Universidad de Los Andes Facultad de Ciencias Departamento de Física Centro de Estudios en Semiconductores Mérida-Venezuela

CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES Y PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE LOS COMPUESTOS MAGNÉTICOS Cu₂FeSnSe₄ Y Cu₂MnSnSe₄

Trabajo presentado por la

Br. LEYDA YOSMARY LARA PARRA

Para optar al Título de: LICENCIADA EN FÍSICA

Tutor: QUINTERO EUGENIO

Mérida, Junio de 2008.

Reconocimiento-No comercial-Sin derivar

Dedicatoria

2

A mi Padre, Benito Lara: Gracias por enseñarme la grandeza de ser humilde y sencillo. Sé que donde estés estarás orgulloso de mí. ¡Te amaré eternamente Papito!

A mi Madre, Chela: Gracias por ser la fuente de mi existencia, de ti he aprendido que la fortaleza y la constancia son valores para llegar al éxito. ¡Te amo Madre Mía!

A mi amado esposo, Edicson: contigo he compartido momentos de tristezas y alegrías, gracias por estar siempre cuando más necesité de ti, éste logro también es tuyo. ¡Te amo inmenso!

A mis hermanos, Lennys: te admiro como mujer, eres ejemplo a seguir, gracias por tu apoyo incondicional ¡Te quiero Hermana!, Jean: Gracias por apoyarme cuando necesité de ti. ¡Te quiero Hermano!

A mis sobrinos, Sheilly y Jean: por regalarme la dulzura fresca y picardía de un niño que brilla en ustedes. ¡Los amo!

Agradecimientos

Quiero manifestar mis más sinceras palabras de agradecimiento a quienes formaron parte de éste trabajo de investigación:

Al Dr. Eugenio Quintero, por brindarme ésta propuesta de trabajo, contribuciones en el análisis de los resultados, por su amistad incondicional y calidad humana, muchos fueron los conocimientos que recibí a lo largo de mi carrera. Muchísimas gracias.

Al Dr. Miguel Quintero, por sus sugerencias y conocimientos impartidos en el análisis de los resultados magnéticos. Muchas gracias

Al Dr. Adán López, por aceptar ser parte del jurado calificador de ésta tesis, por sus sugerencias, contribuciones y aclaratorias en la elaboración de éste proyecto. Muchas gracias.

Al Profesor Gerzon Delgado, por aceptar formar parte del jurado, por sus valiosas discusiones, por brindarme la comprensión sobre cristalografía y en la colaboración para las correcciones al manuscrito. Muchas gracias.

A Ekadink y Dayana, por la ayuda técnica prestada en la sintetización y preparación de las muestras y por sus conocimientos brindados. Muchas gracias.

Al Profesor Jines Contreras, por su valiosa colaboración prestada en la toma de las medidas de difracción en el Laboratorio Nacional de Cristalografía de la facultad de Ciencias. Muchísimas gracias.

A Edicson Guedez, por su invalorable colaboración en el análisis de los patrones de difracción mediante su ayuda computacional y por su paciencia en enseñarme. Muchas gracias.

A mis compañeros de sala, Flor, Nadia, Dayana y Javier.

A todos los demás miembros del Centro de Estudios de Semiconductores.

A todos los que fueron mis profesores, con ellos aprendí a formarme como Físico, agradecida estoy por permitirme ser parte de esta familia llamada Ciencias Físicas. Muchísimas gracias.

A la prestigiosa Universidad de Los Andes, por abrirme sus puertas permitiendo el crecimiento de la investigación.

Al CDCHT-ULA, por el soporte financiero mediante el proyecto C-1585-08-05-F.

Reconocimiento-No comercial-Sin derivar

Índice General

	Resumen					
	Introducción					
	Referencias del Capítulo					
	1.	Revi	6			
		1.1.	Cu ₂ FeSnSe ₄	7		
		1.2.	Cu ₂ MnSnSe ₄	. 9		
	Re	ferend	cias del capítulo	10		
	2.	Cara	acterísticas Estructurales de los Compuestos Magnéticos Cu ₂ FeSnSe ₄			
		y Cu	12MnSnSe ₄	11		
		2.1.	Introducción	11		
		2.2.	Marco Teórico	. 12		
		2.3.	Difracción de rayos-X. Método de Polvo	15		
А		2.4.	Estructura Cristalina	17		
		2.5.	Preparación de las muestras	22		
		2.6.	Montaje experimental.	24		
		2.7.	Técnicas de simulación de diagramas de difracción de rayos-X	25		
		2.8.	Resultados y discusión	26		
		2.9.	Conclusiones	36		
	Re	ferenc	cias del capítulo	38		
	3.	Aná	lisis Térmico Diferencial	39		
		3.1.	Introducción	39		
		3.2.	Análisis Térmico Diferencial (ATD)	41		
		3.3.	Montaje experimental	43		
		3.4.	Resultados y discusión	45		
		3.5.	Conclusiones	46		
	Re	feren	cias del capítulo	47		
	4.	Gen	eralidades del Magnetismo	48		
		4.1.	Introducción	48		

Reconocimiento-No comercial-Sin derivar

4.2. Conceptos básicos	49
4.3. Momento Dipolar Magnético	52
4.4. Función de Langevin. Ley de Curie	52
4.5. Diamagnetismo y Paramagnetismo Atómico	55
4.6. Función de Brillouin. Susceptibilidad Paramagnética	58
4.7. Ferromagnetismo. Ley de Curie-Weiss. Teoría de Campo Medio	63
4.7.1. Región de magnetización Espontánea	65
4.7.2. Región Paramagnética	68
4.8. Antiferromagnetismo. Modelo de dos subredes. Temperatura de Néel	71
4.8.1. Modelo de dos subredes	72
4.9. Vidrios de Espín (Spin Glass)	82
4.9.1. Frustración geométrica	85
Referencias del capítulo	88

⁵ Reconocimiento-No comercial-Sin derivar

Lista de Figuras

	1.1.	Diagrama de composición de los compuestos cuaternarios $A_2^I B^{II} C^{IV} D_4^{VI}$	6	
	2.1.	Deducción de la ecuación de Bragg: $(2dsen\theta = n\lambda)$	7	
	2.2.	Estructura del diamante	21	
	2.3.	Estructura Zinc-Blenda	21	
	2.4.	Estructura Wurtz-estanita (ortorrómbico)	22	
	2.5.	Estructura Tetragonal estanita	22	
	2.6.	Horno de fusión	23	
	2.7.	Horno de recocido	23	
	2.8.	Geometría del difractómetro Phillips PW1250	25	
	2.9.	Difractómetro de polvo marca Phillips PW1250	25	
	2.10.	Indexado del patrón de difracción para el compuesto Cu ₂ FeSnSe ₄	27	
	2.11.	Indexado del patrón de difracción para el compuesto Cu ₂ MnSnSe ₄	29	
	2.12.	Patrón de difracción para el compuesto Cu ₂ MnSnSe ₄ Compress	32	
	2.13.	Patrón de difracción para Cu ₂ MnSnSe ₄ y Cu ₂ MnSnSe ₄ Compress	33	2
	2.14.	Vista ampliada de la figura (2.13)	33	
	2.15.	Indexado del patrón de difracción para Cu2MnSnSe4 Compress		
		(Cúbico)	34	
	2.16.	Indexado del patrón de difracción para Cu2MnSnSe4 Compress		
		(Tetragonal)	35	
	3.1.	Disposición de las termocuplas del equipo de ATD	42	
	3.2.	Picos característicos en un termograma de ATD	43	
	3.3.	Montaje experimental del ATD	44	
	3.4.	Contenedor del equipo de ATD	44	
	3.5.	$Termograma\ correspondiente\ al\ compuesto\ Cu_2FeSnSe_4$	46	
	4.1.	Efecto de un campo magnético sobre el momento atómico	53	
	4.2.	Función de Langevin	55	
	4.3.	Diagrama de energía para el estado base de un átomo	57	
	4.4.	Momento magnético versus <i>H</i> / <i>T</i>	61	
	4.5.	Ilustración del método utilizado para la determinación de la		
		Magnetización espontánea a una temperatura T	66	

	4.6.	Magnetización espontánea como función de T	68
	4.7.	1/χ versus T para un material ferromagnético	69
	4.8.	El inverso de χ como función de la temperatura T para	
		antiferromagnetos (θ <0), paramagnetos (θ =0) y ferromagnetos (θ >0)	70
	4.9.	Diagrama esquemático de la alineación de espines adyacentes	
		en un material antiferromagnético	71
	4.10.	Susceptibilidad χ y su inverso $1/\chi$ como función de la temperatura	
		para un antiferromagneto	72
	4.11.	Red Cúbica Centrada en el Cuerpo (bcc)	73
	4.12.	Susceptibilidad perpendicular (χ_{\perp}) para un antiferromagneto	80
	4.13.	Curvas de χ_{ll} y χ_{\perp} para un antiferromagneto por debajo de T _N	81
	4.14.	Espines interactuando Antiferromagnéticamente en un arreglo triangular	86
	4.15.	Espines interactuando Antiferromagnéticamente en un arreglo tetragonal	86
	5.1.	Principio de funcionamiento del SQUID	90
	5.2.	Componentes principales del SQUID	91
	5.3.	$Cu_2FeSnSe_4$. χ como función de T	92
W	5.4.	Cu ₂ FeSnSe ₄ .1/ χ como función de la temperatura <i>T</i>	93
	5.5.	$Cu_2MnSnSe_4$. χ como función de <i>T</i>	94
	5.6.	Cu ₂ MnSnSe ₄ . $1/\chi$ como función de la temperatura <i>T</i>	95
	5.7.	Cu ₂ MnSnSe ₄ . $1/\chi$ como función de la temperatura <i>T</i> en la fase Spin Glass	96
	5.8.	Variación del Parámetro de orden $q(T)$ Vs. T extraídos de la	
		data de susceptibilidad magnética (Cu ₂ MnSnSe ₄)	97
	5.9.	Variación del Parámetro de orden $q(T)$ como función de la temperatura	
		reducida para Cu ₂ MnSnSe ₄	97
	5.10.	Cu ₂ MnSnSe ₄ Compress. χ como función de <i>T</i>	99
	5.11.	Cu ₂ MnSnSe ₄ Compress. $1/\chi$ como función de <i>T</i>	99
	5.12.	Cu ₂ MnSnSe ₄ Compress. $1/\chi$ como función de la temperatura <i>T</i> en la	
		fase Spin Glass	100
	5.13.	Variación del $q(T)$ Vs. T extraídos de la data de susceptibilidad	
		magnética (Cu ₂ MnSnSe ₄ Compress)	101
	5.14.	Variación del $q(T)$ Vs. temperatura reducida para	
		Cu ₂ MnSnSe ₄ Compress	101

Reconocimiento-No comercial-Sin derivar

Lista de tablas

М

	1.1.	Parámetros cristalográficos del compuesto Cu ₂ FeSnSe ₄	7
	1.2.	Propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas del compuesto Cu ₂ FeSnSe ₄	8
	1.3.	Parámetros cristalográficos del compuesto Cu ₂ MnSnSe ₄	9
	2.1.	Derivación de las familias de Semiconductores con estructuras	
		Tetraédricas	21
	2.2.	Estequiometría de los materiales	23
	2.3.	Datos cristalinos obtenidos para el compuesto Cu ₂ FeSnSe ₄	27
	2.4.	Datos cristalinos obtenidos para el compuesto Cu ₂ MnSnSe ₄	29
	2.5.	Datos cristalinos del MnSe	31
	2.6.	Datos cristalinos obtenidos para el compuesto	
		Cu ₂ MnSnSe ₄ Compress (Cúbico)	34
	2.7.	Datos cristalinos obtenidos para el compuesto	
		Cu ₂ MnSnSe ₄ Compress (Tetragonal)	34
/	3.1.	Puntos de fusión y solidificación de algunos cuaternarios	46
	4.1.	Valores experimentales de parámetros de la fase	
		spin-glass para algunos compuestos	87
	5.1.	Resultados experimentales y teóricos de algunos parámetros	
		obtenidos de Cu ₂ MnSnSe ₄ y Cu ₂ MnSnSe ₄ compress	102

⁸ Reconocimiento-No comercial-Sin derivar

Originalidad

En el desarrollo de este trabajo los siguientes puntos son originales:

- Preparación de los compuestos Cu₂FeSnSe₄ y Cu₂MnSnSe₄ por la técnica de fusión y recocido.
- Obtención de los difractogramas mediante el método de polvo y los parámetros de la celda unidad para cada uno de los compuestos.
- 3.- Determinación del punto de fusión, solidificación y de otras posibles transiciones mediante la técnica de Análisis Térmico Diferencial para el compuesto Cu₂FeSnSe₄.
- 4.- Medidas experimentales de las curvas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura para los compuestos Cu₂FeSnSe₄ y Cu₂MnSnSe₄.
 - 5.- Determinación de los parámetros magnéticos, temperaturas de las transiciones magnéticas y fases magnéticas presentes en los materiales mediante las medidas de susceptibilidad magnética como función de la temperatura.

Reconocimiento-No comercial-Sin derivar

Resumen

La investigación en compuestos magnéticos diluidos de la familia $A_2^I B^{II} C^{IV} D_4^{VI}$ han sido de gran interés por varias razones: a sus propiedades ópticas no lineales en la región del infrarrojo, como candidatos potenciales para la fabricación de celdas solares, dispositivos opto electrónicos, diodos emisores de luz, dispositivos para láser y dispositivos opto acústicos. La interacción antiferromagnética débil en estos materiales hace fácil la alineación de los momentos magnéticos a bajas temperaturas y bajos campos magnéticos lo cual conlleva a la aparición de nuevos fenómenos magnéticos como la fase vidrio de espín (spin glass), polarones magnéticos, etc.

Nos proponemos estudiar las características estructurales y las propiedades magnéticas de dos compuestos de la familia $A_2^I B^{II} C^{IV} D_4^{VI}$: el Cu₂FeSnSe₄ y el Cu₂MnSnSe₄.

Diversos estudios han sido realizados en estos materiales por diferentes autores, sin embargo, la ampliación de los rangos de medidas, tanto de temperatura como de campos magnéticos han llevado a nuevos resultados en algunos casos y a una mejor precisión en otros. Como ejemplo, se ha demostrado recientemente que la historia térmica en el proceso de síntesis y preparación de estos materiales conlleva a obtener estructuras cristalinas diferentes a presión y temperatura ambiente y por ende a una modificación de las propiedades magnéticas.

Es así como se plantea realizar la caracterización estructural de los compuestos utilizando para ello la técnica de difracción de Rayos-X en muestras policristalinas y corroborar hasta que punto estas características estructurales se ven afectadas por la historia térmica en la preparación de los mismos. Luego, por medio del Análisis Térmico Diferencial obtendremos información de las diferentes transiciones termodinámicas y los puntos de fusión y solidificación de los materiales. Finalmente, realizaremos medidas de Susceptibilidad Magnética como función de la temperatura, permitiéndonos obtener valores de ciertos parámetros magnéticos y estudiar el grado de frustración de los momentos magnéticos para el caso del compuesto Cu₂MnSnSe₄.

Introducción

El interés suscitado por los compuestos magnéticos diluidos (CMD) se justifica tanto desde un enfoque netamente académico como desde el punto de vista tecnológico por los interesantes y novedosos efectos magnéticos que presentan y también por sus potenciales aplicaciones tecnológicas sobre todo y recientemente en el campo de la espin-trónica. Inicialmente, la mayor parte de los trabajos relativos a estos materiales se centraron principalmente en el estudio de las aleaciones semimagnéticas derivadas de los semiconductores binarios $A^{II}B^{VI}$ con átomos de manganeso (*Mn*) como ión magnético. La intensa interacción antiferromagnética en estos materiales hace difícil la orientación de sus momentos magnéticos aun a campos magnéticos grandes. Estas grandes magnetizaciones frustran cualquier intento por aumentar el tamaño de los efectos magneto ópticos.

Los materiales cuaternarios con estructura estanita o wurtz estanita han sido sugerido desde hace más de dos décadas como una manera de evitar estas grandes interacciones antiferromagnéticas. Los calcogenos de la familia $A_2^I B^{II} C^{IV} D_4^{VI}$ pertenecientes a la clase de semiconductores con estructura tetraedral de valencia normal exhiben un arreglo ordenado de tres cationes diferentes en sitios de la red cristalina. Muchos de estos materiales presentan prominentes propiedades termo eléctricas y foto voltaicas para ser empleadas en aplicaciones tecnológicas. En el estudio de las propiedades magnéticas de los CMD se distinguen dos tipos de problemas, aunque relacionados; primero el problema concerniente a las interacciones físicas induciendo la comúnmente observada fase vidrio de espín, (spin glass), a bajas temperaturas y el segundo problema trata de la descripción de las propiedades termodinámicas en términos de interacciones entre los iones magnéticos y la distribución estadística entre ellos. Esta interacción spin glass se ha presentado en la mayoría de CMD a bajas temperaturas la cual es atribuida a transiciones inducidas de corto alcance entre iones magnéticos vecinos causando efectos de frustración.

Por otro lado, la descripción del comportamiento en la fase paramagnética de los CMD esta desamparada, por el hecho de que los parámetros obtenidos no son consistentes para explicar los datos experimentales. Parte de este problema puede ser debido a la sobre simplificación de los modelos teóricos los cuales han sido aplicados.

En relación con la problemática planteada anteriormente, y con miras a contribuir, desde el punto de vista experimental, con la solución a los diferentes procesos que ocurren en este tipo de materiales nos hemos fijado como meta la síntesis, caracterización estructural y estudio de las propiedades magnéticas de los compuestos magnéticos Cu₂FeSnSe₄ y Cu₂MnSnSe₄, bajo el siguiente esquema: *i*) verificar como el proceso térmico influye en las características estructurales de los materiales, *ii*) determinar y/o verificar si los materiales cristalizan en estructuras tetraedrales como la estructura estanita o wurzt estanita, *iii*) determinar los puntos de fusión y solidificación del compuesto así como de otras posibles transformaciones térmicas, *iv*) estudiar el comportamiento magnético de los materiales precisando las diferentes fases magnéticas posibles (antiferromagnética, paramagnéticas, spin glass, etc.).

El crecimiento de materiales cuaternarios calcogenos de la familia $A_2^I B^{II} C^{IV} D_4^{VI}$ data desde hace varias décadas. A comienzos de la década de los años 60 un número significativo de trabajos fueron publicados. En 1969 E. Parthé [1] publicó las consideraciones generales necesarias para obtener materiales de coordinación tetraédricas de valencia normal donde sólo cuatro composiciones son posibles; $A^I B_2^{II} C^{III} D_4^{VI}$; $A_2^I B^{II} C^{IV} D_4^{VI}$, $A^I B^{III} C_2^{IV} D^V E^{IV} y A^{II} B_2^{III} C^{IV} D_4^V$. A partir de entonces numerosos trabajos han sido publicados sobre este tipo de materiales con estructura estanita o wurzt-estanita [2-4].

Las propiedades físicas ópticas y eléctricas de los calcogenos cuaternarios Cu_2ZnSiS_4 , Cu_2ZnSiS_4 , Cu_2ZnGeS_4 y Cu_2ZnGeS_4 fueron realizadas por M. Donal y colaboradores [5]. Otros resultados sobre medidas magnéticas y eléctricas fueron publicadas por L. Guen y colaboradores [6,7], quienes caracterizaron sesenta compuestos cuaternarios calcogenos donde resaltamos los obtenidos en el compuesto $Cu_2MnSnSe_4$, material este, objeto del presente estudio. Los resultados de Rayos-X, reportados por estos autores, fueron obtenidos usando una cámara de Guinier mientras que las medidas magnéticas fueron realizadas usando una balanza de Faraday con un limitado rango de temperatura entre 77 y 300 K. Estos estudios revelan una estructura tetragonal y un comportamiento ferromagnético para este material ($\theta = 19,8$ K). Estudios sobre susceptibilidad magnética en calcógenos cuaternarios no magnéticos fueron reportados por A. Aresti y colaboradores [8].

En 1990, D.K. Ghosh [9], publica sus resultados sobre la caracterización que presentan algunos cuaternarios calcógenos y su utilidad en la fabricación de materiales ópticos y celdas solares. El ordenamiento magnético antiferromagnético del compuesto Cu₂MnSnS₄ fue publicado por T. Fries [10]. La estructura cristalina de algunos cuaternarios con iones magnéticos de Cobalto han sido publicadas por L.D. Gulay [11]. Más recientemente estudios sobre cuaternarios calcogenos y sus aleaciones han sido objeto de diversos estudios tanto cristalográficos, eléctricos y magnéticos donde técnicas experimentales mejoradas han sido aplicadas y nuevos fenómenos han sido observados [12-16].

Desde el punto de vista de propiedades magnéticas, gran parte de los resultados se analizan partiendo del uso de la teoría de campo medio para caracterizarlos, sin embargo, otras teorías aplicadas recientemente como la de la fase spin glass, la fase spin flop, los polarones magnéticos y otros requieren una teoría más desarrollada. En nuestro trabajo usaremos las técnicas y procedimientos actuales en donde se amplían el rango de medida en los parámetros termodinámicos y magnéticos que permiten una mejor caracterización de los materiales.

Este trabajo se estructura de la siguiente manera: en el capítulo 1 presentamos los antecedentes y una breve revisión bibliográfica, reseñando la información reportada en la literatura relacionada con estos materiales. Seguidamente en el capítulo 2, presentamos las medidas de difracción de Rayos-X a presión y temperatura ambiente, a partir de las cuales determinamos las principales características estructurales de los materiales estudiados. Luego, en el capítulo 3, a partir de estudios de análisis térmico diferencial (ATD) se determinan las transiciones termodinámicas correspondiente al compuesto magnético Cu₂FeSnSe₄. En el capítulo 4 presentamos un resumen teórico sobre las propiedades magnéticas para finalmente, en el capítulo 5 presentar los resultados mágnéticos obtenidos. Concluiremos el presente estudio resumiendo los resultados más resaltantes y las perspectivas futuras.

Reconocimiento-No comercial-Sin derivar

Referencias del capítulo

- [1] E. Parthè, K. Yvon, and R.H. Deitch, Acta Cryst. B25, 1164, 1969.
- [2] B.D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc. (1965).
- [3] W. Schäfer and R. Nitsche. Mat. Res. Bull. 9, pp. 645-654, (1974)
- [4] L. Garbato and P. Manca, Mat. Res. Bull, 9, 511-518, 1974.
- [5] Donal M, Schleich and Aaron Wold, 12, 2, 1976
- [6] L. Guen and W.S. Glaunsinger J. Sol. Stat. Chem. 35, pp. 10-21, (1979).
- [7] L.Guen, W.S. Glaunsinger. A. Wold, Mat. Res. Bull, 14, 463-467, 1979.
- [8] A. Aresti, P. Manca, L. Garbato, and A. Spiga, Il Nuovo Cimento, 2, 6, 1983.
- [9] K. Ghosh, P.S. Ghosh and L.K. Samanta, The American Physical Society, 41, 5126-5130, 1990
- [10] T. Fries, Y. Shapira, F. Palacio, C. Moron, Garry J. McIntyre, R. Kershaw, A. Wold and E.J. mcNiff, Jr., Physical Review B, 56, 9, 1997.
- [11] D.L. Gulay, O.P. Nazarchuck, and I.D. Olekseyuk, Journal of Alloys and Compounds, 377, 306-311, 2004.
- [12] G.Ye. Davydyuk, O.V. Parasyuk, Ya.E. Romanyuk, S.A. Semenyuk, V.I. Zaremb, L.V. Piskach , J.J. Koziol , V.O. Halka, Journal of Alloys and Compounds, 377, 306-311, 2004.
- [13] V. P. Sachanyuk, I. D. Olekseyuk, and O. V. Parasyuk, Phys. Stat. Sol. (a), 1–7 2006
- [14] L.D. Gulay, Ya.E. Romanyukb, O.V. Parasyuk, Journal of Alloys and Compounds, 347, 193-197, 2002.
- [15] L.D. Gulay, O.P. Nazarchuk, I.D. Olekseyuk, Journal of Alloys and Compounds, 377, 193-197, 2002.
- [16] E. Quintero, R. Tovar, M. Quintero, G.E. Delgado, M. Morocoima, D. Caldera, J. Ruiz, A.E. Mora, M. Briceno, J.L. Fernandez, Journal of Alloys and Compounds, 432, 142-148, 2007.

Capítulo 1

Revisión Bibliográfica de los compuestos magnéticos Cu₂FeSnSe₄ y Cu₂MnSnSe₄.

Como se ha señalado anteriormente, en este trabajo se estudian los compuestos magnéticos Cu₂FeSnSe₄ y Cu₂MnSnSe₄ pertenecientes a la familia $A_2^I B^{II} C^{IV} D_4^{VI}$. En la figura 1.1 se muestra el diagrama de composición de los compuestos semiconductores de dicha familia. Los vértices de la pirámide con base triangular, son ocupados por puntos los cuales representan los átomos que se mencionan a continuación: $A^I = Cu$; $B^{II} = Fe$ o Mn; $C^{IV} = Sn$ y $D^{VI} = Se$. El punto medio de la línea $B^{II} - D^{VI}$ corresponde al compuesto $B^{II} D^{VI}$ (*FeSe* o *MnSe*); el punto a 1/3 del vértice D^{VI} de la línea $C^{IV} - D^{VI}$ corresponde al compuesto $C^{IV} D_2^{VI}$ (*SnSe*₂); y el punto a 1/3 del vértice A^I de la línea $A^I - D^{VI}$ corresponde al compuesto $A_2^I D^{VI}$ (*Cu*₂*Se*). De la unión de los tres puntos antes señalados surge el triángulo $(A_2^I D^{VI}) - (C^{IV} D_2^{VI}) - (B^{II} D^{VI})$ cuyo punto medio representa los compuestos $A_2^I B^{II} C^{IV} D_4^{VI}$ [1].



Fig. 1.1 Diagrama de composición de los compuestos cuaternarios $A_2^I B^{II} C^{IV} D_4^{VI}$.

La estructura cristalina de varios compuestos de la familia $A_2^I B^{II} C^{IV} D_4^{VI}$ ha sido investigada por varios autores, [2-7], en la que indican la existencia de cuatro tipos de estructuras, a saber: (1) La estructura tetragonal estanita basada en la zinc-blenda, (2) una superestructura ortorrómbica derivada de la wurtzita conocida como la Wurtzestanita; (3) un tipo de estructura desconocida basada sobre la simetría tetragonal deformada, ortorrómbica o monoclínica y (4) una estructura ortorrómbica con probable grupo espacial *Imm2*.

En este capítulo presentamos una breve revisión bibliográfica sobre los materiales magnéticos ya mencionados.

1.1 Cu₂FeSnSe₄

La estructura cristalina del Cu₂FeSnSe₄ ha sido estudia por diversos autores. De acuerdo a los primeros estudios estructurales realizados se encuentra que este material cristaliza en el grupo espacial $I\overline{4}2m$ con estructura tetragonal estanita [5,8]. Un trabajo de investigación llevada a cabo por los autores Saburo Endo y Taizo Irie [9], reportan que este compuesto cuaternario presenta una estructura tetragonal considerado a ser una clase de super-red sobre el arreglo de *ZnS*, pero no indican el grupo espacial. Otros trabajos sobre la estructura cristalina han sido publicados y en la tabla (1.1) se resume la información más relevante publicada hasta el presente relacionada con este compuesto. Se observa una concordancia en los valores de los parámetros de celda unidad obtenidos por los autores [5,8,10,11] y una ligera discrepancia por aquellos obtenidos por Saburo y colaboradores [9].

Estructura	Parámetros de celda (Å)	Grupo espacial	Ref.
Tetragonal	<i>a</i> = 5,664; c = 11,330	$I\overline{4}2m$	[5,8]
Tetragonal	<i>a</i> = 5,460; c = 10,725	-	[9]
Tetragonal	<i>a</i> =5,694; c = 11,286	$I\overline{4}2m$	[10]
Tetragonal	<i>a</i> =5,720; c = 11,292	$I\overline{4}2m$	[11]

Tabla 1.1: Parámetros cristalográficos del compuesto Cu₂FeSnSe₄

Con respecto a las propiedades termodinámicas para este compuesto no se ha encontrado en la bibliografía consultada resultados reportados hasta ahora.

En cuanto a las propiedades eléctricas y magnéticas para este compuesto, Saburo y colaboradores [9], midieron la resistividad eléctrica, el coeficiente Hall, y la susceptibilidad magnética en el rango de temperaturas entre 100 K y 300 K sobre muestras policristalinas de Cu₂FeSnSe₄ preparadas por el método de Bridgman. Estos autores reportan que el material es semiconductor, con una conductividad tipo p y que los valores de resistividad eléctrica y coeficiente Hall están alrededor de $2x10^{-2} \Omega$ -cm y $3,8x10^{-2} \text{ cm}^3/\text{C}$, respectivamente, obteniendo además que la energía de activación de los niveles aceptores es de 12 meV mientras que la movilidad Hall a temperatura ambiente es $1,5 \text{ cm}^2/\text{V-s}$.

Con respecto al comportamiento magnético estos mismos autores reportan que, en la región de altas temperaturas, la susceptibilidad magnética sigue la ley de Curie-Weiss cuya extrapolación corta al eje negativo de temperaturas, lo cual sugiere un ordenamiento antiferromagnético en los espines a temperaturas bajas. Sin embargo, el valor de la temperatura de curie y la constante de Curie no han sido reportados por estos autores. En la tabla (1.2) hace énfasis sobre lo anterior expuesto.

VVVV.DU	JUILAI	Técnica
Resistividad eléctrica	$2*10^{-2} \Omega$ -cm	Resistividad Eléctrica
Coeficiente Hall	$3,8*10^{-2} \text{ cm}^{3}/\text{C}$	Efecto Hall
Tipo de conductividad	р	Sonda Caliente
Energía de ionización del nivel aceptor	0,012 eV	Efecto Hall
Movilidad Hall	$1,5 \text{ cm}^2/\text{V-s}$	Efecto Hall
Temperatura de Curie Constante de curie	Extrapolación negativa (No reportado)	Susceptibilidad Magnética

Tabla 1.2: Propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas del compuesto Cu₂FeSnSe₄. [9]

Reconocimiento-No comercial-Sin derivar

1.2 Cu₂MnSnSe₄

En relación a la caracterización cristalográfica para este compuesto, L. Guen y Glaunsinger [12], reportan que la estructura es tetragonal, grupo espacial $I\overline{4}2m$ y con parámetros de celda: a = 5,744 Å y c = 11,423 Å. Estudios posteriores [13,14], indican que este compuesto cristaliza en una estructura tetragonal estanita con parámetros de celda muy cercanos a los anteriores. En la tabla (1.3) se resume los resultados reportados de los parámetros cristalográficos para este compuesto.

Estructura	Parámetros de celda unidad (Å)	Grupo espacial (SG)	Ref.
Tetragonal	<i>a</i> = 5,744; <i>c</i> = 11,423	$I\overline{4}2m$	[12]
Tetragonal (Estanita)	a = 5,744; c = 11,371	I42m	[13]
Tetragonal (Estanita)	a = 5,736; c = 11,400	I42m	[14]

Tabla 1.3: Parámetros cristalográficos del compuesto Cu₂MnSnSe₄

En cuanto a las propiedades magnéticas, los autores Guen y Glaunsinger [12], investigaron el comportamiento magnético del compuesto Cu₂MnSnSe₄. Sus resultados indican que el material presenta un comportamiento ferromagnético con una temperatura de transición $T_C = 27 \ K$. Contrariamente, los autores X. L. Chen y colaboradores [15], reportan que el material presenta un comportamiento antiferromagnético, con una temperatura de Néel $T_N = 13 \ K$, una temperatura de Curie-Weiss $\theta = -3 \ K$ y una constante de Curie $C = 7,09x10^{-3} \ emu \ K/g$.

No hemos encontrado en la revisión bibliográfica consultada y disponible reportes en este material sobre las propiedades eléctricas y termodinámicas.

Referencias del capítulo

- [1] E. Quintero, *Tesis de Maestría*, Universidad de los Andes, (1999).
- [2] R. Nitsche., D. F. Sargent, and P. Wild, J. Crys. Growth, 1, 52 (1967).
- [3] E. Parthé, K. Yvon and R. H. Deich, Acta Crystallogr. **B25**, 1164, (1969).
- [4] J. Allemand, and M. Wintenberg, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Crystallogr.*, **93**, 14 (1970).
- [5] W. Schäfer and R. Nitsche, *Mat. Res. Bull.*, 9, 5, 645-654, (1974).
- [6] J.C. Wooley, G. Lamarche, A- M. Lamarche, and M. Quintero. *Crystallography and Magnetic Behaviour of Some I₂-Mn-IV-VI₄ Compounds*, paper presented at 8th International Conference on Ternary and multinary Compounds (ICTMC), Kishinev, URSS, (1990).
- J.C. Wooley, A- M. Lamarche, G. Lamarche, C. Church, I.P. Swainson, and T. M. Holden, J. Solid State Chem. 115, 192 (1994).
- [8] Hahn, H. and Schulze, H. *Naturwissenschaften*, 52, 426, (1965).
- [9] Saburo Endo and Taizo Irie, J. Phys. Soc. Japan, 29, 1393, (1970).
- [10] E. Roque Infante, J. M. Delgado, S.A. López Rivera. *Materials Letters* 33, 67-70, (1997).
 - [11] M. Quintero, A. Barreto, P. Grima, R. Tovar, E. Quintero, G. Sánchez Porras, J. Ruiz, J.C. Wooley, G. Lamarche, and A-M. Lamarche, *Mat. Res. Bull.*, 34, 14/15, pp 2263-2270, (1999).
 - [12] L. Guen and W. S. Glaunsinger, J. Solid State Chem. 35, 10, (1980).
 - [13] A.-M. Lamarche, A. Willsher, L. Chen, G. Lamarche, and J. C. Woolley, J. Solid State Chem. 94, 313 (1991).
 - [14] V. P. Sachanyuk, I. D. Olekseyuk, and O. V. Parasyuk, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 203, 3, 459 465, (2006).
 - [15] X. L. Chen, A.- M. Lamarche, G. Lamarche and J. C. Woolley, J. Magnetism and Magnetic Materials, 118, 119-128, (1993).

Capítulo 2

Características Estructurales de los Compuestos Magnéticos Cu₂FeSnSe₄ y Cu₂MnSnSe₄.

2.1 Introducción

La difracción de Rayos-X constituye uno de los métodos más versátiles y complejos que posee un científico del área de la física del estado sólido para la determinación y caracterización estructural del material cristalino. Esta técnica nos proporciona la más detallada y precisa información acerca de la naturaleza y la posición de los átomos contenidos en la celda unidad que describe la estructura de materiales cristalinos.

Es por ello que el descubrimiento de los Rayos-X revolucionó el campo de estudio de la cristalografía, ya que la interacción de los Rayos-X con la materia mostró que éstos son una radiación electromagnética con longitud de onda del orden del Ángstrom y que la estructura interna de los materiales cristalinos es discreta, periódica y organizada en redes tridimensionales con separaciones del mismo orden.

La manera en que los Rayos-X interaccionan con la materia es a través de los electrones constituyentes de la misma. Cuando esta radiación interacciona con un electrón, éste se convierte en fuente de radiación electromagnética secundaria dispersada. Según la longitud de onda y de las relaciones de fase de esta radiación dispersada, nos podemos referir a procesos elásticos o inelásticos. Todas estas interacciones producen diferentes procesos en el material, entre los que cabe destacar la refracción, absorción, fluorescencia, dispersión Rayleigh, dispersión Compton, polarización, difracción, reflexión, etc. La difracción de Rayos-X es una técnica no destructiva de caracterización muy útil que proporciona una información estructural muy detallada. Como consecuencia, figura entre las técnicas más utilizadas en la determinación de parámetros estructurales de materiales y su éxito se explica en parte por su simplicidad.

La información que se obtiene de un refinamiento estructural se puede resumir de la siguiente manera:

- Los *parámetros de celda unidad* que son las magnitudes que especifican las dimensiones y morfología que define la estructura del material.
- El grupo espacial que contiene la información sobre el sistema cristalino, el tipo de red y en general los elementos de simetría presentes en el cristal.
- Las posiciones de cada uno de los átomos que constituyen *la estructura del* material expresada en coordenadas fraccionarias referidas a la celda unidad.
- Los parámetros térmicos que muestran la naturaleza de la vibración de cada uno de los átomos respecto a su posición de equilibrio.
- La densidad de ocupación de cada sitio atómico de acuerdo a la naturaleza y a la proporción de las especies atómicas que estén localizadas en cada sitio.

En este trabajo describiremos con detalle la técnica de difracción de muestras policristalinas, siendo ésta la técnica utilizada para hacer la caracterización estructural de los compuestos bajo estudio.

2.2. Marco teórico

Dentro de la metodología de la técnica de difracción de Rayos-X existen dos aspectos fundamentales:

i) La definición del proceso físico, (interacción radiación – materia), que permite obtener información de la materia inmersa dentro de la difracción de Rayos-X ya que es un fenómeno netamente ondulatorio, que debe cumplir con la condición de interferencia constructiva entre las ondas dispersadas por un medio después de producirse la interacción de las ondas incidentes con el medio. Al incidir un haz de Rayos-X sobre un átomo, esta radiación actúa como una perturbación que los pone a oscilar alrededor de su posición de equilibrio con una frecuencia igual a la de la radiación incidente, a esto se le denomina dispersión coherente (sin perdida de energía). Desde luego este proceso de coherencia debe su existencia a una periodicidad o

cristalinidad del material. Por tal razón la información resultante del proceso no será otra cosa que una reproducción del espacio donde se esta realizando la interacción radiación-materia. Esto fue confirmado con los estudios realizados por E. Bragg en la cual se predice los ángulos en que los Rayos-X son difractados por un material con una estructura atómica periódica (materiales cristalinos). La interferencia es constructiva cuando la diferencia de camino óptico entre la radiación emitida por diferentes átomos es un múltiplo entero de la longitud de onda. Esta condición se expresa como:

$2d_{hkl}sen\theta_{hkl} = n\lambda \tag{2.1}$

Conocida comúnmente como la Ley de Bragg, donde *n* es un número entero que indica el orden de difracción, λ es la longitud de onda de la radiación incidente, d_{hkl} es la distancia entre planos reticulares consecutivos identificados por los índices de Miller hkl, θ_{hkl} es el ángulo entre el rayo reflejado y el plano hkl, es decir, el ángulo en el que aparecen los máximos de difracción. En la figura (2.1) se exhibe esta situación de interferencia constructiva.



Fig. 2.1 Deducción de la ecuación de Bragg: $(2dsen\theta = n\lambda)$.

Las metodologías experimentales de difracción de Rayos-X basan su configuración en el cumplimiento de esta ecuación independientemente de la naturaleza de la muestra.

Desde luego, como el proceso de interacción radiación- materia ocurre en un espacio de energías, es necesario introducir dicho espacio para poder analizar la información obtenida. Por esta razón P.P. Ewald estableció la existencia de una reproducción dimensional de la estructura cristalina en este espacio la cual es conocida como la red recíproca. Esta red esta definida por tres vectores \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* y \mathbf{c}^* , los cuales con los vectores base de la red real \mathbf{a} , \mathbf{b} y \mathbf{c} deben cumplir las condiciones de ortogonalidad:

$$\int \delta_{ij} = 1, \text{ si } i = j$$
(2.3)

Esta condición establece que todo vector de la red recíproca es perpendicular a algún plano de la red directa, por esta razón cada punto de la red recíproca puede estar relacionado a cierto conjunto de planos de la red directa separados a una distancia d_{hkl} .

La correspondencia entre los vectores de la red recíproca y un plano de la red real proporciona una manera conveniente para especificar la orientación de un plano de la red. Los índices de Miller *hkl* de un plano de la red real, corresponden a las componentes del vector de la red recíproca más próximo y perpendicular al plano (respecto a un conjunto específico de vectores primitivos de la red recíproca). Así, un plano con índices de Miller *hkl* es perpendicular a un vector de la red recíproca. En particular, las expresiones a partir de las cuales podemos determinar la distancia interreticular para el sistema tetragonal y ortorrómbico, respectivamente son:

$$\frac{1}{d_{kkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \qquad (Tetragonal)$$
(2.4)

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \qquad (Ortorrómbico)$$
(2.5)

Donde *a*, *b* y *c* son los parámetros de celda unidad. A partir de las ecuaciones (2.1), (2.4) y (2.5), podemos calcular los ángulos para los cuales se produce interferencia constructiva en el sistema tetragonal y ortorrómbico, respectivamente [1]:

$$sen^{2}\theta = \frac{\lambda^{2}}{4} \left[\frac{h^{2} + k^{2}}{a^{2}} + \frac{l^{2}}{c^{2}} \right] \quad (Tetragonal)$$

$$(2.6)$$

$$sen^{2}\theta = \frac{\lambda^{2}}{4} \left[\frac{h^{2}}{a^{2}} + \frac{k^{2}}{b^{2}} + \frac{l^{2}}{c^{2}} \right] \quad (Ortorrómbico)$$

$$(2.7)$$

Estas últimas ecuaciones muestran claramente que las direcciones de los haces difractados dependen de la forma y tamaño de la celda unidad. Esta terna de números *hkl* contiene la información de las condiciones de simetrías presentes en el cristal y de acuerdo a estas y siguiendo una metodología se pueden calcular los parámetros de celda de la estructura [2-4].

ii) Dependiendo de la naturaleza de la muestra existen diversas técnicas de difracción de Rayos-X que se agrupan en dos bloques. Uno que incluye las técnicas para estudio de muestras policristalinas y otro el que permite el estudio de cristal único o monocristales [5]. En ambas técnicas existen dos sistemas de detección: el método fotográfico y el método de detectores electrónicos.

2.3. Difracción de Rayos-X. Método de Polvo

La difracción de Rayos-X en muestras policristalinas o de polvo cristalino, fue desarrollada en 1916 por Debye y Scherrer [6], convirtiéndose en una técnica experimental ampliamente utilizada para este tipo de muestras. En este método, la radiación monocromática incide sobre una muestra pulverizada muy finamente, en la cual la distribución de la orientación de los cristales es prácticamente continua. En una experiencia de difracción por el método de polvo, la intensidad de las líneas difractadas se registra en función del ángulo 2θ entre el haz incidente y el difractado. Observamos entonces picos de difracción cuya caracterización se realiza generalmente por medio de tres parámetros: la posición angular θ_{hkl} , la intensidad I_{hkl} y el perfil (forma o silueta) P_{hkl} [7].

1. Posición angular θ_{hkl} .

La posición angular correspondiente a una reflexión (*hkl*) depende directamente de los parámetros de la red y se obtiene por medio de la *ley de Bragg* (ec. 2.1).

2. Intensidad I_{hkl} .

La intensidad de una reflexión es proporcional al cuadrado del factor de estructura. La intensidad puede expresarse de la siguiente forma:

$$I_{0} = K^{2} C_{hkl} \left| F_{hkl} \right|^{2}$$
(2.8)

Donde *K* es un factor de escala. C_{hkl} es una función que depende de factores físicos y geométricos relacionados con la disposición de los planos difractantes, de la geometría del sistema de detección (*Factor de Lorentz*), del *factor de polarización* y de la absorción de la radiación. F_{hkl} es el *factor de estructura*. Las expresiones correspondientes de los factores antes mencionados son respectivamente:

$$L = \frac{1}{sen^2 \theta_i \cos \theta_i} \qquad (Factor \ de \ Lorentz) \tag{2.9}$$

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\theta_m \cos^2 2\theta_i}{1 + \cos^2 2\theta_m}$$
 (Factor de polarización) (2.10)

Donde θ_i es la posición angular definida en el apartado 1 y θ_m es el ángulo de Bragg del monocromador correspondiente a la longitud de onda utilizada.

$$F_{hkl} = \sum_{j} f_{j} e^{-Bs^{2}} e^{2\pi i \left(hx_{j} + ky_{j} + lz_{j}\right)}$$
(Factor de estructura) (2.11)

Donde s es el vector de dispersión $\left(s = \frac{sen\theta}{\lambda}\right)$, f_j representa el factor de dispersión de Rayos-X del átomo j cuyas coordenadas son (x_j, y_j, z_j) . B es el factor de agitación térmica (o factor de Debye-Waller) que como ya señalamos representa la deslocalización del átomo j respecto a su posición de equilibrio. Evidentemente que, este *factor de estructura* de Rayos-X por un átomo j debe extenderse a todos los átomos de la red cristalina.

3. Perfil de los picos P_{hkl} .

Este parámetro depende de la resolución experimental y de la cristalinidad de la muestra. La ecuación de Cagliotti [8], establece la dependencia con el ángulo de difracción del ancho de los picos:

$$F_{WHM}^{2} = U \tan^{2} \theta + V \tan \theta + W$$
(2.12)

Donde U, V y W son parámetros instrumentales que dependen de la geometría del difractómetro. Esta ecuación integra las diversas causas del ensanchamiento de los picos que en una experiencia de difracción de Rayos-X son generalmente Gaussianos.

2.4. Estructura Cristalina.

La gran mayoría de los compuestos semiconductores cristalizan en estructuras tetraédricas, en las cuales cada átomo tiene como vecinos próximos cuatro átomos enlazados al átomo central por solapamiento de los orbitales sp^3 , en un tetraedro regular.

• Hibridación Tetragonal (sp³): Enlace Simple

Cuando un átomo de carbono se combina con otros cuatro átomos, además de la promoción de un electrón desde el orbital 2s hasta el orbital 2p vacío, experimenta la hibridación sp^3 o tetragonal, consistente en la mezcla o hibridación del orbital 2s con los tres orbitales 2p para originar cuatro orbitales híbridos idénticos, llamados orbitales híbridos sp^3 :



Cada orbital híbrido es 25% s y 75% p y tienen forma bilobulada. Uno de los dos lóbulos de un orbital sp^3 es mucho mayor que el otro y puede por lo tanto superponerse mejor con otro orbital cuando forma un enlace. Como resultado, los orbitales híbridos

 sp^3 forman enlaces más fuertes que los orbitales no híbridos *s* o *p*. El concepto de hibridación explica *cómo* forma el carbono cuatro enlaces tetraédricos equivalentes, pero no *por qué* lo hace. La sección transversal de un orbital híbrido sp^3 sugiere la respuesta:



Según pone de manifiesto el estudio matemático del proceso, los ejes de sus cuatro lóbulos mayores se dirigen hacia los vértices de un tetraedro regular:



Esta hibridación, típica de todos los átomos de carbono unidos a otros cuatro átomos cualesquiera, supone la situación más perfecta para que el solapamiento de cada uno de los cuatro orbitales híbridos con el correspondiente orbital de los átomos unidos al átomo de carbono tetraédrico sea máximo. Ello es debido a que la forma tetraédrica supone la mayor distancia posible entre los cuatro orbitales híbridos y, por tanto, entre los cuatro enlaces covalentes resultantes, con lo que sus repulsiones mutuas serán mínimas y el solapamiento o interpenetración mayor. Con ello, de acuerdo con el Principio de Exclusión de Pauli de que a mayor solapamiento corresponde mayor fuerza del enlace, los enlaces resultantes son muy fuertes y estables.

La regla de Grimm-Sommerfeld [9], establece un promedio de cuatro electrones de valencia por átomo como requisito para la formación de estos enlaces:

$$\frac{\sum_{i} n_i V_i}{\sum_{i} n_i} = 4 \tag{2.13}$$

Reconocimiento-No comercial-Sin derivar

Donde n_i es el número de átomos de la especie i, y V_i es la valencia correspondiente.

Para nuestros compuestos esta regla se cumple:

Esto no implica que nuestros materiales sean compuestos semiconductores sino que forman enlaces tetraédricos.

Posteriormente, E. Parthé [10], formuló los criterios para la obtención de compuestos tetraédricos binarios $A_x B_y$. En este modelo la concentración parcial de electrones de valencia V_{ECA} y la concentración total de electrones de valencia son respectivamente:

$$V_{ECA} = \frac{xe_A + ye_B}{y}$$

$$V_{EC} = \frac{xe_A + ye_B}{x + y}$$
(2.14)
(2.15)

Donde x e y corresponden a las relaciones estequiométricas catión-anión; e_A y e_B son el número de electrones de valencia del catión y del anión, respectivamente.

Si $V_{EC} < 4$, es imposible la formación de una estructura tetraédrica, para $V_{EC} = 4$ la estructura será tetraédrica normal y en el caso que $V_{EC} > 4$ obtendremos una estructura tetraédrica con vacancias.

El término V_{ECA} permite establecer el tipo de estructura tetraédrica dependiendo de los enlaces anión-anión o catión-catión. Teniendo en cuenta que el número promedio de enlaces anión-anión $AA = 8 - V_{ECA}$, y que el correspondiente a los enlaces catióncatión $CC = (x/y) \times (V_{ECA} - 8)$, los criterios de Parthé establecen que si:

- *i)* $V_{ECA} < 8$ y AA > 1 se formarán compuestos polianiónicos.
- *ii)* $V_{ECA} = 8$ y AA = CC se formarán compuestos de valencia normal y sin vacancias.
- *iii)* $V_{ECA} > 8$ y CC > 1 se formarán compuestos policatiónicos.

Estos criterios pueden extenderse fácilmente para compuestos ternarios, cuaternarios y multinarios.

Para nuestros compuestos se cumple los criterios de Parthé, veamos:

$$V_{ECA} = \frac{xe_A + ye_B}{y} = \frac{\left(2_{Cu} * 1 + 1_{Mn-Fe} * 2 + 1_{Sn} * 4\right) + \left(4_{Se} * 6\right)}{4_{Se}}$$
$$V_{ECA} = \frac{\left(2 * 1 + 1 * 2 + 1 * 4\right) + \left(4 * 6\right)}{4} = 8$$

Donde el primer paréntesis son los cationes (*Cu, Fe o Mn, y Sn*) y el segundo paréntesis es el anión (*Se*). Finalmente tenemos compuestos con estructura tetraédrica normal y sin vacancias. Cabe mencionar que no existen enlaces AA ni enlaces CC, puesto que en nuestro caso $AA = 8 - V_{ECA} = 0$ y $CC = (x/y) \times (V_{ECA} - 8) = 0$.

Las dos estructuras tetraédricas fundamentales en las que cristalizan algunos elementos del grupo *IV* son: la estructura cúbica del diamante (grupo espacial $Fd\bar{3}m$), mostrada en la figura (2.2), y la estructura hexagonal del diamante *lonsdaleita* (grupo espacial P6₃/mme). De estas dos estructuras se derivan un conjunto de estructuras más complejas reemplazando el catión por pares de cationes de diferentes grupos pero cuidando de mantener la relación entre los electrones de valencia y el número de átomos. Entre estos compuestos tenemos la *esfalerita* o *blenda de zinc* (Figura 2.3) y la *wurtzita* (Figura 2.4).

Si se aplican estas reglas de derivación a los binarios, obtenemos entonces compuestos ternarios, cuaternarios y en general multinarios. El esquema mostrado en la tabla (2.1) presenta la derivación, a partir de los binarios, de las familias de compuestos semiconductores con estructuras tetraédricas. Los semiconductores que se generan de estas derivaciones, han suscitado un interés creciente debido a sus interesantes propiedades físicas y sus potenciales aplicaciones tecnológicas [11].

1	átomo		IV	7		
2	átomos		II-VI	III-V		
4	átomos		I-III-VI2	II-IV-V2		
6	átomos	I-II-III-VI3	□-III2-VI	3 I-IV2-V3	II-III-IV-V3	
8	átomos	I-II2-III-VI4	I2-II-IV-VI4	□-II2-IV-VI4	□-III-III2-VI4	I-III-IV2-V4
10	átomos	II2-II	I-IV2-V5	□-I-II-III-IV2-	·VI4	

Tabla 2.1: Derivación de las familias de Semiconductores con estructuras tetraédricas. El símbolo corresponde a vacancias.

Los compuestos semiconductores magnéticos objetos del presente trabajo $Cu_2FeSnSe_4$ y $Cu_2MnSnSe_4$ se derivan de las estructuras básicas antes discutidas, y como ya se ha mencionado estos compuestos forman parte de la familia $A_2^I B^{II} C^{IV} D_4^{VI}$. Entre los compuestos de esta familia tenemos un grupo que cristaliza en estructuras derivadas de la *esfalerita*: *i*) la estanita Cu_2FeSnS_4 (Figura 2.5 con grupo espacial $I\overline{4}2m$) y *ii*) la *kesterita* Cu_2ZnSnS_4 (grupo espacial I4). Así mismo, otro grupo de compuestos de esta familia que derivan de la *wurtzita* que cristalizan con la estructura *wurtz-estanita* Cu_2CdGeS_4 (con grupo espacial Pmn2₁).



Fig. 2.2: Estructura del diamante



Fig. 2.3: Estructura Zinc-blenda



Fig. 2.4: Estructura Wurtz-estanita (ortorrómbico)



Fig.2.5: Estructura Tetragonal estanita

2.5. Preparación de las muestras

La preparación de las muestras objeto de este estudio siguió los siguientes pasos: Primero se calculó la estequiometría de cada material, la cual se presenta en la tabla (2.2). Luego se procedió a pesar, por medio de una balanza electrónica, las cantidades apropiadas de los elementos constituyentes de cada compuesto, para después introducirlas en una cápsula de cuarzo evacuada a 10^{-5} Torr, previamente sometida a pirólisis para evitar así su deterioro y su posible reacción con los elementos constituyentes.

Cu ₂ FeSnSe ₄	Cu ₂ MnSnSe ₄
g Cu = 0,2058 g	g Cu = 0,2061 g
g Fe = 0,0904 g	g Mn = 0,0891 g
g Sn = 0,1922 g	g Sn = 0,1925 g
g Se = 0,5115 g	g Se = 0,5123 g
1 gramo	1 gramo

Tabla 2.2: Estequiometría de los materiales

Una vez realizada esta primera etapa se dio inicio a la síntesis de nuestros materiales mediante el método de fusión y recocido. Se introdujo cada cápsula en un horno de fusión (Figura 2.6), donde se somete a un programa preestablecido de calentamiento, recocido y enfriamiento. En nuestro caso, inicialmente se incrementa progresivamente la temperatura a razón de 50 °C/hora desde 300 °C hasta arribar a 1150 °C, manteniéndola a dicha temperatura por una hora, luego se procede a disminuir la temperatura a una rata de 10 °C/hora hasta alcanzar los 500 °C. Se procedió a apagar el horno, se esperó a que enfriaran las muestras a temperatura ambiente para extraerlas de este horno e introducirlas en otro horno de recocido (Figura 2.7); sometiéndolas a una temperatura inicial de 600 °C. En este punto, se somete a un periodo de 20 días de recocido, es decir, manteniéndola a esta misma temperatura, para finalmente enfriar muy lentamente a razón de 10 °C/día hasta la temperatura ambiente.



Fig. 2.6: Horno de fusión



Fig. 2.7: Horno de recocido

Para el caso del compuesto Cu₂MnSnSe₄ se sintetizó una muestra adicional mediante una técnica denominada Compresión (*Compress*), cuyas razones serán

discutidas mas adelante. El procedimiento seguido para esta nueva muestra fue el siguiente: El proceso de síntesis y recocido fue el mismo descrito anteriormente. Una vez obtenido el lingote se sacó la muestra obtenida de la cápsula y se pulverizó en un mortero de ágata. La muestra pulverizada fue luego encapsulada procediendo en esta etapa a ejercer presión sobre el polvo (compress), mediante una varilla de vidrio para luego ser sellada y finalmente refundirla con el mismo programa de calentamiento, recocido y enfriamiento descrito anteriormente. En adelante nos referiremos al compuesto Cu₂MnSnSe₄ *Compress* para especificar la muestra obtenida bajo esta técnica.

De cada lingote obtenido se seleccionaron las muestras para los estudios de Rayos-X, ATD y propiedades magnéticas. En el caso particular de los estudios de Rayos-X por el método de polvo, el procedimiento para la preparación de la muestra fue el siguiente: inicialmente se pulverizó en un mortero de ágata y posteriormente para homogeneizar el tamaño de grano, se pasaron por un tamiz de 106 *nm*.

2.6. Montaje experimental.

Para la caracterización estructural de los compuestos Cu₂FeSnSe₄ y Cu₂MnSnSe₄ utilizamos la técnica de Rayos-X por el método de polvo. Estas muestras fueron caracterizadas a presión y temperatura ambiente, utilizando un difractómetro de Polvo marca Phillips PW1250, el cual usa un detector de Rayos-X y típicamente un contador Geiger o un detector de centelleo. Este equipo dispone de una configuración Bragg-Brentano que se esquematiza en la figura (2.8), en el que el haz incidente se limita en tamaño por unas rendijas de divergencia de manera que sólo se irradia en una zona de la muestra. Dispone tanto de rendijas de divergencia fijas a diferentes grados, como de un sistema de rendijas variables que permiten que el área irradiada sobre la muestra sea constante. El modo de reflexión utilizado es de $2\theta/\theta$, es decir, mientras la muestra gira un ángulo θ , el detector gira 2θ , con una potencia de $40 \ KV$, radiación filtrada de $CuK\alpha$ ($\lambda = 1,540598 \ A$) y la corriente en el tubo de Rayos-X de $15 \ mA$.



Fig. 2.8: Geometría del difractómetro Phillips PW1250.

Los patrones de difracción fueron medidos a presión y temperatura ambiente, con un paso de 0,02 en 2θ en un rango angular entre 10° y 100°, y un tiempo de conteo de 15 segundos por paso.

En la figura (2.9) se observa el difractómetro utilizado para las medidas de Rayos-X, por cortesía del *Laboratorio de Cristalografía de la Facultad de Ciencias ULA*.



Fig. 2.9: Difractómetro de Polvo Marca Phillips PW1250

2.7. Técnicas de simulación de diagramas de difracción de Rayos-X

En un difractograma de polvo la posición angular, la intensidad y el perfil (silueta o forma) de los picos de difracción, constituyen elementos fundamentales en un

tratamiento matemático que consiste en el ajuste del difractograma experimental a un modelo calculado. Para el indexado de los picos en los difractogramas utilizamos el programa DICVOL04 [12], luego para un refinamiento de los parámetros de celda nos servimos del programa NBS*AIDS [13].

2.8. Resultados y Discusión

La rutina que se realizó para la caracterización estructural, como se mencionó antes, de las muestras estudiadas fue la siguiente: inicialmente los patrones de difracción fueron colectados a presión y temperatura ambiente; luego, con el programa DICVOL04 le asignamos los índices de Miller a los diferentes planos (h,k,l) correspondientes a las reflexiones registradas en el difractograma de cada material. Posteriormente, se hizo el refinamiento de los parámetros de celda con el programa NBS*AIDS.

Para el compuesto Cu₂FeSnSe₄ se determinó que el mismo cristaliza en el sistema tetragonal, posiblemente en una estructura estanita con grupo espacial $I\overline{4}2m$. Esta posibilidad es sustentada con los datos magnéticos a ser discutidos en el capitulo 5. Sin embargo, es bien conocido que no hay diferencias notables entre los patrones en forma de polvo dados por muestras con grupos $I\overline{4}$ (tiogolita) e $I\overline{4}2m$ (estanita). De tal manera que, establecer el grupo espacial en este tipo de materiales se necesita un análisis de cristal único bien detallado y de muy buena calidad. Los parámetros de celda obtenidos para este caso son: a = 5,712 Å y c = 11,311 Å, siendo la distorsión tetragonal c/a = 1,98; con un volumen de celda $V = 369,1 \text{ Å}^3$. Estos resultados son consistentes con los reportados previamente en el capítulo anterior [5,8,10,11]. En la figura (2.10) se exhibe el indexado del patrón de difracción.



En la tabla (2.3) se resumen los datos de difracción de Rayos-X en polvo relativos al compuesto $Cu_2FeSnSe_4$.

$2\theta_{obs}(^{o})$	d _{obs} (Å)	(I /I ₀) _{obs}	h	k	l	2θ _{cal} (°)	d _{cal} (Å)	∆2θ(°)
17,280	5,127	5,38	1	0	1	17,372	5,100	0,092
27,040	3,924	100,00	1	1	2	27,097	3,288	0,057
28,260	3,155	6,76	1	0	3	28,325	3,148	0,065
36,020	2,491	6,51	2	1	1	36,004	2,492	- 0,016
38,800	2,319	6,28	1	1	4	38,825	2,317	0,025

Tabla 2.3: Datos cristalinos obtenidos para el compuesto Cu₂FeSnSe₄.

c/a = 1,98

c = 11,311 (3) Å

a = 5,712 (1) Å

36

 $V = 369,1 (1) Å^3$
43,020 2,100 5,89 1 0 5 42,943 2,104 -0,077 44,780 2,022 32,94 2 2 0 44,831 2,020 0,051 45,040 2,011 58,76 2 0 4 45,060 2,010 0,020 48,260 1,884 6,17 0 0 6 48,204 1,886 -0,056 53,140 1,722 29,00 3 1 2 53,171 1,721 0,031 53,600 1,708 25,90 1 1 6 53,575 1,709 -0,025 53,740 1,704 17,74 3 0 3 53,881 1,700 0,141 63,640 1,461 6,76 3 2 3 63,637 1,461 -0,003 65,260 1,428 10,41 4 0 0 65,260 1,428 -0,007 66,060 1,413 9,90 0 0 8 65,979 1,414 -0,016 72,040 1,333										-
44,780 2,022 32,94 2 2 0 44,831 2,020 0,051 45,040 2,011 58,76 2 0 4 45,060 2,010 0,020 48,260 1,884 6,17 0 0 6 48,204 1,886 -0,056 53,140 1,722 29,00 3 1 2 53,171 1,721 0,031 53,600 1,708 25,90 1 1 6 53,575 1,709 -0,025 53,740 1,704 17,74 3 0 3 53,881 1,700 0,141 63,640 1,461 6,76 3 2 3 63,637 1,461 -0,003 65,260 1,428 10,41 4 0 0 65,260 1,428 -0,007 66,060 1,413 9,90 0 0 8 65,979 1,414 -0,081 67,980 1,377 6,62 2 2 6 67,934 1,378 -0,046 72,040 1,303	43,020	2,100	5,89	1	0	5	42,943	2,104	- 0,077	
45,040 2,011 58,76 2 0 4 45,060 2,010 0,020 48,260 1,884 6,17 0 0 6 48,204 1,886 -0,056 53,140 1,722 29,00 3 1 2 53,171 1,721 0,031 53,600 1,708 25,90 1 1 6 53,575 1,709 -0,025 53,740 1,704 17,74 3 0 3 53,881 1,700 0,141 63,640 1,461 6,76 3 2 3 63,637 1,461 -0,003 65,260 1,428 10,41 4 0 0 65,260 1,428 -0,007 66,060 1,413 9,90 0 0 8 65,979 1,414 -0,016 72,940 1,333 6,73 1 1 8 70,766 1,335 -0,114 72,040 1,309 11,38 3 3 2 72,024 1,310 -0,016 72,420 1,300	44,780	2,022	32,94	2	2	0	44,831	2,020	0,051	
48,260 $1,884$ $6,17$ 0 0 6 $48,204$ $1,886$ $-0,056$ $53,140$ $1,722$ $29,00$ 3 1 2 $53,171$ $1,721$ $0,031$ $53,600$ $1,708$ $25,90$ 1 1 6 $53,575$ $1,709$ $-0,025$ $53,740$ $1,704$ $17,74$ 3 0 3 $53,881$ $1,700$ $0,141$ $63,640$ $1,461$ $6,76$ 3 2 3 $63,637$ $1,461$ $-0,003$ $65,260$ $1,428$ $10,41$ 4 0 0 $65,260$ $1,428$ $-0,007$ $66,060$ $1,413$ $9,90$ 0 0 8 $65,979$ $1,414$ $-0,081$ $67,980$ $1,377$ $6,62$ 2 2 6 $67,934$ $1,378$ $-0,046$ $70,580$ $1,333$ $6,73$ 1 1 8 $70,766$ $1,335$ $-0,114$ $72,040$ $1,309$ $11,38$ 3 3 2 $72,024$ $1,310$ $-0,056$ $72,420$ $1,300$ $13,34$ 4 1 3 $72,623$ $1,300$ $0,003$ $82,880$ $1,163$ $17,87$ 4 2 4 $82,834$ $1,164$ $-0,046$ $83,120$ $1,098$ $9,42$ 5 1 2 $88,979$ $1,099$ $-0,041$ $89,400$ $1,095$ $10,58$ 3 3 6 $89,303$ $1,096$ $-0,097$ $90,140$ $1,08$	45,040	2,011	58,76	2	0	4	45,060	2,010	0,020	
53,140 $1,722$ $29,00$ 3 1 2 $53,171$ $1,721$ $0,031$ $53,600$ $1,708$ $25,90$ 1 1 6 $53,575$ $1,709$ $-0,025$ $53,740$ $1,704$ $17,74$ 3 0 3 $53,881$ $1,700$ $0,141$ $63,640$ $1,461$ $6,76$ 3 2 3 $63,637$ $1,461$ $-0,003$ $65,260$ $1,428$ $10,41$ 4 0 0 $65,260$ $1,428$ $-0,007$ $66,060$ $1,413$ $9,90$ 0 0 8 $65,979$ $1,414$ $-0,081$ $67,980$ $1,377$ $6,62$ 2 2 6 $67,934$ $1,378$ $-0,046$ $70,580$ $1,333$ $6,73$ 1 1 8 $70,766$ $1,335$ $-0,114$ $72,040$ $1,309$ $11,38$ 3 3 2 $72,024$ $1,310$ $-0,016$ $72,420$ $1,303$ $17,26$ 3 1 6 $72,364$ $1,304$ $-0,056$ $72,620$ $1,300$ $13,34$ 4 1 3 $72,623$ $1,300$ $0,003$ $82,880$ $1,161$ $14,19$ 2 2 8 $83,324$ $1,164$ $-0,046$ $83,120$ $1,098$ $9,42$ 5 1 2 $88,979$ $1,099$ $-0,041$ $89,400$ $1,095$ $10,58$ 3 3 6 $89,303$ $1,096$ $-0,097$ $90,140$ $1,0$	48,260	1,884	6,17	0	0	6	48,204	1,886	- 0,056	
53,600 $1,708$ $25,90$ 1 1 6 $53,575$ $1,709$ $-0,025$ $53,740$ $1,704$ $17,74$ 3 0 3 $53,881$ $1,700$ $0,141$ $63,640$ $1,461$ $6,76$ 3 2 3 $63,637$ $1,461$ $-0,003$ $65,260$ $1,428$ $10,41$ 4 0 0 $65,260$ $1,428$ $-0,007$ $66,060$ $1,413$ $9,90$ 0 0 8 $65,979$ $1,414$ $-0,081$ $67,980$ $1,377$ $6,62$ 2 2 6 $67,934$ $1,378$ $-0,046$ $70,580$ $1,333$ $6,73$ 1 1 8 $70,766$ $1,335$ $-0,114$ $72,040$ $1,309$ $11,38$ 3 3 2 $72,024$ $1,310$ $-0,056$ $72,420$ $1,303$ $17,26$ 3 1 6 $72,364$ $1,304$ $-0,056$ $72,620$ $1,300$ $13,34$ 4 1 3 $72,623$ $1,300$ $0,003$ $82,880$ $1,163$ $17,87$ 4 2 8 $83,324$ $1,158$ $0,204$ $89,020$ $1,098$ $9,42$ 5 1 2 $88,979$ $1,099$ $-0,041$ $89,400$ $1,095$ $10,58$ 3 3 6 $89,303$ $1,096$ $-0,097$ $90,140$ $1,088$ $8,93$ 1 1 10 $89,952$ $1,049$ $0,130$ $99,440$ $1,00$	53,140	1,722	29,00	3	1	2	53,171	1,721	0,031	
53,740 $1,704$ $17,74$ 3 0 3 $53,881$ $1,700$ $0,141$ $63,640$ $1,461$ $6,76$ 3 2 3 $63,637$ $1,461$ $-0,003$ $65,260$ $1,428$ $10,41$ 4 0 0 $65,260$ $1,428$ $-0,007$ $66,060$ $1,413$ $9,90$ 0 0 8 $65,979$ $1,414$ $-0,081$ $67,980$ $1,377$ $6,62$ 2 2 6 $67,934$ $1,378$ $-0,046$ $70,580$ $1,333$ $6,73$ 1 1 8 $70,766$ $1,335$ $-0,114$ $72,040$ $1,309$ $11,38$ 3 3 2 $72,024$ $1,310$ $-0,016$ $72,420$ $1,303$ $17,26$ 3 1 6 $72,364$ $1,304$ $-0,056$ $72,620$ $1,300$ $13,34$ 4 1 3 $72,623$ $1,300$ $0,003$ $82,880$ $1,163$ $17,87$ 4 2 4 $82,834$ $1,164$ $-0,046$ $83,120$ $1,095$ $10,58$ 3 3 6 $89,303$ $1,096$ $-0,097$ $90,140$ $1,088$ $8,93$ 1 1 10 $89,952$ $1,049$ $0,130$ $99,440$ $1,009$ $7,95$ 4 4 0 $99,394$ $1,010$ $-0,046$	53,600	1,708	25,90	1	1	6	53,575	1,709	- 0,025	
63,640 1,461 6,76 3 2 3 63,637 1,461 - 0,003 65,260 1,428 10,41 4 0 0 65,260 1,428 - 0,007 66,060 1,413 9,90 0 0 8 65,979 1,414 - 0,081 67,980 1,377 6,62 2 2 6 67,934 1,378 - 0,046 70,580 1,333 6,73 1 1 8 70,766 1,335 - 0,114 72,040 1,309 11,38 3 3 2 72,024 1,310 - 0,016 72,420 1,303 17,26 3 1 6 72,364 1,304 - 0,056 72,620 1,300 13,34 4 1 3 72,623 1,300 0,003 82,880 1,163 17,87 4 2 4 82,834 1,164 - 0,046 83,120 1,161 14,19 2 2 8 83,324 1,158 0,204 89,020 1	53,740	1,704	17,74	3	0	3	53,881	1,700	0,141	
65,260 $1,428$ $10,41$ 4 0 0 $65,260$ $1,428$ $-0,007$ $66,060$ $1,413$ $9,90$ 0 0 8 $65,979$ $1,414$ $-0,081$ $67,980$ $1,377$ $6,62$ 2 2 6 $67,934$ $1,378$ $-0,046$ $70,580$ $1,333$ $6,73$ 1 1 8 $70,766$ $1,335$ $-0,114$ $72,040$ $1,309$ $11,38$ 3 3 2 $72,024$ $1,310$ $-0,016$ $72,420$ $1,303$ $17,26$ 3 1 6 $72,364$ $1,304$ $-0,056$ $72,620$ $1,300$ $13,34$ 4 1 3 $72,623$ $1,300$ $0,003$ $82,880$ $1,163$ $17,87$ 4 2 4 $82,834$ $1,164$ $-0,046$ $83,120$ $1,161$ $14,19$ 2 2 8 $83,324$ $1,158$ $0,204$ $89,020$ $1,098$ $9,42$ 5 1 2 $88,979$ $1,099$ $-0,041$ $89,400$ $1,095$ $10,58$ 3 3 6 $89,303$ $1,096$ $-0,097$ $90,140$ $1,088$ $8,93$ 1 1 10 $89,952$ $1,049$ $0,130$ $9,440$ $1,009$ $7,95$ 4 4 0 $99,394$ $1,010$ $-0,046$	63,640	1,461	6,76	3	2	3	63,637	1,461	- 0,003	
66,060 $1,413$ $9,90$ 0 0 8 $65,979$ $1,414$ $-0,081$ $67,980$ $1,377$ $6,62$ 2 2 6 $67,934$ $1,378$ $-0,046$ $70,580$ $1,333$ $6,73$ 1 1 8 $70,766$ $1,335$ $-0,114$ $72,040$ $1,309$ $11,38$ 3 3 2 $72,024$ $1,310$ $-0,016$ $72,420$ $1,303$ $17,26$ 3 1 6 $72,364$ $1,304$ $-0,056$ $72,620$ $1,300$ $13,34$ 4 1 3 $72,623$ $1,300$ $0,003$ $82,880$ $1,163$ $17,87$ 4 2 4 $82,834$ $1,164$ $-0,046$ $83,120$ $1,161$ $14,19$ 2 2 8 $83,324$ $1,158$ $0,204$ $89,020$ $1,098$ $9,42$ 5 1 2 $88,979$ $1,099$ $-0,041$ $89,400$ $1,095$ $10,58$ 3 3 6 $89,303$ $1,096$ $-0,097$ $90,140$ $1,088$ $8,93$ 1 1 10 $89,952$ $1,089$ $-0,188$ $94,320$ $1,050$ $8,19$ 3 0 9 $94,450$ $1,010$ $-0,046$	65,260	1,428	10,41	4	0	0	65,260	1,428	- 0,007	
67,980 $1,377$ $6,62$ 2 2 6 $67,934$ $1,378$ $-0,046$ $70,580$ $1,333$ $6,73$ 1 1 8 $70,766$ $1,335$ $-0,114$ $72,040$ $1,309$ $11,38$ 3 3 2 $72,024$ $1,310$ $-0,016$ $72,420$ $1,303$ $17,26$ 3 1 6 $72,364$ $1,304$ $-0,056$ $72,620$ $1,300$ $13,34$ 4 1 3 $72,623$ $1,300$ $0,003$ $82,880$ $1,163$ $17,87$ 4 2 4 $82,834$ $1,164$ $-0,046$ $83,120$ $1,161$ $14,19$ 2 2 8 $83,324$ $1,158$ $0,204$ $89,020$ $1,098$ $9,42$ 5 1 2 $88,979$ $1,099$ $-0,041$ $89,400$ $1,095$ $10,58$ 3 3 6 $89,303$ $1,096$ $-0,097$ $90,140$ $1,088$ $8,93$ 1 1 10 $89,952$ $1,049$ $0,130$ $94,320$ $1,050$ $8,19$ 3 0 9 $94,450$ $1,010$ $-0,046$	66,060	1,413	9,90	0	0	8	65,979	1,414	- 0,081	
70,580 $1,333$ $6,73$ 1 1 8 $70,766$ $1,335$ $-0,114$ $72,040$ $1,309$ $11,38$ 3 3 2 $72,024$ $1,310$ $-0,016$ $72,420$ $1,303$ $17,26$ 3 1 6 $72,364$ $1,304$ $-0,056$ $72,620$ $1,300$ $13,34$ 4 1 3 $72,623$ $1,300$ $0,003$ $82,880$ $1,163$ $17,87$ 4 2 4 $82,834$ $1,164$ $-0,046$ $83,120$ $1,161$ $14,19$ 2 2 8 $83,324$ $1,158$ $0,204$ $89,020$ $1,098$ $9,42$ 5 1 2 $88,979$ $1,099$ $-0,041$ $89,400$ $1,095$ $10,58$ 3 3 6 $89,303$ $1,096$ $-0,097$ $90,140$ $1,088$ $8,93$ 1 1 10 $89,952$ $1,089$ $-0,188$ $94,320$ $1,050$ $8,19$ 3 0 9 $94,450$ $1,049$ $0,130$ $99,440$ $1,009$ $7,95$ 4 4 0 $99,394$ $1,010$ $-0,046$	67,980	1,377	6,62	2	2	6	67,934	1,378	- 0,046	
72,040 $1,309$ $11,38$ 3 3 2 $72,024$ $1,310$ $-0,016$ $72,420$ $1,303$ $17,26$ 3 1 6 $72,364$ $1,304$ $-0,056$ $72,620$ $1,300$ $13,34$ 4 1 3 $72,623$ $1,300$ $0,003$ $82,880$ $1,163$ $17,87$ 4 2 4 $82,834$ $1,164$ $-0,046$ $83,120$ $1,161$ $14,19$ 2 2 8 $83,324$ $1,158$ $0,204$ $89,020$ $1,098$ $9,42$ 5 1 2 $88,979$ $1,099$ $-0,041$ $89,400$ $1,095$ $10,58$ 3 3 6 $89,303$ $1,096$ $-0,097$ $90,140$ $1,088$ $8,93$ 1 1 10 $89,952$ $1,089$ $-0,188$ $94,320$ $1,050$ $8,19$ 3 0 9 $94,450$ $1,049$ $0,130$ $99,440$ $1,009$ $7,95$ 4 4 0 $99,394$ $1,010$ $-0,046$	70,580	1,333	6,73	1	1	8	70,766	1,335	- 0,114	
72,420 $1,303$ $17,26$ 3 1 6 $72,364$ $1,304$ $-0,056$ $72,620$ $1,300$ $13,34$ 4 1 3 $72,623$ $1,300$ $0,003$ $82,880$ $1,163$ $17,87$ 4 2 4 $82,834$ $1,164$ $-0,046$ $83,120$ $1,161$ $14,19$ 2 2 8 $83,324$ $1,158$ $0,204$ $89,020$ $1,098$ $9,42$ 5 1 2 $88,979$ $1,099$ $-0,041$ $89,400$ $1,095$ $10,58$ 3 3 6 $89,303$ $1,096$ $-0,097$ $90,140$ $1,088$ $8,93$ 1 1 10 $89,952$ $1,089$ $-0,188$ $94,320$ $1,050$ $8,19$ 3 0 9 $94,450$ $1,049$ $0,130$ $99,440$ $1,009$ $7,95$ 4 4 0 $99,394$ $1,010$ $-0,046$	72,040	1,309	11,38	3	3	2	72,024	1,310	- 0,016	E
72,6201,30013,3441372,6231,3000,00382,8801,16317,8742482,8341,164-0,04683,1201,16114,1922883,3241,1580,20489,0201,0989,4251288,9791,099-0,04189,4001,09510,5833689,3031,096-0,09790,1401,0888,93111089,9521,089-0,18894,3201,0508,1930994,4501,0490,13099,4401,0097,9544099,3941,010-0,046	72,420	1,303	17,26	3	1	6	72,364	1,304	- 0,056	
82,8801,16317,8742482,8341,164-0,04683,1201,16114,1922883,3241,1580,20489,0201,0989,4251288,9791,099-0,04189,4001,09510,5833689,3031,096-0,09790,1401,0888,93111089,9521,089-0,18894,3201,0508,1930994,4501,0490,13099,4401,0097,9544099,3941,010-0,046	72,620	1,300	13,34	4	1	3	72,623	1,300	0,003	
83,1201,16114,1922883,3241,1580,20489,0201,0989,4251288,9791,099- 0,04189,4001,09510,5833689,3031,096- 0,09790,1401,0888,93111089,9521,089- 0,18894,3201,0508,1930994,4501,0490,13099,4401,0097,9544099,3941,010- 0,046	82,880	1,163	17,87	4	2	4	82,834	1,164	- 0,046	
89,020 1,098 9,42 5 1 2 88,979 1,099 -0,041 89,400 1,095 10,58 3 3 6 89,303 1,096 -0,097 90,140 1,088 8,93 1 1 10 89,952 1,089 -0,188 94,320 1,050 8,19 3 0 9 94,450 1,049 0,130 99,440 1,009 7,95 4 4 0 99,394 1,010 -0,046	83,120	1,161	14,19	2	2	8	83,324	1,158	0,204	
89,400 1,095 10,58 3 3 6 89,303 1,096 - 0,097 90,140 1,088 8,93 1 1 10 89,952 1,089 - 0,188 94,320 1,050 8,19 3 0 9 94,450 1,049 0,130 99,440 1,009 7,95 4 4 0 99,394 1,010 - 0,046	89,020	1,098	9,42	5	1	2	88,979	1,099	- 0,041	
90,140 1,088 8,93 1 1 10 89,952 1,089 - 0,188 94,320 1,050 8,19 3 0 9 94,450 1,049 0,130 99,440 1,009 7,95 4 4 0 99,394 1,010 - 0,046	89,400	1,095	10,58	3	3	6	89,303	1,096	- 0,097	
94,320 1,050 8,19 3 0 9 94,450 1,049 0,130 99,440 1,009 7,95 4 4 0 99,394 1,010 - 0,046	90,140	1,088	8,93	1	1	10	89,952	1,089	- 0,188	
99,440 1,009 7,95 4 4 0 99,394 1,010 - 0,046	94,320	1,050	8,19	3	0	9	94,450	1,049	0,130	
	99,440	1,009	7,95	4	4	0	99,394	1,010	- 0,046	

M (27) = 14,0 F (27) = 6,1

37

En lo que se refiere al compuesto Cu₂MnSnSe₄ los parámetros de celda obtenidos fueron los siguientes: a = 5,772 Å y c = 11,375 Å, con un volumen de celda igual a 379,3 Å^3 siendo la distorsión tetragonal c/a = 1,97. Estos resultados están en concordancia con los reportados en las referencias [14-17]. En la figura (2.11) se exhiben el patrón de difracción obtenido y su respectivo indexado. En la tabla (2.4) se indican los datos cristalinos obtenidos a partir del análisis de los indexados.



Fig. 2.11: Indexado del patrón de difracción para el compuesto Cu₂MnSnSe₄.

Tabla 2.4: Datos cristalinos obtenidos para el compuesto $Cu_2MnSnSe_4.$

```
a = 5,772 (8) Å c = 11,375 (1) Å c/a = 1,97 V = 379,3 (1) Å<sup>3</sup>
```

$2\theta_{obs}(^{o})$	d _{obs} (Å)	(I /I ₀) _{obs}	h	k	l	$2 heta_{cal}(^{o})$	d _{cal} (Å)	<i>∆2θ(°</i>)
17,180	5,757	7,00	1	0	1	17,210	5,157	0.030
26,820	3,321	100,00	1	1	2	26,856	3,317	0,036

28,080	3,175	7,44	1	0	3	28,116	3,171	0,036
34,780	2,577	7,91	2	0	2	34,824	2,574	0,044
35,640	2,517	7,27	2	1	1	35,634	2,517	- 0.006
38,500	2,336	7,71	1	1	4	38,529	2,334	0,029
44,380	2,040	26,08	2	2	0	44,352	2,039	- 0,028
44,660	2,027	64,99	2	0	4	44,679	2,026	0,019
47,880	1,898	9,20	0	0	6	47,889	1,898	0,009
52,620	1,737	29,93	3	1	2	52,613	1,738	- 0,007
53,180	1,720	36,81	1	1	6	53,187	1,720	0,007
64,540	1,442	13,49	4	0	0	64,526	1,443	- 0,014
65,520	1,423	13,93	0	0	8	65,536	1,423	0,016
71,180	1,323	13,75	3	3	2	71,201	1,323	0,021
71,680	1,315	20,19	3	1	6	71,680	1,315	0,003
81,900	1,175	18,91	4	2	4	81,885	1,175	- 0,015
82,600	1,167	21,56	2	2	8	82,578	1,167	- 0,022
88,320	1,105	13,92	3	3	6	88,320	1,105	0,000
89,260	1,096	14,48	1	1	10	89,236	1,096	- 0,024

M(19) = 17,1 F(18) = 8,5

En el diagrama de difracción mostrado en la figura (2.11), se observan picos de difracción, en color azul, que no pudieron ser indexados en la estructura tetragonal para el compuesto $Cu_2MnSnSe_4$. Esto nos indica que debe existir una fase adicional que complemente las líneas de difracción obtenidas. Efectivamente, haciendo un análisis de las posibles fases segregadas en este material, se encuentra que estas líneas adicionales no indexadas para la estructura tetragonal, corresponden a una fase secundaria asignada al compuesto binario *MnSe*. En la tabla (2.5) se reseña los datos reportados en la

referencia [18] para este binario, el cual cristaliza en el sistema cúbico con parámetro de celda a = 5,488 Å y grupo espacial $Fm\overline{3}m$. Los valores remarcados señalan los picos de difracción que aparece en nuestro patrón de difracción y que han sido asignados al compuesto binario *MnSe*.

20	Int	h k l	
28,141	57	111	
32,607	<mark>999</mark>	<mark>200</mark>	
<mark>46,782</mark>	<mark>622</mark>	<mark>2 2 0</mark>	
55,488	20	311	
<mark>58,185</mark>	<mark>182</mark>	<mark>2 2 2</mark>	
68,311	70	400	
75,442	8	331	
<mark>77,763</mark>	<mark>174</mark>	<mark>4 2 0</mark>	
86,885	114	422	
93,661	6	511	
105,122	32	440	
112,277	6	531	
114,739	68	442	
125,176	48	620	
133,971	3	533	
137,198	44	622	
-			

 Tabla 2.5: Datos cristalinos del MnSe. [22]
 Image: Comparison of the second second

En virtud de los resultados anteriores, que indican la presencia de la fase secundaria MnSe en nuestro compuesto Cu₂MnSnSe₄ y como una manera de tratar de evitar la formación de esta fase, sintetizamos una nueva muestra, la cual hemos llamado Cu₂MnSnSe₄ *Compress*, de nuestro compuesto cuaternario mediante la técnica de *Compress* discutida anteriormente en la sección 2.5. El diagrama de difracción obtenido para este caso, es mostrado en la figura (2.12).



Fig. 2.12: Patrón de difracción para el compuesto Cu₂MnSnSe₄ Compress.

En la figura (2.13) se observa la superposición de los difractogramas de las muestras Cu₂MnSnSe₄ y Cu₂MnSnSe₄ *Compress*. Un análisis detallado del patrón para muestra Cu₂MnSnSe₄ *Compress* nos hace ver que la misma no presentan las líneas de la fase secundaria del *MnSe* que presentó la muestra Cu₂MnSnSe₄ de síntesis normal. Efectivamente, en la figura (2.14) se presenta una región ampliada de la figura (2.13) en el rango angular de 30° a 85°. El patrón en color rojo, correspondiente a la muestra Cu₂MnSnSe₄, señala claramente, en flechas punteadas, las líneas de difracción mas intensas asignadas al binario *MnSe* que no están en el patrón de color negro el cual corresponde al compuesto Cu₂MnSnSe₄ *Compress*. Se concluye por lo tanto que un efecto importante del método de compresión es que ayuda a la no formación o difusión del *MnSe* en la matriz del cuaternario.

Por otro lado, también es de hacer notar, que si bien es cierto que la fase secundaria no se forma en nuestro compuesto $Cu_2MnSnSe_4$ *Compress*, también es cierto que las líneas de orden tales como la 103, 116, etc; no se observan en este patrón. Esto sugiere una posible fase cúbica con un mayor desorden de cationes en la red. Este desorden es sustentado por las medidas magnéticas como veremos mas adelante.



Fig. 2.13: Patrón de difracción para $Cu_2MnSnSe_4$ (línea de color rojo). Patrón de difracción para $Cu_2MnSnSe_4$ Compress (línea de color negro).



Fig. 2.14: Vista ampliada de la figura (2.13) indicando la ausencia de los picos de difracción mas intensos de la fase secundaria MnSe para Cu₂MnSnSe₄ Compress.

Al igual que en el caso anterior los picos de difracción fueron indexados y se obtuvieron dos (2) resultados posibles: en el primero el compuesto cristaliza en el sistema cúbico con parámetros de celda a = 5,707 Å y volumen de celda igual a 185,81 Å^3 . El segundo resultado obtenido indica que también podría cristalizar en la estructura tetragonal con parámetros de celda a = 5,727 Å y c = 11,426 Å, con un volumen de celda igual a 374,86 Å^3 siendo la distorsión tetragonal c/a = 1,99. En las figuras (2.15) y (2.16) se observan los respectivos indexados para cada sistema en la que posiblemente cristaliza el compuesto Cu₂MnSnSe₄ Compress. En la tabla (2.6) y (2.7) se indican los datos cristalinos obtenidos a partir del análisis de los indexados.

Actualmente se están analizando datos magnéticos en conexión con los resultados cristalográficos para tratar de establecer el grupo espacial más probable. Se plantea, como trabajo futuro, realizar medidas de cristal único en estos cuaternarios.



Fig. 2.15: Indexado del patrón de difracción para Cu₂MnSnSe₄ Compress (Cúbico).

Reconocimiento-No comercial-Sin derivar



Fig. 2.16: Indexado del patrón de difracción para Cu₂MnSnSe₄ Compress (Tetragonal).

Tabla 2.6: Datos cristalinos obtenidos para el compuesto Cu₂MnSnSe₄ Compress (Cúbico)

a = 5,706 (9) Å V = 185,83 (6) Å³

20000 (°)	d _{obs} (Å)	(I/I ₀) _{obs}	h	k	l	$2 heta_{cal}(^{o})$	d _{cal} (Å)	<i>∆2θ(°</i>)
26,960	3,304	100,0	1	1	1	26,972	3,303	- 0,012
44,800	2,021	61,9	2	2	0	44,821	2,020	- 0,021
53,140	1,722	36,3	3	1	1	53,123	1,722	0,017
65,340	1,427	12,0	4	0	0	65,290	1,427	0,050
72,010	1,310	20,1	3	3	1	72,016	1,310	- 0,006
82,700	1,165	20,0	4	2	2	82,728	1,165	- 0,028
89,000	1,099	13,2	5	1	1	89,011	1,098	- 0,011
L	1	M (7)	= 56,	8	F (7)	= 12,0	1	

_

44

$2\theta_{obs}(^{o})$	d _{obs} (Å)	(I/I ₀) _{obs}	h	k	l	2θ _{cal} (°)	d _{cal} (Å)	∆2θ(°)
17.200	5.151	5.47	1	0	1	17.179	5.157	0.021
26.750	3.329	100	1	1	2	26.736	3.331	0.014
44.720	2.024	61.39	2	0	4	44.762	2.023	- 0.042
53.050	1.724	36.37	3	1	2	53.043	1.725	0.007
65.090	1.431	11.26	4	0	0	65.153	1.430	- 0.063
71.750	1.314	14.95	3	3	2	71.779	1.314	- 0.029
82.590	1.167	17.60	2	2	8	82.645	1.166	-0.055
88.790	1.101	12.65	3	3	6	88.729	1.101	0.061

Tabla 2.7: Datos cristalinos obtenidos para el compuesto Cu₂MnSnSe₄ Compress (Tetragonal)

c = 11,426 (1) Å c/a = 1,99 V = 374,86 (2) Å³

M (8) = 10,2 F (8) = 2,3 Ula.Ve

2.9. Conclusiones

a = 5,727(1) Å

Los análisis estructurales obtenidos, por la técnica de difracción de Rayos-X mediante el método de polvo presentado, en este capítulo nos permitieron establecer que la estructura en la que cristalizan los compuestos magnéticos $Cu_2FeSnSe_4$ y $Cu_2MnSnSe_4$ (normal o sin compress) es del tipo tetragonal con posible grupo espacial $I\overline{4}2m$, tal como lo establece la literatura.

El patrón de difracción de Rayos-X obtenido en el compuesto $Cu_2FeSnSe_4$ presenta picos muy finos, lo cual nos indica que la muestra estaba en buen equilibrio termodinámico. En este patrón de difracción no se observan fases secundarias, y los parámetros de celda obtenidos están en concordancia con los reportados en la literatura.

En relación al compuesto Cu₂MnSnSe₄, el patrón de difracción indica de igual forma un buen estado de equilibrio termodinámico de la muestra. Además, se observa

la presencia de una fase secundaria la cual ha sido asociada a trazas del binario *MnSe*. Los parámetros de celda obtenidos para este cuaternario están en concordancia con aquellos reportados en la literatura.

La técnica de Compresión usada para preparar el compuesto denominado $Cu_2MnSnSe_4$ *Compress* nos permitió obtener una muestra en la que no se formó el compuesto binario *MnSe*, lo que nos permite concluir que el tratamiento térmico realizado para esta muestra fue satisfactorio.

Los parámetros de celda obtenidos para Cu₂MnSnSe₄ y Cu₂MnSnSe₄ *Compress* en la estructura tetragonal son ligeramente diferentes, sin embargo, caen dentro del orden reportado en la literatura.

www.bdigital.ula.ve

Referencias del capítulo

- [1] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Difracción, Addison-Wesley. Publishing Company, Inc,* New Jersey, (1995).
- [2] "Powder Diffraction File". International Center For Diffraction Data (ICCD), 12 Campus, Boulevard, Newtown Square, PA, USA, (1999).
- [3] ICDS. Inorganic Crystal Structure Database, Gemlin Institute, Karsruhe, Germany, (1999).
- [4] P. M. DE Wolf, J.Appl. Cryst. 1, 108, (1968).
- [5] J. Smith and R. L. Snyde, J. Appl. Cryst. 12, 60, (1979).
- [6] P. Debye and P. Scherrer, *Math. –Nat. Kl*, **IIa**, 17, 277, (1916).
- [7] R. Jenkins and R. L. Snyde, *Introduction to X-ray Powder Diffractometry, John Wiley & Sons Inc*, New York, (1966).
- [8] Thompson, R. Am. Mineral., 34, 342, (1949).
- [9] H. G. Grimm and Sommerfeld, Z. Phys, **36**, 36 (1926).
- [10] E. Parthé, Elementos de Química Inorgánica Estructura, Editorial Parthé Suthe, Ginebra, (1992).
 - [11] E. Quintero, *Tesis de maestría*, Universidad de los Andes, (1999).
 - [12] A. Boultif and D. Louer, J. Appl. Cryst., 37, 724-731, (2004).
 - [13] A. D. Mighell, C. R. Hubbard and J. K. Stalick, NBS*AIDS80: A fortran program for Crystallographic Data Evaluation, National bureau of standars (USA), *Tech. note*, **1141**, (1981).
 - [14] L. Guen and W. S. Glaunsinger, J. Solid State Chem. 35, 10, (1980).
 - [15] A.-M. Lamarche, A. Willsher, L. Chen, G. Lamarche, and J. C. Woolley, J. Solid State Chem. 94, 313 (1991).
 - [16] V. P. Sachanyuk, I. D. Olekseyuk, and O. V. Parasyuk, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 203, 3, 459 465, (2006).
 - [17] X. L. Chen, A.- M. Lamarche, G. Lamarche and J. C. Woolley, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 118, 119-128, (1993).
 - [18] M. Morocoima, M. Quintero and J. C. Woolley, *Phys. Status Solidi A*, 141, 53-58, (1994).

Reconocimiento-No comercial-Sin derivar

Capítulo 3

Análisis Térmico Diferencial

3.1. Introducción

Los cambios físicos y químicos tales como: fusión, solidificación, cristalización, oxidación, descomposición, transición, expansión, sinterización, entre otros, que experimenta una sustancia cuando se varía su temperatura se pueden determinar mediante la utilización de diferentes técnicas. A estas técnicas se les denomina técnicas de análisis térmico [1,2] y en todas ellas, el resultado es un termograma en el cual se describe la muestra estudiada en términos de una propiedad física específica. La determinación del rango de temperatura en el que tienen lugar los cambios de estas propiedades físicas y la velocidad con la que éstos ocurren, permiten el análisis de las transformaciones de fase y proporciona información acerca de los procesos microscópicos que sufre la muestra.

Dentro de las técnicas utilizadas para el análisis térmico se distinguen: la Termogravimetría (TG), el Análisis Térmico Diferencial (ATD), la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), el Análisis Termomecánico (TMA), el Análisis Dinamomecánico (DMA), las técnicas acopladas de análisis de gases involucrados en los procesos en estudio (EGA), como son la Termogravimetría acoplada a la Espectrometría de Masas (TG-EM) o a la Espectroscopia Infrarroja (TG-IR), etc.

La *Termogravimetría (TG)* se basa en la determinación de la variación (ganancia o pérdida) de masa de una muestra cuando se la somete a un programa de temperatura en atmósfera controlada. Actualmente, se está usando acoplándola a otras técnicas, como por ejemplo *ATD*, *DSC* y *EGA*. En los últimos años ha surgido la Termogravimetría de Alta Resolución (*HRTG*), con la cual, es posible modificar la tasa de variación de temperatura en función de que se produzcan variaciones de masa de la muestra.

La *Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)* puede ser de flujo de calor o de potencia compensada. En el primer caso, se mide la variación del flujo de calor entre la

muestra y la referencia cuando se les somete a un programa de temperatura en atmósfera controlada. En el segundo caso, se mide la potencia necesaria para que muestra y referencia se mantengan a la misma temperatura cuando se les somete a un programa de temperatura en atmósfera controlada. La DSC es una técnica cuantitativa que además de determinar la temperatura a la cual tiene lugar un cambio energético, permite precisar el calor involucrado en el proceso.

Con el *Análisis Termomecánico (TMA)* se determina la deformación que experimenta una muestra cuando es sometida a una fuerza constante y a un ciclo de temperatura en atmósfera controlada.

Entre las técnicas EGA (*Evolved Gas Analysis*) destacamos la Termogravimetría acoplada a Espectrometría de Masas (*TG-EM*), mediante la cual se registra simultáneamente la evolución de la masa (*TG*) y el análisis de los gases absorbidos o emitidos por la muestra bajo estudio cuando se la somete a un programa de temperatura en atmósfera controlada.

Con el *Análisis Térmico Diferencial (ATD)* determinamos la diferencia de temperatura entre la muestra bajo estudio y un material de referencia (térmica, física y químicamente inerte) en función del tiempo o de la temperatura; cuando se la somete a un programa de temperatura en atmósfera controlada. Del análisis de los termogramas se obtiene información acerca de los cambios físicos ocurridos mediante el calentamiento y enfriamiento [3]. Es una técnica cualitativa mediante la cual se puede precisar la temperatura a la que tiene lugar un cambio energético (endotérmico o exotérmico) que puede ser causado por transiciones de fases, como: fusión, sublimación, inversiones de estructuras cristalinas, modificación de la estructura de la red, transiciones sólidos-sólidos y afínes, etc.

En este trabajo se utilizó la técnica de Análisis Térmico Diferencial (ATD), para determinar las transformaciones físicas (punto de fusión, punto de solidificación) que experimenta el compuesto magnético Cu₂FeSnSe₄ al variar la temperatura. En este capítulo, se plantea un breve resumen de los fundamentos de esta técnica, seguidamente se describe el montaje experimental utilizado y finalmente presentamos los resultados obtenidos y el análisis correspondiente. En cuanto al compuesto Cu₂MnSnSe₄ no fue posible realizar al Análisis Térmico Diferencial debido a daños en el aparato de medición.

3.2. Análisis Térmico Diferencial (ATD)

Cuando se verifica una transformación, al modificarse algunos de los factores de equilibrio, el sentido en que evoluciona el sistema viene dado por el *Principio de Le Chatelier* que dice: "Cuando *el equilibrio de un sistema se rompe por la variación de uno cualquiera de los factores de que depende, el sistema evoluciona en el sentido en que tiende a neutralizar la modificación introducida".*

Aplicando este principio a los compuestos, en donde los cambios de equilibrio se producen por variación del factor temperatura, el Principio de Le Chatelier se resume así:

"En el calentamiento, toda transformación o reacción reversible es endotérmica, es decir, absorbe calor".

"En el enfriamiento, toda transformación o reacción reversible es exotérmica, es decir, va acompañada de desprendimiento de calor".

Un ejemplo sencillo es el calor latente de solidificación o de fusión que aparece en un cuerpo puro, o en un compuesto químico, a la temperatura de fusión. Mediante este principio pueden deducirse la forma en que se desarrollarán los cambios de equilibrio en los sistemas, y las variaciones que tales cambios darán lugar en los sistemas [4].

La técnica de *Análisis Térmico Diferencial (ATD)*, se fundamenta en este principio; que en nuestro caso, implica que toda reacción física o química provocada por una variación de temperatura produce en el material una absorción de calor (*reacción endotérmica*) o desprendimiento de calor (*reacción exotérmica*).

El método consiste en registrar la evolución, en función del tiempo, de la diferencia de temperatura $\Delta T = T_m - T_R$ entre dos muestras, la muestra bajo estudio o muestra problema y la muestra referencia; cuando ambos materiales son sometidos al mismo ciclo de temperatura. Esta diferencia de temperatura (ΔT) se determina mediante una termocupla diferencial, en la cual la polaridad de la tensión indica el carácter exotérmico o endotérmico de la reacción. Es conveniente que el material de referencia no experimente cambios físicos ni químicos, en el rango de temperatura considerado. Aunque algunos equipos, como el utilizado en este trabajo (Perkin-Elmer DTA-7), permiten eliminar automáticamente la señal de la referencia.

La muestra m y la referencia R se introducen en pequeñas cápsulas selladas al vacío muy próximas entre sí dentro de la zona isotérmica, con los extremos de la termocupla diferencial AB en contacto con cada una de las cápsulas. En la figura (3.1) se esquematiza la disposición de las termocuplas.



Fig. 3.1: Disposición de termocuplas del equipo de ATD. La termocupla diferencial AB mide la diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia. La termocupla CD mide la temperatura en la zona isotérmica.

Cuando muestra y referencia tienen la misma temperatura, la diferencia de potencial en los bornes *AB* de la termocupla diferencial es nula. En cambio, cuando la muestra experimenta una transformación térmica, en este lapso su temperatura permanece constante mientras que la de la referencia continua variando de acuerdo al ciclo de temperatura previamente establecido. Esto origina una diferencia de potencial en la termocupla diferencial que se refleja en la aparición de un pico en el termograma. Cuando se completa el proceso entálpico, se igualan las temperaturas T_m y T_R , y por ende, se establece el equilibrio térmico y la linealidad del termograma.

Cuando en el sistema se produce una transformación por una variación de la temperatura ΔT la variación del calor en la muestra y la referencia están dadas por:

$$\Delta Q_m = m_m \cdot C_{pm} \cdot \Delta T \tag{3.1}$$

$$\Delta Q_R = m_R \cdot C_{pR} \cdot \Delta T \tag{3.2}$$

Donde C_P es el calor específico correspondiente a cada muestra. Esta diferencia de temperatura origina una transferencia de calor ΔQ dada por:

$$\Delta Q = \left(m_m \cdot C_{pm} - m_R \cdot C_{pR}\right) \cdot \Delta T \tag{3.3}$$

La línea de base es una recta cuya pendiente es proporcional al factor entre paréntesis en la ecuación (3.3). Cuando la muestra sufre una transición, absorbe o desprende una cierta cantidad de calor mientras que su temperatura permanece constante; lo cual origina una desviación de la línea de base y la aparición de un pico en el termograma. Una curva típica de ATD, se muestra en la figura (3.2), donde se observan tres picos característicos correspondientes a un proceso endotérmico, un proceso exotérmico y una transición de fase.



Fig. 3.2: Picos característicos en un termograma de ATD.
1) Proceso endotérmico. 2) Proceso exotérmico. 3) Transición de fase.

3.3. Montaje Experimental

El equipo de *ATD* utilizado para el estudio del compuesto magnético $Cu_2FeSnSe_4$ es el que se presenta en la figura (3.3), donde se observa un equipo Perkin Elmer DTA-7 que alcanza una temperatura máxima accesible de aproximadamente 1600 °C.



Fig. 3.3: Montaje experimental del ATD (Laboratorio de Semiconductores ULA)

El procedimiento de medida consiste en que luego de pulverizar tanto la muestra referencia (plata) y la muestra problema se introducen en pequeñas cápsulas de cuarzo que posteriormente se sellaron en vacío dinámico a una presión de 10⁻⁴ Torr. Las dos cápsulas contentivas de la muestra referencia y la muestra problema, se colocan en los portamuestras correspondientes. Los dos extremos de la termocupla diferencial están en contacto con la parte inferior de las cápsulas, para registrar la evolución en el tiempo mediante un ordenador, el cual controla las tasas de calentamiento o enfriamiento, así como otros parámetros de interés. En la figura (3.4) se exhibe la estructura interna del contenedor de las muestras.



Fig. 3.4: Contenedor del Equipo de ATD. Perkin - Elmer DTA-7.

3.4. Resultados y Discusión

Como se ha señalado, se estudió el compuesto $Cu_2FeSnSe_4$ mediante el Análisis Térmico Diferencial. En la figura (3.5) se presenta el termograma correspondiente.

El criterio utilizado para determinar la temperaturas de fusión consiste en trazar una recta que sea paralela a la línea de base y otra recta que sea tangente al pico donde comienza la transición (*fusión*). El punto de intersección entre ambas rectas determina la temperatura de fusión. El valor obtenido para este fue de $T_{Fusión} = 633,95$ °C. Para la determinación de la temperatura de solidificación se toma el valor de temperatura como aquel donde comienza a bajar el pico y se proyecta sobre el eje de temperatura en el termograma dando de esta manera, el resultado del punto de solidificación. El valor obtenido para este fue de $T_{sold} = 677,57$ °C

A temperaturas cercanas a 200 °C se observa un pico ancho y de baja intensidad que asociamos, posiblemente, a un re acomodo de átomos en la estructura cristalina tetragonal estanita. Finalmente, en el rango de temperaturas indicado no se observan otras singularidades para posibles transiciones termodinámicas. No se encuentra en la literatura estudios termodinámicos realizados para este compuesto, sin embargo, otros compuestos cuaternarios que han sido reportados en la literatura [5] presentan puntos de fusión y solidificación más elevados a los obtenidos para nuestro compuesto Cu₂FeSnSe₄. Este hecho se resume en la tabla (3.1).

Reconocimiento-No comercial-Sin derivar



Fig. 3.5: Termograma correspondiente al compuesto Cu₂FeSnSe₄.

Tabla 3.1: 1	Punto de fusión y solidificación	de algunos cuaternarios.	VE
 Compuesto	Punto de fusión (ªC)	Punto de solidificación (°C)	
Cu ₂ FeGeSe ₄	837,00	740,32	
Cu ₂ CdGeSe ₄	837,51	791,03	
Cu ₂ MnGeSe ₄	837,00	767,74	

3.5. Conclusiones.

Los resultados de ATD del compuesto magnético Cu₂FeSnSe₄ expuesto en este capítulo permiten establecer que presenta una transición incongruente con punto de fusión y de solificación cuyos valores aproximados son 634 °C y 678 °C, respectivamente. Un posible re acomodo de átomos en la estructura tetragonal estanita es observado a temperaturas cercanas a 200 °C. No encontramos en la literatura trabajos similares para este compuesto; sin embargo, los valores para las temperaturas de fusión y solidificación en otros materiales cuaternarios son más elevados que el obtenido para este material.

Referencias del capítulo

- R. Chen and Y. Kirsh. *Analysis of Thermally Stimulated Processes.*, Internat. Ser. SCI., Solid State. 15, Pergamon Press, Oxford, (1981).
- [2] H. J. M. Swagten, A. Twardowski, and W. J. M. de Jonge. *Phys. Rev.*, B39, 4, 2568, (1989).
- [3] L. D. Gulay, Ya. E. Romanyuk, and O. V. Parayuk. J Alloy. Compd., 347, 193, (2002).
- [4] J. Fernádez de Retana, *Introducción a la Metalurgia Física*. Editorial Dossat, S. A. pp. 34. Madrid, (1969).
- [5] E. Quintero. Tesis de Doctorado. Universidad de Los Andes. (2005).

Reconocimiento-No comercial-Sin derivar

Capítulo 4

Generalidades del Magnetismo

4.1. Introducción

El magnetismo es inseparable de la mecánica cuántica, ya que un sistema puramente clásico en equilibrio térmico no puede poseer momento magnético incluso en un campo magnético. Este teorema, aun cuando no es evidente, es cierto [1] y si el valor de \hbar se hiciera cero, una de las primeras catástrofes que experimentaría el universo, sería la desaparición del magnetismo. A continuación transcribimos el desarrollo teórico desarrollado en la referencia [2].

Los fenómenos magnéticos tienen su origen en el movimiento de los portadores de carga. Como consecuencia de que los electrones se mueven alrededor del núcleo atómico y a su vez experimentan un movimiento de rotación en torno a sí mismos (*espín*), los átomos presentan efectos magnéticos.

En efecto, el movimiento de los electrones genera momentos magnéticos que dependen de la manera como éstos se distribuyen en el átomo. El momento magnético atómico posee tres componentes:

i) La asociada al momento magnético orbital $\vec{\mu}_i$ que proviene del movimiento del electrón alrededor del núcleo.

ii) La correspondiente al impulso angular intrínseco o espín del electrón $\vec{\mu}_s$.

iii) La producida por el momento magnético inducido $\vec{\mu}_i$ producto de la aplicación de un campo magnético externo.

La existencia del momento magnético de espín $\vec{\mu}_s$ hace del magnetismo un fenómeno estrictamente cuántico sin equivalente clásico. La mecánica cuántica explica satisfactoriamente el origen de los tres momentos magnéticos antes señalados. La suma de todos los momentos magnéticos de todos los átomos de un material es lo que llamamos Magnetización \vec{M} , es decir: $\sum_i \vec{\mu}_i = \vec{M}(T, \vec{H})$. La magnetización puede ser expresada en términos de unidades de volumen o de masa (M/V ó M/m).

Si se considera que el medio es magnéticamente isotrópico: $\vec{M} = \chi \vec{H}$; y por lo tanto, la Susceptibilidad Magnética se define, en primer orden de aproximación como

$$[2]: \ \chi = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_{H=0}.$$

En un material particular los electrones pueden estar localizados o libres. Los electrones localizados originan efectos magnéticos muy interesantes entre los que cabe destacar: el Diamagnetismo Atómico (DM), el Paramagnetismo Atómico (PM), el Ferromagnetismo (FM), el Antiferromagnetismo (AF) y el ferrimagnetismo (FM). Mientras que los electrones libres son responsables del Paramagnetismo de Pauli y del Diamagnetismo de Landau. Puesto que, en todos estos fenómenos están involucradas un gran número de partículas (electrones), es evidente que su descripción requiere un tratamiento estadístico.

Por otra parte, sí se toma en cuenta las impurezas (tipo p o tipo n) y/o defectos presentes en un material, se tiene que en este caso la susceptibilidad magnética engloba las siguientes contribuciones: *i*) la susceptibilidad de la red, (defectos de la red y/o impurezas neutras); *ii*) la susceptibilidad de los iones paramagnéticos; y *iii*) la susceptibilidad de los outras paramagnéticos. Las dos últimas contribuciones dependen de la temperatura [3].

4.2. Conceptos Básicos

De acuerdo a la Mecánica Estadística, la probabilidad de que cierto sistema físico posea un estado con energía en el intervalo (E_r , $E_r - \Delta E_r$), donde *r* representa un estado particular del sistema, está dada por la distribución canónica:

$$P_r = \frac{e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}}$$
(4.1)

Donde $\beta = \frac{1}{K_B T}$ y K_B es la constante de Boltzmann.

La energía promedio para el sistema en un estado r con energía E_r es:

Reconocimiento-No comercial-Sin derivar

$$\vec{E} = \sum_{r} P_r E_r \tag{4.2}$$

Para un pequeño cambio de energía tenemos que:

$$d\overline{E} = \sum_{r} P_r dE_r + \sum_{r} E_r dP_r = dW + dQ$$
(4.3)

Donde el primer término de la ecuación anterior corresponde al cambio en la energía del sistema (trabajo realizado sobre el sistema), originado por cambios de los parámetros externos (T, H); mientras que el segundo término corresponde al cambio en la energía del sistema (calor cedido o absorbido por el sistema); debido a un cambio, sin que varíen los parámetros externos, de la probabilidad de ocupación.

Tomando en cuenta la ecuación (4.2) podemos escribir:

$$d\overline{E} = \frac{\sum_{r} e^{-\beta E_{r}} E_{r}}{\sum_{r} e^{-\beta E_{r}}}$$
(4.4)
Donde la función de partición z es definida como:

$$\sum_{r} e^{-\beta E_{r}} \equiv z \tag{4.5}$$

La ecuación (4.4) toma la forma:

$$d\overline{E} = -\frac{\partial \ln z}{\partial \beta} \tag{4.6}$$

Si x es un parámetro externo al sistema que varía infinitesimalmente en el intervalo (x, x + dx), se tiene entonces que: $dE_r = \frac{\partial E_r}{\partial x} dx$. Por lo que, el trabajo macroscópico dW realizado sobre el sistema es:

$$dW = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln z}{\partial x} dx \tag{4.7}$$

59

Manteniendo la idea de un sistema con un solo parámetro externo se tendrá que: $E_r = E(x)$ y por lo tanto $z = z(\beta, x)$. Tomando en cuenta esto último se tiene:

$$d(\ln z) = \frac{\partial \ln z}{\partial x} dx + \frac{\partial \ln z}{\partial \beta} d\beta = -\beta dW - \overline{E} d\beta$$
(4.8)

Considerando que: $d(\overline{E}\beta) = \beta d\overline{E} + \overline{E}d\beta \Rightarrow \overline{E}d\beta = d(\overline{E}\beta) - \beta d\overline{E}$ y sustituyendo en la expresión anterior obtenemos:

$$d(\ln z + \beta \overline{E}) = \beta (dW - d\overline{E}) = \beta dQ = \frac{1}{K_B} \left(\frac{dQ}{T}\right) = \frac{dS}{K_B}$$
(4.9)

Donde S es la entropía del sistema. Reorganizando términos e integrando: $ST = K_B T \ln z + \overline{E}$, tenemos que:

$$\overline{E} - ST \equiv F = -K_B T \ln z$$
(4.10)
Donde F es la energía libre de Helmholtz. Ahora bien, si el sistema pasa muy

lentamente de un estado inicial i a un estado final f de manera reversible, se tiene que:

$$dF = dW_{rev} - SdT \tag{4.11}$$

Si el proceso tiene lugar a temperatura constante, entonces: $dF = dW_{rev}$. En caso de un sistema magnético $dW_{rev} = -MdH$, y por lo tanto:

$$dF = -SdT - MdH \tag{4.12}$$

Diferenciando esta última ecuación se tiene que:

$$M = -\left(\frac{\partial F}{\partial H}\right)_{T=cte} = K_B T \frac{\partial \ln z}{\partial H}$$
(4.13)

60

$$\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_{H=0} = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial H^2}\right)_{T=cte,H=0}$$
(4.14)

Estas son las ecuaciones para la magnetización y susceptibilidad magnética a temperaturas constante y campos pequeños.

4.3. Momento Dipolar Magnético

Sabemos que, los fenómenos magnéticos se originan del movimiento de los portadores de carga atómicos y que se manifiestan generalmente en presencia de un campo magnético externo. Por esta razón, es conveniente e ilustrativo señalar el origen del momento dipolar magnético. La forma más sencilla es considerar una espira rectangular por la que circula una corriente *i*, a la que se le aplica un campo magnético constante de intensidad *H*. El momento de rotación (o torque $\vec{\tau}$) se calcula mediante la expresión: $\vec{\tau} = iAsen\theta\hat{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{H}$, donde *A* es el área de la espira, θ es el ángulo entre \vec{H} , $\vec{\mu}$ es el momento dipolar magnético y $\hat{\eta}$ (donde $\hat{\eta}$ es un vector perpendicular al plano de la espira), $\vec{\tau}$ es un vector unitario en la dirección de $\vec{\tau}$ y $\vec{\mu} = i \cdot A(-\hat{\eta}) = \mu(-\hat{\eta})$. Las unidades de μ están expresadas en $amp \cdot m^2 = \frac{J}{T} = 10^3 \frac{erg}{G} = 10^3 emu$.

Ahora que se puede visualizar el movimiento de cargas como una corriente eléctrica, entonces es posible asociarles un momento dipolar magnético cuando se les aplica un campo magnético constante. Para el caso en que los electrones se encuentran girando alrededor del núcleo de un átomo se consideran corrientes eléctricas y por tanto le asociamos momentos magnéticos orbitales, de espín e inducido.

4.4. Función de Langevin. Ley de Curie

Consideremos un sistema constituido por $n = N_V$ átomos o iones magnéticos no interactuantes que giran libremente. En estas condiciones, los momentos magnéticos $\vec{\mu}_a$ se orientan en direcciones arbitrarias respecto a la dirección del campo magnético

externo aplicado. La geometría del problema se ilustra en la figura (4.1). Si además asumimos que el sistema se encuentra a una temperatura T (baño térmico) y en equilibrio con su medio ambiente.

La probabilidad de que $\vec{\mu}_a$ forme un ángulo con \vec{H} , en el intervalo $[\theta, \theta + d\theta]$, y que su proyección al plano perpendicular a \vec{H} forme un ángulo en el intervalo $[\varphi, \varphi + d\varphi]$ es:



Fig. 4.1: Efecto de un campo magnético externo sobre el momento atómico.

Donde $d\Omega = (\mu_a sen\theta)(\mu_a d\theta)d\phi$ es el ángulo sólido y $E = -\vec{\mu}_a \cdot \vec{H} = -\mu_a H \cos\theta$ es la energía del sistema. Sustituyendo estas expresiones en la ecuación (4.15) tenemos que:

$$\frac{e^{\frac{\mu_a H \cos\theta}{K_B T}} \mu_a^2 sen\theta d\theta d\varphi}{\int e^{\frac{\mu_a H \cos\theta}{K_B T}} \mu_a^2 sen\theta d\theta d\varphi} = \frac{e^{\frac{\mu_a H \cos\theta}{K_B T}} sen\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi}{\int e^{\frac{\mu_a H \cos\theta}{K_B T}} sen\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi} = \frac{e^{\frac{\mu_a H \cos\theta}{K_B T}} sen\theta d\theta}{\int e^{\frac{\mu_a H \cos\theta}{K_B T}} sen\theta d\theta}$$
(4.16)

El momento magnético atómico promedio de $\vec{\mu}_a$ en la dirección de \vec{H} , $(\vec{\mu}_{az} = \mu_a \cos\theta)$, en el intervalo $[\theta, \theta + d\theta]$ es entonces:

Reconocimiento-No comercial-Sin derivar

$$\overline{\mu}_{az} = \mu_a \frac{\int_0^{\pi} sen\theta \cos\theta e^{\frac{\mu_a H \cos\theta}{K_B T}} d\theta}{\int_0^{\pi} sen\theta e^{\frac{\mu_a H \cos\theta}{K_B T}} d\theta}$$
(4.17)

Haciendo cambios de variables: $x = \cos \theta$ y $\alpha = \frac{\mu_a H}{K_B T}$ se obtiene que:

$$\overline{\mu}_{az} = \mu_a \frac{\int_1^{-1} x e^{\alpha x} dx}{\int_1^{-1} e^{\alpha x} dx} = \mu_a \frac{\int_{-1}^{1} x e^{\alpha x} dx}{\int_{-1}^{1} e^{\alpha x} dx} = \frac{e^{\alpha} + e^{-\alpha}}{e^{\alpha} - e^{-\alpha}} - \frac{1}{\alpha}$$
(4.18)

Tomando en cuenta que $\frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}} = \operatorname{coth} x$, la ecuación anterior toma la forma:

$$\overline{\mu}_{az} = \mu_a \left[\coth \alpha - \frac{1}{\alpha} \right] = \mu_a L(\alpha)$$
(4.19)

Donde $L(\alpha)$ es la *función Langevin*. En el caso límite cuando $\alpha >> 1 \Rightarrow L(\alpha) \rightarrow 1$, situación que se verifica para campos magnéticos relativamente altos y para temperaturas relativamente bajas; en este caso todos los momentos magnéticos atómicos se alinean en la dirección del campo magnético aplicado.

En cambio, para campos magnéticos relativamente bajos y temperaturas relativamente altas ($\alpha \ll 1$) se plantea una situación más interesante. En este caso

$$\coth \alpha \approx \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{3}\alpha \Rightarrow L(\alpha) = \frac{1}{3}\alpha$$

Reemplazando en la ecuación (4.19) se tiene que:

$$\vec{\mu}_{az} = \mu_a \frac{1}{3} \alpha = \frac{\mu_a^2 H}{3K_B T} = \frac{C}{T}$$
(4.20)

Ya que la magnetización del sistema de $n = \frac{N}{V}$ átomos o iones magnéticos es la suma de todos los momentos magnéticos atómicos, que a los efectos de este desarrollo los consideraremos iguales, tendremos entonces:

Reconocimiento-No comercial-Sin derivar

$$M = \sum_{i} \overline{\mu}_{i} = n\overline{\mu}_{az} = \frac{n\mu_{a}^{2}H}{3K_{B}T}$$
(4.21)

Aplicando a este caso la ecuación (4.14) obtenemos la susceptibilidad magnética:

$$\chi = \frac{n\mu_a^2}{3K_B T} = \frac{C}{T}$$
(4.22)

La ecuación (4.22) es la *Ley de Curie* donde $C = \frac{n\mu_a^2}{3K_B}$ es la *Constante de Curie*.

Esta ecuación reproduce satisfactoriamente el comportamiento de materiales en los cuales se puede despreciar las interacciones y las orientaciones discretas respecto al campo magnético aplicado de los átomos o iones magnéticos.

La figura (4.2) ilustra la dependencia con α de la función $L(\alpha)$. Resulta interesante analizar los casos extremos ($\alpha >> 1$ y $\alpha << 1$) señalados previamente: para $\alpha >> 1$ la función tiende de manera asintótica a 1, mientras que para $\alpha << 1$ varía linealmente (ecuación 4.20) con la pendiente de la recta tangente en el origen igual a 1/3 [4].



Fig.4.2: Función de Langevin.

4.5. Diamagnetismo y Paramagnetismo Atómico

Estudios detallados del átomo muestran que la energía de cada nivel depende del número cuántico n. Para un cierto valor de n valores del número cuántico l, (

l = 0,1,2,...n-1). Decimos entonces, que *l* es *n* veces degenerado y que para cada nivel *l*, tenemos, 2l+1 valores del número cuántico m_l ($m_l = -l,..,0..,l$). Si asumimos simetría esférica del campo electroestático, tenemos que \vec{L} y \vec{S} son constantes de movimiento que cumplen las siguientes relaciones cuánticas:



Cuando se toma en cuenta la interacción espín-órbita, (acoplamiento \vec{L} , \vec{S} o estructura fina), los vectores \vec{L} y \vec{S} no son constantes de movimiento. En este caso la cantidad física que se conserva es el vector $\vec{L} + \vec{S} = \vec{J}$. Las relaciones cuánticas son las siguientes:

$$VJ = (L+S),...,(L-S)$$
 Doigital ula Ve

 $J_z = \hbar M_J$. Con $M_J = -J_{,..., 0}$, J_z , es decir tenemos (2J+1) orientaciones posibles de J_z .

En el tratamiento relativista estas relaciones indican el desdoblamiento en los niveles energéticos, ya que para campo magnético externo nulo la degeneración del estado base del sistema es (2J+1). Esta degeneración de \vec{J} puede eliminarse introduciendo en el sistema un campo magnético externo. El diagrama energético para el átomo en estas condiciones se observa en la figura (4.3).

Reconocimiento-No comercial-Sin derivar



Fig.4.3: Diagrama de energía para el estado base de un átomo.

Cada nivel E_{LS} está (2L+1)(2S+1) veces degenerado y por ende la pareja L, S establece la degeneración; mientras que el valor de la energía lo determina L. En consecuencia, en ausencia de un campo magnético externo el estado base está (2J+1) veces degenerado. Las diferentes orientaciones de los vectores \vec{L} y \vec{S} determinan la degeneración (2L+1)(2S+1) en cada nivel E_{LSJ} . Nuevamente se tiene que la aplicación de un campo magnético externo elimina la degeneración en cada nivel E_{LSJ} desdoblándolo. De lo anterior concluimos que al estudiar los fenómenos magnéticos debemos tomar en cuenta la contribución de los (2J+1) niveles en los que se desdobla cada nivel E_{LSJ} .

Veamos a continuación un breve resumen del comportamiento de los átomos o iones magnéticos, aislados no interactuantes, en el interior de un campo magnético uniforme de intensidad *H*. Consideremos además el caso en que sólo el multiplete del estado base está ocupado. Para un átomo o ión magnético con *Z* electrones, sometido a un campo magnético externo constante el Hamiltoniano \hat{H} está dado por [5,6]:

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \sum_{\alpha} \left(\hat{p}_{\alpha} + \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{r}_{\alpha}) \right)^2 + U + \frac{e\hbar}{mc} \vec{H} \cdot \hat{S}$$
(4.23)

Donde el primer término corresponde a la energía cinética total del átomo, *m* es la masa del electrón, \vec{A} es el potencial vectorial $\vec{A}(\vec{r}_{\alpha}) = \frac{1}{2} (\hat{H} \times \vec{r}_{\alpha})$, U es la energía de

interacción de los electrones con su núcleo y entre sí, y el último término es la energía de interacción de los espines de los Z electrones con el campo magnético aplicado. Tomando en cuenta que \hat{p}_{α} y $\vec{A}(\vec{r}_{\alpha})$ conmutan entre sí, se tiene que:

$$\hat{H} = \left[\frac{1}{2m}\sum_{\alpha}\hat{p}_{\alpha}^{2} + U\right] + \frac{e}{mc}\sum_{\alpha}\vec{A}(\vec{r}_{\alpha})\hat{p}_{\alpha} + \frac{e^{2}}{2mc^{2}}\vec{A}^{2}(\vec{r}_{\alpha}) + \frac{e\hbar}{mc}\sum_{\alpha}\hat{S}_{\alpha}$$
(4.24)

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \frac{e}{mc} \sum_{\alpha} \vec{A}(\vec{r}_{\alpha}) \hat{p}_{\alpha} + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}^2(\vec{r}_{\alpha}) + \frac{e\hbar}{mc} \sum_{\alpha} \hat{S}_{\alpha}$$
(4.25)

Además como:
$$\sum_{\alpha} \vec{A} \hat{p}_{\alpha} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \left(\vec{H} \times \vec{r}_{\alpha} \right) \hat{p}_{\alpha} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \vec{H} \left(\vec{r}_{\alpha} \times \vec{p}_{\alpha} \right) = \frac{1}{2} \hbar \sum_{\alpha} \vec{H} \hat{L}_{\alpha} = \frac{1}{2} \hbar \vec{H} \hat{L},$$

Sustituyendo y reorganizando términos se obtiene finalmente:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \mu_B (\hat{L} + 2\hat{S}) \hat{H} + \frac{e^2}{8mc^2} \sum_{\alpha} \left| \vec{H} \times \vec{r}_{\alpha} \right|^2$$

$$Donde \quad \mu_B = \frac{e\hbar}{2mc} = 9,274015 \times 10^{-21} \frac{erg}{G} \text{ es el magnetón de Bohr. En esta última ecuación el término } \hat{H}_0 \text{ es el Hamiltoniano del sistema no perturbado; mientras que el}$$

segundo y tercer término, corresponden a las propiedades paramagnéticas y a los efectos diamagnéticos del sistema, respectivamente.

Finalmente, si redefinimos $-\mu_B(\hat{L}+2\hat{S}) \equiv \hat{\mu}_{at}$, encontramos una analogía clásica con la energía de una espira en un campo magnético externo constante $U = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}$.

4.6. Función de Brillouin. Susceptibilidad Paramagnética

Supongamos que la contribución de los términos adicionales de \hat{H}_0 en la ecuación (4.26) son pequeños tales que pueden ser considerados como términos

perturbativos. Aplicando la teoría de perturbaciones hasta segundo orden de aproximación tenemos:

$$E_{LSJM_{J}} = \left\langle LS00 \middle| \hat{H}_{0} \middle| LS00 \right\rangle + \mu_{B} \left\langle LSJM_{J} \middle| (\hat{L} + 2\hat{S}) \cdot \vec{H} \middle| LSJM_{J} \right\rangle +$$

$$+ \mu_{B} \sum_{J' \neq J} \sum_{M'_{J'}} \frac{\left| \left\langle LSJM_{J} \middle| (\hat{L} + 2\hat{S}) \cdot \vec{H} \middle| LSJ'M'_{J'} \right\rangle \right|^{2}}{E_{LSJ} - E_{LSJ'}} +$$

$$+ \frac{e^{2}}{8mc^{2}} \left\langle LSJM_{J} \middle| \sum_{\alpha} \vec{H} \times \vec{r}_{\alpha} \middle|^{2} LSJM_{J} \right\rangle$$

$$(4.27)$$

Si consideramos ahora solo los términos lineales en *H* de la ecuación anterior, los cuales reflejan el comportamiento paramagnético en los materiales; y teniendo en cuenta que $\vec{L} + \vec{S} = \vec{J}$ y $\vec{H} = H\hat{z}$, entonces:

$$\hat{H} - \hat{H}_{0} \equiv \Delta E_{LSJM_{J}} = \mu_{B} H \left\langle LSJM_{J} \middle| \hat{J}_{z} + \hat{S}_{z} \middle| LSJM_{J} \right\rangle = \mu_{B} H \left(M_{J} + \overline{S}_{z} \right)$$
(4.28)

El teorema de Wigner-Eckart establece que: los elementos de matriz de un operador vectorial en la base de funciones propias, $(J^2 y J_z)$, para un determinado valor de J son proporcionales a los elementos de matriz del operador J. En este caso, podemos utilizar este teorema para determinar \overline{S}_z :

$$\overline{S}_{z} = \left\langle LSJM_{J} | \hat{S}_{z} | LSJM_{J} \right\rangle = const(LSJ) \left\langle LSJM_{J} | \hat{J}_{z} | LSJM_{J} \right\rangle = const(LSJ)M_{J}$$
(4.29)

Sustituyendo esta última expresión en (4.28) encontramos:

$$\Delta E_{LSJM_{J}} = \mu_{B} H (1 + const(LSJ)) M_{J} = \mu_{B} H g M_{J}$$

$$(4.30)$$

Donde: $1 + const(LSJ) \equiv g$, el cual se denomina como factor giromagnético que depende de los números cuánticos *L*, *S*, *J*:

68

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$
(4.31)

El cambio de energía dado por la ecuación (4.30), se utiliza para encontrar la función de partición del sistema, ec. (4.5), y así hallar una expresión de la magnetización *M*, ec. (4.13). Considerando que $\Delta E_{LSJM_J} = E_r$, la función de partición es:

$$z = \sum_{M_J = -J}^{J} e^{-\beta g \mu_B H M_J} = \sum_{M_J = -J}^{J} e^{-\alpha M_J} = e^{\alpha J} + e^{\alpha (J-1)} + e^{\alpha (J-2)} + \dots + e^{-\alpha J}$$
(4.32)

Con: $\beta g \mu_B H \equiv \alpha$. Esta última ecuación es una progresión geométrica de *n* términos con n = (2J+1). Tomando en cuenta que:

$$S_n = S_{2J+1} = z = \frac{a_1(q^n - 1)}{q}$$

Donde *n* es el número de términos, a_1 y $q = \frac{a_{n+1}}{a_n} = \frac{a_2}{a_1} = e^{-\alpha}$ son respectivamente el

primer término y la razón de la progresión, obtenemos:

$$z = \frac{e^{\alpha(J+1/2)} - e^{-\alpha(J+1/2)}}{e^{\alpha/2} - e^{-\alpha/2}} = \left(e^{\beta g \mu_B H(J+1/2)} - e^{-\beta g \mu_B H(J+1/2)}\right) \cdot \frac{1}{e^{\beta g \mu_B H/2} - e^{-\beta g \mu_B H/2}}$$
(4.33)

Sustituyendo esta última expresión en la ecuación (4.13) tenemos:

$$M = g\mu_B (J+1/2) \cdot \frac{e^{\beta g\mu_B H (J+1/2)} + e^{-\beta g\mu_B H (J+1/2)}}{e^{\beta g\mu_B H (J+1/2)} - e^{-\beta g\mu_B H (J+1/2)}} - \frac{g\mu_B}{2} \cdot \frac{e^{\beta g\mu_B H/2} + e^{-\beta g\mu_B H/2}}{e^{\beta g\mu_B H/2} - e^{\beta g\mu_B H/2}}$$
(4.34)

Dado que $\operatorname{coth} x = \frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}}$ podemos entonces escribir:

69

$$M = g\mu_B J\left\{ \left(\frac{2J+1}{2J}\right) \operatorname{coth}\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J}\operatorname{coth}\left(\frac{1}{2J}x\right) \right\}$$
(4.35)

Con $x = \frac{g\mu_B JH}{K_B T}$ y donde el segundo factor es la *Función de Brillouin B_J(x)* definida

como:

$$B_J(x) = \left(\frac{2J+1}{2J}\right) \operatorname{coth}\left(\frac{2J+1}{2J}x\right) - \frac{1}{2J}\operatorname{coth}\left(\frac{1}{2J}\right)$$
(4.36)

La Figura (4.4) muestra la gráfica del momento magnético (magnetización) en función de B/T (B = H) para diferentes iones magnéticos. La línea continua corresponde al ajuste de los resultados experimentales a una función de Brillouin apropiada [6]. De esta manera que, si consideramos solo la contribución lineal en H, tenemos que la magnetización es:



Fig.4.4: Momento magnético versus H/T. La línea continua es la función de Brillouin.

Si analizamos los casos extremos de la ecuación (4.37), tenemos que para x>>1(altos campos magnéticos y/o bajas temperaturas), la función de Brillouin tiende a 1, entonces: $M = g\mu_B J$, lo cual corresponde físicamente a la saturación de todos los momentos magnéticos del sistema (los momentos magnéticos se orientan paralelamente al campo aplicado). Mientras que, x<<1 (bajos campos y/o altas temperaturas), coth $\alpha \approx \frac{1}{\alpha} + \frac{1}{3}\alpha$, y por tanto la magnétización es:

$$M = \frac{g^2 \mu_B^2 J (J+1)}{3K_B T} H$$
(4.38)

Mediante la ecuación (4.14) llegamos a la ley de Curie:

$$\chi = \frac{g^2 \mu_B^2 J (J+1)}{3K_B T} = \frac{C}{T}$$
(4.39)

Donde *C* es la *Constante de Curie:*

$$C = \frac{g^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3K_B}$$
(4.40)

Una manera alternativa de expresar la susceptibilidad paramagnética es la siguiente:

$$\chi = \frac{\left(g\mu_B\sqrt{J(J+1)}\right)^2}{3K_BT} = \frac{\left(p_{eff}\,\mu_B\right)^2}{3K_BT} = \frac{\mu_{eff}^2}{3K_BT}$$
(4.41)

Donde $\mu_{eff} = g\sqrt{J(J+1)}\mu_B$ es el momento magnético efectivo (en magnetotes de Bohr) y p_{eff} es el número efectivo de magnetones de Bohr. Para un sistema con $n = \frac{N}{V}$ átomos o iones magnéticos por unidad de volumen la ecuación (4.39) toma la forma:

$$\chi = \frac{ng^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3K_B T}$$
(4.42)

Si se grafican los resultados experimentales del inverso de la susceptibilidad magnética χ^{-1} en función de la temperatura *T*, con la ecuación (4.42) para elementos paramagnéticos (tierras raras y algunos metales de transición) se obtiene un ajuste muy satisfactorio y de la pendiente de la recta podemos obtener el valor de p_{eff} . En particular, se ha determinado experimentalmente que el comportamiento de ión de Fe, obedece la ley de Curie y el valor de p_{eff} obtenido se corresponde con el caso en que L=0 y por tanto J=S=2. En este caso se habla de bloqueo (*quenching*) del momento angular orbital, que no es más que un ejemplo particular del fenómeno general de *desdoblamiento de campo cristalino*.

4.7. Ferromagnetismo. Ley de Curie-Weiss. Teoría de Campo Medio.

En el desarrollo discutido anteriormente no tomamos en cuenta las interacciones mutua entre los *n* átomos o iones magnéticos integrantes del sistema. Esta suposición es válida para sistemas, como por ejemplo gases nobles y halógenos alcalinos, en los cuales la separación entre los átomos o iones magnéticos es considerable, de manera que efectivamente podamos obviar su interacción recíproca. Pero en un gran número de casos esta consideración no es correcta y por ende la teoría anterior no es aplicable. Cabe resaltar que, en este modelo en ausencia de campo magnético externo no tenemos magnetización.

Existen sistemas en los que en ausencia de campo magnético externo los momentos magnéticos se orientan al azar, y por tanto, el momento magnético neto y la magnetización son nulos. Cuando se aplica un campo magnético externo, estos momentos tienden a alinearse en la dirección del campo originando un momento magnético neto y una imanación no nula. Si estos momentos magnéticos atómicos no interaccionan entre sí, o si esta interacción es muy débil, la ecuación (4.42) reproduce muy bien la dependencia con la temperatura de la susceptibilidad paramagnética.

Existen otras substancias en las cuales, los átomos paramagnéticos se agrupan
para formar pequeños *dominios magnéticos* en los cuales el momento magnético neto es diferente de cero. En cada uno de estos dominios, todos los momentos magnéticos están alineados y en sus fronteras hay cierta energía potencial, pero la formación de dominios está compensada por la ganancia en entropía. A estas substancias que, aun en ausencia de campo magnético externo tienen un momento magnético permanente y una magnetización no nula (*imanación espontánea*), se las denomina substancias polares. Cuando a estas substancias, se aplica un campo magnético externo los límites de los dominios magnéticos en el interior de cada dominio en la dirección del campo aplicado. Este grado de alineación es grande incluso para campos externos pequeños y el campo magnético interno del material es mucho mayor que el externo.

En estos materiales los momentos magnéticos interaccionan fuertemente produciendo un acoplamiento que hace que se orienten en la dirección del campo magnético aplicado (*materiales ferromagnéticos FM*). En cambio, si el ordenamiento de todos los momentos magnéticos de una substancia, se da en la misma dirección pero se alternan en sentido, hablamos de *materiales antiferromagnéticos (AF) y ferrimagnéticos*. El ferrimagnetismo se da en sistemas en los que una interacción antiferromagnética entre momentos magnéticos de diferente magnitud implica un momento magnético resultante no nulo.

En los tres casos, la interacción se destruye a alta temperatura por efecto de la agitación térmica K_BT (entropía). La temperatura por encima de la cual se rompe el ferromagnetismo se denomina *temperatura de Curie*; mientras que la correspondiente a la ruptura del Antiferromagnetismo se llama *Temperatura de Néel*. Para temperaturas superiores a la temperatura crítica, como ya señalamos se destruye el orden ferro o antiferromagnético y el comportamiento pasa a ser paramagnético.

En consecuencia, surgen algunas preguntas, entre las cuales podemos mencionar: ¿Cómo explicar la magnetización espontánea que presentan estos materiales?, y ¿Cómo explicar que aun para campos magnéticos externos pequeños se produzcan momentos magnéticos mucho mayores que los correspondientes a materiales paramagnéticos?, Weiss [5] propuso dos hipótesis, para explicar esta situación:

- En estos materiales, de dimensiones macroscópicas, se forman pequeños dominios los cuales están espontáneamente magnetizados.
- Dentro de cada dominio la magnetización espontánea es originada por un *campo* molecular o efecto cooperativo que tiende a alinear los momentos magnéticos de

los átomos. Es decir, existe alguna clase de interacción entre los átomos la cual produce la tendencia de la alineación de los momentos magnéticos.

Weiss propone una descripción fenomenológica de la magnetización espontánea [7], con la idea de un *campo molecular* H_m :

$$\vec{H}_m = \vec{H} + \gamma \vec{M} \tag{4.43}$$

Donde el segundo término denominado *campo de intercambio o campo de Weiss* describe el efecto cooperativo y γ es la *constante de campo molecular*. Es conveniente discutir la teoría de campo molecular de ferromagnetos en dos regiones: la región de magnetización espontánea y la región paramagnética.

4.7.1. Región de Magnetización Espontánea

Para el caso más general se asume que el sistema de átomos tiene un momento magnético angular total \vec{J} . En esta región \vec{M} es paralelo a \vec{H} y $\vec{H} = \vec{0}$. Las ecuaciones de magnetización espontánea de un ferromagneto pueden ser derivadas reemplazando \vec{H} por \vec{H}_m en la ecuación (4.37):

$$M = g\mu_B JB_J(x) \Longrightarrow \frac{M(T)}{M(0)} = B_J(x)$$
(4.44)

Donde el argumento de la función de Brillouin es:

$$x \equiv \frac{g\mu_B J (H + \gamma M)}{K_B T}$$
(4.45)

Con $M(0) = g\mu_B J$ el cual corresponde a la máxima magnetización posible. En la región de magnetización espontánea H = 0 y de la ecuación (4.45), se obtiene:

Reconocimiento-No comercial-Sin derivar

74

$$\Rightarrow \frac{M(T)}{M(0)} = \frac{K_B T}{\mu_B^2 g^2 J^2 \gamma} x \tag{4.46}$$

Dado que las ecuaciones (4.44) y (4.46) deben satisfacerse simultáneamente, la magnetización M a una temperatura particular T corresponde a la intersección de ambas curvas. Estos puntos de intersección corresponden a la magnetización espontánea. Este método gráfico con el que se resuelve este sistema de ecuaciones, se muestra esquemáticamente en la figura (4.5). Es claro que, para $T=T_f$ la línea recta (ecuación 4.4) es tangente en el origen a la función de Brillouin (ecuación 4.46). Es precisamente a esta temperatura crítica T_f que se produce la transición del estado paramagnético al ferromagnético. Para temperaturas inferiores a la temperatura crítica $T < T_f$, las curvas se cruzan en dos puntos; en el origen y en un valor diferente de cero igual a $\frac{M(T)}{M(0)}$ donde es estable la magnetización. En este caso, existe magnetización espontánea aun en ausencia de campo magnético externo. Por otra parte, para temperaturas superiores a la temperatura crítica $T > T_f$, no se tiene magnetización espontánea.



Fig. 4.5: Ilustración del método utilizado para la determinación de la magnetización espontánea a una temperatura T.

Si desarrollamos la función de Brillouin para x << 1 y nos quedamos solo con los dos primeros términos: $B_J(x) = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} + \dots = \frac{J+1}{3J}x$ y sustituyendo en la ecuación (4.44) obtenemos:

$$M = \frac{1}{3}\mu_B g(J+1)x$$
 (4.47)

Igualando las pendientes para M(T) correspondientes a las ecuaciones (4.46) y (4.47) obtenemos entonces una relación entre T_f y γ :

$$T_{f} = \frac{\mu_{B}^{2} g^{2} J (J+1)}{3K_{B}} \gamma$$
(4.48)

El valor de T_f se puede determinar experimentalmente y mediante la ecuación (4.48) podemos calcular γ . Así mismo, sustituyendo γ en la ecuación (4.46) se tiene que:

$$\frac{M(T)}{M(0)} = \frac{J+1}{3J} \left(\frac{T}{T_f}\right) x \tag{4.49}$$

Podemos determinar la variación de
$$\frac{M(T)}{M(0)}$$
 como función de $\frac{T}{T_f}$ con la ayuda
del método gráfico descrito anteriormente o por sustituciones algebraicas. Así, por
ejemplo para un valor particular de J, la gráfica de $\frac{M(T)}{M(0)}$ versus $\frac{T}{T_f}$ es una curva
universal, que mostramos en la figura (4.6) para $J=1/2$, $J=1$ y $J=\infty$. Para temperaturas
inferiores a la temperatura crítica ($T < T_f$), la ecuación (4.49) es sumamente útil, ya que
en este rango la susceptibilidad ya no es un parámetro útil pues depende de la dirección
del campo magnético externo y de la manera como es aplicado (enfriamiento sin campo
magnético aplicado ZFC o enfriamiento con campo magnético aplicado FC).

Reconocimiento-No comercial-Sin derivar

76



Fig. 4.6: Magnetización espontánea como función de la temperatura T. La curva continua es obtenida de la teoría mientras que los puntos representan datos experimentales.

4.7.2. Región Paramagnética

En esta región tendremos magnetización solo si se aplica un campo magnético externo. Para temperaturas superiores a la temperatura crítica T_f , la magnetización espontánea es cero. Si el campo magnético externo H es lo suficientemente pequeño de manera tal que podemos despreciar los efectos de saturación, tenemos que x <<1 y por tanto $B_J(x) = \frac{J+1}{3J}x$. La magnetización se obtiene entonces, sustituyendo este resultado y x (ecuación 4.45) en la ecuación (4.44):

$$M = \frac{1}{3}\mu_B g(J+1)x = \frac{\mu_B^2 g^2 J(J+1)}{3K_B T} (H+\gamma M)$$
(4.50)

Resolviendo para M obtenemos:

$$M\left(T - \frac{\mu_{B}^{2}g^{2}J(J+1)}{3K_{B}}\gamma\right) = \frac{\mu_{B}^{2}g^{2}J(J+1)}{3K_{B}}H = \frac{C}{T-\theta}H$$
(4.51)

Donde C es la *constante de Curie-Weiss* y θ la *temperatura de Curie:*

$$C = \frac{\mu_B^2 g^2 J(J+1)}{3K_B}$$
(4.52)

$$\theta = \frac{\mu_B^2 g^2 J (J+1)}{3K_B} \gamma \tag{4.53}$$

Comparando esta expresión de θ con la ecuación (4.48), encontramos que la teoría de Weiss predice que $\theta = T_{f}$. Tomando en cuenta la ecuación (4.14) tenemos la *ley de Curie-Weiss:*

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \tag{4.54}$$

Se observa que para temperaturas por encima de T_f la dependencia con T de $1/\chi$ es lineal, en un amplio rango, y su intersección con el eje T es igual a θ . Por lo tanto, en esta región la ley de Curie-Weiss describe los resultados experimentales de manera exacta. No obstante, en el rango cercano a la temperatura crítica T_f generalmente encontramos una ligera curvatura cóncava y θ no coincide con T_f . Por esta razón a θ frecuentemente se le llama *Temperatura de Curie paramagnética*. La figura (4.7) refleja el comportamiento de $1/\chi$ versus T. La curvatura observada cerca de la temperatura crítica es consistente con la teoría de Stoner del ferromagnetismo.



Fig.4.7: $1/\chi$ versus T para un material ferromagnético. T_f es la temperatura crítica ferromagnética, mientras que θ es la temperatura de Curie-Weiss paramagnética.

La temperatura de Curie θ está intimamente relacionada con la intensidad de la interacción (*interacción de intercambio*) entre los momentos magnéticos y su signo depende de la tendencia de dicha interacción a alinear los espines adyacentes paralela o antiparalelamente.

En el caso de materiales ferromagnéticos $\theta > 0$ (*alineación paralela*) y para T=0, la ecuación (4.54) diverge. Es precisamente a esta temperatura donde ocurre la transición del estado paramagnético (*desordenado*) al estado ferromagnético (*estado ordenado a largo alcance*).

Para materiales paramagnéticos, $\theta = 0$ (la gráfica de $1/\chi$ versus *T* pasa por el origen) y la ecuación (4.54) se reduce a la ecuación (4.22).

Finalmente, como será discutido más adelante, en el caso de materiales antiferromagnéticos, que presentan también orden a largo alcance, $\theta < 0$ (*alineación antiparalela de los espines adyacentes*); aunque la ecuación (4.54) no diverge para $T=\theta$, la temperatura a la cual se produce la transición del estado paramagnético al estado antiferromagnético conocida como *Temperatura de Néel* T_N y es cercana en valor absoluto a θ ($T_N = \theta$). En la figura (4.8) se muestra el comportamiento de $1/\chi$ como función de la temperatura para los casos mencionados:



Fig.4.8: El inverso de χ como función de la temperatura T para antiferromagnetos ($\theta < 0$), paramagnetos ($\theta = 0$) y ferromagnetos ($\theta > 0$).

La teoría del campo molecular de Weiss describe satisfactoriamente las observaciones experimentales. Sin embargo, no profundiza ni explica el origen de este campo. En 1928 Heinserberg explicó el origen del campo molecular en términos de una *interacción de intercambio* entre los electrones; subrayando que el mecanismo de alineamiento de los espines no es de origen magnético, sino esencialmente consecuencia del *principio de exclusión de Pauli*. Si la integral de intercambio J_{ij} entre espines es positiva le asociamos un estado ferromagnético, se J_{ij} es negativa le asociamos un estado ferromagnético, se encuentra una breve discusión acerca de la interacción de intercambio.

4.8. Antiferromagnetismo. Modelo de dos subredes. Temperatura de Néel.

La alineación paralela de los espines ocurre cuando la interacción de intercambio es positiva. Esta interacción fue descrita mediante la introducción de un campo molecular cuya dirección coincide con la magnetización local cercana a un átomo magnético $(\vec{H}_m = \vec{H} + \gamma \vec{M})$. Cuando la interacción de intercambio entre los átomos o iones magnéticos es tal que favorece la alineación antiparalela de los espines, a bajas temperaturas se estructura un orden de largo alcance en el cual los espines adyacentes paralelos y antiparalelos se alternan, produciéndose una magnetización macroscópica neta nula, se dice entonces que el material es *Antiferromagnético*. En la figura (4.9) muestra un diagrama esquemático de la alineación de los espines adyacentes para un material antiferromagnético.



Fig. 4.9: Diagrama esquemático de la alineación de espines adyacentes en un material antiferromagnético.

Reconocimiento-No comercial-Sin derivar

80

La dependencia de la magnetización \vec{M} con el campo magnético externo aplicado \vec{H} para antiferromagnetos es similar a la observada en materiales paramagnéticos (ausencia de histéresis). No obstante, es importante señalar que el origen de este comportamiento para los antiferromagnéticos difiere totalmente respecto al asociado con los paramagnetos de Curie. En la figura (4.10) se observa la dependencia con la temperatura de susceptibilidad 1/ χ para estos materiales.

Tal como se mencionó anteriormente la *Temperatura de Néel (T_N)*, es la temperatura donde se produce una transición de fase del estado paramagnético (desordenado) al estado antiferromagnético (ordenado y de largo alcance). De manera similar a los ferromagnetos, para temperaturas inferiores a T_N ($T < T_N$), tenemos un orden antiferromagnético, mientras que para temperaturas por encima a esta temperatura la agitación térmica rompe este ordenamiento originando así un comportamiento paramagnético de Curie-Weiss con $\theta = -T_N$.



Fig.4.10: Susceptibilidad χy su inverso $1/\chi$ como función de la temperatura para un antiferromagneto.

4.8.1. Modelo de dos subredes

En el modelo del Antiferromagnetismo propuesto por Néel partimos de una estructura cristalina con dos tipos de átomos A y B, agrupados en dos subredes, de tal manera que la interacción provoca que los espines de los átomos A se orienten antiparalelamente respecto a los espines de los átomos B de la otra subred. En este

modelo se asume en primer lugar que los vecinos más cercanos del átomo A son los átomos B y viceversa, en segundo lugar que las interacciones interatómicas pueden ser representadas una vez más por un campo molecular, pero con un coeficiente de signo opuesto al del ferromagnetismo. Un ejemplo de un material antiferromagnético es la estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc), la cual se muestra en la figura (4.11), donde los átomos A de los vértices del cubo forman una subred, mientras que los átomos B en los centros del cubo forman la otra.



Fig. 4.11: Red Cúbica Centrada en el Cuerpo (bcc).

Consideremos un material como el mencionado arriba con dos tipos de átomos A y *B* distribuidos en dos subredes. El campo molecular \vec{H}_{mA} que actúa sobre un átomo *A* es:

$$\vec{H}_{mA} = -\gamma_{AB}\vec{M}_B - \gamma_{AA}\vec{M}_A \tag{4.55}$$

Donde \overline{M}_A y \overline{M}_B son las magnetizaciones en las subredes *A* y *B*, respectivamente; γ_{AB} es la constante del campo molecular correspondiente a la interacción del átomo *A* con su primer vecino (el átomo *B*); γ_{AA} es la constante del campo molecular debido a la interacción del átomo *A* con su vecino más próximo (otro átomo *A*). De manera similar, el campo molecular \overline{H}_{mB} que actúa sobre *B* es:

$$\vec{H}_{mB} = -\gamma_{BA}\vec{M}_A - \gamma_{BB}\vec{M}_B \tag{4.56}$$

Reconocimiento-No comercial-Sin derivar

82

Suponiendo que el mismo tipo de átomo magnético ocupa los sitios *A* y *B* se tiene: $\gamma_{AA} = \gamma_{BB} = \gamma$; $\gamma_{AB} = \gamma_{BA} = \beta$; donde además $\beta > \gamma$. En este caso se tendrá que:

$$\vec{H}_{mA} = -\beta \vec{M}_B - \gamma \vec{M}_A \tag{4.57}$$

$$\vec{H}_{mB} = -\beta \vec{M}_A - \gamma \vec{M}_B \tag{4.58}$$

Cuando se aplica un campo magnético externo de intensidad *H*, tenemos que las expresiones respectivas del campo total para cada una de las subredes son:

$$\vec{H}_A = \vec{H} - \beta \vec{M}_B - \gamma \vec{M}_A \tag{4.59}$$

$$\vec{H}_{B} = \vec{H} - \beta \vec{M}_{A} - \gamma \vec{M}_{B} \tag{4.60}$$

La interacción entre los primeros vecinos es antiferromagnética y por lo tanto la constante de campo molecular β es positiva (el signo negativo ya lo incluimos en las ecuaciones). Por su parte, γ puede ser positivo, negativo o cero, dependiendo del material en consideración. En el equilibrio térmico las magnetizaciones correspondientes a las subredes son respectivamente:

$$\vec{M}_{A} = \frac{1}{2} Ng\mu_{B}\vec{J}B_{J}\left(\frac{\mu_{B}g\vec{J}}{K_{B}T}\vec{H}_{A}\right) = \frac{1}{2} Ng\mu_{B}\vec{J}B_{J}(x_{A})$$

$$(4.61)$$

$$\vec{M}_{B} = \frac{1}{2} Ng\mu_{B}\vec{J}B_{J}\left(\frac{\mu_{B}g\vec{J}}{K_{B}T}\vec{H}_{B}\right) = \frac{1}{2} Ng\mu_{B}\vec{J}B_{J}(x_{B})$$

$$(4.62)$$

Donde *N* es el número total de átomos o iones magnéticos con un momento dipolar permanente por unidad de volumen (asumimos el mismo número en cada subred), B_J es la función de Brillouin (ver ecuación 4.36), y donde los argumentos de la función de Brillouin son:

$$x_A = \frac{\mu_B g}{K_B T} \vec{J} H_A \tag{4.63}$$

83

$$x_B = \frac{\mu_B g}{K_B T} \vec{J} H_B \tag{4.64}$$

Susceptibilidad Magnética por encima de la temperatura de Néel (T>T_N):

Aunque en este caso no tenemos un ordenamiento antiferromagnético una pequeña magnetización es inducida por el campo magnético externo aplicado. En esta región, (x << 1), la función de Brillouin puede ser reemplazada por: $B_J(x) = \frac{J+1}{3J}x$. A partir de (4.61) y (4.62) obtenemos:

$$\vec{M}_{A} = \frac{Ng^{2}\mu_{B}^{2}J(J+1)}{6K_{B}T}\vec{H}_{A}$$
(4.65)

$$\vec{M}_{B} = \frac{Ng^{2}\mu_{B}^{2}J(J+1)}{6K_{B}T}\vec{H}_{B}$$
(4.66)

Ya que en esta región \vec{H} , \vec{M}_A y \vec{M}_B son paralelos y tomando en cuenta las ecuaciones (4.61) y (4.62) se tiene que:

$$M_{A} = \frac{Ng^{2}\mu_{B}^{2}J(J+1)}{6K_{B}T}(H - \beta M_{B} - \gamma M_{A})$$
(4.67)

$$M_{B} = \frac{Ng^{2}\mu_{B}^{2}J(J+1)}{6K_{B}T} (H - \beta M_{A} - \gamma M_{B})$$
(4.68)

La magnetización total será entonces:

$$M_{A} + M_{B} = \frac{Ng^{2}\mu_{B}^{2}J(J+1)}{6K_{B}T} [2H - (\gamma + \beta)M_{A} - (\gamma + \beta)M_{B}]$$
(4.69)

Teniendo en cuenta que $M = M_A + M_B$ se encuentra que:

84

$$M = \frac{Ng^{2}\mu_{B}^{2}J(J+1)}{6K_{B}T} [2H - (\gamma + \beta)M]$$

Resolviendo para M obtenemos finalmente:

$$M = \frac{C}{T - \theta} H \tag{4.70}$$

Por lo tanto la susceptibilidad paramagnética esta dada por:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \tag{4.71}$$

Donde:

$$C = \frac{N\mu_{B}^{2}g^{2}J(J+1)}{3K_{B}}$$
bdigital ula (4.72)

$$\theta = \frac{C}{2}(\gamma + \beta)$$
(4.73)

Obsérvese, que puesto que $\beta > 0$, $\gamma < 0$, y $\beta > \gamma$, entonces θ siempre es positivo.

Temperatura de Néel:

Por debajo de la temperatura de Néel ambas subredes poseen magnetizaciones espontáneas (H = 0) de igual magnitud. Podemos determinar la temperatura crítica a la cual la magnetización espontánea de una de las subredes desaparece mediante la ecuación (4.65) o empleando el mismo método del caso ferromagnético con la función de Brillouin.

Una manera alternativa consiste en considerar que las ecuaciones (4.67) y (4.68) son válidas cerca de T_N y que H = 0. En ese caso, tenemos:

85

$$M_{A} = \frac{C}{2T_{N}} \left(-\gamma M_{A} - \beta M_{B} \right) \Longrightarrow M_{A} \left(1 + \frac{C}{2T_{N}} \gamma \right) + M_{B} \frac{C}{2T_{N}} \beta = 0$$

$$(4.74)$$

$$M_{B} = \frac{C}{2T_{N}} \left(-\beta M_{A} - \gamma M_{B} \right) \Longrightarrow M_{A} \frac{C}{2T_{N}} \beta + M_{B} \left(1 + \frac{C}{2T_{N}} \gamma \right) = 0$$

$$(4.75)$$

Para que las magnetizaciones \vec{M}_A y \vec{M}_B no sean nulas, justo para $T \approx T_N$, el determinante de los coeficientes de M_A y M_B debe ser igual a cero. Aplicando esta condición se obtiene:

$$\begin{vmatrix} 1 + \frac{C}{2T_N} \gamma & \frac{C}{2T_N} \beta \\ \frac{C}{2T_N} \beta & 1 + \frac{C}{2T_N} \gamma \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow T_N = \frac{C}{2} (\beta - \gamma)$$
(4.76)

A partir de la ec. (4.73) encontramos la relación entre la temperatura paramagnética de Curie θ y la temperatura de Néel T_N :

$$\frac{\theta}{T_N} = \frac{\beta + \gamma}{\beta - \gamma} \tag{4.77}$$

Por lo tanto, tenemos que si $\gamma = 0$, entonces $T_N = \theta$. Por otra parte, si $\gamma > 0$, en ese caso $\theta > T_N$. Además, obsérvese que hay un límite superior para la razón θ/T_N , ya que si γ es mucho mayor que β , el arreglo asumido de dos subredes se hace inestable.

Susceptibilidad magnética por debajo de la temperatura de Néel (T<T_N):

En este rango de temperaturas en ausencia de campo, las magnetizaciones de las dos subredes \vec{M}_A y \vec{M}_B son antiparalelas. Asumimos que la anisotropía cristalina uniaxial es despreciable (el campo de anisotropía mucho menor que el campo molecular) y que solo determina la dirección común de \vec{M}_A y \vec{M}_B . Si aplicamos un campo magnético externo cuya dirección forma un ángulo con el eje de fácil

magnetización (eje fácil), en ese caso la susceptibilidad tiene dos componentes que dependen de la dirección respecto al eje fácil del campo aplicado, que denominaremos susceptibilidad paralela y susceptibilidad perpendicular:

o Susceptibilidad paralela

Si suponemos que el campo \vec{H} es paralelo a \vec{H}_{mA} y antiparalelo a \vec{H}_{mB} . De las ecuaciones (4.59) y (4.60) obtenemos:

$$\vec{H}_{A} = H\hat{H} - \gamma M_{A}\hat{H} + \beta M_{B}\hat{H}$$
(4.78)

$$\vec{H}_{B} = -H\hat{H} - \beta M_{A}\hat{H} + \gamma M_{B}\hat{H}$$
(4.79)

Así mismo, considerando que \vec{J} es paralelo a \vec{H} para el caso de \vec{M}_A y antiparalelo a \vec{H} para el caso de \vec{M}_B , entonces de las ecuaciones (4.63) y (4.64) quedan

como:

$$x_{A} = \frac{\mu_{B}gJ}{K_{B}T} (H - \gamma M_{A} + \beta M_{B})$$
(4.80)

$$x_{B} = \frac{\mu_{B}gJ}{K_{B}T} \left(H + \beta M_{A} - \gamma M_{B}\right)$$
(4.81)

Tomando en cuenta que en esta región la magnitud de $M_A = M_B = M_0$, tenemos que $x_A = -x_B = x_0$, donde:

$$x_0 = \frac{\mu_B g J}{K_B T} M_0 (\beta - \gamma) \tag{4.82}$$

Si los efectos de saturación no son importantes, podemos expandir la función de Brillouin en serie de Taylor en H en torno al punto x_0 hasta primer orden:

$$B_J(x_A) = B_J(x_0) + (x_A - x_0)B'_J(x_0) + \dots$$
(4.83)

87

$$B_{J}(x_{B}) = B_{J}(x_{0}) + (x_{B} - x_{0})B_{J}'(x_{0}) + \dots$$
(4.84)

Donde $B'_J(x_0)$ es la derivada de la función de Brillouin respecto a su argumento,

$$x_{A} - x_{0} = \frac{\mu_{B}gJ}{K_{B}T} \left[H + \gamma (M_{0} - M_{A}) + \beta (M_{B} - M_{0}) \right]$$
(4.85)

$$x_{B} - x_{0} = -\frac{\mu_{B}gJ}{K_{B}T} \left[H + \beta (M_{0} - M_{A}) + \gamma (M_{B} - M_{0}) \right]$$
(4.86)

Sustituyendo las ecuaciones (4.85) y (4.86) en (4.61) y (4.62), para H = 0 y considerando que la magnetización M en esta región está dada por $M_{II} = M_A - M_B$ se tiene:

$$M_{A} - M_{B} = \frac{N\mu_{B}^{2}g^{2}J^{2}}{2K_{B}T} [2H + (M_{B} - M_{A})(\gamma + \beta)]B'_{J}(x_{0})$$
(4.87)

$$\Rightarrow M_{II} = \frac{N\mu_{B}^{2}g^{2}J^{2}B'_{J}(x_{0})}{K_{B}T + \frac{1}{2}N\mu_{B}^{2}g^{2}J^{2}(\gamma + \beta)B'_{J}(x_{0})}H$$
(4.88)

Por lo tanto la expresión de la susceptibilidad paralela es:

$$\chi_{II} = \frac{N\mu_{B}^{2}g^{2}J^{2}B_{J}'(x_{0})}{K_{B}T + \frac{1}{2}N\mu_{B}^{2}g^{2}J^{2}(\gamma + \beta)B_{J}'(x_{0})}$$
(4.89)

Esta última expresión predice que $\chi_{ll} = 0$ en el cero absoluto. La razón física de esto, es que en la aproximación de la teoría de campo molecular, todos los momentos magnéticos atómicos se alinean paralelos o antiparalelos al campo externo aplicado a T=0. Cuando la temperatura T aumenta, la χ_{ll} también aumenta hasta alcanzar la temperatura de Néel.

• Susceptibilidad Perpendicular

Consideremos ahora, la situación en la que el campo magnético externo aplicado es perpendicular al eje fácil. En este caso, el campo aplicado produce un torque que tiende a rotar las magnetizaciones de las subredes, tal como se muestra en la figura (4.12). La magnitud de las magnetizaciones de las subredes crece con el campo magnético. Sin embargo, ya que el ángulo de rotación ϕ es normalmente pequeño, en primera aproximación podemos despreciar el incremento de las magnetizaciones de las subredes producto de este efecto.



En el equilibrio el torque total sobre la magnetización de cada subred debe ser igual a cero, por lo tanto:

$$\left|\vec{M}_{A}\times\left(\vec{H}+\vec{H}_{mA}\right)\right|=0 \Longrightarrow \left|\vec{M}_{A}\times\vec{H}-\beta\vec{M}_{A}\times\vec{M}_{B}\right|=0$$

$$\Rightarrow M_A H \cos \phi - \beta M_A M_B sen 2\phi = M_A H \cos \phi - 2\beta M_A M_B \cos 2\phi = 0$$

$$\Rightarrow 2M_B sen\phi = \frac{H}{\beta} \tag{4.90}$$

De donde, la magnetización neta en la dirección del campo es:

 $M = M_{A}sen\phi + M_{B}sen\phi = 2M_{B}sen\phi$

Puesto que $M_A = M_B$ y teniendo en cuenta la ecuación (4.90) obtenemos finalmente:

Reconocimiento-No comercial-Sin derivar

89

$$M_{\perp} = \frac{H}{\beta} \Longrightarrow \chi_{\perp} = \frac{1}{\beta}$$
(4.91)

Esto es, χ_{\perp} es una constante independiente de γ , la figura (4.13) muestra las curvas correspondientes a χ_{ll} y χ_{\perp} [5].



Susceptibilidad para Policristales

En el caso de materiales policristalinos o en muestras pulverizadas, es razonable asumir que las direcciones del eje fácil en el material están distribuidas al azar. En general, el campo magnético aplicado formará un ángulo θ con un cristalito o partícula de la muestra. En este caso, podemos calcular la susceptibilidad considerando las proyecciones del campo paralelo y perpendicular al eje fácil (o a \vec{M}):

$$\vec{M} \cdot \vec{H} = M_{\parallel} H \cos\theta + M_{\perp} H sen\theta \tag{4.92}$$

Considerando además que:
$$\chi_{ll} = \frac{M_{ll}}{H_{ll}} = \frac{M_{ll}}{H\cos\theta}$$
 y $\chi_{\perp} = \frac{M_{\perp}}{H_{\perp}} = \frac{M_{\perp}}{Hsen\theta}$
tenemos entonces:

90

$$\vec{M} \cdot \vec{H} = \chi_{\parallel} H^2 \cos^2 \theta + \chi_{\perp} H^2 sen^2 \theta \tag{4.93}$$

Dividiendo esta última expresión por H^2 encontramos la susceptibilidad para el cristalito en consideración:

$$\chi_c = \frac{\vec{M} \cdot \vec{H}}{H^2} = \chi_{ll} \cos^2 \theta + \chi_{\perp} sen^2 \theta$$
(4.94)

Por último tomamos el promedio sobre una superficie esférica unitaria y obtenemos así la susceptibilidad χ_p del polvo o material policristalino:

$$\chi_{p} = \chi_{ll} \overline{\cos^{2} \theta} + \chi_{\perp} \overline{sen^{2} \theta} = \frac{1}{3} \chi_{ll} + \frac{2}{3} \chi_{\perp}$$
(4.95)

4.9. Vidrios de Espín (Spin Glass)

El término "Spin-Glass" fue acuñado por J. A. Mydosh [8] para describir el estado magnético meta estable observado a bajas temperaturas en algunas aleaciones de solución sólida simple (Ejemplo: $Au_{1-x}Fe_x$ ó $Cu_{1-x}Mn_x$, con x en el rango 10^{-3} o 10^{-1}). Intereses recientes en el fenómeno ha estado estimulado por la observación [9] en la cual la susceptibilidad, cuando es medida por la técnica ac, (corriente alterna), en campos magnéticos de H \leq 200 Oe, tiene un máximo agudo evocador de una transición de segundo orden convencional a una fase con orden periódico de largo alcance.

Los vidrios de espin son sistemas magnéticos en el que las interacciones entre los momentos magnéticos están en conflicto unos con otros, debido a algún desorden estructural congelado. Así, un orden no convencional de largo alcance (de tipo ferromagnético o antiferromagnético) puede ser establecido. Sin embargo, estos sistemas exhiben una transición de congelamiento a un estado con un nuevo tipo de orden en que los espines son alineados en direcciones aleatorias [10].

La naturaleza de éste nuevo tipo de orden, y su apropiada descripción teórica, es todavía duramente debatida, así como el carácter de la transición de congelamiento: es ésta un nuevo tipo de transición de fase que fue sugerida en 1975 por Edwards y

Anderson [11], en el que han propuesto que la transición de paramagneto a vidrio de espin, es una transición de segundo orden a un estado aleatorio. Para detectar la presencia de tal estado, estos autores introducen un parámetro de orden, q, el cual se define como [12,13]:

$$q(T) = \left\langle \left| \left\langle S_i \right\rangle_T \right|^2 \right\rangle_r \tag{4.96}$$

En donde $\langle S_i \rangle_r$, es el momento local promediado térmicamente, y es ajustado de manera de eliminar alguna dependencia sobre la orientación local antes de realizar el promedio espacial denotado por los brackets angulares $\langle \rangle_r$.

La susceptibilidad χ , proporciona una prueba experimental de q, entonces [13]:

$$\chi(T) = \frac{C(T)[1-q(T)]}{T-\theta(T)[1-q(T)]}$$
(4.97)

Donde C(T) y $\theta(T)$ estarían variando lentamente cercano a la temperatura de transición de Spin-Glass T_{SG} en materiales reales. En la teoría de campo medio tanto C como θ son ambos independientes de la temperatura [13]. Puesto que, q desaparece a $T \ge T_{SG}$, la ecuación (4.97) predice una asimetría en la dependencia con la temperatura de la susceptibilidad χ por encima y por debajo de T_{SG} . La temperatura de la transición de la fase Spin-Glass (T_{SG}) se determina cuando el parámetro de orden se hace nulo en la grafica de q Vs. T siendo esta justamente la temperatura de congelamiento (freezing) T_{f} .

Por otro lado, Smith y colaboradores [14], ha sugerido que el máximo de la susceptibilidad en un Spin-Glass podría ser considerado como una infiltración umbral para el congelamiento de espines dentro de un "cluster" (grupo) infinito, y así un fenómeno estático. En este trabajo Smith argumenta que algunos pares de espines ensamblados por interacciones de intercambio $J > K_BT$ serán estables sobre fluctuaciones térmicas. Cuando la temperatura comienza a disminuir, la fracción de espines rígidos incrementa, hasta que la infiltración umbral es frustrado y un rígido "cluster" (grupo) infinito, que ya no contribuye a la susceptibilidad χ , aparece. La predicción, por lo tanto, es:

 $T\chi(T) \propto 1 - P(p(T)) \tag{4.98}$

Donde P(p) es la fracción de infiltración [15] y p(T) es la fracción de enlaces que son rígidos a temperatura *T*. Esta descripción no es un cálculo termodinámico, pero se considera en una manera natural para la asimetría de la transición, y predice que [16]:

$$T\chi(T) \propto C(T_{SG}) \left[1 - A(T_{SG} - T)^{\beta} \right]$$
(4.99)

Donde β es conocido con un valor de 0,39 ± 0,01 para la infiltración umbral en tres dimensiones [15].

Los valores $C(T_{SG})$ y $\theta(T_{SG})$, que son la constante de Curie-Weiss y la temperatura de Curie en el estado de Spin-Glass, respectivamente; se determinan mediante la extrapolación a la Ley de Curie-Weiss en la gráfica χ^{-1} vs. T(K) en el rango de temperaturas ($T \ge T_{SG}$), es decir, con la siguiente expresión:



Ahora bien, de la hipótesis de Edwards-Anderson [11], los parámetros de orden (q(T)) se determinan de la siguiente expresión:

$$q(T) \approx \frac{1 - T\chi(T)}{C(T_{SG}) + \theta(T_{SG})\chi(T)}$$
(4.101)

Donde la susceptibilidad se toma en el rango de temperaturas $(T \le T_{SG})$ y a bajos campos.

Exponentes Críticos (Teoría de Campo Medio):

La cúspide en la susceptibilidad ac fue observada por Cannella y Mydosh (1972), el cual mostró la importancia de efectos cooperativos en vidrios de espín y condujo a la idea de que podría ser una transición de fase fuerte. El primer reporte teórico fue expuesto por Adkins y Rivier (1974) que predice una transición de fase con un "parámetro de orden de corto alcance" el cual aparece para indicar solo una

transición porque la interacción RKKY (Ruderman y Kittel, 1954; Kasuya, 1956; Yosida, 1957) es de largo rango, y esto no ha sido tomado subsecuentemente.

Desarrollos teóricos más recientes traen su origen del reporte clásico de Edwards y Anderson, quienes propusieron un modelo más simple que la interacción RKKY e investigaron sus propiedades dentro de los que llamaron Teoría de Campo Medio. Aunque algunos aspectos de sus trabajos han sido refinados para hacer una teoría de campo medio consistente, sus ideas básicas han sido ampliamente reivindicadas. Tiempo después, Sherrington y Kirkpatrick (1975) proponen una variante del modelo de Edwards-Anderson (EA) en la que la teoría de campo medio sería exacta, y la mayoría de trabajos subsecuentes en esta área han encontrado la solución exacta al modelo SK.

La teoría de Campo Medio se basa en la siguiente ecuación a partir de los parámetros de orden y de temperatura reducida:

$$q(T/T_{f}) = q_{0}(T/T_{f}) + \alpha((T_{f} - T)/T_{f})^{\beta}$$
(4.102)

4.9.1. Frustración Geométrica

La frustración geométrica es un fenómeno en Física de la Materia Condensada en el que las propiedades geométricas de la red atómica prohíben la existencia de un único estado fundamental, resultando en una entropía residual no nula. La mayor consecuencia importante de esto es que la entropía del sistema no es cero en el cero absoluto. La frustración geométrica es un factor importante en magnetismo el cual proviene del arreglo topográfico de los espines.

Un ejemplo se muestra en la figura (4.14), donde las flechas representan los momentos magnéticos de tres iones magnéticos los cuales residen en las esquinas de un triángulo con interacciones antiferromagnéticas entre ellos. Los dos primeros espines se alinean antiparalelamente, el tercero de ellos es frustrado porque sus dos orientaciones (arriba o abajo) dan la misma energía, dado que el tercer espin no puede simultáneamente minimizar sus interacciones con los otros dos. Así el estado fundamental es degenerado dos veces.



Fig. 4.14: Espines interactuando Antiferromagnéticamente en un arreglo triangular.

La frustración geométrica puede también aparecer cuando cuatro espines son arreglados en un tetraedro regular, la cual es mostrada en la figura (4.15).



Fig. 4.15: Espines interactuando Antiferromagnéticamente en un arreglo tetragonal.

Sí existe una interacción antiferromagnética entre espines, es decir, un espin desea apuntar en el sentido opuesto a su vecino, entonces no es posible arreglar los espines para que todas las interacciones entre espines sean antiparalelas, ya que las interacciones entre los espines (1) y (2), y (3) y (4) son paralelos. Así, es imposible tener todas las interacciones favorables, y el sistema es frustrado.

En los materiales donde se presenta éste tipo de comportamiento encontramos que algunos pares de espines van a reducir su energía si se alinean paralelamente, mientras que otros lo van a hacer cuando sus posiciones sean antiparalelas. Dado que cada espín interactúa con muchos otros espines, algunos de sus vecinos más próximos se alinearán en una dirección y otros en otra. Una consecuencia será que no todos los espines se puedan poner de acuerdo y que a bajas temperaturas no habrá una, sino muchas configuraciones diferentes que correspondan a estados de energía mínima. Para

cada una de estas manifestaciones se tiene que no todos los pares de espines contribuyen a reducir la energía libre; entonces se dice que los pares que no contribuyen se encuentran frustrados. Por consiguiente, toda configuración de mínima energía contendrá muchos pares frustrados, diferentes en cada caso, ya que no será posible hacer que todos ellos contribuyan simultáneamente a reducir la energía del sistema.

Durante la década pasada y principios de ésta, los vidrios de espín atrajeron el interés de muchos científicos debido a que presentan propiedades para las cuales no se encontraban explicación [17]. Actualmente se entiende bastante bien su comportamiento, y se sabe que la frustración desempeña un papel central en éste. Todo el trabajo de investigación realizado en este campo nos ha permitido entender otros problemas análogos, que tienen en común la presencia de frustración; éstos son los problemas *complejos*.

En nuestro trabajo de investigación nos enfocamos en este tipo de comportamiento (vidrios de espín) para el compuesto magnético Cu₂MnSnSe₄ con y sin compres.

En la tabla (4.1) se reseñan resultados encontrados en la literatura que han sido estudiados por varios autores, los cuales se enfocan en éste tipo de comportamiento.

Compuesto	θ (К)	Т _N (К)	C_{SG} (emuK/molOe)	θ _{SG} (K)	T _f (K)	$f = \frac{ \theta }{T_f}$	α	β	Ref.
Na _{0.70} MnO ₂	-411	34	0,65	38,4	39	12,1	1,05	1,01	[18]
Cu ₃ TaIn ₃ Se ₇	-200	70	0,51	56	50	4	0,90	0,96	[19]

Tabla 4.1. Valores experimentales de parámetros de la fase spin-glass para algunos compuestos.

Referencias de Capítulo

- [1] J. H. Van Vleck, *Electric and magnetic susceptibilities*, 94-104, Oxford, (1932).
- [2] E. Quintero, *Tesis de Doctodado*, (2005).
- [3] T. Dietl and J. Spalek, *Phys. Rev.*, **B23**, 1548, (1983).
- [4] A. J. Dekker, *Sol. Stat. Phy.*, Englewood Cliffs, Prentice-Hall, Inc, New York, (1960).
- [5] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics.*, Saunders College, Philadelphia, (1976).
- [6] Charles Kittel, *Introduction to Solid State Physics.*, John Wiley and Sons, Inc., New York, (1971).
- [7] Allan H. Morrish, *The Physical Principles of Magnetism.*, Robert E. Krieger Publishing Company, Inc., Huntington, (1980).
- [8] J.A. Mydosh, In Magnetism and Magnetic Materials, American Institute of Physics, New York, p.131, (1974).
- [9] V. Cannela and J. A. Mydosh, Phys. Rev. B, 6, 4220, (1972).
- [10] K. Binder and A. P. Young. Reviews of Modern Physics, 58, 4, 801-804, (1986).
- [11] S. F. Edwards and P. W. Anderson, J. Phys. F: Met. Phys. 5, 965 (1975).
- [12] K. Fischer, Phys. Rev. Lett. 34, 1438 (1975). D. Sherrington and B.W. Southern,
 J. Phys. F 5, L49 (1975).
- [13] D. Sherrington and S. Kirkpatrick, Phys. Rev. Lett. 35, 1792, (1975).
- [14] D. A. Smith, J. Phys. F4, L266 (1974).
- [15] S. Kirkpatrick, Phys. Rev. Lett. 36, 17 (1976).
- [16] D. Stauffer (to be published) has also recently drawn attention to this prediction.
- [17] D. S. Fisher, G. M. Grinstein and A. Khurana, *Theory of Random Magnets*, Physics Today, p. 56, 41, (1988).
- [18] L. B. Luo, Y. G. Zhao, G. M. Zhang, S. M. Guo, Z. Li and J. L. Luo, Phys. Rev. B 75, 125115-(1-7), (2007).
- P. Grima-Gallardo, E. Calderon, M. Muñoz-Pinto, S. Durán-Piña, M. Quintero,
 E. Quintero, M. Morocoima, G. Delgado, H. Romero, J. M. Briceño and J.
 Fernandez. Synthesis and characterization of Cu3TaIn3Se7 and CuTaInTe4.
 Publicación enviada.

Capítulo 5

Propiedades magnéticas de los compuestos magnéticos Cu₂FeSnSe₄ y Cu₂MnSnSe₄.

En este capítulo estudiamos las propiedades magnéticas del compuesto magnético Cu₂FeSnSe₄ y Cu₂MnSnSe₄. Comenzaremos con la descripción el equipo experimental utilizado y posteriormente presentamos los resultados de susceptibilidad magnética en función de la temperatura para dichos compuestos. Por ultimo, presentamos la discusión y análisis de resultados y nuestras conclusiones.

5.1 Montaje experimental. Magnetómetro SQUID

La concepción del magnetómetro SQUID se fundamenta en dos principios físicos: la cuantización del flujo magnético ϕ_m y el efecto Josephson [1,2]. Básicamente, este instrumento es un contador de flujo magnético capaz de medir la cantidad de quantos que circulan a través del sensor SQUID (1 quantum de flujo magnético = $\phi_0 = h/2e = 2x10^{-7} Gauss/cm^2$). Con el SQUID es posible detectar con una excelente precisión señales extremadamente débiles ($\approx 10^{-8} emu$). La homogeneidad del campo magnético ($\Delta H/H$) en la zona de medida es del orden de 0.1%. La figura (5.1) muestra esquemáticamente su principio de funcionamiento. El sistema de detección lo integran los siguientes elementos: a) *las bobinas sensoras* (L1) que conforman la zona de detección, b) *un transformador superconductor* (L2) y c) *el sensor SQUID* con su control electrónico.

El sistema sensor está formado por un conjunto de bobinas secundarias altamente balanceadas con una longitud total de aproximadamente tres centímetros. Las señales detectadas por estas bobinas son acopladas al sensor SQUID a través del transformador superconductor, el cual es capaz de operar en entornos con ruido sin que se experimenten cambios de flujo magnético durante la realización de las medidas. El sensor SQUID está constituido por un anillo superconductor de Niobio encerrado en

una unión Josephson cuya corriente crítica característica es i_c . Para una intensidad de corriente por encima de i_c , el anillo deja de ser superconductor y permite entonces el paso de un quantum de flujo. Así mismo, este anillo está acoplado a dos inductancias mutuas M1 y M2, y además a un transformador L2 que a su vez está conectado en serie a las cuatro bobinas sensoras L1 (hechas con alambre superconductor).



El desplazamiento de una muestra cuya magnetización es M, induce una variación de flujo magnético $\Delta \phi_m = kM$ en el sistema de bobinas (donde k es una constante de proporcionalidad) origina una corriente i proporcional a $\Delta \phi_m$ que circula a través de las bobinas, lo que produce a su vez una variación de flujo $\Delta \phi_j$ en el anillo superconductor. A través de la inductancia M2, la tensión V_T origina una variación ΔV_T en el circulo oscilante (L_T). Esta tensión es modulada, amplificada y detectada de manera sincrónica.

Un circuito de contra-reacción produce una corriente i_{cr} que mantiene la tensión pico constante. Esto se hace para mantener también constante el flujo $\Delta \phi_j$ detectado por el anillo superconductor. La corriente de contra-reacción i_{cr} es por tanto directamente proporcional al flujo magnético ϕ_m producido por la muestra, o lo que es lo mismo, a su magnetización. De donde, la medida de la variación de flujo es equivalente a la medida de la corriente de contra-reacción i_{cr} necesaria para mantener constante el flujo en el anillo superconductor.

El campo magnético aplicado a la muestra es producido por una bobina superconductora. Esta bobina es enfriada por el Helio líquido contenido en el criostato.

La regulación de la temperatura de la muestra se logra mediante un sistema de flujo de gas. En la cámara donde se encuentra la muestra se mantiene una pequeña presión residual y el enfriamiento de la misma se logra por la circulación del Helio. Este sistema proporciona una muy buena estabilidad en la temperatura del orden de 0.01 K. Finalmente, el software del equipo permite programar las variaciones de la temperatura, del campo magnético y controla el sistema de transporte de la muestra. El montaje experimental del SQUID (Quantum Design, modelo MPMS-5) se muestra en la figura (5.2).



Fig. 5.2: Componentes principales del SQUID. 1. Varilla porta muestra. 2. Rotor de la muestra. 3. Sistema de transporte de la muestra. 4. Caja de prueba. 5. Sensor del nivel de Helio. 6. Solenoide superconductor. 7. Flujo de impedancia. 8. Cápsula del SQUID. 9. Bobina superconductora. 10. Aislador del criostato. 11. Criostato. 12. Impresora. 13. Fuente de poder del magneto. 14. Controlador de temperatura. 15. Consola de equipo. 16. Unidad de distribución de potencia. 17. Controlador del SQUID MPMS. 18. Unidad de control del gas en el magneto. 19. Ordenador. 20. Monitor.

5.2. Cu₂FeSnSe₄

Las medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura, en el rango de 2 a 300 K, se realizaron a bajo campo magnético externo (100 Gauss) con un magnetómetro SQUID (Quantum Design, modelo MPMS-5). La masa de la muestra estudiada es de 91,6 *mg*.

En las figuras (5.3) y (5.4) se presenta la dependencia con la temperatura de la susceptibilidad magnética χ y de su inverso $1/\chi$ para la presente muestra.



Fig.5.3: χ como función de T. Los círculos llenos corresponden al enfriamiento sin campo (ZFC) y los círculos vacíos corresponden al enfriamiento con campo (FC).

En la figura inserta de la figura (5.3), se observa que, dentro del error experimental, el valor de la susceptibilidad máxima tanto para la curva FC como para la curva ZFC, ocurre a la temperatura de Néel $T_N = 20 K$ indicativo de una posible interacción antiferromagnética entre los momentos magnéticos debajo de esta temperatura.

Por otra parte, para corroborar lo anterior, en la figura (5.4) se observa una dependencia lineal con la temperatura del inverso de la susceptibilidad $1/\chi$ lo cual es un comportamiento típico de Curie-Weiss, en el rango de temperaturas $T \ge 200 K$.

Del ajuste de los resultados de $1/\chi$ en función de la temperatura a la ecuación (4.71), con $C y\theta$ como parámetros de ajuste, se obtuvo $C = 10,85x10^{-3} emu \cdot K/g y$ $\theta = -229,02 K$ (indicativa de que la interacción es antiferromagnética). El valor obtenido para la constante de Curie es ligeramente mayor que el valor teórico calculado mediante la ecuación (4.72) $C_T = 9,11x10^{-3} emuK/g$ con $L = 2, S = 2, \Rightarrow J = 4$ y g = 3/2 calculado a partir de la ecuación (4.31) para el ion Fe^{+2} .



Fig.5.4: $1/\chi$ como función de la temperatura T. los círculos corresponden a los datos experimentales (ZFC). La línea continua corresponde al ajuste de los resultados experimentales a la ecuación (4.71).

5.3. Cu₂MnSnSe₄

De igual manera al caso anteriormente descrito, se realizaron medidas de susceptibilidad como función de la temperatura a las muestras Cu₂MnSnSe₄ y Cu₂MnSnSe₄ *Compress*, cuyas masas son, 127,6 *mg* y 101,6 *mg*, respectivamente.

Reconocimiento-No comercial-Sir

eri

En las figuras (5.5) y (5.6) se presenta la dependencia con la temperatura de la susceptibilidad magnética χ y de su inverso $1/\chi$ para la muestra Cu₂MnSnSe₄ (fusión y recocido normal). El inserto de la figura (5.5) define claramente la temperatura a la cual se obtiene el máximo valor de la susceptibilidad que representa la temperatura de Néel cuyo valor es de $T_N \approx 10,25K$. El fenómeno de histéresis observada en este inserto es atribuida a un congelamiento de espines conocida como una fase magnética spin glass (Vidrios de espín) y que será discutida mas adelante.



Fig. 5.5: χ como función de T. Los círculos corresponden al enfriamiento sin campo (ZFC) y los triángulos corresponden al enfriamiento con campo (FC).

La dependencia con la temperatura de $1/\chi$ es lineal y sigue un comportamiento típico de Curie-Weiss en el rango de temperaturas $T \ge 200K$; del ajuste de éstos resultados a la ecuación (4.71), tomando como parámetros de ajuste $C \ y \theta$, se obtuvo: $C = 3,99x10^{-3} emuK/g \ y \ \theta = -20,22K$, lo que indica que la interacción es antiferromagnética. El valor obtenido de la constante de Curie *C*, difiere altamente del valor teórico calculado mediante la ecuación (4.72) $C_T = 7,10x10^{-3} emuK/g$ con $L = 0, S = 5/2 \Rightarrow J = 5/2$ y el factor giromagnético g = 2 para el ion Mn^{+2} calculado a partir de la ecuación (4.31). Esta discrepancia en el valor del parámetro *C* puede ser el

afecto de la presencia de la fase secundaria estudiada anteriormente en el capítulo 2 apartado 5 y que ha sido asignada al compuesto binario magnético MnSe. No se descartan otras posibles causas que puedan dar justificación a este resultado, como por ejemplo un ligero error en la estequiometria del ion magnético a la hora de la preparación.



Fig.5.6: $1/\chi$ como función de la temperatura T. Los círculos corresponden a los datos experimentales (ZFC). La línea continua corresponde al ajuste de los resultados experimentales a la ecuación (4.71).

Como se menciono anteriormente, los resultados de la susceptibilidad magnética Vs. T para el Cu₂MnSnSe₄, presentan una histéresis en temperatura, la cual hemos atribuido inicialmente a una posible frustración de los momentos magnéticos de los espines dando origen a una fase magnética llamada vidrios de espin (spin glass). En virtud de esta consideración, hemos realizado el análisis de los datos experimentales considerando la teoría discutida en el capítulo 4 sección 4.9.1. El correspondiente análisis permitió obtener los parámetros físicos que describen este comportamiento.

En la figura (5.7) se observa el inverso de la susceptibilidad magnética en el rango de temperaturas donde ocurre la transición Spin-Glass, es decir, $10K \le T \le 20K$. De esta figura se deduce que en la región de temperaturas comprendida entre $15K \le T \le 20K$, la región lineal, corresponde a la región paramagnética, de altas

temperaturas, de la fase spin glass. Ajustando estos resultados a la ecuación (4.100) que es justamente la Ley de Curie-Weiss, se obtiene entonces los valores de $C_{SG} = 1,39emu \cdot K / mol \cdot Oe \ y \ \theta_{SG} = 13,27K$, en la fase spin glass.



Fig.5.7: $1/\chi$ como función de la temperatura T. Los círculos corresponden a los datos experimentales (ZFC). La línea continua corresponde al ajuste de los resultados experimentales a la ecuación (4.100).

Luego, con estos valores de C_{SG} y θ_{SG} , y a partir de la ecuación (4.101) se determinan los parámetros de orden q(T) de la fase spin glass. Puesto que los valores de q(T) son positivos, esto limita el rango de temperaturas donde ocurre la fase spin glass. En la figura (5.8) se presentan los resultados obtenidos. Teniendo en cuenta que, según la teoría, la temperatura de congelamiento es el valor de la temperatura donde el parámetro de orden q se hace cero, ajustamos la curva q(T) vs T, a una ecuación lineal y de este modo encontramos la temperatura de congelamiento. El resultado en este caso fue: $T_f = 13,6K$.

Una vez obtenida la temperatura de congelamiento o freezing, nos basamos en la teoría de campo medio que describe el comportamiento de q(T) para temperaturas menores que la temperatura de congelamiento $(T < T_f)$.



Fig.5.8: Variación del Parámetro de orden q(T) vs T extraídos de la data de susceptibilidad magnética.



Fig.5.9: Variación del Parámetro de orden q(T) como función de la temperatura reducida para $Cu_2MnSnSe_4$.

Seguidamente construimos la variación de q(T) como función de la temperatura reducida $(T_f - T)/T_f$. Estos resultados se observan en la figura 5.9. Un ajuste sobre estos datos fue realizado usando la ecuación (4.102) con q_0 , $\alpha \neq \beta$ como parámetros de ajustes. Los valores obtenidos fueron los siguientes: $q_0 = 0,004 \pm 0,015$, $\alpha = 1,00 \pm 0,01$ y $\beta = 0,99 \pm 0,04$, los cuales se aproximan a los valores predicho por la teoría de exponentes críticos: $q_0 = 0$, $\alpha = 1 \neq \beta = 1$.

Este análisis de las propiedades magnéticas realizadas para el compuesto $Cu_2MnSnSe_4$ fue realizado para la muestra $Cu_2MnSnSe_4$ *Compress*. En la figura (5.10) se muestra la susceptibilidad magnética como función de la temperatura para esta muestra. En el inserto de la figura se observa una ampliación de la susceptibilidad donde se observa el mismo fenómeno de histéresis presente en el compuesto $Cu_2MnSnSe_4$. En este caso el material presenta una temperatura de Néel $T_N \approx 16K$. De manera análoga al caso anterior, atribuimos este fenómeno de histéresis a un congelamiento de espines, la cual es vinculada a una fase magnética Spin-Glass.

El ajuste lineal para la curva ZFC (enfriamiento sin campo) del inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura en el rango de 200K a 300K se muestra en la figura (5.11). Los valores obtenidos de la constante de Curie y la temperatura de Curie-Weiss fueron respectivamente: $C = 6,85 \times 10^{-3} emu \cdot K/g$ y $\theta = -41,99 K$ indicativo de una interacción antiferromagnética. Este resultado obtenido para la constante de Curie esta mas próximo al valor ($C_T = 7,10 \times 10^{-3} emu \cdot K/g$) que aquel obtenido para la muestra Cu₂MnSnSe₄. Esto puede ser atribuido probablemente al hecho que una vez realizado el *Compress* el reordenamiento de los iones magnéticos modificó la distancia entre los átomos vecinos mas cercanos de tal manera que la interacción magnética entre ellos aumenta.

Reconocimiento-No comercial-Sin derivar

107



Fig.5.10: Susceptibilidad magnética como función de la temperatura. Los círculos llenos corresponden a los datos experimentales (ZFC) y los círculos vacíos a los datos experimentales (FC).



Fig.5.11: $1/\chi$ como función de la temperatura T. Los círculos corresponden a los datos experimentales (ZFC). La línea continua corresponde al ajuste de los resultados experimentales a la ecuación (4.71).
A continuación presentamos los resultados obtenidos para la fase spin glass de la muestra Cu₂MnSnSe₄ *Compress*. En la figura (5.12) se observa el inverso de la susceptibilidad como función de la temperatura. El ajuste para obtener los parámetros C_{SG} y θ_{SG} se tomo en el rango de temperaturas $24K \le T \le 30K$. Los valores que se obtienen son: $C_{SG} = 2,45emu \cdot K / mol \cdot Oe \ y \ \theta_{SG} = 22,27K$.



Fig.5.12: $1/\chi$ como función de la temperatura T. Los círculos corresponden a los datos experimentales (ZFC). La línea continua corresponde al ajuste de los resultados experimentales a la ecuación (4.100).

Nuevamente con C_{SG} y θ_{SG} conocidos construimos la grafica q(T) versus T que se observa en la figura (5.13). El ajuste lineal de la curva q(T) vs T nos da en este caso una temperatura de congelamiento de $T_f = 22,9K$. Seguidamente construimos la variación de q(T) como función de la temperatura reducida $(T_f - T)/T_f$. Estos resultados se observan en la figura (5.14). Nuevamente el ajuste sobre estos datos fue realizado usando la ecuación (4.102) con q_0 , α y β como parámetros de ajustes. Los valores obtenidos fueron los siguientes: $q_0 = 0,007 \pm 0,006$; $\alpha = 1,00 \pm 0,01$ y $\beta = 1,00 \pm 0,02$ los cuales se aproximan a los valores predicho por la teoría de exponentes críticos: $q_0 = 0, \alpha = 1$ y $\beta = 1$.



Fig.5.13: Variación del Parámetro de orden q(T) extraídos de la data de susceptibilidad magnética.



Fig.5.14: Variación del Parámetro de orden q(T) como función de la temperatura reducida para Cu₂MnSnSe₄ Compress.

110

En la tabla (5.1) se resume los resultados experimentales obtenidos junto a los valores teóricos de los diferentes parámetros magnéticos realizados en este estudio para las muestras Cu₂MnSnSe₄ y Cu₂MnSnSe₄ *Compress*.

 Tabla 5.1: Resultados experimentales y teóricos de algunos parámetros obtenidos de las muestras

 Cu2MnSnSe4 y Cu2MnSnSe4 compress.

Cu ₂ MnSnSe ₄	θ (K)	C _{exp} x10 ⁻³ (emu K/g)	С _{teo} x10 ⁻³ (ети К/g)	C _{SG} (emuK/molOe)	θ _{SG} (K)	<i>Т</i> _f (К)
	-20,22	3,99	7,103	1,39	13,27	13,6
Compress	-41,99	6,85		2,45	22,27	22,9

Finalmente, si comparamos el número efectivo de magnetones de Bohr calculado a partir de la ecuación definida en (4.41) considerando el valor experimental de las constantes de Curie indicadas en la tabla (5.1) obtenemos los siguientes resultados: para la muestra Cu₂MnSnSe₄ $p_{eff} = 4,44$, y para Cu₂MnSnSe₄ *Compress* $p_{eff} = 5,81$. Este último valor es más cercano al valor teórico ($p_{eff} = 5,92$) con una discrepancia de 2%. Esto nos indica que los valores obtenidos para la muestra compresss concuerdan con los valores teóricos de la constante de Curie.

Los resultados obtenidos para nuestro compuesto Cu₂MnSnSe₄ están bien descritos por la teoría de campo medio para la transición spin glass. Sin embargo, existen en la literatura otros trabajos que reportan medidas de susceptibilidad que presentan histéresis en temperatura de forma idéntica a la obtenida para nuestro material pero la interpretación asignada a la misma es diferente.

En este sentido, G. Liang, y colaboradores [3], reportan medidas de magnetización en función de la temperatura del compuesto CeMnCuSi₂ exhibiendo una histéresis magnética. Estos autores hacen un tratamiento vinculando este fenómeno a una transición de tipo metamagnética, la cual asocian con la anisotropía magnetocristalina fuerte. De igual forma, H. F. Yang y colaboradores [4] reportan medidas de la dependencia de temperatura de la magnetización de los compuestos Pr₅Si₃Ge y Pr₅Si₂Ge₂ las cuales presentan irreversibilidad en la curvas de magnetización ZFC y FC. Estos autores atribuyen este fenómeno a la presencia de una estructura

magnética canting pero que también pueden ser originadas debido a transiciones spin glass, transiciones mictomagnéticas o por anisotropías magneto cristalinas.

5.4 Conclusiones

Los resultados magnéticos obtenidos anteriormente para los compuestos magnéticos $Cu_2FeSnSe_4$ y $Cu_2MnSnSe_4$ nos permiten establecer las siguientes conclusiones:

En relación al compuesto Cu₂FeSnSe₄ se ha encontrado que el mismo presenta un comportamiento antiferromagnético con una temperatura de Néel $T_N = 20 K$. La extrapolación del ajuste de Curie-Weiss arrojan valores de $C = 10,85x10^{-3} emu \cdot K/g$ y $\theta = -229,02 K$. El valor obtenido para la constante de Curie es ligeramente mayor que el valor teórico ($C_T = 9,11x10^{-3} emuK/g$) posiblemente originado por dos razones: Una discrepancia en la estequiometria nominal del ion magnético y una segunda a la imposibilidad de alcanzar temperaturas más elevadas y así precisar la región de altas temperaturas.

Si bien es cierto, que se observa una ligera histéresis en la medida de susceptibilidad, la misma es débil y no ha sido profundizada en nuestro estudio. Es probable que la misma sea una contribución de un fenómeno magnético llamado canting o las interacciones entre los espines de los iones magnéticos con los espines de los portadores de carga tipo-p, (ver referencia [9] capitulo 1), presentes en el material conocido como Polaron Magnético.

Con respecto a los resultados obtenidos del compuesto Cu₂MnSnSe₄ se evidenció un comportamiento antiferromagnético con temperatura de Néel $T_N = 10K$. Los valores obtenidos de la extrapolación del ajuste de Curie-Weiss fueron $C = 3,99x10^{-3} emuK/g$ y $\theta = -20,22K$. El valor obtenido de la constante de Curie C, discrepa altamente del valor teórico ($C_T = 7,10 \times 10^{-3} emuK/g$), esto ha sido acreditado a la presencia de la fase secundaria asignada al compuesto binario magnético *MnSe*. No

se descarta un ligero error en la estequiometria del ion magnético en el momento de la preparación de esta muestra.

Con la finalidad de mejorar los resultados magnéticos se sintetizó la muestra Cu₂MnSnSe₄ *Compress*. Los resultados magnéticos mejoraron notablemente; a saber, el valor de la constante de Curie experimental, $C = 6,85 \times 10^{-3} emuK/g$, concuerda notablemente con el valor teórico para el ion Mn⁺². Los valores de la temperatura de Néel y temperatura de Curie fueron en este caso $T_N = 10K$ y $\theta = -41,99$ K.

Para ambas muestras de Mn las medidas de susceptibilidad magnética presentan histéresis en temperatura que ha sido atribuida a una posible frustración de los momentos magnéticos de los espines dando origen a una fase magnética de spin glass. Los resultados obtenidos se pueden resumir de la siguiente manera: La interacción antiferromagnética es mayor en la muestra Cu₂MnSnSe₄ *Compress* siendo el grado de frustración ($f = \frac{|\theta|}{T_f}$) igual a 1,83 mayor que el obtenido para el caso de Cu₂MnSnSe₄ (1,48). Esto significa que la frustración es mayor o más fuerte en el compuesto

Cu₂MnSnSe₄ *Compress*. Este hecho sustenta la posible fase cúbica en este material.

Referencias del Capítulo

- [1] A.C. Rose-Innes and E. H. Rhoderick., *Introduction to Superconductivity*, Second Edition, Pergamon Press, Toronto, (1978).
- [2] B. S. Deaver and W. S. Goree., Rev. Sci. Instrum., **38**, 3 (1984).
- [3] G. Liang, F. Yen, S. Keith and M. Croft, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 314, 52-59, (2007).
- [4] H. F. Yang, G. H. Rao, G. Y. Liu, Z. W. Ouyang, W. F. Liu, X. M. Feng, W. G. Chu and J. K. Liang, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 263, 146-153, (2003).

www.bdigital.ula.ve