observed for the $(AgIn)_{1-z}Mn_{2z}Te_2$ diagram [18].

The behaviour of the section $y = 3x$ (fig. 4) in this lower temperature range is similar to that of the $x = 0$ section. Again, α , α' , β and β' fields occur and at temperatures below 200 °C, the oc α' phase extends to the limit of solid solubility at $z = 0.60$. Also, at temperatures around 100 °C the boundary corresponding to the unknown transition mentioned above is again observed. In the cases of the $x = y$ and $x = 3y$ sections (figs. 5 and 6), no chalcopyrite phase occurs, but there is a wide range of solid solubility in the zinc-blende structure, to $z = 0.65$ for $x = y$ and to $z = 0.72$ for $x = 3y$. For both of these sections, the boundary corresponding to the unknown transition is observed at approximately 100 °C, as is shown in figs. 4 and 5. Thus this transition is not limited to the chalcopyrite phase, but occurs for the ordered form of both of the adamantine structures.

At the temperatures above the limit of the β field, the diagrams are more complicated and the designation of the phases in the various fields has been guided by the work of Chiang et al. [19] and Aresti et al. [5]. Firstly, two different zinc-blende phases occur [19], accounting for the β_2 phase shown in the various sections here. This β_2 has a composition range not represented by any region of the present investigation but found in the Cu_2Te – In_2Te_3 section. At the higher values of z , two phase fields involving a phase δ occur, and this has been identified [5] as the rocksalt structure shown by MnTe above 1050 °C, but which exists at lower temperatures elsewhere in the general diagram. It is clear that, in general, none of the sections shown are pseudo-binary in character. However, for the $x = 0$ section and for temperatures below 600 °C, pseudo-binary conditions appear to be satisfied to a good approximation.

4. Conclusions

The DTA and X-ray results for the $Zn_{2x}(CuIn)_yMn_{2z}Te_2$ alloys show that a wide range of solid solution occurs for both the chalcopyrite and zinc-blende structures, and that for both structures an ordered form, attributed to the Mn ions ordering on the cation sublattice, occurs below approximately 550 °C for values of $z > 0.05$.

Over the whole composition range, the β phase is bounded by a two-phase ($L + \beta_2$) field. Since the β_2 phase is not represented by any point in the present composition triangle, the diagram cannot be pseudo-ternary nor can any pseudo-binary sections be present.

Acknowledgements

The authors wish to thank Professor L. Garbato and Professor F. Ledda of the Instituto di Fisica dell'Università, Cagliari, Italy, for useful discussions. They are grateful to Mr. G.S. Pérez and Mr. F. Sanchez for technical assistance. Also they wish to thank Consejo de Desarrollo Científico Humanístico y Tecnológico (CDCHT), Universidad de Los Andes (ULA) and Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (CONICIT) Venezuela for financial support.

References

- [1] J.A. Gaj, *J. Phys. Soc. Japan* 49 (1980) 797.
- [2] J.K. Furdyna, *J. Appl. Phys.* 64 (1988) R29.
- [3] M. Quintero, L. Dierker and J.C. Woolley, *J. Solid State Chem.* 63 (1989) 110.
- [4] M. Quintero and J.C. Woolley, *Phys. Status Solidi (a)* 92 (1985) 449.
- [5] A. Aresti, L. Garbato, A. Geddo-Lehmann and P. Manca, in: *Proc. 7th Intern. Conf. on Ternary and Multinary Compounds* (Materials Research Society, Pittsburgh, PA, 1986) p. 497.
- [6] M. Quintero, P. Grima, R. Tovar, G.S. Perez and J.C. Woolley, *Phys. Status Solidi (a)* 107 (1988) 205.
- [7] M. Quintero, R. Tovar, M. Al-Najjar, G. Lamarche and J.C. Woolley, *J. Solid State Chem.* 75 (1988) 136.
- [8] J.C. Woolley, G. Lamarche, A. Manoogian, M. Quintero, L. Dierker, M. Al-Najjar, D. Proulx, C. Neal and R. Goudreault, in: *Proc. 7th Intern. Conf. on Ternary and Multinary Compounds* (Materials Research Society, Pittsburgh, PA, 1989) p. 479.
- [9] M. Quintero, P. Grima, J.E. Avon, G. Lamarche and J.C. Woolley, *Phys. Status Solidi (a)* 108 (1988) 599.
- [10] M. Quintero, P. Grima, R. Tovar, R. Goudreault, D. Bissonnette, G. Lamarche and J.C. Woolley, *J. Solid State Chem.* 76 (1988) 210.
- [11] L. Garbato and F. Ledda, *J. Solid State Chem.* 30 (1979) 189.
- [12] C. Neal, J.C. Woolley, R. Tovar and M. Quintero, *J. Phys. D (Appl. Phys.)* 22 (1989) 1347.
- [13] R. Tovar, M. Quintero, P. Grima and J.C. Woolley, *Phys. Status Solidi (a)* 111 (1989) 405.
- [14] R. Chen and Y. Kirsh, *The Analysis of Thermally Stimulated Processes*, Intern. Series on the Science of the Solid State, Vol. 15 (Pergamon, Oxford, 1981) p. 97.
- [15] L.S. Palatnik and E.I. Rogacheva, *Soviet Phys.-Dokl.* 12 (1967) 503.
- [16] G. Lamarche, J.C. Woolley, R. Tovar, M. Quintero and V. Sagredo, *J. Magnetism Magnetic Mater.* 80 (1989) 321.
- [17] M. Quintero, R. Tovar, M. Dhesi and J.C. Woolley, *Phys. Status Solidi (a)* 115 (1989) 157.
- [18] R. Tovar, M. Quintero, C. Neal and J.C. Woolley, *J. Electrochem. Soc.*, in press.
- [19] R.W. Chiang, D.F. O'Kane and D.R. Mason, *J. Electrochem. Soc.* 113 (1966) 849.

Annexe "F"

etch techniques confirm the MTE film quality obtained. The MTE growth conditions reduce autodoping and produce abrupt doping transitions. Lateral autodoping is observed on n+/p+ surfaces using a two-step cap process. This shows that initial outgassing of both dopants floods the surface at considerable distances from the heavily doped regions. This is particularly severe for the arsenic dopant. For blanket n+ or p+ films, the two-step cap/deposit process reduces autodoping to produce abrupt vertical doping transitions in the films. The MTE film quality is tied to the removal of the native oxide and carbon from the surface prior to film growth.

Acknowledgments

The authors wish to acknowledge Dave Carlson of Applied Materials, for support in the MTE work on the Precision Epi 7700; also D. Schepis and Shaw-Ning Mei of IBM for the later MOS measurements of MTE films deposited in the 7700 tool and Inge Fulton for experimental assistance.

Manuscript submitted June 26, 1989; revised manuscript received Jan. 22, 1990.

IBM General Technology Division assisted in meeting the publication costs of this article.

REFERENCES

1. G. R. Srinivasan, *This Journal*, **126**, 1334 (1980).
2. V. J. Silvestri, G. R. Srinivasan, and B. Ginsberg, *ibid.*, **131**, 877 (1984).
3. B. S. Meyerson, *Appl. Phys. Lett.*, **48**, 12, 797 (1986).
4. T. J. Donahue and R. Reif, *This Journal*, **133**, 1691 (1986).
5. K. H. Yang, in "Semiconductor Processing," ASTM STP 850, Dinesh C. Gupta, Editor, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA (1984).
6. M. W. Jenkins, *This Journal*, **124**, 757 (1977).
7. E. H. Nicollian and J. R. Brews, "MOS Physics and Technology," pp. 410-412, John Wiley & Sons, Inc., New York (1982).

Phase Relations and the Effects of Ordering in $Zn_{2x}(AgIn)_yMn_{2z}Te_2$ Alloys

Rafael Tovar and Miguel Quintero

Centro de Estudios de Semiconductores, Departamento de Física, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela

Champa Neal and John C. Woolley

Ottawa-Carleton Institute for Physics, University of Ottawa, Ottawa, Ontario, Canada K1N 6N5

ABSTRACT

The T vs. composition phase diagram of the alloy system $Zn_{2x}(AgIn)_yMn_{2z}Te_2$ ($x + y + z = 1$) was investigated in the range $0 < z < 0.7$ by differential thermal analysis and x-ray diffraction measurements. Samples were prepared for various lines of constant x/y ratio and the $T(z)$ data determined for each line. Values of lattice parameters were determined for all samples and the limits of single-phase solid solution estimated. In addition to liquidus and solidus curves, the zinc-blende \rightarrow chalcopyrite and Mn-disordered \rightarrow Mn-ordered transition lines were determined, these phase fields being the ones of interest in the measurements of optical energy gap and of magnetic properties.

Most of the work (1, 2) on semimagnetic semiconductor alloys has been concerned with alloys of the form $II_{1-z}Mn_zVI$. However, similar alloys can be produced from the chalcopyrite I.III.VI₂ compounds, the ternary analogs of the II VI compounds. The crystallographic and optical energy gap values of a number of alloy systems of the form $(I\ III)_{1-z}Mn_{2z}Te_2$ have been investigated (3-7), and also the work has been extended to the more general $Cd_{2x}(I.III)_{1-z}Mn_{2z}Te_2$ alloys (8, 9).

These chalcopyrite-based alloys are of interest because, depending upon the heat-treatment, the alloys can be produced with the Mn atoms either at random or ordered (or partially ordered) on the cation sublattice. The optical energy gap values and the magnetic behavior are very different in the two different conditions (7-10). Before a detailed investigation of the effects of this ordering can be carried out, it is necessary to choose the heat-treatment of the alloys so as to produce the required ordered or disordered condition. For this purpose, a detailed knowledge of the T vs. composition phase diagram is required. Most of the work so far has been concerned with the Cd-base alloys [e.g., (3, 4)], with little work on Zn-based materials. Garbato and Ledda (11) investigated the crystallography of the $Zn_{2x}(CuIn)_{1-x}Te_2$ alloys, and recently the present authors have given the crystallography and optical energy gap values of the $Zn_{2x}(CuIn)_yMn_{2z}Te_2$ and $Zn_{2x}(AgIn)_yMn_{2z}Te_2$ alloys (12). In the present work, this investigation of the Zn-based alloys has been extended to the study of the $T(z)$ diagrams of various sections of the alloy system $Zn_{2x}(AgIn)_yMn_{2z}Te_2$ ($x + y + z = 1$).

Preparation of Samples and Experimental Measurements

All of the alloys used were produced by the usual melt and anneal technique (12, 13). The components of each 1.5g sample were sealed under vacuum in small quartz ampuls, which had previously been carbonized to prevent interaction of the alloy with the quartz, and heated to 1150°C. This temperature is lower than the melting temperature of manganese, which will, however, dissolve in the liquid

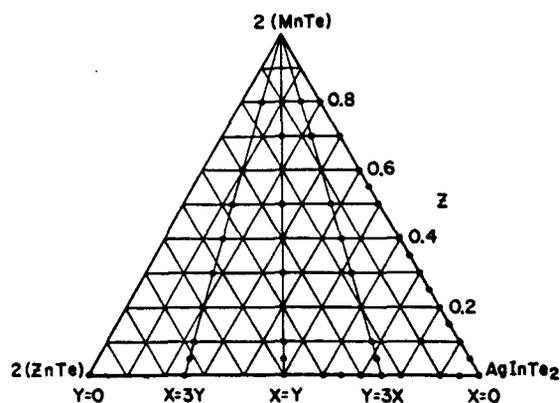


Fig. 1. Composition diagram for the $Zn_{2x}(AgIn)_yMn_{2z}Te_2$ alloys. ● Composition of alloys used in the present work.

components and some of the resultant phases. The resulting alloy must be annealed to equilibrium at a lower temperature. As in all such multicomponent alloys, the appropriate temperature of anneal is not easily determined until the T vs. composition phase diagram is known for each section. However, the results for the sections $(\text{AgIn})_{1-x}\text{Mn}_{2x}\text{Te}_2$ and $\text{Zn}_{2x}(\text{AgIn})_{1-x}\text{Te}_2$ already investigated (6, 13) show that an annealing temperature of 600°C should be satisfactory, and this value was used here. It has been found that at least 20-30 days of annealing is necessary to obtain equilibrium conditions at 600°C , since as indicated above, long-range diffusion may be required after the initial cooling from 1150°C . Equilibrium at fairly low temperature is needed if peaks corresponding to order-disorder and chalcopyrite-zinc-blende transitions are to be observed in the heating DTA runs. However, once equilibrium at 600°C has been achieved, the zinc-blende-chalcopyrite and order-disorder transitions, which involve only short-range diffusion, can occur in much shorter times, even though they occur below 600°C in these systems. In order to produce useful $T(z)$ diagrams, samples were prepared for the sections given by $x = 3y$, $x = y$, $y = 3x$, $x = 0$, and $z = 0$, as shown in Fig. 1. Since the interest of the program is in semimagnetic semiconductors, values of z up to an upper limit of 0.7 were used, and larger values of z were not investigated.

X-ray powder photographs, either Guinier or Debye-Scherrer, were used to check the condition of the annealed samples and to determine the phases that were present. Values of the lattice parameter were determined for the zinc blende and chalcopyrite phases, these results having been reported previously (12).

Phase transition temperatures were obtained from DTA measurements (14) using a closed-tube configuration and with silver or gold used as the reference material. The charge was a powdered alloy of approximately 100 mg weight. The temperatures of the sample and of the reference were measured with Chromel-Alumel thermocouples, the difference signal between sample and reference and also the temperature signal being simultaneously registered on a two-pen chart recorder. Each phase transition temperature was determined from the base-line intercept of the tangent to the leading edge of the peak in the difference signal. Both heating and cooling runs were made for each sample. The heating rate was such that the system went from room temperature to 1150°C in approximately 1.5-2h. Cooling was carried out by switching off the power to the furnace and the resulting cooling rate was slower than the heating rate. Peaks in the difference curve could be detected down to about $1\ \mu\text{V}$, below which value they could not be distinguished from background noise, etc. The accuracy of the peak temperatures has been estimated as $\pm 15^\circ\text{C}$.

Results and Discussion

In previous work in the $\text{Zn}_{2x}(\text{AgIn})_y\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ alloys (12), lattice parameter values for samples slowly cooled to room temperature were used to determine the composition ranges of the various single-phase fields involving the zinc blende and chalcopyrite phases. With regard to the T vs. composition data, the $T(z)$ diagram for the $(\text{AgIn})_{1-x}\text{Mn}_{2x}\text{Te}_2$ section, i.e., $x = 0$, was given previously (6), and recently the $T(x)$ diagram has been obtained for the $\text{Zn}_{2x}(\text{AgIn})_{1-x}\text{Te}_2$ section (13), i.e., $z = 0$. For comparison purposes, these two diagrams are shown in Fig. 3 and 2, respectively. For the case of the $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ section, i.e., $y = 0$, no data seem to be available.

The $T(z)$ diagrams for the sections $y = 3x$, $x = y$, and $x = 3y$ are shown in Fig. 4, 5, and 6, respectively. In these diagrams, boundaries determined directly from DTA measurements are shown as solid lines. However, some boundaries cannot be determined from the DTA data and these need to be estimated from the lattice parameter and energy gap values determined previously (12). These boundaries are shown as dash-dotted lines in the $T(z)$ diagrams while dashed lines have been used to indicate lines which are estimates only. The range of the present experimental results is from room temperature to 1200°C . Hence, since the melting point of ZnTe is 1290°C (11), for the pres-

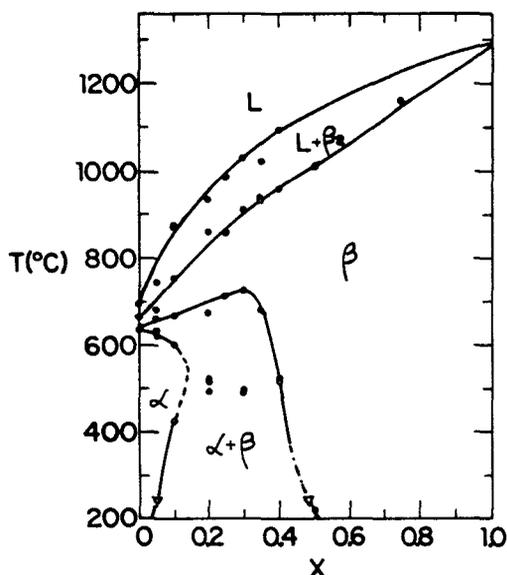


Fig. 2. $T(x)$ diagram for $\text{Zn}_{2x}(\text{AgIn})_{1-x}\text{Te}_2$ section, (i.e., $z = 0$): ∇ from x-ray data, \odot heating run, and \bullet cooling run. α is the chalcopyrite and β the zinc-blende structure.

ent alloys it was not possible to obtain values for the liquidus curves except for a small range of composition close to AgInTe_2 .

As has been shown previously (15), AgInTe_2 has the chalcopyrite structure α up to 635°C and then becomes zinc-blende β up to 660°C , above which temperature it splits into a $(L + \beta_2)$ two-phase form which exists up to the liquidus at 685°C . β and β_2 are both zinc blende phases but of different composition, the β_2 phase being an In_2Te_3 -rich phase in the $\text{Ag}_2\text{Te}-\text{In}_2\text{Te}_3$ section (15). Figures 2, 3, 4, and 5 show that in the sections $z = 0$, $x = 0$, $y = 3x$, and $x = y$, both the α and β phases are present. However, for the $x = 3y$ section (Fig. 6), the chalcopyrite phase does not occur, but a wide range of zinc blende β phases is observed. With regard to the lower temperature range, i.e., mainly in the single-phase solid fields, for the $z = 0$ section (Fig. 2) it is seen that the α phase appears at 635°C for $x = 0$ and that the field achieves a maximum width of ~ 0.14 at

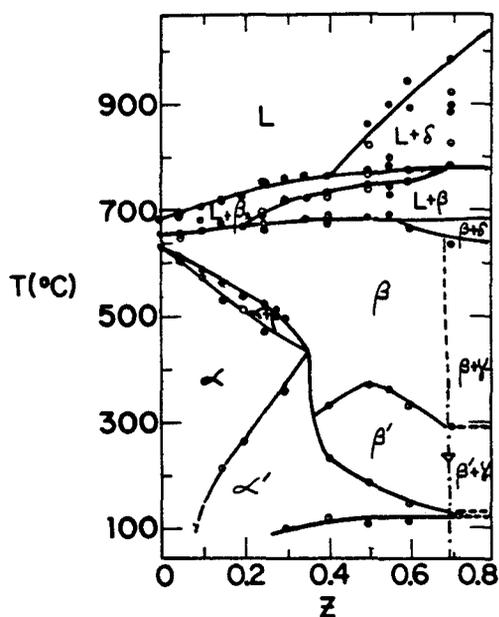


Fig. 3. $T(z)$ diagram for the $(\text{AgIn})_{1-x}\text{Mn}_{2x}\text{Te}_2$ section, (i.e., $x = 0$): ∇ from x-ray data, \odot heating run, and \bullet cooling run. α is the Mn-disordered chalcopyrite, α' the Mn-ordered chalcopyrite, β the Mn-disordered zinc blende, β' the Mn-ordered zinc blende, and δ and γ the NaCl and NiAs structures of MnTe , respectively.

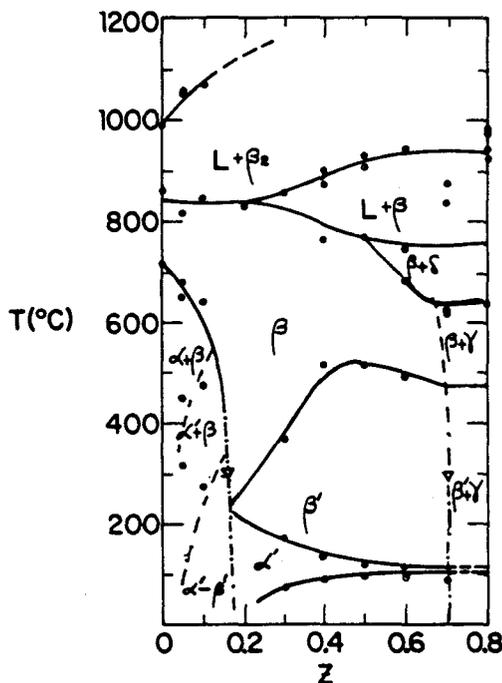


Fig. 4. $T(z)$ diagram for the $y = 3x$ section: ∇ from x-ray data, \odot heating run, and \bullet cooling run. α is the Mn-disordered chalcopyrite, α' the Mn-ordered chalcopyrite, β the Mn-disordered zinc blende, β' the Mn-ordered zinc blende, and δ and γ the NaCl and NiAs structures of MnTe, respectively.

550°C, below which temperature the range of solid solution is reduced as T is reduced. For the higher temperature range of this section, the β phase occurs at all compositions, and for $x > 0.5$ it occurs at all temperatures below the solidus curve. The α and β fields are separated by a relatively wide two-phase ($\alpha + \beta$) field. The $x = 0$ section also shows solid solution in the α and β phases extending to $z \sim 0.7$, and for z greater than this there is a two-solid-phase field ($\beta + \gamma$), where γ is the NiAs structure of MnTe. The form of the ($\alpha + \beta$) field in this section is different from that in the $z = 0$ section in that the ($\alpha + \beta$) field is closed at low values of z , and the α - β boundary becomes a single line

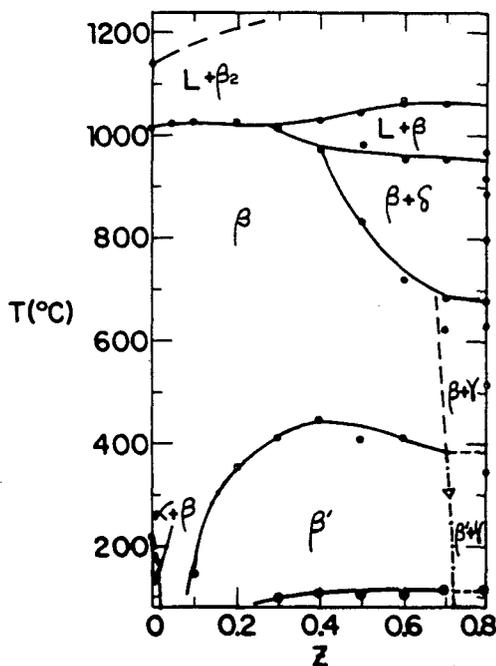


Fig. 5. $T(z)$ diagram for the $x = y$ section: ∇ from x-ray data, \odot heating run, and \bullet cooling run. α is the chalcopyrite, β the Mn-disordered zinc blende, β' the Mn-ordered zinc blende, δ and γ the NaCl and NiAs structures of MnTe, respectively.

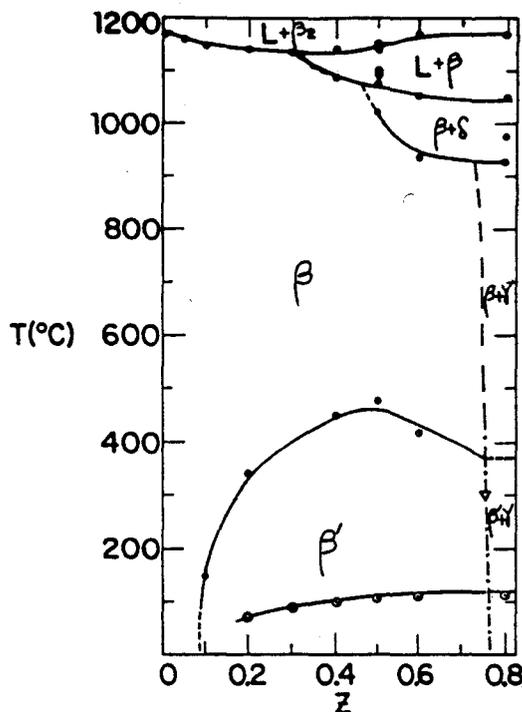


Fig. 6. $T(z)$ diagram for $x = 3y$ section: ∇ from x-ray data, \odot heating run, and \bullet cooling run. β is the Mn-disordered zinc blende, β' the Mn-ordered zinc blende, δ and γ the NaCl and NiAs structures of MnTe, respectively.

at the higher z values. This behavior has been attributed (5, 6) to the ordering of the Mn atoms on the cation sublattice. Ordering of manganese on this sublattice occurs for both the chalcopyrite and zinc blende structures, the ordered fields being labeled α' and β' , respectively. Estimates based on the analysis of x-ray powder photographs for the $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_z\text{Te}_2$ alloys (6) indicate that the manganese atoms probably lie in planes perpendicular to the c axis, the lattice showing a pseudostannite form. Measurements of magnetic susceptibility as a function of temperature on the $(\text{CuIn})_{1-z}\text{Mn}_z\text{Te}_2$ alloys (16) and on the alloys of the present $x = 0$ section (16) showed peaks corresponding to both the β' and α' phases over the complete range of single-phase solid solution. Re-examination of the DTA measurements for these sections showed that in addition to the transitions previously discussed (6), a β' - α' transition is observed at lower temperatures in the range 100°-200°C, i.e., below this temperature, the chalcopyrite α' is the equilibrium phase in the complete range of solid solution. This result is similar to that for the $(\text{AgGa})_{1-z}\text{Mn}_z\text{Te}_2$ alloys (17), where the α' field extends to the solid solubility limit of $z = 0.55$. At still lower temperatures, around 100°C, in all of these systems a further transition is observed for $z > 0.2$, as is shown in Fig. 3-6. The phase conditions below this boundary have not as yet been determined and this will be discussed elsewhere.

The behavior of the sections $y = 3x$ and $x = y$ in this lower temperature range is very similar to that of the $x = 0$ section. However, in the $y = 3x$ section at low z values there is two-phase behavior, consistent with the form of the $z = 0$ section. Thus below 720°C, there is a ($\alpha + \beta$) field which at lower temperatures becomes ($\alpha' + \beta$) and at still lower values ($\alpha' + \beta'$). The chalcopyrite α' single phase occurs in the range $0.16 < z < 0.7$ at temperatures lower than 200°C, and at temperatures around 100°C, the boundary corresponding to the unknown transition mentioned above is again observed. In the case of the $x = y$ section, no single-phase α or α' field occurs, and the ($\alpha + \beta$) field is very narrow ($0 < z < 0.025$), occurring only below 210°C. The $x = 3y$ section differs from those discussed above in that no α or α' phase occurs. However, as in the $x = 0$, $y = 3x$, and $x = y$ sections, there is a wide range of β field up to $z = 0.76$, while at larger z values a two-phase ($\beta + \gamma$) field

occurs. For both the $x = y$ and $x = 3y$ sections, the boundary corresponding to the unknown transition is observed at approximately 100°C, as is shown in Fig. 5 and 6.

At temperatures above the limit of the β field, the diagrams are more complicated and the designation of the phases in the various fields has been guided by the work of Chiang *et al.* (15) and Aresti *et al.* (5). Firstly, two different zinc-blende phases occur (15), accounting for the β_2 phase seen in the various sections. At the higher values of z , two-phase fields involving a phase δ occur, and this has been identified (5) as the rock-salt structure shown by MnTe above 1050°C but which exists at lower temperatures elsewhere in the general diagram. It is clear that, in general, none of the sections shown are pseudobinary in character. With regard to the $(\alpha + \beta)$ field, it is seen for $z = 0$ (Fig. 3) that the shape of the boundary between the β and $(\alpha + \beta)$ field indicates that the tie-lines of the $(\alpha + \beta)$ field cannot lie in the plane of the diagram, *i.e.*, the section is not pseudobinary. This is consistent with the lattice parameter and optical energy gap data obtained previously (12).

It is to be noted in Fig. 2 ($z = 0$) that peaks are observed in the range $0 < x < 0.4$ at temperatures of 500°–520°C. Similar results were found previously (17) for the $\text{Cd}_{1-x}(\text{AgIn})_x\text{Te}_2$ alloys. This apparent solid-solid transition may be correlated with photomicrograph data on AgInTe_2 (18), showing the appearance of small amounts of a second phase at the grain boundaries of samples annealed at 400°C. This second phase may be associated with segregation of tellurium from the AgInTe_2 phase.

Conclusion

The DTA and x-ray results for the $\text{Zn}_{2x}(\text{AgIn})_y\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ alloys show that a wide range of solid solution occurs for both the chalcopyrite and zinc blende structures, and that for both structures an ordered form, attributed to the Mn ions ordering on the cation sublattice, occurs below approximately 400°C for values of $z > 0.05$.

Over the whole composition range, the β phase is bounded by a two-phase ($L + \beta_2$) field. Since the β_2 phase is not represented by any point in the present composition triangle, the diagram cannot be pseudoternary nor can any pseudobinary sections be present.

Acknowledgments

The authors are grateful to Mr. G. S. Pérez and Mr. F. Sánchez for technical assistance. They wish to thank Consejo de Desarrollo Científico, Humanístico y Tecnológico (CDCHT), Universidad de Los Andes (ULA), and Consejo

Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (CONICIT) Venezuela for financial support.

Manuscript submitted June 19, 1989; revised manuscript received Jan. 25, 1990.

Universidad de Los Andes assisted in meeting the publication costs of this article.

REFERENCES

1. J. Gaj, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **49**, 797 (1980).
2. J. K. Furdyna, *J. Appl. Phys.*, **64**, R29 (1988).
3. M. Quintero, L. Dierker, and J. C. Woolley, *J. Solid State Chem.*, **63**, 110 (1986).
4. M. Quintero and J. C. Woolley, *Phys. Status Solidi A*, **92**, 449 (1985).
5. A. Aresti, L. Garbato, A. Geddo-Lehmann, and P. Manca, Proceedings of the 7th International Conference on Ternary and Multinary Compounds, p. 497, Materials Research Society, Pittsburgh, PA (1986).
6. M. Quintero, P. Grima, R. Tovar, G. S. Pérez, and J. C. Woolley, *Phys. Status Solidi A*, **107**, 205 (1988).
7. M. Quintero, R. Tovar, M. Al-Najjar, G. Lamarche, and J. C. Woolley, *J. Solid State Chem.*, **75**, 136 (1988).
8. J. C. Woolley, G. Lamarche, A. Manoogian, M. Quintero, L. Dierker, M. Al-Najjar, D. Proulx, C. Neal, and R. Goudreau, Proceedings of the 7th International Conference on Ternary and Multinary Compounds, p. 479, Materials Research Society, Pittsburgh, PA (1986).
9. M. Quintero, P. Grima, J. E. Avon, G. Lamarche, and J. C. Woolley, *Phys. Status Solidi A*, **108**, 599 (1988).
10. M. Quintero, P. Grima, R. Tovar, R. Goudreau, D. Bissonnette, G. Lamarche, and J. C. Woolley, *J. Solid State Chem.*, **76**, 210 (1988).
11. L. Garbato and F. Ledda, *ibid.*, **30**, 189 (1979).
12. C. Neal, J. C. Woolley, R. Tovar, and M. Quintero, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **22**, 1347 (1989).
13. R. Tovar, M. Quintero, P. Grima, and J. C. Woolley, *Phys. Status Solidi A*, **111**, 405 (1989).
14. R. Chen and Y. Kirsh, "Analysis of Thermally Stimulated Processes," Vol. 15, p. 97, Pergamon Press, Ltd., Oxford (1981).
15. R. W. Chiang, D. F. O'Kane, and D. R. Mason, *This Journal*, **113**, 839 (1966).
16. G. Lamarche, J. C. Woolley, R. Tovar, M. Quintero, and V. Sagredo, *J. Mag. Mag. Mat.*, **80**, 321 (1989).
17. E. Guerrero, M. Quintero, and J. C. Woolley, *J. Cryst. Growth*, **92**, 150 (1988).
18. J. C. Woolley and E. W. Williams, *This Journal*, **113**, 899 (1966).

Annexe "G"

EFFECTS OF CRYSTALLOGRAPHIC ORDERING ON THE MAGNETIC BEHAVIOUR OF $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ AND $(\text{CuIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ ALLOYS

G. LAMARCHE, J.C. WOOLLEY

Ottawa-Carleton Institute for Physics, University of Ottawa, Ottawa, Ontario, Canada K1N 6N5

R. TOVAR, M. QUINTERO and V. SAGREDO

Centro de Estudios en Semiconductores, Departamento de Física, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela

Received 20 February 1989

Measurements of magnetic susceptibility in the temperature range 4.2–300 K were made on polycrystalline samples of the $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ and $(\text{CuIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ alloys, and the data used to give values of spin-glass transition temperature T_g and Curie-Weiss paramagnetic temperature Θ . For any sample for which the X-ray powder photograph indicated an apparently single phase condition, either zinc-blende or chalcopyrite, the susceptibility data could show up to three separate T_g values. These different magnetic conditions are attributed to crystallographic ordering of the Mn ions on the chalcopyrite and zinc-blende lattices, the three observed T_g values corresponding to disordered zinc-blende, ordered zinc-blende and ordered chalcopyrite. The value of Θ obtained from the $1/\chi$ vs. T plot is shown to be a weighted mean of the separate values of Θ for the phases present. The relative sizes of the T_g peaks and the values of Θ for any given sample gives an indication of the amount of each phase present. These amounts were varied by using different methods of heat treatment and it was shown that the magnetic behaviour was consistent with the $T(z)$ phase diagram for the two alloy systems.

1. Introduction

Most of the work [1,2] on semimagnetic semiconductor alloys has been concerned with alloys of the form $\text{II}_{1-z}\text{Mn}_z\text{VI}$. However similar alloys can be produced from the chalcopyrite I.III.VI₂ compounds, the ternary analogs of the II.VI compounds. The crystallography and optical energy gap values of a number of alloy systems of the form $(\text{I.III})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ have been investigated [3–6] and the work has also been extended to the more general $\text{Cd}_{2x}(\text{I.III})_y\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ ($x + y + z = 1$) alloys [7,8]. Preliminary magnetic results on a range of $(\text{I.III})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ alloys have been reported [9].

These chalcopyrite-based alloys are of interest because, depending upon the heat-treatment, the alloys can be produced either with the Mn atoms distributed at random on the chalcopyrite or zinc-blende cation sublattices or with extra ordering effects occurring in these lattices. It is found

that the optical energy gap values and the magnetic behaviour are very different for the two different conditions [3,7,8]. Thus, the parameters obtained from measurements of magnetic susceptibility will depend upon the particular heat-treatment of the samples measured. In the present work, samples of $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ and $(\text{CuIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ with various values of z have been produced under various conditions of heat-treatment and the resulting magnetic behaviour investigated.

2. Preparation of samples and experimental measurements

The alloys used were produced by the usual melt and anneal technique [10]. The components of each 1 g sample were sealed under vacuum in small quartz ampoules which had previously been carbonized to prevent interaction of the alloy with

the quartz, and were melted together at 1150°C . These samples were then annealed for 20 to 30 days at 600°C to give homogeneity, the data obtained previously for the $T(z)$ phase diagrams [3] showing that this temperature was satisfactory for this purpose. The samples were then variously treated to give a range of materials showing different amounts of order. Details of the particular heat-treatments will be given below. In every case, at the end of the heat-treatment, X-ray powder photographs, either Debye-Scherrer or Guinier, were taken to indicate the condition of the sample before magnetic measurements were made.

For the lower range of temperature, magnetic susceptibility measurements were made (in Ottawa) with a SQUID magnetometer for magnetic fields in the range 1 to 2.5 mT and over a temperature range from 4.2 to 200 K. For the measurements of the Curie-Weiss 'paramagnetic' temperature in the range from 80 to 300 K, measurements of magnetic susceptibility were made (in Mérida) using a Faraday magnetometer with a constant field gradient of 3.43 T/m and an external magnetic field of up to 0.6 T.

3. Results

As is well known, for these semimagnetic semiconductor materials, the values of magnetic susceptibility χ plotted as function of temperature T should show a well defined cusp at the critical temperature T_g . Practically all of the samples investigated here showed this type of behaviour, but for the majority of the samples, more than one such cusp was observed. This indicated the presence of more than one magnetic phase in such a sample. However, since the X-ray photograph in each case showed only a single phase, either zinc-blende or chalcopyrite, as has been discussed previously [7,8], the presence of different magnetic phases has been attributed to ordering of the different cations on the cation sublattice of the basic zinc-blende or chalcopyrite structure. Study of the $T(z)$ phase diagrams of the $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ and $(\text{CuIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ systems [3] indicates that the relevant ordering temperatures are relatively low and so any given sample is likely to

show some ordered and some disordered regions, the relative amounts of each depending upon the exact annealing and cooling conditions used. This is illustrated in fig. 1, where the curves of χ vs. T are shown for two samples of composition $\text{AgIn}_z = 0.5$, one of which was quenched from 600°C and the other very slowly cooled to room temperature. It is to be noted that the X-ray photographs for these two samples appeared identical, both indicating a single phase zinc-blende structure, with equal lattice parameters. It is seen that the strong peak at 20 K in the quenched sample has almost disappeared in the slowly cooled sample, but that this latter shows a strong peak at 29 K and a smaller peak at 47 K. In view of the $T(z)$ diagram [3], the peak at 20 K is attributed to the disordered zinc-blende β phase while the peak at 29 K is attributed to the ordered zinc-blende β' phase. As will be discussed below, the peak at 47 K corresponds to the ordered chalcopyrite α' phase.

In order to determine the values of the various critical temperatures T_g , samples were annealed at various temperatures in the range $200\text{--}600^\circ\text{C}$ and quenched to room temperature and also cooled at

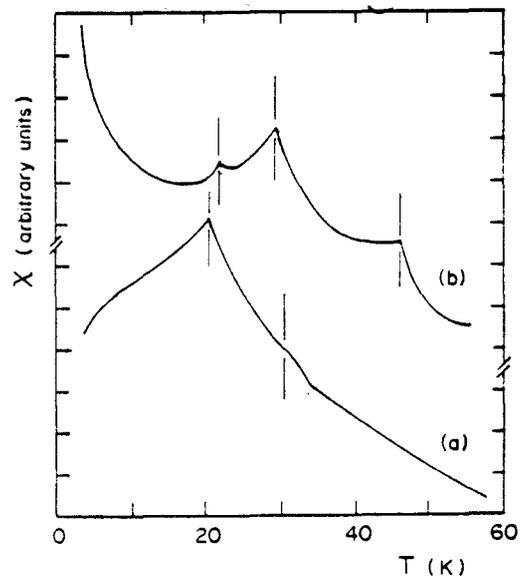


Fig. 1. Variation of magnetic susceptibility χ with temperature T for the alloy $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ with $z = 0.5$. (a) Water-quenched from 600°C ; (b) very slowly cooled to room temperature.

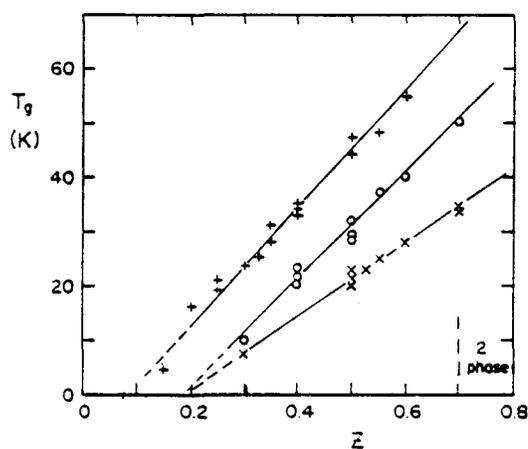


Fig. 2. Variation of spin-glass temperature T_g with composition z for (AgIn)_{1-z}Mn_{2z}Te₂ alloys. × disordered zinc-blende (T_{g1}); ○ ordered zinc-blende (T_{g2}); + ordered chalcopyrite (T_{g3}).

various rates from 600° to room temperature. The resulting values of critical temperature T_g for the AgIn alloys are shown in fig. 2. It is seen that the points clearly divide into three sets corresponding to i) the disordered zinc-blende β structure (T_{g1}), ii) the ordered zinc-blende β' structure (T_{g2}) and iii) the ordered chalcopyrite α' structure (T_{g3}). It is seen that no zinc-blende data were obtained for $z < 0.3$, partly due to the low values of T_{g1} in this range, but mainly because the samples with $z < 0.3$ were largely chalcopyrite, as seen from the X-ray data. Also it was found that reasonable sized peaks corresponding to the disordered zinc-blende phase were obtained only for samples water-quenched from temperatures of 500–600°C. (see fig. 1). Even with air-quenching, ordering took place during the cooling process, and the main peak observed corresponded to the ordered zinc-blende T_{g2} . Values for T_{g3} were obtained in the range $0.15 < z < 0.35$, confirming that T_{g3} was characteristic of the chalcopyrite structure. No peaks were observed for any alloy corresponding to a disordered chalcopyrite structure.

The corresponding results for the CuIn alloys are shown in fig. 3. Fewer data were obtained in this case, but the points again clearly divide into the same three sets of disordered zinc-blende, ordered zinc-blende and ordered chalcopyrite. In these alloys, even the water-quenched samples

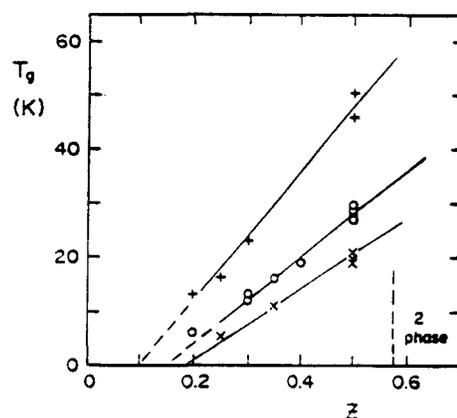


Fig. 3. Variation of spin-glass temperature T_g with composition z for (CuIn)_{1-z}Mn_{2z}Te₂ alloys. × disordered zinc-blende (T_{g1}); ○ ordered zinc-blende (T_{g2}); + ordered chalcopyrite (T_{g3}).

showed a strong peak corresponding to the ordered zinc-blende T_{g2} , and the disordered T_{g1} peak was small, if observed at all, indicating that it was very difficult to retain the disordered zinc-blende phase down to room temperature, even with water-

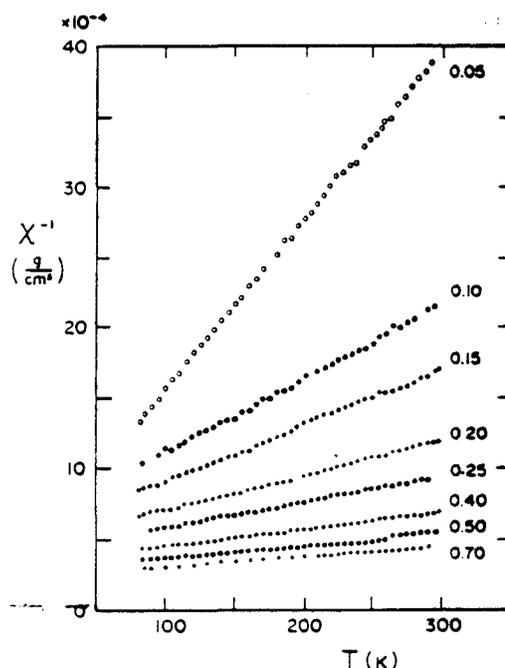


Fig. 4. Variation of reciprocal magnetic susceptibility χ^{-1} with temperature T for water-quenched (AgIn)_{1-z}Mn_{2z}Te₂ alloys – values of z shown for each line.

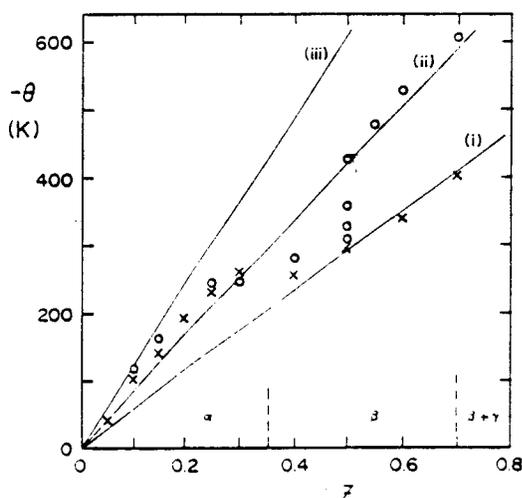


Fig. 5. Variation of Curie-Weiss temperature Θ with composition z for $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ alloys. \times experimental values - water-quenched samples; \circ experimental values - more slowly cooled samples; — predicted values, (i) disordered zinc-blende, (ii) ordered zinc-blende, (iii) ordered chalcopyrite. Phase fields shown represent equilibrium condition at 400°C , α chalcopyrite, β zinc-blende.

quenching. Again no examples of a disordered chalcopyrite phase were obtained.

The other magnetic parameter of interest which can be determined from the magnetic susceptibility measurements is the Curie-Weiss paramagnetic temperature Θ . For temperatures well above T_g , the samples should show the normal Curie-Weiss behaviour of $\chi = C/(T - \Theta)$, so that graphs of $1/\chi$ vs. T should be straight lines giving Θ as the T intercept. For a set of AgIn samples having various z values and water-quenched from 600°C , the variation of $1/\chi$ vs. T in the range $80\text{ K} < T < 300\text{ K}$ is shown in fig. 4. Straight lines drawn through these points gave the values of Θ which are shown in fig. 5. Values of Θ for other heat treatments are also shown in fig. 5. In particular, for the case of $z = 0.5$, Θ was determined for samples which were cooled at various rates. It was found that the slower the cooling rate, the higher the observed value for $-\Theta$, and while the water-quenched sample had $\Theta = -295\text{ K}$, the very slowly cooled sample giving the data shown in fig. 1 had a Θ value of -420 K . Corresponding results for the CuIn alloys are shown in fig. 6 and again for $z = 0.5$ the observed $-\Theta$ was found to

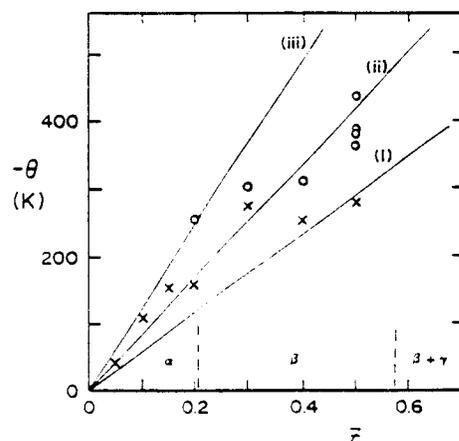


Fig. 6. Variation of Curie-Weiss temperature Θ with composition z for $(\text{CuIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ alloys. \times experimental values - water-quenched samples; \bullet experimental values - more slowly cooled samples; — predicted values, (i) disordered zinc-blende, (ii) ordered zinc-blende, (iii) ordered chalcopyrite. Phase fields shown represent equilibrium condition at 400°C , α chalcopyrite, β zinc-blende.

increase as the rate of cooling from 600°C used in the production of the alloys was decreased.

It is clear that in the case of Θ , no separate sets of points are obtained as with T_g . This is to be expected since while an alloy with mixed phases will give the separate values of T_g for each phase, the Θ values obtained will be some average of the

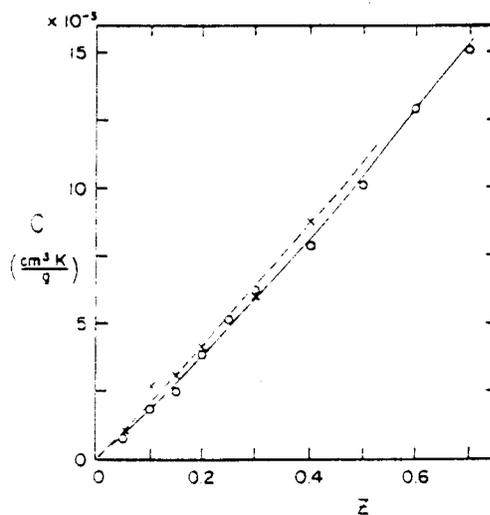


Fig. 7. Variation of Curie constant C with composition z . $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ values. \bullet measured, — predicted; $(\text{CuIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ values. \times measured, - - - - predicted.

values corresponding to the separate phases. This will be discussed further below.

The other parameter obtained from the graphs in fig. 4 is C and values of C for both the AgIn and CuIn alloys are shown as a function of z in fig. 7, where C is in units of $\text{cm}^3\text{K/g}$. For Curie-Weiss behaviour, theory gives C in this form as

$$C = zN_A g^2 \mu_B^2 S(S+1)/3kW, \quad (1)$$

where N_A is Avogadro's no. and W the molecular weight. Assuming $g = 2$ and $S = 5/2$, lines can be calculated for the two alloy system concerned and these are shown in fig. 7. It is seen that within the limits of experimental error, the measured values of C agree with these calculated values.

4. Discussion and analysis

As indicated above, the T_g values in figs. 2 and 3 divide into three sets, corresponding to disordered zinc-blende (T_{g1}), ordered zinc-blende (T_{g2}) and ordered chalcopyrite (T_{g3}). From a consideration of the $T(z)$ phase diagram (fig. 9) and the variation of χ vs. T curve with heat treatment, the allocation of T_{g1} and T_{g2} is reasonably clear. However, since only one chalcopyrite phase is observed in the magnetic data, the allocation of T_{g3} to the ordered condition needs to be explained. The $T(z)$ diagram indicates that this is likely, but the deciding factor is the variation of optical energy gap E_0 with z . As shown previously, the lines of E_0 vs. z extrapolate at $z = 1$ to values of E_0 which are characteristic of the particular structures. In the case of AgIn alloys [3,3], the line of E_0 vs. z in the composition range $0 < z < 0.1$ has an aiming point at $z = 1.0$ in the energy range 2.3–2.8 eV, but in the composition range $0.1 < z < 0.35$, the aiming point is 1.35 eV. These results combined with the $T(z)$ data indicate that for $0 < z < 0.1$ the alloys are mainly disordered, but for $0.1 < z < 0.35$ the dominant phase is the ordered chalcopyrite structure.

One further point concerning T_{g3} is that values of this parameter are observed at z values up to 0.6 for very slowly cooled samples. This indicates that the ordered chalcopyrite structure occurs at

these higher z values, a result not shown by the initial $T(z)$ diagram [3]. This is discussed further below.

The behaviour of the disordered zinc-blende phase should be very similar to that of the $\text{Cd}_x\text{Zn}_y\text{Mn}_z\text{Te}$ alloys previously investigated [11]. In that case, it was shown that the exchange interaction was dominated by superexchange due to virtual transitions between the valence band and a delocalized band of $3d^5$ states. This mechanism gives the exchange parameter between two Mn ions spaced a distance r as [12]

$$J(r) = I_0 r^{-2} \exp(-\alpha r) \quad (2)$$

with α proportional to $\epsilon^{1/2}$ where ϵ is the energy difference in the virtual transition. For a random distribution of Mn ions on the cation sublattice, it is shown [12] that

$$\ln(d^2 T_g z^{-2/3}) = \ln(-AI_0/k) - \alpha dz^{-1/3}, \quad (3)$$

where d is the nearest neighbour cation spacing and $A = S(S+1)$, with $S = 5/2$ for the Mn ions and $d = a/\sqrt{2}$ for zinc-blende, where a is the lattice parameter.

The values of T_{g1} for the AgIn alloys can be analyzed in this way, the values of lattice parameter having been given previously [3,8]. Fig. 8 shows the variation of $\ln(d^2 T_{g1} z^{-2/3})$ with $dz^{-1/3}$ for these alloys. The difficulty discussed above of obtaining good samples of the disordered alloys results in a limited number of T_{g1} values being

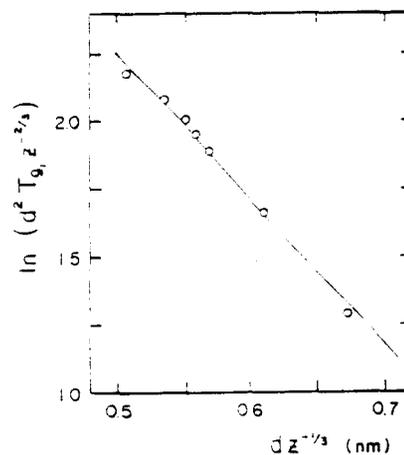


Fig. 8. Variation of $\ln(d^2 T_{g1} z^{-2/3})$ with $dz^{-1/3}$ for $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ alloys.

obtained. Also, as was shown for the Cd_xHg_yMn_{2z}Te alloys [13], for values of energy gap E_0 smaller than 1.5 eV, there is some contribution to J from the Bloembergen-Rowland exchange mechanism, this contribution being larger the smaller the value of E_0 . For the present alloys, the contribution should not exceed approximately 15% of J but it will vary with z because of the variation of E_0 . Thus, the parameters obtained from the data in fig. 8 will represent some mean value over the composition range used. From fig. 8, the values obtained are $\alpha = (5.4 \pm 0.1) \text{ nm}^{-1}$ and $AI_0/k = -(1.38 \pm 0.2) \times 10^2 \text{ Knm}^2$. These values are somewhat different from those for zinc-blende obtained from various II_{1-z}Mn_{2z}Te alloys [11,14], but the difference may be due to the inclusion of a Bloembergen-Rowland contribution, as indicated above.

One other parameter which can be obtained from the graphs in figs. 2 and 3 is the nearest neighbour percolation limit, given by the extrapolation of the linear region of the T_g vs. z graphs to $T_g = 0$. For the disordered zinc-blende T_{g1} data, the lines are consistent with a limit of $z = 0.19$, the theoretically predicted value [15]. For T_{g2} , the ordered zinc-blende structure, the AgIn alloys give a value close to 0.19, but for the CuIn case, for which fewer data are available, the value appears closer to 0.15. Finally, for the ordered chalcopyrite T_{g3} , both AgIn and CuIn alloys give a value close to 0.10. Since the ordered structures have not as yet been definitely determined, a theoretical value for the percolation limit in these cases cannot be found. However, it appears probable [3,6] that the ordered structures are based on a stannite-like ordering, with the Mn ions occupying sites in alternate planes of cations. This would essentially increase the concentration of Mn ions in these planes compared with the disordered case, and hence the percolation limit could be expected to be lower.

Once the values of α and AI_0/k have been determined for the disordered zinc-blende structure as indicated above, it is possible to calculate the variation of Θ with z for that structure. Standard mean field theory [16] gives

$$\Theta = (2S(S+1)/3k) \sum_i n_i J_i, \quad (4)$$

where \sum_i represents the summation over consecutive sets of neighbours, i.e. $i=1$ for nearest neighbours, 2 for next nearest neighbours etc., n_i is the number of neighbours in each set and J_i the appropriate value of the exchange parameter. With J_i given by eq. (2) and a concentration of paramagnetic ions z , so that n_i is replaced by zn_i , then

$$\Theta = (2S(S+1)I_0z/3k) \sum_i n_i \exp(-\alpha r_i)/r_i^2. \quad (5)$$

For zinc-blende, the values of n_i for successive values of i are 12, 6, 24, 12, 24, 8, 48 [11]. Using the values of α , I_0 and S given above and the measured values of a [3], it is found that the variation of a has negligible effect and that $\Theta = -594z$. This line is shown in fig. 5.

A similar calculation cannot be carried out for either of the ordered structures since the values of α and AI_0/k are not known. However, approximate lines can be drawn for these if it is assumed that for any given composition Θ is proportional to T_{g1} since both are determined by the value of $J(r)$. Thus, in order to give approximate lines, it has been assumed that for $z = 0.5$ $\Theta_2 = T_{g2}\Theta_1/T_{g1}$ and $\Theta_3 = T_{g3}\Theta_1/T_{g1}$, and lines have been drawn from the origin through these points as shown in fig. 5.

A similar analysis to that given above should be used for the CuIn alloys. However, because of the difficulty in retaining the disordered phase at room temperature, as discussed above, insufficient values of T_{g1} were obtained to give a graphical form of eq. (3) of any accuracy. Therefore, the three θ lines drawn for the AgIn alloys in fig. 5 have been repeated for the CuIn alloys in fig. 6.

The measured Θ values will be a weighted average of the values corresponding to the phase present. Thus, consider the case when an alloy consists of a fraction f of phase p and $(1-f)$ of phase q . Then the measured χ value will be

$$\chi = \frac{fC}{T-\Theta_p} + \frac{(1-f)C}{T-\Theta_q}. \quad (6)$$

Hence

$$\frac{1}{\chi} = \frac{(T-\Theta_p)(T-\Theta_q)}{C(T-\Theta_p+f\delta)}, \quad (7)$$

where $\delta = \Theta_p - \Theta_q$.

If Θ_s is defined as $\Theta_s = f\Theta_p + (1-f)\Theta_q$, it can be shown that

$$\frac{1}{\chi} = \frac{1}{C} \left\{ (T - \theta_s) + \left\{ T(\Theta_s - \Theta_q) - f\delta(T - \Theta_s) - \Theta_p(\Theta_s - \Theta_q) \right\} \left\{ T - \Theta_p + f\delta \right\}^{-1} \right\}$$

and hence

$$\frac{1}{\chi} = \frac{1}{C} \left\{ (T - \Theta_s) - \frac{f(1-f)\delta^2}{(T - \theta_s) - \delta(1-2f)} \right\}$$

Writing $1/\chi = (T - \Theta_m)/C$ where Θ_m is the measured value

$$\Theta_m = \Theta_s + \frac{f(1-f)\delta^2}{(T - \theta_s) - \delta(1-2f)} = \Theta_s + A(T). \quad (8)$$

It is seen that because of the term $A(T)$, the variation of $1/\chi$ vs. T will not be linear. However, in the present case, if p is taken as the disordered zinc-blende phase and q the ordered zinc-blende phase, the predicted values of Θ in fig. 5 indicate that in the temperature range concerned here $A(T)$ will never exceed 5% of Θ_s . Thus, to a good approximation, the line of $1/\chi$ vs. T can be treated as straight and the resulting measured Θ_m is given by

$$\Theta_m = f\Theta_1 + (1-f)\Theta_2, \quad (9)$$

where f and $(1-f)$ are the fractions of disordered zinc-blende and ordered zinc-blende in the sample. The analysis is more complicated if all three phases - disordered zinc-blende, ordered zinc-blende and ordered chalcopyrite - are present, but again to a good approximation in this case $\Theta_m = f_1\Theta_1 + f_2\Theta_2 + f_3\Theta_3$ with $(f_1 + f_2 + f_3) = 1$.

The values of Θ shown in figs. 5 and 6 are explained by these relations. Clearly, all measured values should lie between the ordered chalcopyrite and disordered zinc-blende lines. This condition is satisfied in the AgIn case by all but the water-quenched samples with $z = 0.6$ and 0.7 . These points lie just below the disordered zinc-blende line, but bearing in mind the approximations made in determining this line, the results are satisfactory. A similar conclusion can be made about the

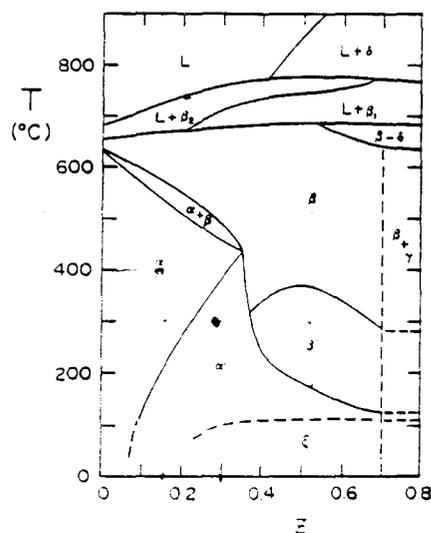


Fig. 9. $T(z)$ phase diagram for $(\text{AgIn})_{1-z}\text{Mn}_{2z}\text{Te}_2$ alloys. α disordered chalcopyrite; α' ordered chalcopyrite; β disordered zinc-blende; β' ordered zinc-blende; γ MnTe with NiAs structure; ξ phase condition not yet determined.

CuIn results in fig. 6. The measured values of Θ give a good indication of the relative concentrations of the different structures in any given sample, and this can then be correlated with the heat treatment used to produce the sample. Discussion of this correlation requires the $T(z)$ phase diagram considered below.

As indicated above, in the AgIn and CuIn $T(z)$ phase diagrams presented previously [3], it was assumed in both cases that the limit of the chalcopyrite α field was less than $z = 0.4$. However, the present magnetic measurements on very slowly cooled samples indicate that the chalcopyrite phase can be obtained in both diagrams at $z = 0.5$ and 0.6 . Thus, the DTA measurements in this composition range were repeated with careful study given to the data in the range $100-300^\circ\text{C}$. This work will be described elsewhere [17], but the AgIn $T(z)$ diagram is given here in fig. 9 so that the variation of the measured Θ values can be discussed.

Considering the AgIn alloys, it would be expected that in the composition range $0 < z < 0.3$, the samples would have chalcopyrite structure and that little, if any, zinc-blende phase would be present. Thus, particularly in the range $0 < z < 0.2$,

the difference in Θ between water-quenched and slowly cooled samples would have to be attributed to varying amounts of disordered chalcopyrite phase. However, in this range the values of Θ are small, and so any difference would be small. Also, because of the lower temperature limit of 4.2 K to the T_g measurements, disordered chalcopyrite samples with $z < 0.2$ would probably have too low a T_g value to be observed. In the range $0.2 < z < 0.3$, from the $T(z)$ diagram the samples would be expected to be ordered chalcopyrite regardless of heat-treatment, and the Θ values from water-quenched and slow cooled samples are in the fact very similar in this range. The values are not as large as on the predicted ordered chalcopyrite line, and this would seem to indicate that the values for this line have been over-estimated. At $z = 0.35$, there is a very rapid fall in the temperature of the zinc-blende β to chalcopyrite α' transition, and so for $z > 0.35$, samples would be expected to be mainly of zinc-blende structure. For the water-quenched samples, this is clearly true and the Θ values lie very close to the predicted disordered zinc-blende values. The effect of slower cooling rates is illustrated by the various Θ values at $z = 0.5$. As indicated above, it was found that the slower the cooling rate the larger the value of $-\Theta$ observed i.e. the larger the fraction of ordered phase present. From the $T(z)$ diagram, it is clear that the time spent within 100°C or so below the ordering ($\beta \rightarrow \beta'$) temperature will be the main factor in determining the fraction of ordered phase. Finally, a set of very slowly cooled samples were produced in the range $0.5 < z < 0.7$, the latter value being the limit of single phase behaviour. In these cases, the T_g data indicate that some chalcopyrite ordered phase is present, and the measured Θ values are in agreement with this. The amount of chalcopyrite phase present is likely to be small, since the $\beta' \rightarrow \alpha'$ boundary lies between 200 and 130°C, so that slow rates of phase conversion are to be expected. This is reflected in the values of Θ measured. The DTA data indicate the possible occurrence of one even lower phase boundary at approximately 100–130°C. It is planned to use magnetic measurements to obtain information on this possible phase change in further work.

The discussion given above for the AgIn alloys applied equally well to the data for the CuIn alloys shown in fig. 6.

Acknowledgements

The Canadian authors wish to thank Laura Dierker and Riccardo Brun del Re for assistance with the magnetic measurement. The Venezuelan authors are grateful to Consejo de Desarrollo Científico y Tecnológico (CDCHT) and Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (CONICIT) for financial support.

References

- [1] J.A. Gaj, *J. Phys. Soc. Japan* 49 (1980) 797.
- [2] J.K. Furdyna, *J. Appl. Phys.* 53 (1982) 7637.
- [3] M. Quintero, P. Grima, R. Tovar, G.S. Pérez and J.C. Woolley, *Phys. Stat. Sol. (a)* 107 (1988) 136.
- [4] M. Quintero, R. Tovar, M. Al-Najjar, G. Lamarche and J.C. Woolley, *J. Solid State Chem.* 75 (1988) 136.
- [5] M. Quintero, P. Grima, R. Tovar, R. Goudreau, D. Bissonnette, G. Lamarche and J.C. Woolley, *J. Solid State Chem.* (in press).
- [6] A. Aresti, L. Garbato, A. Geddo-Lehmann and P. Manca, *Proc. 7th Intern. Conf. on Ternary and Multinary Compounds* (Materials Research Society, 1986) p. 497.
- [7] M. Quintero, L. Dierker and J.C. Woolley, *J. Solid State Chem.* 63 (1986) 110.
- [8] M. Quintero and J.C. Woolley, *Phys. Stat. Sol. (a)* 92 (1985) 449.
- [9] J.C. Woolley, G. Lamarche, A. Manoogian, M. Quintero, L. Dierker, M. Al-Najjar, D. Proulx, C. Neal and R. Goudreau, *Proc. 7th Intern. Conf. on Ternary and Multinary Compounds* (Materials Research Society, 1986) p. 479.
- [10] R. Brun del Re, T. Donofrio, J.E. Avon, J. Majid and J.C. Woolley, *Nuovo Cimento D2* (1983) 1911.
- [11] J.C. Woolley, S.F. Chehab, T. Donofrio, S. Manhas, G. Lamarche and A. Manoogian, *J. Magn. Magn. Mat.* 61 (1986) 13.
- [12] W. Geertsma, C. Haas, G.A. Sawatzky and G. Vertogen, *Physica B* 86–88 (1977) 1039.
- [13] D.J.S. Beckett, S.F. Chehab, G. Lamarche and J.C. Woolley, *J. Magn. Magn. Mat.* 69 (1987) 311.
- [14] S. Manhas, K.C. Khulbe, D.J.S. Beckett, G. Lamarche and J.C. Woolley, *Phys. Stat. Sol. (b)* 148 (1987) 267.
- [15] G.S. Grest and E.G. Gabl, *Phys. Rev. Lett.* 43 (1979) 1183.
- [16] J.S. Smart, *Magnetism*, vol. III, eds. G.T. Rado and H. Suhl (Academic Press, New York, 1963) p. 63.
- [17] M. Quintero, F. Sanchez, M. Dhesi and J.C. Woolley, submitted.

