

ESTUDIO ESTRUCTURAL Y DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA DE ALEACIONES $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{SnSe}_4$

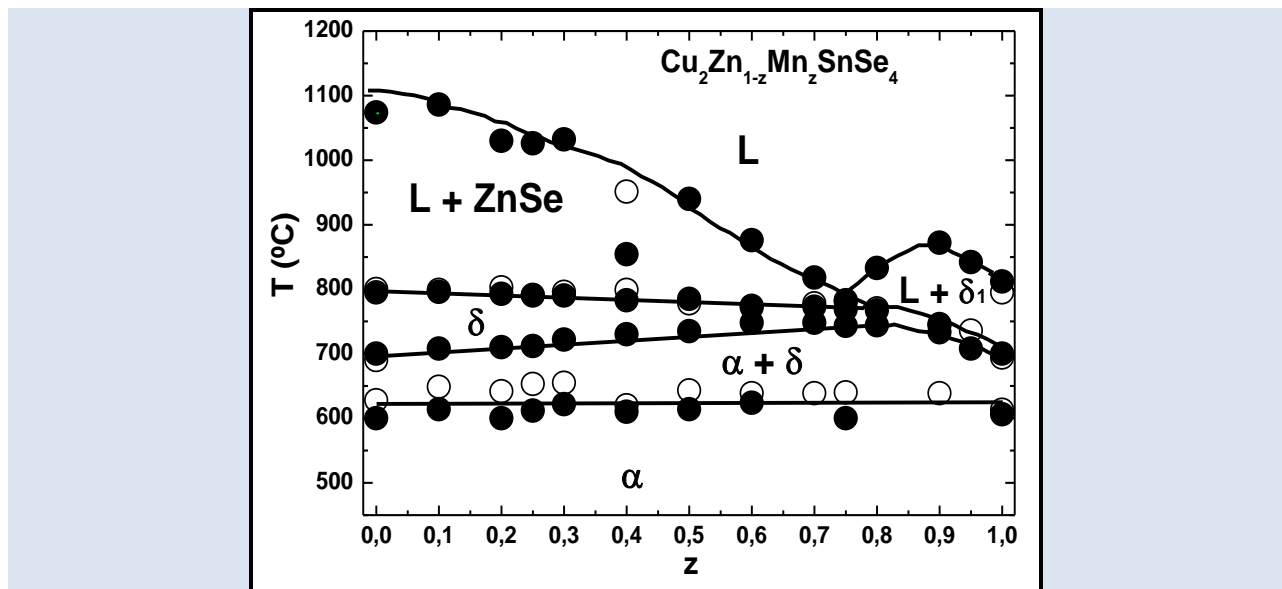
E. Moreno¹, M. Quintero¹, M. A. Villarreal^{1*}, E. Quintero¹, M. Morocoima¹, G. E. Delgado², J. Contreras²,
M. Chourio³

1: Centro de Estudios en Semiconductores, Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Apartado de Correos N° 1, La Hechicera, Mérida 5251, Venezuela

2: Laboratorio de Cristalografía, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida 5101, Venezuela

3: Laboratorio Magnetismo, Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Apartado de Correos N° 1, La Hechicera, Mérida 5251, Venezuela

* e-mail: mavu@ula.ve
mavu8473@gmail.com



RESUMEN

Se reporta el estudio estructural y el diagrama de fases del sistema de aleaciones $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{SnSe}_4$. Las muestras policristalinas se sintetizaron utilizando la técnica de fusión directa y recocido a partir de los elementos constituyentes. El análisis por difracción de rayos-X indica que el sistema cristaliza en la estructura tetragonal estannita con grupo espacial $I42m$. A partir de los puntos experimentales del análisis térmico diferencial (ATD) se construyó el diagrama de fases del sistema, el cual sugiere que la región entre 600 y 700 °C es bifásica coexistiendo las fases estannita y wurtz-estannita ($\alpha + \delta$). La descomposición peritética del sistema $\delta \rightarrow (L + \text{ZnSe})$ en la región entre $z = 0$ y $z \sim 0,80$ ocurre a ~ 800 °C; para $z > 0,80$ la temperatura peritética disminuye hasta ~ 700 °C a $z = 1,0$. La transición de líquido L a $(L + \text{ZnSe})$, está dada por la línea frontera entre 1075 °C a $z = 0$ y ~ 770 °C a $z \sim 0,80$. La región del diagrama por debajo de los 600 °C corresponde a la aparición de la fase tetragonal estannita, como lo indica el estudio por difracción de rayos-X a temperatura ambiente.

Palabras Claves: Materiales Semiconductores Magnéticos, Difracción de rayos-X en muestras policristalinas, Análisis Térmico Diferencial, Diagrama de Fases.

STRUCTURAL STUDY AND PHASE DIAGRAM OF THE ALLOY SYSTEM
 $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{SnSe}_4$ **ABSTRACT**

The structural study and phase diagram of the alloy system $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{SnSe}_4$ are reported. Polycrystalline samples were synthesized using the direct fusion and annealing technique from the constituent elements. X-ray diffraction analysis indicates that system crystallizes in the tetragonal stannite structure with a possible $I42m$ space group. From differential thermic analysis (DTA) experiment the phase diagram was constructed for alloy system, which suggests that the region between 600 and 700 °C is biphasic coexisting stannite and wurtz-stannite phases ($\alpha+\delta$). The peritectic decomposition of the system $\delta \rightarrow (\text{L}+\text{ZnSe})$ in the region between $z = 0$ and $z \sim 0.80$ occurs at ~ 800 °C, for $z > 0.80$ the peritectic temperature decreases to ~ 700 °C with $z = 1.0$. The transition of liquid L to $(\text{L}+\text{ZnSe})$ is given by the boundary line between 1075 °C with $z = 0$ and ~ 770 °C with $z \sim 0.80$. The region of the diagram below 600 °C corresponds to the appearance of the tetragonal stannite phase, as it indicated by the X-ray diffraction study at room temperature.

Keywords: *Magnetic Semiconductors Materials, Powder X-ray Diffraction, Differential Thermic Analysis, Phase Diagram.*

1. INTRODUCCIÓN

El estudio de los Materiales Semiconductores Magnéticos (MSM) es de gran interés debido a la forma en la cual el comportamiento magnético asociado con el ion magnético puede modificar y complementar las propiedades semiconductoras [1,2]. Los MSM han recibido mucha atención debido a sus potenciales aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos y magnéticos. Mediante el uso de aleaciones, las propiedades de los MSM se pueden modificar variando la composición para adaptarse con precisión a los requerimientos específicos. Los materiales más estudiados han sido las aleaciones semiconductoras semimagnéticas obtenidas de los compuestos semiconductores II-VI de coordinación tetraédrica, reemplazando una fracción de los cationes del grupo II por el ion magnético Mn^{+2} , originando aleaciones que muestran un comportamiento tipo vidrio de espín (spin-glass), efectos magnético-ópticos muy grandes, polarones magnéticos enlazados, entre otros [1-3].

El sistema de aleaciones $Cu_2Zn_{1-z}Mn_zSnSe_4$ pertenece a la familia $I_2-II-IV-VI_4$, que envuelven aleaciones semiconductoras magnéticas (ASMs), producidas a partir de la sustitución de átomos no magnéticos de Zn^{+2} por iones magnéticos Mn^{+2} . Los compuestos extremos de este sistema de ASMs: el $Cu_2ZnSnSe_4$ ($z = 0$) y el $Cu_2MnSnSe_4$ ($z = 1$), presentan la misma estructura cristalina (tetragonal) y parámetros de celda que no difieren en más del 5%, por lo que se espera que exista solubilidad total en todo el rango de composición z . Además, se espera que los parámetros de celda y las propiedades y magnéticas varíen de forma controlada con la composición z .

El diagrama de composición del sistema $Cu_2Zn_{1-z}Mn_zSnSe_4$ se puede representar mediante una pirámide regular donde sus vértices están ocupados por los compuestos binarios Cu_2Se , $ZnSe$, $MnSe$ y $SnSe_2$. Por lo tanto, los materiales del sistema de aleaciones bajo estudio se encuentran ubicados en la línea definida (en rojo) dentro del volumen de la pirámide mostrada en la Figura 1.

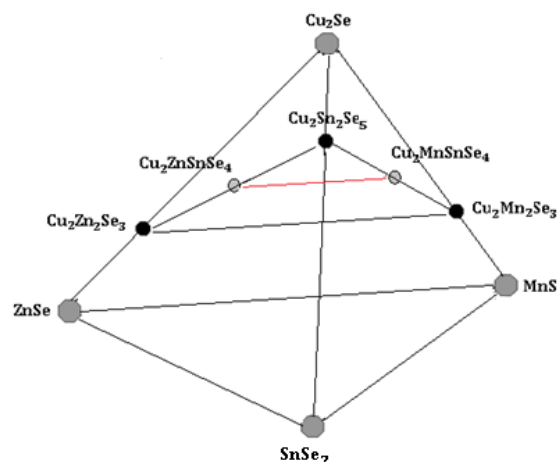


Figura 1. Diagrama de composición para el sistema de aleaciones $Cu_2Zn_{1-z}Mn_zSnSe_4$.

La estructura cristalina de diversos compuestos de esta familia $I_2-II-IV-VI_4$ han sido reportadas por diferentes autores [1,4-7] encontrando que existen cuatro tipos de estructura con coordinación tetraédrica: (i) la tetragonal estannita o kesterita, basadas en la blenda de zinc, con grupos espaciales $I\bar{4}2m$ (N° 121) e $I\bar{4}$ (N° 82) respectivamente (ii) una superestructura ortorrómbica derivada de la wurcita, conocida como wurtz-estannita con grupo espacial $Pmn2_1$ (iii) un tipo de estructura desconocida basada en una simetría tetragonal, ortorrómbica o monoclinica, ligeramente deformada y (iv) una estructura ortorrómbica con probable grupo espacial $Imm2$. También han sido estudiados los parámetros de celda y los diagramas de fase para los sistemas de aleaciones $Cu_2II_{1-z}M_zIVSe_4$ con II: Cd o Zn, M: Mn o Fe y VI: Ge o Sn [8-11], en los que se reporta un estudio cristalográfico en todo el rango de composición z , y encontrando que existe solubilidad en todo el sistema.

Respecto a la estructura cristalina y transición de fase de los compuestos extremos del sistema $Cu_2Zn_{1-z}Mn_zSnSe_4$, se encontró que el compuesto $Cu_2ZnSnSe_4$ cristaliza en una estructura tetragonal estannita con parámetros de celda $a = 5.6882 \text{ \AA}$ y $c = 11.3378 \text{ \AA}$ [7], y funde incongruentemente mostrando una transición cercana a $1078 \text{ }^\circ\text{C}$ [6], mientras que el compuesto $Cu_2MnSnSe_4$ cristaliza en una estructura tetragonal estannita con parámetros de celda $a = 5.7362(4) \text{ \AA}$ y $c = 11.4007(7) \text{ \AA}$ [8], y funde incongruentemente mostrando dos transiciones cercanas a $606 \text{ }^\circ\text{C}$ y 700

°C [11]. Con el fin de determinar los parámetros de celda y el diagrama de fases del sistema de aleaciones $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{SnSe}_4$ presentamos un estudio por difracción de rayos-X en muestras policristalinas y un análisis de los termogramas de las muestras, para diferentes concentraciones.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Todas las muestras del sistema fueron sintetizadas utilizando la técnica de fusión directa y recocido a partir de los elementos constituyentes. En cada caso, los componentes de 1g de muestra se sellaron al vacío en una pequeña ampolla de cuarzo, luego se fundieron juntos lentamente desde temperatura ambiente hasta 200 °C por un día, y se llevó hasta 230 °C durante otro día. Seguidamente, la temperatura se aumentó hasta 1150 °C, durante aproximadamente 2 h, agitando suavemente la capsula mediante un motor de paso para garantizar una buena mezcla de los elementos constituyentes. Luego, se disminuyó la temperatura muy lentamente hasta la temperatura de recocido 500 °C, permaneciendo por un lapso de 30 días. Finalmente, se enfriaron lentamente a temperatura ambiente a razón de 2 °C/h. Las muestras resultantes se investigaron mediante difracción de rayos-X en polvo, utilizando: un difractor Siemens Rigaku modelo D/MAX IIIB equipado con un tubo de rayos X (radiación CuK_α , $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$; 40 KV, 30 mA) para $z = 0$ y un difractor Siemens D5005 equipado con un tubo de rayos X (radiación CuK_α , $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$; 40 KV, 25 mA) para las muestras restantes, utilizando un monocromador de grafito de haz secundario. Las muestras se escanearon de 5° a 70° ($z = 0$) y de 5° a 100° en 2θ , con un intervalo de pasos de 0.02° (2θ) y un tiempo de conteo de 10 s/paso. Los patrones de difracción de rayos X, obtenidos para cada muestra, se indizaron con el programa DICVOL [12] y se estimaron los valores de los parámetros de celda iniciales. Los valores de los parámetros resultantes se refinaron utilizando el programa NBS'AIDS [13]. Las temperaturas de transición de fase fueron obtenidas de las medidas del análisis térmico diferencial (ATD) en el rango de temperatura entre 20 y 1100 °C, usando un instrumento Perkin-Elmer DTA-7 siendo el oro el material tomado como referencia. La carga fue de 100 mg de masa por muestra de aleación en polvo.

El error en la temperatura es de aproximadamente $\pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 2 se muestra los patrones de difracción de rayos-X obtenidos para el sistema de aleaciones $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{SnSe}_4$ con concentraciones $z = 0; 0,25; 0,50$ y $0,70$. También fueron obtenidos (no mostrados en la Figura 2) los patrones de difracción para las concentraciones $z = 0,10; 0,20; 0,30; 0,40; 0,55; 0,60; 0,80; 0,90; 0,95$ y $1,0$. Los patrones de difracción de rayos-X fueron indexados usando el programa DICVOL, estimándose los valores de los parámetros de celda para cada concentración z . Del análisis de las ausencias sistemáticas, los índices hkl cumplen con las reglas de selección siguientes: $hkl: h + k + l = 2n$, $h0l: h + l = 2n$, $hk0: h + k = 2n$, $hhl: l = 2n$, $h00: h = 2n$, $00l: l = 2n$, $hh0: h = 2n$, donde n es un entero; que son las requeridas para un material con estructura tetragonal estannita con posible grupo espacial $I42m$. Estas ausencias concuerdan con las estructuras cristalinas reportadas para ambos extremos del sistema de aleaciones [7,8].

En la Figura 3 se muestran los patrones de difracción de las concentraciones estudiadas del sistema de $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{SnSe}_4$. Se observa que las intensidades de las líneas debidas al ordenamiento de los cationes en la estructura tetragonal (líneas de orden, como por ejemplo la 101 y la 103) permanecen aproximadamente constantes. Esto se debe a que los factores atómicos de dispersión del Zn y del Mn son similares, $f_{\text{Zn}} \approx f_{\text{Mn}}$, pero diferentes al del Sn, $f_{\text{Zn}} \approx f_{\text{Mn}} < f_{\text{Sn}}$. Así, al variar la concentración z , las nubes electrónicas del Zn y el Mn se mantienen muy parecidas y siempre diferentes a la del Sn.

En la Figura 4 se presenta la variación del desdoblamiento ($2\theta_{008} - 2\theta_{400}$) en función de la concentración z . Se observa que este desdoblamiento decrece ligeramente desde $z = 0$ hasta $z = 0,50$ y por encima de esta concentración aumenta linealmente hasta $z = 1,0$. Esto puede ser debido a la rapidez del incremento del tamaño atómico que se espera al aumentar z , producto de la mayor diferencia entre los factores de dispersión atómica del par Zn-Sn con respecto al par Mn-Sn.

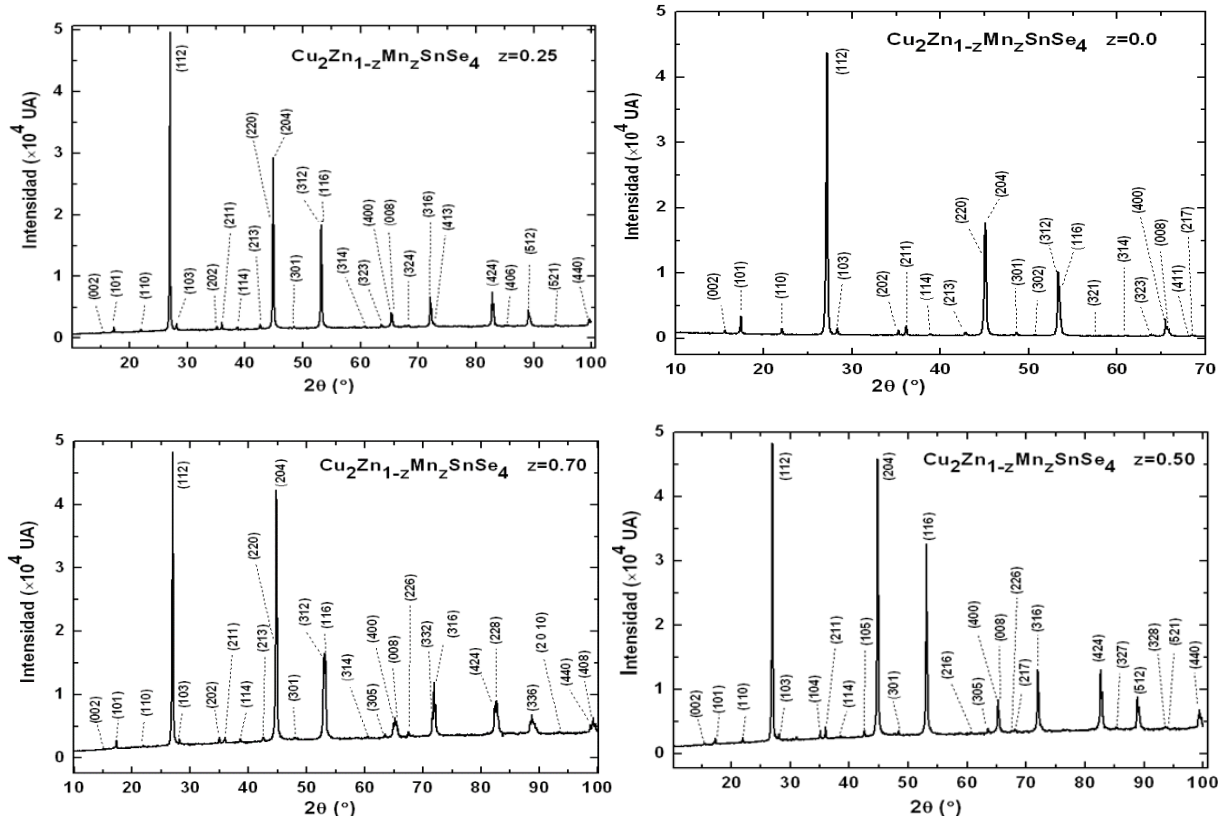


Figura 2. Difractogramas de rayos-X para $z = 0; 0,25; 0,50$ y $0,70$, se indican los índices de Miller.

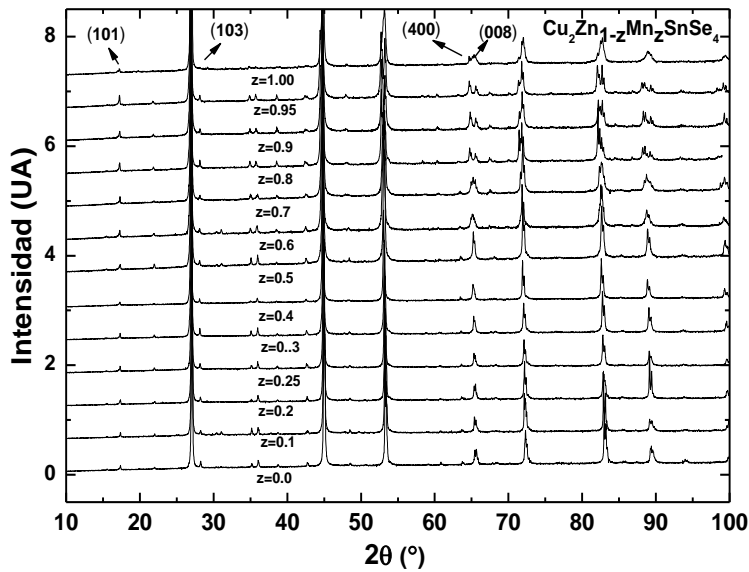


Figura 3. Patrones de difracción del sistema de $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{SnSe}_4$.

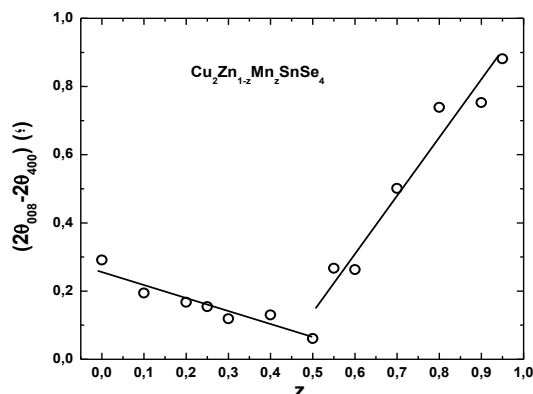


Figura 4. Variación del desdoblamiento ($2\theta_{008}-2\theta_{400}$) con la concentración z .

Los valores de los parámetros cristalográficos a y c se estimaron y refinaron como se indicó en la sección anterior. Los valores resultantes de a , c y c/a del cristal tetragonal para este sistema de aleaciones se muestran en las Figuras 5, 6 y 7, respectivamente. Se observa que los valores de a aumentan con la concentración z , el cual puede relacionarse con los tamaños atómicos de los cationes aliados. En este sistema con Zn y Mn, el tamaño atómico del Zn es menor que el del Mn, lo que explica el incremento del parámetro a al aumentar la concentración del Mn. La no linealidad del parámetro de celda a en función de z podría relacionarse con el incremento de la atracción electrostática que ocurre entre el núcleo y los electrones de valencia, que hace que el radio atómico disminuya a medida que z disminuye. De la Figura 5 se observa, en una primera aproximación, que los valores de a en la región entre $z = 0$ y $z = 0,5$ aumentan ligeramente respecto a la región entre $z = 0,5$ y $z = 1,0$.

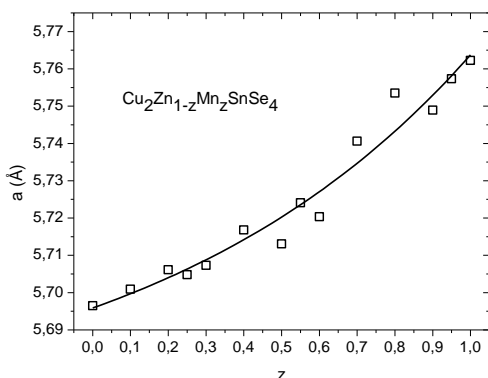


Figura 5. Variación del parámetro de celda a con la concentración z .

En la primera región ($z = 0$ a $z = 0,5$) los valores de c y c/a aumentan (dentro de los límites de los errores experimentales) linealmente con z , mientras que en la segunda región ($z = 0,5$ y $z = 1,0$) estos parámetros decrecen en forma lineal con z . La distorsión tetragonal a lo largo del eje c , $\Delta = 2-c/a$, en función de z , se comporta de forma opuesta a c/a . Esto es, disminuye en la primera región y aumenta en la segunda, lo que indica que está de acuerdo con la disminución de la variación del desdoblamiento ($2\theta_{008}-2\theta_{400}$) observada en la primera región; así como el subsiguiente aumento en la segunda región (Figura 4).

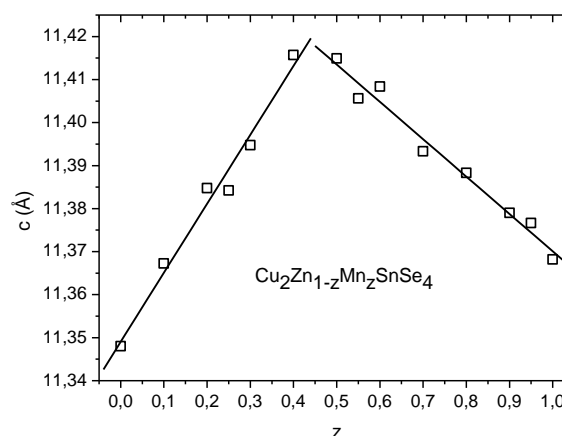


Figura 6. Variación del parámetro de celda c con la concentración z .

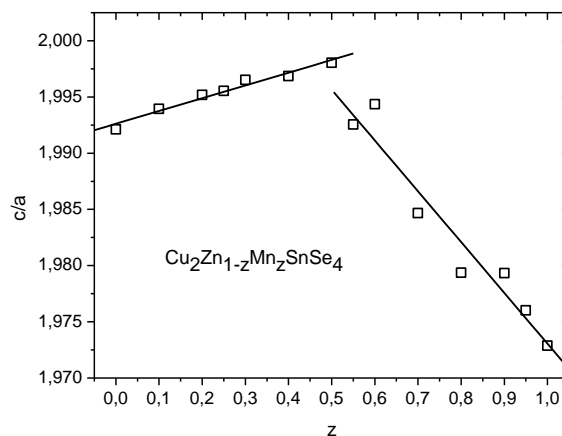


Figura 7. Variación del cociente c/a con la concentración z .

En la Figura 8 se muestra la variación del volumen V con la composición z . Se observa un aumento lineal, aun cuando se presenta una disminución del parámetro de celda c desde $z = 0,5$ hasta $z = 1,0$, lo

cual es compensada con el aumento del parámetro de celda a en esa región.

En las Figuras 9 y 10 se presentan los termogramas de calentamiento y enfriamiento para los compuestos $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ y $\text{Cu}_2\text{MnSnSe}_4$, respectivamente, que son el punto inicial y final del sistema de aleaciones bajo estudio. De la Figura 9 se observa que en la curva endotérmica (proceso de calentamiento) ocurren tres transiciones a aproximadamente 628, 700 y 800 °C, mientras que en la curva exotérmica (proceso de enfriamiento) se detectan cuatro transformaciones a aproximadamente 1075, 802, 700 y 600 °C. Estos resultados pueden ser comparados con los obtenidos por Dudchak y Piskach [14] quienes reportan para este compuesto una fusión incongruente y tres transiciones a 1075, 778 y 619 °C; y con el de Matsushita *et al.* [6] quienes reportan un punto de fusión a 805 °C.

Por lo tanto, las transiciones observadas a 800 y 1075 °C pueden relacionarse a la aparición de $(\text{L}+\text{ZnSe})$ y a la transformación al estado líquido $(\text{L}+\text{ZnSe}) \rightarrow \text{L}$, respectivamente. La temperatura de fusión reportada por Matsushita se puede relacionar con la aparición de $(\text{L}+\text{ZnSe})$, mientras que la transición a 700 °C, no detectada por Dudchak y Piskach, se puede relacionar con la existencia de una región trifásica conformada por $(\text{L}+\delta+\text{ZnSe})$ cuyas fronteras son $(\text{L}+\text{ZnSe})$ por encima de los 800 °C y $(\text{L}+\delta)$ por debajo de los 700 °C, siendo δ la fase ortorrómbica wurtz-estannita. La transición observada cerca de 600 °C se relaciona a la aparición de la fase tetragonal estannita α mostrada en los resultados de difracción de rayos-X a temperatura ambiente.

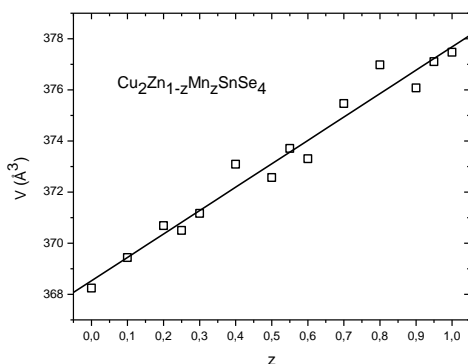


Figura 8. Variación del volumen V con la composición z para el sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{SnSe}_4$.

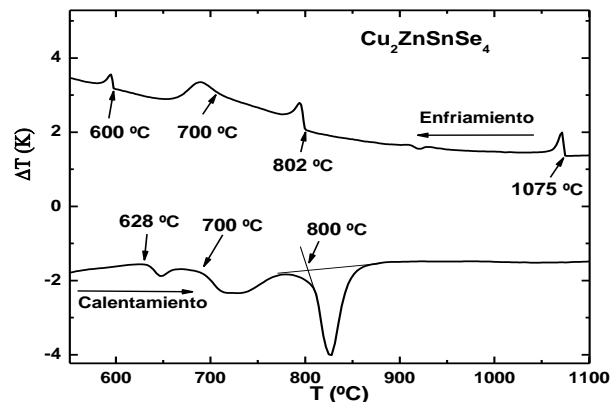


Figura 9. Termogramas para los procesos de calentamiento y enfriamiento del $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$.

De la Figura 10 se observa que, en el proceso de calentamiento, ocurren tres transiciones a aproximadamente 613, 700 y 795 °C. En la curva de enfriamiento se observan también tres transformaciones a 810, 700 y 606 °C. En este caso, los resultados sugieren que el tipo de fusión del $\text{Cu}_2\text{MnSnSe}_4$ es posiblemente incongruente, ocurriendo la descomposición peritética ($\delta \rightarrow \text{L} + \delta_1$) a 700 °C y la transición al estado líquido L ($\text{L} + \delta_1 \rightarrow \text{L}$) cerca de 795-810 °C. Además, es probable que las fases δ y δ_1 correspondan a las modificaciones que ocurren a temperaturas altas sugeridas en trabajos para compuestos similares [15-16]. Los resultados de rayos-X a temperatura ambiente mostraron que la estructura es tetragonal estannita α la cual se mantiene por debajo de 613 °C, ya que en este rango no se observa ninguna transición.

Se obtuvieron resultados de ATD similares para las aleaciones del sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{SnSe}_4$, y los resultados se muestran en la Figura 11, donde las transiciones observadas en los procesos de calentamiento y enfriamiento se indican por separado. Como es usual en la postulación de los diagramas de fases, las fronteras entre las diferentes regiones son sugeridas a partir de los puntos experimentales de ATD. Estas fronteras son representadas por las líneas sólidas trazadas sobre esos puntos en la Figura 11. De la figura se puede apreciar la presencia de líquido L por encima de aproximadamente 800 °C. De manera que, con la finalidad de descartar la posible presencia de líquido L a temperaturas inferiores a los 800 °C en el diagrama de fases, se procedió a utilizar la

técnica de metalografía. Se seleccionaron pequeños trozos de las muestras $z = 0; 0,10; 0,30; 0,75; 0,90$ y $1,0$, y se detallaron las formas de estas con un microscopio simple. Seguidamente, las diferentes muestras fueron encapsuladas al vacío y recocidas a $660\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 5 horas. Posteriormente, se procedió a reexaminar la forma de cada pedazo de muestra, y efectivamente no se observaron trazas de la fase líquida L en las muestras utilizadas. Tal como se indicó, este resultado sugiere que la región del diagrama entre aproximadamente 600 y $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ es bifásica coexistiendo las fases $(\alpha+\delta)$. La descomposición peritética del sistema $\delta \rightarrow (L+\text{ZnSe})$ en la región entre $z = 0$ y $z \sim 0,80$ ocurre a aproximadamente $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, para $z > 0,80$ la temperatura peritética disminuye hasta aproximadamente $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $z = 1,0$. El principio de la cristalización del ZnSe , es decir la transición de líquido L a $(L+\text{ZnSe})$, está dada por la línea frontera entre $1075\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $z = 0$ y $\sim 770\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $z \sim 0,80$. La presencia del ZnSe a temperaturas altas no debe sorprender ya que este compuesto binario pertenece al diagrama de composición. Se sugiere que, a temperaturas altas, en la región entre $z \sim 0,80$ y $z = 1,0$ coexiste $(L+\delta_1)$, donde δ_1 corresponde a la fase que ocurre a temperaturas altas reportados en trabajos para materiales similares [15-16]. La región del diagrama por debajo de los $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ corresponde claramente a la aparición de la fase tetragonal estannita α mostrada por los rayos-X a temperatura ambiente.

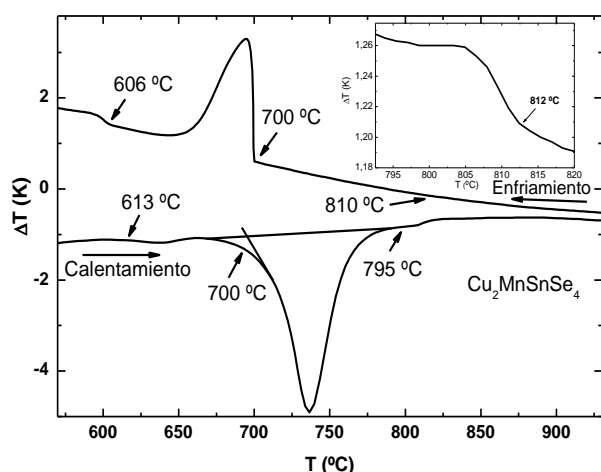


Figura 10. Termogramas para los procesos de calentamiento y enfriamiento del $\text{Cu}_2\text{MnSnSe}_4$.

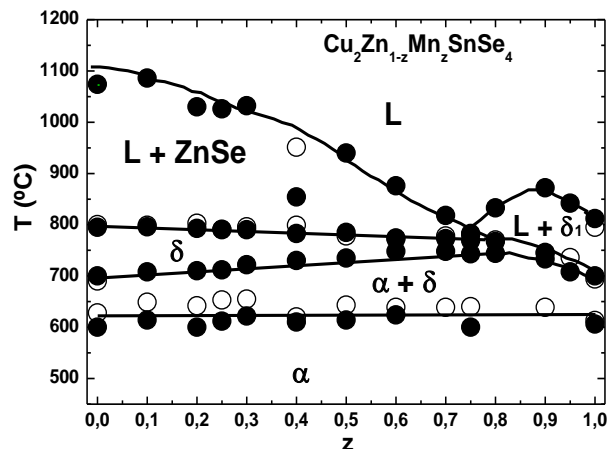


Figura 11. Diagrama de fases $T(z)$ para el sistema de aleaciones $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{SnSe}_4$. Círculos abiertos (○): curva de calentamiento. Círculos rellenos (●): curva de enfriamiento. Líneas sólidas: fronteras entre fases obtenidas a partir de los ATD.

4. CONCLUSIONES

Los resultados de difracción de rayos-X en muestras policristalinas, a temperatura ambiente, indican que el sistema $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{SnSe}_4$ cristaliza en la estructura tetragonal estannita ($I\bar{4}2m$). El parámetro de celda a en función de la concentración no sigue un comportamiento lineal, el parámetro de celda c y el cociente c/a muestran un aumento lineal desde $z = 0$ hasta $z = 0,5$ y luego disminuyen linealmente hasta $z = 1,0$. Sin embargo, estas variaciones se ven compensadas en el volumen de celda unidad el cual aumenta linealmente con el aumento de Mn en el sistema de aleaciones. De los resultados experimentales de ATD se concluye que el sistema funde de manera incongruente, mostrando las fases α y δ , así como la descomposición peritética del ZnSe a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por el CDCHTA de la Universidad de Los Andes, a través del proyecto No. NURR-C-497-08-05-B y el FONACIT (Proyecto LAB-97000821).

6. REFERENCIAS

- [1] Y. Shapira, E.J. McNiff Jr., N.F. Oliveira Jr., E.D. Honig, K. Dwight, A. Wold, Phys. Rev. B 37(1988) 411.
- [2] J.K. Furdyna, J. Kossut, in: R.K. Willardson, A.C. Beer (Eds.), Diluted Magnetic Semiconductors, Semiconductors and Semimetals, Vol.25, Academic Press, New York, 1988 (Chapter 1).

- [3] G.H. McCabe, T. Fries, M.T. Liu, Y. Shapira, L.R. Ram-Moham, R. Kershaw, A. Wold. C. Fau, M. Averous, E.J. McNiff Jr., *Phys. Rev. B* 56 (1997) 6673.
- [4] W. Shafer, R. Nitsche, *Mater. Res. Bull.* 9 (1974) 645.
- [5] M. Quintero, A. Barreto, P. Grima, R. Tovar, E. Quintero, G. Sánchez-Porras, J. Ruiz, J.C. Woolley, G. Lamarche, A.M. Lamarche, *Mater. Res. Bull.* 34 (1999) 2263.
- [6] H. Matsushita, T. Maeda, A. Katsui, T. Takizawa, *J. Cryst. Growth* 208 (2000) 416-422.
- [7] I.D. Olekseyuk, L.D. Gulay, I.V. Dudchak, L.V. Piskach, O.V. Parasyuk, O.V. Marchuk, *J. Alloys Compd.* 340 (2002) 141-145.
- [8] V.P. Sachanyuk, I. D. Olekseyuk, O.V. Parasyuk, *Phys. Stat. Sol. (a)* 203 (2006) 459.
- [9] E. Quintero, R. Tovar, M. Quintero, G.E. Delgado, M. Morocoima, D. Caldera, J. Ruiz, A.E. Mora, J.M. Briceño, J.L. Fernandez, *J. Alloys Compd.* 432 (2007) 142.
- [10] D. Caldera, M. Quintero, M. Morocoima, E. Quintero, P. Grima, N. Merchan, E. Moreno, P. Bocaranda, G.E. Delgado, A.E. Mora, J.M. Briceño, J.L. Fernandez, *J. Alloys Compd.* 457 (2008) 221.
- [11] E. Moreno, M. Quintero, M. Morocoima, E. Quintero, P. Grima, R. Tovar, P. Bocaranda, G.E. Delgado, J.E. Contreras, A.E. Mora, J.M. Briceño, R. Ávila-Godoy, J.L. Fernandez, J.A. Henao, M.A. Macias, *J. Alloys Compd.* 486 (2009) 212-218.
- [12] A. Boultif, D. Löuer, *J. Appl. Cryst.* 37 (2004) 724-731.
- [13] A.D. Mighell, C.R. Hubbard, J.K. Stalick, NBS*AIDS83: Tech note 1141, 1981.
- [14] I.V. Dudchak, L.V. Piskach, *J. Alloys Compd.* 351 (2003) 145-150.
- [15] L.D. Gulay, Y.E. Romanyuk, O.V. Parasyuk, *J. Alloys Compd.* 347 (2002) 193-197.
- [16] O.V. Parasyuk, L.D. Gulay, Y.E. Romanyuk, L.V. Piskach, *J. Alloys Compd.* 329 (2001) 202-207.