



**SÍNTESIS, ESTUDIO ESTRUCTURAL Y PROPIEDADES
MAGNÉTICAS DE NUEVOS MATERIALES
PERTENECIENTES A LOS SISTEMAS $\text{Cu}_2\text{-II-Sn-VI}_4$
(II = Fe, Mn y VI = S, Se) Y Ba-Ce-Mn-O**

MARIO ALBERTO MACÍAS LÓPEZ
Químico, M.Sc.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2014**



**SÍNTESIS, ESTUDIO ESTRUCTURAL Y PROPIEDADES
MAGNÉTICAS DE NUEVOS MATERIALES
PERTENECIENTES A LOS SISTEMAS $\text{Cu}_2\text{-II-Sn-VI}_4$
(II = Fe, Mn y VI = S, Se) Y Ba-Ce-Mn-O**

MARIO ALBERTO MACÍAS LÓPEZ
Químico, M.Sc.

**Tesis de grado para optar al título de
Doctor en Química**

Director:
Dr. José Antonio Henao Martínez
Co-Director:
Dr. Gilles Henri Gauthier

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
BUCARAMANGA
2014**

Agradecimientos

A los Doctores, José Antonio Henao Martínez y Gilles Henri Gauthier por todas sus enseñanzas, y aún más importante, por su amistad.

A los Doctores, Giovanni Marín, Manuel Morocoima, Martha Niño y Ancizar Flórez, por realizar la evaluación de este trabajo.

A COLCIENCIAS por su apoyo económico, sin lo cual, no hubiera sido posible concluir con éxito mis estudios.

Al Doctor Miguel Quintero, de la Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela, por el aporte de los materiales $\text{Cu}_2\text{-II-Sn-VI}_4$ (II = Fe, Mn y VI = S, Se) que fueron objeto de estudio, además de sus grandes contribuciones a este trabajo.

A los Doctores, Pascal Roussel y Olivier Mentré, de la “Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, France”; al Dr. Silviu Colis del “Département de Chimie et des Matériaux Inorganiques, Strasbourg, France”; al Doctor Gabriel Cuello del “Institut Laue Langevin, Grenoble, France” y al Doctor Leopoldo Suescun, de la Universidad de la República, Uruguay, por sus importantes contribuciones y discusiones.

A la Vicerrectoría de Investigación y Extensión de la Universidad Industrial de Santander por permitir la adquisición de los datos de difracción de rayos-X.

Al “Institut Laue Langevin, Grenoble, France” por permitir la adquisición de datos de difracción de neutrones.

A todos mis compañeros del Grupo de Investigación en Química Estructural, especialmente a Mónica y Lina, por su amistad durante mis estudios.

A mi esposa Johanna y a toda mi familia por su acompañamiento.

Finalmente, a todos aquellos que de alguna manera contribuyeron al desarrollo de este trabajo.

Contenido

	Pág.
INTRODUCCIÓN	19
 CAPÍTULO 1	 22
1. Marco de referencia	22
1.1. Estado del arte	22
1.1.1 Semiconductores magnéticos	22
1.1.2. Óxidos tipo perovskitas	27
1.2 Fundamento teórico	32
1.2.1 Estructura de los semiconductores magnéticos	32
1.2.2 Estructura de los óxidos tipo perovskitas	36
1.2.3. Proceso de determinación de una estructura cristalina	41
1.2.4. Técnica de Difracción de rayos-X de muestras policristalinas	45
1.2.5 Propiedades magnéticas de los materiales	53
 CAPÍTULO 2	 59
2. Metodología	59
2.1 Síntesis de los materiales.	59
2.1.2. Materiales semiconductores magnéticos (MSM)	59
2.1.3. Materiales óxidos de la familia Ba-Ce-Mn-O.	60
2.1.4. Determinación del estado de oxidación de los metales de transición mediante valoración yodométrica	60
2.2. Caracterización estructural	61
2.2.1. Difracción de rayos-X de muestras policristalinas (DRXP)	61
2.2.2. Difracción de Neutrones	62
2.3. Análisis de susceptibilidad magnética	62
2.3.1. Materiales semiconductores magnéticos (MSM)	62
2.3.2. Materiales Ba-Ce-Mn-O.	62
2.4. Análisis Térmico Diferencial (ATD)	63
 CAPÍTULO 3	 64
3. Estudio estructural y magnético de los materiales $\text{Cu}_2\text{-II-Sn-VI}_4$ (II = Fe, Mn; VI = Se, S)	64
3.1. Transición de fase α - β en el compuesto $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$: análisis estructural y propiedades magnéticas	64
3.1.1. Análisis de la estructura cristalina	64
3.1.2. Análisis térmico diferencial del compuesto $\alpha\text{-Cu}_2\text{FeSnS}_4$	80
3.1.3. Propiedades magnéticas del compuesto $\alpha\text{-Cu}_2\text{FeSnS}_4$	81
3.2. Estructura cristalina y propiedades magnéticas de los compuestos $\text{Cu}_2\text{MnSnSe}_4$ y $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$	83

3.2.1. Estructura cristalina de los compuestos $\text{Cu}_2\text{MnSnSe}_4$ y $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$	83
3.2.2. Análisis de susceptibilidad magnética	97
CAPÍTULO 4	105
4. Estudio estructural y magnético de la familia Ba-Mn-Ce-O	105
4.1 Identificación de un nuevo politipo y análisis estructural de $12R\text{-Ba}_4\text{CeMn}_3\text{O}_{12}$	106
4.2 Determinación estructural del nuevo politipo $10H\text{-Ba}_5\text{Ce}_{1.25}\text{Mn}_{3.75}\text{O}_{15}$	111
4.3 Influencia de los precursores sobre la formación de los politipos $12R\text{-Ba}_4\text{CeMn}_3\text{O}_{12}$ y $10H\text{-Ba}_5\text{Ce}_{1.25}\text{Mn}_{3.75}\text{O}_{15}$	121
4.4 Preparación y estudio de polimorfos $\text{Ba}_5\text{CeMn}_4\text{O}_{15}$ y $\text{Ba}_6\text{CeMn}_5\text{O}_{18}$	122
4.5 Influencia de la temperatura sobre la formación de los politipos $12R$ y $10H$	128
4.6. Análisis de las rutas de síntesis a partir de las mezclas de precursores 1 y 2	142
4.7 Propiedades magnéticas de los politipos $12R$ y $10H$ sintetizados	148
4.7.1. Compuesto $10H\text{-Ba}_5\text{Ce}_{1.25}\text{Mn}_{3.75}\text{O}_{15}$	148
4.7.2. Compuestos $10H\text{-Ba}_5\text{Ce}_{0.83}\text{Mn}_{4.17}\text{O}_{15}$ y $12R\text{-Ba}_4\text{CeMn}_3\text{O}_{12}$	152
CONCLUSIONES	157
RECOMENDACIONES	160
BIBLIOGRAFÍA	162

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. Estructuras tipo perovskita, cúbica y hexagonal. La formación de estas estructuras depende de la relación de tamaños de los cationes A y B.	29
Figura 2. Estructura del diamante. Tetraedro regular en el cual se muestra un átomo enlazado a los cuatro (4) vecinos más cercanos.	32
Figura 3. Diagrama de composición general de los compuestos $I_2-II-IV-VI_4$ a partir de los elementos I, II, IV y VI	33
Figura 4. Estructuras tetragonales <i>kesterita</i> ($I\bar{4}$) y <i>estannita</i> ($I\bar{4}2m$)	36
Figura 5. Estructura perovskita cúbica con índices de coordinación 6 y 12 para los cationes B y A respectivamente	37
Figura 6. Cambio en el tipo de estructura al variar el tamaño del catión en el sitio A	39
Figura 7. Variación en la secuencia de apilamiento y sus respectivos valores de tolerancia	40
Figura 8. Laberinto para la determinación de la estructura cristalina a partir de datos de difracción de muestras policristalinas	41
Figura 9. Movimiento de un electrón, alrededor de su propio eje o a través de los orbitales	54
Figura 10. Tipos de efectos magnéticos causados por la orientación de los electrones desapareados localizados	55
Figura 11. Variación de la susceptibilidad magnética en diferentes tipos de materiales, paramagnético, ferromagnético y antiferromagnético	57

Figura 12. Difractograma de Rayos-X ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) obtenido para la fase $\alpha\text{-Cu}_2\text{FeSnS}_4$. En el recuadro se observa: difractograma observado experimentalmente (línea punteada) y una simulación de la fase $\beta\text{-Cu}_2\text{FeSnS}_4$ (línea continua). 65

Figura 13. Desdoblamiento de uno de los picos observados en el difractograma de rayos-X de la fase $\alpha\text{-Cu}_2\text{FeSnS}_4$, lo cual sugiere una distorsión tetragonal de la celda y descarta una estructura cúbica 66

Figura 14. Difractogramas de rayos-X del material $\alpha\text{-Cu}_2\text{FeSnS}_4$, observado y calculado, para el primer refinamiento mediante el método de Rietveld. En este caso, la forma de los picos fue descrita mediante una función pseudo-Voigt, asumiendo una contribución microestructural isotrópica 70

Figura 15. Difractogramas de rayos-X, observado y calculado, para el refinamiento de la estructura $\alpha\text{-Cu}_2\text{FeSnS}_4$, considerando un aporte microestructural anisotrópico a la forma de los picos 72

Figura 16. Descripción gráfica de la celda unidad refinada para el compuesto $\alpha\text{-Cu}_2\text{FeSnS}_4$. Como se aprecia, la estructura está definida dentro de una simetría pseudo-cúbica 77

Figura 17. Distribución de los tetraedros en la estructura $\alpha\text{-Cu}_2\text{FeSnS}_4$. De manera similar a la conocida estannita, los poliedros se encuentran conectados por los vértices, lo cual ofrece estabilidad estructural al material según las reglas de Pauling 78

Figura 18. Descripción gráfica del cambio de fase $\alpha\text{-Cu}_2\text{FeSnS}_4$ / $\beta\text{-Cu}_2\text{FeSnS}_4$ debido a un cambio en la temperatura de cristalización. En este caso, β (estructura de alta temperatura) y α (estructura de baja temperatura) 79

Figura 19. Análisis térmico diferencial del compuesto $\alpha\text{-Cu}_2\text{FeSnS}_4$ obtenido a partir de la curva de enfriamiento. La temperatura de la transición sólido-sólido y el punto de fusión son 701°C y 831°C , respectivamente 80

Figura 20. Inverso de la susceptibilidad magnética $1/\chi$ en función de la temperatura (T) para el compuesto α -Cu₂FeSnS₄. Los análisis fueron realizados a partir de datos tomados al enfriar la muestra sin campo, ZFC (*zero field cooling*), y con campo, FC (*field cooling*)

Figura 21. Difractogramas de Rayos-X ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) obtenidos para los compuestos Cu₂MnSnSe₄ y Cu₂FeSnSe₄

Figura 22. Comparación de los difractogramas de Rayos-X obtenidos para los compuestos Cu₂MnSnSe₄ y Cu₂FeSnSe₄ donde se muestra un desfase en 2θ influenciado por una diferencia en los parámetros de red

Figura 23. Distribución de los cationes en un modelo estructural tipo kesterita (*I-4*) y estannita (*I-42m*)

Figura 24. Difractogramas de Rayos-X observado y calculado por el método Rietveld, además de la respectiva diferencia, para el compuesto Cu₂MnSnSe₄

Figura 25. Difractogramas de Rayos-X observado y calculado por el método Rietveld, además de la respectiva diferencia, para el compuesto Cu₂FeSnSe₄

Figura 26. Variación del inverso de la susceptibilidad magnética $1/\chi$ con la temperatura $T(K)$ para la muestra Cu₂MnSnSe₄. Los datos corresponden a la muestra con (círculos) y sin (cuadros)

Figura 27. Variación del inverso de la susceptibilidad magnética $1/\chi$ con la temperatura $T(K)$ para la muestra Cu₂FeSnSe₄. Los datos corresponden a la muestra con (triángulos y cuadros) y sin (círculos) tratamiento térmico complementario

Figura 28. Difractogramas de rayos-X observado y calculado, además de la respectiva diferencia, para el compuesto Cu₂MnSnSe₄, empleando en este caso el modelo de la kesterita, con grupo espacial *I-4*

Figura 29. Estructura del politipo $12R\text{-Ba}_4\text{CeMn}_3\text{O}_{12}$ perteneciente a la familia Ba-Ce-Mn-O	105
Figura 30. Difractogramas de rayos-X finales obtenidos a partir de las mezclas 1 y 2. El perfil obtenido a partir de la mezcla 1 corresponde muy bien con el compuesto $\text{Ba}_4\text{CeMn}_3\text{O}_{12}$ [45]. Por su parte, el perfil obtenido a partir de la mezcla 2 resulta muy diferente	107
Figura 31. Potenciales estándar de óxido-reducción para los cationes involucrados en el proceso de valoración	109
Figura 32. Detección de CeO_2 como fase secundaria en el producto de la mezcla 2	112
Figura 33. Primer modelo que describe la formación de un nuevo politipo $10H$ en la familia Ba-Ce-Mn-O	113
Figura 34. Refinamiento del primer modelo de la fase $10H$, asumiendo una estequiometría inicial de $\text{Ba}_5\text{Ce}_{0.93}\text{Mn}_4\text{O}_{14.4}$	114
Figura 35. Resultado del refinamiento simultáneo de datos de Difracción de Rayos-X (DRX) y Difracción de Neutrones (DN), el cual sugiere que el nuevo compuesto $10H$ puede ser descrito como $\text{Ba}_5\text{Ce}_{1.25}\text{Mn}_{3.75}\text{O}_{15}$	116
Figura 36. Modelo estructural final calculado para el nuevo politipo $10H\text{-Ba}_5\text{Ce}_{1.25}\text{Mn}_{3.75}\text{O}_{15}$	120
Figura 37. Estabilización de una estructura $10H$ en el sistema Ba-Ce-Mn-O empleando una síntesis en dos etapas	124
Figura 38. Refinamiento final usando datos de DRX para el compuesto $\text{Ba}_5\text{Ce}_{0.83}\text{Mn}_{4.17}\text{O}_{15}$	125
Figura 39. Modelo estructural final para el compuesto $\text{Ba}_5\text{Ce}_{0.83}\text{Mn}_{4.17}\text{O}_{15}$	127
Figura 40. Ensayo de termo-difracción para el compuesto $12R\text{-Ba}_4\text{Mn}_3\text{CeO}_{12}$, a) 2D y b) 3D	130

Figura 41. Ensayo de termo-difracción para el compuesto 10H- $\text{Ba}_5\text{Mn}_{3.75}\text{Ce}_{1.25}\text{O}_{15}$, a) 2D y b) 3D	131
Figura 42. Parámetros de red calculados durante los ensayos de termo-difracción para el compuesto 12R- $\text{Ba}_4\text{CeMn}_3\text{O}_{12}$	132
Figura 43. Parámetros de red calculados durante los ensayos de termo-difracción para el compuesto 10H- $\text{Ba}_5\text{Ce}_{1.25}\text{Mn}_{3.75}\text{O}_{15}$	133
Figura 44. Refinamiento mediante el método de Rietveld del politipo 10H- $\text{Ba}_5\text{Ce}_{1.25}\text{Mn}_{3.75}\text{O}_{15}$ al cual se le realizó un tratamiento térmico a $\sim 1500^\circ\text{C}$. Como resultado, se observó una transformación total al politipo 12R- $\text{Ba}_4\text{CeMn}_3\text{O}_{12}$	134
Figura 45. Refinamiento mediante el método de Rietveld para la mezcla de fases obtenidas a partir del tratamiento térmico ($\sim 1500^\circ\text{C}$) del compuesto $\text{Ba}_5\text{Mn}_{4.17}\text{Ce}_{0.83}\text{O}_{15}$	137
Figura 46. Refinamiento mediante el método de Rietveld para la mezcla de fases obtenidas a partir del tratamiento térmico ($\sim 1700^\circ\text{C}$) del compuesto $\text{Ba}_5\text{Mn}_{4.17}\text{Ce}_{0.83}\text{O}_{15}$	138
Figura 47. Resumen de los tratamientos térmicos realizados, los cuales dan indicios sintéticos para obtener politipos diferentes en la familia Ba-Ce-Mn-O	139
Figura 48. Refinamiento mediante el método de Rietveld para la mezcla de fases obtenidas a partir del tratamiento térmico ($\sim 1350^\circ\text{C}$ por 60h) del compuesto $\text{Ba}_4\text{CeMn}_3\text{O}_{12}$	141
Figura 49. Difractogramas mostrando las rutas de síntesis para cada mezcla de precursores, a) Mezcla 1: BaCO_3 , MnO_2 y $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ y b) Mezcla 2: BaCO_3 , MnCO_3 y CeO_2	143
Figura 50. Representación de cada una de las mezclas de precursores empleadas en cada caso y los respectivos productos de síntesis	147
Figura 51. Dependencia de la susceptibilidad magnética (FC/ZFC) con la temperatura para el compuesto $\text{Ba}_5\text{Ce}_{1.25}\text{Mn}_{3.75}\text{O}_{15}$	149

Figura 52. Diagramas de magnetización $M(H)$ a diferentes temperaturas 150 para el compuesto $\text{Ba}_5\text{Ce}_{1.25}\text{Mn}_{3.75}\text{O}_{15}$

Figura 53. Dependencia de la susceptibilidad magnética con la 155 temperatura para los compuestos: a) $12R\text{-Ba}_4\text{CeMn}_3\text{O}_{12}$ y b) $10H\text{-Ba}_5\text{Ce}_{0.83}\text{Mn}_{4.17}\text{O}_{15}$

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. Derivación de las familias de semiconductores con estructuras tetraédricas. El símbolo □ corresponde a vacancias	34
Tabla 2. Posición de los aniones y cationes de la familia I ₂ -II-IV-VI ₄ , con estructura tetragonal <i>estannita</i> y <i>kesterita</i>	35
Tabla 3. Expresiones simplificadas para algunos de los sistemas cristalinos	43
Tabla 4. Relación entre el tipo de extinción sistemática de reflexión en difracción y el tipo de red.	44
Tabla 5. Primeros cálculos obtenidos durante el indexado de los picos observados. En este caso, una simetría pseudo-cúbica resultó ser la mejor solución	67
Tabla 6. Resultados obtenidos a partir del análisis microestructural anisotrópico durante el refinamiento Rietveld de la estructura α-Cu ₂ FeSnS ₄	73
Tabla 7. Parámetros estructurales refinados para el compuesto α-Cu ₂ FeSnS ₄	75
Tabla 8. Coordenadas atómicas refinadas para el compuesto α-Cu ₂ FeSnS ₄	75
Tabla 9. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace calculados para el compuesto α-Cu ₂ FeSnS ₄	76
Tabla 10. Modelos estructurales usados como punto de partida en los refinamientos, los cuales fueron construidos siguiendo las reglas de simetría de cada grupo espacial	88

Tabla 11. Parámetros de red refinados para los compuestos $\text{Cu}_2\text{MnSnSe}_4$ y $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$	94
Tabla 12. Coordenadas atómicas refinadas para los compuestos $\text{Cu}_2\text{MnSnSe}_4$ y $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$	94
Tabla 13. Distancias y ángulos de enlace para los compuestos $\text{Cu}_2\text{MnSnSe}_4$ y $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$	95
Tabla 14. Coordenadas atómicas para el compuesto $\text{Cu}_2\text{MnSnSe}_4$ empleando un grupo espacial $I-4$	103
Tabla 15. Parámetros estructurales refinados por el método de Rietveld a partir de datos de DRX ($\text{CuK}\alpha$; $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) para el compuesto $12R\text{-Ba}_4\text{CeMn}_3\text{O}_{12}$ sintetizado	108
Tabla 16. Distancias atómicas calculadas (en $\text{\AA}$) para el compuesto $12R\text{-Ba}_4\text{CeMn}_3\text{O}_{12}$	109
Tabla 17. Parámetros estructurales refinados para el $\text{Ba}_5\text{Ce}_{1.25}\text{Mn}_{3.75}\text{O}_{15}$	117
Tabla 18. Longitudes de enlace calculadas y valores de enlace-valencia para el compuesto $\text{Ba}_5\text{Ce}_{1.25}\text{Mn}_{3.75}\text{O}_{15}$	119
Tabla 19. Parámetros estructurales refinados a partir de datos de DRX para el compuesto $\text{Ba}_5\text{Ce}_{0.83}\text{Mn}_{4.17}\text{O}_{15}$	126
Tabla 20. Distancias interatómicas ($\text{\AA}$) calculadas para el compuesto $\text{Ba}_5\text{Ce}_{0.83}\text{Mn}_{4.17}\text{O}_{15}$	127
Tabla 21. Cuantificación en masa (%) de las fases intermedias formadas durante las síntesis a partir de las mezclas de precursores 1 y 2	145

RESUMEN

TÍTULO

SÍNTESIS, ESTUDIO ESTRUCTURAL Y PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE NUEVOS MATERIALES PERTENECIENTES A LOS SISTEMAS $\text{Cu}_2\text{-II-Sn-VI}_4$ (II = Fe, Mn y VI = S, Se) Y Ba-Ce-Mn-O^a

AUTOR

MARIO ALBERTO MACÍAS LÓPEZ^b

PALABRAS CLAVE

Semiconductores Magnéticos, Calcogenuros, Perovskitas hexagonales, Manganitas, Ordenamiento Catiónico, Estructura Cristalina, Propiedades Magnéticas.

DESCRIPCIÓN

Los métodos de síntesis que pueden ser empleados en la química del estado sólido están fuertemente vinculados al tipo de material que pueda obtenerse. De allí, que efectos de la temperatura, y recientemente, del tipo de precursor, puedan variar la manera en la que transcurren las rutas de síntesis, llevando a compuestos diferentes, y eventualmente, a polimorfos diferentes.

El trabajo realizado muestra inicialmente los efectos de la temperatura en la síntesis de semiconductores magnéticos cuaternarios, $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$, para los cuales la velocidad de enfriamiento puede convertirse en un punto concluyente para establecer la manera en la cual se organizan los cationes en la celda unidad. Esto es de gran importancia, dado el efecto que produce la manera en la cual se distribuyen los cationes paramagnéticos, los cuales, pueden ejercer efectos de ordenamiento a largo alcance cuando el material logra temperaturas bajas. Aunque estos sistemas de organización, algunas veces, pueden ser difíciles de diferenciar mediante difracción de rayos-X, en los análisis de susceptibilidad magnética se encontraron evidencias que sugieren esta reorganización. Por su parte, en la familia de compuestos tipo perovskita, Ba-Ce-Mn-O, se encontró que aunque las condiciones de temperatura se mantengan constantes, es posible variar el politipo que pueda formarse, $10H$ o $12R$, lo cual puede ser controlado mediante el tipo de precursor del metal de transición, lo que no es muy común en la química del estado sólido. A partir de los resultados, se encontró que cambios, probablemente ligeros, en los estados de oxidación de estos cationes son los responsables de las diferencias que se observan en las rutas de síntesis, llevando a polimorfos distintos. Una consecuencia de la reorganización estructural consiste en que los cationes paramagnéticos, en este caso el Mn^{4+} , se distribuyen de manera diferente, lo cual se ve reflejado en el comportamiento magnético de los materiales.

^a Tesis doctoral

^b Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Directores: Dr. José Antonio Henao, Dr. Gilles Henri Gauthier. Universidad Industrial de Santander.

ABSTRACT

TITLE

SYNTHESIS, STRUCTURAL STUDY AND MAGNETIC PROPERTIES OF NEW MATERIALS BELONGING TO THE $\text{Cu}_2\text{-II-Sn-VI}_4$ (II = Fe, Mn y VI = S, Se) AND Ba-Ce-Mn-O SYSTEMS^c

AUTHOR

MARIO ALBERTO MACÍAS LÓPEZ^d

KEYWORDS

Magnetic Semiconductors, Chalcogenides, Hexagonal perovskites, Manganites, Cationic ordering, Crystal structure, Magnetic Properties.

CONTENT

In solid state chemistry, as in other areas of Chemistry, the synthesis route is strongly related to the material that can be obtained. Therefore, the temperature and most recently precursor effects, can cause variations in the synthesis paths leading to different products and even different polymorphs. In a first part, this work presents structural variations in the family of quaternary magnetic semiconductor materials $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$, where a relationship between the cationic arrangement and the cooling rate during the annealing procedure is found. This phenomenon is of great importance due to the fact that the magnetic properties depend on the paramagnetic cations ordering. In particular, while X-ray diffraction can show limits to establish a definitive structure organization, magnetic susceptibility measurements is found an excellent tool to identify disorder in the structures.

The second part of this work shows a study within the the Ba-Ce-Mn-O family. It is found that not only the temperature can play an important role on the reactivity but also the precursor can influence the resulting product. Following this idea, the reaction routes can be controlled to obtain two different polytypes, 12R and 10H, influenced by the Mn-source. The results suggest that the reaction pathway orientation is controlled by a Mn-redox behavior dependent on the temperature. As a consequence, the Mn reorganization into different structures shows implications on the magnetic susceptibility results, where a peculiar metamagnetic-like behavior is observed.

The results obtained in this work give new insights to the possibility of modifying the properties of complex chalcogenides and pseudo one-dimensional manganites.

^c Doctoral thesis

^d Sciences Faculty. Chemistry School. Directors: Dr. José Antonio Henao, Dr. Gilles Henri Gauthier. Industrial University of Santander.

INTRODUCCIÓN

El desarrollo de nuevos materiales hace parte de una línea de investigación que implica un amplio rango de aplicaciones. El descubrimiento de nuevas organizaciones atómicas, que manifiesten nuevos comportamientos con aplicaciones tecnológicas, se ha convertido en un gran reto para la Química del estado sólido. Como es sabido, existe un gran número de posibilidades estructurales, las cuales dependen de la manera en la cual esté distribuida la densidad electrónica de una especie química y la manera como interactúa con su entorno. Cualquier modificación electrónica, incluso puntual, puede ocasionar una reorganización en todo el sistema, desplazando la armonía estructural hacia nuevas geometrías atómicas. Estas modificaciones usualmente están relacionadas con el método de síntesis, donde cualquier cambio en los precursores, o en las condiciones de síntesis, generalmente dirige los procesos químicos por caminos diferentes, influenciados por fuerzas orientadoras de tipo termodinámico y/o cinético. Todo este conocimiento ha llegado a la Química del estado sólido gracias a las herramientas que ofrece la cristalografía, medios sin los cuales sería prácticamente imposible el estudio racional de los materiales. Esto permite identificar la manera en la cual se encuentran distribuidos algunos átomos de interés, dependiendo del comportamiento que se busque en los nuevos compuestos.

Un caso de gran importancia se refiere a los metales de transición, los cuales, gracias a su configuración electrónica y la presencia de electrones *d* no apareados, proporcionan a los compuestos propiedades de organización magnética a temperaturas bajas. Según la literatura, es posible citar ejemplos donde se han preparado compuestos para los cuales el control del método de síntesis resulta de vital importancia en la orientación del ordenamiento atómico dentro de la red cristalina, afectando con ello sus propiedades, en particular magnéticas y/o eléctricas. Uno de los ejemplos más conocidos corresponde al descubrimiento de la superconductividad en óxidos de cobre y tierras raras (en

particular el ytrio), donde las vacancias de oxígeno ordenadas permitieron la obtención de derivados de la perovskita, de estequiometría $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO). En abril de 1986, Georg Bednorz y Karl Müller, quienes trabajaban en la empresa IBM en Zúrich, descubrieron que estos óxidos semiconductores se volvían superconductores a temperatura relativamente alta. Teniendo en cuenta que la síntesis de estos materiales no es muy difícil (se obtienen a partir de mezclas de carbonatos metálicos tratadas térmicamente entre 1000 y 1300 K), en realidad, se requiere un control riguroso de las condiciones de calcinación para llegar al arreglo estructural buscado. Con ello, es probable variar el valor de δ a partir de las condiciones de preparación, lo cual ha resultado en variaciones de las propiedades superconductoras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ en función de δ (contenido de oxígeno). Solo los materiales dentro del rango $0 \leq \delta \leq 0.65$ han mostrado ser superconductores, manteniendo este estado hasta una temperatura de 95 K. Es importante notar que la estructura cristalina de estos materiales depende del contenido en oxígeno. Cuando $\delta=1$, los sitios O(1) en la capa de los átomos Cu(1) quedan vacantes y la estructura es tetragonal. Esta forma es aislante y no posee propiedades de superconducción. Aumentando el contenido en oxígeno (oxidando los iones de cobre), el parámetro de ocupación del sitio O(1) se incrementa, obteniéndose valores de $\delta < 0.65$, lo cual ocasiona la formación de cadenas Cu-O a lo largo del eje b del cristal. Una elongación del eje b cambia la estructura a ortorrómbica. Las propiedades son óptimas cuando casi no hay vacancias en los sitios O(1), exactamente cuando $\delta \sim 0.07$. Este ejemplo muestra como en la química del estado sólido, la relación estructura-propiedad ocupa el centro de interés de muchas investigaciones, especialmente teniendo en cuenta la participación fundamental del proceso de síntesis en el control de la estructura cristalina, es decir, del comportamiento físico del material.

En el presente trabajo se describe el estudio de dos familias de materiales relativamente distintas; los primeros corresponden a calcogenuros cuaternarios derivados de la estructura blenda de zinc y los segundos a óxidos tipo perovskitas,

donde la presencia de metales de transición origina características estructurales y magnéticas interesantes. Como se describe a continuación, tienen en común la influencia del factor de síntesis sobre los parámetros de orden en el arreglo estructural, el cual puede ser directamente relacionado al ordenamiento de los espines electrónicos, es decir, la susceptibilidad magnética.

El presente trabajo consiste de 4 capítulos. Los dos primeros hacen un recuento del marco de referencia que ha impulsado esta investigación, y el segundo, la metodología que permitió su desarrollo. La actividad experimental llevó a los autores desde el laboratorio de síntesis, hasta la caracterización de los materiales sintetizados, pasando por exhaustivos análisis cristalográficos, hasta llegar al estudio de las propiedades magnéticas. A partir del capítulo 3, se presentan los resultados obtenidos durante esta investigación, donde se muestra el estudio de la familia de calcogenuros cuaternarios $\text{Cu}_2\text{-II-Sn-VI}_4$ (con II = Fe, Mn y VI = S, Se). Esta familia de compuestos es interesante debido a las propiedades magnéticas que pueden conferir los cationes paramagnéticos, las cuales modifican y/o complementan las propiedades semiconductoras de estos materiales. Aunque el trabajo realizado no fue desarrollado hasta el análisis de las propiedades de conducción, se muestra un estudio de la implicación del proceso térmico en la manera en la cual se distribuyen los cationes Fe^{2+} y Mn^{2+} en la estructura cristalina. Este fenómeno es de gran importancia, dada su estrecha relación con el comportamiento magnético. Por su parte, en el capítulo 4 se observan los resultados del estudio de la familia de compuestos Ba-Ce-Mn-O, donde fue posible obtener y analizar algunos politipos, estructuralmente dependientes del proceso de síntesis. De manera semejante al ejemplo citado previamente, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ el control del estado de oxidación promedio del metal de transición puede convertirse en una pieza fundamental en el entendimiento de la Química que conduce a la formación de diversos politipos en estas familias, los cuales, debido a su diversidad estructural, pueden presentar comportamientos magnéticos particulares.

CAPÍTULO 1

1. Marco de referencia

1.1. Estado del arte

El estado del arte está distribuido en dos partes, una concerniente a los materiales semiconductores magnéticos y la siguiente a los óxidos tipo perovskitas. Como se plantea en el título del trabajo, el desarrollo de la investigación se formuló con base en el estudio estructural y magnético de dos tipos de familias, para las cuales, aunque conservan diferencias estructurales e incluso de aplicación, el comportamiento permite realizar un estudio paralelo, con el fin de aportar mayor información a lo que ha sido descrito en la literatura.

1.1.1 Semiconductores magnéticos

La investigación en el campo de los materiales semiconductores (MS) ha contribuido de manera significativa en el desarrollo de la civilización y la cultura moderna, permitiendo el avance en dispositivos que involucran tecnologías de fibra óptica, comunicaciones móviles, microelectrónica, detectores, energías alternativas, entre otras.

Los semiconductores, son materiales que se diferencian de los conductores eléctricos debido a que su resistencia es inversamente proporcional al incremento de la temperatura, siendo aislantes a valores cercanos al cero absoluto. La mayoría de estos materiales cristalizan en estructuras tetraédricas, presentando principalmente un carácter covalente en sus enlaces. En estos arreglos, los átomos se enlazan por orbitales híbridos sp^3 formando tetraedros, generando una

banda de valencia y una banda de conducción, las cuales están separadas por la brecha fundamental de energía (E_g).

La mayoría de los semiconductores que han sido objeto de amplios estudios, entre ellos algunas calcopiritas del tipo I-III-VI₂ (con I = Cu, Ag; III = Al, Ga, In, Tl; VI = S, Se, Te) [1, 2], son esencialmente diamagnéticos debido al balance completo de los electrones de valencia. No obstante, esta condición puede ser cambiada reemplazando alguno de sus cationes por átomos paramagnéticos, tal como Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , etc. La presencia de estos iones en los compuestos semiconductores y sus soluciones sólidas, produce propiedades magnéticas de gran interés, las cuales complementan y/o modifican el comportamiento semiconductor normal, llevando, en algunos casos, a un comportamiento dual semiconductor-magnético [3]. Uno de los efectos más interesantes y de alta aplicabilidad tecnológica se refiere a los efectos magneto-ópticos.

La mayoría de estos compuestos semiconductores permiten la obtención de un amplio rango de soluciones sólidas en las que los parámetros estructurales, brecha fundamental de energía, masas efectivas, etc... pueden variar, dando como resultado diferentes tipos de comportamientos, no conocidos en su totalidad hasta el momento. Entre estas propiedades, es posible destacar el estado magnético de vidrio de espín, el cual se debe a la sustitución aleatoria de iones paramagnéticos, tal como Mn^{2+} , dando como resultado una interacción antiferromagnética fuerte entre los espines $3d^5$, que en algunas ocasiones, pueden acomodarse en parejas del mismo espín, generando frustración magnética. La presencia de iones magnéticos da origen a una interacción de intercambio entre las bandas electrónicas de carácter sp^3 y los niveles $3d^5$ asociados al Mn^{2+} , ocurriendo una hibridación de tipo $sp-d$. De allí, resulta un desdoblamiento Zeeman de los niveles y bandas electrónicas bajo campos magnéticos aplicados de baja intensidad, siendo responsable de fenómenos físicos en los que intervienen los electrones de las bandas de conducción y valencia. La aplicabilidad de estos materiales puede ser incrementada al desarrollar los efectos magneto-

ópticos de las soluciones sólidas, obteniendo materiales en los cuales la intensidad de las interacciones antiferromagnéticas entre los iones magnéticos pueda ser variada [4].

Un punto de gran interés consiste en el estudio de los materiales semiconductores cuaternarios del tipo $I_2-II-IV-VI_4$, debido a sus potenciales aplicaciones en conversión de energía solar. La búsqueda de materiales que puedan tener esta aplicación constituye un tema de gran importancia, el cual se fundamenta en la necesidad de obtener dispositivos que generen energía sin contaminación para el medio ambiente. En relación con los materiales semiconductores magnéticos de la familia $I_2-II-IV-VI_4$ (con I = Cu; II = Fe, Mn, Zn, Cd; IV = Sn; VI = S, Se) se han realizado estudios cristalográficos y magnéticos en una gran diversidad de materiales [5-7]. Sin embargo, la literatura sugiere la necesidad de realizar estudios adicionales que permitan aclarar algunas contradicciones estructurales y magnéticas que aún no han sido aclaradas completamente.

Transición de fase α - β en el compuesto Cu_2FeSnS_4

Debido al interés que existe en investigar nuevas fuentes de energía, el desarrollo de celdas fotovoltaicas con gran eficiencia y bajo costo se ha convertido en el objetivo de muchas investigaciones [8]. Dentro de un gran conjunto de materiales estudiados para este fin, los compuestos que pueden ser descritos mediante la fórmula $CuIn_xGa_{1-x}(Se_yS_{1-y})_2$ (CIGSS) han atraído la atención de muchos investigadores debido a su buena eficiencia de conversión ($\sim 20.3\%$), además de tener una gran estabilidad [9]. Sin embargo, la eminente escasez y toxicidad del In y Ga se ha convertido en un problema para su producción a gran escala. Por este motivo, encontrar materiales que solo dependan de elementos con gran abundancia natural, y que a su vez puedan retener las mismas propiedades estructurales, se ha convertido en un tema de gran importancia [8]. Algunos resultados, obtenidos a partir de estudios teóricos [10], han demostrado que la presencia de cationes de cobre tetraédricamente coordinados representan

una característica importante para las propiedades fotovoltaicas de algunos calcogenuros. De este modo, una clase de compuestos cuaternarios, incluyendo $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ (CFSS) - $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZSS), ha recibido una atención particular debido a su semejanza estructural con el material ya mencionado CIGSS [11]. La eficiencia de conversión reportada para las celdas solares basadas en el material CZSS, la cual corresponde a un valor de $\sim 9.6\%$, impulsa el interés por estudiar el compuesto CFSS, para el cual, una posible aplicación en celdas solares permanece aún sin clarificar [12].

El estudio del semiconductor cuaternario $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$, el cual pertenece a la familia de los compuestos $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{II}}\text{C}^{\text{IV}}\text{X}^{\text{VI}}_4$, es particularmente interesante, no solo debido a la motivación de estudiar sus propiedades magnéticas, sino también a la incertidumbre estructural estannita-(*I*-42*m*) / kesterita-(*I*-4), que se presenta a lo largo del sistema $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ - $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ [13-17]. Estudios previos mediante difracción de rayos-X (DRX) han demostrado que al someter una muestra de CFSS a un tratamiento de recocido a partir de temperaturas aproximadas a 750°C , solo se observa la formación de la estructura tipo estannita [16, 17], conocida como β - $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$. No obstante, en tratamientos similares realizados a temperaturas inferiores de $\sim 700^\circ\text{C}$, la estructura cristalina de este compuesto cambia considerablemente hacia un material conocido como α - $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ [16]. Si bien es conocido que el compuesto $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ cristaliza naturalmente en una estructura tipo estannita [11, 18], aún existe una controversia respecto al grupo espacial de este material que puede ser cristalizado a baja temperatura. De hecho, para este compuesto α - $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$, se han propuesto diversas estructuras, entre las cuales se pueden mencionar aquellas con simetría cúbica (*P*-43*m*) [19], tetragonal tipo kesterita (*I*-4) [20] o estannita (*I*-42*m*) [21], además de una con grupo espacial *P*-4 [22].

De esta manera, el problema de determinar el grupo espacial correcto permanece aún sin resolverse; incluso, en muchos de los trabajos en los cuales se reporta la solución de esta estructura, no se presenta información clara respecto a la forma

en la cual fue sintetizado el material. Esto se transforma en un punto crucial, ya que los diagramas de fases de algunos de estos materiales [23] revelan que algunas transiciones, en las cuales se involucra una relación de orden-desorden a nivel estructural, están presentes a temperaturas no tan altas, en algunos casos inferiores a 700°C. De esta manera, la estructura cristalina de este tipo de materiales depende de la temperatura a la cual se realiza el proceso de crecimiento cristalino [24]. Tomando en cuenta estas consideraciones, además de la información obtenida a partir de la literatura que sugiere la temperatura adecuada de cristalización, se logró sintetizar la fase conocida como α - $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$. En un esfuerzo por aportar mayor información que la reportada actualmente en la literatura, esta fase fue estudiada mediante DRX de muestras policristalinas, análisis térmico diferencial (ATD) y medidas de susceptibilidad magnética (χ) en función de la temperatura, en el rango de 10 a 300K.

Propiedades magnéticas de los compuestos $\text{Cu}_2\text{MnSnSe}_4$ y $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$

Dentro de los sistemas cuaternarios $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$, se han publicado la estructura cristalina y las propiedades magnéticas de compuestos tales como $\text{Cu}_2\text{FeGeSe}_4$ y $\text{Cu}_2\text{FeGeTe}_4$ [25], donde se ha observado un comportamiento antiferromagnético a baja temperatura en el primer caso, mientras que los datos obtenidos para el segundo fueron descritos mediante la teoría de Néel del ferrimagnetismo [25]. Por su parte, Guen y Glaunsinger [26] midieron la susceptibilidad magnética de otros materiales, $\text{Cu}_2\text{MnSiS}_4$, $\text{Cu}_2\text{MnGeS}_4$, $\text{Cu}_2\text{FeGeS}_4$, $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{MnGeSe}_4$ y $\text{Cu}_2\text{MnSnSe}_4$, encontrando que los 4 primeros compuestos presentaban propiedades antiferromagnéticas, mientras que los 2 siguientes mostraron poseer propiedades ferromagnéticas. Adicionalmente, de acuerdo a las mediciones realizadas por Chen *et al.* [27] empleando un magnetómetro SQUID, las muestras pertenecientes al sistema $\text{I}_2\text{-Mn-IV-VI}_4$ con I = Cu, Ag; IV = Si, Ge, Sn, Pb y VI = Se, Te, mostraron propiedades antiferromagnéticas, es decir, un comportamiento diferente al reportado para el compuesto $\text{Cu}_2\text{MnSnSe}_4$. En un trabajo más reciente [4], los estudios realizados

en el sistema $\text{Cu}_2\text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$ mostraron que el compuesto $\text{Cu}_2\text{MnGeSe}_4$ presentaba un comportamiento antiferromagnético. Este resultado está de acuerdo con los hallazgos de Chen *et al.* [27], pero en desacuerdo con el trabajo realizado por Guen y Glaunsinger [26] para este mismo material. Estas indicaciones sugieren que probablemente el tipo de interacción magnética, el cual depende de la estructura cristalina, aún no está completamente claro en este tipo de materiales, o incluso, la organización de los cationes paramagnéticos aún no ha sido completamente elucidada, planteando la idea de posibles variaciones en las estructuras ya conocidas.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, los materiales $\text{Cu}_2\text{MnSnSe}_4$ y $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ fueron sintetizados y estudiados, con el fin de explorar algunas de estas contrariedades, claramente observadas para el primer compuesto, además de explorar el comportamiento magnético, aún no reportado, para el segundo caso.

1.1.2. Óxidos tipo perovskitas

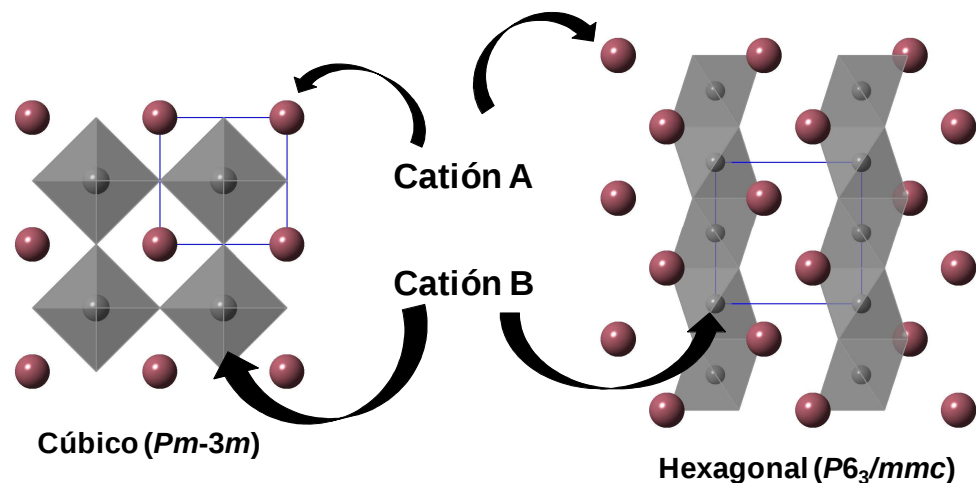
El interés en diversas aplicaciones tecnológicas de ciertos materiales con inherentes propiedades magnéticas ha llevado al uso de óxidos magnéticos (OM) en la tecnología electrónica. Las propiedades dieléctricas observadas en OM de metales de transición han conllevado al desarrollo de transformadores, dispositivos de almacenamiento de información, películas delgadas de alta densidad para memorias de computador, dispositivos de control de microondas, antenas, dispositivos aislantes para fuentes de laser de fibra óptica, etc... [28]. Este tipo de materiales posee un comportamiento de conductividad que involucra propiedades magnéticas y eléctricas, siendo la superconductividad de alta temperatura una propiedad que ha sido observada en estos compuestos basados en la estructura tipo perovskita. Es así, que el estudio de los OM ha contribuido con investigaciones fundamentales de las propiedades magnéticas de algunos óxidos de metales de transición y tierras raras. Debido a la relación existente entre

el comportamiento magnético y la aplicabilidad tecnológica, ha surgido un interés en el estudio experimental y teórico en el campo de las propiedades magnéticas y eléctricas de los materiales conocidos como “de transferencia de carga” [29,30].

Debido a las potenciales propiedades tecnológicas que han sido observadas en los compuestos que contienen metales de transición, particularmente los óxidos de manganeso, el estudio de estos materiales se ha convertido en el centro de atención de muchos trabajos. Entre los ejemplos de aplicabilidad se han reportado resultados en el campo de la catálisis heterogénea [31], en energía conformando las baterías de litio [32, 33] o desempeñándose como materiales para electrodos de celdas de combustible (SOFC, *Solid Oxide Fuel Cell*) [34], además de otras aplicaciones en el campo del magnetismo gracias a sus propiedades de magnetoresistencia colosal [35]. Dentro de las posibilidades estructurales que pueden ser encontradas en este tipo de compuestos, los óxidos de estructura perovskita conforman una familia que muestra una gran diversidad. Su fórmula general puede ser descrita como ABO_3 , donde A corresponde a los cationes con mayor radio, con número de coordinación 12, y B corresponde a los cationes con menor radio, coordinados dentro de un octaedro ($Z=6$). La manera en la cual los iones se organizan dentro de esta estructura puede conducir a organizaciones diferentes de las láminas conformadas por AO_3 , dando origen a variaciones en la forma en la cual se conectan los octaedros conformados por BO_6 , es decir, a través de los vértices (sistema cúbico clásico 3C) o por medio de las caras (como en el caso de las estructuras hexagonales 2H), tal como se muestra en la Figura 1. Estas dos estructuras representan los dos extremos en la línea de posibles politipos que pueden obtenerse en la familia de las perovskitas. En el primer caso, la estructura está basada en solo capas de AO_3 organizadas en un empaquetamiento cúbico compacto. Este tipo de estructuras son estables en los casos donde el factor de tolerancia t es cercano a 1 ($t = d_{A-O} / (2d_{B-O})^{1/2}$, donde d_{A-O} y d_{B-O} representan las distancias promedio, catión-oxígeno, de los sitios A y B).

Cuando el tamaño de los cationes A es lo suficientemente grande, el valor de t resulta ser mayor a 1, lo cual conlleva a perovskitas basadas, principalmente, en un empaquetamiento hexagonal compacto de capas AO_3 , el cual genera, a diferencia de la distribución tridimensional de las estructuras cúbicas, cadenas infinitas unidimensionales de octaedros unidos por las caras y orientadas de manera paralela al eje c . En medio de estos dos extremos, es posible observar una gran variedad de estructuras descritas por diferentes combinaciones de secuencias de capas cúbicas (c) y hexagonales (h), lo cual resulta en diferentes variaciones estructurales conformadas por mezclas de conexiones c - h .

Figura 1. Estructuras tipo perovskita, cúbica y hexagonal. La formación de estas estructuras depende de la relación de tamaños de los cationes A y B.



Fuente: Autor.

Estos politipos se expresan mediante los símbolos nH o nR , donde n representa el número de capas y H o R representan las simetrías hexagonal y romboédrica, concerniente a la celda unidad. La formación de estos materiales puede ser controlada mediante condiciones de síntesis apropiadas que conlleven a su estabilización; especialmente cuando cambios leves pueden desplazar el equilibrio hacia determinados politipos. Este es el caso de la familia $BaMnO_{3-\delta}$, donde la cantidad de vacancias de oxígeno orienta la formación del respectivo politipo, $15R$ -

BaMnO_{2.99}, 8*H*-BaMnO_{2.95}, 6*H*-BaMnO_{2.92}, 10*H*-BaMnO_{2.91} y 4*H*-BaMnO_{2.65} [36-41]. Este fenómeno puede estar influenciado por modificaciones en la relación Mn⁴⁺/Mn³⁺ debido a que el proceso de reducción incrementa las distancias B-O, lo cual provoca un cambio en el factor de tolerancia *t*. Siguiendo esta idea, es posible mantener los cationes de Mn fijos en sus sitios B y variar el tipo de catión A, de manera que el factor *t* puede adquirir valores inferiores o superiores a la unidad, lo cual resulta de un cambio en las distancias A-O. De esta manera, es probable observar la formación de estructuras con diferentes contribuciones de capas cúbicas-hexagonales. Es así que cualquier variación química y/o estructural que conlleve a cambios en las distancias A-O y B-O, puede ocasionar la formación de diferentes intercrecimientos de conexiones cúbicas-hexagonales, generando nuevas estructuras [42-44]. Este parece ser el caso de la familia de compuestos Ba-TR-Mn-O (TR: tierra rara) [44-48], donde la gran diferencia de tamaño entre los cationes TR y Mn genera la probabilidad de formar diversos politipos, controlados por la variación composicional de la subred B mediante la concentración de TR, lo cual conduce a modificaciones del factor *t*.

Perspectiva de las estructuras nH y nR en la Familia Ba-Ce-Mn-O

Dentro de este tipo de sistemas, Fuentes *et al.* [45] intentaron preparar algunos compuestos pertenecientes a la familia Ba-Ce-Mn-O, con diferentes valores molares en la relación Ce:Mn = 1:5 (Ba₆CeMn₅O₁₈), 1:4 (Ba₅CeMn₄O₁₅), 1:3 (Ba₄CeMn₃O₁₂), 1:2 (Ba₃CeMn₂O₉) y 1:1 (Ba₂CeMnO₆), todos dentro de la línea del diagrama de fases Ba-Ce-Mn-O que conecta *c*-BaCeO₃ y 2*H*-BaMnO₃ [45], donde se esperaba obtener estructuras con variaciones en el número de capas hexagonal-cúbicas. Sin embargo, dentro de este sistema, solo se logró obtener el compuesto 12*R*-Ba₄CeMn₃O₁₂ como fase casi pura y ordenada, el cual corresponde con una secuencia (*cchh*)₃, conformada por trímeros [Mn₃O₁₂] de octaedros conectados por las caras, acoplados por los vértices de las extremidades con octaedros [CeO₆]. Adicionalmente, los autores lograron incluso estabilizar esta misma estructura en el compuesto 12*R*-Ba₄PrMn₃O₁₂ [45]; idea

que posteriormente permitió la síntesis y caracterización del politipo 12R-Ba₄NdMn₃O₁₂ [42].

Aunque en el trabajo de Fuentes *et al.* [45] fue sugerida la formación de tetrámeros [Mn₄O₁₅] alternados con octaedros [CeO₆] a lo largo del eje c, no ha sido posible obtener la estequiometría 10H-Ba₅CeMn₄O₁₅, tal como fue explicado por los autores [45], probablemente debido a condiciones de síntesis inadecuadas, o incluso a posibles implicaciones microestructurales, tales como fallas de apilamiento [42, 45]. No obstante, recientemente fue reportada una organización estructural similar a la sugerida para una relación TR:Mn=1:4 (Ba₅In_{0.93}Mn₄O_{14.40}), donde resulta importante destacar la necesidad de una sub-estequiometría en orden de obtener una fase pura [46]. De manera análoga, se han descrito otros politipos 10H-Ba_{n+1}XMn_nO_{3n-δ} ($n = 4$; X = Sn, Sb) donde fue posible estabilizar la estructura hexagonal, Ba₅Sn_{1.1}Mn_{3.9}O₁₅ [43] y Ba₅Sb_{1-x}Mn_{4+x}O_{15-δ} [44], lo cual sugiere que planificando una ruta de síntesis alternativa, incluso podría obtenerse un compuesto 10H en la familia Ba-Ce-Mn-O. Desde el punto de vista magnético, la organización de los cationes de Mn en estas estructuras pseudo-unidimensionales se encuentra generalmente asociada a interacciones antiferromagnéticas fuertes dentro de los oligómeros, sin interacciones sistemáticas a distancias largas entre ellos, tal como fue descrito para los compuestos Ba₅In_{0.93}Mn₄O_{14.40} [46] y Ba₄YMn₃O_{11.5} [49]. Sin embargo, un comportamiento magnético interesante fue descrito por Yin *et al.* [43] para el compuesto hexagonal Ba₅Sn_{1.1}Mn_{3.9}O₁₅, donde se observó una transición de tipo vidrio de espín a una temperatura de 7 K. Este comportamiento se debe a la organización de los Mn⁴⁺, los cuales se encuentran distribuidos, formando sitios mixtos con el Sn⁴⁺, entre los extremos de los oligómeros y los octaedros de conexión cúbica. De manera semejante, la familia de compuestos Ba₅Sb_{1-x}Mn_{4+x}O_{15-δ} ($0.24 \leq x \leq 0.36$) presenta un comportamiento magnético extendido en los octaedros de Sb conectados a los tetrámeros de manganeso por los vértices, el cual es controlado por el contenido x de Mn en esta posición mixta [44]. Otros

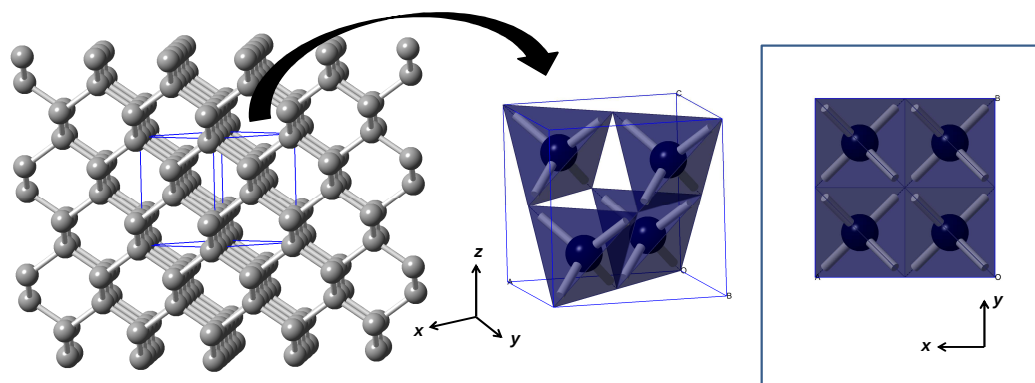
ejemplos de comportamientos magnéticos interesantes de este tipo pueden encontrarse incluso para otros sistemas [47, 48]. Con base en esta información, se intentó realizar la síntesis de otros politipos, diferentes al ya sintetizado 12R, pertenecientes a la familia Ba-Ce-Mn-O, para los cuales se estudió su comportamiento magnético.

1.2 Fundamento teórico

1.2.1 Estructura de los Semiconductores magnéticos

Como es bien conocido, en la estructura del diamante (de grupo espacial $Fd-3m$), cada átomo se encuentra rodeado por cuatro átomos vecinos, los cuales se encuentran situados en las esquinas de un tetraedro regular, formando con ello una estructura de enlaces tetraédricos (Figura 2) [50]. Una característica de estas estructuras corresponde al hecho de que cada átomo puede ser representado haciendo 4 enlaces covalentes a través de cuatro electrones de valencia, los cuales, normalmente están organizados en orbitales híbridos [50]. Considerando que el número promedio de electrones de valencia empleados por átomo es 4, es posible construir una amplia variedad de estructuras tetraédricas derivadas. En compuestos con más de un tipo de átomo, es observable la construcción de estas estructuras a partir de cationes y aniones.

Figura 2. Estructura del diamante. Tetraedro regular en el cual se muestra un átomo enlazado a los cuatro (4) vecinos más cercanos.



Fuente: Autor.

En este diagrama, los elementos del grupo II son iones diamagnéticos, (p. ej. II= Zn^{+2} ; Cd^{+2} ; Hg^{+2}), los cuales pueden ser sustituidos por iones paramagnéticos, (p. ej. Cr^{+2} ; Mn^{+2} ; Fe^{+2} ; Co^{+2} ; Ni^{+2}), para formar compuestos semiconductores magnéticos. Los materiales del tipo $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$, quedan ubicados en las coordenadas $t=1/4$, $u=1/8$, $v=1/8$ y $w=1/2$. Los semiconductores que se generan de estas derivaciones, han promovido un interés creciente debido a sus interesantes propiedades físicas y sus potenciales aplicaciones tecnológicas [52]. En la Tabla 1, se observa un resumen de la derivación de las familias de semiconductores que pueden ser obtenidas a partir del tetraedro de la Figura 3.

Tabla 1. Derivación de las familias de semiconductores con estructuras tetraédricas. El símbolo $\square$ corresponde a vacancias.

1 átomo	IV (C)			
2 átomos	II-VI	III-V		
4 átomos	I-III-VI ₂	II-IV-V ₂	IV- $\square$ -VI ₂	
6 átomos	I-II-III-VI ₃	I ₂ -IV-VI ₃	III ₂ - $\square$ -VI ₃	II- $\square$ -IV -VI ₃
8 átomos	I-II ₂ -III-VI ₄	I ₂ -II-IV-VI ₄	II ₂ - $\square$ -IV-VI ₄	II- $\square$ -III ₂ -VI ₄

*Tabla tomada de la tesis doctoral: "PARÁMETROS CRISTALOGRAFICOS, DIAGRAMAS DE FASES Y SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA DE LOS SISTEMAS SEMICONDUCTORES MAGNÉTICOS $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$ y $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$ ". Presentada por Dayana. C. Caldera M. (2011). Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela.

Muchos autores han propuesto que este tipo de materiales cristalizan en estructuras tetragonales [53, 54], las cuales pueden ser derivadas a partir de la estructura de la blenda de zinc (ZnS , con grupo espacial $F-43m$, N° 216), considerando dos celdas ubicadas una sobre la otra. En este caso, se distribuyen de manera ordenada 4 cationes I, 2 cationes II y 2 cationes IV en los sitios

ocupados por los cationes II de la blenda de zinc, y los 8 aniones VI quedan en los mismos sitios de la red.

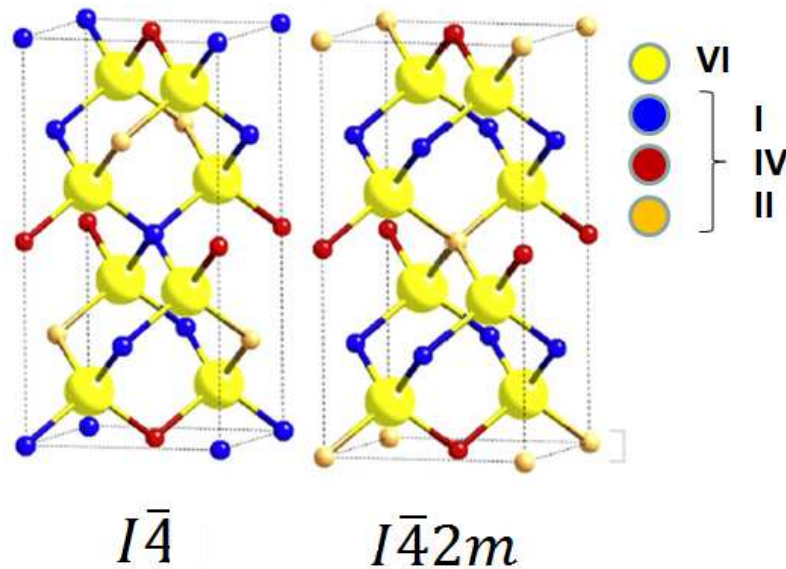
De esta manera, se obtienen dos posibles estructuras tetragonales con coordinación tetraédrica, *estannita I-42m* (N° 121) (ordenada) y *kesterita I-4* (N° 82) (desordenada). Las coordenadas atómicas para este tipo de estructuras se muestran en la Tabla 2 y en la Figura 4.

Tabla 2. Posición de los aniones y cationes de la familia $I_2-II-IV-VI_4$, con estructura tetragonal *estannita* y *kesterita*.

Estannita $I\bar{4}2m$ (N°121)						
Cación	Elemento	Posición de Wyckoff	Coordenadas			
	II	2a	0, 0, 0	$\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$		
	IV	2b	0, 0, $\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 0		
	I	4d	0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$	0, $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{4}$		
Anión	VI	8i	(3/4, 1/4, 1/8)	(1/4, 3/4, 1/8)	(1/4, 1/4, 3/8)	(3/4, 3/4, 3/8)
			(3/4,1/4, 5/8)	(1/4, 3/4, 5/8)	(1/4, 1/4, 7/8)	(3/4, 3/4, 7/8)
Kesterita $I\bar{4}$ (N°82)						
Cación	Elemento	Posición de Wyckoff	Coordenadas			
	I	2a	0, 0, 0	$\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$		
	IV	2b	0, 0, $\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 0		
	I	2c	0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$, 0, $\frac{3}{4}$		
Anión	II	2d	$\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{4}$	0, $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{4}$		
	VI	8g	(3/4, 1/4, 1/8)	(1/4, 3/4, 1/8)	(1/4, 1/4, 3/8)	(3/4, 3/4, 3/8)
			(3/4,1/4, 5/8)	(1/4, 3/4, 5/8)	(1/4, 1/4, 7/8)	(3/4, 3/4, 7/8)

La mayoría de los compuestos del tipo $I_2-II-IV-VI_4$ cristalizan en estructuras tetragonales, no obstante, es probable encontrar, en menor proporción, la formación de estructuras ortorrómbicas tipo *wurtz-estannita* o hexagonales tipo *wurzita*. Estas modificaciones están sujetas a la manera en la cual se realice la distribución atómica en la celda unidad, lo cual puede ser alterado dependiendo del tamaño de los cationes, o incluso, a través del procedimiento de síntesis empleado.

Figura 4. Estructuras tetragonales *kesterita* ($I\bar{4}$) y *estannita* ($I\bar{4}2m$).



Fuente: ^f

1.2.2 Estructura de los óxidos tipo perovskitas

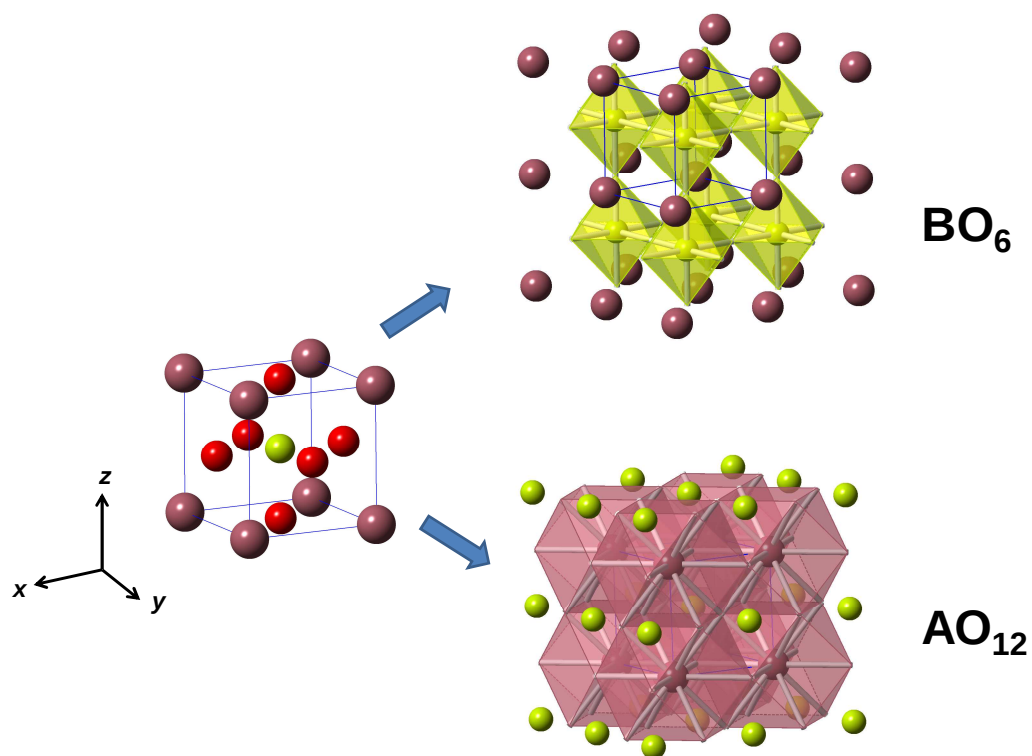
La estructura tipo perovskita, frecuentemente adoptada por materiales que poseen la estequiometría ABO_3 , corresponde probablemente a uno de los tipos estructurales más estudiados en la actualidad. Este tipo de estructuras debe su nombre al mineral $CaTiO_3$, el cual fue identificado por el mineralogista Ruso, L.A. Perovski. Un gran número de compuestos adopta este tipo de estructura, o de manera análoga, una versión estructural con distorsiones. En la notación ABO_3 , el catión A corresponde normalmente al ion más grande. Con ello, el ordenamiento atómico en este mineral puede describirse como un empaquetamiento fcc de cationes A y aniones O voluminosos, con un catión pequeño B ocupando los huecos octaédricos generados por los aniones. Teniendo en cuenta esta descripción, se suele representar a la estructura de tipo perovskita como ABO_3 y asignarle una celda cúbica simple, en cuyo origen se coloca el catión voluminoso

^f Imagen reconstruida a partir de: S. Schorr / *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95 (2011) 1482–1488

A, en los centros de las caras los aniones O y en el centro de la celda al catión pequeño B. El índice de coordinación del catión pequeño será por lo tanto 6, mientras que el del catión voluminoso será 12 (Figura 5) [55].

De manera general, la estructura ideal de la perovskita, de grupo espacial $Pm-3m$, puede ser descrita en términos de un empaquetamiento cúbico compacto de capas AO_3 , con los cationes B ocupando los huecos octaédricos formando poliedros BO_6 . No obstante, esta estructura también puede ser descrita en términos de una organización hexagonal, la cual contiene tres capas AO_3 orientadas perpendicularmente a la dirección $[111]$.

Figura 5. Estructura perovskita cúbica con índices de coordinación 6 y 12 para los cationes B y A respectivamente.



Fuente: Autor.

La estructura perovskita hexagonal ideal difiere de la cúbica en que las capas AO_3 se encuentran en un empaquetamiento hexagonal compacto a lo largo de la dirección [001]. En esta estructura, los octaedros comparten caras a lo largo de cadenas hexagonales en dirección del eje c . La secuencia de apilamiento es descrita como hh donde h denota octaedros unidos por las caras. Este tipo de estructuras, conteniendo interacciones de tipo hexagonal, son menos estables que aquellas con interacciones cúbicas, siguiendo la tercera regla Pauling. Sin embargo, las perovskitas hexagonales son estabilizadas mediante la formación de enlaces metal-metal entre los átomos B de los octaedros BO_6 , los cuales tienden a estar en longitudes apropiadas para sobreponer las repulsiones [56]. Sin embargo, como consecuencia de estas limitaciones de estabilidad, es más común observar trabajos que se basan en la síntesis de perovskitas cúbicas en lugar de hexagonales, ya que algunas veces resulta complicado encontrar las condiciones de síntesis adecuadas.

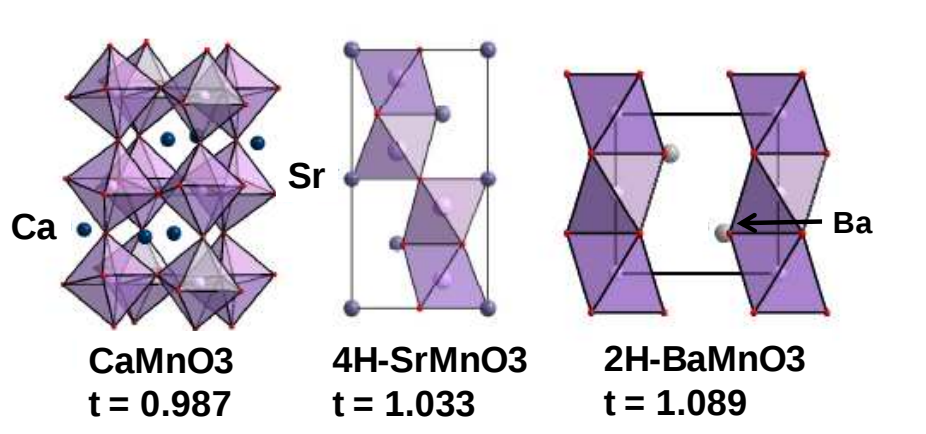
Estas perovskitas hexagonales normalmente se forman cuando los factores de tolerancia de Goldschmidt son mayores a la unidad, por ejemplo si el radio de los cationes A es mayor al promedio de una estructura cúbica. De esta manera, la mayoría de las estructuras hexagonales contienen metales alcalinos, alcalinotérreos o tierras raras en el sitio A y metales de transición en el sitio B.

Con esto, es posible mencionar que aquellas composiciones con factores de tolerancia iguales a 1 poseen una relación de tamaños ideales, los cuales adoptarían una estructura cúbica. Tal como se observa en la Figura 6, pequeñas desviaciones pueden variar la manera en la cual ocurre la distribución atómica. Valores inferiores a 1 ocasionan ligeras inclinaciones de los octaedros BO_6 , donde los ángulos B-O-B se reducen a valores inferiores a 180° , de manera que la estructura pueda acomodar pequeños cationes en los sitios A. Por su parte, si el factor de tolerancia toma valores superiores a 1, lo más probable es encontrar estructuras hexagonales que adoptan interacciones a través de las caras de los

octaedros BO_6 en orden de crear una expansión del volumen disponible para el catión A, por ejemplo, cationes grandes como Ba^{2+} .

Este comportamiento se ejemplifica en la Figura 6. Aquí, el compuesto CaMnO_3 ($t = 0.987$) adopta una estructura cúbica distorsionada, donde solo se observan interacciones octaédricas a través de los vértices. Por su parte, los compuestos SrMnO_3 ($t = 1.033$) y BaMnO_3 ($t = 1.089$), adoptan las estructuras $4H$ (relación de interacciones c - y h - igual a 1) y $2H$ (solo interacciones h -) respectivamente [57].

Figura 6. Cambio en el tipo de estructura perovskita al variar el tamaño del catión en el sitio A.



Fuente: ^g

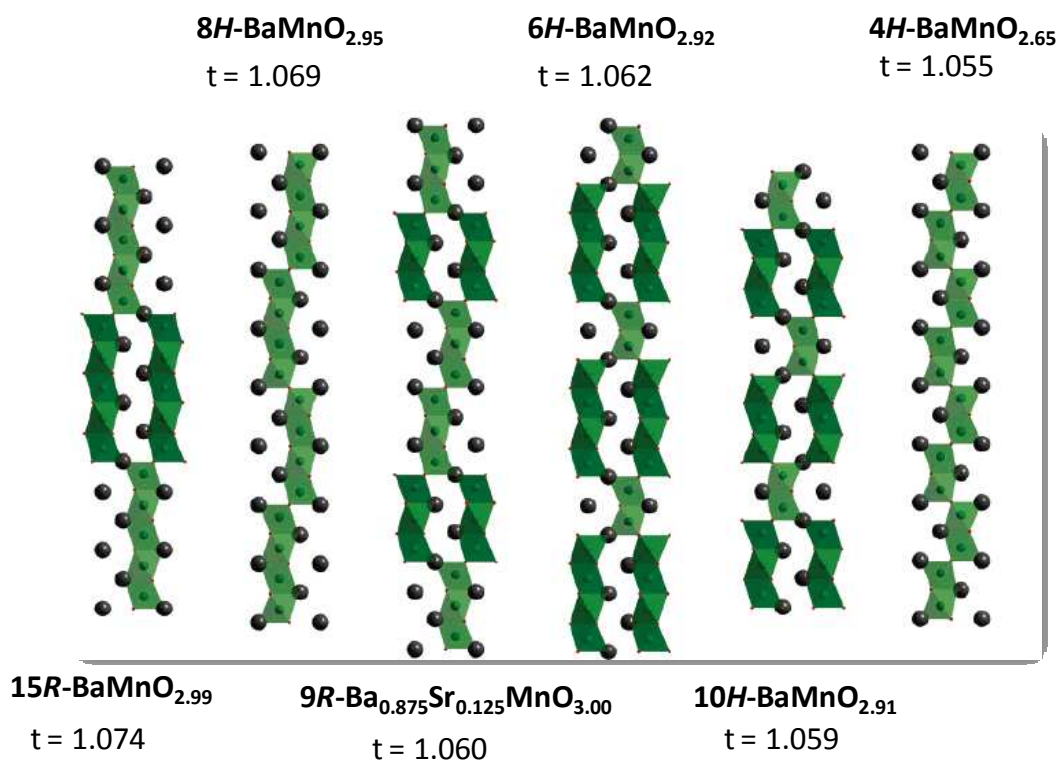
Fuera de esas dos estructuras ideales, cúbica y hexagonal, es posible formar compuestos intermedios que contienen diferentes proporciones de interacciones cúbicas (uniones de octaedros mediante los vértices) y hexagonales (uniones de octaedros mediante las caras). Las características estructurales de estos compuestos, en términos de apilamientos de capas c - y h -, pueden ser

^g Imagen adaptada de la tesis doctoral: "Oxo-halogénures de cobalt: Compréhension de l'influence des substitutions cationiques et anioniques". Presentada por Mihaela Luciana IORGULESCU (2012). UNIVERSITÉ LILLE 1 - SCIENCES ET TECHNOLOGIES, FRANCE.

manipuladas mediante la síntesis, o bien mediante el tipo de cationes y sus respectivos estados de oxidación.

En el caso planteado en la Figura 7, se observa una variación estructural la cual está relacionada con una variación en el contenido de oxígeno, ocasionado por variaciones en los estados de oxidación promedio del manganeso [56]. Un cambio en el estado de oxidación de los cationes de transición, ocasiona cambios en los tamaños iónicos, lo cual varía el factor de tolerancia t .

Figura 7. Variación en la secuencia de apilamiento y sus respectivos valores de tolerancia.



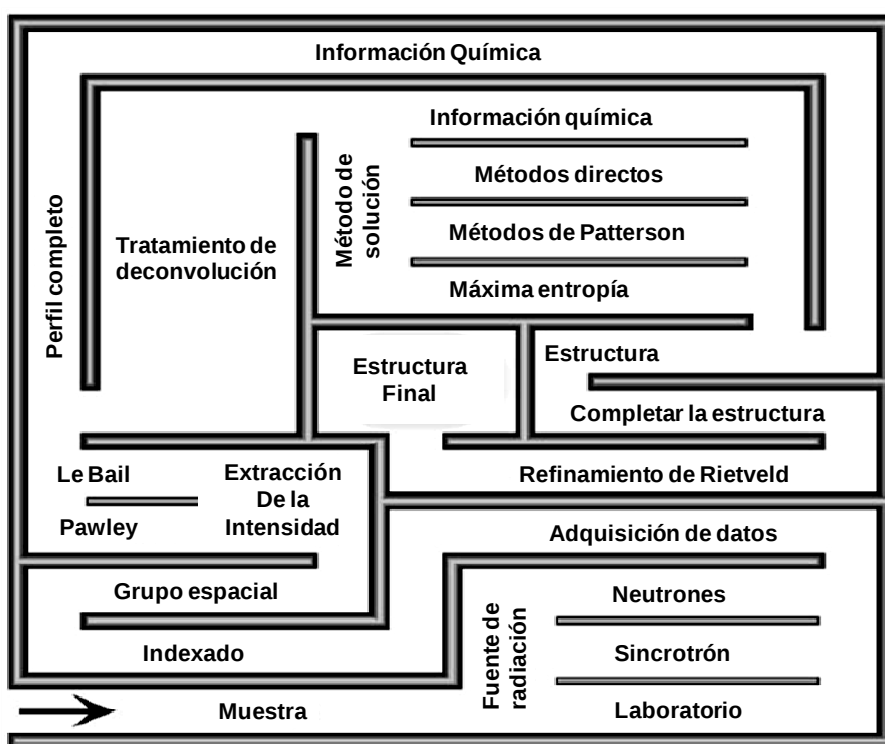
Fuente: ^h

^h Imagen adaptada de: J.J. Adkin, M.A. Hayward. Chem. Mater. 2007, 19, 755-762

1.2.3. Proceso de determinación de una estructura cristalina

El proceso de determinación de una estructura puede ser observado como una búsqueda del mejor camino a seguir entre una serie de opciones que se diferencian entre sí, bien sea por la manera de realizar la adquisición de los datos, o la forma de realizar el tratamiento matemático para lograr obtener el tipo de simetría y las coordenadas atómicas que mejor describen el compuesto de interés (Figura 8). Aunque hay diferentes caminos para llegar al centro del “laberinto” (es decir, la estructura final) no todos los caminos son apropiados para resolver un problema dado.

Figura 8. Laberinto para la determinación de la estructura cristalina a partir de datos de difracción de muestras policristalinas



Fuente: ⁱ

ⁱ Imagen adaptada de: "Structure Determination from Powder Diffraction Data" Oxford University, Book series of International Union of Crystallography, 2002.

Como punto de partida, es necesario seleccionar una muestra adecuada. Incluso si el material no puede ser obtenido como monocristal, el tiempo que debe emplearse en adquirir una muestra de suficiente calidad es un proceso que respaldará la adquisición de datos adecuados para los cálculos. Durante el proceso de síntesis, es necesario obtener muestras bien cristalinas, de manera que pueda reducirse la ambigüedad en el cálculo de los parámetros estructurales, p. ej. coordenadas atómicas, desplazamiento atómico, etc. Esto se debe a que algunos materiales que presentan problemas relacionados con aportes microestructurales, presentan formas de pico complejas, las cuales pueden dificultar un buen modelamiento de la forma de los picos, llevando a dificultades en la estimación de la relación hkl -Intensidad. A pesar de que en los últimos años se han desarrollado herramientas computacionales y modelos matemáticos que se ajustan muy bien a estos problemas, cuando el objetivo es la resolución estructural de un compuesto nuevo, resulta útil evadir estos aportes.

La primera opción durante el análisis estructural consiste en escoger la fuente de radiación y la geometría del instrumento más adecuadas. Usar datos de rayos-X obtenidos a partir de una fuente convencional algunas veces es suficiente. Sin embargo, en algunas ocasiones, la complejidad del problema requerirá la mayor resolución ofrecida por una fuente de sincrotrón. En otras ocasiones, la dificultad de diferenciar dos átomos con densidades electrónicas semejantes, o el orden magnético (adicionalmente al orden atómico) en un material, pueden sugerir un experimento de difracción de neutrones como el más apropiado. De esta manera, una vez la fuente correcta de radiación ha sido establecida, un paso importante consiste en establecer los parámetros de adquisición de datos más convenientes (p. ej. tamaño del paso, tiempo de conteo, rango de datos, etc.).

El siguiente paso, en lo que podría llamarse una metodología, es realizar el primer análisis de los datos. En este caso, se debe realizar el indexado de las reflexiones observadas en el difractograma. Algunos programas pueden ser empleados, entre ellos DICVOL06 [58], ITO [59] o TREOR [60]. Los dos últimos, especializados en

estructuras de baja simetría (especialmente ITO), dependen particularmente de la calidad de los datos a ángulos bajos de 2θ , debido a que las primeras reflexiones juegan un papel importante en las estrategias de determinación de celda.

Por otro lado, si bien el programa DICVOL06 puede ser usado en el análisis de todas las simetrías, normalmente es recomendable emplearlo en el cálculo de materiales que cristalizan en los sistemas de mayor simetría; incluso, intentar indexar una simetría monoclinica puede tomar un tiempo importante en los cálculos. Aunque todos los programas ofrecen excelentes herramientas de cálculo, debe tenerse especial cuidado de obtener resultados con coherencia física. Algunas de las expresiones que se tienen en cuenta durante los cálculos se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Expresiones simplificadas para algunos de los sistemas cristalinos

Espacio directo	
Cúbico	$1/d^2 = (h^2 + k^2 + l^2) / a^2$
Tetragonal	$1/d^2 = (h^2 + k^2) / a^2 + l^2 / c^2$
Ortorrómbico	$1/d^2 = h^2 / a^2 + k^2 / b^2 + l^2 / c^2$
Hexagonal	$1/d^2 = 4 (h^2 + hk + k^2) / 3a^2 + l^2 / c^2$

d: distancia interplanar; *hkl*: índices de Miller; *abc*: parámetros de celda.

Una vez se ha determinado la celda unidad, debe encontrarse el grupo espacial asociado a la estructura. Uno de los procedimientos fundamentales consiste en el conocimiento de las ausencias sistemáticas, las cuales pueden deducirse a partir de la tabulación de los *hkl* observados en el perfil de difracción. A partir de estas extinciones, se puede deducir el tipo de red de Bravais (Tabla 4) y los elementos de simetría traslacional que posee el cristal.

Cuando se ha realizado la determinación de la celda unidad y del grupo espacial, la intensidad asociada a cada reflexión puede ser calculada aplicando la técnica de ajuste del perfil completo, el cual es un procedimiento similar al usado en un

refinamiento de Rietveld, usando como variables las intensidades en lugar de parámetros estructurales. Este procedimiento puede ser realizado mediante el método de mínimos cuadrados, propuesto por Pawley en 1981, o mediante el método de aproximaciones iterativas, propuesto por Le Bail *et al.* en 1988 [61].

Tabla 4. Relación entre el tipo de extinción sistemática de reflexión en difracción y el tipo de red.

Condición para la presencia sistemática de las reflexiones (no ausencia)	Tipo de red
Ninguna	P
$h + k + l = 2n$	I
$h + k = 2n$	C
$k + l = 2n$	A
$h + l = 2n$	B
$h + k + l = 2n$	F
$h + k + l = 2n$	
$h + k + l = 2n$	
$-h + k + l = 3n$	R (ejes hexagonales)
$h - k + l = 3n$	R (ejes romboédricos)

En todos los difractogramas obtenidos a partir de la técnica de muestras policristalinas es ineludible observar solapamientos entre las reflexiones observadas, las cuales deben ser consideradas de manera independiente. Estos solapamientos son causados por la proyección del espacio recíproco en una dimensión, evidentes en compuestos de alta simetría. Para ello, es posible emplear una aproximación de equi-partición de la intensidad total sobre todas las reflexiones contribuyentes, teniendo en consideración las funciones de forma de

pico. No obstante, este paso puede obviarse si además se emplean técnicas de espacio directo, sin embargo, en la aplicación de Métodos Directos y Patterson no debe ser excluido. Solo en este punto del análisis es posible iniciar la determinación de la estructura completa. Como se observa en la Figura 8, los métodos empleados pueden agruparse en las siguientes categorías principales: (a) adaptaciones de técnicas utilizadas en monocristal (b) métodos de espacio directo que pueden ser empleados con previo conocimiento químico de la estructura y (c) combinaciones de ambos.

El paso final, y que demanda más tiempo de análisis, consiste en la determinación final de la estructura (p. ej. determinación de átomos mediante análisis de Fourier, resolución de problemas de desorden, etc.) y en el refinamiento de los parámetros estructurales usando métodos de minimización, p. ej. el método de Rietveld [62]. Una vez el refinamiento se logra terminar con éxito, la estructura propuesta en la determinación será confirmada. Durante los procedimientos de determinación estructural, los conocimientos químicos y la experiencia del investigador juegan un papel muy importante que pueden guiar el camino correcto en el análisis estructural.

1.2.4. Técnica de Difracción de rayos-X de muestras Policristalinas

Muestra policristalina, cristalito y grano

Una muestra policristalina, de acuerdo con la teoría de la difracción, es una sustancia sólida dividida en muchas partículas homogéneamente pequeñas; de manera elemental, cristales únicos llamados “cristalitos”. Estos cristalitos son dominios tridimensionales que propagan una onda de rayos-X incidente en una forma coherente conservando una fase determinada, los cuales son llamados en algunos textos y artículos de cristalografía como “dominios coherentes”. Por su parte, un grano puede estar constituido bien por muchos cristalitos o solo un cristal. De esta forma, una muestra de polvo está constituida por un conjunto de cristalitos o granos (piezas metálicas, cerámicos, polímeros o simplemente una

muestra de polvo compactada o no) de número variado, forma, tamaño, y estado cristalino [63].

Efecto de cristalitos imperfectos y aberraciones instrumentales en un perfil de difracción.

La representación geométrica para una correcta descripción de un fenómeno de difracción es ideal, debido a que esta descripción requiere tres suposiciones:

- i. Las dimensiones de los cristalitos son consideradas infinitas comparadas con las distancias entre los planos de dispersión,
- ii. Un orden tridimensional perfecto,
- iii. La fuente de radiación es monocromática y en las condiciones del experimento no se muestra ningún tipo de aberración.

Cuando estas tres condiciones se cumplen, la intensidad difractada por los planos (hkl) puede ser representada por la distribución de Dirac localizada en $2\theta_{hkl}$ relativa al haz incidente. En realidad, las condiciones (i) y (ii) pueden ser insatisfechas por estados cristalinos imperfectos, lo cual puede ocasionar, junto a la condición (iii) insatisfecha, un ensanchamiento en la línea de difracción [63].

La condición (i) no es cumplida completamente debido a que las dimensiones en una muestra real son bastante pequeñas (típicamente inferiores a 300 nm para unas condiciones de resolución experimental de un laboratorio común). Por otro lado, los límites de radiación coherente son siempre defectuosos (superficie, fallas en el apilado, dislocaciones, politipismo, etc.). En tales casos, el trabajo de Scherrer (1918) muestra una aproximación, en la cual, el tamaño de los cristalitos es inversamente proporcional al ancho de la reflexión [64]. La condición (iii) nunca se logra satisfacer, porque cualquier instrumento tiene sus propias aberraciones, las cuales influyen en el difractograma, afectando la forma, el ancho y la posición de los picos. De esta forma, el ensanchamiento resultante puede ser representado por la función $g(x)$ o “función de resolución instrumental” donde x es la variable

para el tipo de medida usada [63]. Las contribuciones instrumentales y de la muestra $f(x)$ son convolucionadas en el perfil observado $h(x)$, en un sentido matemático:

$$h(x) = f(x) * g(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(y)g(x - y)dy \quad (1)$$

Donde las variables x y y definen la posición angular de cada punto medido del perfil y tiene la misma dimensión que 2θ o de la variable reciproca usada [63].

Refinamiento de la estructura por ajuste del perfil de difracción.

Una aproximación al perfil de difracción inicia con la estimación de las intensidades integradas, I_k^0 , en orden de calcular nuevas intensidades en el ciclo $n+1$, I_k^{n+1} , usando la expresión [65]:

$$I_k^{n+1} = \sum_i I_k^n \Omega_{ik} \frac{y_{io} - y_{ib}(n)}{y_{ic}(n) - y_{ib}(n)} \quad (2)$$

Donde y_{ib} es el *background* asociado a la i^{ma} intensidad observada y_{io} , y Ω_{ik} describe la función de perfil de los picos.

Este método fue propuesto inicialmente por Hugo Rietveld y es la técnica más usada actualmente en estos procedimientos debido a su eficiencia en difracción de polvo cuando la estructura cristalina de la muestra es (relativamente) conocida. Originalmente, fue desarrollado para experimentos con radiación monocromática y posteriormente modificado para permitir análisis de datos obtenidos con tiempo de vuelo de neutrones y rayos-x con dispersión de energía [62].

Los algoritmos del método de Rietveld usan toda la información del rango experimental, incluyendo información fuera de los picos de difracción. Las variables usadas son:

- I. Las características instrumentales (curva de resolución del difractómetro, parámetros de desplazamiento concernientes a la desalineación del

goniómetro, geometría experimental, características del detector, entre otros),

- II. Los parámetros estructurales (parámetros de la celda unidad, coordenadas y ocupaciones atómicas, desplazamientos atómicos, etc...),
- III. Los parámetros microestructurales (valores promedio del tamaño de los cristalitos y microtensiones, defectos cristalinos, etc...),
- IV. Los parámetros de la muestra (orientaciones preferenciales, tensión residual, excentricidad, espesor, transparencia, absorción, fracciones de fase, etc...) [62].

El proceso de minimización se realiza de acuerdo a la siguiente función [65]:

$$M = \sum_i w_{io} (y_{io} - y_{ic})^2 \quad (3)$$

Donde $w_{io} = \frac{1}{\sigma_{io}^2}$, es el valor estadístico asociado a la intensidad observada y_{io} en el i^{mo} punto medido (σ_{io} es la varianza asociada a la intensidad observada), y $y_i = y_{io} - y_{ib}$. Durante el refinamiento, el valor estadístico usado es $w_{io} = \frac{1}{y_{io}}$. La ecuación (3) implica que las medidas son independientes y que las variaciones de las observaciones obedecen a una distribución de frecuencia normal.

Las intensidades calculadas son determinadas sumando las contribuciones de todos los picos para todas las fases N_ϕ de la muestra, la cual es sobrepuesta con las contribuciones del *background* en cada punto i :

$$y_{ic} = y_{ib} + \sum_{\phi=1}^{N_\phi} S_\phi \sum_{k=K_1}^k j_{\phi k} L_{\rho\phi k} P_{\phi k} |F_{\phi k}|^2 \Phi_{i\phi k} \quad (4)$$

Donde:

- I. S_ϕ es el factor de escala, proporcional a la fracción de volumen de cada fase ϕ refinada,
- II. $j_{\phi k}$ es el factor de multiplicidad del pico k para la fase ϕ ,

- III. $L\rho_{\phi k}$ es el factor de Lorentz-polarización,
- IV. $P_{\phi k}$ es el factor de corrección que describe la orientación preferencial de la fase ϕ .
- V. $|F_{\phi k}|$ es el módulo del factor de estructura (incluyendo factores de desplazamiento atómico) de la fase ϕ ,
- VI. $\Omega_{i\phi k}$ describe la función de perfil de los picos de la fase ϕ , la cual representa el ensanchamiento ocasionado por la muestra y el instrumento [66].

La primera sumatoria se realiza para todas las fases en la muestra y la segunda para todas las reflexiones k , la cual contribuye al i^{mo} punto medido. Debido a que las colas de la función $\Omega_{i\phi k}$ decrecen rápidamente, el cálculo de la contribución de una reflexión determinada k en el ángulo $2\theta_i$ se puede hacer solo en un rango límite a cada lado del baricentro del pico. Para una forma Gaussiana, este rango es típicamente 1,5 veces el FWHM del pico. Sin embargo, este valor puede ser incrementado para perfiles que comprenden contribuciones de tipo Lorentziano, o incluso, mezclas de ambas contribuciones [65].

Descripción de los picos de difracción.

Un problema central de la difracción de polvo es la superposición de los picos [62]. El incremento en la densidad de los picos de difracción con 2θ resulta en una fuerte superposición, particularmente para cristales de simetrías bajas e instrumentos de baja resolución. Esto genera un incremento en la dificultad de obtener información a altos valores de 2θ . El valor límite en 2θ bajo el cual los diagramas se vuelven poco confiables nunca es estrictamente definido y a menudo dificulta la determinación de la información necesitada. Este fenómeno impone la optimización de la resolución del instrumento y el tratamiento matemático en orden de obtener los mejores componentes posibles que describan una reflexión de Bragg [66].

Cuando varios fenómenos físicos son observados en un diagrama de difracción, sus contribuciones relativas no pueden ser extraídas sin un modelado adecuado de los efectos. El proceso de deconvolución de los diferentes aportes debe ser realizado con el conocimiento previo de la manera en que cada contribución afecta al perfil [66].

Background. La medida del *background* en el i^{mo} punto puede ser modelada usando diferentes aproximaciones, dependiendo de la posibilidad de dar una explicación física a la señal observada. Cuando es posible aplicar definiciones que van más allá de una interpolación lineal entre puntos seleccionados, una función usada, en ausencia de un mejor modelo, corresponde a una función polinómica de orden m en la cual el origen $Bkpos$ es especificado. Es posible también adicionar funciones Gaussianas al *background* en orden de obtener una mejor representación, por ejemplo para el modelo de influencia directa del haz a bajos ángulos o las bandas provenientes de fases amorfas en una primera aproximación. La función usada es la siguiente:

$$y_{ib} = \sum_{g=1}^G G_{ig} + \sum_{m=0}^M B_m [(2\theta_i/Bkpos) - 1]^m \quad (5)$$

Donde:

y_{ib} es el *background* calculado en el punto (i),

G corresponde a una función de tipo Gaussiana, la cual puede ser adicionada a la descripción del *background*,

M el orden del polinomio,

$2\theta_i$ y $Bkpos$ están dados en grados [66].

Factor de estructura. El factor de estructura es una expresión matemática que describe la amplitud y la fase de una onda difractada por los planos de una red

cristalina, caracterizados por los índices de Miller h , k y l . Esta expresión está dada por [66]:

$$F_k = \sum_j N_j f_j \exp(2\pi i [hk_j + ky_j + lz_j]) \exp(-M_j) \quad (6)$$

Donde:

- h, k, l son los índices de Miller,
- x_j, y_j, z_j son las posiciones atómicas del átomo j en la celda unidad,
- N_j es la ocupación en el sitio j ,
- $\exp(-M_j)$ es el parámetro de desplazamiento atómico,
- f_j es el factor de dispersión atómico para el átomo j .

El factor de dispersión atómica es definido como:

$$f_j \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right) = f_0 + f' + if'' \quad (7)$$

Donde f_0 es el factor de dispersión atómico normal, f' y if'' son los términos de dispersión real e imaginario respectivamente para la dispersión anómala. El valor de f_0 puede ser calculado alternativamente usando la fórmula [67]:

$$f_j \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right) = \sum_{i=1}^4 [a_i \exp(-b_i (\sin \theta / \lambda)^2)] + c \quad (8)$$

Los valores de los nueve coeficientes a_i , b_i (con i desde 1 hasta 4), y c se encuentran incluidos normalmente en los programas proporcionando el nombre del átomo (átomos neutros e iones, p. ej.: Sr^{2+} , O^{2-} etc.).

Los parámetros atómicos que pueden ser especificados son:

- El factor de dispersión atómica (f_j), el cual puede incluir tanto dispersión magnética como nuclear para difracción de neutrones, o dispersión real y anómala para difracción de rayos-X,
- El factor de ocupación (N_j), el cual puede reflejar defectos en la ocupación de un sitio en particular, o más frecuentemente empleado para producir contribuciones correctas al factor de estructura de átomos situados en elementos de simetría,
- Los parámetros de desplazamiento atómico ($\exp(-M_j)$), los cuales pueden ser descritos como vibración isotrópica o anisotrópica. La corrección isotrópica para calcular el factor de estructura se define como:

$$\exp[-B(\sin\theta/\lambda)^2] \quad (9)$$

Donde B es el factor de desplazamiento atómico expresado en $\text{\AA}^2$. Este término corresponde al desplazamiento medio cuadrático del átomo. La corrección anisotrópica para la reflexión (hkl) es:

$$\exp - [h^2\beta_{11} + h^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23}] \quad (10)$$

Otra manera de expresar esta contribución corresponde al tensor U^{ij} ($B^{ij} = 8\pi^2 U^{ij}$), el cual tiene dimensiones de $(\text{longitud})^2$, y puede ser asociado directamente con el desplazamiento medio cuadrático del átomo considerado en las direcciones correspondientes.

Criterios de ajuste en los refinamientos.

Durante el refinamiento de Rietveld, la cantidad que es minimizada por el procedimiento de mínimos cuadrados es R_{wp} (*weighted R-pattern*), el cual es dado por:

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i (Y_{io} - Y_{ic})^2}{\sum_i w_i Y_{io}^2} \right]^{1/2} \quad (11)$$

Donde Y_{io} es la intensidad observada, Y_{ic} es la intensidad calculada en el paso i , y w_i es el peso estadístico asignado a cada paso, expresado por:

$$w_i = \sigma_i^2 = \sigma_{ig}^2 + \sigma_{ib}^2 \quad (12)$$

Donde σ_{ib} es la desviación estándar del *background* y σ_{ig} es la desviación estándar en cada paso i . El parámetro “chi-cuadrado” o bondad del ajuste (*GoF*), puede ser estimado a partir de la comparación de R_{wp} con el siguiente parámetro:

$$R_{exp} = \left[\frac{N-P}{\sum_i w_i Y_{io}^2} \right]^{1/2} \quad (13)$$

Donde N es el número de puntos en el difractograma y P el número de parámetros a ser ajustados. Usualmente, los resultados son normalizados y expresados en términos de $GoF = R_{wp}/R_{exp}$. Si GoF es igual a 1, sería indicación de un ajuste perfecto. No obstante, y según lo mencionado, este resultado es imposible, dadas las aberraciones que se presentan en un experimento de difracción de rayos-X [65].

1.2.5 Propiedades magnéticas de los Materiales

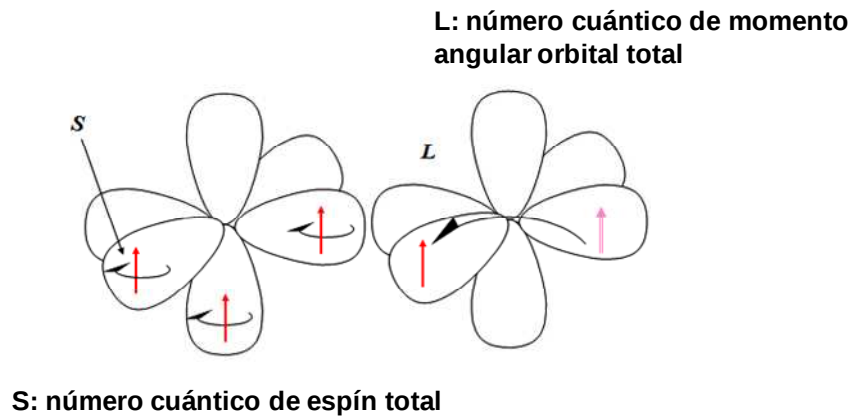
Debido al movimiento electrónico alrededor del núcleo atómico, y a su vez, el movimiento de rotación alrededor de un eje (espín), los átomos presentan efectos magnéticos que dependen de la manera como estén distribuidos los electrones en los orbitales (Figura 9). Estos momentos magnéticos atómicos provienen de tres fuentes: momento magnético orbital μ_L , momento magnético de espín μ_s (debido al impulso angular intrínseco o espín) y del momento magnético

inducido μ_i que se manifiesta por un cambio del momento magnético orbital originado por la aplicación de un campo magnético externo [68].

Sin embargo, el componente que mayor aporta al fenómeno corresponde al espín. Normalmente, la magnitud resultante del espín de un electrón, μ_s , corresponde a 1.73 magnetones de Bohr (μ_B), donde el BM corresponde a:

$$1 \mu_B = eh/4\pi mc \quad (14)$$

Figura 9. Movimiento de un electrón, alrededor de su propio eje o a través de los orbitales.



Fuente:^j

Aquí, e corresponde a la carga del electrón, h es la constante de Plank, m la masa del electrón y c la velocidad de la luz. La fórmula usada para calcular μ_s , para un electrón, es:

$$\mu_s = g \sqrt{s(s + 1)} \quad (15)$$

Donde s corresponde al número cuántico de espín, $1/2$, y g es la relación giromagnética, ~ 2.0 . Para átomos o iones que contienen más de un electrón desapareado, el momento magnético total esta dado por:

$$\mu_s = g \sqrt{S(S + 1)} \quad (16)$$

^j Imagen adaptada de: "Lecture 19: Magnetic properties and the Nephelauxetic effect"

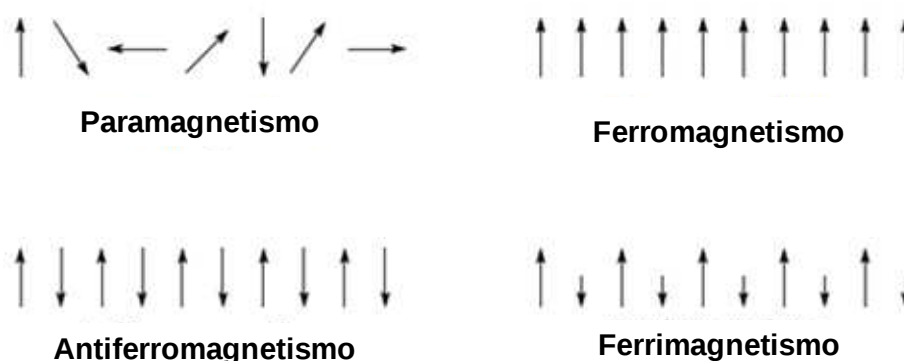
Donde S corresponde a la sumatoria de los números cuánticos de espín de los electrones individuales. Como se mencionó, el movimiento de un electrón alrededor del núcleo puede, especialmente en los casos donde hay presencia de iones de átomos pesados como los lantánidos, dar lugar a un momento orbital, el cual contribuye al momento magnético total:

$$\mu_{S+L} = \sqrt{4S(S + 1) + (L(L + 1))} \quad (17)$$

Donde L es el número cuántico del momento angular orbital [69].

La suma de todos los momentos magnéticos de todos los átomos en un material es lo que se denomina imantación $\vec{M}$. Los electrones en un material dado, pueden ser localizados o libres. Los primeros, son los responsables de los fenómenos magnéticos conocidos como diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo y ferrimagnetismo (Figura 10); mientras que los segundos son responsables del paramagnetismo de Pauli y del diamagnetismo de Landau. Es evidente que el magnetismo es un problema de muchas partículas (electrones) y su descripción es por tanto estadística [68].

Figura 10. Tipos de efectos magnéticos causados por la orientación de los electrones desapareados localizados



Fuente: ^k.

^k Imagen adaptada de: Smart, L. and Moore, E. Química del estado sólido. Addison-Wesley Iberoamericana. Wilmington, Delaware, E.U.A. (1995).

Un campo magnético produce líneas de fuerza que penetran el medio al cual se aplica el campo. La densidad de estas líneas se denomina densidad de flujo magnético, H , la cual está relacionada con la permeabilidad en el vacío, μ_0 , de la siguiente manera:

$$B = \mu_0 * H \quad (18)$$

Si un material magnético se interpone en el campo, puede aumentar o disminuir H . De allí, los materiales diamagnéticos causan un efecto de reducción mientras que los materiales paramagnéticos producen un efecto de incremento. El campo de la muestra en el campo aplicado recibe el nombre de magnetización M , de manera que B podría expresarse de la siguiente manera:

$$B = \mu_0 * (H + M) \quad (19)$$

Esta magnetización se puede analizar en términos de susceptibilidad magnética, χ , donde:

$$\chi = M / H \quad (20)$$

En un campo magnético, los momentos magnéticos de los diferentes centros tienden a alinearse con el campo, y por tanto entre sí, pero esto se opone al efecto aleatorio de la energía térmica, y en ausencia de un campo, los electrones no apareados de los diferentes centros se orientaran aleatoriamente. La interacción del campo aplicado y la aleatoriedad térmica da lugar a la dependencia con respecto a la temperatura T descrita por la ley de Curie:

$$\chi = C / T \quad (21)$$

Donde C es una constante conocida como la constante de Curie (Figura 11).

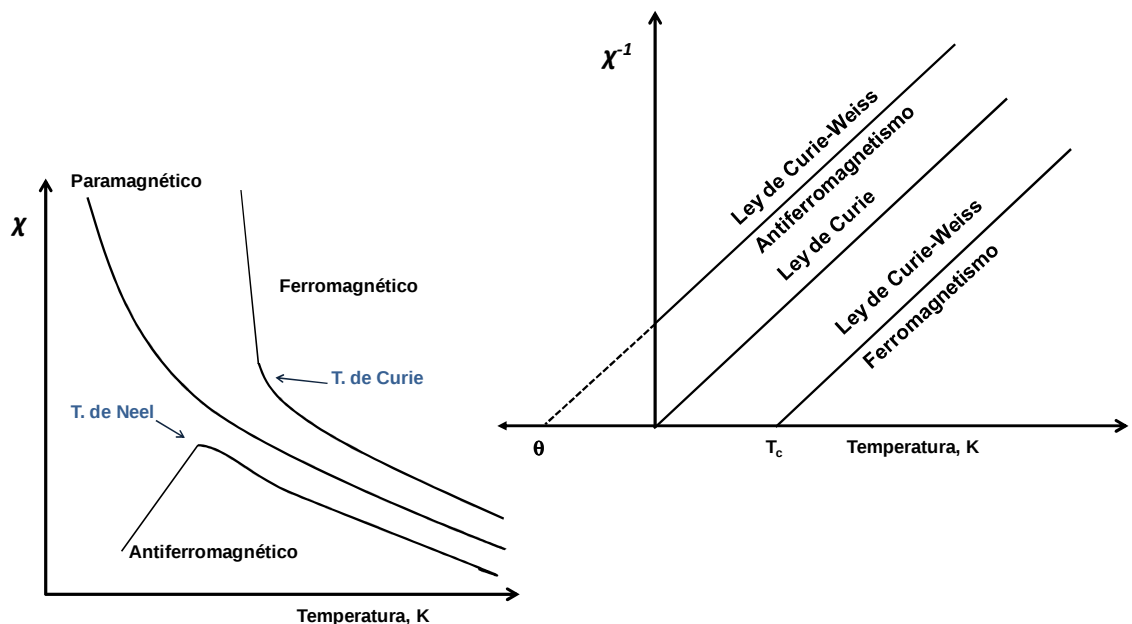
Es posible observar diferentes dependencias de temperatura cuando hay conducta cooperativa. El cambio de una conducta independiente a una cooperativa está asociado a una temperatura característica. En el caso del ferromagnetismo, la ley de Curie se transforma en:

$$\chi = C / (T - T_c) \quad (22)$$

Donde T_c es la temperatura de Curie. Para el antiferromagnetismo, la dependencia respecto a la temperatura tiene la siguiente forma:

$$\chi = C / (T + \theta) \quad (23)$$

Figura 11. Variación de la susceptibilidad magnética en diferentes tipos de materiales, paramagnético, ferromagnético y antiferromagnético.



Fuente: ¹

Donde T_N es la temperatura de Néel. Por su parte, el ferrimagnetismo tiene una forma más complicada de dependencia de temperatura, pues los iones en diferentes sitios tienen diferentes temperaturas características [69]. Algunos materiales poseen características que difieren con lo planteado hasta el momento. Este fenómeno puede surgir de una extensión del antiferromagnetismo hacia un comportamiento de vidrio de espín. En este caso, la naturaleza cooperativa entre

¹ Imagen adaptada de: Smart, L. and Moore, E. Química del estado sólido. Addison-Wesley Iberoamericana. Wilmington, Delaware, E.U.A. (1995).

electrones cercanos no apareados conduce hacia el antiferromagnetismo; sin embargo, algunas veces no es posible desarrollar este cooperativismo de una manera completa. De esta manera, la organización de los espines observados en la Figura 10 se ve frustrado por la frecuente organización de pares de espines en la misma dirección.

CAPÍTULO 2

2. Metodología

2.1. Síntesis de los materiales

2.1.2. Materiales semiconductores magnéticos (MSM)

Para la síntesis de los materiales $I_2-II-IV-VI_4$ (I = Cu; II = Mn, Fe; IV = Sn; VI = Se, S) se emplearon como precursores los elementos en cada caso (pureza nominal de 99.99%), los cuales fueron posteriormente mezclados en las correspondientes cantidades estequiométricas. Para tal fin, los compuestos fueron sintetizados mediante la técnica de fusión y recocido [70].

Las cantidades mezcladas de cada elemento fueron depositadas en ampollas de cuarzo selladas al vacío ($\sim 10^{-5}$ Torr). La temperatura fue inicialmente incrementada hasta alcanzar 200 °C y mantenida en este valor por 2 horas. Posteriormente, la temperatura fue incrementada hasta 500°C usando una velocidad de calentamiento de 40 K/h y mantenida en este valor por cerca de 14 horas. En orden de fundir los componentes, las muestras fueron llevadas hasta 800 °C, a 30 K/h, y mantenidas en esta temperatura por alrededor de 14 horas adicionales. Una vez realizado este procedimiento, las muestras fueron calentadas hasta llegar a 1150°C, a 60 K/h; temperatura que fue mantenida por 2 horas. Luego de este procedimiento, el horno fue llevado lentamente (4 °C/h) hasta alcanzar 600 °C, temperatura en la cual, las muestras fueron mantenidas por cerca de 1 mes. Finalmente, fueron llevadas a temperatura ambiente usando una velocidad de enfriamiento de 2 K/h.

Estas síntesis fueron realizadas en la Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela.

2.1.3. Materiales óxidos de la familia Ba-Ce-Mn-O.

Estos materiales fueron obtenidos mediante reacción en estado sólido. Como punto de partida se tomaron las respectivas cantidades estequiométricas de cada precursor BaCO_3 , CeO_2 , $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$, MnCO_3 y MnO_2 en porcentajes de pureza aceptables (>99). Los precursores fueron mezclados mediante molturación en mortero de ágata. El polvo obtenido fue comprimido en una pastilla y llevado a la respectiva temperatura de síntesis 1000-1400 °C en aire por cerca de 172 horas. Durante las etapas intermedias del proceso, se repitieron con frecuencia las actividades de molturación y formación de pastillas comprimidas para garantizar homogeneidad y mejorar la reactividad.

Estas síntesis fueron realizadas en la Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

2.1.4. Determinación del estado de oxidación de los Metales de transición mediante valoración yodométrica.

La valoración yodométrica se realiza teniendo en cuenta el procedimiento realizado previamente por Karvonen *et al.* [71]. En cada caso, inicialmente se disolvió ~0.3 g de KI en una solución de HCl concentrado, la cual se conservó por cerca de 30 minutos con agitación constante y burbujeo de N_2 . Posteriormente, se agregó ~0.02 g del compuesto de interés dentro de esta solución, empleando un portamuestra de vidrio, el cual fue empleado para reducir al máximo las pérdidas de masa por contacto con el interior de las paredes del recipiente que contiene la solución. La agitación se mantiene con constante burbujeo de N_2 hasta completar la disolución del polvo. En esta etapa, el color de la solución cambia hacia una tonalidad amarilla – naranja, lo cual indica la reacción de los cationes con el ion I^- del yoduro de potasio.

Una vez realizado este procedimiento, el compuesto I_2 formado fue valorado usando una solución de concentración 0.02M de $Na_2S_2O_3$. Cuando el sistema se encuentra cerca del equilibrio (cambio de color hacia transparente), se agrega cerca de 50 mg del indicador Thyodene (o un almidón). Con ello, la solución toma un color más oscuro (violeta) debido a la formación de un complejo entre el indicador y la molécula I_2 que aún queda en solución sin reaccionar. De esta manera, es posible establecer con mayor precisión el momento del equilibrio, cuando la solución cambia totalmente su apariencia a transparente, lo cual sucede cuando I_2 total ha reaccionado con el tiosulfato de sodio.

2.2. Caracterización estructural

2.2.1. Difracción de rayos-X de muestras policristalinas (DRXP)

La caracterización estructural de los materiales se realizó mediante el análisis de los datos obtenidos a partir de DRXP. La adquisición de datos fue realizada con un difractómetro D8FOCUS BRUKER operando en geometría Bragg-Brentano, equipado con un tubo de rayos-X (radiación $Cu-K\alpha_{1,2}$, $\lambda_1 = 1.5406 \text{ \AA}$ y $\lambda_2 = 1.54439 \text{ \AA}$, 40 kV y 40 mA) usando un filtro de níquel y un detector unidimensional *LynxEye*. La toma de datos se realizó en los rangos establecidos por las necesidades de cada etapa del experimento, es decir, $2-70^\circ$ (2θ) para análisis cualitativos y $2-140^\circ$ (2θ) para análisis estructurales más complejos. En todos los casos, los datos fueron tomados empleando un tamaño de paso de aproximadamente 0.015° (2θ). Estos ensayos se realizaron en el Laboratorio de Difracción de rayos-X de la Universidad Industrial de Santander, Colombia, y en la "Unite de Catalyse et de Chimie du Solide", de la "Ecole Nationale Supérieure de Chimie" de Lille, Francia.

2.2.2. Difracción de Neutrones

Los datos de difracción de neutrones fueron obtenidos con el objetivo de identificar con mayor precisión las coordenadas atómicas y las ocupaciones de los átomos que difícilmente fueron posibles obtener mediante DRXP. Los ensayos se realizaron en un difractómetro de resolución alta D2B en el reactor *High-Flux* del *Instituto Laue-Langevin* (ILL, Grenoble, Francia). El difractómetro D2B está equipado con un detector PSD (PSD, *Position Sensitive Detector*). Los datos fueron tomados cubriendo un rango angular de 10-160° (2 θ) y trabajando en una longitud de onda $\lambda = 1.5948 \text{ \AA}$, empleando un paso de conteo de 0.05° (2 θ).

2.3. Análisis de susceptibilidad magnética

2.3.1. Materiales semiconductores magnéticos (MSM)

Las medidas de susceptibilidad magnética χ fueron tomadas en un magnetómetro *Quantum Design* (SQUID), usando un valor fijo de campo magnético B de 100G. La variación resultante de $1/\chi$ en función de T fue usada para estudiar el comportamiento magnético de los materiales. Adicionalmente, los datos de susceptibilidad magnética fueron empleados como apoyo en la determinación de la presencia de trazas correspondientes a fases secundarias. Los ensayos se realizaron en la Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela.

2.3.2. Materiales Ba-Ce-Mn-O

Las mediciones de susceptibilidad magnética fueron tomadas en un magnetómetro MPMS SQUID-VSM (*Quantum Design*). La variación de la magnetización en función de la temperatura (2-400 K) fue medida bajo un campo magnético de 0.1T, en enfriamientos sin campo y con campo aplicado. Los ensayos fueron realizados en el “IPCMS - Département de Chimie et des Matériaux Inorganiques (DCMI)” Strasbourg, Francia.

2.4. Análisis Térmico Diferencial (ATD)

Los valores correspondientes a los puntos de fusión y las transiciones de fase para cada uno de los compuestos y aleaciones fueron obtenidos a partir de las curvas de ATD. Para los análisis se usó un equipo *Perkin-Elmer* DTA-7 con un material de oro como referencia. Los análisis se realizaron en aproximadamente 50-100 mg de muestra, hasta llegar a ~1000 °C. Las temperaturas de la muestra y del material de referencia fueron determinados usando termocuplas tipo K^m. La diferencia en las señales entre la muestra y el material de referencia, así como la temperatura de la señal, fue adquirida de manera continúa. Las mediciones de las líneas de calentamiento y enfriamiento se realizaron a una velocidad aproximada de 10K/min. Los ensayos fueron realizados en la Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela.

^m Cromel (aleación de Ni-Cr) / Alumel (aleación de Ni-Al).

CAPÍTULO 3

3. Estudio estructural y magnético de los materiales



3.1. Transición de fase α - β en el compuesto $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$: análisis estructural y propiedades magnéticas

Teniendo en cuenta la discusión desarrollada en el capítulo 1, estado del arte, y en un esfuerzo por aportar mayor información que la encontrada actualmente en la literatura, la fase $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ fue estudiada mediante DRX de muestras policristalinas, análisis térmico diferencial (ATD) y medidas de susceptibilidad magnética (χ).

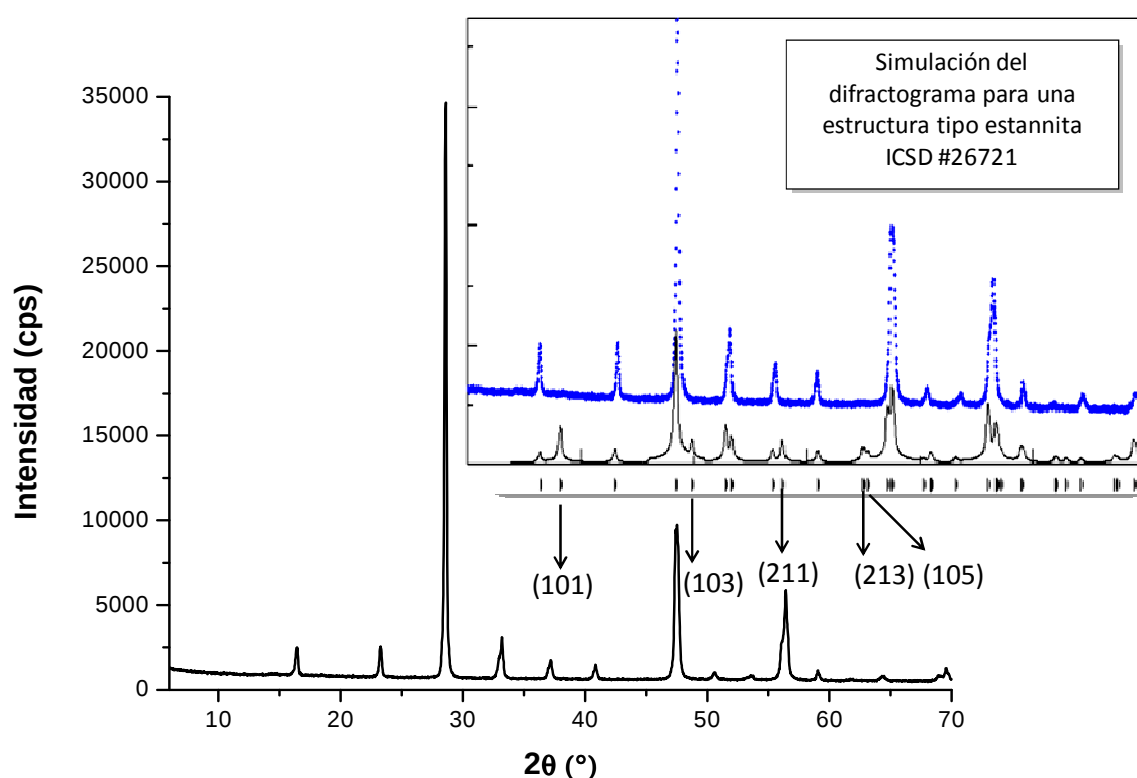
3.1.1. Análisis de la estructura cristalina

Tal como fue mencionado previamente, existen varias estructuras cristalinas reportadas para el material $\alpha\text{-Cu}_2\text{FeSnS}_4$, de manera que el propósito del trabajo se centra en proporcionar información estructural que complemente lo que se conoce hasta ahora en la literatura respecto al compuesto que cristaliza a bajas temperaturas. Inicialmente, en la Figura 12, se observa el difractograma de Rayos-X adquirido para esta fase, el cual fue tomado empleando una radiación de $\text{Cu-K}\alpha_{1,2}$ ($\lambda_1 = 1.5406 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 1.54439 \text{ \AA}$).

En el recuadro dentro de la Figura 12, se observa el difractograma experimental (línea punteada) para la fase $\alpha\text{-Cu}_2\text{FeSnS}_4$, comparado con una simulación realizada para una eventual estructura tipo estannita (*I*-42*m*, No ITA: 121), tomada

de la base de datos “*Inorganic Crystal Structure Database*” con número de tarjeta ICSD #26721 (línea continua).

Figura 12. Difractograma de Rayos-X ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) obtenido para la fase α - $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$. En el recuadro se observa: difractograma observado experimentalmente (línea punteada) y una simulación de la fase β - $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ (línea continua).

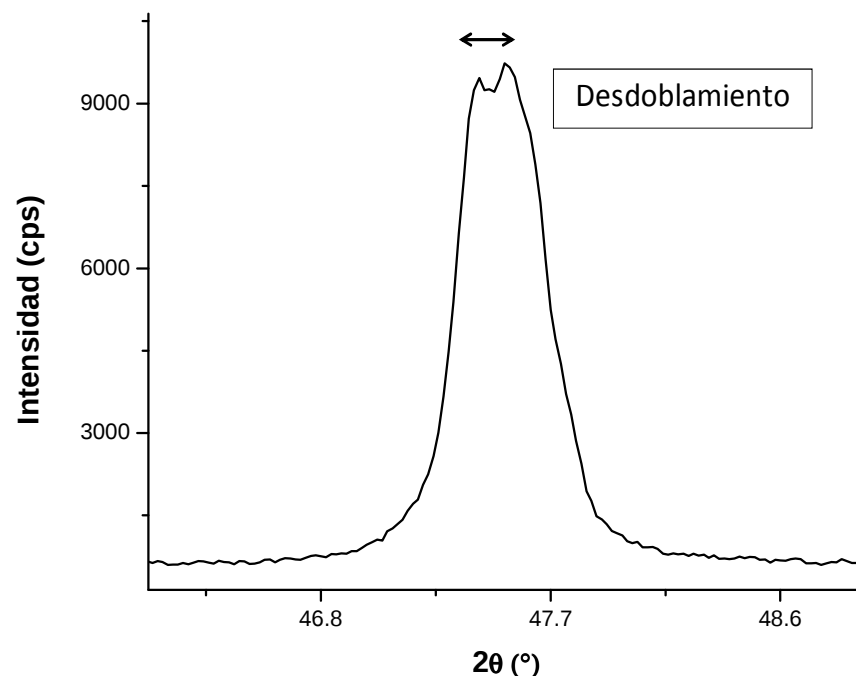


Fuente: Autor.

Como se logra apreciar, algunas reflexiones claramente visibles en la simetría del grupo espacial $I-42m$, tal como las de índices (101), (103), (211), (213), (105), entre otras, no se observan en el perfil experimental, lo cual sugiere que la estructura α - $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ no puede ser caracterizada mediante este tipo de simetría. La simplicidad del difractograma observado, donde, de manera comparativa con la estannita, hay ausencia de algunas reflexiones, indica un

cambio en la organización de los cationes, pasando de una estructura ordenada a una más desordenada, llevando a la suposición de una posible simetría cúbica, tal como fue sugerido previamente, donde se reportó una estructura con grupo espacial $P-43m$ [19]. No obstante, es improbable considerar esta simetría, ya que casi todos los picos muestran un claro desdoblamiento (Figura 13) indicando una distorsión tetragonal a partir de la hipotética celda cúbica. Bajo estas concepciones, se realizó el indexado de los picos presentes, usando para ello el programa DICVOL06 [58], manipulado mediante la interfaz WinPLOT, la cual se encuentra dentro del paquete de Fullprof [72], empleando en los cálculos un error absoluto de $\pm 0.03^\circ$ (2θ). Durante el indexado, se consideraron todos los picos presentes, incluyendo aquellos desdoblamientos claramente definidos, los cuales son mostrados en la Tabla 5.

Figura 13. Desdoblamiento de uno de los picos observados en el difractograma de rayos-X de la fase $\alpha\text{-Cu}_2\text{FeSnS}_4$, lo cual sugiere una distorsión tetragonal de la celda y descarta una estructura cúbica.



Fuente: Autor.

Tabla 5. Primeros cálculos obtenidos durante el indexado de los picos observados. En este caso, una simetría pseudo-cúbica resultó ser la mejor solución.

$a = b = 5.432(1) \text{ \AA}, c = 5.409(1) \text{ \AA}$							
$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$							
$M_{16} = 102.5; F_{16} = 56.0 (0.0078, 32)$							
$2\theta_{\text{obs}} (^\circ)$	$d_{\text{obs}} (\text{\AA})$	h	k	l	$2\theta_{\text{calc}} (^\circ)$	$d_{\text{calc}} (\text{\AA})$	$\Delta 2\theta (^\circ)$
16.430	5.39098	0	0	1	16.474	5.37669	-0.044
		1	0	0	16.403	5.39977	0.027
23.279	3.81809	1	0	1	23.287	3.81679	-0.008
		1	1	0	23.236	3.82501	0.043
28.593	3.11936	1	1	1	28.577	3.12111	0.016
33.015	2.71098	2	0	0	33.051	2.70814	-0.036
33.207	2.69575	0	0	2	33.197	2.69653	0.010
37.207	2.41461	1	0	2	37.205	2.41472	0.002
40.855	2.20702	1	1	2	40.872	2.20613	-0.017
47.427	1.91540	2	2	0	47.392	1.91673	0.035
47.526	1.91163	2	0	2	47.500	1.91261	0.026
50.572	1.80340	2	1	2	50.557	1.80390	0.015
53.589	1.70878	1	0	3	53.609	1.70817	-0.021
56.173	1.63614	3	1	1	56.233	1.63452	-0.061
56.423	1.62947	1	1	3	56.425	1.62941	-0.002
59.045	1.56322	2	2	2	59.036	1.56344	0.009
64.306	1.44743	3	1	2	64.279	1.44797	0.027
69.551	1.35054	0	0	4	69.555	1.35047	-0.004

La mejor solución, en este caso, corresponde a una simetría tetragonal, donde las figuras de mérito reflejan la veracidad de los resultados, $M_{16} = 102.5$ [73]; $F_{16} = 56.0$ (0.0078, 32) [74]. Observando el valor de los parámetros de red calculados, $a = b = 5.432(1) \text{ \AA}$ y $c = 5.409(1) \text{ \AA}$, es posible definir que esta solución corresponde a una celda pseudo-cúbica.

Una vez se logró determinar la simetría de la celda con éxito, se inició el trabajo de estimar el mejor grupo espacial que representó las reflexiones observadas, o no observadas, si es que se habla de ausencias sistemáticas. Como es sabido, las condiciones para las ausencias generales en un grupo espacial centrado en el cuerpo (I) son $h + k + l = 2n + 1$, sin embargo, a partir de la Tabla 5, puede observarse que el cumplimiento de esta regla no se lleva a cabo.

Esta idea permite descartar la formación de una celda tipo I , tal como lo son las simetrías que presentan las estructuras tipo estannita y kesterita, muy comunes en este tipo de compuestos. De manera contraria, los índices parecen no obedecer a una regla particular, lo cual sugiere una posible celda primitiva (P). Mediante el programa CHEKCELL [75] se realizó la estimación del grupo espacial más probable, para lo cual se logró obtener, como posibles respuestas, los grupos espaciales $P4$ (No. ITA: 75), $P-4$ (No. ITA: 81), $P4/m$ (No. ITA: 83), $P4/n$ (No. ITA: 85), $P422$ (No. ITA: 89), $P42_12$ (No. ITA: 90), $P4mm$ (No. ITA: 99). No obstante, tras una profunda investigación del tema en la literatura, se encontró que en un trabajo realizado por Llanos J. *et al.*, en el año 2000 [22], el compuesto $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ fue reportado con un grupo espacial $P-4$ (No. ITA: 81). En este trabajo, única evidencia hasta el momento de este tipo de simetría para este material, la síntesis fue realizada mediante reacción en estado sólido de los precursores SnS y CuFeS_2 en un crisol de grafito sellado al vacío, llevado a 1050°C en un horno vertical por 24 h y posteriormente llevado a temperatura ambiente por un periodo de 50 h. Como punto de comparación sintética, el material obtenido en el presente trabajo fue preparado a partir de cada uno de los elementos, mezclados estequiométricamente, llevados a 1150°C y mantenidos en este valor por 2 h.

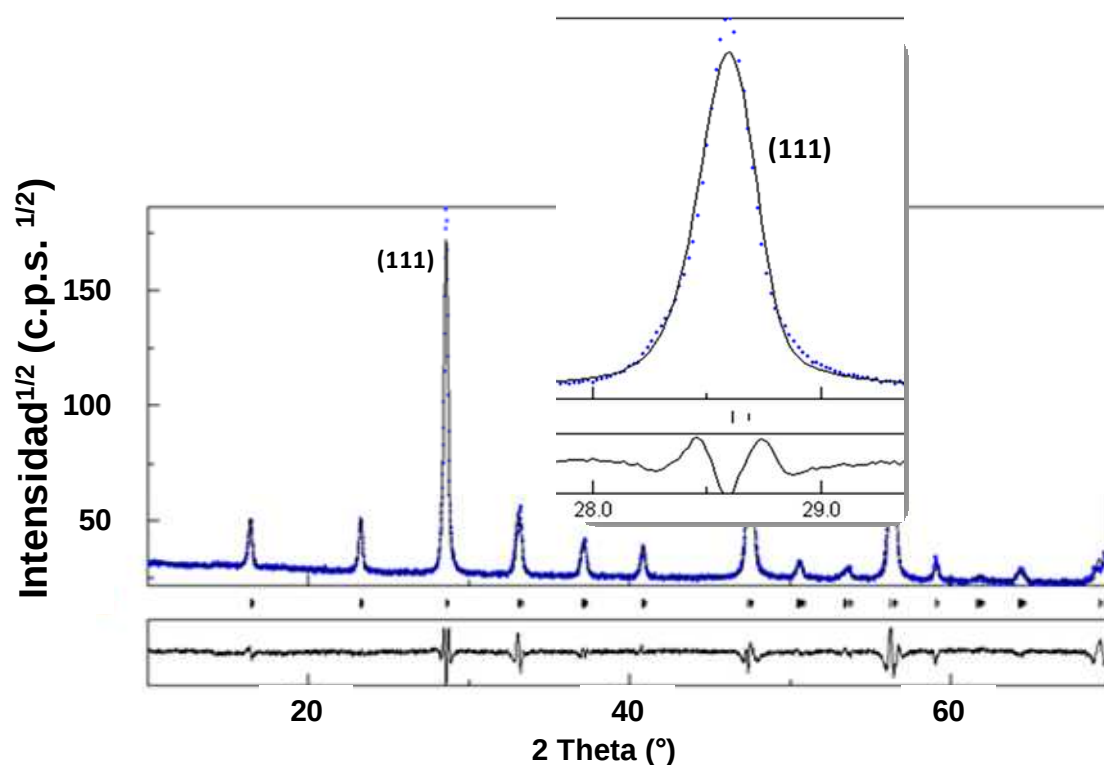
Posteriormente, el proceso de cristalización fue realizado por 1 mes a una temperatura aproximada de 600°C. En ninguna de las dos síntesis, el material fue enfriado rápidamente a partir de una temperatura mayor a 750°C, lo cual apoya la idea de formación a bajas temperaturas ($< \sim 700^\circ\text{C}$) previamente mencionada. De esta manera, haciendo una elucidación química de la unidad asimétrica bajo las condiciones planteadas por el grupo espacial *P*-4 y los detalles estructurales del compuesto ya reportado por Llanos J. *et al.* [22], la estructura cristalina del material fue refinada mediante el método de Rietveld [62], empleando para ello el programa MAUD (*Materials Analysis Using Diffraction*) [76].

Durante el refinamiento, se empleó una función tipo pseudo-Voigt para describir la forma de los picos; el *background* fue determinado mediante una función polinómica de 5 coeficientes. La Figura 14 muestra el resultado del primer refinamiento estructural del material $\alpha\text{-Cu}_2\text{FeSnS}_4$, asumiendo todas las consideraciones planteadas hasta el momento.

En este caso, los valores obtenidos para los parámetros residuales fueron $R_{\text{wp}} = 9.96$, $R_B = 7.01$, $R_{\text{exp}} = 3.19$ y $\chi^2 = 3.12$. Observando la diferencia entre el perfil observado y el perfil calculado, en la base del recuadro de la Figura 14, es claro notar una deficiencia en el modelo usado para describir la forma de los picos. Esto sugiere un probable aporte microestructural anisotrópico en el perfil, ya que como se aprecia, la figura que representa la diferencia entre los difractogramas observado y calculado, muestra diferentes intensidades de este residuo, claramente influenciado por la forma de los picos (figura ondulatoria característica de deficiencias en el ajuste de la función de forma). A saber, en muestras reales, rara vez el tamaño de los cristalitos o las microtensiones estructurales son independientes de la dirección cristalográfica, lo cual puede manifestarse incluso en muestras policristalinas. Esta contribución puede evidenciarse por el ancho de los picos, el cual puede variar a lo largo del difractograma obedeciendo alguna regla que define ciertas direcciones $[hkl]$. No obstante, en algunas ocasiones, esta regla no es tan evidente, para lo cual se hace necesario realizar cálculos un poco

más complejos, por ejemplo, mediante armónicos esféricos. Hasta el momento, durante el refinamiento solo se ha considerado un modelo isotrópico para el aporte debido a tamaños de cristalitos y microtensiones estructurales, el cual es descrito en el programa Maud como *Delf*, de acuerdo a De Keijser *et al.* [77].

Figura 14. Difractogramas de rayos-X del material $\alpha\text{-Cu}_2\text{FeSnS}_4$, observado y calculado, para el primer refinamiento mediante el método de Rietveld. En este caso, la forma de los picos fue descrita mediante una función pseudo-Voigt, asumiendo una contribución microestructural isotrópica.



Fuente: Autor.

Para una mejor visualización del problema en el ajuste de la forma de los picos, en la Figura 14 se observa un recuadro con una ampliación en la región del pico principal (111). Es claro observar este fenómeno en la forma que presenta la diferencia entre el perfil observado y calculado (observado en la línea curva en la

base del recuadro). Para resolver este inconveniente en el ajuste del perfil, se acudió a la descripción del aporte microestructural anisotrópico mediante el modelo desarrollado por Popa en 1998 [78], el cual se encuentra disponible en el programa Maud y corresponde a una descripción matemática donde se asume que estas contribuciones permanecen invariantes a las operaciones del grupo de Laue. De esta manera, es posible ampliar esta expresión en una serie de armónicos esféricos simetrizados de los ángulos azimutal y polar del vector unitario a lo largo del vector de la red recíproca. En este modelo, el tamaño de cristalito fue considerado mediante $\langle R_{hkl} \rangle$ en la dirección $[hkl]$ desarrollado en una serie convergente. En nuestro caso, la estructura del material pertenece al grupo de Laue $4/m$, de manera que $\langle R_{hkl} \rangle$ fue expresado de la siguiente manera:

$$\langle R_{hkl} \rangle = R_0 + R_1 P_2^0(x) + R_2 P_4^0(x) + R_3 P_4^4(x) \cos 4\varphi + R_4 P_4^4(x) \sin 4\varphi \quad (24)$$

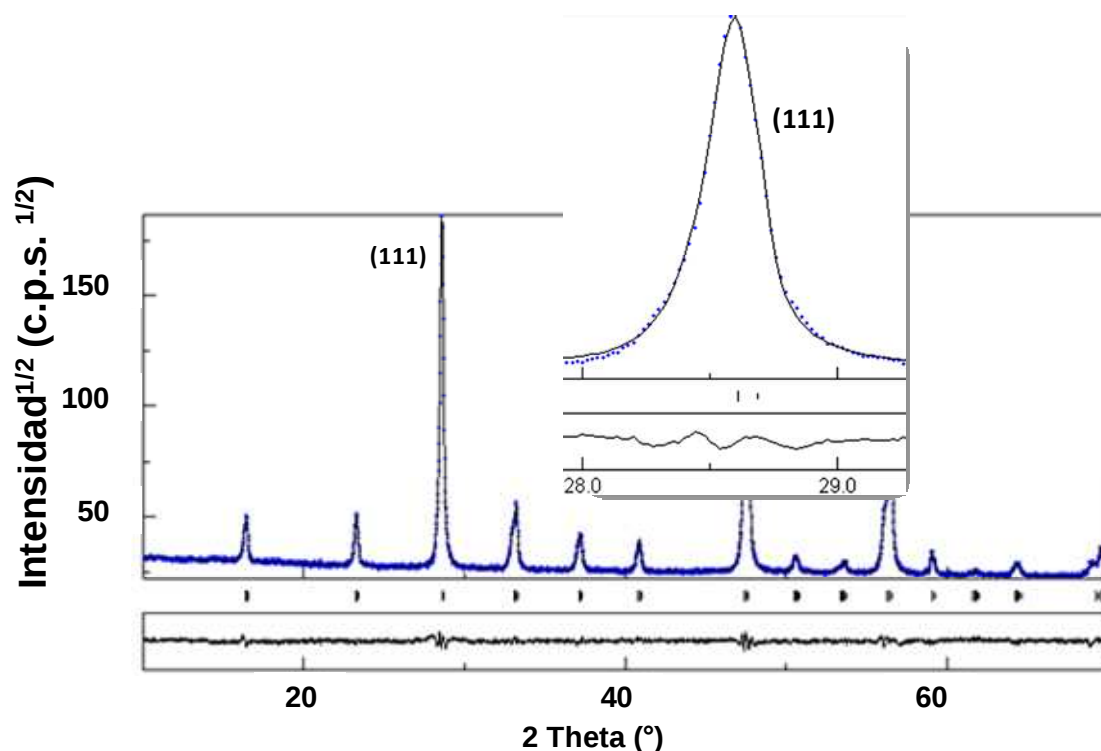
Donde $x = \cos \chi$. Los términos χ y φ corresponden a los ángulos co-latitud o polar y azimutal, respectivamente [63]. El término R_0 corresponde al tamaño de cristalito promedio considerando todas las direcciones $[hkl]$. Durante el análisis microestructural, se determinó un número de 5 parámetros, R_n con n tomando valores de 0 hasta 4, mediante refinamientos sucesivos, iniciando desde el caso isotrópico, es decir $\langle R_{hkl} \rangle = R_0$, continuando con la adición gradual de cada parámetro hasta que el cambio en los valores residuales fuera insignificante. De hecho, el número de parámetros a ser adicionados depende del grado de anisotropía presentado por los cristalitos en el material. De manera similar, los aportes al difractograma debido a las microtensiones fueron determinados empleando la misma concepción para un material con simetría perteneciente al grupo de Laue $4/m$ [63]:

$$\langle \epsilon_{hkl}^2 \rangle E_{hkl}^4 = E_1(h^4 + k^4) + E_2 l^4 + 2E_3 h^2 k^2 + 2E_4 l^2 (k^2 + h^2) + 4E_5 k h (h^2 - k^2) \quad (25)$$

La Figura 15 muestra el ajuste del perfil después de tomar en cuenta una anisotropía en el tratamiento de la microestructura. El ajuste de los perfiles, observado y calculado, se aprecia considerablemente mejor, lo cual no solo se ve

reflejado gráficamente, sino también en los valores de los parámetros residuales, $R_{wp} = 5.37$, $R_B = 4.27$ y $R_{exp} = 3.19$, llevando a un valor de $\chi^2 = 1.69$.

Figura 15. Difractogramas de rayos-X observado y calculado mediante el refinamiento Rietveld de la estructura $\alpha\text{-Cu}_2\text{FeSnS}_4$, considerando un aporte microestructural anisotrópico a la forma de los picos.



Fuente: Autor.

Estos resultados permitieron estimar, de manera cuantitativa, que el modelo anisotrópico se ajusta mejor a los datos observados. Este tipo de consideraciones son de gran importancia, ya que un difractograma se construye de diversos aportes, a saber, estructurales, microestructurales e instrumentales. Cada una de estas contribuciones debe ser bien definida para tener éxito en el cálculo de las demás. Con ello, durante el refinamiento, se consideró de manera complementaria el aporte instrumental, el cual fue calculado a partir de un estándar de CeO_2 con características estructurales y microestructurales bien definidas [79].

En la Tabla 6 se muestran los resultados obtenidos a partir de los análisis microestructurales. Como se observa, de manera general, cada una de las reflexiones indexadas puede definirse mediante valores independientes de tamaño y tensiones cristalinas, describiendo anisotropía en el sistema. No obstante, la similitud de los valores demuestra que este comportamiento no es muy marcado, dando la idea de cristalitos aproximadamente esféricos, aunque no explicables totalmente mediante una descripción isotrópica.

Tabla 6. Resultados obtenidos a partir del análisis microestructural anisotrópico durante el refinamiento Rietveld de la estructura α -Cu₂FeSnS₄.

h	k	l	d _{OBS}	d _{CAL}	2 θ _{OBS}	2 θ _{CAL}	DIF.2 θ	Mul.	Tamaño cristalito (Å)	Micro-tensiones ($\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$)
1	0	0	5.4041	5.4044	16.389	16.389	0.001	4	1158.0	4.7E-3
1	0	1	3.8239	3.8205	23.242	23.263	-0.021	8	2644.9	2.3E-3
1	1	1	3.1224	3.1226	28.564	28.563	0.002	8	2122.3	4.2E-4
0	0	2	2.6995	2.6999	33.158	33.153	0.005	2	2661.4	3.6E-4
1	0	2	2.4170	2.4168	37.168	37.171	-0.003	8	2829.0	8.3E-4
1	1	2	2.2080	2.2074	40.835	40.846	-0.011	8	2764.2	5.4E-4
2	1	2	1.8033	1.8041	50.572	50.550	0.022	8	2675.3	2.2E-4
1	0	3	1.7099	1.7094	53.548	53.566	-0.018	8	2774.0	4.1E-4
1	1	3	1.6302	1.6303	56.393	56.389	0.005	8	2809.1	4.0E-4
2	2	2	1.5638	1.5632	59.019	59.044	-0.025	8	2122.3	4.2E-4
3	0	2	1.5022	1.5021	61.695	61.703	-0.008	8	2249.1	3.2E-3
3	1	2	1.4474	1.4476	64.307	64.297	0.010	8	2454.3	3.4E-4
0	0	4	1.3512	1.3514	69.507	69.497	0.011	2	2661.4	3.6E-4

Es importante aclarar que la utilización de este modelo anisotrópico constituye una aproximación que, como resultado, permitió realizar un buen ajuste durante los refinamientos, mejorando considerablemente el cálculo de los parámetros estructurales. Sin embargo, la realización de un verdadero análisis microestructural requiere de análisis más complejos, entre ellos la toma de datos de difracción empleando combinaciones de ángulos de medición adicionales a 2θ .

Teniendo en cuenta que el objetivo principal de este trabajo es determinar la estructura cristalina de la fase α -Cu₂FeSnS₄, puede resultar aparentemente innecesario un análisis de este tipo. No obstante, es importante determinar con claridad todos los fenómenos que contribuyen al difractograma observado, de manera que sea posible diferenciar las reflexiones presentes. Con esto, es posible realizar una mejor estimación de las intensidades $I_{(hkl)}$ que, a su vez, están relacionadas con el cuadrado del factor de estructura:

$$(I_{(hkl)} \sim |F_{(hkl)}|^2) \quad (26)$$

Expresión compleja que contiene la información estructural del compuesto.

Una vez se han determinado con claridad los diversos aportes al perfil de difracción, en las Tablas 7, 8 y 9 se muestran los resultados obtenidos para la estructura cristalina completa del compuesto α -Cu₂FeSnS₄, donde se recopilan los valores de parámetros de red, coordenadas atómicas, además de las distancias y ángulos de enlace. Al realizar una comparación de las distancias interatómicas calculadas para cada catión respecto a su respectivo contra-ión, S²⁻ en todos los casos, es posible observar que entre la estructura α -Cu₂FeSnS₄ (Tabla 7) y la conocida estannita, reportada por L.O. Brockway [18], Cu-S (2.3182(3) Å); Fe-S (2.3414(3) Å); Sn-S (2.4140(3) Å), los valores no se encuentran muy lejos entre sí; esto permite inferir que, aparte de la evidente diferencia en la organización cristalina, las interacciones químicas que experimentan estas α/β -estructuras presentan similitudes, lo cual podría corresponder a propiedades similares. A pesar de estas semejanzas en los valores, son claras algunas pequeñas

diferencias en las distancias Cu-S y Sn-S, lo cual permite imaginar una posible mezcla catiónica entre estos dos sitios cristalográficos. Sin embargo, la evolución en los valores residuales de los refinamientos no permite confirmar completamente esta observación.

Tabla 7. Parámetros estructurales refinados para el compuesto α -Cu₂FeSnS₄.

Peso fórmula (g/mol)	429.87
a (Å)	5.4329(3)
b (Å)	5.4329(3)
c (Å)	5.4104(2)
v (Å³)	159.7(1)
Z	1
Grupo Espacial	<i>P</i> -4 (Nº81)
D_x (g/cm³)	4.47
R_{wp}	5.37
R_B	4.27
R_{exp}	3.19
χ^2	1.69

Tabla 8. Coordenadas atómicas refinadas para el compuesto α -Cu₂FeSnS₄.

Atom	Ox.	Sit.	x	y	z	F_{oc}	U_{iso} (Å²)
Cu	+1	2g	0.0	0.5	0.5	1.0	0.018(2)
Fe	+2	1c	0.5	0.5	0.0	1.0	0.019(2)
Sn	+4	1a	0.0	0.0	0.0	1.0	0.008(2)
S	-2	4h	0.2552(8)	0.2549(8)	0.2552(2)	1.0	0.010(2)

F_{oc}: factor de ocupación; U_{iso}: parámetro de desplazamiento atómico.

Tabla 9. Distancias (Å) y ángulos (°) de enlace calculados para el compuesto α -Cu₂FeSnS₄.

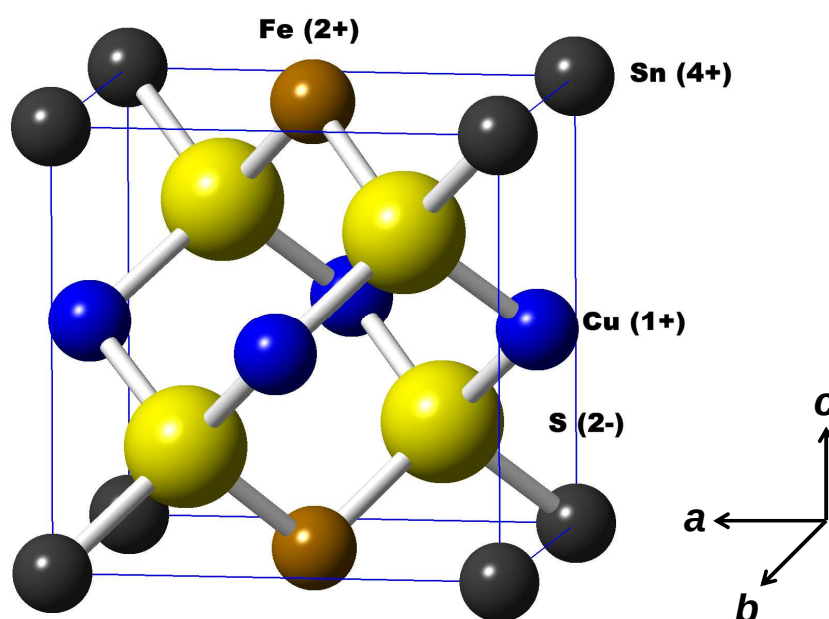
Distancias (Å)		Ángulos (°)	
Cu-S 2.333(4)	S-Cu-S	110.8(1) Cu-S-Fe	110.5(1)
		107.1(1) Cu-S-Sn	108.2(1)
Fe-S 2.334(4)	S-Fe-S	110.5(1) Cu-S-Cu	110.8(1)
		107.5(1) Fe-S-Sn	108.6(1)
Sn-S 2.397(4)	S-Sn-S	109.7(1) Fe-S-Cu	110.5(1)
		109.4(1) Sn-S-Cu	108.2(1)

De acuerdo a las referencias citadas previamente, para este compuesto α -Cu₂FeSnS₄ se han propuesto diversas estructuras asociadas a diversos grupos espaciales. No obstante, tras un adecuado análisis estructural, en el presente trabajo se confirmó que este compuesto cristaliza en una estructura tetragonal de grupo espacial *P*-4 (No. 81). Otros grupos espaciales fueron determinados pero ninguno de ellos mostró ajustarse adecuadamente a los datos experimentales. Incluso, estudios realizados por Rincón *et al.* [80] empleando espectroscopía Raman mostraron que las frecuencias de los modos de simetría-A, estimados mediante un modelo teórico, resultaban ajustarse muy bien a los datos experimentales.

Es así que, para este caso particular, los cationes Cu¹⁺, Fe²⁺ y Sn⁴⁺ se encuentran ocupando los sitios de Wyckoff 2g (0, 1/2, z), 1c (1/2, 1/2, 0) y 1a (0, 0, 0), respectivamente, manteniendo una coordinación tetraédrica, donde cada catión está enlazado a cuatro átomos de azufre. Los tetraedros formados se encuentran unidos por los vértices (Figuras 16 y 17), de manera similar a la ya conocida estannita, caracterizados por poseer una tendencia regular, especialmente

aquellos con centro en el Sn^{4+} , los cuales, debido a su tamaño, permiten obtener tetraedros con menos distorsión.

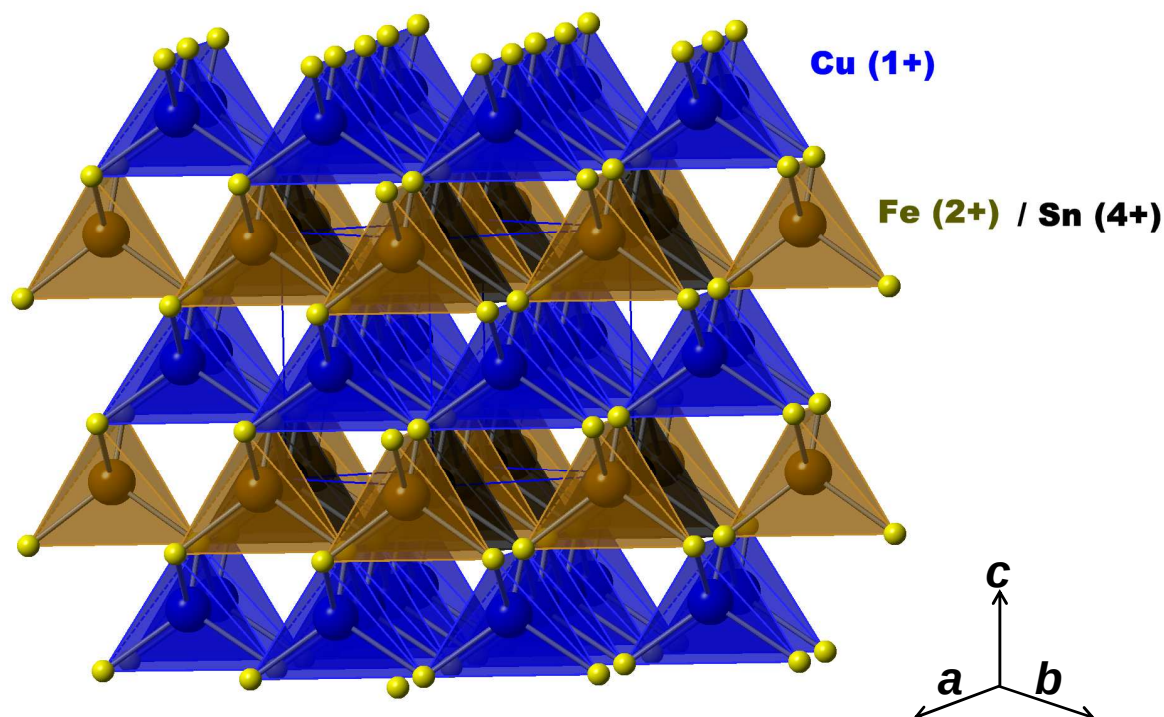
Figura 16. Descripción gráfica de la celda unidad refinada para el compuesto $\alpha\text{-Cu}_2\text{FeSnS}_4$. Como se aprecia, la estructura está definida dentro de una simetría pseudo-cúbica.



Fuente: Autor.

Como se ha observado, existen grandes similitudes estructurales y químicas entre los compuestos α - y β - $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$, no solo en los estados de oxidación de los respectivos iones, sino también en las distancias y ángulos de enlace. No obstante, de manera descriptiva, es posible observar que a diferencia del compuesto $\alpha\text{-Cu}_2\text{FeSnS}_4$, en el modelo estructural que caracteriza a la estannita, los cationes se encuentran distribuidos obedeciendo a una simetría $I\text{-}42m$, donde los iones Fe^{2+} ocupan el origen de la celda unidad, en el sitio $2a$ (0, 0, 0), los Cu^{1+} en el sitio $4d$ (0, 1/2, 1/4) y los Sn^{4+} en el sitio $2b$ (0, 0, 1/2).

Figura 17. Distribución de los tetraedros en la estructura α -Cu₂FeSnS₄. De manera similar a la conocida estannita, los poliedros se encuentran conectados por los vértices, lo cual ofrece estabilidad estructural al material según las reglas de Pauling.

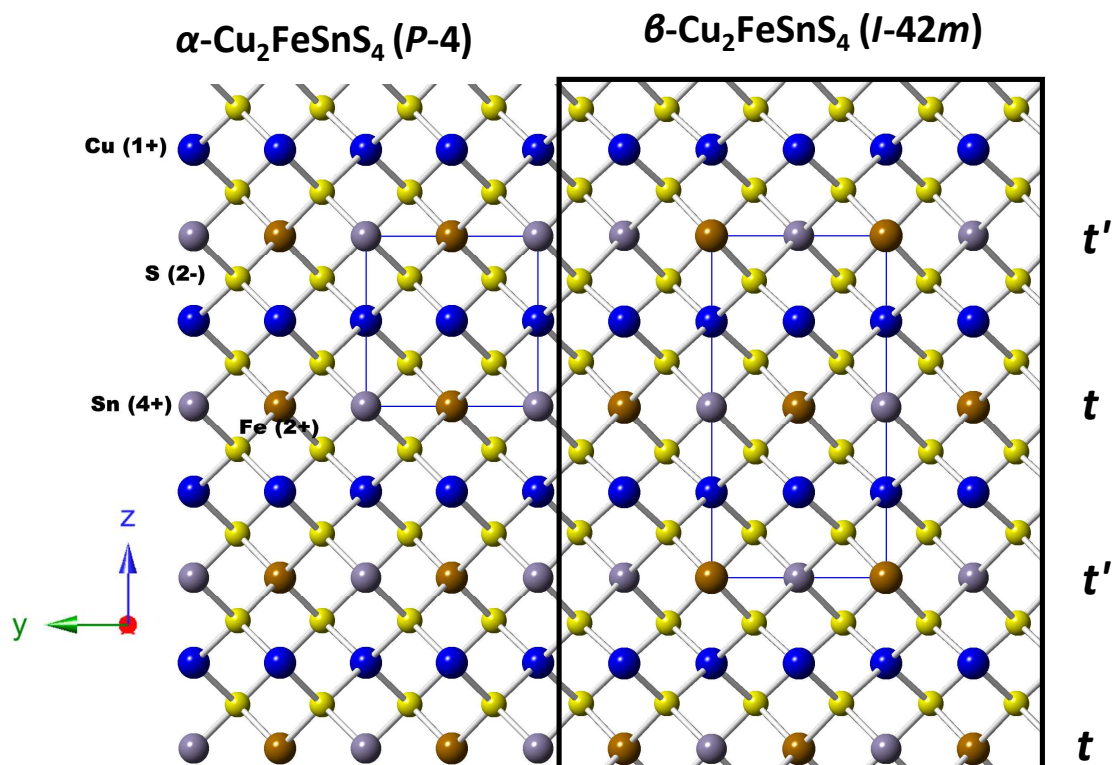


Fuente: Autor.

En la Figura 18, se observa gráficamente esta diferencia. Si se aprecia con atención, y diferenciando a los Cu¹⁺ de color azul, los Fe²⁺ de color marrón, los Sn⁴⁺ de color gris y los S²⁻ de color amarillo, es claro identificar en ambas estructuras, orientadas gráficamente en el plano yz, una capa de cobre seguida por una capa de azufre, las cuales permanecen sin alteración en ambas estructuras. No obstante, las capas que intercalan hierro y estaño llamadas t' , en el caso de la estructura α -, están desplazadas de aproximadamente $b/2$ (b = parámetro de celda en la dirección y), respecto a su similar estannita, lo cual deja a los hierros en las posiciones de los estaños, de manera que ahora el ion Sn⁴⁺ se

encuentra ocupando el origen de la celda. Esta característica permite describir la estructura cristalina en una celda disminuida a la mitad en el eje c de la ya conocida estannita, donde ahora $c/a \sim 1$. Este movimiento en las capas t' , de alguna manera constituye la clave de la reorganización estructural entre las altas y bajas temperaturas. La organización observada en el politipo α permite que los cationes estén inmersos en una celda pseudo-cúbica. A diferencia de lo que podría suceder en una estructura cúbica pura, los cationes no se encuentran totalmente desordenados en estas posiciones.

Figura 18. Descripción gráfica del cambio de fase α -Cu₂FeSnS₄ / β -Cu₂FeSnS₄ debido a un cambio en la temperatura de cristalización. En este caso, β (estructura de alta temperatura) y α (estructura de baja temperatura).

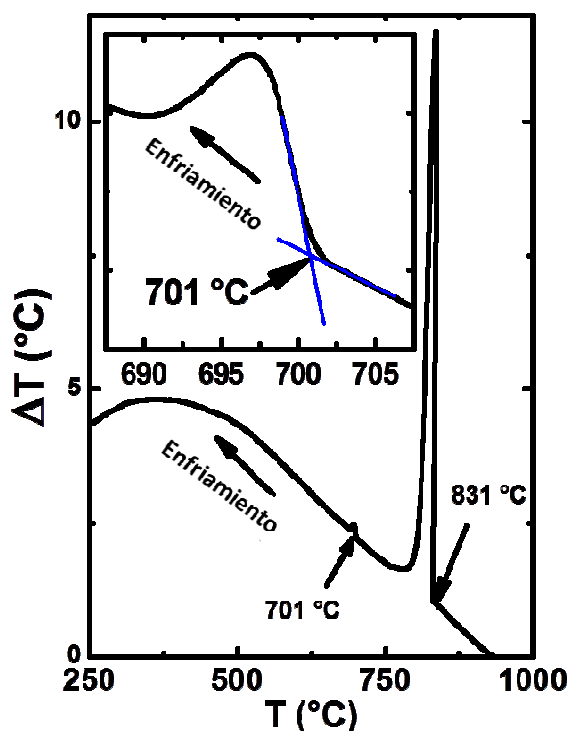


Fuente: Autor.

3.1.2. Análisis térmico diferencial del compuesto $\alpha\text{-Cu}_2\text{FeSnS}_4$

Para clarificar la existencia de las fases $\alpha\text{-Cu}_2\text{FeSnS}_4$ y $\beta\text{-Cu}_2\text{FeSnS}_4$, se realizaron estudios mediante Análisis Térmico Diferencial (ATD). En la Figura 19 se muestra el diagrama la curva de ATD tomada a partir del compuesto $\alpha\text{-Cu}_2\text{FeSnS}_4$ (*P-4*). La figura corresponde a la curva de enfriamiento, en la cual, además del punto de fusión a $T=831^\circ\text{C}$, se observa un a transición de fase de primer orden sólido-sólido a 701°C , indicando una transformación estructural a partir de $\beta\text{-Cu}_2\text{FeSnS}_4$ (estannita) hacia $\alpha\text{-Cu}_2\text{FeSnS}_4$ (pseudo-cúbica), tal como ya se había considerado previamente.

Figura 19. Análisis térmico diferencial del compuesto $\alpha\text{-Cu}_2\text{FeSnS}_4$ obtenido a partir de la curva de enfriamiento. La temperatura de la transición sólido-sólido y el punto de fusión son 701°C y 831°C , respectivamente.



Fuente: ⁿ.

ⁿ Solid State Communications. 2011, Vol. 151, p. 947–951

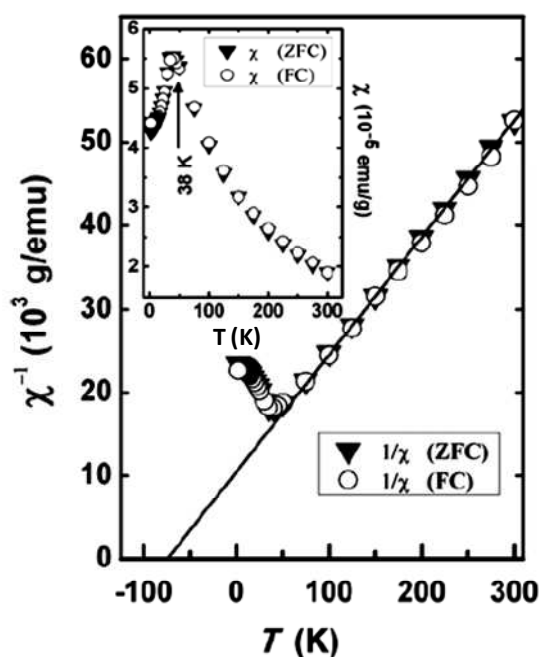
Esta transformación de fase demuestra la existencia de las dos diferentes organizaciones estructurales, claramente discriminadas por el efecto de la temperatura. Después de estas apreciaciones resulta convincente cuestionarse respecto a la existencia de la estructura tipo estannita a temperatura ambiente, la cual, según lo mencionado hasta el momento, corresponde al ordenamiento estructural obtenido a alta temperatura. La respuesta a este interrogante se da en el modo de llegar a la temperatura ambiente durante el proceso de síntesis. Tal como se ha mencionado previamente, cuando el proceso de cristalización (llevado a cabo por cerca de un mes a temperatura constante) se realiza sobre 750°C, el posterior enfriamiento rápido permite que se obtenga la estructura β -Cu₂FeSnS₄. No obstante, si este proceso se realiza a temperaturas inferiores, tal como se realizó en el presente trabajo (cerca de 600 °C), la estructura a obtener será de tipo α -Cu₂FeSnS₄. Incluso, tal como fue observado por J. Llanos *et al.* [22], un enfriamiento lento, sin realizar la etapa de cristalización por un mes, igualmente permite la formación del compuesto α , lo cual permite inferir que la síntesis de la estructura β requiere de un proceso de templado.

3.1.3. Propiedades Magnéticas del compuesto α -Cu₂FeSnS₄

En la Figura 20 se muestra la variación del inverso de la susceptibilidad magnética $1/\chi$ respecto a la temperatura T para una cantidad representativa del material identificado como α -Cu₂FeSnS₄, de grupo espacial $P-4$. Como se aprecia, para temperaturas superiores a 50 K, los datos tienen una tendencia lineal, de manera que al realizar una extrapolación de $1/\chi = 0$, da como resultado un valor negativo para la temperatura de Curie-Weiss, $\theta = -74$ K. Esto indica que el material bajo estudio posee un comportamiento antiferromagnético. Al realizar una observación más detallada en el recuadro dentro de la Figura 20, donde se muestra la dependencia de χ con la temperatura, se aprecia que para temperaturas superiores a 15 K, los datos obtenidos para χ en las curvas tomadas sin campo, ZFC (*zero field cooling*), y con campo, FC (*field cooling*), toman valores semejantes, indicando con ello que en este rango no se presenta histéresis.

Adicionalmente, a partir del recuadro es posible observar que la transición antiferromagnética ocurre a una temperatura de Néel de $T_N = 38$ K. Estos resultados están de acuerdo con la información estructural previamente obtenida, donde los cationes se encuentran ordenados en posiciones cristalográficas bien definidas, de manera que no se observó un comportamiento magnético tipo vidrio de espín. No obstante, se observa un fenómeno de histéresis a temperaturas inferiores a 15 K, lo cual sugiere que bajo estos valores, es probable encontrar algunos efectos de anisotropía magnética, los cuales estarían influenciando la dirección de los espines cuando el campo aplicado tiende a cero.

Figura 20. Inverso de la susceptibilidad magnética $1/\chi$ en función de la temperatura (T) para el compuesto α -Cu₂FeSnS₄. Los análisis fueron realizados a partir de datos tomados al enfriar la muestra sin campo, ZFC (zero field cooling), y con campo, FC (field cooling).



Fuente: ⁹.

⁹ Solid State Communications. 2011, Vol. 151, p. 947–951

Para un comportamiento antiferromagnético, la variación del inverso de la susceptibilidad magnética está definida por $1/\chi = (T - \theta) / C$ [81], donde C corresponde a la constante de Curie. De esta manera, a partir de la pendiente calculada en la sección lineal de la Figura 20, y empleando el valor ya conocido de $\theta = -74$ K, se puede calcular un valor de la constante $C = 7.1 \times 10^{-3}$ emu K /g, lo cual está en excelente correspondencia con el valor teórico calculado $C_{teo} = 7.0 \times 10^{-3}$ emu K /g. De manera explicativa, C_{teo} fue calculado a partir de la expresión $C_{teo} = N_A g^2 \mu_B^2 J(J + 1) / 3K_B W$, donde N_A corresponde al número de Avogadro, μ_B al momento magnético (magnetones de Bohr), g es la constante de acoplamiento antiferromagnético y W corresponde a la masa fórmula del compuesto [81]. Durante los cálculos, solo fue usado el parámetro de espín $J = S = 2$, $L = 0$ y $g = 2$ para el ión Fe^{2+} . Estos resultados confirman que este ión, principal responsable del comportamiento magnético, se encuentra en los sitios 1c expresados mediante el grupo espacial $P-4$, dando con ello una estructura con configuración antiferromagnética ideal, para la cual, de manera adicional, no se encontraron trazas de un comportamiento magnético que pudiera provenir de una fase secundaria. Otros trabajos han reportado previamente el comportamiento magnético de la fase β - Cu_2FeSnS_4 tipo estannita, [8, 9], para la cual se encontraron valores de $\theta \sim -82$ y -63 K, además de valores de $C \sim 7.2$ y 7.0×10^{-3} emu K /g, respectivamente. Teniendo en cuenta la gran relación estructural que existe entre las fases α - y β - Cu_2FeSnS_4 , mencionadas anteriormente, se considera que los valores obtenidos en el presente trabajo están de acuerdo con los observados en la literatura.

3.2. Estructura cristalina y propiedades magnéticas de los compuestos $Cu_2MnSnSe_4$ y $Cu_2FeSnSe_4$

3.2.1. Estructura cristalina de los compuestos $Cu_2MnSnSe_4$ y $Cu_2FeSnSe_4$

Las muestras fueron sintetizadas empleando la técnica de fundido y recocido, mezclando, en cada caso, una cantidad estequiométrica de cada

elemento hasta completar 1 g de muestra, la cual fue ubicada dentro de una ampolla de cuarzo y sellada al vacío ($\sim 10^{-5}$ Torr). El tratamiento térmico fue realizado, pasando por tres rampas preliminares a 200 °C ($\sim 1-2$ h), 500 °C (~ 14 h) y 800 °C (~ 14 h), hasta llegar al valor máximo, ~ 1150 °C (~ 1 h). Posteriormente, el proceso de recocido fue realizado a una temperatura de ~ 600 °C por aproximadamente 1 mes, y llevado lentamente (~ 2 K/h) hasta temperatura ambiente. Realizando una comparación respecto al tema discutido en la sección anterior para la fase α - $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$, este proceso de síntesis podría generar una estructura de baja temperatura. No obstante, la diferencia de tamaño entre los aniones puede dar lugar a comportamientos estructurales diferentes. De esta manera, y teniendo en cuenta que las propiedades magnéticas que puedan presentar estos compuestos están fuertemente relacionadas a la manera en la cual los cationes Mn^{2+} y Fe^{2+} se encuentran distribuidos en la estructura, el primer paso se realizó a través de la determinación de las respectivas estructuras cristalinas. En la Figura 21 se muestran los difractogramas obtenidos en cada caso.

Mediante una observación inicial de los perfiles de difracción, se observa claramente la similitud entre los dos compuestos, incluso teniendo en cuenta las diferencias en las intensidades relativas, producto de las diferencias en los factores de dispersión atómica del Mn y Fe. Esto sugiere que, probablemente, ambos materiales puedan ser explicados mediante la misma distribución estructural. Sin embargo, en la Figura 22 puede apreciarse un corrimiento hacia valores bajos de 2θ del difractograma correspondiente al compuesto $\text{Cu}_2\text{MnSnSe}_4$ en relación al patrón de difracción de $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$. Este comportamiento puede estar influenciado por una diferencia en los tamaños de la celda, generado por la diferencia de tamaño entre los dos cationes de transición presentes en cada caso. No obstante, esta discusión será retomada más adelante, cuando se obtenga mayor información cristalográfica.

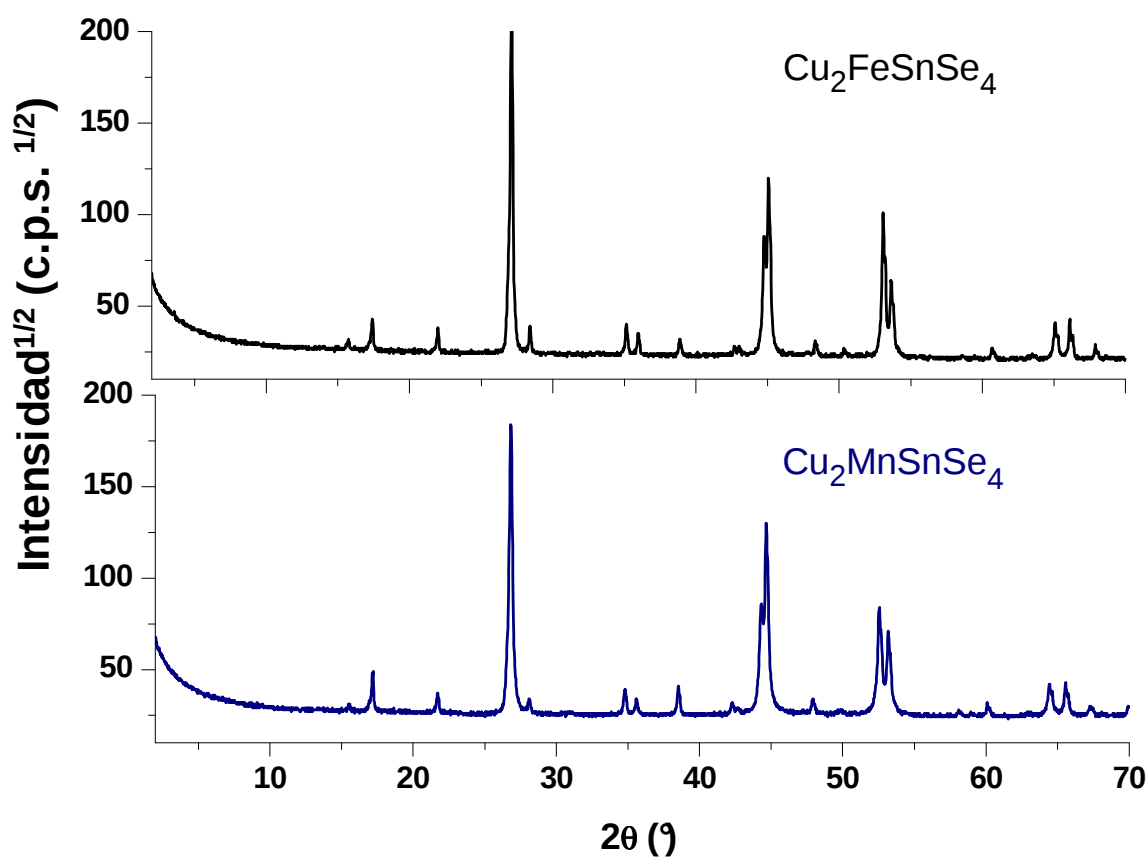
Desde el punto de vista estructural, un número significativo de compuestos con composición $\text{Cu}_2\text{-II-SnSe}_4$ (II = Fe, Mn, Co, Zn, Cd) ya han sido preparados y reportados [82-85]. En todos estos casos, lo más frecuente es encontrar una estructura cristalina tetragonal, tipo estannita, con grupo espacial (*I*-42*m* No. 121). Teniendo en cuenta esta información, se realizó el indexado de los difractogramas obtenidos en cada caso, usando para ello el programa DICVOL06 [58], manipulado mediante la interfaz WinPLOTR, la cual se encuentra dentro del paquete de Fullprof [72], empleando durante los cálculos un error absoluto de $\pm 0.03^\circ 2\theta$. Como resultado, efectivamente, en cada uno de los casos, la mejor solución corresponde a una estructura tetragonal, con parámetros de red $a = b = 5.7346(3) \text{ \AA}$ y $c = 11.395(6) \text{ \AA}$ para $\text{Cu}_2\text{MnSnSe}_4$, con figuras de mérito $M_{19} = 79.7$ [73] y $F_{19} = 56.3$ (0.0099, 34) [74]; y $a = b = 5.7054(5) \text{ \AA}$ y $c = 11.271(1) \text{ \AA}$ para $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$, con figuras de mérito $M_{19} = 74.8$ [73] y $F_{19} = 57.8$ (0.0097, 34) [74]. Estos resultados están de acuerdo con los valores previamente reportados para estos mismos compuestos, $a = b = 5.7362(4) \text{ \AA}$ y $c = 11.4007(7) \text{ \AA}$ para $\text{Cu}_2\text{MnSnSe}_4$ [83]; y $a = b = 5.694(2) \text{ \AA}$ y $c = 11.286(4) \text{ \AA}$ para $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ [82].

La evaluación del grupo espacial más probable se realizó mediante el programa CHEKCELL [75], para lo cual se logró obtener, como posibles respuestas, los grupos espaciales *I*-4 (No. ITA: 82) e *I*-42*m* (No. ITA: 121). En orden de explicar cual grupo espacial es el más adecuado para este caso, es conveniente recordar que este tipo de simetrías tetraédricas, presentes en los calcogenuros, se derivan de una estructura tipo diamante (con grupo espacial (G.E.): *Fd-3m*) [82-83, 86].

Dependiendo del tipo de átomo que pueda ser reemplazado, y considerando que el número de valencia promedio por átomo es cuatro, es posible derivar un amplio rango de estructuras. Partiendo por aquellas estructuras binarias $\text{A}^{\text{N}}\text{B}^{8-\text{N}}$ (N = 1, 2, 3) como los compuestos II-VI (N = 2; A = Zn, Cd, Hg; B = S, Se, Te) que cristalizan en una estructura cúbica tipo esfalerita (G.E. *F-43m*) y/o una estructura hexagonal tipo wurtzita (G.E. *P6₃mc*), es posible substituir de manera ordenada el único tipo de catión por dos tipos diferentes, doblando en el primer caso la unidad de

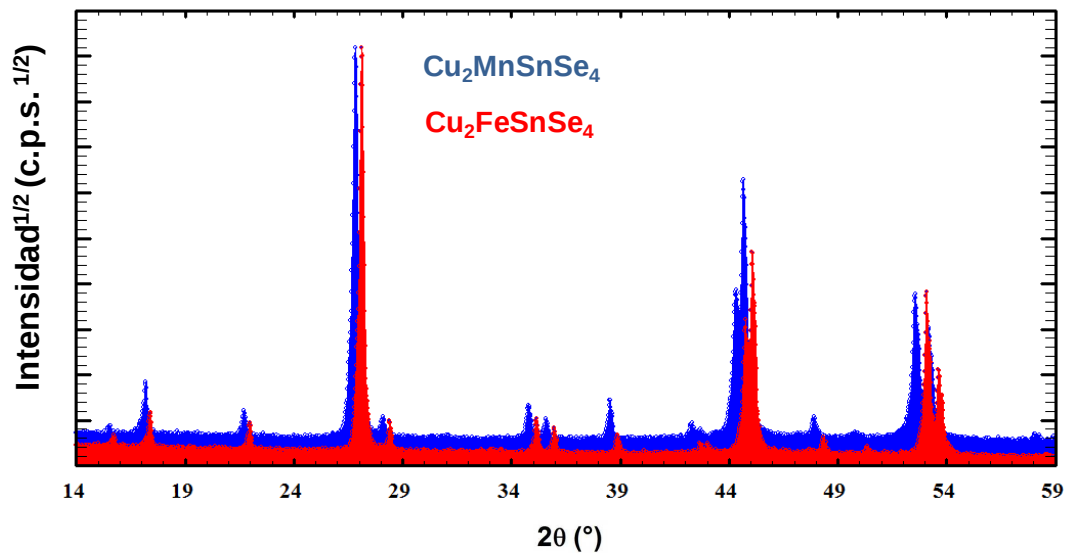
repetición cúbica inicial (donde ahora $c/a > 1$) a lo largo del eje z , con una distorsión tetragonal ($\eta = c/2a \neq 1$) causada por las interacciones diferentes (longitudes de enlace) entre cada diferente catión con el anión, formando de esta manera compuestos ternarios, I-III-VI₂ (I = Cu, Ag; III = Al, Ga, In; VI = S, Se, Te), que cristalizan en una estructura tetragonal tipo calcopirita (G.E. *I-42d*) [86]. De esta manera, los aniones sufren un desplazamiento de su sitio tetraédrico ideal, $|\mu-1/4|$, donde μ corresponde a la coordenada x del anión.

Figura 21. Difractogramas de Rayos-X ($\lambda_1 = 1.5406 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 1.54434 \text{ \AA}$) obtenidos para los compuestos $\text{Cu}_2\text{MnSnSe}_4$ y $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$



Fuente: Autor.

Figura 22. Comparación de los difractogramas de Rayos-X obtenidos para los compuestos $\text{Cu}_2\text{MnSnSe}_4$ y $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ donde se muestra un desfase en 2θ influenciado por una diferencia en los parámetros de red.



Fuente: Autor.

Es así que los parámetros η y μ son reconocidos como los grados de libertad de la estructura tipo calcopirita [87] (su nombre, calcopirita, debido al mineral CuFeS_2). Continuando con la misma línea de ideas, cuando un nuevo catión es agregado a la estructura, es posible encontrar una disminución en la simetría, pensando en ello como un paso más abajo en el orden de simetría, dando origen a un compuesto cuaternario $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$ con una simetría descrita por la estructura tipo estannita (G.E. $I-42m$), llamada así debido al mineral $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ [11], tal como se observa en la Figura 23. Hasta el momento, resulta claro que es posible observar una disminución en la simetría mediante el reemplazo de un único catión por dos o tres diferentes, pasando de una distribución catiónica desordenada a una ordenada. No obstante, es probable bajar un paso adicional en la escala de simetría mediante un ordenamiento diferente de los cationes, lo cual puede dar lugar a otro tipo de estructura, tipo kesterita (G.E. $I-4$), llamada así debido al

mineral $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ [11], la cual es derivada de la estannita, de manera que existe una estrecha relación entre estas dos últimas estructuras. De forma ilustrativa, en la Tabla 10 se muestran los dos modelos estructurales tomando como base las reglas de simetría impuestas por los respectivos grupos espaciales, asumiendo en este caso posiciones atómicas ideales, las cuales permiten la construcción de cada una de las estructuras representadas en la Figura 23.

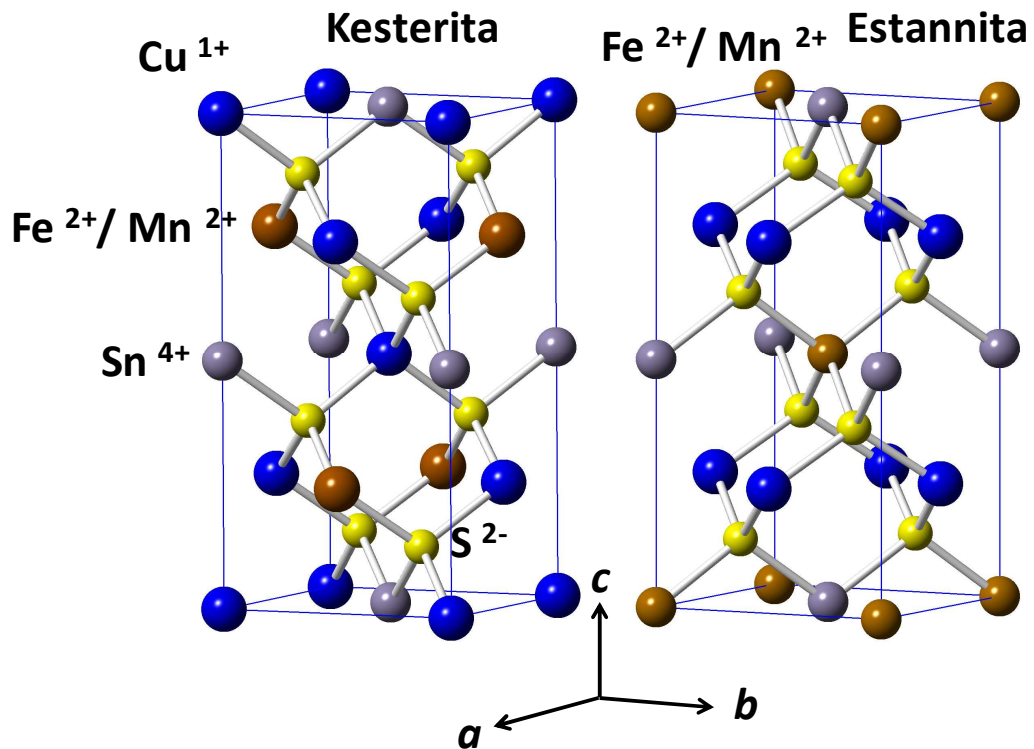
Tabla 10. Modelos estructurales usados como punto de partida en los refinamientos, los cuales fueron contruidos siguiendo las reglas de simetría de cada grupo espacial.

$\text{Cu}_2\text{-II-SnSe}_4$ (II = Mn, Fe)					
Kesterita (<i>I-4</i>)			Estannita (<i>I-42m</i>)		
átomo	Símbolo de Wyckoff	(x, y, z)	átomo	Símbolo de Wyckoff	(x, y, z)
Cu^{1+}	2a	0,0,0	Cu^{1+}	4d	0,1/2,1/4
Cu^{1+}	2c	0,1/2,1/4	(II=Mn,Fe) $^{2+}$	2a	0,0,0
(II=Mn,Fe) $^{2+}$	2d	0,1/2,3/4	Sn^{4+}	2b	0,0,1/2
Sn^{4+}	2b	0,0,1/2	Se^{2-}	8i	1/4,1/4,1/8
Se^{2-}	8g	3/4,1/4,1/8			

A partir de estos modelos, es posible observar que la estructura tipo kesterita se caracteriza por la formación de capas de CuSn , Cu(Mn/Fe) , CuSn y Cu(Mn/Fe) que se alternan en $z = 0, 1/4, 1/2$ y $3/4$, respectivamente. De esta manera, una cantidad de Cu^{1+} ocupa la posición 2a (0,0,0) junto con $(\text{Mn}^{2+}/\text{Fe}^{2+})$, mientras el resto de los iones Cu^{1+} se encuentran ordenados en la posición 2c (0,1/2,1/4), lo cual resulta en un grupo espacial *I-4*. Por su parte, en la estructura tipo estannita, las capas de $(\text{Mn}^{2+}/\text{Fe}^{2+})\text{Sn}$ se alternan con capas de Cu_2 , lo cual resulta consistente con la simetría del grupo espacial *I-42m*, donde los cationes divalentes se encuentran en la posición 2a (origen) y los monovalentes en la posición 4d (0,1/2,1/4). De manera independiente, el catión Sn^{4+} se encuentra ocupando la

posición $2b$ $(0,0,1/2)$ en ambas estructuras y los aniones en el plano (110) en $8i$ (x,x,z) para la estannita y $8g$ (x,y,z) para la kesterita.

Figura 23. Distribución de los cationes en un modelo estructural tipo kesterita ($I-4$) y estannita ($I-42m$).



Fuente: Autor.

Durante esta estratificación, las posiciones de los aniones sufren un desplazamiento a medida que ocurre la disminución de la simetría, partiendo de una posición ideal $(1/4, 1/4, 1/4)$, pasando por calcopirita $(x, 1/4, 1/8)$, estannita (x, x, y) y llegando finalmente a kesterita (x, y, z) , lo cual incrementa el grado de libertad de los aniones.

Con base en estos argumentos, es clara la estrecha relación entre estos dos grupos espaciales; sin embargo, el eje de orden 2 y el plano de reflexión presentes en el grupo espacial $I-42m$ se pierden al cambiar de estannita a kesterita.

Teniendo en cuenta las limitaciones que se pueden encontrar en los datos de difracción de rayos-X (DRX), es claro que existe cierta ambigüedad entre cual podría ser el grupo espacial más probable para la descripción estructural de los compuestos $\text{Cu}_2\text{MnSnSe}_4$ y $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$, ya que ambos grupos espaciales, $I-4$ (No. ITA: 82) e $I-42m$ (No. ITA: 121), incluso presentan las mismas condiciones generales de reflexión [88]. De manera general, estas estructuras pueden ser descritas como una organización atómica a través de un empaquetamiento cúbico compacto de aniones, donde los cationes se encuentran ocupando la mitad de los huecos tetraédricos. Es así, que la única diferencia estructural que se presenta se genera debido a una distribución diferente de los cationes I y II en la estructura $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$, los cuales, como se ha mencionado, resultan difíciles de diferenciar a partir de datos de DRX.

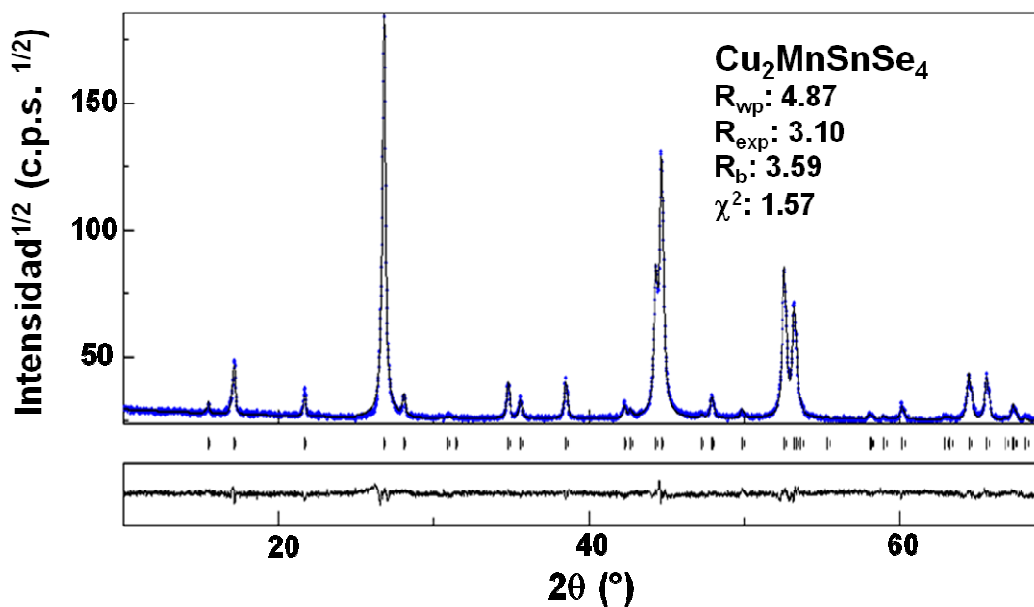
A partir de los modelos presentados en la Tabla 10, se realizaron algunos refinamientos empleando el método de Rietveld [62], asumiendo ambas posibilidades. No obstante, y en acuerdo a lo mencionado hasta el momento, los valores residuales obtenidos de cada uno de los refinamientos no permiten definir, con suficiente precisión, un modelo sobre el otro. Con el fin de tomar una decisión respecto al grupo espacial que mejor representaría estos compuestos, se realizó una búsqueda detallada de las estructuras tipo, publicadas hasta el momento en la base de datos ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*). Como resultado, se encontró que prácticamente no existen registros de una estructura $\text{Cu}_2\text{-II-SnSe}_4$ con simetría tipo kesterita ($I-4$), excepto por un compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ reportado recientemente en esta simetría, el cual fue analizado mediante difracción de neutrones (DN) [89]. Paralelamente, se ha reportado con mayor abundancia este tipo de estructura en aquellos compuestos con fórmula $\text{Cu}_2\text{-II-IV-S}_4$, dando la idea de una posible relación de tolerancia estructural basada en los radios iónicos ($\text{Se}^{2-} \sim 1.98\text{\AA}$; $\text{S}^{2-} \sim 1.84\text{\AA}$) o una probable necesidad de realizar un estudio complejo de los calcogenuros cuaternarios empleando DN (longitudes de dispersión de neutrones: $b_{\text{Cu}} \sim 7.72\text{ fm}$; $b_{\text{Fe}} \sim 9.45\text{ fm}$ y $b_{\text{Mn}} \sim 3.73\text{ fm}$). A pesar de las evidencias

observadas en la literatura, este tema aún permanece sin aclarar totalmente, de manera que recientemente se han realizado algunas publicaciones entorno a esta discusión [89, 90]. Adicionalmente, es posible considerar que, teniendo en cuenta las reglas de simetría que permiten construir una estructura a partir de las reglas impuestas por la información contenida en un grupo espacial, hipotéticamente, cualquier estructura puede ser construida incluso usando el grupo espacial $P1$ (simetría triclínica). Sin embargo, no solo por convención, sino también por las comodidades matemáticas que puede representar, cuando las evidencias experimentales no permiten tomar una decisión veraz, siempre es conveniente escoger el grupo espacial que contenga la mayor simetría. Por tanto, y para efectos de continuar con el desarrollo del trabajo, en adelante, se realizaron todos los cálculos asumiendo que los compuestos cristalizaron en estructuras descritas mediante el grupo espacial tipo estannita ($I-42m$), el más simétrico de los dos. Para la realización de los estudios estructurales, se realizó inicialmente, para cada caso, un ajuste de Le Bail [91] para corregir correctamente los parámetros que describen la forma de los picos. Posteriormente, el modelo estructural planteado fue introducido en el refinamiento en forma de archivo *.cif* (*Crystallographic Information File*) [92]. Las Figuras 24 y 25 muestran los resultados finales de los refinamientos estructurales para los compuestos $\text{Cu}_2\text{-II-SnSe}_4$ (II = Mn, Fe) mediante el método de Rietveld [62], para lo cual se empleó el programa MAUD [76] (*Materials Analysis Using Diffraction*). Durante el refinamiento, se empleó una función tipo pseudo-Voigt para describir la forma de los picos y el *background* fue determinado mediante una función polinómica de 5 coeficientes.

En cada caso, el orden del refinamiento se realizó de la siguiente manera:

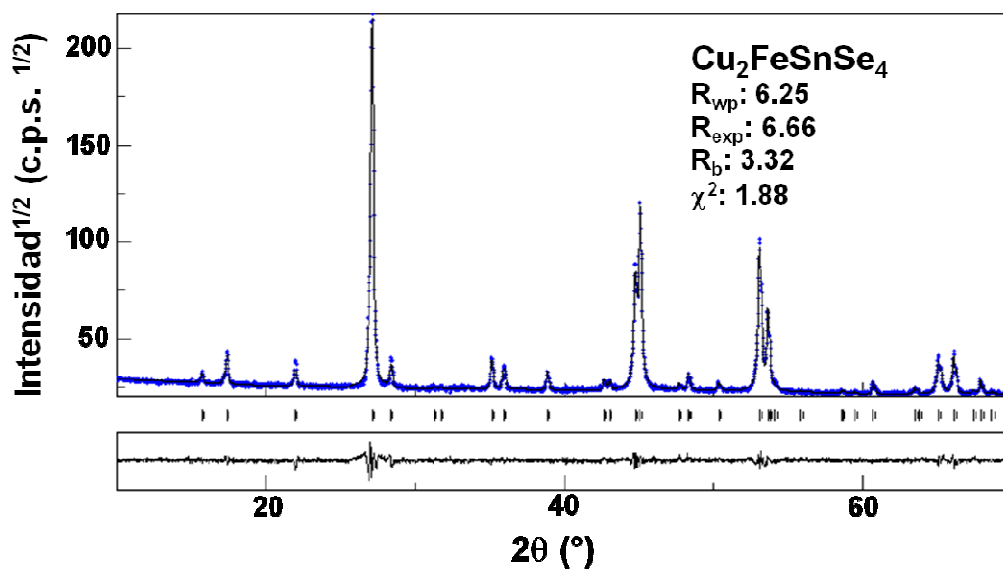
- i. Factor de escala + *Background*.
- ii. Anteriores + parámetros de celda + 2θ zero shift
- iii. Anteriores + funciones para la forma de pico
- iv. Anteriores + coordenadas atómicas
- v. Anteriores + factores de desplazamiento atómico

Figura 24. Difractogramas de Rayos-X observado y calculado por el método Rietveld, además de la respectiva diferencia, para el compuesto $\text{Cu}_2\text{MnSnSe}_4$.



Fuente: Autor.

Figura 25. Difractogramas de Rayos-X observado y calculado por el método Rietveld, además de la respectiva diferencia, para el compuesto $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$.



Fuente: Autor.

A partir de las Figuras 24 y 25 se aprecia el buen ajuste obtenido en cada refinamiento. La línea que representa la diferencia entre el difractograma observado y calculado demuestra una buena correlación que valida el modelo usado para cada caso. Sin embargo, es apreciable la marcada influencia de un ensanchamiento anisotrópico en el difractograma correspondiente al compuesto $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$, lo cual conduce a valores residuales más altos, comparados con el refinamiento realizado para el material $\text{Cu}_2\text{MnSnSe}_4$. A pesar de la dificultad para describir con mayor perfección la forma de los picos, los valores residuales son estadísticamente aceptables, dado que el principal interés en este caso se centra en la determinación de la manera en la cual se encuentran organizados los cationes paramagnéticos y no extraer información microestructural del material.

Siguiendo con los resultados estructurales, en las Tablas 11, 12 y 13 se reportan los parámetros de red, las coordenadas atómicas, las distancias y ángulos de enlace en cada caso. La similitud estructural resulta notoria en ambos compuestos. Sin embargo, es posible observar pequeñas diferencias. La celda unidad del compuesto con Mn^{2+} resulta en valores de $\sim 0.03 \text{ \AA}$ en el eje a y $\sim 0.12 \text{ \AA}$ en el eje c mayores que la celda unidad calculada para el compuesto con Fe^{2+} , lo cual conlleva a un incremento de $\sim 7.6 \text{ \AA}^3$ en el volumen. Este comportamiento se debe a la diferencia en los radios iónicos de los cationes Mn^{2+} ($0.80 \text{ \AA}$) y Fe^{2+} ($0.77 \text{ \AA}$) cuando se encuentran en una coordinación tetraédrica [93].

De acuerdo con las tablas de Shannon y Prewitt [93], posteriormente revisadas y publicadas por Shannon [94], los respectivos valores de los radios iónicos para cada uno de los cationes en coordinación tetraédrica son:

Cu^{1+} ($0.74 \text{ \AA}$); Mn^{2+} ($0.80 \text{ \AA}$); Fe^{2+} ($0.77 \text{ \AA}$) y Sn^{4+} ($0.69 \text{ \AA}$).

Tomando como referencia el tamaño del Se^{2-} $\sim 1.84 \text{ \AA}$ [94], los valores teóricos para las distancias de enlace corresponden a:

Cu-Se ($2.58 \text{ \AA}$); Mn-Se ($2.64 \text{ \AA}$); Fe-Se ($2.61 \text{ \AA}$) y Sn-Se ($2.53 \text{ \AA}$).

Tabla 11. Parámetros de red refinados para los compuestos $\text{Cu}_2\text{MnSnSe}_4$ y $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$.

Fórmula	$\text{Cu}_2\text{MnSnSe}_4$	$\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$
Masa molar (g/mol)	616.58	617.49
a (Å)	5.7362(5)	5.7086(2)
c (Å)	11.401(5)	11.2786(4)
V (Å³)	375.14(5)	367.55(4)
Z	2	2
Grupo espacial	<i>I</i> -42m (Nº 121)	<i>I</i> -42m (Nº 121)
D_x (g/cm³)	5.46	5.58
Rwp	4.87	6.25
R_B	3.59	3.32
Rexp	3.10	6.66
χ²	1.57	1.88

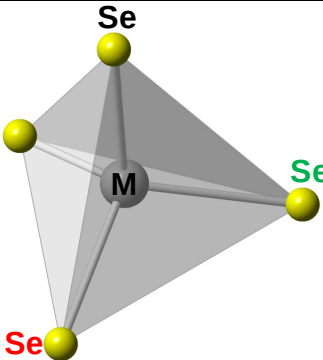
Tabla 12. Coordenadas atómicas refinadas para los compuestos $\text{Cu}_2\text{MnSnSe}_4$ y $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$

$\text{Cu}_2\text{MnSnSe}_4$							
Atom	Ox.	Sit.	X	Y	z	F_{oc}	U_{iso} (Å²)
Cu	+1	4d	0.5	0.0	0.25	1.0	0.010(2)
Mn	+2	2a	0.0	0.0	0.0	1.0	0.005(2)
Sn	+4	2b	0.0	0.0	0.5	1.0	0.006(9)
Se	-2	8i	0.2499(6)	0.2499(6)	0.1283(5)	1.0	0.010(7)
$\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$							
Cu	+1	4d	0.0	0.5	0.25	1.0	0.010(2)
Fe	+2	2a	0.0	0.0	0.0	1.0	0.007(3)
Sn	+4	2b	0.0	0.0	0.5	1.0	0.007(3)
Se	-2	8i	0.2419(5)	0.2419(5)	0.1298(3)	1.0	0.010(2)

F_{oc}: factor de ocupación; U_{iso}: parámetro de desplazamiento atómico.

Tabla 13. Distancias y ángulos de enlace para los compuestos $\text{Cu}_2\text{MnSnSe}_4$ y $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$

Cu ₂ MnSnSe ₄					
Distancias			Ángulos		
Cu-Se1	2.457(4)	Se-Cu- Se	108.5(2)	Cu-Se-Mn	109.2(2)
		Se-Cu- Se	111.5(1)		
Mn-Se1	2.500(4)	Se-Mn- Se	108.6(2)	Sn-Se-Cu	109.1(2)
		Se-Mn- Se	109.9(2)		
Sn-Se1	2.501(4)	Se-Sn- Se	108.7(2)	Sn-Se-Mn	108.6(2)
		Se-Sn- Se	109.9(2)		
Cu ₂ FeSnSe ₄					
Cu-Se	2.432(3)	Se-Cu- Se	108.1(1)	Cu-Se-Fe	110.8(1)
		Se-Cu- Se	112.3(1)		
Fe-Se	2.441(3)	Se-Fe- Se	106.3(1)	Cu-Se-Sn	107.4(1)
		Se-Fe- Se	111.1(1)		
Sn-Se	2.547(3)	Se-Sn- Se	109.3(1)	Cu-Se-Cu	112.2(1)
		Se-Sn- Se	109.8(1)		



M = Cu¹⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Sn⁴⁺.

Estos valores son ligeramente superiores a los observados experimentalmente, especialmente en el caso de los enlaces Cu-Se y (Mn/Fe)-Se, lo cual puede deberse, como fue mencionado por Shannon [94], a factores como la variación en el carácter iónico-covalente del enlace y distorsión de los poliedros formados, lo cual genera una desviación de los valores aditivos a partir de los radios iónicos efectivos.

Este comportamiento ya ha sido observado previamente en este tipo de compuestos [83, 95]. No obstante, los valores de las distancias calculadas están dentro del rango de valores reportados a partir de cálculos de monocristal para $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$, ($\text{Cu-Se} = 2.416(1)\text{\AA}$; $\text{Fe-Se} = 2.446(2)\text{\AA}$; $\text{Sn-Se} = 2.560(3)\text{\AA}$) [82]. Al realizar una observación más detallada de la Tabla 13, resulta importante observar la distorsión que se presenta en los poliedros formados, tomando como referencia el ángulo de $\sim 109.5^\circ$ esperado para un tetraedro regular. A diferencia de lo que sucede en ambos materiales para los tetraedros $[\text{SnSe}_4]$ (para los cuales se observa la menor distorsión), en el compuesto $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$, los tetraedros con centro en los cationes Cu^{1+} y Fe^{2+} son más distorsionados al compararlos con los tetraedros centrados en los cationes Cu^{1+} y Mn^{2+} presentes en el compuesto $\text{Cu}_2\text{MnSnSe}_4$, lo cual puede ser un efecto de tamaño al sustituir Mn^{2+} o Fe^{2+} . No obstante, desde otro punto de vista, observando los tetraedros formados con centro en los iones Se^{2-} , es posible observar que cada uno de ellos presenta como sustituyentes, 1 Sn^{4+} , 1 (Fe^{2+} o Mn^{2+}) y 2 Cu^{1+} .

La formación de un enlace tetraédrico requiere de interacciones tipo sp^3 , las cuales resultan ser perfectas cuando todos los ligandos corresponden al mismo tipo de ión. Sin embargo, cuando estos sustituyentes no son iguales, es muy probable observar distorsiones ocasionadas por diferentes contribuciones de carácter s a las funciones de onda de los orbitales híbridos que permiten este tipo de organización estructural. De esta manera, es probable que este fenómeno, el cual es mayor en el compuesto $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$, pueda tener implicaciones en algunas propiedades del material (tal como eléctricas y/o magnéticas), dado que este tipo de fenómenos estructurales pueden variar las distancias y ángulos entre los iones, llevando a probables diferencias en el comportamiento de los orbitales d en estos metales de transición, probablemente controlado por un efecto de hibridación $p-d$, tal como fue sugerido por Jaffe *et al.* [87].

3.2.2. Análisis de susceptibilidad magnética

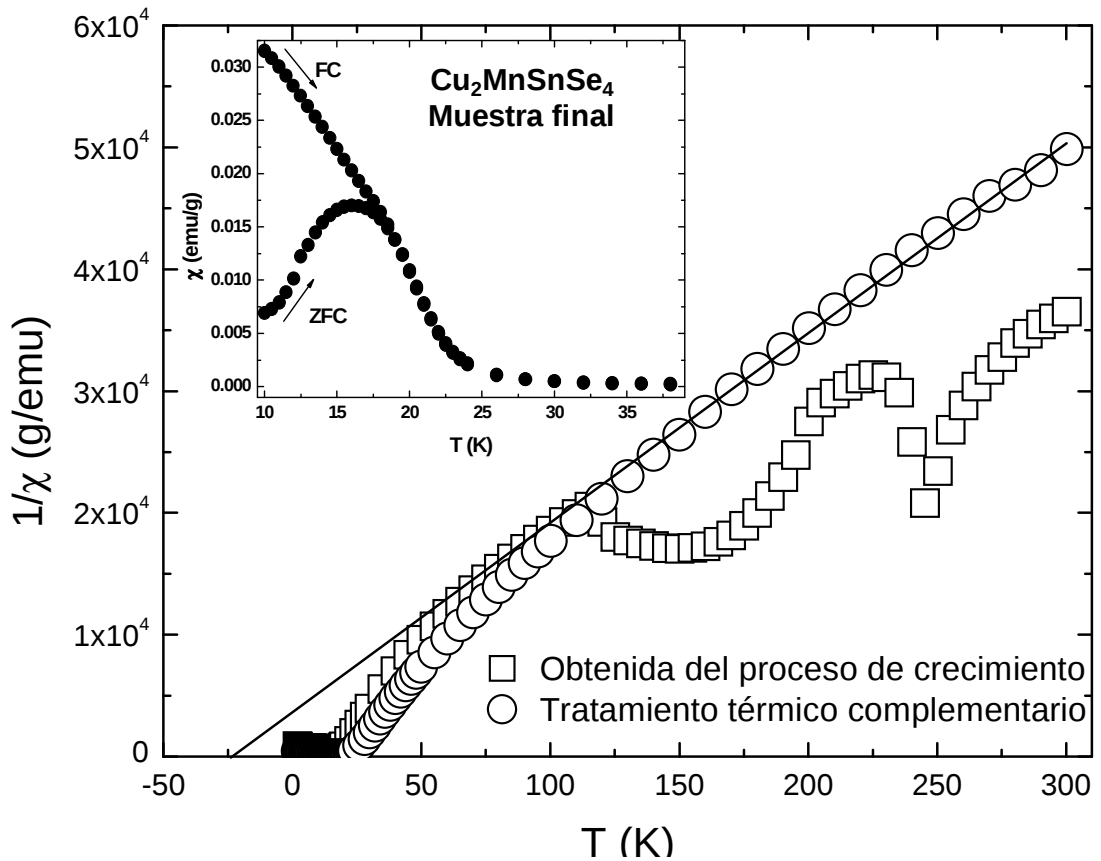
Las mediciones magnéticas fueron tomadas inicialmente a partir de los materiales obtenidos directamente del proceso de crecimiento desarrollado en la síntesis. De allí se observaron algunos efectos de fases secundarias, descritos en los diagramas de susceptibilidad magnética mediante curvaturas típicas de este tipo de contribuciones (Figuras 26 y 27). No obstante, las muestras fueron nuevamente molidas, y el polvo obtenido fue comprimido dentro de una ampolla de cuarzo, para luego ser llevado nuevamente a tratamiento térmico.

De esta manera, las muestras fueron fundidas nuevamente a 1150 °C por un tiempo aproximado de 3 horas, realizando posteriormente el procedimiento de crecimiento ejecutado en la fase preliminar de síntesis: disminución lenta de la temperatura (4 °C/h) hasta alcanzar 600 °C, conservando esta condición por alrededor de 1 mes.

Posteriormente, las muestras fueron llevadas lentamente a temperatura ambiente, empleando una velocidad aproximada de 2 °C/h. Una vez realizado este procedimiento, se observó que en los difractogramas correspondientes, los picos pertenecientes a probables fases secundarias estaban indetectables, tal como lo muestran las Figuras 21 y 22. Es importante mencionar que a partir de los diagramas de susceptibilidad magnética tomados de las muestras sin llevar a re-fundido, si bien es probable extraer valores de transición magnética separados de las contribuciones de las fases secundarias, no es probable realizar cálculos de los valores de la temperatura de Curie-Weiss (θ_C) o de la constante de Curie (C).

Por ello, es trascendental que el grado de pureza de los compuestos a estudiar sea lo más alto posible. En las Figuras 26 y 27 se muestra la variación del inverso de la susceptibilidad magnética ($1/\chi$) con la temperatura T (K), donde se refleja el comportamiento de las muestras antes y después del tratamiento térmico complementario.

Figura 26. Variación del inverso de la susceptibilidad magnética $1/\chi$ con la temperatura $T(K)$ para la muestra $\text{Cu}_2\text{MnSnSe}_4$. Los datos corresponden a la muestra con (círculos) y sin (cuadros) tratamiento térmico complementario.



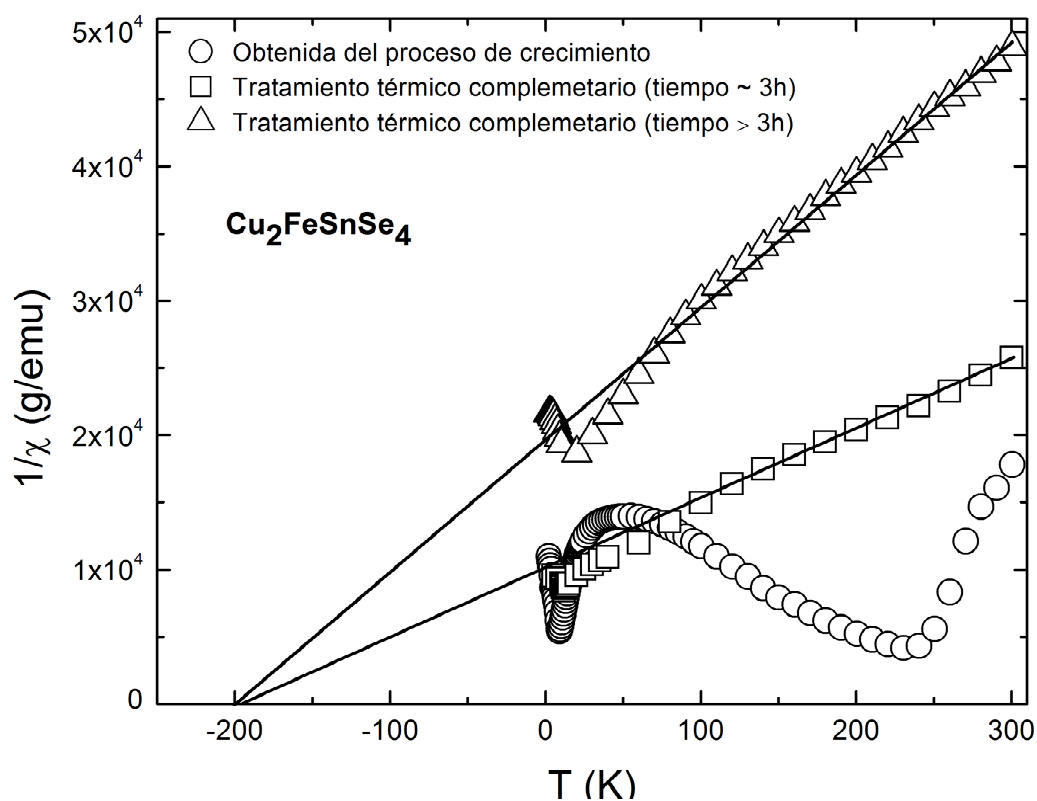
Fuente: ^P.

A partir de la Figura 26 es posible observar que para temperaturas superiores a 50K, la curva $1/\chi$ vs T obtenida a partir del material resultante del proceso directo de crecimiento presenta una forma de curvatura debida al aporte de la impureza MnSe [96], resultado que fue corroborado mediante DRX [97]. El contenido de esta fase es claramente reducido en la muestra que fue llevada a un tratamiento térmico complementario. Es así que la curva $1/\chi$ vs T obtenida para el compuesto

^P Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2010, Vol. 71, p. 993–998

puro presenta un comportamiento aproximadamente lineal a temperaturas altas, donde luego de una extrapolación hacia el eje de las abscisas ($1/\chi = 0$), se encontró un valor negativo de la temperatura de Curie-Weiss, $\theta_c \sim -25$ K, indicando que el comportamiento de este compuesto es de tipo antiferromagnético.

Figura 27. Variación del inverso de la susceptibilidad magnética $1/\chi$ con la temperatura $T(K)$ para la muestra $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$. Los datos corresponden a la muestra con (triángulos y cuadros) y sin (círculos) tratamiento térmico complementario.



Fuente: ^q.

^q Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2010, Vol. 71, p. 993–998

Adicionalmente, es posible observar en el recuadro dentro de la Figura 26, que las mediciones de susceptibilidad (χ) realizadas en un enfriamiento sin campo magnético aplicado (ZFC, *zero field cooling*) y con campo magnético aplicado (FC, *field cooling*) dan resultados diferentes. Esta divergencia en los dos experimentos corresponde a una característica común del desorden magnético y frustración, lo cual podría ser una señal de un probable estado de vidrio de espín, donde el desorden magnético es templado y las interacciones entre los espines se encuentran en conflicto entre sí, dando lugar a frustración.

En orden de extraer la información correspondiente al comportamiento antiferromagnético del compuesto $\text{Cu}_2\text{MnSnSe}_4$, es importante recordar que la variación de $1/\chi$ en función de T , está dada por la siguiente expresión [81]:

$$1/\chi = (T - \theta_C) / C \quad (27)$$

Donde θ_C corresponde a la temperatura de Curie-Weiss y C corresponde a la constante de Curie. El valor teórico de C está dado por [81]:

$$C = N_A g^2 \mu_B^2 J(J + 1) / 3 k_B W \quad (28)$$

Donde N_A corresponde al número de Avogadro, μ_B al momento magnético (magnetones de Bohr), W a la masa molecular del compuesto, g es el factor de Landé y k_B es la constante de Boltzmann. De esta manera, los datos experimentales para $T > 100$ K, en la Figura 26, fueron ajustados a la ecuación (27) y el resultado obtenido corresponde a un valor de $C_{exp} = 6.6 \times 10^{-3}$ emu K/g (lo cual resulta en un valor experimental de momento magnético efectivo de $\mu_{exp} \sim 5.7 \mu_B$) y $\theta_C = -25$ K. El valor experimental de C se aproxima al valor teórico, $C_{teo} = 7.0 \times 10^{-3}$ emu K/g ($\mu_{ef} = 5.9 \mu_B$), obtenido a partir de la ecuación (28), empleando $L = 0$, $J = S = 5/2$ y $g = 2$ para el ión Mn^{2+} . Este resultado indica que cualquier aporte hipotético debido a probables trazas de MnSe , que no hayan sido detectadas durante los análisis, resulta prácticamente nulo. Hasta el momento, los resultados obtenidos están en acuerdo con los hallazgos de Chen *et al.* [27], pero en

desacuerdo con los resultados reportados por Guen y Glaunsinger [26]. En este último caso, para el compuesto $\text{Cu}_2\text{MnSnSe}_4$, los autores concluyeron que se presentaba un comportamiento ferromagnético con un valor de momento magnético efectivo experimental de $\mu_{\text{exp}} \sim 4.67 \mu_B$ y un valor positivo de $\theta_C = 19.8$ K. Este valor está considerablemente alejado del valor teórico ya calculado ($\mu_{\text{ef}} = 5.9 \mu_B$), lo cual fue explicado con base en una posible interacción covalente fuerte. Si bien, el origen de las discrepancias en los resultados de susceptibilidad magnética puede estar afectado por el tipo de enlace formado, también existe la probabilidad de que en ambos casos, haya existido una distribución diferente en los cationes paramagnéticos, como se ha mencionado, quizás no detectable mediante DRX, pero que pudiera estar causando un desorden influenciado por un fenómeno de distribución catiónica aleatorio entre dos sitios cristalográficos.

Considerando ahora el caso de $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$, en la Figura 27 se puede apreciar un comportamiento similar al ya mencionado a partir de la Figura 26, para la muestra obtenida directamente del proceso de crecimiento inicial y aquella obtenida a partir del proceso térmico complementario. Sin embargo, en este caso, a diferencia de lo observado para $\text{Cu}_2\text{MnSnSe}_4$, el comportamiento de los datos de susceptibilidad magnética resulta diferente para la muestra que fue sometida a fusión por 3 horas, comparado con la que fue fundida por más de 3 horas. Probablemente, como resultado de una diferencia en el proceso de homogenización, los valores de C en el primer caso resultaron ser alrededor de 1.9×10^{-2} emu K/g ($\mu_{\text{exp}} \sim 9.6 \mu_B$), mientras que en el segundo caso, el valor de C fue 1.0×10^{-2} emu K/g ($\mu_{\text{exp}} \sim 7 \mu_B$), lo cual resulta estar más cerca del valor teórico $C_{\text{teo}} = 0.91 \times 10^{-2}$ emu K/g ($\mu_{\text{ef}} = 6.7 \mu_B$), determinado a partir de la ecuación (28), usando en este caso, $L = S = 2$, $J = 4$ y un factor g de 1.5 para el ión Fe^{2+} . De manera contraria a lo observado para el compuesto $\text{Cu}_2\text{MnSnSe}_4$, en este caso, las medidas de susceptibilidad a ZFC y FC mostraron resultados similares, con un pico alrededor de 19 K, sin detección de histéresis, de manera que un probable comportamiento de vidrio de espín a baja temperatura es descartado.

Estos resultados, junto con el valor negativo de $\theta_c = -200$ K, sugiere que el compuesto $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ posee un comportamiento antiferromagnético con una temperatura de Néel T_N de aproximadamente 19 K.

Como fue determinado previamente, ambos materiales pueden ser descritos cristalográficamente empleando el modelo de la estannita, con grupo espacial $I-42m$. Para estos compuestos, $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$, las posiciones atómicas fueron determinadas como I-4d , II-2a , IV-2b y VI-8j , de manera que los cationes magnéticos Mn^{2+} y/o Fe^{2+} se encuentran en las posiciones 2a de este modelo estructural. Sin embargo, a partir de los resultados magnéticos es posible observar una clara diferencia, la cual podría estar relacionada con el orden de los cationes de transición. De esta manera, el comportamiento de vidrio de espín observado en $\text{Cu}_2\text{MnSnSe}_4$, podría estar relacionado con una distribución desordenada de los iones Mn^{2+} , dando la idea de que en el caso del compuesto $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$, los iones Fe^{2+} se encuentran ordenados en la celda unidad, dando origen a un comportamiento antiferromagnético ideal. Algunos cálculos desarrollados a partir de la teoría de campo medio, descritos por Quintero *et al.* [98] para estos materiales, sugieren que probablemente algunas fracciones de Cu^{1+} y/o Mn^{2+} se encuentran distribuidos aleatoriamente en las posiciones 4d y 2a de la estannita, asumiendo a los cationes Sn^{4+} fijos en las posiciones 2b. Siendo así, significaría que, probablemente, una estructura tipo kesterita con grupo espacial $I-4$ pudiera ajustarse mejor a los resultados obtenidos a partir de las mediciones de susceptibilidad magnética. A partir de esta información, se realizó nuevamente el refinamiento del compuesto $\text{Cu}_2\text{MnSnSe}_4$, considerando esta vez el modelo kesterita de la Tabla 10 como información de partida. Tal como se había mencionado previamente, estas dos distribuciones atómicas son difícilmente diferenciables mediante DRX, de manera que los resultados del refinamiento mediante el método de Rietveld [62], resultaron ser satisfactorios, como era de suponerse (Tabla 14). La Figura 28 muestra los difractogramas, observado y calculado, además de la respectiva diferencia para este compuesto.

Los resultados gráficos son prácticamente indistinguibles respecto a la estructura estannita, sin embargo, se logra apreciar una ligera diferencia en los valores residuales. En el caso de la estructura tipo estannita, los valores de $R_{wp} = 5.48$, $R_{exp} = 3.10$, $R_b = 3.59$ y $\chi^2 = 1.57$, son inferiores a los encontrados para la kesterita, especialmente el valor de R_b , el cual se encuentra más relacionado con el modelo estructural. Este análisis conduce a la idea propuesta previamente, donde se señaló una mejor descripción mediante el grupo espacial $I-42m$.

Tabla 14. Coordenadas atómicas para el compuesto $Cu_2MnSnSe_4$ empleando un grupo espacial $I-4$.

$Cu_2MnSnSe_4$ Kesterita ($I-4$)							
Atom	Ox.	Sit.	x	Y	Z	Foc	Uiso ($\text{\AA}^2$)
Cu	1+	2a	0.0	0.0	0.0	1.0	0.010(2)
Cu	1+	2c	0.0	0.5	0.25	1.0	0.010(2)
Mn	2+	2d	0.0	0.5	0.75	1.0	0.005(2)
Sn	4+	2b	0.0	0.0	0.5	1.0	0.006(9)
Se	2-	8g	0.7444(7)	0.2569(7)	0.1367(3)	1.0	0.010(7)

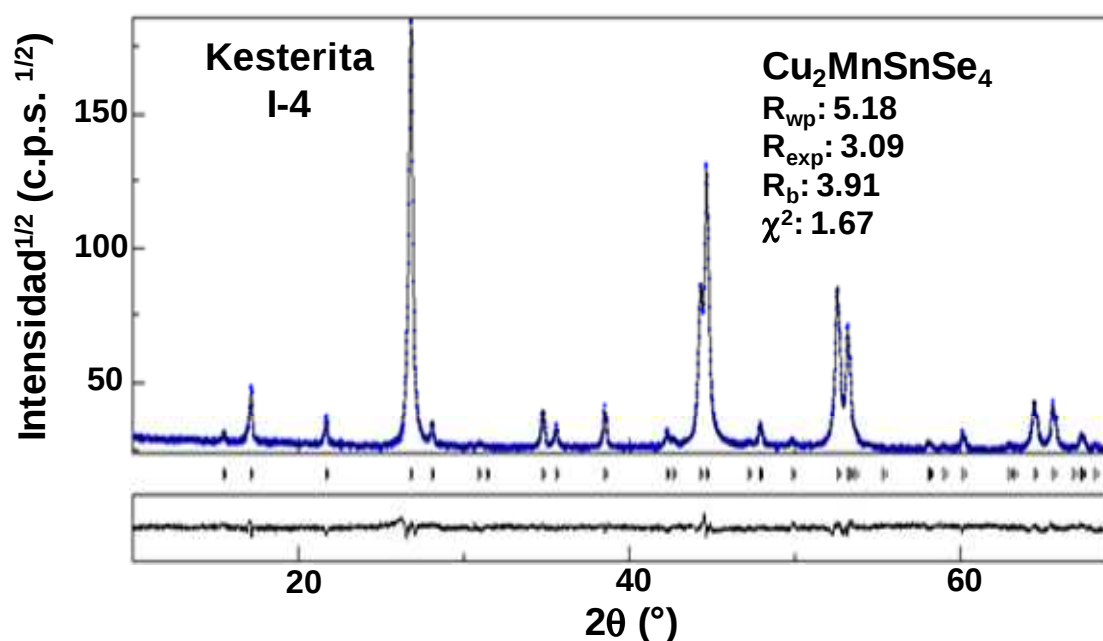
*En este caso, los valores de desplazamiento atómico fueron fijados a los ya calculados para la estannita. De igual manera, los parámetros de red fueron los mismos que los ya calculados para la estannita.

No obstante, los resultados magnéticos sugieren un desorden, el cual, en conclusión, debe ser parcial (una organización aleatoria de los cationes Cu^{1+} y/o Mn^{2+} entre las posiciones $4d$ y $2a$ en el grupo espacial $I-42m$), o incluso, podría considerarse la coexistencia de las dos fases, kesterita y estannita. En este punto de la discusión, es importante recordar que los valores residuales más bajos a partir de un refinamiento de Rietveld dan información de la mejor respuesta estadística, pero no siempre corresponden a la descripción física más adecuada, la cual podría ser orientada mediante otras técnicas.

Si bien existe la posibilidad de que otros factores estructurales, tal como distorsiones en los poliedros, pudieran contribuir también a los fenómenos físicos

mediante variaciones en los ángulos y distancias de enlace, esta discusión requiere de mediciones adicionales para ser totalmente concluida, tal como difracción de neutrones (longitudes de dispersión de neutrones: $b_{\text{Cu}} \sim 7.72$ fm; $b_{\text{Fe}} \sim 9.45$ fm y $b_{\text{Mn}} \sim 3.73$ fm) o análisis mediante espectroscopia Raman ($I-42m$: grupo puntual D_{2d} ; $I-4$: grupo puntual S_4), de manera que las suposiciones tomadas sean validadas.

Figura 28. Difractogramas de rayos-X observado y calculado por el refinamiento Rietveld, además de la respectiva diferencia, para el compuesto $\text{Cu}_2\text{MnSnSe}_4$, empleando en este caso el modelo de la kesterita, con grupo espacial $I-4$.



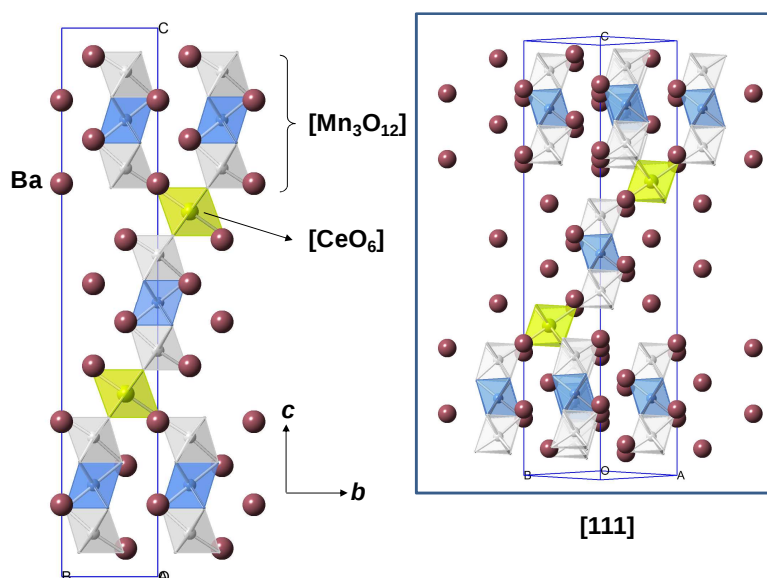
Fuente: Autor.

CAPÍTULO 4

4. Estudio estructural y magnético de la familia Ba-Mn-Ce-O

Según los reportes realizados hasta el momento, el único miembro de la familia Ba-Ce-Mn-O obtenido de manera casi pura (con aproximadamente 6% de CeO_2) corresponde al compuesto $12R\text{-Ba}_4\text{CeMn}_3\text{O}_{12}$ (Figura 29), el cual puede ser descrito a partir de trímeros $[\text{Mn}_3\text{O}_{12}]$ de octaedros unidos por las caras, conectados entre sí a través de los vértices a octaedros sencillos $[\text{CeO}_6]$, formando columnas a lo largo del eje c , lo cual corresponde con un politipo de secuencia $(cchh)_3$. A pesar de que Fuentes *et al.* [45] realizaron una descripción estructural de este compuesto, el estudio de sus propiedades magnéticas aún no ha sido reportado, de manera que siguiendo la misma metodología de síntesis, el trabajo se inició a través de la obtención de este material.

Figura 29. Estructura del politipo $12R\text{-Ba}_4\text{CeMn}_3\text{O}_{12}$ perteneciente a la familia Ba-Ce-Mn-O.



Fuente: Autor

4.1 Identificación de un nuevo politipo y análisis estructural del compuesto $12R\text{-Ba}_4\text{CeMn}_3\text{O}_{12}$

Durante el proceso de síntesis, Fuentes *et al.* [45] describen un proceso clásico de reacción en estado sólido, partiendo de los precursores BaCO_3 , MnO_2 y CeO_2 , realizando inicialmente un paso de descarbonatación a $950\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h y, posteriormente, llevando la muestra en forma de pastillas comprimidas a $1300\text{ }^\circ\text{C}$, con pasos intermedios de molienda para optimizar la reactividad. En nuestro caso, se realizó este mismo proceso, usando esta vez dos combinaciones diferentes de precursores y llevando la reacción hasta $1350\text{ }^\circ\text{C}$ hasta lograr completar la reacción y obtener muestras con buena cristalinidad:

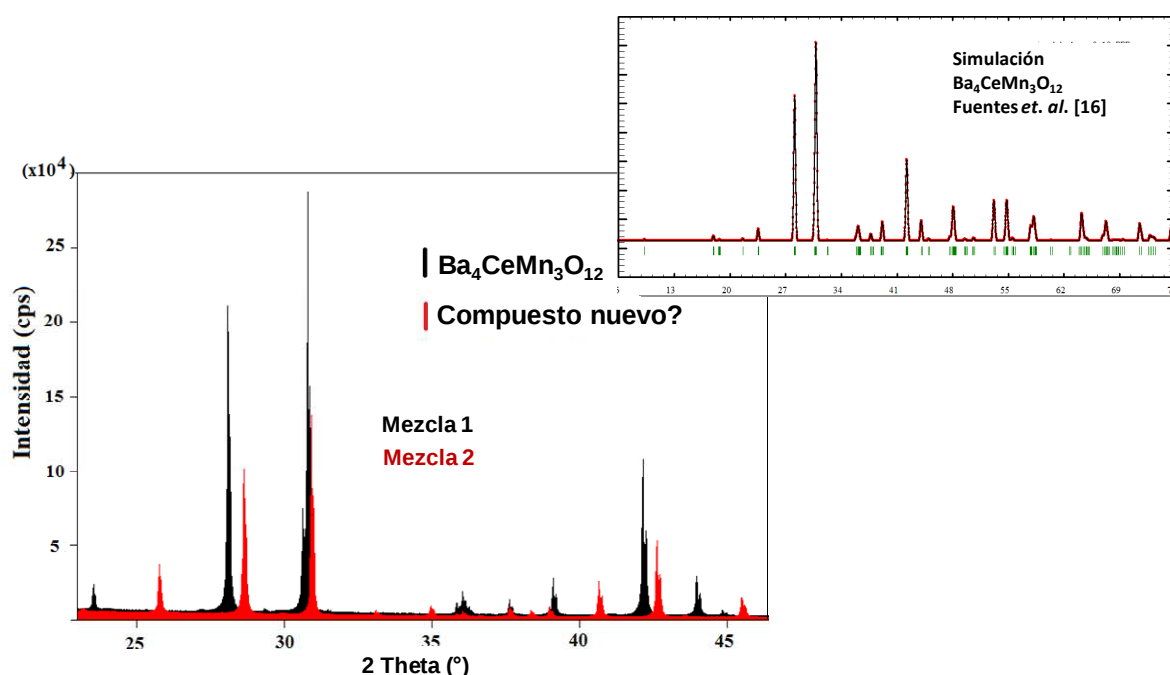
Mezcla 1: BaCO_3 , MnO_2 y $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$

Mezcla 2: BaCO_3 , MnCO_3 y CeO_2

En ambos casos, se esperó obtener el politipo $12R\text{-Ba}_4\text{CeMn}_3\text{O}_{12}$, dada la relación estequiométrica empleada, $\text{Ce:Mn} = 1:3$. En la Figura 30 se muestran los difractogramas obtenidos al final de cada una de las síntesis, es decir, a partir de las mezclas 1 y 2. Como se aprecia, el perfil de difracción obtenido a partir del proceso de síntesis empleando BaCO_3 , MnO_2 y $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ como precursores, resulta ser similar al difractograma previamente reportado por Fuentes *et al.* [45] para el compuesto $\text{Ba}_4\text{CeMn}_3\text{O}_{12}$. Esto puede apreciarse al comparar el difractograma de la mezcla 1 (color negro) con el perfil simulado, mostrado en el recuadro superior de la Figura 30. No obstante, resulta interesante la gran diferencia que se observa cuando se comparan estos resultados con el perfil obtenido de la mezcla 2 (color rojo en la Figura 30). La diferencia que se observa sugiere que este difractograma pueda corresponder a una descripción cristalográfica diferente al politipo $12R$, lo cual se evidencia no solo en la posición de los picos, sino también en las notables diferencias de intensidades. A partir de estas observaciones, fue posible inferir en la posible formación de un nuevo

compuesto dentro de la familia Ba-Ce-Mn-O, lo cual resulta interesante debido a que la estequiometría empleada durante las síntesis fue la misma.

Figura 30. Difractogramas de rayos-X finales obtenidos a partir de las mezclas 1 y 2. El perfil obtenido a partir de la mezcla 1 corresponde muy bien con el compuesto $\text{Ba}_4\text{CeMn}_3\text{O}_{12}$ [45]. Por su parte, el perfil obtenido a partir de la mezcla 2 resulta muy diferente.



Fuente: Autor

El análisis mediante el método de Rietveld [62] del difractograma final obtenido a partir de la Mezcla 1 confirma la formación del compuesto $12R\text{-Ba}_4\text{CeMn}_3\text{O}_{12}$ (con $\sim 1.2\%$ de CeO_2 como fase secundaria) observado en la Figura 30, el cual ya había sido reportado por Fuentes *et al.* [45] como el único miembro del sistema Ba-Mn-Ce-O. No obstante, durante este trabajo se logró obtener la fase más pura que la que fue obtenida previamente por Fuentes *et al.* [45], donde se reportó la formación de $\sim 6\%$ de CeO_2 . Los resultados del refinamiento estructural se

muestran en las Tablas 15 y 16, los cuales están de acuerdo a los resultados encontrados previamente [45].

Tabla 15. Parámetros estructurales refinados por el método de Rietveld a partir de datos de DRX (CuK α ; $\lambda_1 = 1.5406$ Å, $\lambda_2 = 1.54439$ Å) para el compuesto 12R-Ba₄CeMn₃O₁₂ sintetizado.

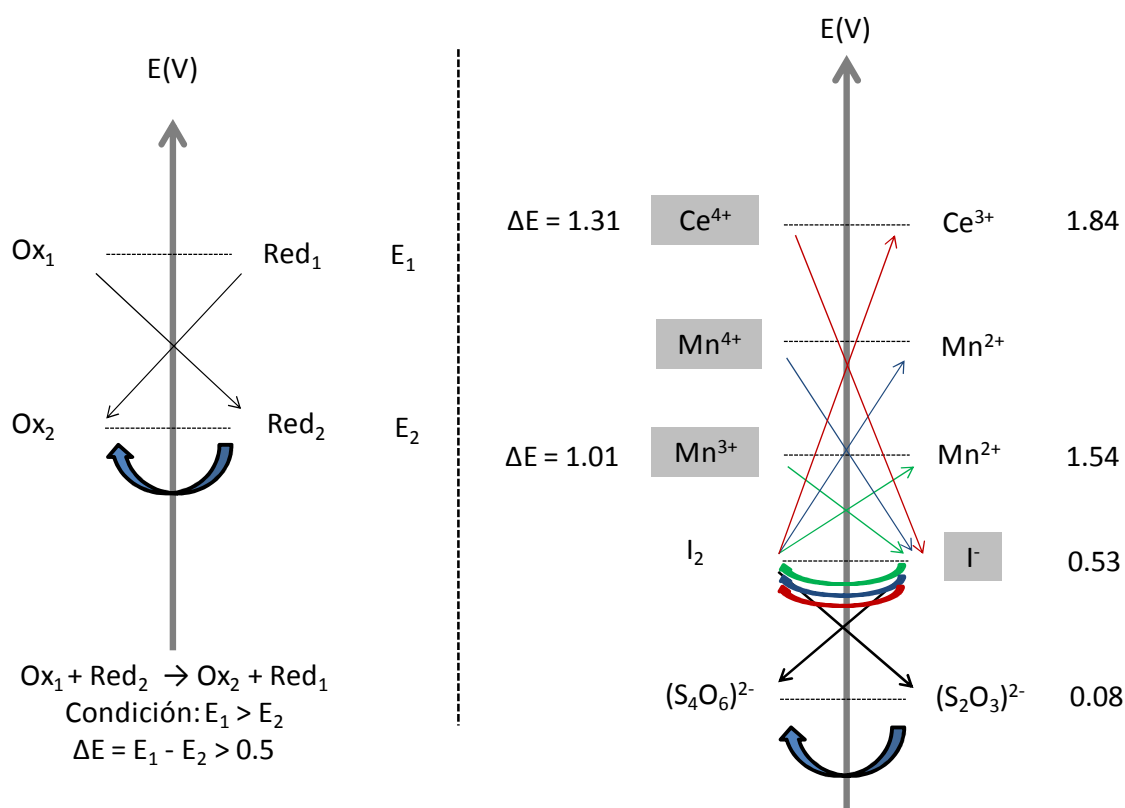
Parámetros de celda					
$a = b = 5.79940(6)$ Å; $c = 28.6125(4)$ Å $\alpha = \beta = 90.0^\circ$; $\gamma = 120.0^\circ$ G.E. $R-3m$ (No. 166) Volumen: $833.39(1)$ Å ³ Densidad: 6.25 g.cm ⁻³					
Coordenadas atómicas refinadas					
Átomo	Occ	X	y	z	Uiso
Ba1	1	0.0	0.0	0.1310(1)	0.009(4)
Ba2	1	0.0	0.0	0.2823(1)	0.009
Ce1	1	0.0	0.0	0.0	0.011(4)
Mn1	1	0.0	0.0	0.5	0.011
Mn2	1	0.0	0.0	0.4120(5)	0.011
O1	1	0.480(2)	0.519(2)	0.1250(5)	0.008(5)
O2	1	0.489(2)	0.510(2)	0.2899(6)	0.008

Con el objetivo de determinar experimentalmente el valor del estado de oxidación promedio para cada catión en este material, se realizó un ensayo de valoración yodométrica empleando el método utilizado por Karvonen *et al.* [71]. Los cálculos se realizaron teniendo en cuenta los potenciales de óxido-reducción de cada catión que participa en el proceso, tal como se observa en la Figura 31.

Tabla 16. Distancias atómicas calculadas (en Å) para el compuesto 12R-Ba₄CeMn₃O₁₂.

Enlace	Longitud (Å)	Enlace	Longitud (Å)
Ba1-O1	2.912(7) x6	Ce1-O2	2.17(1) x6
Ba1-O1	2.90(1) x3	Mn1-O1	1.90(1) x6
Ba1-O2	3.08(2) x3	Mn2-O1	1.98(1) x3
Ba2-O1	2.82(1) x3	Mn2-O2	1.87(2) x3
Ba2-O2	3.12(2) x3	Mn1-Mn2	2.515(9)

Figura 31. Potenciales estándar de óxido-reducción para los cationes involucrados en el proceso de valoración.



Fuente: Autor

A partir de esta información, se realizó la estimación de los procesos de óxido-reducción más probables que hay que tener en cuenta durante el análisis. No obstante, a pesar de no encontrar en la literatura un valor exacto del potencial para la reducción $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$, la observación del comportamiento de otros metales de transición, tal como la reducción del $\text{Co}^{4+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$, sugiere que el valor del potencial debería ser superior que en $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$. De esta manera, a partir del conocimiento de la concentración y el volumen usado de la solución de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ durante el proceso de valoración (C_T y V_T), fue posible calcular el número de moles (M) que fueron valorados: $n(M_{\text{valorados}}) = C_T * V_T$. Usando la masa experimental (m) y la masa molar del compuesto (w), se calculó el número de moles de metales de transición en el compuesto: $n(M_T) = (m * \delta) / (w)$, donde δ corresponde al número de cationes por fórmula unidad involucrados en el proceso de óxido-reducción. Cuando $n(M_{\text{valorados}}) > n(M_T)$, la diferencia puede ser atribuida a $n(M_{\text{valorados}}) - n(M_T) = n(M^{4+})$, donde M^{4+} corresponde al número de cationes con estado de oxidación 4+. De esta manera, el estado de oxidación promedio se calculó a partir de la expresión: $[n(M^{3+}) * 3] + [n(M^{4+}) * 4] / n(M_T)$. Durante los cálculos, efectivamente se cumplió que $n(M_{\text{valorados}}) > n(M_T)$, de manera que al efectuar la resta entre estas dos cantidades, dio como resultado la cantidad de cationes con reducción $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$. La cantidad de cationes resultantes debe corresponder a las reducciones $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ y/o $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$.

No obstante, el número de cationes Mn^{4+} calculado resultó ser ~75(2)% del valor total de cationes considerados. Teniendo en cuenta que la estequiometría 3Mn/Ce corresponde al 75% de Mn y 25% de Ce, existe una alta probabilidad de que el resto de cationes corresponda a Ce^{4+} . Con estos resultados, es posible sugerir que la estructura está conformada por cationes Mn^{4+} y Ce^{4+} , lo cual está en acuerdo con los resultados reportados previamente para este mismo compuesto [45], donde estos mismos valores fueron sugeridos a partir del análisis de las distancias de enlace.

4.2 Determinación estructural del nuevo politipo 10H-Ba₅Ce_{1.25}Mn_{3.75}O₁₅

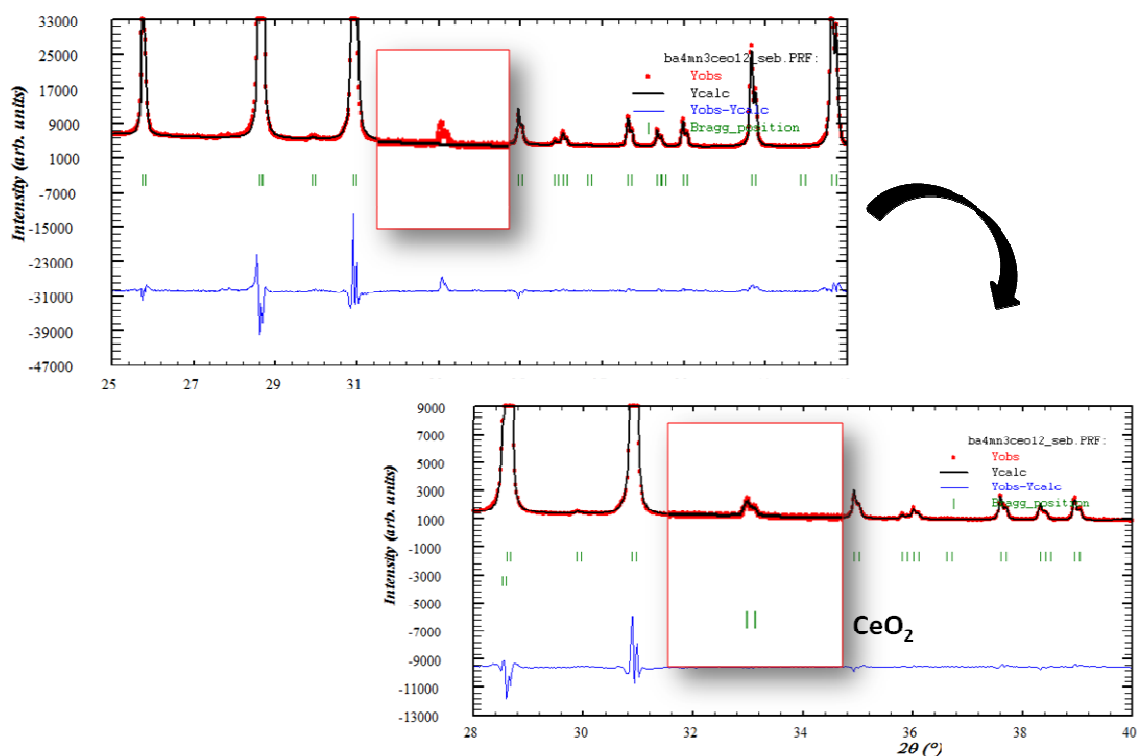
Una vez que se logró establecer con suficiente claridad la identidad del compuesto formado a partir de la Mezcla 1, se realizó el análisis de difractograma final obtenido a partir de la Mezcla 2. Tal como se había mencionado previamente, el patrón de difracción es considerablemente diferente al generado por el compuesto 12R-Ba₄CeMn₃O₁₂.

Con el objetivo de analizar el difractograma obtenido a partir de la Mezcla 2, como primer paso, los picos observados fueron indexados empleando el programa DICVOL06 [58], utilizando en los cálculos un error absoluto de $\pm 0.03 \text{ } ^\circ 2\theta$. A partir de estos resultados, se encontró que casi todos los picos ajustan bien en una celda hexagonal con parámetros de red $a = b = 5.7861(1) \text{ \AA}$ y $c = 23.9019(1) \text{ \AA}$, con grupo espacial más probable $P6_3/mmc$ (No. 194), el cual fue determinado empleando el programa CHEKCELL [75], de acuerdo a las condiciones de reflexión [88]. De acuerdo a Fuentes *et al.* [45], los parámetros a y c para las fases hipotéticas Ba_{*n*}CeMn_{*n-1*}O_{3*n*} pueden ser expresados como $a \sim 5.8 \text{ \AA}$ y $c \sim n \cdot 2.38 \text{ \AA}$ (“donde $2.38 \text{ \AA}$ corresponde a la distancia entre dos octaedros consecutivos a lo largo del eje c ”). Esto sugiere que el politipo obtenido a partir de la Mezcla 2 corresponde a una estructura 10H. Luego de un análisis mediante el método de Le Bail [91] se pudo comprobar que algunos picos de baja intensidad no ajustaban bien con el modelo de celda planteado (Figura 32). Sin embargo, mediante la realización de una búsqueda en la base de datos ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) se confirmó la presencia de CeO₂, identificado con número de tarjeta ICSD-28753.

Una vez que se lograron identificar completamente todos los picos observados en el difractograma, se continuó con el estudio de la fase principal. De esta manera, se realizó un análisis profundo en la literatura relacionada con las manganitas de bario dopadas, de donde fue posible imaginar una semejanza estructural con los compuestos Ba₅Sn_{1.1}Mn_{3.9}O₁₅ y Ba₅In_{0.93}Mn₄O_{14.40} [43, 46]. De allí, se realizó un

primer análisis mediante el método de Rietveld [62] empleando el programa Fullprof [72], asumiendo al nuevo compuesto, de manera preliminar, como un ordenamiento entre octaedros de $[\text{MnO}_6]$ y $[\text{CeO}_6]$ distribuidos en el politipo. De esta manera, la estructura fue construida mediante tetrámeros conformados por octaedros unidos por las caras $[\text{Mn}_4\text{O}_{15}]$, los cuales se encuentran unidos entre sí mediante octaedros de $[\text{CeO}_6]$ conectados por los vértices, describiendo cadenas en forma de zig-zag a lo largo del eje c (Figura 33).

Figura 32. Detección de CeO_2 como fase secundaria en el producto de la mezcla 2.

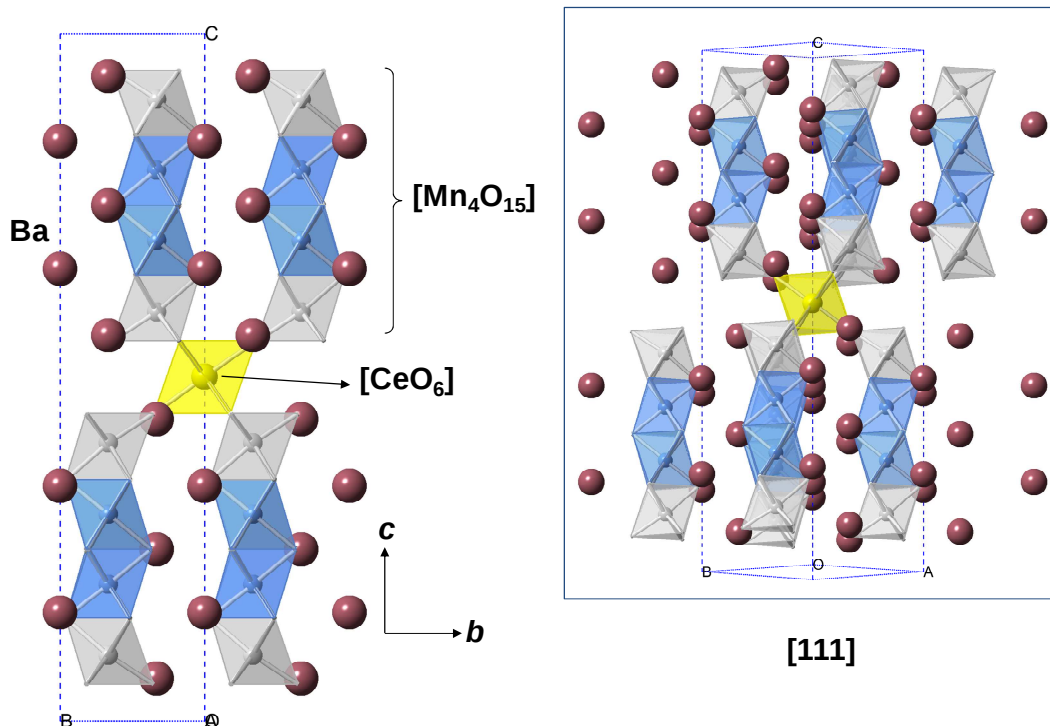


Fuente: Autor

Los resultados de este primer refinamiento se muestran en la Figura 34, donde se aprecian los difractogramas observado (línea punteada) y calculado (línea continua), además de su respectiva diferencia. Es importante resaltar que durante

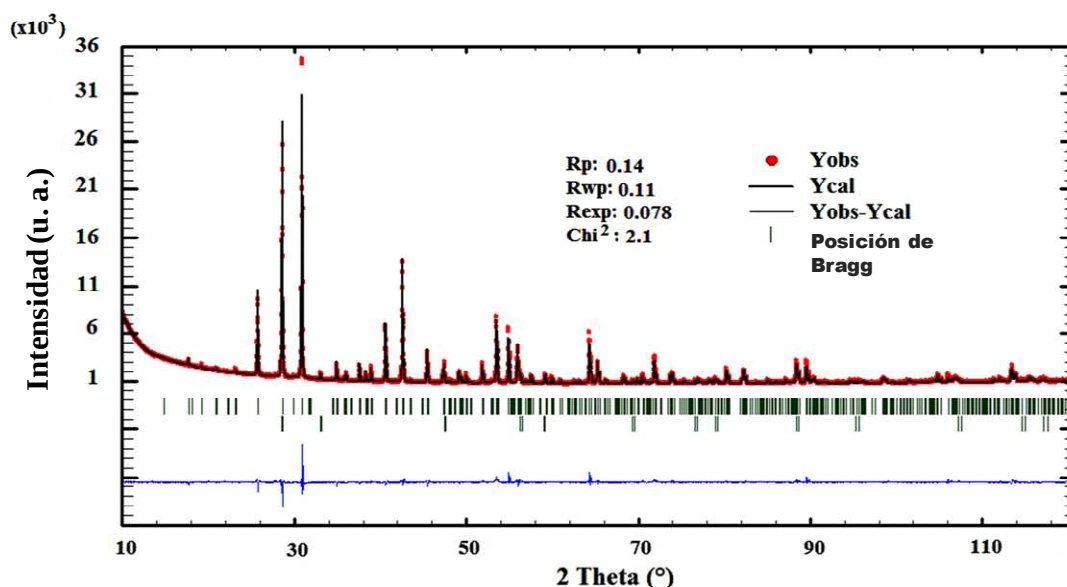
este refinamiento fue considerada una subestequiometría de Ce, planteada por el modelo de Yin *et al.* [46], dejando como probable composición $\text{Ba}_5\text{Ce}_{0.93}\text{Mn}_4\text{O}_{14.4}$, lo cual daría una explicación parcial a la formación de la impureza CeO_2 . No obstante, los valores residuales, además de la diferencia entre el perfil observado y calculado no describen lo que sería un verdadero mínimo global, dando la idea de que el modelo estructural aún puede ser mejorado. Durante el refinamiento, no solo fueron refinados los parámetros correspondientes a las coordenadas atómicas, sino también los factores de desplazamiento atómico (B_{iso}). Estos valores dieron resultados anormalmente bajos, cercanos a cero, para los cationes Mn^{4+} localizados en las extremidades de los tetrameros $[\text{Mn}_4\text{O}_{15}]$, lo cual permite suponer una posible ocupación mixta Mn/Ce en este sitio cristalográfico.

Figura 33. Primer modelo que describe la formación de un nuevo politipo 10H en la familia Ba-Ce-Mn-O.



Fuente: Autor

Figura 34. Refinamiento del primer modelo de la fase 10H, asumiendo una estequiometría inicial de $\text{Ba}_5\text{Ce}_{0.93}\text{Mn}_4\text{O}_{14.4}$.



Fuente: Autor

De hecho, si se considera que la composición molar original es $\text{BaCO}_3/\text{MnCO}_3/\text{CeO}_2 = 4/3/1$, la estequiometría del nuevo compuesto formado puede reescribirse como $[\text{Ba}_4\text{CeMn}_3\text{O}_{12}]_{5/4} = \text{Ba}_5\text{Ce}_{1.25}\text{Mn}_{3.75}\text{O}_{15}$, lo cual significa que parte de los átomos de manganeso están siendo sustituidos por cerio. Estableciendo una conexión lógica con esta idea, los resultados anormalmente bajos en los valores de B_{iso} sugieren que este reemplazo podría presentarse en las extremidades de los tetrámeros y no en la totalidad de los sitios correspondientes a los átomos de Mn. De esta manera, se realizaron nuevos refinamientos bajo estas hipótesis, aunque la limitación de usar solamente datos de difracción de rayos-X no permitió encontrar una solución suficientemente estable. Debido a esta dificultad, se obtuvieron datos de difracción de neutrones de manera que pudiera mejorarse la estabilidad de los refinamientos, y con ello, lograr una buena convergencia en los resultados. Esto puede lograrse teniendo en cuenta la gran diferencia que existe en los valores correspondientes a las longitudes de

dispersión de neutrones, $b_{\text{Ce}} \sim 4.84$ fm y $b_{\text{Mn}} \sim 3.73$ fm, lo cual permite diferenciar con claridad la distribución de los átomos de Ce y Mn en la estructura.

Es así que los nuevos cálculos fueron realizados mediante un refinamiento simultáneo de los datos de Difracción de Rayos-X y los datos de Difracción de Neutrones, donde inicialmente se fijó la distribución de Mn/Ce en las extremidades de los tetrámeros a 0.875/0.125, asumiendo una estructura sin vacancias de oxígeno, de acuerdo a lo dictado por la lógica estequiométrica planteada previamente. Como resultado, se observó una convergencia rápida de los cálculos, donde se obtuvieron valores de B_{iso} lógicos y con mayor precisión.

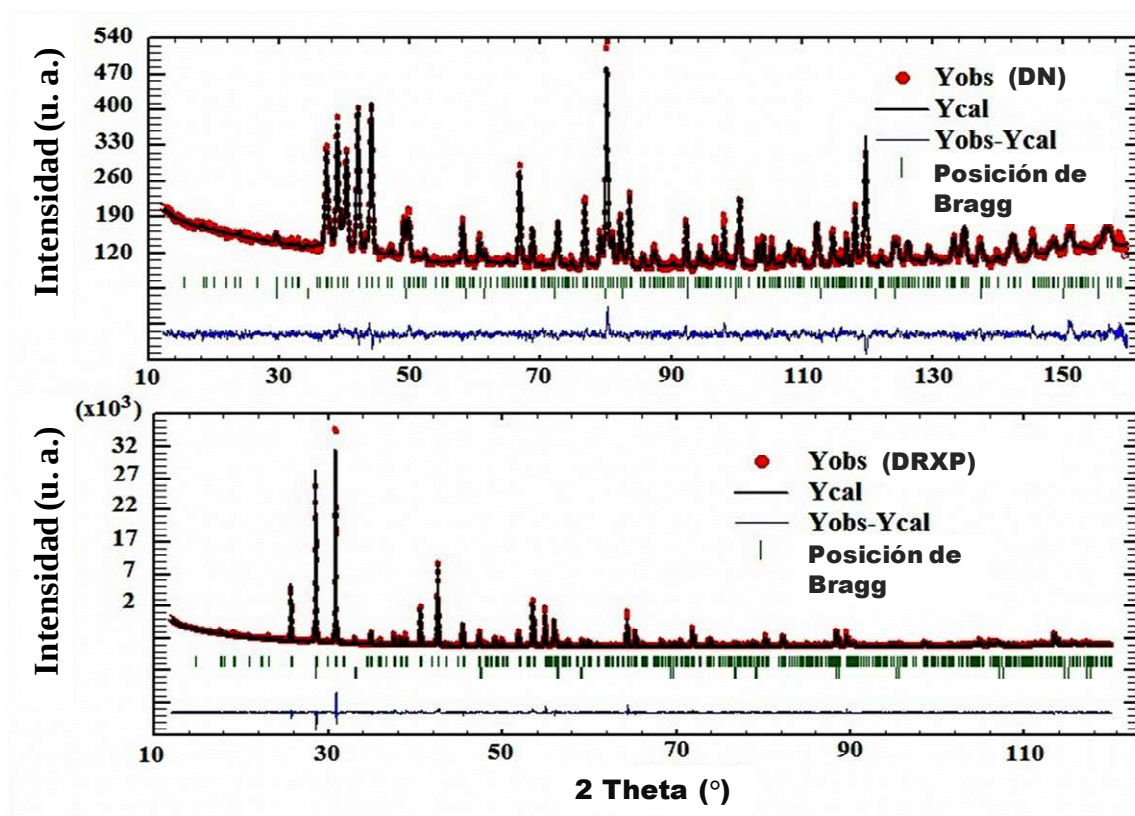
No obstante, y con el objetivo de examinar la posibilidad de vacancias en la posición 2a-Ce y/o de oxígeno, se realizaron varios refinamientos usando solo los datos de difracción de neutrones y dejando libres los parámetros correspondientes a cada caso. Sin embargo, los únicos parámetros de ocupación que se desviaron de 1.0 (ocupación completa) fueron los correspondientes a las posiciones Ce(1) y O(2), con valores finales de 0.94(3) y 0.96(3), respectivamente. Considerando los valores de desviación estándar, e incluso bajo la idea de que los valores refinados sugieren una tendencia hacia la formación de vacancias, los valores calculados no permiten confirmar estas suposiciones; más aún, los resultados de ensayos de valoración yodométrica, realizados asumiendo el modelo propuesto anteriormente, confirmaron que los estados de oxidación para los cationes son Mn^{4+} y Ce^{4+} , lo cual permite concluir que la fórmula más adecuada para describir al nuevo material corresponde a $\text{Ba}_5\text{Ce}_{1.25}\text{Mn}_{3.75}\text{O}_{15}$.

Considerando estos resultados, la Figura 35 muestra el resultado final del refinamiento simultáneo de Difracción de Rayos-X y Difracción de Neutrones, donde se aprecia un buen ajuste entre los difractogramas observados y calculados en cada caso, con valores de $R_p = 0.13$, $R_{wp} = 0.11$, $R_{exp} = 0.077$ y $\chi^2 = 1.94$.

La Tabla 17 muestra los parámetros estructurales finales calculados para esta nueva estructura. Teniendo en cuenta la estequiometría planteada previamente,

$[\text{Ba}_4\text{CeMn}_3\text{O}_{12}]_{5/4} = \text{Ba}_5\text{Ce}_{1.25}\text{Mn}_{3.75}\text{O}_{15}$, resulta imprescindible explicar la formación de ~5 % de CeO_2 como fase secundaria.

Figura 35. Resultado del refinamiento simultáneo de datos de Difracción de Rayos-X (DRX) y Difracción de Neutrones (DN), el cual sugiere que el nuevo compuesto 10H puede ser descrito como $\text{Ba}_5\text{Ce}_{1.25}\text{Mn}_{3.75}\text{O}_{15}$.



Fuente: Autor

Con el fin de mantener la fórmula planteada, la cual corresponde a la más probable, es posible tomar como base la explicación propuesta previamente para el compuesto $\text{Ba}_4\text{Mn}_3\text{CeO}_{12}$ [45], el único miembro preexistente de la familia $\text{Ba}_{n+1}\text{CeMn}_n\text{O}_{3n+3}$, donde se encontró ~6% de CeO_2 . En este caso, se explicó que la presencia de un desorden estructural asociado a un intercrecimiento desordenado de láminas cúbicas y hexagonales puede hacer posible la formación de CeO_2 en ambos materiales, teniendo en cuenta que la relación Ba:Mn/Ce

normalmente es una función del número de láminas cúbico:hexagonal, lo cual, desde el punto de vista micro-estructural, puede dar una explicación coherente.

Tabla 17. Parámetros estructurales refinados para el nuevo compuesto $\text{Ba}_5\text{Ce}_{1.25}\text{Mn}_{3.75}\text{O}_{15}$.

Parámetros de celda: $a = b = 5.7861(2) \text{ \AA}$, $c = 23.902(1) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$.				
Grupo espacial: $P6_3/mmc$ (No. 194).				
$R_p = 0.13$, $R_{wp} = 0.11$, $R_{exp} = 0.077$, $\chi^2 = 1.94$				
Átomo	Sitio	x, y, z	$B_{iso} (\text{\AA}^2)$	Ocupación
Ba1	2d	2/3, 1/3, 1/4	0.15(7)	1.0
Ba2	4f	2/3, 1/3, 0.4384(5)	0.15	1.0
Ba3	4e	0, 0, 0.3422(5)	0.15	1.0
Ce1	2a	0, 0, 1/2	0.16(7)	1.0
Mn1	4f	1/3, 2/3, 0.3008(13)	0.29(12)	1.0
Mn2	4f	1/3, 2/3, 0.4046(10)	0.29(12)	0.875
Ce2	4f	1/3, 2/3, 0.4046(10)	0.29(12)	0.125
O1	6h	0.1764(14), 0.8075(14), 1/4	0.6(2)	1.0
O2	12k	0.1773(14), 0.3545(14), 0.4467(14)	0.6(2)	1.0
O3	12k	0.4817(14), 0.9631(14), 0.3510(14)	0.5(3)	1.0

Con el objetivo de confirmar el estado de oxidación ya calculado para los metales Mn^{4+} y Ce^{4+} , y de esta manera corroborar la fórmula planteada, $\text{Ba}_5\text{Ce}_{1.25}\text{Mn}_{3.75}\text{O}_{15}$, se realizaron cálculos adicionales siguiendo la teoría del enlace valencia empleando para ello el programa Valist [99]. Estos cálculos corresponden a una forma más completa de la segunda regla de Pauling, donde se plantea que la suma de las valencias individuales s_{ij} de los enlaces del átomo en cuestión con sus respectivos vecinos es igual a su valencia V_i :

$$V_i = \sum_j^n (s_{ij}) \quad (29)$$

Donde n corresponde al primer número de coordinación. El enlace valencia s_{ij} en la ecuación 29 es una función exponencial de las distancias interatómicas R_{ij} , de acuerdo a:

$$s_{ij} = \exp[R_1 - R_{ij}]/B] \quad (30)$$

En esta ecuación, R_1 corresponde a la distancia interatómica y B corresponde a un parámetro empírico, el cual fue asumido como 0.37 Å. Los valores R_1 y B son conocidos como los parámetros de enlace valencia para un enlace dado y son requeridos en orden de verificar la exactitud de una estructura propuesta [100-102]. Los resultados de estos cálculos se muestran en la Tabla 18, donde las longitudes de enlace obtenidas a partir de los refinamientos simultáneos de los datos de Difracción de Rayos-X y Difracción de Neutrones fueron usadas para los cálculos. Como resultado, y dentro del rango de precisión, los valores calculados para los estados de oxidación (Mn^{4+} y Ce^{4+}) están de acuerdo a los valores previamente encontrados mediante el ensayo de valoración yodométrica. Con el resultado de los ensayos realizados, se demuestra que el modelo propuesto para $\text{Ba}_5\text{Ce}_{1.25}\text{Mn}_{3.75}\text{O}_{15}$ obedece las reglas de la química estructural, siendo en este caso la respuesta más probable que puede describir al nuevo compuesto.

En la Figura 36, se aprecia una representación estructural, donde el sitio 2a está ocupado únicamente por cationes Ce^{4+} , describiendo una simetría $3m$ y formando octaedros regulares, donde todos los enlaces (Ce1)-O son iguales a 2.19(2) Å.

Todos los oxígenos que lo forman comparten vértices con 6 octaedros vecinos descritos por $[(\text{Mn}2)_{0.125}(\text{Ce}2)_{0.875}\text{O}_6]$. Por su parte, todos los átomos de Mn se encuentran localizados en una simetría $3m$ en los sitios (1/3, 2/3, z). Sin embargo, el sitio 4f-Mn2, ubicado en las extremidades de los tetrámeros, corresponde en realidad a una ocupación mixta, tal como fue mencionado anteriormente. En general, la estructura puede ser asumida como un intercrecimiento de láminas

cúbicas y hexagonales, las cuales se encuentran organizadas en una forma alternada a lo largo del eje c. Por otro lado, los átomos de bario forman poliedros con coordinación 12 entre las cadenas alternadas de tetrámeros.

Tabla 18. Longitudes de enlace calculadas y valores de enlace-valencia para el compuesto $\text{Ba}_5\text{Ce}_{1.25}\text{Mn}_{3.75}\text{O}_{15}$.

Longitud de enlace (Å)		Estado de oxidación asumido	R_1	B	s_{ij}	Suma de enlace valencia	Referencias para los parámetros
Ba1-O1 x 6	2.852(6)	Ba(2)	2.285	0.37	0.216	Ba1 = 2.08(9)	A
Ba1-O3 x 6	3.04(3)	Ba(2)	2.285	0.37	0.130		
Ba2-O2 x 6	2.902(8)	Ba(2)	2.285	0.37	0.189	Ba2 = 2.18(11)	A
Ba2-O2 x 3	3.16(3)	Ba(2)	2.285	0.37	0.094		
Ba2-O3 x 3	2.79(3)	Ba(2)	2.285	0.37	0.255		
Ba3-O1 x 3	2.88(1)	Ba(2)	2.285	0.37	0.200	Ba3 = 2.08(7)	A
Ba3-O2 x 3	3.07(3)	Ba(2)	2.285	0.37	0.120		
Ba3-O3 x 6	2.906(7)	Ba(2)	2.285	0.37	0.187		
Ce1-O2 x 6	2.19(2)	Ce(4)	2.028	0.37	0.645	Ce1 = 3.87(22)	B
Mn1-O1 x 3	1.92(2)	Mn(4)	1.753	0.37	0.637	Mn1 = 3.87(27)	A
Mn1-O3 x 3	1.91(3)	Mn(4)	1.753	0.37	0.654		
(Mn2/Ce2)-O2 x 3	1.86(2)	Mn/Ce (4)	1.787‡	0.37	0.822	Mn2/Ce2 = 4.34(28)	A/B
(Mn2/Ce2)-O3 x 3	1.96(3)	Mn/Ce (4)	1.787‡	0.37	0.627		

Referencia A: Brown and Altermatt, *Acta Cryst.* B41 (1985) 244-247.

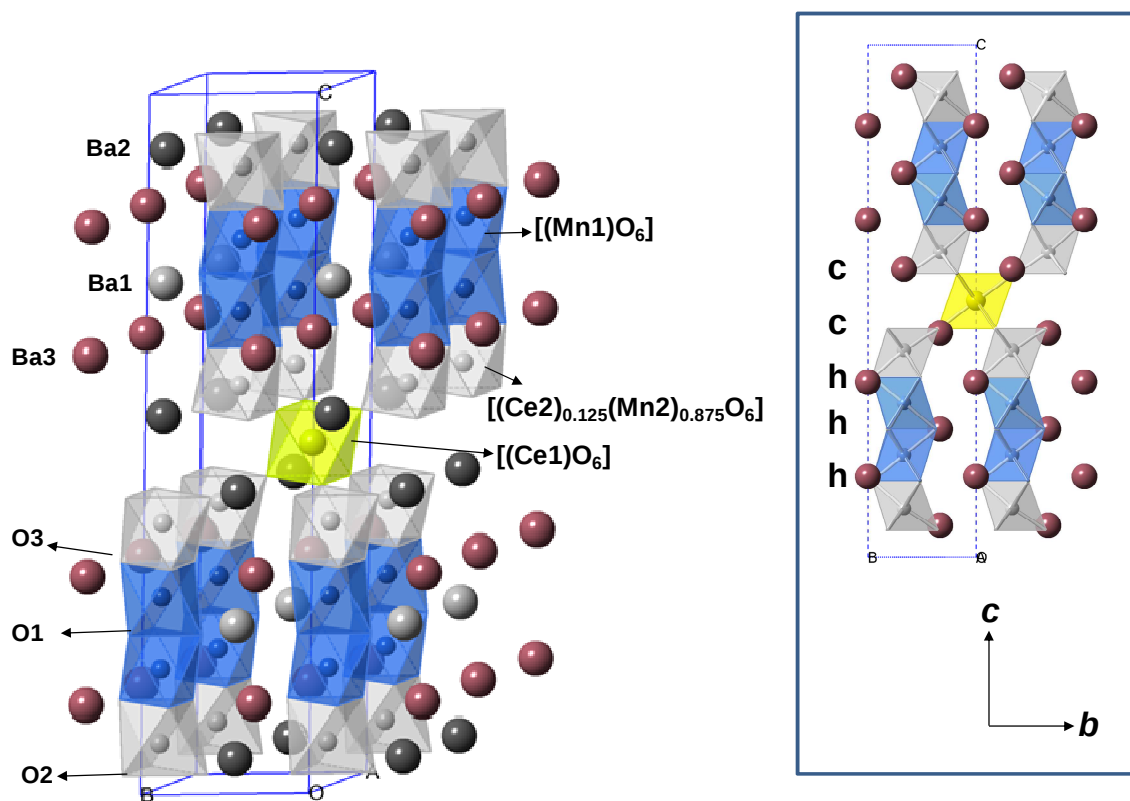
Referencia B: Brese and O'Keeffe, *Acta Cryst.* B47 (1991) 192-197.

$$\ddagger [1.753*0.875]+[2.028*0.125]$$

Tal como fue reportado previamente [46], todas las posibles secuencias que se pueden formar en los politipos $10H$ relacionados con 5-láminas son $(cccch)_2$, $(ccchh)_2$, $(cchhh)_2$, $(chchh)_2$ y $(hhhhh)_2$. Dentro de estas posibilidades, algunos ejemplos de óxidos con secuencia $(cchhh)_2$ ya han sido reportados, $\text{Ba}_5\text{In}_{0.93}\text{Mn}_4\text{O}_{14.40}$ [46], $\text{Ba}_5\text{Sn}_{1.1}\text{Mn}_{3.9}\text{O}_{15}$ [43] y $\text{Ba}_5\text{Sb}_{1-x}\text{Mn}_{4+x}\text{O}_{15-\delta}$ [44]. De hecho, cerca de 30 años atrás, fue observado un comportamiento similar en el sistema Cs-Cd-Ni-F, el cual fue reportado por Dance *et al.* [103] para el fluoruro

$\text{Cs}_5\text{Cd}_{1.25}\text{Ni}_{3.75}\text{F}_{15}$. En este caso, mientras se estudiaba el compuesto $12R\text{-Cs}_4\text{CdNi}_3\text{F}_{12}$, los autores describen la formación de un nuevo politipo $10H$ cuando la síntesis se realiza a temperaturas cercanas a $850\text{ }^\circ\text{C}$, en lugar de la temperatura de obtención del politipo $12R\text{-Cs}_4\text{CdNi}_3\text{F}_{12}$ ($\sim 700\text{ }^\circ\text{C}$).

Figura 36. Modelo estructural final calculado para el nuevo politipo $10H\text{-Ba}_5\text{Ce}_{1.25}\text{Mn}_{3.75}\text{O}_{15}$.



Fuente: Autor

De esta manera, se explicó que la temperatura probablemente juega un papel fundamental, favoreciendo la formación de un politipo $10H$ más desordenado, en lugar de una estructura ordenada $12R$, con átomos de Cd ocupando las extremidades de los tetrámeros, tal como fue el caso del cerio en la posición (Mn2) del compuesto $\text{Ba}_5\text{Ce}_{1.25}\text{Mn}_{3.75}\text{O}_{15}$.

4.3 Influencia de los precursores sobre la formación de los politipos 12R-Ba₄CeMn₃O₁₂ y 10H-Ba₅Ce_{1.25}Mn_{3.75}O₁₅

Como se ha observado, los cálculos realizados hasta el momento han demostrado que partiendo de dos tipos de mezclas de precursores diferentes, ha sido posible llegar a dos politipos diferentes, los cuales, a pesar de tener la misma estequiometría, poseen una organización estructural diferente. De esta manera, es de gran importancia recordar, que en el caso de la obtención del politipo 10H en el sistema Ba-Ce-Mn-O, las únicas modificaciones realizadas respecto a la obtención del politipo 12R-Ba₄CeMn₃O₁₂ corresponde al uso de MnCO₃ en lugar de MnO₂ como precursor. Durante el proceso de síntesis, la obtención exitosa de cada politipo se desempeñó sin formación parcial de mezclas 10H/12R. Aunque la síntesis del compuesto 12R se puede realizar con relativa sencillez, la síntesis de la estructura 10H resulta ser un proceso con baja reproducibilidad, llevando en la mayoría de los casos, a la mencionada mezcla 10H/12R, la cual, una vez formada, difícilmente permite la obtención única de la fase hexagonal.

Recientemente fue establecido, en el caso del sistema Ba(Co,Mn)X_{0.2-x}O_{3-δ} (X= F, Cl) [104], que el valor del estado de oxidación promedio en los metales de transición, y con ello la variación en las vacancias de oxígeno, son los principales responsables de la estabilización de tetrámeros, para estados más oxidados, o trímeros, para estados más reducidos. No obstante, las evidencias obtenidas hasta el momento sugieren que la mayor probabilidad de estabilización de los diversos politipos en el sistema Ba-Ce-Mn-O, podría estar influenciado principalmente por el tipo de precursor, ya que los resultados de valoración yodométrica sugieren la presencia única de Mn⁴⁺ y Ce⁴⁺. Sin embargo, no se descarta totalmente la influencia de variaciones ligeras en los estados de oxidación del Mn^{(4-x)+}, donde x podría tomar valores muy pequeños como para ser detectados en los ensayos de valoración yodométrica. Esta idea se fortalece al observar los resultados reportados por Adkin y Hayward [56], quienes demostraron que cambios muy ligeros en las vacancias de oxígeno durante la serie BaMnO_{3-x}

puede causar la formación de diversos politipos, $15R$ -BaMnO_{2.99}, $8H$ -BaMnO_{2.95}, $6H$ -BaMnO_{2.92}, $10H$ -BaMnO_{2.91} y $4H$ -BaMnO_{2.65}. De ser así, es probable que el proceso de descomposición de los diferentes precursores, MnO₂ y MnCO₃, durante el proceso de síntesis, pueda influenciar estados de oxidación diferentes que conduzcan por rutas diferentes.

4.4 Preparación y estudio de polimorfos Ba₅CeMn₄O₁₅ y Ba₆CeMn₅O₁₈

Con el objetivo de comprobar las hipótesis presentadas en la sección anterior, se realizó el intento por estabilizar otras composiciones con formación de tetrameros, o incluso pentámeros de octaedros, tal como sería el caso de los compuestos hipotéticos Ba₅CeMn₄O₁₅ y Ba₆CeMn₅O₁₈.

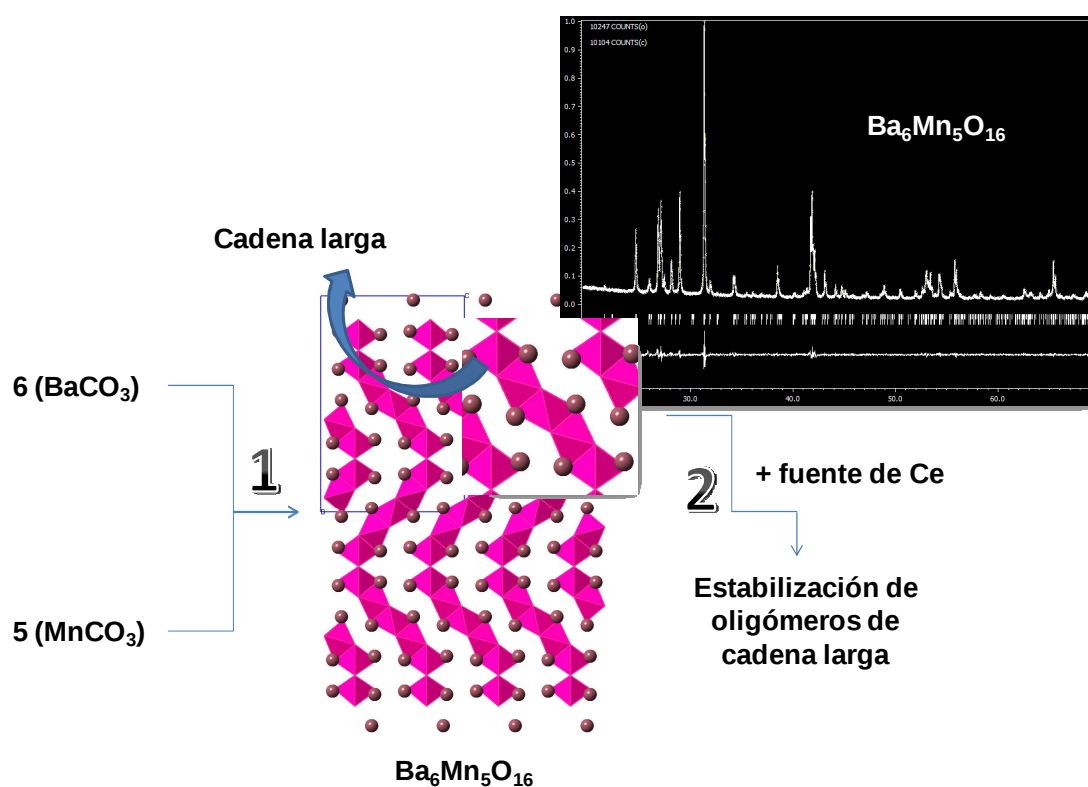
En el primer caso (Ba₅CeMn₄O₁₅), siempre se obtuvieron mezclas de $12R$ -Ba₄CeMn₃O₁₂, con parámetros de red $a \sim 5.79$ Å y $c \sim 28.60$ Å, y el politipo $10H$, con parámetros de red $a \sim 5.78$ Å y $c \sim 23.87$ Å, además de fases secundarias de Ba₃Mn₂O₈ y Ba₄Mn₃O₁₀ en menor proporción. El análisis de los parámetros de red sugiere que el compuesto $12R$ -Ba₄CeMn₃O₁₂ es idéntico al descrito anteriormente. Por su parte, si se comparan los parámetros de red de la fase mayoritaria de tipo $10H$ (~80%) con los parámetros del compuesto Ba₅Ce_{1.25}Mn_{3.75}O₁₅ descrito anteriormente, el valor de a resulta prácticamente igual mientras que el valor de c resulta inferior en ~ 0.03 Å, lo cual podría indicar algún tipo de diferencia en la distribución de los cationes Mn⁴⁺/Ce⁴⁺; esto podría entenderse como un indicio de la posible formación del compuesto Ba₅CeMn₄O₁₅, ya que en este caso, se esperaría un valor menor en el parámetro c debido a un incremento en la concentración de Mn con respecto a Ce. A pesar de los intentos, y siguiendo la hipótesis del efecto de los precursores, no fue posible obtener la fase Ba₅CeMn₄O₁₅ pura, tal vez debido a una imposibilidad de sintetizar este compuesto estequiométrico, tal como ya fue mencionado por Fuentes *et al.* [45]. Después de todos los esfuerzos realizados, por el momento, no fue posible comprender el origen de esta necesaria no-estequiometría.

No obstante, a pesar de estos resultados, los intentos por obtener un compuesto con estequiometría $\text{Ba}_6\text{CeMn}_5\text{O}_{18}$ llevaron a resultados con mejores perspectivas. Si bien, lograr obtener este material partiendo de la mezcla BaCO_3 , CeO_2 y MnCO_3 , no llevó a la obtención de un compuesto puro, la idea observada en las rutas de síntesis preliminares a partir de las Mezclas 1 y 2, en las cuales, probablemente la formación intermedia de fases de cadenas de octaedros largas favorece la formación de compuestos “tetraméricos” en lugar de “triméricos”, se tomó la opción de intentar estabilizar esta fase en dos etapas, tal como se describe en la Figura 37. De manera inicial, se realizó la síntesis del compuesto $\text{Ba}_6\text{Mn}_5\text{O}_{16}$ a partir de la mezcla estequiométrica de BaCO_3 y MnO_2 , siguiendo la misma ruta de síntesis planteada por Boulahya *et al.* [105].

Tal como se muestra en la Figura 37, la segunda etapa de la síntesis continuó a partir de $\text{Ba}_6\text{Mn}_5\text{O}_{16}$, para el cual se comprobó su pureza mediante el método de Rietveld [62] (recuadro en la Figura 37), completando la estequiometría con $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ y llevando la mezcla hasta $1400\text{ }^\circ\text{C}$, $\sim 50\text{ }^\circ\text{C}$ superior a la temperatura de síntesis del material $\text{Ba}_5\text{Ce}_{1.25}\text{Mn}_{3.75}\text{O}_{15}$. Como resultado de este procedimiento, se logró obtener un difractograma similar al observado previamente para un politipo $10H$, y no el compuesto esperado $\text{Ba}_6\text{Mn}_5\text{CeO}_{18}$, con oligómeros compuestos de 5 octaedros unidos por las caras. En lugar de esto, la estequiometría buscada se organizó nuevamente en tetrámeros dentro de un politipo $10H$. Un análisis preliminar mediante el método de Le Bail [91] confirmó que el difractograma completo puede ser explicado en una simetría hexagonal, con parámetros de red $a = b = 5.77650(6)\text{ \AA}$, $c = 23.8590(4)\text{ \AA}$ y grupo espacial más probable $P6_3/mmc$ (No. 194). Si se comparan estos resultados con los obtenidos para el compuesto $\text{Ba}_5\text{Ce}_{1.25}\text{Mn}_{3.75}\text{O}_{15}$ ($a = 5.7861(2)\text{ \AA}$ y $c = 23.902(1)\text{ \AA}$), es posible observar que el parámetro a es aproximadamente igual, sin embargo, el parámetro c resulta considerablemente inferior. Esto sugiere que, lo que se consideraba como $\text{Ba}_6\text{CeMn}_5\text{O}_{18}$, en realidad podría ser escrito como $[\text{Ba}_6\text{CeMn}_5\text{O}_{18}]_{5/6} \sim \text{Ba}_5\text{Ce}_{0.83}\text{Mn}_{4.17}\text{O}_{15}$, lo cual permite imaginar un compuesto

isoestructural al politipo $10H$, pero en este caso, los tetrámeros estarían completamente llenos de átomos de Mn, y los octaedros que conectan lo oligómeros mediante los vértices estarían mezclados entre átomos de Mn:Ce, en una relación 0.17:0.83 atendiendo a la estequiometría planteada. En orden de comprobar estas suposiciones, se realizó un análisis mediante el método de Rietveld [62].

Figura 37. Estabilización de una estructura $10H$ en el sistema Ba-Ce-Mn-O empleando una síntesis en dos etapas.

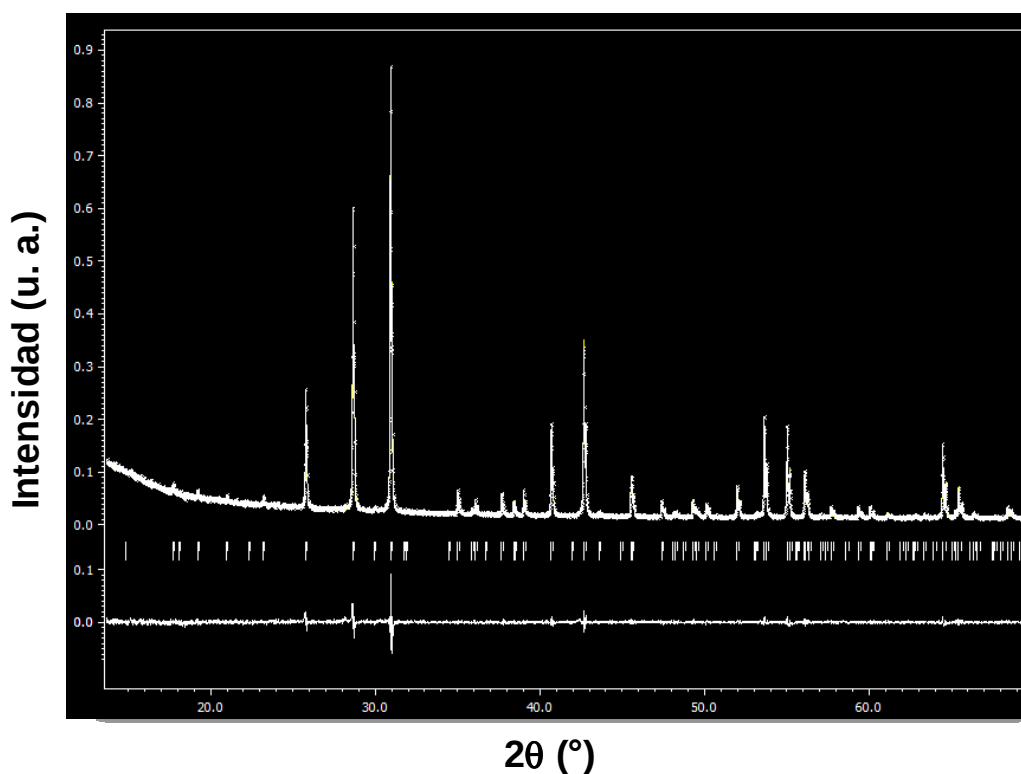


Fuente: Autor

En este caso, se refinaron todos los parámetros estructurales teniendo en cuenta estas consideraciones, asumiendo no solo la posibilidad de mezcla Mn/Ce en el sitio 2a-(Ce1), sino también en el sitio 4f-(Mn2). Sin embargo, el análisis de los parámetros de desplazamiento atómico (PDA) permitió definir que la respuesta

más probable es aquella donde solo hay mezcla en el sitio 2a. Con ello, en la Figura 38 se muestra el resultado final del refinamiento estructural empleando el programa Jana2006 [106], donde además de todos los parámetros estructurales, se empleó una forma de pico tipo pseudo-Voigt, y una corrección por microabsorción empleando una corrección de rugosidad [107], la cual permitió un buen ajuste de los PDA.

Figura 38. Refinamiento final usando datos de DRX para el compuesto $\text{Ba}_5\text{Ce}_{0.83}\text{Mn}_{4.17}\text{O}_{15}$.



Fuente: Autor

Es importante señalar, que mediante el refinamiento, se logró comprobar que el compuesto $\text{Ba}_5\text{Ce}_{0.83}\text{Mn}_{4.17}\text{O}_{15}$ se forma sin fases secundarias, lo cual sugiere un intercrecimiento ordenado de láminas cúbicas y hexagonales, según se había planteado anteriormente para este tipo de materiales [45], probablemente

ocasionado por el aumento en la concentración de Mn. Esto establece una diferencia respecto a lo observado previamente para los compuestos $\text{Ba}_5\text{Ce}_{1.25}\text{Mn}_{3.75}\text{O}_{15}$ y $\text{Ba}_4\text{CeMn}_3\text{O}_{12}$, para los cuales siempre se forma CeO_2 . Al parecer, el aumento en la concentración de Mn permite obtener una mayor organización interlaminar. En las Tablas 19 y 20, se reportan los parámetros estructurales finales para esta nueva composición del sistema Ba-Ce-Mn-O, la cual, como se observa en la Figura 39, está compuesta por tetrámeros conformados por unidades $[\text{Mn}_4\text{O}_{15}]$ sin sustitución de cationes de Mn^{4+} por Ce^{4+} . Los estados de oxidación fueron comprobados mediante ensayos de valoración yodométrica.

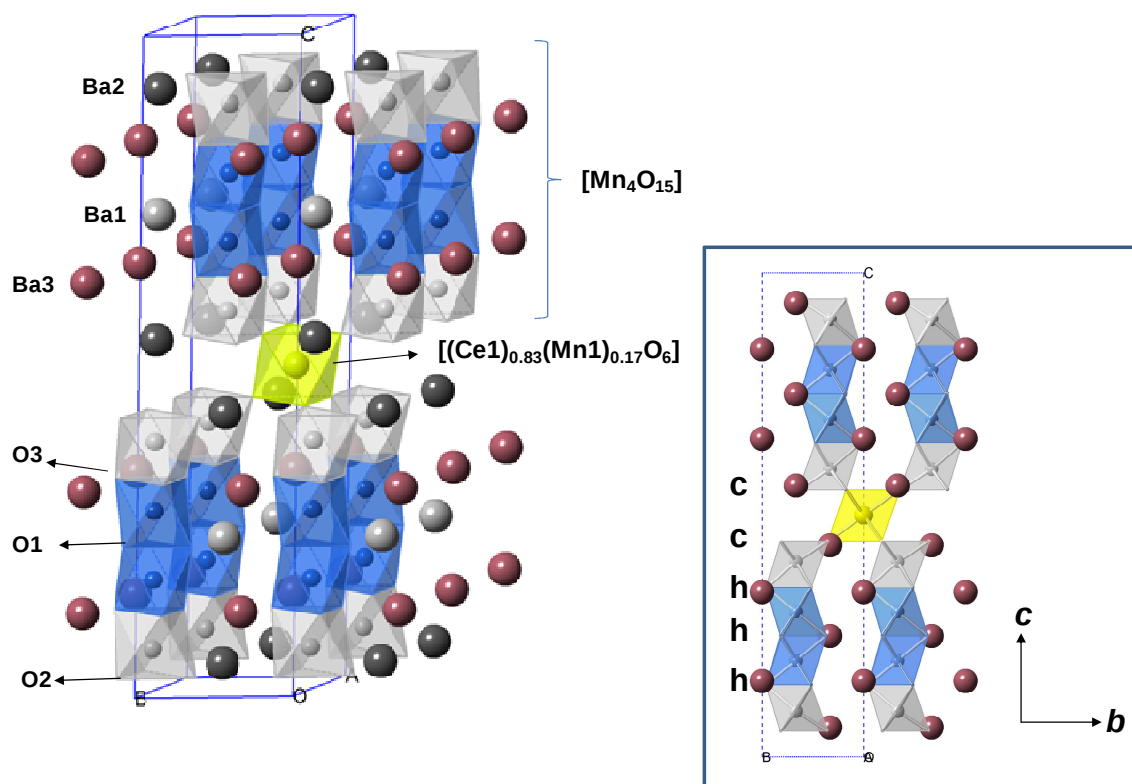
Tabla 19. Parámetros estructurales refinados a partir de datos de DRX para el compuesto $\text{Ba}_5\text{Ce}_{0.83}\text{Mn}_{4.17}\text{O}_{15}$

Parámetros de celda: $a = b = 5.77650(6) \text{ \AA}$, $c = 23.8590(4) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$				
Grupo espacial: $P6_3/mmc$ (No. 194).				
$R_p = 3.8$, $R_{wp} = 5.57$, $\chi^2 = 1.41$				
Átomo	Sitio	x, y, z	$U_{\text{iso}} (\text{\AA}^2)$	Ocupación
Ba1	2d	2/3, 1/3, 1/4	0.012(5)	1.0
Ba2	4f	2/3, 1/3, 0.4395(2)	0.012	1.0
Ba3	4e	0, 0, 0.3422(2)	0.012	1.0
Ce1	2a	0, 0, 1/2	0.010(4)	0.83
Mn1	2a	0, 0, 1/2	0.010	0.17
Mn2	4f	1/3, 2/3, 0.3021(5)	0.010	1.0
Mn3	4f	1/3, 2/3, 0.4064(5)	0.010	1.0
O1	6h	0.188(4), 0.812(4), 1/4	0.020(6)	1.0
O2	12k	0.167(3), 0.334(3), 0.448(1)	0.020	1.0
O3	12k	0.481 (2), 0.962(2), 0.3491(8)	0.020	1.0

Tabla 20. Distancias interatómicas (Å) calculadas para el compuesto $\text{Ba}_5\text{Ce}_{0.83}\text{Mn}_{4.17}\text{O}_{15}$

Ba1-O1	2.90(3) x6	(Ce1/Mn1)-O2	2.08(2) x6
Ba1-O3	3.00(2) x6	Mn3-O2	1.94(3) x3
Ba2-O2	2.90(2) x6	Mn3-O3	2.02(2) x3
Ba2-O2	3.16(3) x3	Mn2-O1	1.91(2) x3
Ba2-O3	2.84(2) x3	Mn2-O3	1.86(2) x3
Ba3-O1	2.89(2) x3	Mn2'-Mn2	2.49(2)
Ba3-O2	3.02(2) x3	Mn3-Mn2	2.49(2)
Ba3-O3	2.90(3) x6	(Ce1/Mn1)-Mn3	4.014(8)

Figura 39. Modelo estructural final para el compuesto $\text{Ba}_5\text{Ce}_{0.83}\text{Mn}_{4.17}\text{O}_{15}$



Fuente: Autor

Por su parte, a diferencia de lo ocurrido con el compuesto $\text{Ba}_5\text{Ce}_{1.25}\text{Mn}_{3.75}\text{O}_{15}$, el centro de los octaedros que unen los oligómeros mediante conexiones cúbicas está conformado por un sitio cristalográfico mixto $[\text{Ce}_{0.83}\text{Mn}_{0.17}\text{O}_6]$. Esta descripción toma apoyo cuando se comparan las distancias interatómicas del sitio 2a respecto al sitio 12k del átomo O2. En el caso de $\text{Ba}_5\text{Ce}_{1.25}\text{Mn}_{3.75}\text{O}_{15}$, esta distancia fue calculada como 2.19(2) Å, mientras que en la nueva composición es 2.08(2) Å, lo cual resulta ser una prueba clara de que el sitio realmente está mezclado con Mn^{4+} .

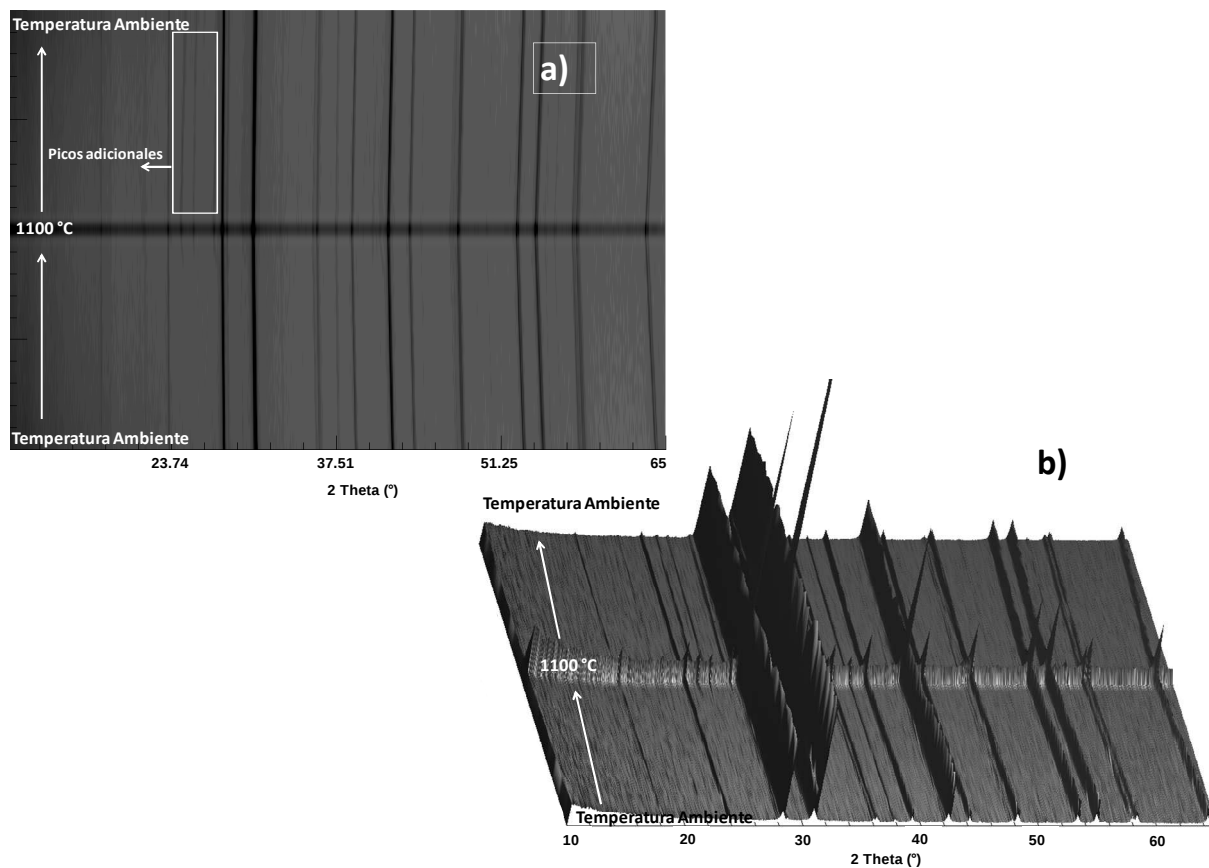
4.5 Influencia de la temperatura sobre la formación de los politipos 12R y 10H

Como se ha mencionado hasta el momento, la ruta de síntesis en el sistema Ba-Ce-Mn-O puede ser manipulada mediante un cambio en los precursores. Es así que el politipo 12R- $\text{Ba}_4\text{Mn}_3\text{CeO}_{12}$ puede ser obtenido a partir de los precursores BaCO_3 , MnO_2 y $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$, el cual prácticamente se forma al alcanzar una temperatura de 1300-1350 °C, mientras que el politipo 10H- $\text{Ba}_5\text{Ce}_{1.25}\text{Mn}_{3.75}\text{O}_{15}$ se logra obtener bajo las mismas condiciones, partiendo de la mezcla BaCO_3 , MnCO_3 y CeO_2 . Incluso, la obtención del compuesto 10H- $\text{Ba}_5\text{Ce}_{0.83}\text{Mn}_{4.17}\text{O}_{15}$ debió realizarse en dos etapas, preparando inicialmente un precursor de cadenas de octaedros largas, $\text{Ba}_6\text{Mn}_5\text{O}_{16}$, el cual fue mezclado con $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ y llevado a 1400 °C. Las evidencias sugieren que la fuente de Mn sería la responsable de las rutas diferentes que conllevan a compuestos diferentes. No obstante, se encontró que la síntesis del politipo 12R posee una muy buena reproducibilidad, mientras que para intentar estabilizar el politipo 10H- $\text{Ba}_5\text{Ce}_{1.25}\text{Mn}_{3.75}\text{O}_{15}$, fue necesario aplicar un gran empeño en las etapas de mezclado y preparación de las pastillas comprimidas durante las etapas del tratamiento térmico. Con esto se encontró que la última síntesis posee una baja reproducibilidad (como se mencionó anteriormente), hasta el punto que, en la mayoría de los casos, fue difícil obtener esta fase 10H sin presencia de la fase 12R. No obstante, la obtención del compuesto $\text{Ba}_5\text{Ce}_{0.83}\text{Mn}_{4.17}\text{O}_{15}$, que resultaba

imposible partiendo de la mezcla BaCO_3 , MnCO_3 y CeO_2 , resultó tener una excelente reproducibilidad cuando se realizó en dos etapas, es decir, empleando en este caso $\text{Ba}_6\text{Mn}_5\text{O}_{16}$ en lugar de MnO_2 o MnCO_3 . La facilidad de obtener un politipo sobre otro, además de la necesidad de cambiar los precursores, sugiere que entre estas estructuras puede existir una correlación, probablemente dominada por variaciones muy ligeras en el estado de oxidación del Mn causadas durante el proceso de síntesis. Teniendo en cuenta la tendencia hacia la reducción que tienen los metales de transición al ser sometidos a altas temperaturas, se realizó un ensayo preliminar de los compuestos $12R\text{-Ba}_4\text{CeMn}_3\text{O}_{12}$ y $10H\text{-Ba}_5\text{Ce}_{1.25}\text{Mn}_{3.75}\text{O}_{15}$ usando termo-difracción de rayos-X en aire. El experimento consistió en realizar una toma de datos cada 50 °C, de subida y bajada, hasta alcanzar 1100 °C como temperatura máxima. Estos resultados se muestran en las Figuras 40 y 41.

A partir de estos ensayos, es posible observar que las respectivas fases permanecen sin alteraciones estructurales drásticas durante el tratamiento térmico. De hecho, como se muestra en las Figuras 42 y 43, los parámetros de red refinados a lo largo de las diferentes temperaturas poseen un comportamiento lineal durante el tratamiento térmico.

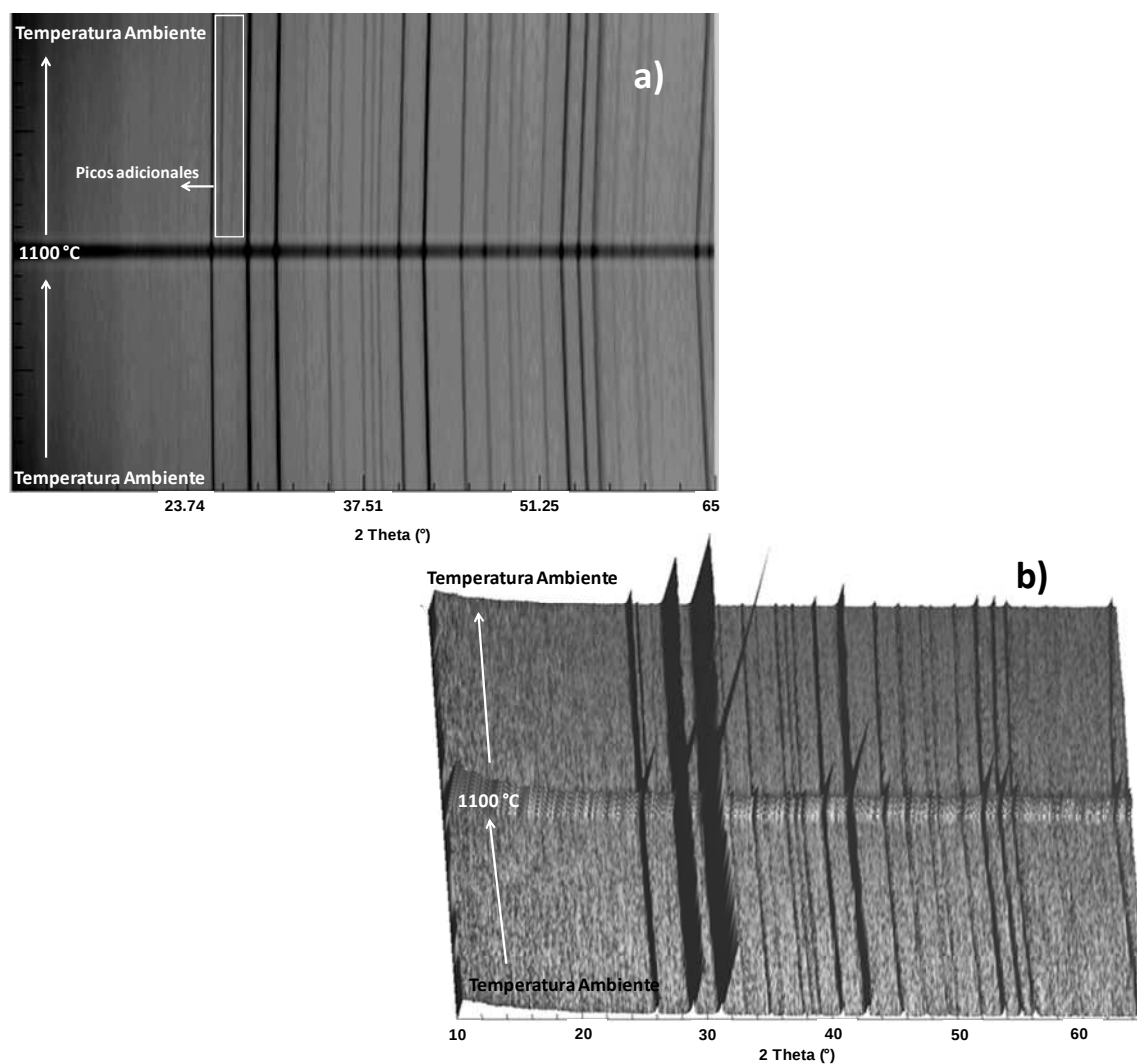
Figura 40. Ensayo de termo-difracción en aire hasta 1100°C para el compuesto $12R\text{-Ba}_4\text{Mn}_3\text{CeO}_{12}$, a) 2D y b) 3D.



Fuente: Autor

No obstante, al alcanzar la temperatura máxima, es posible observar la formación de picos adicionales de poca intensidad que permanecen en los difractogramas hasta regresar a la temperatura ambiente. Los intentos por indexar estos picos adicionales, suponiendo que hacen parte de una superestructura de las respectivas fases principales, resultaron sin respuesta. De esta manera, se realizó la búsqueda de fases secundarias en la base de datos PDF-4+ del ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) donde se encontró que probablemente pudo formarse BaMnO_3 y CeO_2 en poca proporción.

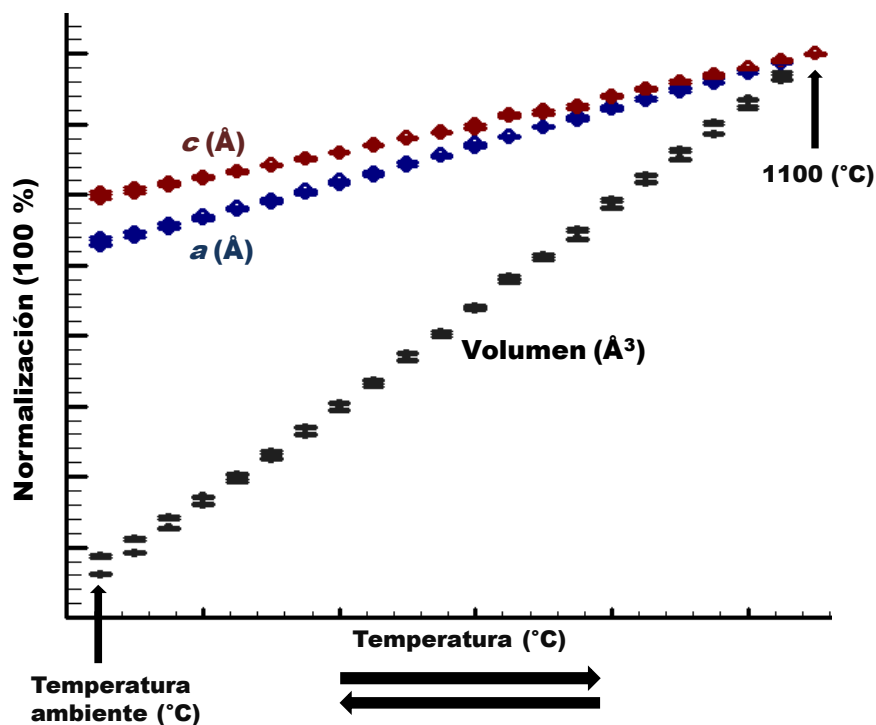
Figura 41. Ensayo de termo-difracción en aire hasta 1100°C para el compuesto $10H\text{-Ba}_5\text{Mn}_{3.75}\text{Ce}_{1.25}\text{O}_{15}$, a) 2D y b) 3D.



Fuente: Autor.

A partir de la Figura 42 se aprecia que los parámetros de red convergen en el mismo punto a temperatura ambiente después del tratamiento térmico, lo cual sugiere que la estequiometría de las fases principales no fue afectada. A pesar de la estabilidad térmica observada en los compuestos $12R\text{-Ba}_4\text{CeMn}_3\text{O}_{12}$ y $10H\text{-Ba}_5\text{Ce}_{1.25}\text{Mn}_{3.75}\text{O}_{15}$, aún no existe una evidencia clara que pueda relacionar estas estructuras en función de una posible variación en el estado de oxidación del Mn.

Figura 42. Parámetros de red calculados durante los ensayos de termo-difracción en aire hasta 1100°C para el compuesto 12 *R*-Ba₄CeMn₃O₁₂.

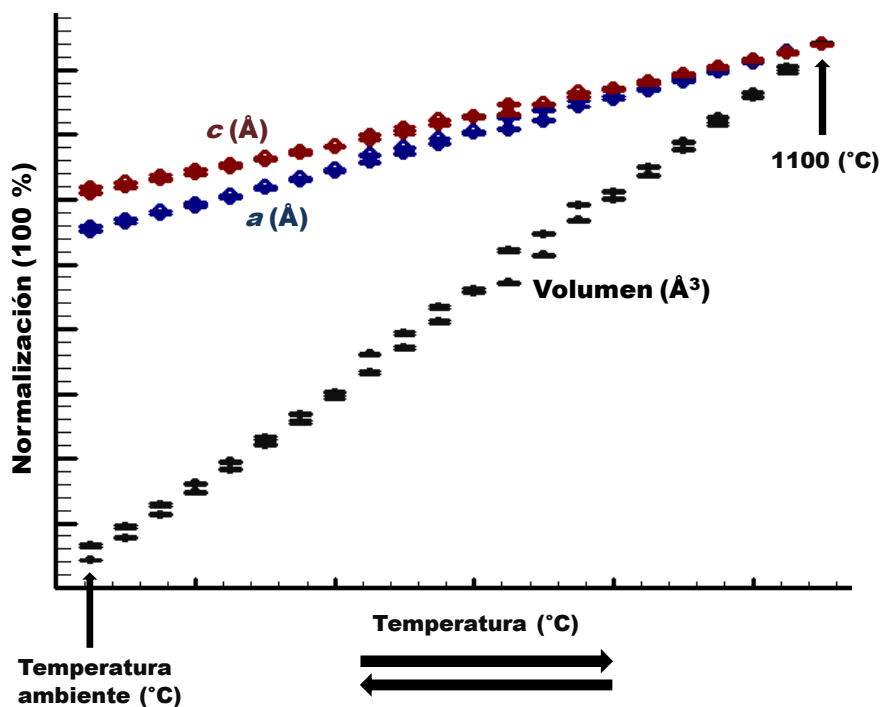


Fuente: Autor

Teniendo en cuenta que en ambos casos la temperatura de síntesis fue 1300-1350 °C, resulta razonable que el tratamiento realizado hasta 1100 °C no haya mostrado ningún cambio significativo, por ejemplo un cambio de estructura cristalina.

De esta manera, y razonando en la baja reproducibilidad de síntesis de la estructura 10*H*, el compuesto Ba₅Ce_{1.25}Mn_{3.75}O₁₅ fue llevado a ~1500 °C, una temperatura superior a la temperatura de síntesis. Como resultado, la estructura descrita por tetrámeros se transformó en una estructura descrita por trímeros, es decir un politipo 12*R*.

Figura 43. Parámetros de red calculados durante los ensayos de termo-difracción en aire hasta 1100°C para el compuesto $10H\text{-Ba}_5\text{Ce}_{1.25}\text{Mn}_{3.75}\text{O}_{15}$.

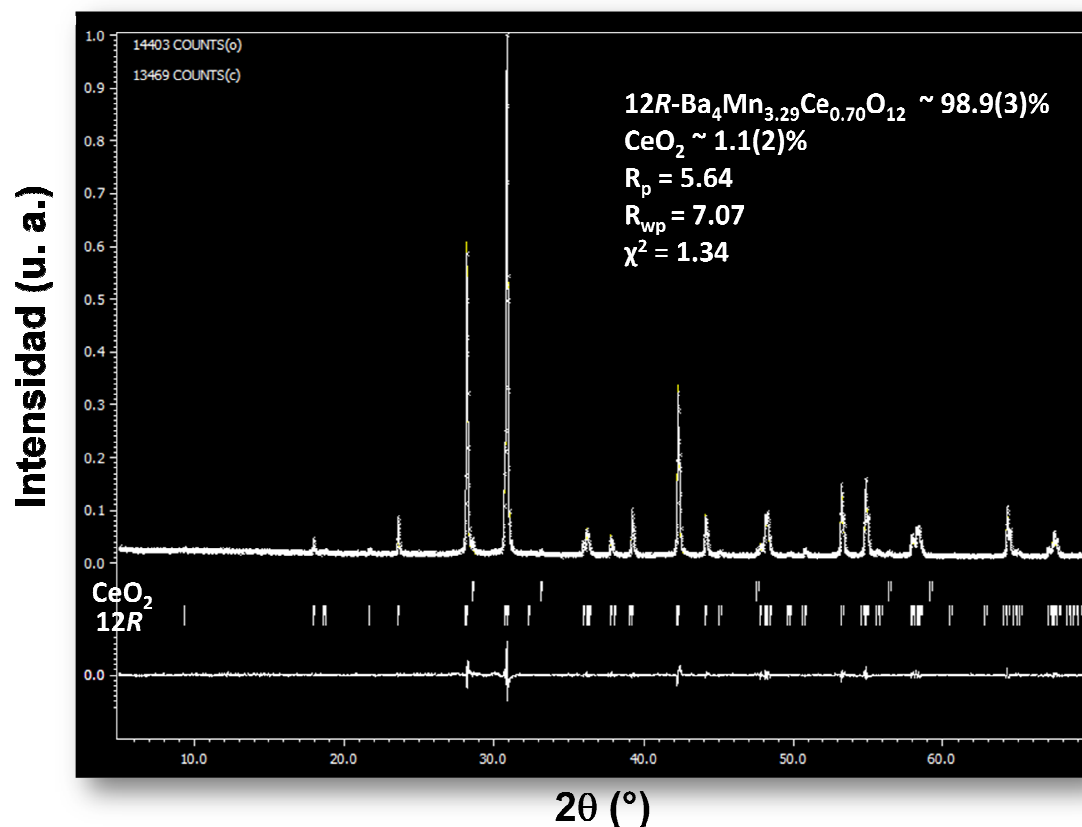


Fuente: Autor

Al realizar un análisis mediante el método de Rietveld [62] (Figura 44), se encontró que los parámetros de red del nuevo compuesto ($a = b = 5.7948(1)$ Å y $c = 28.5746(6)$ Å) eran muy cercanos a los observados previamente para el compuesto $\text{Ba}_4\text{CeMn}_3\text{O}_{12}$ ($a = b = 5.79940(6)$ Å y $c = 28.6125(4)$ Å), donde incluso se formó una cantidad semejante de CeO_2 (~1.1 % en peso).

La diferencia en este valor respecto a la cantidad de CeO_2 que se forma como fase secundaria en su politipo $10H$, puede ser un resultado de la diferencia en la relación del número de láminas cúbico:hexagonal, tal como se mencionó anteriormente. El valor de los parámetros residuales $R_{\text{wp}} = 7.07$, $R_p = 5.64$ y $\chi^2 = 1.34$, demuestran que la estructura romboédrica formada después del tratamiento térmico puede ser explicada usando la estequiometría $\text{Ba}_4\text{Mn}_3\text{CeO}_{12}$, la cual es igual a la estequiometría del compuesto de partida $\text{Ba}_5\text{Ce}_{1.25}\text{Mn}_{3.75}\text{O}_{15}$.

Figura 44. Refinamiento mediante el método de Rietveld de los datos estructurales para el politipo $10H\text{-Ba}_5\text{Ce}_{1.25}\text{Mn}_{3.75}\text{O}_{15}$ al cual se le realizó un tratamiento térmico a $T \sim 1500^\circ\text{C}$. Como resultado, se observó una transformación total al politipo $12R\text{-Ba}_4\text{CeMn}_3\text{O}_{12}$.



Fuente: Autor

Estos resultados confirman que la estructura $10H$, la cual había sido estabilizada mediante un cambio en la ruta de síntesis debido a los precursores, puede ser transformada a lo que podría ser la forma estructural más estable para esta estequiometría, es decir, a una estructura $12R$, fenómeno que probablemente está siendo controlado por cambios ligeros en el estado de oxidación del Mn. Esta idea se evidencia en la dificultad de obtener la estructura hexagonal respecto a la gran reproducibilidad sintética de la romboédrica.

A partir de estas observaciones, se realizó un nuevo ensayo empleando esta vez el compuesto $10H\text{-Ba}_5\text{Ce}_{0.83}\text{Mn}_{4.17}\text{O}_{15}$, el cual fue llevado a $\sim 1500^\circ\text{C}$ por aproximadamente 4 horas y luego llevado a temperatura ambiente apagando el horno. Luego de un análisis mediante el método de Rietveld [62] se logró comprobar que, de manera semejante a lo observado anteriormente, el compuesto se transforma en una mezcla de fases, las cuales pueden ser explicadas completamente con una estructura $12R$ y una $10H$. Los parámetros de red refinados del politipo $10H$ formado ($a = b = 5.7740(2) \text{ \AA}$ y $c = 23.823(1) \text{ \AA}$) comparados con los valores calculados para $\text{Ba}_5\text{Ce}_{0.83}\text{Mn}_{4.17}\text{O}_{15}$ ($a = b = 5.77650(6) \text{ \AA}$ y $c = 23.8590(4) \text{ \AA}$) sugieren que probablemente la estequiometría pudo haber cambiado, desequilibrando la relación Mn/Ce hacia una estructura con mayor contenido de Mn, lo cual redujo el valor de c . De manera semejante, los valores encontrados para los parámetros de red del politipo $12R$ formado ($a = b = 5.7810(3) \text{ \AA}$ y $c = 28.464(2) \text{ \AA}$) sugieren que esta estructura igualmente posee tal desequilibrio en la relación Mn/Ce, permitiendo suponer que este cambio correspondería a un valor mayor a 3.

Debido a que no se observaron picos adicionales a los dos politipos, los refinamientos se realizaron asumiendo inicialmente una “iso-distribución” estequiométrica entre ambas estructuras, lo cual nos permite escribir las siguientes fórmulas para cada compuesto formado: $10H\text{-Ba}_5\text{Mn}_{4.17}\text{Ce}_{0.83}\text{O}_{15}$ y $12R\text{-Ba}_4\text{Mn}_{3.3}\text{Ce}_{0.7}\text{O}_{12}$. Durante los refinamientos, los valores correspondientes a los parámetros de desplazamiento atómico se fijaron de acuerdo a los valores ya encontrados para los compuestos $\text{Ba}_5\text{Mn}_{4.17}\text{Ce}_{0.83}\text{O}_{15}$ y $\text{Ba}_4\text{Mn}_3\text{CeO}_{12}$, respectivamente. Esto permitió el refinamiento estable de los valores correspondientes a los parámetros de ocupación atómica en las posiciones 2a para el $10H$ y 3a para el $12R$, teniendo en cuenta que los mejores resultados se encontraron cuando los centros de los octaedros en los oligómeros están ocupados solamente por Mn^{4+} . Como resultado, se encontraron valores de ocupación para el politipo $10H$ de $\text{Ce}(2a) = 0.84(4)$ / $\text{Mn}(2a) = 0.16(4)$ y para el

politipo $12R$ de $\text{Ce}(3a) = 0.71(6)$ / $\text{Mn}(3a) = 0.29(6)$. Esto permite escribir las siguientes composiciones para cada compuesto formado $10H\text{-Ba}_5\text{Mn}_{4.16}\text{Ce}_{0.84}\text{O}_{15}$ y $12R\text{-Ba}_4\text{Mn}_{3.29}\text{Ce}_{0.70}\text{O}_{12}$, lo cual está de acuerdo a lo considerado inicialmente.

Estos hallazgos están en acuerdo a lo observado en el sistema $\text{Ba}_5\text{Ce}_{1.25}\text{Mn}_{3.75}\text{O}_{15}\text{--Ba}_4\text{CeMn}_3\text{O}_{12}$, donde no solo la distribución estequiométrica se mantiene en ambos politipos, sino que también, probablemente la formación de estas estructuras puede ser manipulada mediante un proceso de oxidación-reducción de los cationes $\text{Mn}^{4+/3+}$.

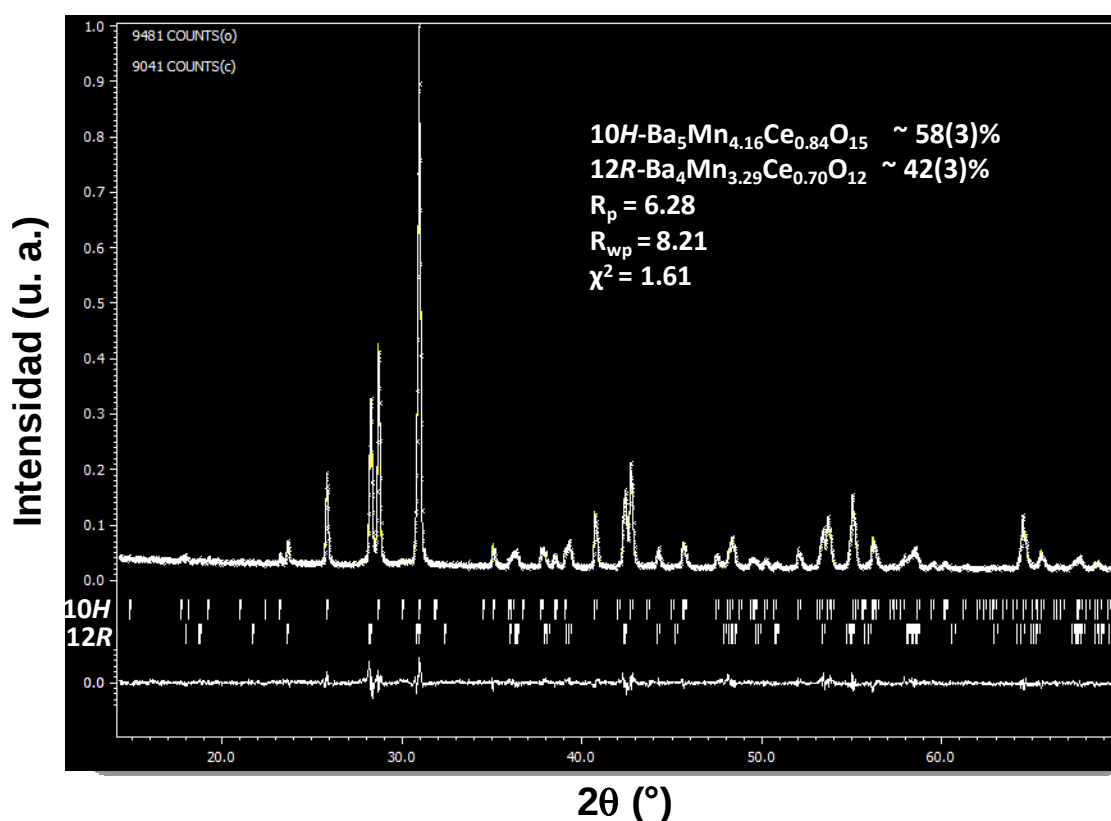
No obstante, y de acuerdo al valor del parámetro c encontrado para la estructura hexagonal, no se descarta que la distribución atómica pueda orientarse de manera que la concentración de Mn en el politipo $10H$ sea mayor y en el politipo $12R$ menor. Desafortunadamente, los cálculos no permiten discriminar valores con suficiente precisión como para asegurarlo. En la Figura 45 se observa el resultado del refinamiento de estas dos fases, donde se aprecia un buen ajuste teniendo en cuenta las consideraciones estructurales planteadas para cada politipo.

Teniendo en cuenta que estos resultados fueron obtenidos mediante un proceso de enfriamiento que involucró simplemente el apagado del horno, se realizó un nuevo experimento en un horno de inducción eléctrica, donde la temperatura se incrementó rápidamente y posteriormente la muestra fue templada. El control de la temperatura durante el proceso fue un poco complicado, debido al hecho de que el sensor de infrarrojo no pudo ser calibrado correctamente. No obstante, el porta muestra de platino sufrió un ligero proceso de fundido, lo cual ofreció indicios de que la temperatura alcanzó $\sim 1700^\circ\text{C}$, la cual fue mantenida por cerca de 1 hora.

Como resultado, y luego de un análisis de Rietveld [62], se encontró la formación de las dos fases $10H$ ($a = b = 5.7744(3) \text{ \AA}$ y $c = 23.741(1) \text{ \AA}$) y $12R$ ($a = b = 5.7788(2) \text{ \AA}$ y $c = 28.418(2) \text{ \AA}$), además de BaCeO_3 y BaMnO_3 . Nuevamente, se observan diferencias en los valores de c respecto a las fases formadas durante el tratamiento a $\sim 1500^\circ\text{C}$ y las respectivas fases originales de síntesis. Teniendo en

cuenta estas apreciaciones, se realizaron intentos por refinar los factores de ocupación, de manera que se pudiera establecer una fórmula para cada politipo formado. Los resultados sugieren estequiometrias muy cercanas a los compuestos $\text{Ba}_5\text{Ce}_{1.25}\text{Mn}_{3.75}\text{O}_{15}$ – $\text{Ba}_4\text{CeMn}_3\text{O}_{12}$.

Figura 45. Refinamiento mediante el método de Rietveld para la mezcla de fases obtenidas a partir del tratamiento térmico ($\sim 1500^\circ\text{C}$) del compuesto $\text{Ba}_5\text{Mn}_{4.17}\text{Ce}_{0.83}\text{O}_{15}$.

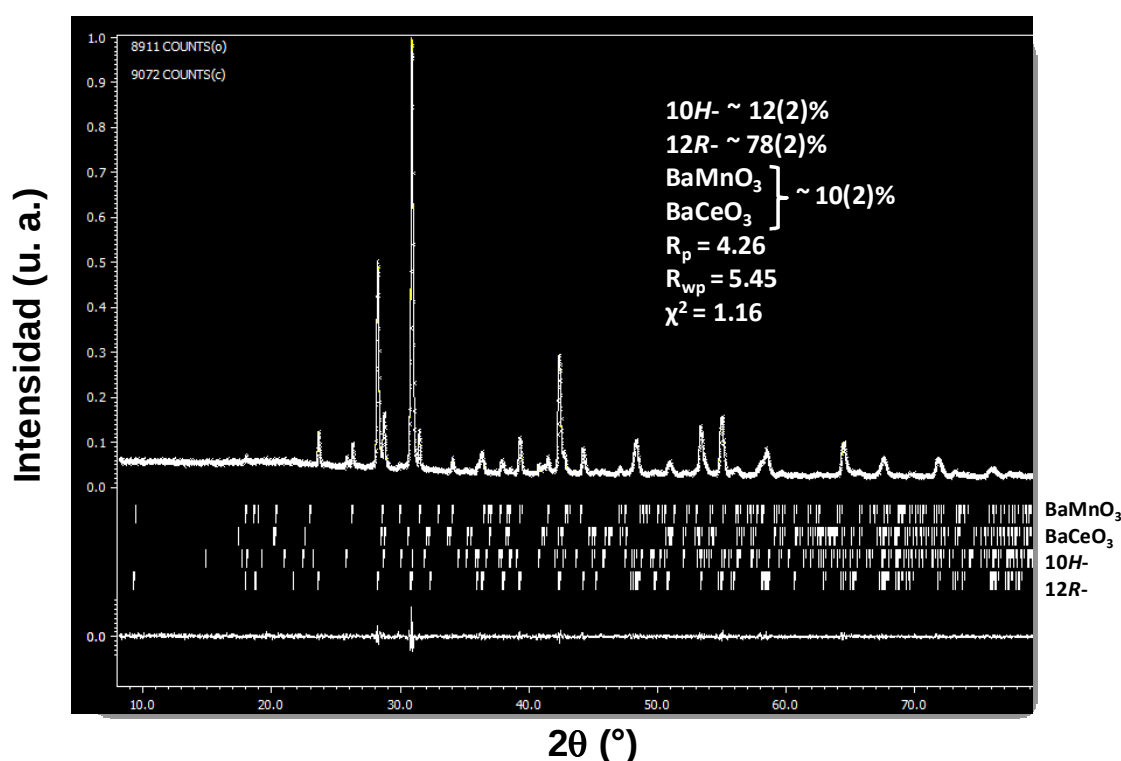


Fuente: Autor

Sin embargo, los valores de los parámetros de red calculados permiten suponer que la concentración de Mn puede ser mayor. Desafortunadamente, los datos que ahora poseen picos adicionales de las fases secundarias formadas (Figura 46), no permiten obtener mejores resultados.

Este comportamiento sugiere que la distribución de Mn/Ce para formar las estructuras 10H y 12R posee una dependencia respecto a las condiciones del tratamiento térmico.

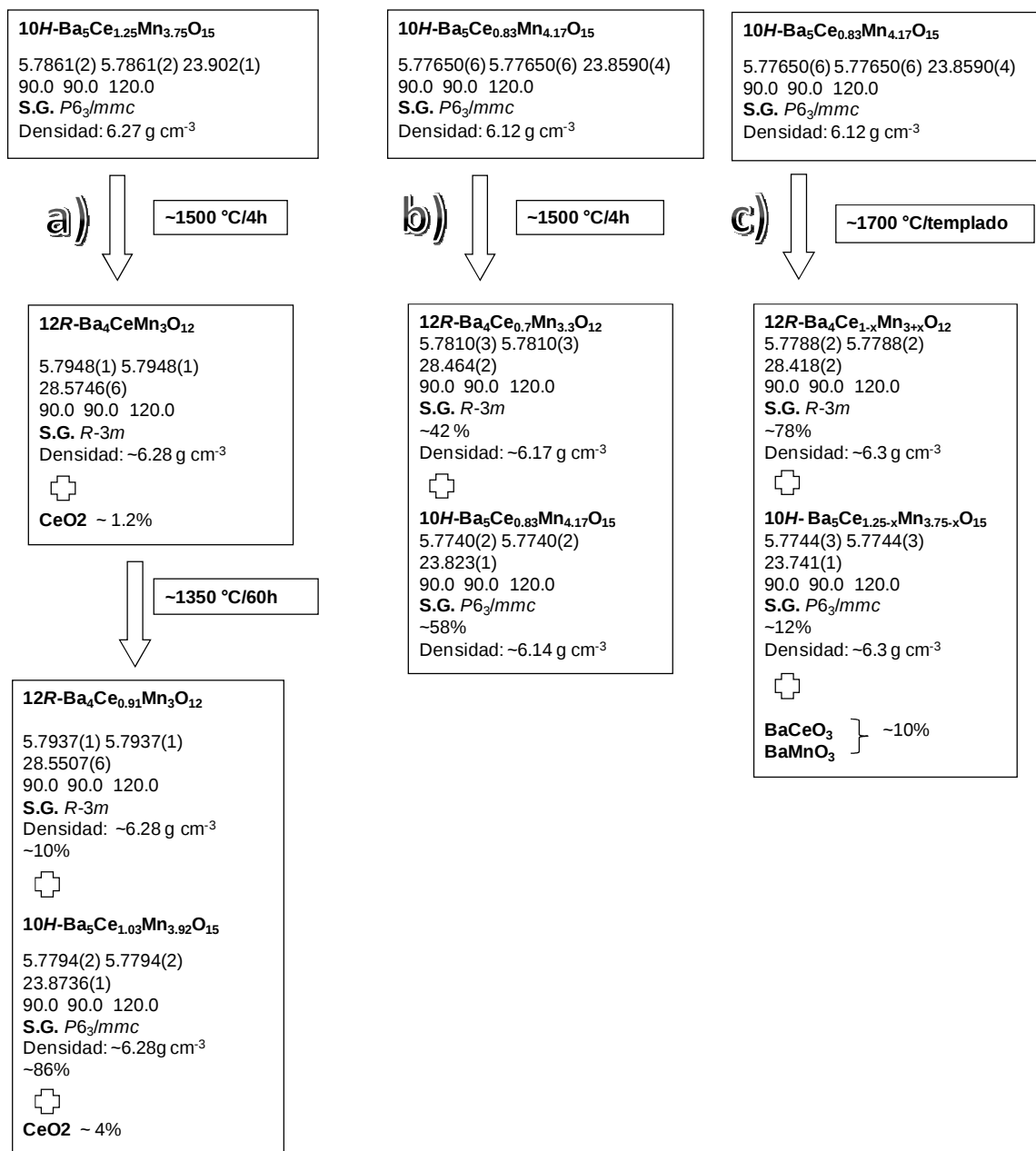
Figura 46. Refinamiento mediante el método de Rietveld para la mezcla de fases obtenidas a partir del tratamiento térmico (~ 1700 °C) del compuesto $\text{Ba}_5\text{Mn}_{4.17}\text{Ce}_{0.83}\text{O}_{15}$.



Fuente: Autor

En la Figura 47 se aprecia, de manera esquemática, los resultados discutidos hasta el momento, donde, junto con los resultados de síntesis observados con anterioridad, es posible deducir que a concentraciones bajas de Mn, Mn/Ce $\sim 3/1$, se favorece la formación de la estructura 12R.

Figura 47. Resumen de los tratamientos térmicos realizados, los cuales dan indicios sintéticos para obtener politipos diferentes en la familia Ba-Ce-Mn-O



Fuente: Autor

La estabilización de una estructura 10H, manteniendo esta misma estequiometría, requiere de una manipulación de la ruta de síntesis, usando como precursor

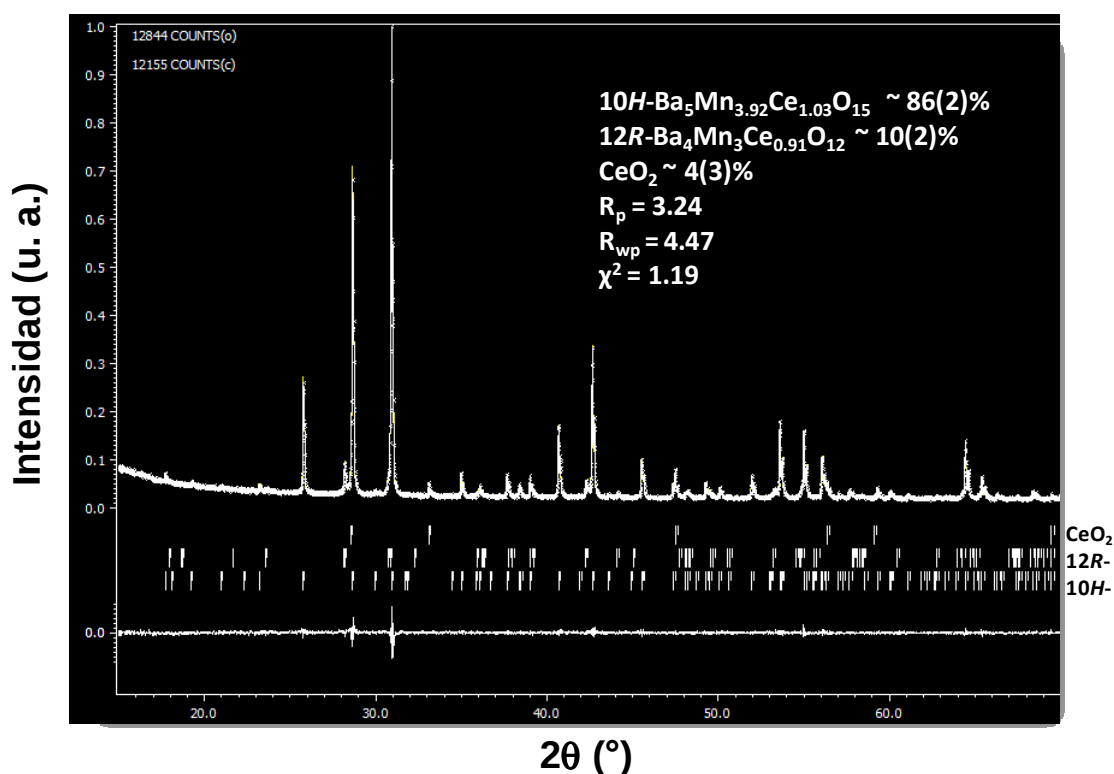
MnCO₃ en lugar de MnO₂, evitando la formación intermedia del politipo 12R, el cual parece impedir la formación de la fase 10H.

Esto puede lograrse, usando los precursores adecuados y realizando una correcta homogenización en todas las etapas de la síntesis, además de persistencia, dada la baja reproducibilidad observada. Por otro lado, al aumentar la concentración de Mn, Mn/Ce ~ 5/1, es posible estabilizar el correspondiente politipo 10H realizando la síntesis en dos etapas, de manera que la obtención final del producto se realice partiendo de Ba₆Mn₅O₁₆, una estructura compuesta por pentámeros. De esta manera, es posible deducir que al aumentar la concentración de Mn, y partiendo de precursores adecuados, es posible obtener un politipo 10H con una excelente reproducibilidad. Es importante señalar que al intentar obtener el compuesto Ba₅Ce_{1.25}Mn_{3.75}O₁₅ a partir de Ba₆Mn₅O₁₆, se presentó igualmente una baja reproducibilidad, lo cual sugiere que no solamente los precursores juegan un papel importante en la obtención de cada uno de los politipos, sino que la concentración de Mn también debe ser considerada como un factor de gran influencia.

A partir del producto observado en la Figura 47a se aprecia que a una temperatura de ~1500 °C es posible convertir totalmente la estructura 10H en una 12R, manteniendo aproximadamente la misma estequiometría. No obstante, a partir de los productos observados en las Figuras 47b y 47c, se observa que al incrementar la concentración de Mn, a ~1500 °C no se logra una transformación total del politipo 10H hacia el 12R, sino que se presenta una mezcla sin tendencia determinante hacia ninguna de las dos fases. De manera contraria, al elevar la temperatura a ~1700 °C, es claro que la descomposición de la fase inicial se inclina hacia la formación de un politipo 12R, cada vez con mayor concentración de Mn, tomando el valor de c (Å) como un indicio según los tamaños iónicos para una coordinación octaédrica: Mn⁴⁺ ~ 0.67 Å; Ce⁴⁺ ~ 1.01 Å [94]. Estos resultados demuestran que al aumentar la cantidad de Mn en un politipo 10H, permite no solo mayor reproducibilidad de síntesis, sino también mayor estabilidad, de manera que se requerirá mayor temperatura para transformarlo totalmente al politipo 12R.

Adicionalmente a estas últimas observaciones, y teniendo en cuenta la idea de que la formación de cada estructura, 10H y 12R, está influenciada por cambios en la valencia del Mn, la cual puede variar con la temperatura en un proceso de óxido-reducción [104], se realizó un último tratamiento térmico en aire a 1350 °C por 60 horas del compuesto 12R obtenido a partir del proceso a en la Figura 47a. Como resultado, fue posible corroborar la influencia de la valencia de Mn sobre la estabilización del tipo de estructura. Como se observa en la Figura 48, el tratamiento permitió la re-oxidación del Mn, permitiendo la recuperación del politipo 10H.

Figura 48. Refinamiento mediante el método de Rietveld para la mezcla de fases obtenidas a partir del tratamiento térmico (~1350 °C por 60h) del compuesto $\text{Ba}_4\text{CeMn}_3\text{O}_{12}$.



Fuente: Autor

Los refinamientos permitieron establecer que los compuestos formados corresponden a $12R\text{-Ba}_4\text{Ce}_{0.91}\text{Mn}_3\text{O}_{12}$ y $10H\text{-Ba}_5\text{Ce}_{1.03}\text{Mn}_{3.92}\text{O}_{15}$, en cantidades de ~10% y ~86% respectivamente. La leve disminución de la concentración de Ce en cada estructura se ve reflejada en la formación de ~4% de CeO_2 .

Tal como se había mencionado anteriormente, una vez se obtiene una mezcla 10H/12R, la gran estabilidad que presenta la estructura romboédrica difícilmente permite la obtención de la estructura hexagonal pura. De esta manera, los tratamientos térmicos adicionales realizados a ~1350 °C no tuvieron mejor éxito en realizar una transformación completa.

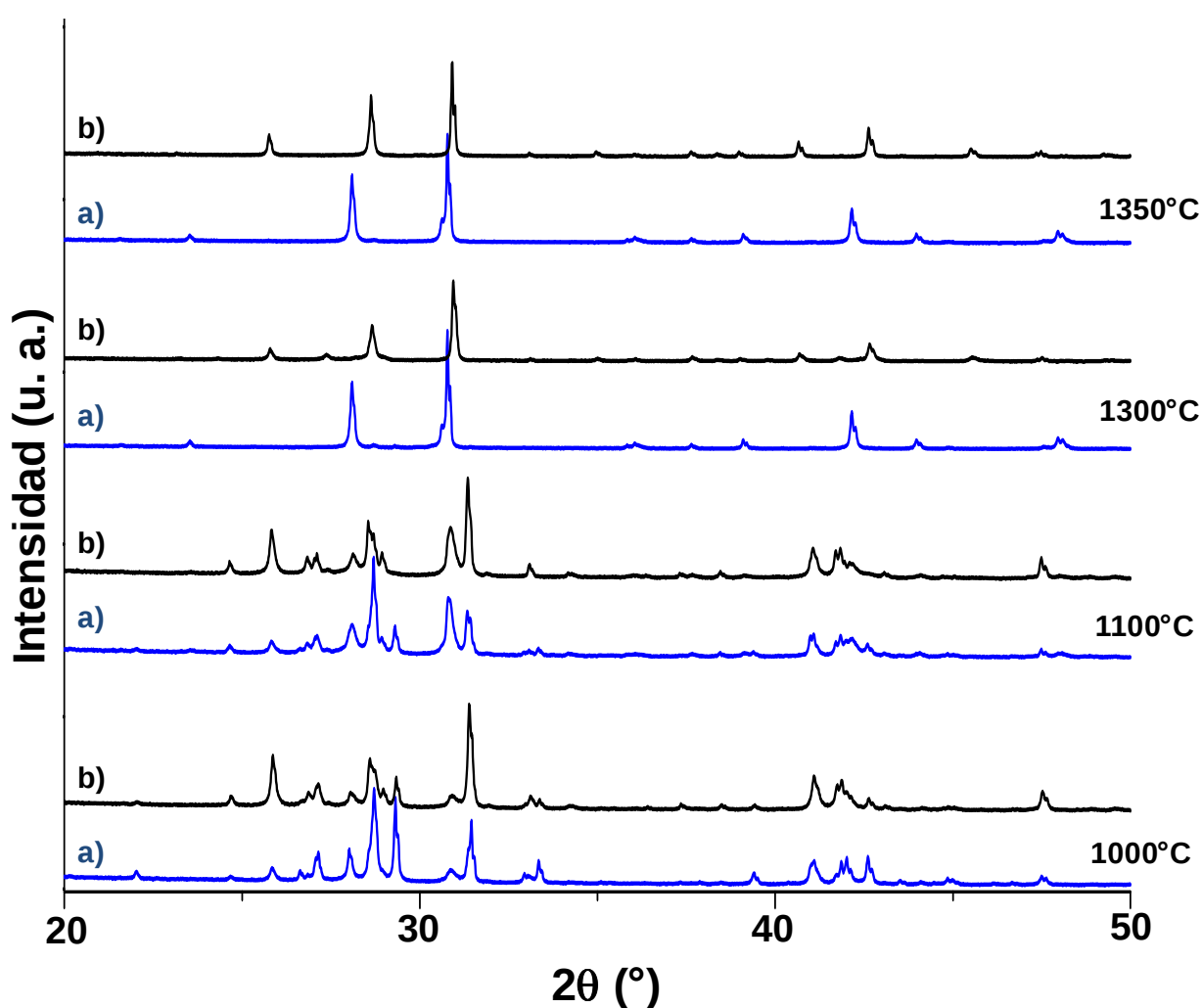
4.6. Análisis de las rutas de síntesis a partir de las Mezclas de precursores 1 y 2

Con el objetivo de indagar respecto a lo ocurrido durante las síntesis, el procedimiento fue reproducido, partiendo una vez más de las respectivas mezclas 1 y 2. Para evitar una posible influencia del tratamiento térmico, todas las etapas se realizaron de la misma manera para ambas muestras, incluyendo el mismo horno en las mismas condiciones.

Como se observa en la Figura 49, las respectivas reacciones fueron seguidas mediante difracción de rayos-X (DRX) de muestras policristalinas, donde se observó un comportamiento inesperado en las rutas de reacción. Los difractogramas tomados a cada temperatura y para cada mezcla de precursores se observan diferentes en cada caso, sugiriendo la formación de mezclas intermedias diferentes. Desde el punto de vista de la química del estado sólido, el cambio en los precursores no debería cambiar la ruta de síntesis, ya que después de la temperatura de descarbonatación, cada precursor carbonato se transforma en su respectivo óxido. No obstante, teniendo en cuenta las evidencias mostradas en la Figura 49, es posible sugerir que esta idea no se puede generalizar, ya que partiendo de las diferentes mezclas de precursores mencionadas anteriormente (1 y 2), las reacciones se orientan a través de rutas diferentes, inclusive bajo las

mismas condiciones de síntesis. Con el objetivo de comprender mejor lo que sucede, se realizó la búsqueda de las fases formadas en cada una de las etapas iniciales, 1000 y 1100 °C, empleando para ello la base de datos ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

Figura 49. Difractogramas mostrando las rutas de síntesis para cada mezcla de precursores, a) Mezcla 1: BaCO_3 , MnO_2 y $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$ y b) Mezcla 2: BaCO_3 , MnCO_3 y CeO_2 .



Fuente: Autor

Un paso fundamental para comprender la orientación de cada ruta, consiste en realizar la identificación de las fases que se forman desde las etapas iniciales en cada una de las síntesis. De esta manera, mediante un análisis cualitativo, el cual consistió en una comparación de los perfiles simulados a partir de las estructuras reportadas en la base de datos, se identificaron las fases más probables en cada una de las etapas de síntesis.

Posteriormente, se realizó el análisis cuantitativo de cada mezcla intermedia empleando el método de Rietveld [62]. En este caso, los refinamientos se realizaron tomando como punto de partida los modelos estructurales reportados en la base ICSD. Durante los cálculos, se consideró la siguiente ecuación:

$$W_i = \frac{S_i(ZMV)_i}{\sum_j S_j(ZMV)_j} \quad (31)$$

Donde S corresponde al factor de escala, Z al número de unidades fórmula por celda unidad, M a la masa molar y V al volumen de la celda unidad.

En la Tabla 21 se muestran los resultados obtenidos a partir de estas consideraciones. Como se puede apreciar, desde un punto de vista cualitativo, en cada etapa se forman las mismas fases intermedias, dando la idea preliminar de que la ruta de síntesis es independiente del tipo de mezcla de precursores. No obstante, los valores obtenidos a partir de la cuantificación permiten observar una desviación de una con respecto a la otra, ya que la proporción en la cual se forman estas fases intermedias, al parecer, posee una dependencia directa con el tipo de mezcla inicial. Esta idea es posible de inferir, dado el hecho de que el procedimiento térmico fue realizado exactamente de la misma manera en ambos casos. De manera descriptiva, en el caso de la Mezcla 1, cuando la temperatura alcanza 1000 °C, se observa que la formación de las fases $\text{Ba}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ y BaCeO_3 se ve altamente favorecida, a diferencia de lo observado en la Mezcla 2 a esta

misma temperatura, donde las fases $\text{Ba}_6\text{Mn}_5\text{O}_{16}$ y BaMnO_3 son las que se encuentran en mayor proporción.

Cuando las muestras alcanzan $1100\text{ }^\circ\text{C}$, en la Mezcla 1, la concentración de BaCeO_3 disminuye poco en comparación con la fase $\text{Ba}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$, la cual disminuye en $\sim 60\%$, permitiendo la formación de la fase $\text{Ba}_6\text{Mn}_5\text{O}_{16}$, además de un $\sim 31\%$ de la fase de interés $12R$. En el caso de la Mezcla 2, a $1100\text{ }^\circ\text{C}$, la cantidad de $\text{Ba}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ que se presentaba a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ disminuye en $\sim 91\%$, manteniendo casi constante la cantidad de las demás fases identificadas a $1000\text{ }^\circ\text{C}$. En este último caso, se logró cuantificar $\sim 18\%$ de la fase de interés $10H$. A partir de estos resultados, se observa que las rutas de síntesis evidentemente transcurren de manera diferente. En cada caso, la cuantificación de la fase de interés, $12R$ y $10H$, se realizó tomando los modelos estructurales calculados para cada caso en las secciones anteriores.

Tabla 21. Cuantificación en masa (%) de las fases intermedias formadas durante las síntesis a partir de las Mezclas de precursores 1 y 2.

		Mezcla 1		Mezcla 2	
Carta-ICSD	Compuesto	1000 $^\circ\text{C}$	1100 $^\circ\text{C}$	1000 $^\circ\text{C}$	1100 $^\circ\text{C}$
51882-ICSD	$\text{Ba}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$	38.0(4) %	14.4(4) %	14.1(5) %	1.4(2) %
97017-ICSD	$\text{Ba}_6\text{Mn}_5\text{O}_{16}$	11.5(5) %	22.7(6) %	25.5(6) %	27.6(5) %
92273-ICSD	BaCeO_3	22.6(4) %	19.6(4) %	7.7(3) %	9.4(3) %
89994-ICSD	BaMnO_3	6.5(2) %	5.5(2) %	23.7(4) %	23.2(4) %
182988-ICSD	CeO_2	10.2(3) %	6.7(4) %	17.9(4) %	19.8(4) %
----	F.I.	$\sim 11(1)\%$	$\sim 31(1)\%$	$\sim 11(1)\%$	$\sim 18(1)\%$
	R_w	4.9	5.3	4.9	5.1
	R_{exp}	2.9	2.7	2.7	3.6
	χ^2	1.7	1.9	1.9	1.9

F.I.: Fase de interés. Mezcla 1: $12R$; Mezcla 2: $10H$.

Respecto a las fases intermedias, resulta importante mencionar que el compuesto BaMnO_3 cristaliza en una estructura unidimensional $2H$, en la cual la principal característica corresponde a la formación de cadenas infinitas de octaedros de MnO_6 unidos por las caras a lo largo del eje c [36]. Como se aprecia en la Tabla 20, la formación de esta fase se favorece considerablemente a partir de la Mezcla de precursores 2, lo cual puede ser un comportamiento clave para entender las respectivas rutas. Otra diferencia importante se observa en la formación de los compuestos $\text{Ba}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ y $\text{Ba}_6\text{Mn}_5\text{O}_{16}$. El primero, está conformado por unidades de $[\text{Mn}_3\text{O}_{12}]$ compuestas por 3 octaedros unidos por las caras (trímeros), conectadas entre ellas a través de los vértices de los octaedros terminales. Por su parte, el compuesto $\text{Ba}_6\text{Mn}_5\text{O}_{16}$ está conformado por unidades de $[\text{Mn}_5\text{O}_{18}]$ compuestas por 5 octaedros unidos por las caras (pentámeros), conectadas entre sí mediante los vértices de los octaedros terminales [105]. Con esto, es posible deducir que la Mezcla de precursores 2 favorece la formación de compuestos intermedios de Mn con cadenas de octaedros más largas, mientras que la Mezcla 1 se inclina por la formación de compuestos intermedios de cadenas más cortas. Esta deducción está de acuerdo a lo mencionado previamente, donde fue posible estabilizar el compuesto $10H\text{-Ba}_5\text{Mn}_{4.17}\text{Ce}_{0.83}\text{O}_{15}$ partiendo de la fase $\text{Ba}_6\text{Mn}_5\text{O}_{16}$, sintetizada en una etapa intermedia.

Siguiendo con las demás temperaturas de síntesis, a $1300\text{ }^\circ\text{C}$ y finalmente a $1350\text{ }^\circ\text{C}$, donde ya no se observaron cambios significativos en la evolución de formación, los difractogramas son completamente diferentes, producto de la formación de dos politipos diferentes.

A partir estos resultados, es posible concluir que a pesar de partir de mezclas estequiométricamente iguales, cada ruta de síntesis posee un comportamiento diferente, el cual está influenciado por el tipo de precursores empleados en cada caso, considerando el hecho de que las condiciones de tratamiento térmico empleadas fueron iguales. De esta manera, en la Figura 50 puede apreciarse una comparación entre los respectivos precursores empleados

en los diferentes casos, donde es posible especular que la diferencia en las rutas de síntesis no proviene del precursor de bario (BaCO_3) ni de la fuente de cerio empleada, lo cual permite plantear la hipótesis de que la fuente de manganeso podría ser la responsable de las diferentes orientaciones en las rutas de síntesis. Es conocido que la descomposición del carbonato MnCO_3 con la temperatura puede ser un proceso susceptible y complicado, debido a la existencia de varios óxidos de manganeso, los cuales se pueden formar dependiendo de la temperatura y de la atmósfera (tal como la presión parcial de oxígeno y/o CO_2 formado). Normalmente, la descomposición de MnCO_3 en aire se inicia entre $\sim 300\text{-}400^\circ\text{C}$ con conversión hacia MnO_2 . Una reacción posterior se lleva a cabo entre $\sim 440\text{-}550^\circ\text{C}$, donde ocurre una reducción del dióxido a Mn_2O_3 . Una tercera reacción se experimenta a temperaturas superiores a 900°C , conduciendo a la formación de Mn_3O_4 [108]. Por su parte, el comportamiento térmico del MnO_2 no resulta muy diferente, la formación de Mn_2O_3 y Mn_3O_4 ocurre a temperaturas semejantes [109]. Incluso, la síntesis de BaMnO_3 , $\text{Ba}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$ y/o $\text{Ba}_6\text{Mn}_5\text{O}_{16}$ puede realizarse a partir de MnO_2 como fuente de manganeso [105, 56].

Figura 50. Representación de cada una de las mezclas de precursores empleadas en cada caso y los respectivos productos de síntesis.

Fuentes [45]	Mezcla 1	Mezcla 2
BaCO_3	BaCO_3	BaCO_3
CeO_2	$\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3$	CeO_2
MnO_2	MnO_2	MnCO_3
1300°C aire	$1300\text{-}1350^\circ\text{C}$ aire	$1300\text{-}1350^\circ\text{C}$ aire



$12R\text{-Ba}_4\text{CeMn}_3\text{O}_{12}$



$12R\text{-Ba}_4\text{CeMn}_3\text{O}_{12}$



$10H\text{-Ba}_4\text{Ce}_{1.25}\text{Mn}_{3.75}\text{O}_{15}$

Fuente: Autor

Sin embargo, es probable que en presencia de los demás precursores, la descomposición de MnCO_3 se realice de una manera diferente, llevando a la formación de cationes intermedios de Mn^{3+} y Mn^{4+} en etapas diferentes, lo cual podría ocasionar el desvío en las rutas de síntesis, tal como fue planteado por M. Iorgulescu *et al.* [104]; en este trabajo, el estado de oxidación promedio de los metales de transición en el sistema $\text{Ba}(\text{Co,Mn})\text{X}_{0.2-x}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) puede estabilizar estructuras diferentes, una forma $6H$ compuesta por tetrámeros o una forma $10H$ compuesta por trímeros, para valencias promedio más oxidadas y reducidas, respectivamente.

4.7 Propiedades magnéticas de los politipos $12R$ y $10H$ sintetizados

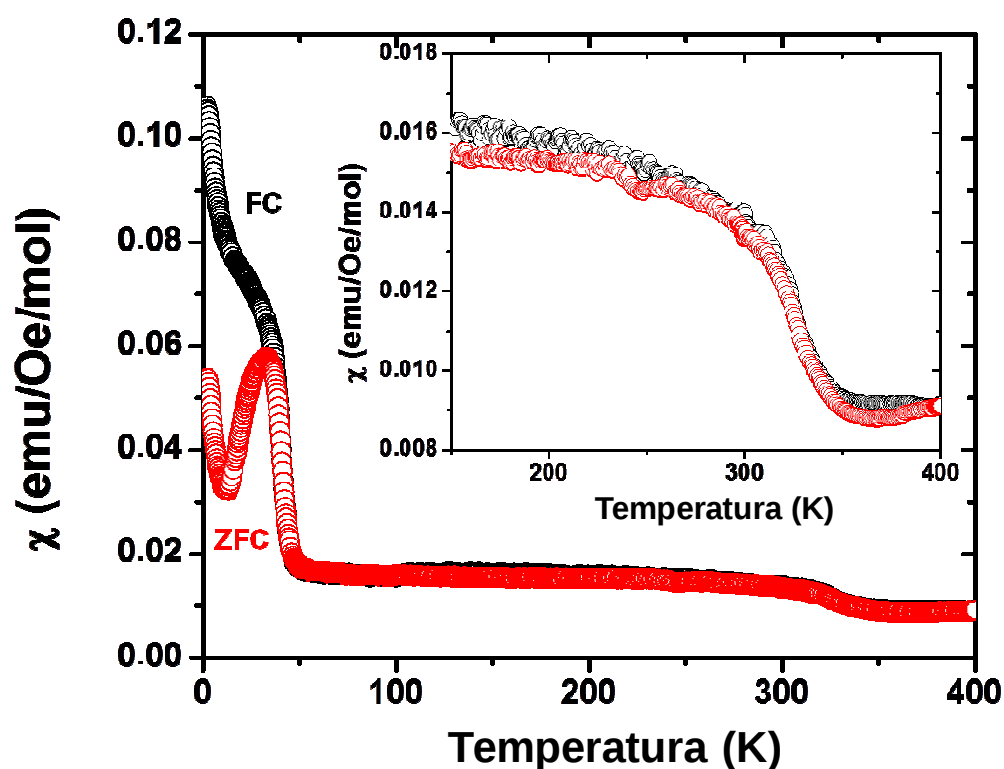
4.7.1. Compuesto $10H\text{-Ba}_5\text{Ce}_{1.25}\text{Mn}_{3.75}\text{O}_{15}$

De acuerdo a la literatura [43], es probable que se encuentren fases secundarias magnéticas en este tipo de materiales, las cuales podrían influenciar los resultados magnéticos, siendo al mismo tiempo indetectables mediante la técnica de DRX. Por ejemplo, en el sistema Ba-Sn-Mn-O , el cual estructuralmente resulta muy similar, se observó un pico magnético de índices (110) con un valor de $d = 4.9 \text{ \AA}$, perteneciente al compuesto Mn_3O_4 , cuando se tomaron datos de difracción de neutrones (DN) del compuesto $\text{Ba}_5\text{Sn}_{1.1}\text{Mn}_{3.9}\text{O}_{15}$ a una temperatura de $\sim 10 \text{ K}$ [43]. En orden de confirmar la ausencia de tal fase, se realizaron mediciones de difracción de neutrones a 60 K , 30 K y 2 K . En ninguno de los casos se observaron picos adicionales correspondientes a impurezas, lo cual permitió analizar el comportamiento magnético como un fenómeno puramente intrínseco.

Los datos de magnetización versus temperatura fueron adquiridos empleando condiciones de enfriamiento con campo magnético (FC) ($H = 0.1 \text{ T}$) y sin campo (ZFC) (Figura 51). Cuando la temperatura alcanza valores inferiores a 350 K , es posible observar un salto brusco de susceptibilidad, el cual está relacionado a un

fenómeno magnético que no se ha podido explicar hasta el momento. Sin embargo, para valores de temperatura inferiores y hasta alcanzar 50 K, los datos de magnetización permanecen constantes sin diferencias observables entre FC y ZFC. Los intentos por realizar un ajuste convincente a la ley de Curie-Weiss fueron infructuosos, a pesar del comportamiento lineal de los diagramas de magnetización $M(H)$ adquiridos a 400 K, 300 K y 100 K, los cuales están prácticamente sobrepuestos (ver Figura 52). A temperaturas inferiores, es posible observar dos fenómenos acompañados por una diferencia significativa en los datos tomados a ZFC/FC (Figura 51), lo cual indica la aparición de un momento magnético neto.

Figura 51. Dependencia de la susceptibilidad magnética (FC/ZFC) con la temperatura para el compuesto $\text{Ba}_5\text{Ce}_{1.25}\text{Mn}_{3.75}\text{O}_{15}$.

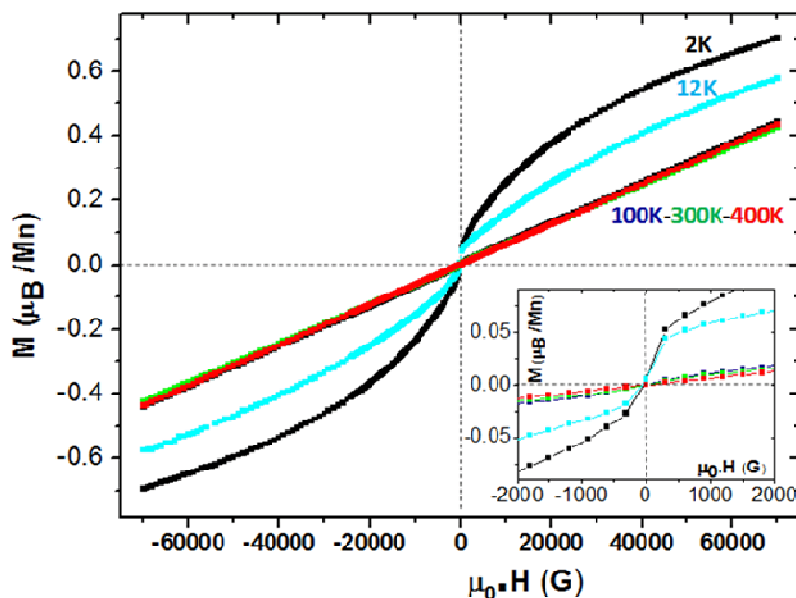


Fuente: ^r

^r Journal of Solid State Chemistry 198 (2013) 186–191

A partir de la Figura 52 se evidencia la ausencia de histéresis en los datos tomados a 12 K y 2 K; sin embargo, es posible observar una transición de tipo meta-magnética que aparece a partir de $H = 500$ G. A partir de esta información, se observa que el momento ferromagnético débil corresponde a $\sim 0.05 \mu_B$ por Mn^{4+} , lo cual indica probablemente una reorientación mediante inclinación o giro bajo la acción del campo, iniciando a partir de una topología magnética promedio de antiferromagnetismo. Finalmente, a temperaturas más bajas, un aumento brusco en la susceptibilidad bajo 15 K podría indicar una probable impureza paramagnética, para la cual no fue posible estimar su contribución de manera apropiada. De hecho, esta parte de la magnetización muestra un valor máximo a 5 K, de manera que resulta probable imaginar el acoplamiento débil y aislado de algunas unidades conectadas mediante las caras debido a la separación diamagnética del Ce^{4+} .

Figura 52. Diagramas de magnetización $M(H)$ a diferentes temperaturas para el compuesto $Ba_5Ce_{1.25}Mn_{3.75}O_{15}$.



Fuente: ^s

^s Journal of Solid State Chemistry 198 (2013) 186–191

Las propiedades magnéticas de los compuestos tipo $10H\text{-Ba}_5\text{Mn}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{15-\delta}$ muestran contrastes en su comportamiento, dependiendo de la valencia del ión M y su respectiva proporción de incorporación, además de su distribución estructural. Por ejemplo, en el caso de los compuestos $\text{Ba}_5\text{Sb}_{1-x}\text{Mn}_{4+x}\text{O}_{15-\delta}$ ($0.24 < x < 0.36$), existe una cantidad significativa de Mn^{3+} diluido en una matriz de Mn^{4+} , obedeciendo a la ley de Curie-Weiss sobre ~ 150 K, mientras que se reportaron algunas transiciones de ordenamiento a temperaturas inferiores, dominadas por interacciones antiferromagnéticas fuertes [44]. Este tipo de ordenamiento 3D es posible debido a la presencia significativa de iones magnéticos de Mn en el sitio de conexión mediante las esquinas, de manera que juegan un papel de vinculación magnética entre los oligómeros. De manera opuesta, en el caso del compuesto $\text{Ba}_5\text{Sb}_{1.1}\text{Mn}_{3.9}\text{O}_{15}$ (Sb^{4+} y Mn^{4+}) con mayor cantidad de iones Mn^{4+} , las interacciones antiferromagnéticas fueron también predominantes, conduciendo a un comportamiento de tipo vidrio de espín bajo 7 K, donde no se reportó el ajuste de los datos a la ley de Curie-Weiss [43]. En este compuesto, la presencia de iones diamagnéticos Sb^{4+} ($\sim 86\%$) en los octaedros de conexión cúbica, reduce la expansión de un ordenamiento 3D. Similarmente, en el compuesto $\text{Ba}_5\text{Sb}_{0.93}\text{Mn}_4\text{O}_{14.4}$ (In^{3+} y Mn^{4+}), se observó un acoplamiento fuerte de tipo antiferromagnético entre los octaedros que comparten caras, sin evidencia de algún ordenamiento hasta 2 K, debido también a la ocupación del sitio de unión cúbica por iones diamagnéticos In^{3+} ($\sim 93\%$) [46]. En este caso, el intercambio antiferromagnético confinado es fuerte, de manera que se espera un ajuste de la ley Curie-Weiss a temperaturas superiores a 800 K. Respecto a este comportamiento anómalo, y teniendo en cuenta que la valencia promedio para el ión paramagnético en $10H\text{-Ba}_5\text{Ce}_{1.25}\text{Mn}_{3.75}\text{O}_{15}$ fue calculada como Mn^{4+} , es de esperarse que no sea posible ajustar la ley de Curie-Weiss a temperaturas inferiores a la temperatura ambiente, tal como también fue observado en otros politipos, por ejemplo el $4H\text{-(Ba, Sr)Mn}^{4+}\text{O}_3$ [110, 111] y algunos polimorfos de BaMnO_3 [56], lo cuales mostraron divergencia en los datos ZFC/FC sobre 260 K.

Battle *et al.* [111] propusieron un modelo donde se propone que las interacciones de súper-intercambio entre centros de Mn^{4+} de octaedros conectados mediante las caras ($\text{Mn-O-Mn} \sim 90^\circ$) es más fuerte que aquellos conectados mediante los vértices ($\text{Mn-O-Mn} \sim 180^\circ$). Esto conduce a la situación en ~ 300 K, donde las interacciones a 90° conllevan a un acoplamiento antiferromagnético de espines en los dímeros $\text{Mn}_2\text{O}_{9-x}$, pero las interacciones a 180° no son suficientemente fuertes para generar un orden magnético completo tridimensional. Teniendo en cuenta estas propiedades, y sobre la base de los resultados estructurales previamente mencionados, el compuesto $\text{Ba}_5\text{Ce}_{1.25}\text{Mn}_{3.75}\text{O}_{15}$ resulta ser un ejemplo adicional donde la valencia, predominantemente Mn^{4+} , estaría favoreciendo interacciones de intercambio AFM fuertes a través de las caras de los octaedros dando como resultado un comportamiento no ajustable a la ley de Curie-Weiss. Adicionalmente, la incorporación de 100% de Ce^{4+} en el sitio de Wyckoff-2a, juega un papel contra la expansión de un ordenamiento 3D a altas temperaturas. Entonces, bajo 50 K, la magnetización neta bajo el campo aplicado podría representar unas configuraciones desordenadas de unidades AFM aisladas capaces de reorientarse. Este alineamiento bajo la acción de un campo es significativo ya que fue calculado $M = 0.6 \mu\text{B/Mn}$ en $H = 7$ T y $T = 2$ K, lo cual contradice un antiferromagnetismo fuerte extendido.

4.7.2. Compuestos $10H\text{-Ba}_5\text{Ce}_{0.83}\text{Mn}_{4.17}\text{O}_{15}$ y $12R\text{-Ba}_4\text{CeMn}_3\text{O}_{12}$

Las propiedades magnéticas de estos compuestos fueron investigadas mediante medidas de magnetización versus temperatura. Como fue mencionado anteriormente, las propiedades inherentes a las perovskitas hexagonales que contienen Mn poseen un comportamiento complejo [43, 44, 46, 56]. De manera general, la información reportada en la literatura sugiere que los sistemas que poseen cantidades considerables de Mn^{3+} dentro de una estructura con valencias mixtas $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$, normalmente describen un comportamiento que puede ser ajustado mediante la ley de Curie-Weiss a valores debajo de la temperatura ambiente, seguido de interacciones del tipo AFM-3D a medida que la temperatura

sigue decreciendo, como es el caso en $\text{Ba}_5\text{Sb}_{1-x}\text{Mn}_{4+x}\text{O}_{15-\delta}$ [44] y $\text{Ba}_6\text{Co}_2\text{Mn}_4\text{ClO}_{16-\delta}$ [104].

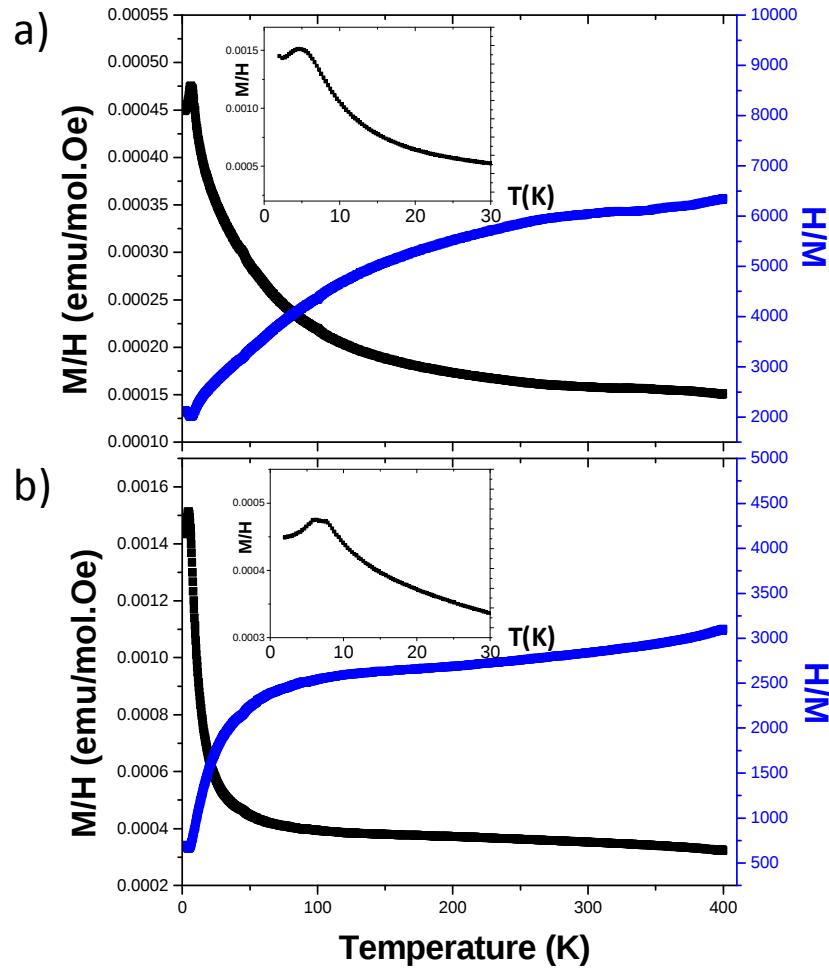
De manera opuesta, cuando la cantidad de iones Mn^{4+} es superior o total, normalmente conduce a un comportamiento que no puede ser ajustado mediante la ley de Curie-Weiss, incluso hasta llegar a valores de temperatura del orden del ambiente, lo cual probablemente refleja un intercambio tipo AFM mucho más fuerte, conduciendo a un ordenamiento de rango corto a una temperatura notoriamente alta. Adicionalmente, se espera que la competición entre intercambios Mn-O-Mn sea más fuerte entre cationes $\text{Mn}^{4+}(d^3)$ ($t_{2g}^3e_g^0$) que entre $\text{Mn}^{3+}(d^4)$ ($t_{2g}^3e_g^1$), ya que $e_g\text{-O}_{2p}\text{-}e_g$ y $t_{2g}\text{-O}_{2p}\text{-}t_{2g}$ generalmente conllevan a intercambios con signos opuestos [112]. La interacción entre los diferentes intercambios es complicada debido a la geometría de las perovskitas hexagonales, las cuales combinan algunos acoplamientos magnéticos(i) “*intra-cara*” que ocurren dentro de las columnas de oligómeros compuestos por octaedros unidos por las caras (ii) “*inter-cadena*” que ocurren entre los oligómeros a través de los octaedros conectores mediante los vértices. Por ejemplo, en las series de politipos hexagonales $\text{BaMnO}_{3-\delta}$ [56], fue mostrado que la temperatura del ordenamiento magnético en cada fase se incrementa continuamente con la fracción de capas cúbicas dentro de la estructura. Esta observación fue justificada usando la idea de que los acoplamientos AFM fuertes entre espines es mediada mediante las conexiones Mn-O-Mn (90°) que se dan lugar en las columnas, las cuales son formadas por los octaedros MnO_6 conectados mediante las caras, con un ordenamiento tridimensional completo que solo ocurre cuando las interacciones de súper-intercambio Mn-O-Mn (180°) formadas por los octaedros MnO_6 que comparten vértices, más débiles, puede ser superadas por la dispersión térmica [56, 110, 111]. En el caso de los compuestos $4\text{H}-(\text{Ba},\text{Sr})\text{MnO}_3$, con una densidad equivalente de conexiones mediante las caras y los vértices (180°), son efectivos los intercambios directos a temperatura ambiente, mientras que un ordenamiento 3D (con divergencia ZFC/FC) ocurre a 260 K entre las columnas mediante

intercambios de 180° [111]. Por su parte, la fuerza relativa de los acoplamientos entre las cadenas son responsables del ordenamiento magnético a relativamente alta temperatura ($T_N \sim 59$ K) en la estructura $2H$ -BaMnO₃ en ausencia de uniones cúbicas (únicamente columnas de octaedros MnO₆ unidos por las caras). De acuerdo con la disposición de las columnas en una celda triangular, presumiblemente esta configuración puede ser responsable por frustraciones fuertes y orientaciones de espín inclinadas [56]. La evolución térmica de la susceptibilidad magnética χ (definida como M/H) y su valor inverso se muestran en la Figura 53a para el compuesto $12R$ -Ba₄Mn₃CeO₁₂ y Figura 53b para $10H$ -Ba₅Mn_{4.17}Ce_{0.83}O₁₅. Ambos compuestos experimentaron comportamientos similares, de manera que es posible hacer una descripción conjunta para ambos casos.

De acuerdo con lo mencionado anteriormente, no fue posible realizar un ajuste consistente con la ley de Curie-Weiss, teniendo en cuenta que en el caso del politipo $12R$ se obtuvieron valores de $\mu_{\text{eff}} \sim 2.5 \mu_B/\text{f.u.}$ y $\Theta_{\text{CW}} < -2000$ K en el rango de 300-400 K, región de $\chi^{-1}(T)$ aproximadamente lineal. De manera semejante, en el caso del politipo $10H$ se encontraron valores de $\mu_{\text{eff}} \sim 1.8 \mu_B/\text{f.u.}$ y $\Theta_{\text{CW}} < -2100$ K en el rango de 100-360 K. Estos resultados están lejos de explicar los valores de $6.71 \mu_B/\text{f.u.}$ y $7.91 \mu_B/\text{f.u.}$ calculados para el ión paramagnético Mn^{4+} ($S=3/2$) empleando solo una contribución de espín. Incluso, los valores negativos calculados para Θ_{CW} son demasiado grandes, por tanto no posibles. No obstante, estos resultados permiten especular un comportamiento liderado por interacciones fuertes de intercambio AFM, lo cual está de acuerdo con lo descrito previamente para espines Mn^{4+} , involucrados en este tipo de conducta magnética a temperatura ambiente. Ambos compuestos muestran una inflexión de $\chi^{-1}(T)$ alrededor de 350 K. Una anomalía similar, pero más abrupta, fue observada para el compuesto Ba₅Ce_{1.25}Mn_{3.75}O₁₅, manifestando un probable ordenamiento a corto rango de intercambios AFM. La progresiva disminución de $\chi^{-1}(T)$ bajo 300 K y 100 K para Ba₄Mn₃CeO₁₂ y Ba₅Mn_{4.17}Ce_{0.83}O₁₅ respectivamente, denota la expansión

de las correlaciones AFM en el cristal. Finalmente, y de manera contraria a lo observado para el compuesto $\text{Ba}_5\text{Ce}_{1.25}\text{Mn}_{3.75}\text{O}_{15}$, los datos para ZFC y FC son completamente convergentes, lo cual contradice la presencia de ferromagnetismo débil (no compensado), espines inclinados o comportamientos tipo vidrio de espín.

Figura 53. Dependencia de la susceptibilidad magnética con la temperatura para los compuestos: a) $12R\text{-Ba}_4\text{CeMn}_3\text{O}_{12}$ y b) $10H\text{-Ba}_5\text{Ce}_{0.83}\text{Mn}_{4.17}\text{O}_{15}$.



Fuente: Autor

De acuerdo a los modelos ideales discutidos previamente, las sub-unidades $\text{Mn}^{4+}_3\text{O}_{12}$ y $\text{Mn}^{4+}_4\text{O}_{15}$ no se encuentran sustituidas por Ce^{4+} , lo cual establece la única diferencia determinante respecto al compuesto $\text{Ba}_5\text{Ce}_{1.25}\text{Mn}_{3.75}\text{O}_{15}$, en el

cual, las extremidades de los tetrámeros corresponden a sitios mixtos conduciendo a un comportamiento FM débil. En el caso de los compuestos $\text{Ba}_4\text{Mn}_3\text{CeO}_{12}$ y $\text{Ba}_5\text{Mn}_{4.17}\text{Ce}_{0.83}\text{O}_{15}$, la anomalía de tipo Néel alrededor de 6 K, se desempeña en favor de un ordenamiento 3D AFM mediante puentes de Mn-Ce-O-Mn. Esto valida la importancia de la integridad de las unidades $\text{Mn}_x\text{O}_{3x+3}$ en la supresión del desorden magnético, conduciendo a la cancelación completa del momento.

Conclusiones

En el presente trabajo se muestra el resultado del estudio de algunos semiconductores magnéticos cuaternarios $\text{Cu}_2\text{--II--Sn--VI}_4$ (con II = Fe, Mn y VI = S, Se), donde fue posible establecer la gran influencia sobre el comportamiento magnético que ejerce la manera en la cual los cationes paramagnéticos se organizan en la celda unidad, lo cual, puede ser orientado mediante un control de las condiciones de síntesis. Esto fue claramente observado en la obtención del $\alpha\text{-Cu}_2\text{FeSnS}_4$, para el cual se encontró que, bajo las condiciones de síntesis reportadas, este compuesto cristaliza en una estructura tetragonal con grupo espacial $P\text{-}4$, empleando un proceso cuidadoso de enfriamiento lento cuando se alcanzan temperaturas inferiores a $\sim 700^\circ\text{C}$. Estas condiciones fueron aplicadas en la síntesis de los compuestos $\text{Cu}_2\text{MnSnSe}_4$ y $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$, ambos estructuralmente explicables mediante el grupo espacial $I\text{-}42m$. Teniendo en cuenta que el compuesto $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ también puede ser obtenido en esta simetría tipo estannita cuando el proceso de enfriamiento es rápido, no se descartó una doble implicación de la temperatura y del tamaño de los iones en el tipo de estructura a obtener. Esta idea se fundamentó en las diferencias encontradas en el comportamiento magnético de los compuestos $\text{Cu}_2\text{MnSnSe}_4$ y $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$, vidrio de espín y antiferromagnético respectivamente, lo cual sugirió una probable organización mixta del catión Mn^{2+} en los sitios 4d y 2a del grupo espacial $I\text{-}42m$. A pesar del gran alcance que pudo haber tenido la difracción de rayos-X en este estudio, algunas organizaciones cristalográficas no siempre son evidentes a la luz de esta técnica, tal como se presenta el caso de iones isoelectrónicos. No obstante, uno de los aportes de nuestro análisis residió en que los efectos sobre la susceptibilidad magnética pueden ser determinantes para inferir probables distribuciones en los sitios cristalográficos. Con ello resulta de gran importancia establecer la relación entre el método de síntesis y la organización atómica en estas estructuras, ya que como se ha establecido en otras investigaciones, estas

propiedades magnéticas pueden complementar y/o modificar las propiedades semiconductoras de los materiales.

Por otro lado, nuestro interés por estudiar el efecto de la variable organización estructural de algunas familias de compuestos sobre las propiedades magnéticas, nos ha llevado al campo de las perovskitas hexagonales, teniendo en cuenta la gran riqueza estructural que puede observarse en esta familia. Según las condiciones de síntesis, e incluso, como se ha logrado demostrar, según el tipo de precursor empleado, es probable obtener compuestos de una misma familia Ba-TR-M-O (TR: tierra rara y M: metal de transición), donde la valencia promedio de M puede variar, llevando a diversos politipos para los cuales el número de capas hexagonales y cúbicas cambia en función de este fenómeno. En el caso de los politipos en la familia Ba-Ce-Mn-O, se encontró que la fuente de Mn empleada puede ser fundamental en la obtención de un politipo determinado, algo poco común en la Química del estado sólido. De esta manera, y a pesar de la gran estabilidad que ha mostrado tener el compuesto $12R\text{-Ba}_4\text{CeMn}_3\text{O}_{12}$, fue posible estabilizar los nuevos politipos $10H\text{-Ba}_5\text{Ce}_{0.83}\text{Mn}_{4.17}\text{O}_{15}$ y $\text{Ba}_5\text{Ce}_{1.25}\text{Mn}_{3.75}\text{O}_{15}$, lo cual permitió comprender el comportamiento químico que rige la estabilización de nuevas estructuras dentro de estas familias de perovskitas hexagonales. Con base en los resultados obtenidos, fue posible definir que variaciones muy pequeñas en los estados de oxidación del metal de transición, orientan las reacciones hacia oligómeros de cadena larga (catión oxidado) y cadena corta (catión reducido). Dada la diversidad estructural que puede encontrarse, resulta imprescindible el empleo de técnicas que permitan establecer sin ambigüedad la distribución de los cationes en las estructuras sintetizadas. Es aquí donde los ensayos de difracción de neutrones resultaron ser de gran utilidad, al permitir identificar sitios cristalográficos mixtos, responsables de estados magnéticos peculiares. Un ejemplo claro puede ser observado en el compuesto $\text{Ba}_5\text{Ce}_{1.25}\text{Mn}_{3.75}\text{O}_{15}$, donde se encontró que una ocupación mixta de los sitios octaédricos localizados en los extremos de los oligómeros $[\text{Ce}_{0.25}\text{Mn}_{3.75}\text{O}_{15}]$ es responsable de un

comportamiento metamagnético, a diferencia de los otros politipos con oligómeros $10H$ $[Mn_4O_{15}]$ y $12R$ $[Mn_3O_{12}]$ donde se encontró, en ambos casos, un comportamiento antiferromagnético. Con ello, y teniendo en cuenta la teoría del magnetismo, se ha logrado determinar que estas propiedades están directamente influenciadas, no solamente por el tipo de estructura cristalina, sino también, de carácter más acentuado, por la forma en la cual se distribuyen los cationes paramagnéticos en ella.

De esta manera, el resultado de este trabajo corrobora el gran vínculo que existe entre la química del estado sólido y la cristalografía, de manera que el campo de la investigación en nuevos materiales pueda orientarse racionalmente hacia la obtención de compuestos con propiedades físicas ajustables a las necesidades tecnológicas que se buscan.

Recomendaciones

El trabajo realizado ha permitido identificar, no solo a través de los resultados alcanzados, sino también por la literatura, que aún no existe suficiente claridad respecto a la manera en la cual puede modificarse la organización estructural respecto al método de síntesis empleado. En el caso de los semiconductores magnéticos, se encontró que en la familia $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{SnS}_4$, las composiciones correspondientes a $0.85 < x < 0.95$ cristalizan en una celda tetragonal con un parámetro c doble en magnitud al valor $\sim 2a$ correspondiente. Este resultado, corroborado mediante difracción de electrones, resulta de gran importancia, dado que bajo las mismas condiciones de síntesis, la composición $x = 1$, cristaliza en un grupo espacial $P-4$. Este comportamiento es poco usual, dado que este sistema, ampliamente descrito en la literatura, cristaliza en un grupo espacial $I-4$ para valores de x bajos e $I-42m$ para valores altos. A partir de estos resultados, es necesario continuar con el estudio del fenómeno estructural que se presenta bajo las condiciones de síntesis empleadas en este trabajo, de manera que puedan explorarse nuevos arreglos cristalinos dentro de sistemas, para los cuales, se asumía una limitación estructural.

Por su parte, los resultados encontrados en la familia de óxidos Ba-Ce-Mn-O, donde el tipo de precursor influye en la estabilización estructural de los politipos $12R$ y $10H$, probablemente debido a variaciones en los estados de oxidación del Mn, pueden ser trasladados a otros sistemas, tal como Ba-TR-(Mn/Ti)-O, donde podrían explorarse nuevos comportamientos magnéticos. Tal como se observó en el compuesto $\text{Ba}_5\text{Ce}_{1.25}\text{Mn}_{3.75}\text{O}_{15}$, el contenido de cationes diamagnéticos (Ce^{4+}) en los oligómeros logró desviar el aparente comportamiento antiferromagnético normal de estos compuestos hacia un fenómeno metamagnético poco común. Con ello, podría esperarse un efecto, no solo magnético, sino también estructural, dado el tamaño iónico del titanio. De manera adicional, y teniendo en cuenta los resultados similares observados en la familia $\text{Ba}(\text{Co},\text{Mn})\text{X}_{0.2-x}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}$), podría

explorarse el comportamiento estructural de compuestos con variaciones aniónicas, por ejemplo $\text{Ba}_5\text{Ce}_{1-\alpha}(\text{Mn}_{1-z}\text{Ti}_z)_{4+\alpha}\text{X}_{1-x}\text{O}_{15-\delta}$, donde probablemente existan nuevas estructuras con propiedades interesantes.

Bibliografía

- [1] CALDERÓN, E., FERNÁNDEZ, B., DURÁN, L., GRIMA, P., MOROCOIMA, M., QUINTERO, E., RINCÓN, C., QUINTERO, M. Temperature variation of the fundamental absorption edge in AgGaSe_2 . En: Physica B. 2009, Vol. 404, p. 4095–4099.
- [2] SHAY, J. L. y WERNICK, J.M. Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Applications, Pergamon Press, New York, 1975.
- [3] FURDYNA, J.K., KOSSUT, J., WILLARDSON, R.K., BEER, A.C. Diluted Magnetic Semiconductors, Semiconductors and Semimetals, Vol. 25, Academic Press, New York, 1988.
- [4] QUINTERO, E., QUINTERO, M., MORENO, E., MOROCOIMA, M., GRIMA, P., BOCARANDA, P., HENAO, J.A., PINILLA, J. Magnetic properties of $\text{Cu}_2\text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$ and $\text{Cu}_2\text{Cd}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$ alloys. En: Journal of Alloys and Compounds. 2009, Vol. 471, p. 16–20.
- [5] WOOLLEY, J. C., LAMARCHE, G., LAMARCHE, A.-M., RAKOTO, H., BROTO, J. M., QUINTERO, M., MOROCOIMA, M., QUINTERO, E., GONZÁLEZ, J., TOVAR, R., CADENAS, R., BOCORANDA, P., RUIZ, J. High field magnetic properties of $\text{Ag}_2\text{FeGeSe}_4$ in the temperature range 2–300K. En: Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2003, Vol. 257, p. 87–94.
- [6] QUINTERO, E., QUINTERO, M., MOROCOIMA, M., DELGADO, G.E., LARA, L., GÓMEZ, J., BOCARANDA, P. Bound magnetic polaron in p-type $\text{Cu}_2\text{FeGeTe}_4$. En: Revista Mexicana de Física. 2007, Vol. S 53 (7), p. 163–166.
- [7] QUINTERO, E., TOVAR, R., QUINTERO, M., DELGADO, G.E., MOROCOIMA, M., CALDERA, D., RUIZ, J., MORA, A.E., BRICEÑO, M., FERNÁNDEZ, J. L. Lattice parameter values and phase transitions for the $\text{Cu}_2\text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$ and

Cu₂Cd₁₋₂Fe₂GeSe₄ alloys. En: Journal of Alloys and Compounds. 2007, Vol. 432, 142–148.

[8] YAN, C., HUANG, C., YANG, J., LIU, F., LIU, J., LAI, Y., LI, J., LIU, Y. Synthesis and characterizations of quaternary Cu₂FeSnS₄ nanocrystals. En: Chem. Commun. 2012, Vol 48, p. 2603-2605.

[9] JACKSON, P., HARISKOS, D., LOTTER, E., PAETEL, S., WUERZ, R., MENNER, R., WISCHMANN, W., POWALLA, M. New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells beyond 20%. En: Progress in Photovoltaics: Research and Applications. 2011, Vol. 19, p. 894-897.

[10] DOMAIN, C.; LARIBI S.; TAUNIER, S., GUILLEMOLES, J. F. J. Ab initio calculation of intrinsic point defects in CuInSe₂. En: Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2003, Vol. 64, p. 1657–1663.

[11] HALL, S. R., SZYMANSKI, J. T., STEWART, J. M. Kesterite Cu₂(ZnFe)SnS₄ and stannite Cu₂(FeZn)SnS₄ structurally similar but distinct minerals. En: Canadian Mineralogist. 1978, Vol. 16, p. 131-137.

[12] GILLORIN, A., BALOCCHI, A., MARIE, X., DUFOUR, P., CHANE-CHING, J. Y. Synthesis and Optical Properties of Cu₂CoSnS₄ Colloidal Quantum Dots En: J. Mater. Chem. 2011, Vol. 21, p. 5615-5619.

[13] GANIEL, U., HERMON, E., SHTRIKMAN, S. Studies of magnetic ordering in Cu₂FeSnS₄ by Mössbauer spectroscopy. En: Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1972, Vol. 33, p. 1873–1878.

[14] BERNARDINI, G.P., BORRINI, D., CANESCHI, A., DI BENEDETTO, F., GATTESCHI, D., RISTORI, S., ROMANELLI, M. EPR and SQUID magnetometry study of Cu₂FeSnS₄ (stannite) and Cu₂ZnSnS₄ (kesterite). En: Physics and Chemistry of Minerals. 2000, Vol. 27, p. 453-461.

- [15] CANESCHI, A., CIPRIANI, C., DI BENEDETTO, F., SESSOLI, R. Characterisation of the antiferromagnetic transition of $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$, the synthetic analogue of stannite. En: Physics and Chemistry of Minerals. 2004, Vol. 31, p. 190-193.
- [16] KISSIN, S.A. A reinvestigation of the stannite ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$)–kesterite ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) pseudobinary system. En: Can. Min., 1989, Vol. 27, p. 689-697.
- [17] BONAZZI, P., BINDI, L., BERNARDINI, G.P., MENCHETTI, S. A model for the mechanism of incorporation of Cu, Fe and Zn in the stannite–kesterite series, $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ – $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. En: The Canadian Mineralogist. 2003, Vol. 41, p. 639-647.
- [18] BROCKWAY, L.O. The crystal structure of stannite $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$. En: Z. Krist. 1934, Vol. 89, p. 434-441.
- [19] EVSTIGNEEVA, T.L., KABALOV, Y.K. Crystal Structure of the Cubic Modification of $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$. En: Crystallography Reports. 2001, Vol. 46, p. 368-372.
- [20] RUSAKOV, V.S., CHISTYAKOVA, N. I., BURKOVSKY, I.A., GAPOCHKA, A.M., EVSTIGNEEVA, T.L., SCHORR, S. Mössbauer Investigations of $\text{Cu}_{3-x}\text{Fe}_x\text{SnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{SnS}_4$ Systems. En: AIP Conf. Proc. 2008, Vol. 1020, p. 96-105.
- [21] MCCARTHY, G. ICDD Powder Diffraction File No. 00-044-1476, 1992.
- [22] LLANOS, J., TAPIA, M., MUJICA, C., ORO-SOLE, J., GOMEZ-ROMERO, P. A new structural modification of stannite. En: Boletín de la Sociedad Chilena de Química. 2000, Vol. 45, p. 605-609.

- [23] WOOLLEY, J.C., BRUN DEL RE, R., QUINTERO, M. Crystallographic Ordering and the Effects on Magnetic Susceptibility in Some Semiconductor Alloys of $\text{MnIII}_2\text{VI}_4$ Compounds. En: Phys. Status Solidi A. 1997, Vol. 159, p. 361-373.
- [24] CALDERA, D., MOROCOIMA, M., QUINTERO, M., RINCÓN, C., CASANOVA, R., GRIMA, P. On the crystal structure of the defective ternary compound ZnGa_2Se_4 . En: Solid State Communications. 2011, Vol. 151, p. 212-215.
- [25] QUINTERO, M., TOVAR, R., BARRETO, A., QUINTERO, E., GONZÁLEZ, J., SÁNCHEZ, PORRAS, G., RUIZ, J., BOCARANDA, P., BROTO, J.M., RAKOTO, H., BARBASTE, R. Crystallographic and Magnetic Properties of $\text{Cu}_2\text{FeGeSe}_4$ and $\text{Cu}_2\text{FeGeTe}_4$ Compounds. En: Phys. Status. solidi (b). 1998, Vol. 209, p. 135-143.
- [26] GUEN, L., GLAUNSINGER, W.S. Electrical, magnetic, and EPR studies of the quaternary chalcogenides $\text{Cu}_2\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{IV}}\text{X}_4$ prepared by iodine transport. En: J. Solid State Chem. 1980, Vol. 35, p. 10-21.
- [27] CHEN, X.L., LAMARCHE, A.-M., LAMARCHE, G., WOOLLEY, J.C. Magnetic behaviour of some $\text{I}_2\text{MnIVVI}_4$ compounds. En: Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1993, Vol. 118, p. 119–128.
- [28] DIONNE, G. F. “Magnetic Oxides”, Springer, New York, 2009.
- [29] MARTÍNEZ, J.L., FERNÁNDEZ-DÍAZ, M.T., RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J., ODIER, P. Lattice Instability and Soft Mode Behaviour for the Low Temperature Phase Transition in Pr_2NiO_4 . En: Phys. Rev. B. 1991, Vol. 43, p. 13766-13769.
- [30] RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J., FERNÁNDEZ-DÍAZ, M.T., MARTÍNEZ, J.L. Neutron Diffraction Study on Structural and Magnetic Properties of La_2NiO_4 . En: Journal of Physics: Condensed Matter. 1991, Vol. 3, p. 3215-3234.
- [31] FENG, Q., KANO, H., OOI, K. Manganese oxide porous crystals. En: J. Mater. Chem. 1999, Vol. 9, p. 319-333.

- [32] STROBEL, P., MOUGET, C. Electrochemical lithium insertion into layered manganates. En: Materials Research Bulletin. 1993, Vol. 28, p. 93-100.
- [33] ARMSTRONG, A.R., BRUCE, P.G. Synthesis of layered LiMnO_2 as an electrode for rechargeable lithium batteries. En: Nature. 1996, Vol. 381, p. 499-500.
- [34] MOGENSEN, M., JENSEN, K.V., JORGENSEN, M.J., PRIMDAHL, S. Progress in understanding SOFC electrodes. En: Solid State Ionics. 2002, Vol. 150, p. 123-129.
- [35] JONKER, G. H., VAN SANTEN, J. H. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. En: Physica. 1950, Vol. 16, p. 337-349.
- [36] CUSSEN, E. J., BATTLE, P. D. Crystal and magnetic structures of $2\text{H BaMnO}_{3-\delta}$. En: Chemistry of Materials. 2000, Vol. 12, p. 831-838.
- [37] NEGAS, T., ROTH, R.S. Phase equilibria and structural relations in the system BaMnO_{3-x} . En: Journal of Solid State Chemistry. 1971, Vol. 3, p. 323-339.
- [38] PARRAS, M., ALONSO, J., GONZÁLEZ-CALBET, J.M., VALLET-REGÍ, M. Compositional variations and structural disorder in the BaMnO_{3-y} system. En: Solid State Ionics. 1993, Vol. 63–65, pg. 614-619.
- [39] GONZÁLEZ-CALBET, J.M., PARRAS, M., ALONSO, J.M., VALLET-REGÍ, M. Microstructural Investigation of Oxygen-Deficient BaMnO_{3-y} Hexagonal Perovskites. En: Journal of Solid State Chemistry. 1993, Vol. 106, p. 99-110.
- [40] PARRAS, M., GONZÁLEZ-CALBET, J.M., ALONSO, J., VALLET-REGÍ M. Microstructural Characterization of BaMnO_{3-y} ($0.08 \leq y \leq 0.12$): Evidence for a New Polytype (21R). En: Journal of Solid State Chemistry. 1994, Vol. 113, p. 78-87.
- [41] PARRAS, M., ALONSO, J., GONZÁLEZ-CALBET, J.M., VALLET-REGÍ, M. Ordering and Defects in BaMnO_{3-y} ($0.22 \leq y \leq 0.40$). En: Journal of Solid State Chemistry. 1995, Vol. 117, p. 21-29.

- [42] YANG, H., CAO, Z.E., SHEN, X., FENG, W.J., JIANG, J.L., DAI, J.F., YU, R.C. Structure and polytypic faults in $\text{Ba}_4\text{NdMn}_3\text{O}_{12}$ compound. En: J. Mater. Sci. 2008, Vol. 43, p. 5679-5684.
- [43] YIN, C., LI, G., JIN, T., TAO, J., RICHARDSON, J.W., LOONG, C.-K., LIAO, F., LIN, J. Synthesis, structure, and magnetic property of hexagonal perovskite $\text{Ba}_5\text{Sn}_{1.1}\text{Mn}_{3.9}\text{O}_{15}$. En: Journal of Alloys and Compounds. 2010, Vol. 489, p. 152-156.
- [44] YIN, C., LI, G., KOCKELMANN, W.A., LIAO, F., ATTFIELD, J.P., LIN, J. Frustrated and Unfrustrated Magnetic Orders in the 10H Perovskite $\text{Ba}_5\text{Sb}_{1-x}\text{Mn}_{4+x}\text{O}_{15-\delta}$. En: Chem. Mater. 2010, Vol. 22, p. 3269-3276.
- [45] FUENTES, F., BOULAHYA, K., AMADOR, U. Novel rare-earth-containing manganites $\text{Ba}_4\text{REMn}_3\text{O}_{12}$ (RE=Ce, Pr) with 12R structure. En: Journal of Solid State Chemistry. 2004, Vol. 177, p. 714-720.
- [46] YIN, C., LI, G., JIN, T., YOU, L., TAO, J., RICHARDSON, J.W., LOONG, C., SUN, J., LIAO, F., LIN, J., Synthesis, Structure, and Characterization of the Hexagonal Perovskite $\text{Ba}_5\text{In}_{0.93}\text{Mn}_4\text{O}_{14.40}$. En: Chem. Mater. 2008, Vol. 20, p. 2110-2116.
- [47] SHIMODA, Y., DOI, Y., WAKESHIMA, M., HINATSU, Y. Magnetic and electrical properties of quadruple perovskites with 12 layer structures $\text{Ba}_4\text{LnM}_3\text{O}_{12}$ (Ln=rare earths; M=Ru, Ir): The role of metal-metal bonding in perovskite-related oxides. En: Journal of Solid State Chemistry. 2010, Vol. 183, p. 1962-1969.
- [48] RABOW, C., MUELLER-BUSCHBAUM, H.K. Crystal Structure of $\text{MnSO}_3\text{H}_2\text{O}$, A Nearly Symmetrical Layer Structure. En: Zeitschrift für Naturforschung B. 1994, Vol. 49, p. 1277-1281.
- [49] KUANG, X., BRIDGES, C., ALLIX, M., CLARIDGE, J.B., HUGHES, H., ROSSEINSKY, M.J. Internal Barrier Layer Capacitance Effect in Hexagonal

Perovskite $\text{Ba}_4\text{YMn}_3\text{O}_{11.5}$ Ceramics. En: Chem. Mater. 2006, Vol. 18, p. 5130-5136.

[50] PAMPLIN, B. The adamantine family of compounds. En: Prog. Cryst. Growth Charact. 1981, Vol. 3, p. 179-192.

[51] PARTHÉ E. Crystal Chemistry of Tetrahedral Structures, Gordon and Breach Science Publishers, Inc. New York, 1964.

[52] SPALDING N. A. Magnetic Materials, University Press, Cambridge, 2010.

[53] Shapira, Y., McNiff, E. J., Oliveira, N. F., Honig, E. D., Dwight, K., Wold, A. Magnetic properties of $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{GeS}_4$: Antiferromagnetic interactions in the wurtz-stannite structure. En: Phys. Rev. B. 1988, Vol. 37, p. 411-418.

[54] MCCABE, G.H., FRIES, T., LIU, M.T., SHAPIRA, Y., RAM-MOHAN, L.R., KERSHAW, R., WOLD, A., FAU, C., AVEROUS, M., MCNIFF, E.J. JR. Bound magnetic polarons in p-type $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{SnS}_4$. En: Phys. Rev. B. 1997, Vol. 56, p. 6673-6680.

[55] RAO C.N.R., RAVEAU B. Transition Metal Oxides – Structure, Properties, and Synthesis of Ceramic Oxides, John Wiley & Sons, Inc. ISBN 0-471-18971-5, 1998.

[56] ADKIN, J.J., HAYWARD, M.A. BaMnO_{3-x} Revisited: A Structural and Magnetic Study. En: Chem. Mater. 2007, Vol. 19, p. 755-762.

[57] IORGULESCU, M. L. Tesis doctoral: Oxo-halogénures de cobalt: Compréhension de l'influence des substitutions cationiques et anioniques. UNIVERSITÉ LILLE 1 - SCIENCES ET TECHNOLOGIES, FRANCE. 2012.

[58] LOÜER, D., BOULTIF, A. Powder pattern indexing and the dichotomy algorithm. En: Z. Kristallogr. Suppl. 2007, Vol. 26, 191-196.

[59] VISSER, J. W. A fully automatic program for finding the unit cell from powder data. En: Appl. Crystallogr. 1969, Vol. 2, p. 89-95.

- [60] R. SHIRLEY, Data Accuracy For Powder Indexing. En: Natl Bur. Stand. (US) Spec. Publ. 1980, No. 567, pp. 361-382.
- [61] WILLIAN, I. F., SHANKLAND, K., MCCUSKER, L. B., BAERLOCHER, C. Structure Determination from Powder Diffraction Data, Chapter 1. Oxford University, Book series of International Union of Crystallography, 2002.
- [62] YOUNG, R.A. The Rietveld Method. Oxford: IUCr, Oxford University Press, 1993.
- [63] CHATEIGNER D. Combined Analysis, ISTE-Wiley, London, 2010.
- [64] HALL, W. H. X-Ray Line Broadening in Metals. En: Proceedings of the Physical Society. Section A. 1949, Vol 62, p. 741-743.
- [65] DAVID, W. I. F. Powder Diffraction Least-Squares and Beyond. En: J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 2004, Vol. 109, p. 107-123.
- [66] GIACOVAZZO, C.. Fundamentals of Crystallography. IUCR Test on Crystallography, Oxford University. Oxford. 1992
- [67] WALLWORK, S. C. Introduction to the Calculation of Structure Factors. International Union of Crystallography. Cardiff, Wales. 1980.
- [68] CALDERA, D.C. Tesis doctoral: PARÁMETROS CRISTALOGRAFÍCOS, DIAGRAMAS DE FASES Y SUSCEPTIBILIDAD MAGNÉTICA DE LOS SISTEMAS SEMICONDUCTORES MAGNÉTICOS $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{GeSe}_4$ y $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-z}\text{Mn}_z\text{GeSe}_4$. Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela, 2010.
- [69] SMART, L., MOORE, E. Química del estado sólido. Addison-Wesley Iberoamericana. Wilmington, Delaware, E.U.A. 1995.
- [70] WOOLLEY, J.C., BASS, S., LAMARCHE, A.-M., LAMARCHE, G., QUINTERO, M., MOROCOIMA, M., BOCARANDA, P. Magnetic behaviour of some

Mn.III₂.VI₄ compounds and their alloys. En: Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1995, Vol. 150, p. 353-362.

[71] KARVONEN, L., YAMAUCHI, H., KARPPINEN, M. Homologous Series of SrCoO_{(3n-1)/n} Perovskites Obtained Through Br₂ Oxygenation of SrCoO_{2.5}. En: Chem. Mater. 2008, Vol. 20, p. 7143–7147.

[72] RODRIGUEZ-CARJAVAL, J. IUCr Commission on Powder Diffraction Newsletter. 2001, Vol. 26, p. 12–19.

[73] DE WOLFF, P. M. A simplified criterion for the reliability of a powder pattern. En: J. Appl. Crystallogr. 1968, Vol. 1, 108-113.

[74] SMITH, G. S., SNYDER, R. L. FN: A criterion for rating powder diffraction patterns and evaluating the reliability of powder-pattern indexing. En: J. Appl. Crystallogr. 1979, Vol. 12, 60-65.

[75] LAUGIER, J., BOCHU, B. CHECKCELL and CELREF part of the suite of programs written at the Laboratoire des Materiaux et du Genie Physique de l'Ecole Supérieure de Physique de Grenoble by Jean Laugier and Bernard Bochu. Deposited at www.ccpl4.ac.uk. 2002.

[76] LUTTEROTTI, L., MATTHIES, S., WENK, H-R. Int. U. Crystallogr. Comm. Powder Diffraction Newsletter. 1999, Vol. 21, p. 14–15. Maud version 2.33, 2011. (<http://www.ing.unitn.it/maud/>).

[77] DE KEIJSER, T.H., LANGFORD, J.I., MITTEMEIJER, E.J., VOGELS, A.B.P. Use of the Voigt function in a single-line method for the analysis of X-ray diffraction line broadening. En: Journal of Applied Crystallography. 1982, Vol. 15, p. 308-314.

[78] POPA NC. The (hkl) Dependence of Diffraction-Line Broadening Caused by Strain and Size for all Laue Groups in Rietveld Refinement. En: Journal of Applied Crystallography. 1998, Vol. 31, p. 176-180.

- [79] BALZAR, D., AUDEBRAND, N., DAYMOND, M.R., FITCH, A., HEWAT, A., LANGFORD, J. I., LE BAIL, A., LOÜER, D., MASSON, O., MCCOWAN, C.N., POPA, N.C., STEPHENS, P.W., TOBY, B. H. Size-strain line-broadening analysis of the ceria round-robin sample. En: J. Appl. Cryst. 2004, Vol. 37, p. 911–924.
- [80] RINCÓN, C., QUINTERO, M., MORENO, E., POWER, CH., QUINTERO, E., HENAO, J.A., MACÍAS, M.A., DELGADO, G.E., TOVAR, R., MOROCOIMA, M. X-ray diffraction, Raman spectrum and magnetic susceptibility of the magnetic semiconductor $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$. En: Solid State Communications. 2011, Vol. 151, p. 947–951.
- [81] SMART, J.S. Effective Field Theory of Magnetism, Saunders Company, Philadelphia and London, 1966.
- [82] ROQUE INFANTE, E., DELGADO, J.M., LOPEZ RIVERA, S.A. Synthesis and crystal structure of $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$, a $\text{I}_2 \text{ II IV VI}_4$ semiconductor. En: Materials Letters. 1997, Vol. 33, p. 67-70.
- [83] SACHANYUK, V.P., OLEKSEYUK, I.D., PARASYUK, O.V. X-ray powder diffraction study of the $\text{Cu}_2\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{SnSe}_4$ alloys. En: Physica Status Solidi, Sectio A: Applied Research. 2006, Vol. 203, p. 459-465.
- [84] GULAY, L.D., NAZARCHUK, O.P., OLEKSEYUK, I.D. Crystal structures of the compounds $\text{Cu}_2\text{CoSi}(\text{Ge},\text{Sn})\text{S}_4$ and $\text{Cu}_2\text{CoGe}(\text{Sn})\text{Se}_4$. En: Journal of Alloys and Compounds. 2004, Vol. 377, p. 306-311.
- [85] OLEKSEYUK, I.D.; GULAY, L.D.; DYDCHAK, I.V.; PISKACH, L.V.; PARASYUK, O.V.; MARCHUK, O.V. Single crystal preparation and crystal structure of the $\text{Cu}_2\text{Zn}/\text{Cd},\text{Hg}/\text{SnSe}_4$ compounds. En: Journal of Alloys and Compounds. 2002, Vol. 340, p. 141-145.
- [86] HALL, S.R., STEWART, J.M. The crystal structure refinement of chalcopyrite, CuFeS_2 . En: Acta Crystallographica B. 1973, Vol. 29, p. 579-585.

- [87] JAFFE, J. E., ZUNGER, A. Theory of the band-gap anomaly in ABC_2 chalcopyrite semiconductors. En: Phys Rev B. 1984, Vol. 29, p. 1882-1906.
- [88] International Tables for X-Ray Crystallography Vol. A, Fifth ed., Springer, Heidelberg, Germany, 2006, p.342, 426.
- [89] SCHORR S. The crystal structure of kesterite type compounds: A neutron and X-ray diffraction study. En: Solar Energy Materials & Solar Cells. 2011, Vol. 95, p. 1482–1488.
- [90] Schorr, S., Gonzalez-Aviles, G. In-situ investigation of the structural phase transition in kesterite. En: Phys. Status Solidi A. 2009, Vol. 206, p. 1054–1058.
- [91] LE BAIL, A., DUROY, H., FOURQUET, J. L. Ab-initio structure determination of $LiSbWO_6$ by X-ray powder diffraction. En: Mater. Res. Bull. 1988, Vol. 23, p. 447-452.
- [92] HALL, S.R., ALLEN, F.H., BROWN, I.D. The crystallographic information file (CIF): a new standard archive file for crystallography. En: Acta Cryst. A. 1991, Vol. 47, p. 655-685.
- [93] SHANNON, R.D., PREWITT, C.T. Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides. En: Acta Cryst. B. 1969, Vol. 25, p. 925-945.
- [94] SHANNON, R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. En: Acta Cryst. A. 1976. Vol. 32, 751-767.
- [95] GULAY L.D., ROMANYUK, YA.E., PARASYUK, O.V. Crystal structures of low- and high-temperature modifications of $Cu_2CdGeSe_4$. En: Journal of Alloys and Compounds. 2002, Vol. 347, p. 193–197.

- [96] EFREM D'SA, J.B.C., BHOBE, P.A., PRIOLKAR, K.R., DAS, A., KRISHNA, P.S.R., SARODE, P.R., PRABHU, R.B. Low temperature magnetic structure of MnSe. En: PRAMANA journal of physics. 2004, Vol. 63, p. 227-232.
- [97] MORENO, E., QUINTERO, M., MOROCOIMA, M., QUINTERO, E., GRIMA, P., TOVAR, R., BOCARANDA, P., DELGADO, G.E., CONTRERAS, J.E., MORA, A.E., BRICEÑO, J.M., AVILA GODOY, R., FERNANDEZ, J.L., HENAO, J.A., MACÍAS, M.A. Lattice parameter values and phase transitions for the $\text{Cu}_2\text{Cd}_{1-z}\text{Mn}_z\text{SnSe}_4$ and $\text{Cu}_2\text{Cd}_{1-z}\text{Fe}_z\text{SnSe}_4$ alloys. En: Journal of Alloys and Compounds. 2009, Vol. 486, p. 212–218.
- [98] QUINTERO, E., QUINTERO, M., MORENO, E., LARA, L., MOROCOIMA, M., PINEDA, F., GRIMA, P., TOVAR, R., BOCARANDA, P., HENAO, J.A., MACÍAS, M.A. Magnetic properties for the $\text{Cu}_2\text{MnSnSe}_4$ and $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ compounds. En: Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2010, Vol. 71, p. 993-998.
- [99] WILLS, A.S., VaList version 4.0.7 (2011), available from www.ccp14.ac.uk.
- [100] Brown, I.D. Chemical and steric constraints in inorganic solids. En: Acta Crystallogr. B. 1992, Vol. 48, p. 553-572.
- [101] URUSOV, V.S. Distortion of Mn^{3+}F_6 octahedra and Mn-F bond valence model parameters in inorganic crystals. En: Doklady Physical Chemistry. 2006, Vol. 408, p. 169-174.
- [102] ZACHARIASEN, W.H. Bond lengths in oxygen and halogen compounds of d and f elements. En: J. Less-Common Met. 1978, Vol. 62, p. 1-7.
- [103] DANCE, J.M., DARRIET, J., HAGENMULLER, P., TRESSAUD, A. Crystal Structure of the High Temperature Form of $\text{Cs}_4\text{Ni}_3\text{CdF}_{12}$: A New 10H Hexagonal Perovskite Type. En: Z. Anorg. Allg. Chem. 1984, Vol. 508, p. 93-99.

- [104] IORGULESCU, M., ROUSSEL, P., TANCRET, N., RENAUT, N., TIERCELIN, N., MENTRE, O. Mixed metallic $\text{Ba}(\text{Co,Mn})\text{X}_{0.2-x}\text{O}_{3-d}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) hexagonal perovskites. En. J. Solid State Chem. 2013, Vol. 198, p. 210-217.
- [105] BOULAHYA, K., PARRAS, M., GONZÁLEZ-CALBET, J. M. Magnetic characterization of layered $\text{Ba}_6\text{Mn}_5\text{O}_{16}$ and $\text{Ba}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$. En: Physical Review B. 2004, Vol. 69, p. 024418-1-024418-6.
- [106] PETRICEK, V., DUSEK, M., PALATINUS, L. Jana2006. The Crystallographic Computing System, Institute Of Physics, Praha, Czech Republic, 2006.
- [107] PITSCHKE, W., HERMANN, H., MATTERN, N. The influence of surface roughness on diffracted X-ray intensities in Bragg–Brentano geometry and its effect on the structure determination by means of Rietveld analysis. En: Powder Diffraction, 1993, Vol. 8, p. 74-83.
- [108] SHAHEEN, W.M., SELIM, M.M. Effect of thermal treatment on physicochemical properties of pure and mixed manganese carbonate and basic copper carbonate. En: Thermochemica Acta. 1998, Vol. 322, p. 117-128.
- [109] ZAKI, M.I., HASAN, M.A., PASUPULETY, L., KUMARI, K. Thermochemistry of manganese oxides in reactive gas atmospheres: Probing redox compositions in the decomposition course $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{MnO}$. En: Thermochemica Acta. 1997, Vol. 303, p. 171-181.
- [110] ADKIN, J.J., HAYWARD, M.A. Structure and magnetism of 4H-BaMnO_{3-x} ($0 \leq x \leq 0.35$) and $4\text{H-Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{3-x}$ ($0 \leq x \leq 0.21$). En: J. Solid State Chem. 2006, Vol. 179, p. 70-76.
- [111] BATTLE, P.D., GIBB, T.C., JONES, C.W. The structural and magnetic properties of SrMnO_3 : A reinvestigation. En: J. Solid State Chem. 1988, Vol. 74, p. 60-66.

[112] GOODENOUGH J. B., Magnetism and the Chemical Bond. Wiley, New York, (1963) pp. 75-185.