

UCH-FC
Doc-Q
L 864p
C.1



UNIVERSIDAD
DE CHILE
FACULTAD DE
CIENCIAS



**POSIBLES MATERIALES MAGNETOELÉCTRICOS:
SINTESIS, ESTRUCTURA CRISTALINA y
PROPIEDADES FÍSICAS DE
SULFUROS CUATERNARIOS**

FERNANDA MARTINA LOPEZ VERGARA

Santiago de Chile, Enero 2013

**POSIBLES MATERIALES MAGNETOELÉCTRICOS:
SINTESIS, ESTRUCTURA CRISTALINA y
PROPIEDADES FÍSICAS DE
SULFUROS CUATERNARIOS**



Tesis

Entregada a la

Universidad de Chile

En cumplimiento parcial de los requisitos

para optar al grado de

Doctor en Química

Facultad de Ciencias

por

Fernanda Martina López Vergara

Enero, 2013

Director de Tesis: Prof. Dr. Víctor Manríquez Castro

Co-Director de Tesis: Dr. Antonio Galdámez Silva

**FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE
INFORME DE APROBACION
TESIS DE DOCTORADO**



Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Doctorado presentada por la candidata.

FERNANDA MARTINA LÓPEZ VERGARA

Ha sido aprobada por la comisión de Evaluación de la tesis como requisito para optar al grado de Doctor en Química, en el examen de Defensa Privada de Tesis rendido el día 14 de Enero de 2013.

Director de Tesis:

Dr. Víctor Manríquez

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Manríquez", written over a dotted line.

Co-Director de Tesis

Dr. Antonio Galdámez

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Galdámez", written over a dotted line.

Comisión de Evaluación de la Tesis

Dr. Carlos Díaz (Presidente)

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Díaz", written over a dotted line.

Dr. Pedro Aguirre

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Aguirre", written over a dotted line.

Dr. Fernando Godoy

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Godoy", written over a dotted line.

Dr. Eduardo Soto

A handwritten signature in blue ink, appearing to read "Soto", written over a dotted line.

*Donde haya un árbol que plantar, plántalo tú.
Donde haya un error que enmendar, enmiéndalo tú.
Donde haya un esfuerzo que todos esquivan, hazlo tú.
Sé tú el que aparta la piedra del camino.*

Gabriela Mistral

*Para mi Papá
y
Para mi Mamá*



Fernanda, hija mayor del matrimonio formado por Víctor y Apolonia, nació en Santiago el 6 de Septiembre de 1984. Se le inculcaron valores que formaron su carácter y personalidad, como el amor, fe, optimismo, solidaridad, respeto, esfuerzo y perseverancia. A los 4 años ingresó al Saint Rose School, donde realizó sus estudios preescolares, básicos y secundarios, del cual egreso el año 2002. Fue en esta etapa donde descubre su interés por la Ciencia y en especial por la Química, inquietudes que la llevan a realizar sus estudios superiores en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile eligiendo la Licenciatura en Ciencias con mención en Química, la cual aprobó como primera de su generación en el año 2008. Este mismo año, motivada por continuar su desarrollo como científico, decidió ingresar al programa de Doctorado en Química de esta misma casa de estudios, periodo lleno de desafíos que logra superar y que marcan su vida, especial importancia tienen la realización de dos pasantías doctorales en la Universidad de Rennes 1 (Francia) y El Instituto de Ciencias de los Materiales De Madrid (España), donde pudo perfeccionar sus conocimientos, aprender de otros profesores y estudiantes además de conocer otras culturas. Concluye su formación en este programa en Enero de 2013.

AGRADECIMIENTOS

Expreso mis agradecimientos a Dios, a la vida y a todas las personas que contribuyeron directa o indirectamente en la realización de este trabajo de investigación.

En especial a mi profesor guía y amigo Dr. Víctor Manríquez, por aceptarme para realizar esta tesis doctoral bajo su dirección; por su apoyo, confianza en mi trabajo, su capacidad para guiar mis ideas y el tiempo que me dedicó. Por ayudarme en mi crecimiento intelectual y por enseñarme su particular modo de ver la vida, lo cual ha contribuido en mi formación personal y profesional.

Quiero expresar también mi más sincero agradecimiento a mi co-director de tesis y amigo Dr. Antonio Galdámez por su importante aporte y participación activa en el desarrollo de esta tesis. Debo destacar, por encima de todo, su disponibilidad e infinita paciencia, sus consejos, su energía. Compartimos éxitos y fracasos, permitiendo el surgimiento de una sólida amistad.

Al Dr. Octavio Peña por su amabilidad y disponibilidad, no sólo durante mi estadía de investigación en grupo de Chimie du Solide et Matériaux, Institut des Sciences Chimiques de Rennes, UMR 6226, Université de Rennes 1, Francia. Sino que, durante todo este proceso.

Al Dr. Miguel Alguero por su acogida en mi estadía de investigación en el grupo de Electrocerámicas para las Tecnologías de la Información del Instituto de Ciencia de los Materiales de Madrid (CSIC), España.

A la comisión de Tesis integrada por: Dr. Carlos Díaz, Dr. Fernando Godoy, Dr. Eduardo Soto y Dr. Pedro Aguirre; por su tiempo y por todas sus críticas constructivas que contribuyeron en mi trabajo.

También agradezco a mis amigas desde la etapa escolar, a mis amigos de la vida y mis amigos de la universidad, los cuales siempre me han acompañado, por su continuo y afectuoso aliento, por creer siempre en mí y confiar en mi capacidad de lograr mis objetivos.

Agradezco a mi familia, que me incentivaron día a día superarme, por su apoyo incondicional en todo este camino de crecimiento personal, siendo ellos, testigos de todos estos años de trabajo, postergaciones y esfuerzo, necesarios para llegar hasta esta etapa de mi vida. En especial a mis padres; a mi madre Apolonia Vergara, por su apoyo en todo momento, por sus consejos, sus valores, por la motivación constante que me ha permitido ser una persona de bien, pero más que nada, por su amor y a mi padre Víctor López, por los ejemplos de perseverancia y constancia que lo caracterizan y que me ha infundado siempre, por el valor mostrado para salir adelante y por su amor.

Finalmente agradezco el financiamiento otorgado por:

- Beca de Doctorado Nacional 2008 N° 21080152
- Extensión Beca de Doctorado 2012
- Beca de Apoyo de Tesis Doctoral N° 2400053, CONICYT
- Beca Ayuda a Estadías Cortas 2S/2010, VID-U.CHILE
- Becas Chile Pasantía Doctoral en el extranjero 2011 N° 75110054
- Proyecto ECOS-CONICYT C09/10
- Laboratorio Internacional Asociado LIA-MIF 816

INDICE

	<i>Página</i>
1. Introducción	1
1.1 Formulación General	2
1.2 Hipótesis	18
1.3 Objetivo General	18
1.4 Objetivos Específicos	19
2. Técnicas y Métodos Experimentales	20
2.1 Preparación de Sulfuros Cuaternarios	21
2.2 Técnicas de Caracterización	21
2.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido y Análisis Elemental	21
2.2.2 Difracción de Rayos-X	22
2.2.3 Análisis Termogravimétrico y Termodiferencial	23
2.2.4 Espectroscopia Raman	23
2.3 Propiedades Magnéticas	23
2.4 Propiedades Eléctricas	24
3. Resultados y Discusión	26
3.1 Síntesis y Caracterización de Sulfuros Cuaternarios	27
3.1.1 Síntesis	27
3.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido y Análisis Elemental	31
3.1.3 Difracción de Rayos X	35
3.1.4 Análisis Termogravimétrico y Termodiferencial	45
3.1.5 Espectroscopia Raman	48
3.2 Preparación de cerámicas para medidas dieléctricas	51
3.2.1 Prensado del Precursor	51
3.2.2 Sinterizado	52
3.2.3 Difracción de Rayos X	54

3.2.4	Microscopía Electrónica de Barrido	57
3.3	Análisis Estructural	60
3.3.1	Cristalografía	60
3.3.1.1	Soluciones Sólidas $\text{Cu}_2\text{Co}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{SnS}_4$	60
3.3.1.2	Soluciones Sólidas $\text{Cu}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{SnS}_4$	66
3.3.1.3	Soluciones Sólidas $\text{Cu}_2\text{Fe}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{SnS}_4$	71
3.3.1.4	Soluciones Sólidas $\text{Cu}_2\text{Co}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{GeS}_4$	75
3.3.2	Efecto del catión en el volumen de los tetraedros	78
3.3.3	Indexación de las Soluciones Sólidas	86
3.4	Propiedades Magnéticas	89
3.4.1	Sulfuros Cuaternarios $\text{Cu}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{S}_4$	90
3.4.2	Soluciones Sólidas $\text{Cu}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{SnS}_4$	95
3.4.3	Soluciones Sólidas $\text{Cu}_2\text{Co}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{SnS}_4$	102
3.4.4	Soluciones Sólidas $\text{Cu}_2\text{Fe}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{SnS}_4$	107
3.4.5	Soluciones Sólidas $\text{Cu}_2\text{Mn}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{GeS}_4$	111
3.5	Propiedades Eléctricas	113
3.5.1	Sulfuros Cuaternarios $\text{Cu}_2\text{M}^{\text{II}}\text{SnS}_4$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$ y Co^{2+})	116
3.5.2	Sulfuros Cuaternarios $\text{Cu}_2\text{FeM}^{\text{IV}}\text{S}_4$ ($\text{M}^{\text{IV}} = \text{Si}^{4+}$ y Ge^{4+})	122
3.5.3	Soluciones Sólidas $\text{Cu}_2(\text{M}^{\text{II}}_{1-x}\text{M}^{\text{II}}_x)\text{SnS}_4$	127
4.	Discusión General	131
5.	Conclusiones	147
6.	Difusión de Resultados	150
7.	Bibliografía	153
8.	Anexos	160
8.1	Modelo para la predicción de la Estructura de Blenda de Zinc y Wurtzita	161
8.2	Indexaciones	163
8.3	Método de Van der Pauw	174

LISTA DE TABLAS

Tabla 3. 1 Algunas de las condiciones de reacción empleadas en los distintos métodos explorados para la síntesis de $Cu_2M^II M^IV S_4$ y las soluciones sólidas $Cu_2M^II_{(1-x)}M^II_x M^IV S_4$	29
Tabla 3. 2 Porcentajes en masa teórico/ Porcentajes en masa experimentales de las fases $Cu_2M^II M^IV S_4$	33
Tabla 3. 3 Porcentajes en masa teórico/ Porcentajes en masa experimentales de las soluciones sólidas $Cu_2Mn_{(1-x)}Co_xGeS_4$	33
Tabla 3. 4 Porcentajes en masa teórico/ Porcentajes en masa experimentales de las soluciones sólidas $Cu_2M^II_{(1-x)}M^II_x SnS_4$	34
Tabla 3. 5 Sistema cristalino de los sulfuros cuaternarios tipo $Cu_2M^II M^IV S_4$ ($M^II = Mn, Fe, Co$; $M^IV = Si, Ge, Sn$)	35
Tabla 3. 6 Radios iónicos de Cu^+ , cationes divalentes de metales de transición y metales tetravalentes del grupo 4, para entornos tetraédricos de alto spin [Shannon1976]	36
Tabla 3. 7 Condiciones de procesado de las cerámicas	53
Tabla 3. 8 Datos cristalográficos y detalles del refinamiento de la estructura de $Cu_2(Co, Mn)SnS_4$	62
Tabla 3. 9 Coordinadas atómicas y factor térmico equivalente (Å^2) para $Cu_2(Co, Mn)SnS_4$	63
Tabla 3. 10 Distancias de enlace (Å) y ángulos ($^\circ$) seleccionados para compuestos $Cu_2(Co, Mn)SnS_4$ con sus desviaciones estándar entre paréntesis.	64
Tabla 3. 11 Datos cristalográficos y detalles del refinamiento de la estructura de $Cu_2Mn_{0.4}Fe_{0.6}SnS_4$	69
Tabla 3. 12 Coordinadas atómicas y Factor térmico equivalente (Å^2) de $Cu_2Mn_{0.4}Fe_{0.6}SnS_4$...	70
Tabla 3. 13 Distancia (Å) y ángulos ($^\circ$) de enlace seleccionados de $Cu_2Mn_{0.4}Fe_{0.6}SnS_4$	70
Tabla 3. 14 Datos cristalográficos y detalles del refinamiento de la estructura de $Cu_2(Fe, Co)SnS_4$	72
Tabla 3. 15 Coordinadas atómicas y factor térmico equivalente (Å^2) para $Cu_2(Fe, Co)SnS_4$...	73
Tabla 3. 16 Distancias de enlace (Å) y ángulos ($^\circ$) seleccionados para compuestos $Cu_2(Co, Mn)SnS_4$ con sus desviaciones estándar entre paréntesis.	74
Tabla 3. 17 Datos cristalográficos y detalles del refinamiento de la estructura de $Cu_2Mn_{0.6}Co_{0.4}GeS_4$	76

Tabla 3. 18 <i>Coordenadas atómicas y Factor térmico equivalente (A^2) de $Cu_2Mn_{0.6}Co_{0.4}GeS_4$..</i>	77
Tabla 3. 19 <i>Distancia (Å) y ángulos ($^\circ$) de enlace seleccionados de $Cu_2Mn_{0.6}Co_{0.4}GeS_4$.....</i>	77
Tabla 3. 20 <i>Parámetros de distorsión y volúmenes de los tetraedros para los distintos monocristales resueltos.</i>	83
Tabla 3. 21 <i>ΔV_i y ΔV_i para los distintos monocristales resueltos.</i>	85
Tabla 3. 22 <i>Parámetros reticulares para la serie de soluciones sólidas $Cu_2M^{II}_{(1-x)}M^{II}_xSnS_4$.....</i>	87
Tabla 3. 23 <i>Parámetros reticulares para la serie de soluciones sólidas $Cu_2M^{II}_{(1-x)}M^{II}_xSnS_4$.....</i>	88
Tabla 3. 24 <i>Datos magnéticos de $Cu_2M^{II}M^{IV}SnS_4$ obtenidos de la ley de Curie-Weiss</i>	93
Tabla 3. 25 <i>Datos magnéticos de $Cu_2Mn_{(1-x)}Fe_xSnS_4$ obtenidos de la ley de Curie-Weiss</i>	96
Tabla 3. 26 <i>Datos magnéticos de $Cu_2Mn_{(1-x)}Co_xSnS_4$ obtenidos de la ley de Curie-Weiss</i>	103
Tabla 3. 27 <i>Temperaturas de transición, campo coercitivo (H_C) y magnetismo remanente (M_R) de $Cu_2Mn_{(1-x)}Co_xSnS_4$</i>	106
Tabla 3. 28 <i>Datos magnéticos de $Cu_2Fe_xCo_{(1-x)}SnS_4$ obtenidos de la ley de Curie-Weiss</i>	107
Tabla 3. 29 <i>Datos magnéticos de $Cu_2Mn_xCo_{(1-x)}GeS_4$ obtenidos de la ley de Curie-Weiss</i>	111
Tabla 3. 30 <i>Conductividad a diferentes temperaturas de Cu_2MnSnS_4 (75%), (88%), (92%) y sus energías de activación obtenidas desde la ecuación 9.</i>	118
Tabla 4. 1 <i>Tipo de estructura de los sulfuros cuaternarios tipo $Cu_2M^{II}M^{IV}S_4$</i>	135
Tabla 4. 2 <i>Tipo de estructura y parámetros de red de los sulfuros cuaternarios tipo $Cu_2M^{II}M^{IV}S_4$</i>	136
Tabla 4. 3 <i>Electronegatividades de Pauling (X) y radios iónicos (Å) con entornos tetraédricos para los elementos de $Cu_2M^{II}M^{IV}S_4$.....</i>	137
Tabla 4. 4 <i>Sulfuros y Selenuros cuaternarios tipo $Cu_2M^{II}M^{IV}S_4$.....</i>	138

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. 1 Control de fase en materiales ferroicos y multiferroicos.	3
Figura 1. 2 Relación entre materiales multiferroicos y magnetoelectricos.	4
Figura 1. 3 Estructura de HoMnO_3 (izquierda) y distorsión del poliedro de coordinación de Mn (derecha).	6
Figura 1. 4 Representación de los poliedros de coordinación presentes en la estructura de la tioespinela CdCr_2S_4	9
Figura 1. 5 Poliedros de coordinación en la estructura del diamante.	10
Figura 1. 6 Comparación entre el diamante cúbico (común) y el diamante hexagonal (lonsdaleita).	11
Figura 1. 7 Árbol genealógico del Diamante para derivar la relación estructural de estructuras tipo Estannita, usando el ejemplo de $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$	12
Figura 1. 8 Árbol genealógico de la Lonsdaleita (diamante hexagonal) para derivar la relación estructural de estructuras tipo Wurtzestannita, utilizando el ejemplo de Cu_3AsS_4	13
Figura 1. 9 Blenda de Zinc, ZnS cubico (izquierda) y Estannita, $\text{Cu}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{S}_4$ tetragonal de grupo espacial $I4_2m$ (derecha)	15
Figura 1. 10 Blenda de Zinc, ZnS hexagonal (izquierda) y Briartita, $\text{Cu}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{S}_4$ ortorrómbica de grupo espacial $\text{Pmn}2_1$ (derecha)	15
Figura 3. 1 Línea de vacío para la preparación de las ampollas	28
Figura 3. 2 Imágenes de electrones retrodispersados (ER) del material policristalino homogéneo de los sulfuros cuaternarios $\text{Cu}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{S}_4$	31
Figura 3. 3 Imágenes electrones retrodispersados (ER) del material policristalino homogéneo de las soluciones sólidas $\text{Cu}_2\text{M}^{\text{II}}_{(1-x)}\text{M}^{\text{II}}_x\text{SnS}_4$	32
Figura 3. 4 Cuadro comparativo de los difractogramas de polvo de las fases $\text{Cu}_2\text{MnM}^{\text{IV}}\text{S}_4$ (M^{IV} : Si y Ge, ortorrómbicos; Sn, tetragonal).....	37
Figura 3. 5 Cuadro comparativo de los difractogramas de polvo de las fases $\text{Cu}_2\text{FeM}^{\text{IV}}\text{S}_4$ (M^{IV} : Si, ortorrómbico; Ge y Sn, tetragonales).....	38
Figura 3. 6 Cuadro comparativo de los difractogramas de polvo de las fases $\text{Cu}_2\text{CoM}^{\text{IV}}\text{S}_4$ (M^{IV} : Si, Ge y Sn, tetragonales).....	39

Figura 3. 7	<i>Diagramas de polvo de las soluciones sólidas $Cu_2Mn_xFe_{(1-x)}SnS_4$ con $0 < x < 1$...</i>	41
Figura 3. 8	<i>Diagramas de polvo de las soluciones sólidas $Cu_2Fe_xCo_{(1-x)}SnS_4$ con $0 < x < 1$</i>	42
Figura 3. 9	<i>Diagramas de polvo de las soluciones sólidas $Cu_2Co_xMn_{(1-x)}SnS_4$ con $0 < x < 1$...</i>	43
Figura 3. 10	<i>Diagramas de polvo de las soluciones sólidas $Cu_2Mn_{(1-x)}Co_xGeS_4$ con $0 < x < 1$</i>	44
Figura 3. 11	<i>DTA-TG de Cu_2MnSnS_4.....</i>	45
Figura 3. 12	<i>DTA de serie de soluciones sólidas $Cu_2Co_xMn_{(1-x)}SnS_4$ con $0 < x < 1$</i>	46
Figura 3. 13	<i>ATD del punto de fusión incongruente para $Cu_2Co_{0,8}Mn_{0,2}SnS_4$.....</i>	47
Figura 3. 14	<i>Espectro Raman de las soluciones sólidas $Cu_2Mn_xFe_{(1-x)}SnS_4$ con $0 < x < 1$</i>	49
Figura 3. 15	<i>Espectro Raman de las soluciones sólidas $Cu_2Fe_xCo_{(1-x)}SnS_4$ con $0 < x < 1$</i>	49
Figura 3. 16	<i>Espectro Raman de las soluciones sólidas $Cu_2Co_xMn_{(1-x)}SnS_4$ con $0 < x < 1$</i>	50
Figura 3. 17	<i>Esquema de Sinterizado (a medida que se aumenta el tamaño de grano se disminuye la cantidad de poros) y Variación de la densidad de Cu_2MnSnS_4 en función de la temperatura con un aumento del tamaño de grano.</i>	54
Figura 3. 18	<i>Diagrama de difracción de rayos-X de las pastillas de Cu_2MnSnS_4, con densidades de 75%, 80%, 88% y 92%.</i>	55
Figura 3. 19	<i>Comparación de los diagramas DRX de las pastillas de los sulfuros cuaternarios densificados (arriba en color) con los diagramas de DRX del polvo policristalino sintetizado (abajo en negro).</i>	56
Figura 3. 20	<i>Fractura mixta (intra e intergranular) de Cu_2MnSnS_4 sinterizada a 700°C, alcanza un 80% de densificación, el tamaño de grano oscila entre 3 a 5 μm.</i>	58
Figura 3. 21	<i>Fractura mixta (intra e intergranular) de Cu_2MnSnS_4 sinterizada a 750°C, tiene un 80% de densificación, el tamaño de grano crece a 20 o 30 μm y se reducen los espacios intergranulares.</i>	58
Figura 3. 22	<i>Fractura mixta (intra e intergranular) de Cu_2MnSnS_4 sinterizada a 800°C, alcanza un 92% de densificación, el tamaño de grano aumento entre 60 a 100 μm, se observa la aparición de poros.</i>	59
Figura 3. 23	<i>Comparación de las celdas unitarias de la (a) Estannita I 4 2m y (b) la K�sterita I 4</i>	60
Figura 3. 24	<i>Celda unitaria de la estructura tipo $Cu_2Co_xMn_{(1-x)}SnS_4$ vista a lo largo de [010]. 65</i>	
Figura 3. 25	<i>Estructura de $Cu_2Mn_xFe_{(1-x)}SnS_4$ vista de la celda unitaria en el plano 010</i>	67
Figura 3. 26	<i>Disposición de los átomos metálicos en una capa de los planos (110).....</i>	68

Figura 3. 27 Estructura de $Cu_2Fe_xCo_{(1-x)}SnS_4$ vista de la celda unitaria en el plano 010.....	71
Figura 3. 28 Estructura de $Cu_2Mn_xCo_{(1-x)}GeS_4$ vista de la celda unitaria en el plano 010.....	75
Figura 3. 29 Vista del plano [100] de la estructura $Cu_2Co_xMn_{1-x}SnS_4$ mostrando las unidades tetraédricas. Se muestran los poliedros de $[SnS_4]$, $[CuS_4]$, $[MS_4]$ ($M = Mn, Co$) con los átomos de Azufre en los vértices.	78
Figura 3. 30 Vista del plano [100] de la estructura $Cu_2Mn_{1-x}Fe_xSnS_4$ mostrando las unidades tetraédricas. Se muestran los poliedros de $[SnS_4]$, $[CuS_4]$, $[MS_4]$ ($M = Mn, Fe$) con los átomos de Azufre en los vértices.	79
Figura 3. 31 Vista del plano [100] de la estructura $Cu_2Fe_xCo_{1-x}SnS_4$ mostrando las unidades tetraédricas. Se muestran los poliedros de $[SnS_4]$, $[CuS_4]$, $[MS_4]$ ($M = Mn, Fe$) con los átomos de Azufre en los vértices.	80
Figura 3. 32 Vista del plano [010] de la estructura $Cu_2Mn_{1-x}Co_xGeS_4$ mostrando las unidades tetraédricas. Se muestran los poliedros de $[GeS_4]$, $[CuS_4]$, $[MS_4]$ ($M = Mn, Co$) con los átomos de Azufre en los vértices.	81
Figura 3. 33 Visualización de las distancias AZUFRE-AZUFRE en los tetraédros de la estructura $Cu_2Fe_{1-x}Co_xSnS_4$	82
Figura 3. 34 Ciclos de magnetización ZFC/FC, medidos a un campo magnético fijo de $H = 500$ Oe y en un rango de temperatura entre 2-180 K a la izquierda y a la derecha Inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura, realizado con $H = 10$ kOe y una variación de $150 < T < 300$ K, para $Cu_2MnM^IVS_4$	90
Figura 3. 35 Ciclos de magnetización ZFC/FC, medidos a un campo magnético fijo de $H = 500$ Oe y en un rango de temperatura entre 2-300 K a la izquierda y a la derecha Inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura, realizado con $H = 10$ kOe y una variación de $150 < T < 400$ K, para $Cu_2FeM^IVS_4$	91
Figura 3. 36 Ciclos de magnetización ZFC/FC, medidos a un campo magnético fijo de $H = 500$ Oe y en un rango de temperatura entre 2-180 K a la izquierda y a la derecha Inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura, realizado con $H = 10$ kOe y una variación de $150 < T < 400$ K, para $Cu_2CoM^IVS_4$	92
Figura 3. 37 Ciclos de magnetización ZFC/FC, medidos a un campo magnético fijo de $H = 500$ Oe y en un rango de temperatura entre 2-150 K a la izquierda y a la derecha Inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura, realizado con $H = 10$ kOe y una variación de $150 < T < 400$ K, para $Cu_2Mn_{(1-x)}Fe_xSnS_4$	97

Figura 3. 38 Curva de magnetización medidas a $T = 2$ K con incremento del campo, para las soluciones sólidas $Cu_2Mn_xFe_{(1-x)}SnS_4$. Se observa una débil histéresis cuando decrece el campo (el campo coercitivo está dado en la tabla 3.24)	99
Figura 3. 39 Ciclo de magnetización zero field cooled/field cooled at 500 Oe (ZFC: símbolos llenos; FC: símbolos abiertos) para $Cu_2Mn_{0,6}Co_{0,4}SnS_4$. El inserto muestra $1/\chi$ vs. temperatura para la ley de Curie–Weiss.	102
Figura 3. 40 Ciclos de magnetización ZFC/FC, medidos a un campo magnético fijo de $H = 500$ Oe y en un rango de temperatura entre 2-150 K a la izquierda y a la derecha Inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura, realizado con $H = 10$ kOe y una variación de $150 < T < 400$ K, para $Cu_2Mn_{(1-x)}Co_xSnS_4$	104
Figura 3. 41 Curva de histéresis de las soluciones sólidas $Cu_2Mn_{(1-x)}Co_xSnS_4$, medidos a $T=2$ K con un campo magnético variable entre 50 y -50 kOe.....	106
Figura 3. 42 Ciclos de magnetización ZFC/FC, medidos a un campo magnético fijo de $H = 500$ Oe y en un rango de temperatura entre 2-150 K a la izquierda y a la derecha Inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura, realizado con $H = 10$ kOe y una variación de $150 < T < 400$ K, para $Cu_2Fe_{(1-x)}Co_xSnS_4$	108
Figura 3. 43 Curva de magnetización medidas a $T = 2$ K con incremento del campo, para las soluciones sólidas $Cu_2Fe_xCo_{(1-x)}SnS_4$	110
Figura 3. 44 Ciclos de magnetización ZFC/FC, medidos a un campo magnético fijo de $H = 500$ Oe y en un rango de temperatura entre 2-150 K a la izquierda y a la derecha Inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura, realizado con $H = 10$ kOe y una variación de $150 < T < 400$ K, para $Cu_2Mn_{(1-x)}Co_xGeS_4$	112
Figura 3. 45 Gráficos de Arrhenius. Logaritmo natural de la conductividad a corriente directa y corriente alterna versus el inverso de la Temperatura para la fase Cu_2MnSnS_4 75%, 88% y 92%.	116
Figura 3. 46 Permitividad Imaginaria en función de la temperatura de Cu_2MnSnS_4	119
Figura 3. 47 Gráfico de Arrhenius. Logaritmo natural de la conductividad a corriente directa versus el inverso de la Temperatura para la fase Cu_2MnSnS_4 75%.	120
Figura 3. 48 Permitividad Imaginaria en función de la temperatura y Logaritmo natural de la conductividad versus el inverso de la Temperatura para la fase Cu_2CoSnS_4 85% y 97%.	121
Figura 3. 49 Permitividad Imaginaria en función de la temperatura de Cu_2FeGeS_4 y Logaritmo natural de la conductividad versus el inverso de la Temperatura.	122
Figura 3. 50 Permitividad imaginaria en función de la temperatura de Cu_2FeSiS_4	123

Figura 3. 51	<i>Permitividad real en función de la temperatura de Cu_2FeSiS_4</i>	124
Figura 3. 52	<i>Logaritmo natural de la conductividad en función de $T^{1/4}$ para Cu_2FeSiS_4</i>	126
Figura 3. 53	<i>Permitividad Imaginaria en función de la temperatura de $Cu_2Mn_{0,6}Co_{0,4}SnS_4$</i> ...	128
Figura 3. 54	<i>Logaritmo natural de la conductividad versus el inverso de la Temperatura para $Cu_2Mn_{0,6}Co_{0,4}SnS_4$</i>	128
Figura 3. 55	<i>Permitividad Imaginaria en función de la temperatura de $Cu_2Fe_{0,4}Co_{0,6}SnS_4$</i>	129
Figura 3. 56	<i>Doble representación de la permitividad real e imaginaria versus la temperatura para la solución sólida $Cu_2Fe_{0,4}Co_{0,6}SnS_4$, donde se observa una relajación dieléctrica, junto a un importante aumento de la conductividad eléctrica.</i>	130
Figura 3. 57	<i>Logaritmo natural de la conductividad versus el inverso de la Temperatura para $Cu_2Fe_{0,4}Co_{0,6}SnS_4$</i>	130
Figura 4. 1	<i>Esquema de una parte de la familia de compuestos adamantano. Al lado derecho se muestra el tipo de estructura y al lado izquierdo los modelos estructurales. M corresponde a los metales, Q al calcógeno y los números romanos al estado de oxidación.</i>	134
Figura 4. 2	<i>Representación de la hipótesis propuesta.</i>	135
Figura 4. 3	<i>Diagrama de Mooser-Pearson para compuestos binarios AX</i>	137
Figura 4. 4	<i>Esquema de los tres sulfuros cuaternarios en los que se basan las nuevas soluciones sólidas $Cu_2(M^{II}_{1-x}M^{II}_x)SnS_4$ con $x = 0.2 - 0.8$</i>	139
Figura 4. 5	<i>Vista a lo largo del plano [001] para las soluciones sólidas $Cu_2Mn_xCo_{(1-x)}GeS_4$ con grupo espacial $Pmn2_1$</i>	140
Figura 4. 6	<i>Vista a lo largo del plano [001] para las soluciones sólidas $Cu_2Mn_xFe_{(1-x)}SnS_4$ con grupo espacial I-4</i>	141
Figura 4. 7	<i>Vista a lo largo del plano [001] para las soluciones sólidas $Cu_2Co_xMn_{(1-x)}SnS_4$ con grupo espacial I-4</i>	141
Figura 4. 8	<i>Vista a lo largo del plano [001] para las soluciones sólidas $Cu_2Fe_xCo_{(1-x)}SnS_4$ con grupo espacial I-4</i>	141
Figura 8. 1	<i>Se nombran los bordes del tetraedro, para facilitar la construcción de la matriz.</i>	161
Figura 8. 2	<i>Lamina delgada de forma arbitraria, con cuatro contactos M, N, O y P en la periferia.</i>	175
Figura 8. 3	<i>Desarrollo de f con respecto al logaritmo de $R_{MN,OP}/R_{NO,PM}$ ($\log(R)$).</i>	177

LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

SIGLAS SIGNIFICADO ESPAÑOL

ME	Magnetoeléctrico
H	Campo Magnético
E	Campo Eléctrico
σ	Tensión Mecánica
M	Magnetización
P	Polarización
ε	Deformación
<i>t</i>	Translationengleich (término alemán que significa "con la misma traslación")
<i>k</i>	Klassengleich (término alemán que significa "de la misma clase")
T _N	Temperatura de Néel
T _C	Temperatura de Curie
MEB	Microscopía electrónica de barrido
EDX	Energía dispersiva de rayos X
ES	Electrones Secundarios
ER	Electrones Retrodispersados
DRX	Difracción de Rayos X
ATD	Análisis térmico diferencial
ATG	Análisis térmico gravimétrico
a.c	Corriente alterna
d.c	Corriente directa
ZFC	Zero Field Cooled (Enfriamiento sin campo)
FC	Field Cooled (Enfriamiento con campo)
μB	Magnetones de Bohr

RESUMEN

En esta tesis se propuso la búsqueda de nuevos materiales que presentaran un acoplamiento magnetoeléctrico. Este fenómeno en general, se puede presentar en cualquier material que sea magnética o eléctricamente polarizable. Aunque los trabajos en esta área se remontan a la investigación pionera de los años 1950 y 1960, esta ha resurgido recientemente impulsada por el interés en aplicaciones tecnológicas. Se estudiaron para este propósito, sulfuros cuaternarios de cobre del tipo $\text{Cu}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{S}_4$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn, Fe, Co}$; $\text{M}^{\text{IV}} = \text{Si, Ge, Sn}$) y soluciones sólidas del tipo $\text{Cu}_2(\text{M}^{\text{II}}_{1-x}\text{M}^{\text{II}}_x)\text{M}^{\text{IV}}\text{S}_4$ con $x = 0.2 - 0.8$, debido a que existen argumentos de simetría, consideraciones estructurales (coordinación química) y propiedades físicas que indican que, esta familia de piezoelectrónicos, puede presentar carácter de magnetoeléctricos.

La síntesis de estas fases se realizó mediante el uso del método cerámico a alta temperatura con “quenching” en nitrógeno líquido. La caracterización de los productos se realizó por medio de la microscopía electrónica de barrido, análisis elemental, difracción de rayos-X y espectroscopia Raman, indicando que se consiguieron fases puras homogéneas y estables. La estructura cristalina obtenida a partir de monocristales seleccionados, de la fase $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{GeS}_4$ mostró una estructura tipo Wurtz-Estannita, $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{SnS}_4$ tiene una estructura tipo Estannita, mientras que, $\text{Cu}_2\text{Co}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{SnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{SnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{SnS}_4$ y $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{SnS}_4$ tienen estructuras tipo Kesterita y todas ellas son miembros de la familia adamantano. Se estudió el efecto del catión en el volumen de los tetraedros y su grado de distorsión. Las medidas magnéticas de los sulfuros cuaternarios y soluciones sólidas indican que todas estas fases corresponden a un comportamiento antiferromagnético. Las propiedades eléctricas de las fases, mostraron comportamiento de cerámica semiconductora, se destaca la nueva solución sólida $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{SnS}_4$ presenta una relajación dieléctrica entre 100 y 250 K.

ABSTRACT

This thesis proposed the search for new materials that present a magnetoelectric coupling. This phenomenon generally can occur in any material that is magnetic or electrically polarizable. Although the pioneering research works in this area are before 1950s and 1960s, this has arisen recently by the interesting technological applications. Were studied for this purpose, quaternary copper sulfide type $\text{Cu}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{S}_4$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn, Fe, Co}$; $\text{M}^{\text{IV}} = \text{Si, Ge, Sn}$) and $\text{Cu}_2(\text{M}^{\text{II}}_{1-x}\text{M}^{\text{II}}_x)\text{M}^{\text{IV}}\text{S}_4$ solid solutions with $x = 0.2 - 0$. Because there are arguments of symmetry, structural considerations (coordination chemistry) and physical properties indicate that this family of piezoelectric, may have magnetoelectric character.

The synthesis of these phases was performed by using the ceramic method at high temperature quenching in liquid nitrogen. The characterization of the products was performed by scanning electron microscopy, elemental analysis (EDX), X-ray diffraction and Raman spectroscopy, indicating that achieved homogeneous and stable single phases. The crystal structure obtained from selected single crystals of $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{GeS}_4$ showed a WurtzStannite-type structure, $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{SnS}_4$ have a Stannite-type structure, while $\text{Cu}_2\text{Co}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{SnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{SnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{SnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{SnS}_4$ have K sterite-type structure and they are all family members adamantane. The effect of the cations on the volume of the tetrahedron and its degree of distortion was studied. Magnetic measurements in quaternary sulfides and solid solutions indicate that these phases correspond to an antiferromagnetic behavior. The electrical properties of these phases, showed semiconducting ceramic behavior, highlights the $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{SnS}_4$ new solid solution has a dielectric relaxation between 100 and 250 K.

INTRODUCCIÓN

- 1.1 Formulación General
- 1.2 Hipótesis
- 1.3 Objetivo General
- 1.4 Objetivos Específicos

1.1 Formulación General

La Teoría del Electromagnetismo de James Clerk Maxwell (1865), demuestra que el campo eléctrico y el magnético están íntimamente acoplados, sin embargo, las propiedades eléctricas y magnéticas en materiales, han sido por largo tiempo tratadas en forma independiente. En la actualidad los materiales magnéticos y electrónicos están presentes en todos los aspectos de la electrónica moderna [1–5]. Por ejemplo, el drástico incremento en la densidad de almacenamiento de información es posible gracias al carácter ferromagnético de estos materiales. Por otro lado, los transductores, automatizadores, capacitores y memorias se relacionan a una clase de materiales conocidos como ferroeléctricos.

En los materiales ferromagnéticos, al ser sometidos a un campo magnético se produce un ordenamiento de todos los momentos magnéticos en una misma dirección y sentido, esta magnetización es capaz de mantenerse tras retirar el campo magnético que la ha inducido. Por su parte, los materiales ferroeléctricos poseen por lo menos dos estados orientacionales termodinámicamente estables, que pueden ser intercambiados de uno a otro por influencia de un campo eléctrico externo y cuya única diferencia es la dirección del vector de polarización. Muchos ferroeléctricos son también ferroelásticos (piezoeléctricos), esto consiste en una deformación bajo la acción de fuerzas internas tras ser sometidos a un campo eléctrico, esta propiedad es también reversible, es decir, al dejar de actuar sobre ellos el campo eléctrico recuperan su forma [6], como resultado, ellos son usados en los detectores de sonido para convertir las ondas de sonido en señales eléctricas y para convertir impulsos eléctricos dentro de automatizadores de aparatos mecatrónicos (alambres musculares) [7], [8].

Pierre Curie en 1894, fue probablemente el primero en discutir la posible correlación entre las propiedades eléctricas y magnéticas de la materia [9]. Sin embargo, solo 60 años después, Landau y Lifshitz, pudieron mostrar rigurosamente que ciertos cristales podían ser magnetoeléctricos (ME) [10], es decir, son ferromagnéticos y

ferroeléctricos en forma simultánea. De esta forma, nacieron los materiales multiferroicos que poseen ferroelectricidad, ferromagnetismo y/o ferroelectricidad (ver figura 1.1).

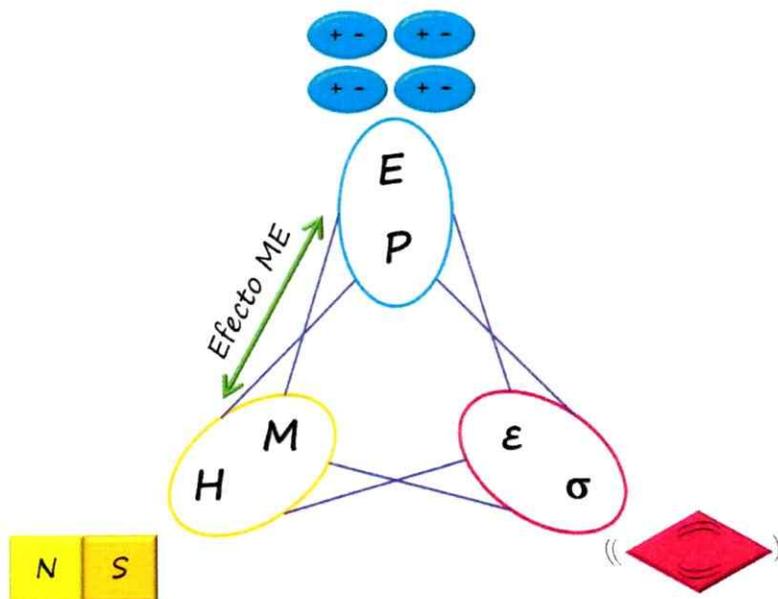


Figura 1. 1 Control de fase en materiales ferroicos y multiferroicos. El campo eléctrico E , el campo magnético H , y la tensión mecánica σ controlan la polarización P , magnetización M y deformación ϵ , respectivamente. En un multiferroico magnetoeléctrico, un campo magnético puede controlar P o un campo eléctrico puede controlar M [2].

Actualmente, ha aumentado la tendencia a combinar propiedades electrónicas y magnéticas para formar materiales multifuncionales, de modo que, un solo componente en un dispositivo, sea capaz de realizar más de una tarea [2]. Como resultado de estas combinaciones es posible conseguir compuestos con propiedades innovadoras, donde se conjugan propiedades que no existen en forma natural. Éste es el caso de los multiferroicos magnetoeléctricos, donde la dirección de la magnetización puede ser orientada por un campo eléctrico aplicado y viceversa, por ejemplo, el acoplamiento podría en principio permitir *escribir* datos eléctricamente y *leer* magnéticamente. Esta multifuncionalidad sería la llave de entrada a una amplia variedad de nuevas aplicaciones para los materiales “multiferroicos”, que ofrecen un grado extra de libertad en el diseño de automatizadores, transductores y dispositivos de almacenamiento

convencional, además de incluir elementos con múltiples estados de memoria, dispositivos de resonancia ferromagnética controlados por campos eléctricos, y transductores con piezoelectricidad magnéticamente modulada [1–5].

Es importante señalar, la relación que existe entre los materiales multiferroicos y los materiales magnetoeléctricos (figura 1.2). Los ferromagnetos forman un subconjunto de materiales polarizables magnéticamente, tales como paramagnetos y antiferromagnetos, etc., del mismo modo, los ferroeléctricos forman un subconjunto de materiales polarizables eléctricamente como paraeléctricos y antiferroeléctricos. La clasificación de multiferroicos ha sido ampliada hasta incluir ordenamientos antiferroicos. El acoplamiento magnetoeléctrico es un fenómeno independiente que puede surgir en cualquiera de los materiales que son magnética y eléctricamente polarizables, por ejemplo, se puede presentar en un paramagneto ferroeléctrico [3], [11] y es en este tipo de materiales donde esta tesis centra su atención.

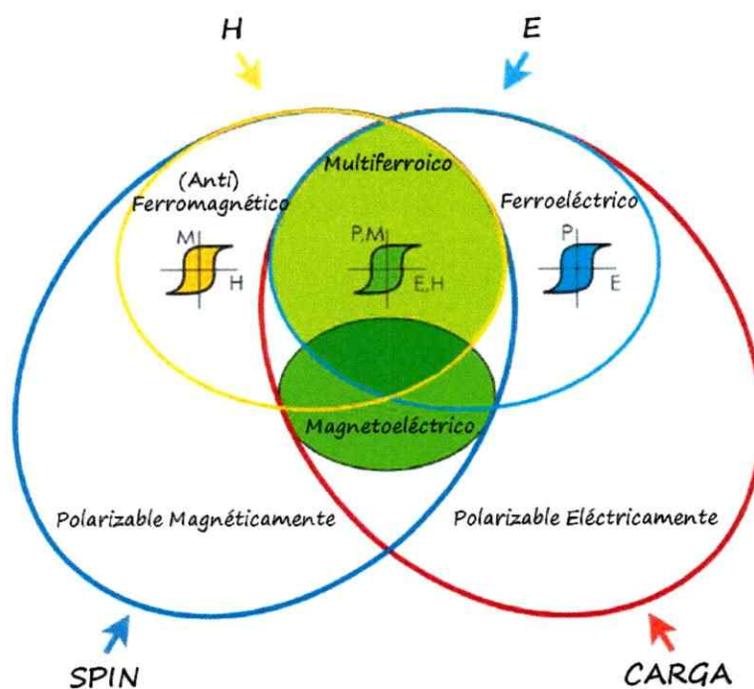


Figura 1.2 Relación entre materiales multiferroicos y magnetoeléctricos.

El primer material ferromagnético-ferroeléctrico descubierto fue la boracita de níquel-yodo, $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$, considerada como una “sal de Rochelle”. Luego de este hallazgo, muchos otros compuestos multiferroicos de boracita fueron sintetizados, todos los cuales poseen complejas estructuras cristalinas. El gran número de interacciones en estos materiales impiden entender los factores esenciales que provocan la multiferroicidad y la naturaleza del acoplamiento entre los momentos magnéticos, la polarización eléctrica y la estructura cristalina [1], [12].

El efecto magnetoeléctrico, ha sido estudiado más extensamente en las perovskitas del tipo BiFeO_3 o BiMnO_3 , la familia de las boracitas, las familias de BaMF_4 (M= ion metálico divalente), RMnO_3 hexagonal (R= ion metálico de tierras raras) y molibdatos de tierras raras [13–15]. En la figura 1.3 se representa la estructura del compuesto multiferroico hexagonal HoMnO_3 . Este material es ferroeléctrico, debido a que las bipirámides de Mn^{3+} están distorsionadas por los oxígenos del entorno, desplazando ligeramente al ion de Ho^{3+} de su posición cristalina y es también ferromagnético debido al alineamiento de los espines en Ho^{3+} combinado con el ordenamiento antiferromagnéticos de Mn^{3+} [2]. Se ha determinado que el momento dipolar eléctrico es paralelo al eje cristalográfico c, mientras que el momento magnético es perpendicular a este eje, por lo tanto el efecto magnetoeléctrico se presenta debido a un acoplamiento indirecto [16–18].

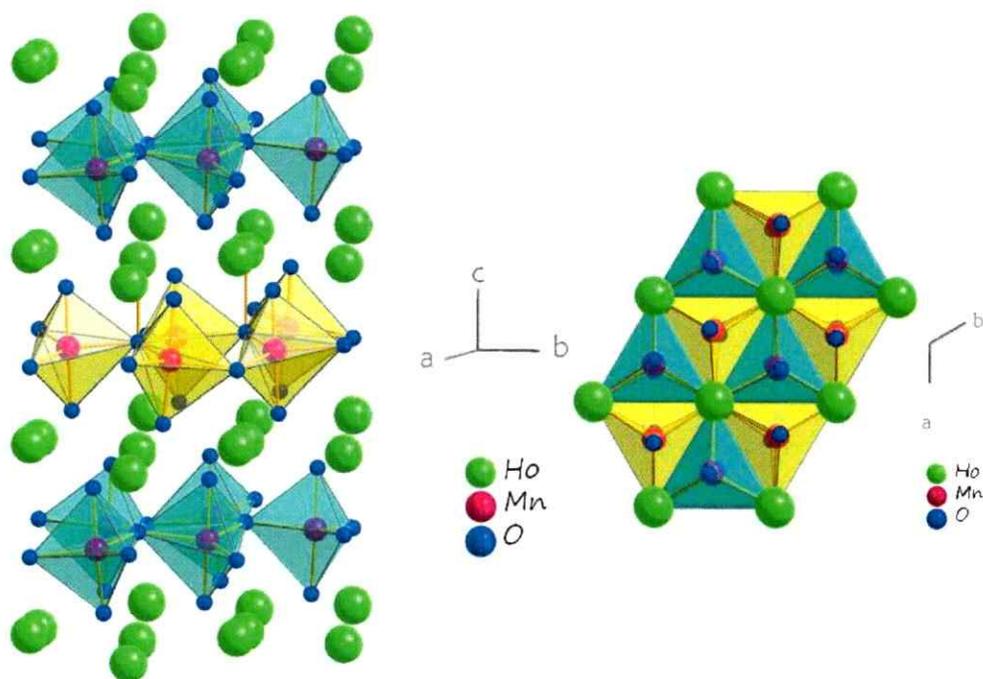


Figura 1.3 Estructura de HoMnO_3 (izquierda) y distorsión del poliedro de coordinación de Mn (derecha).

Los iones metálicos de transición presentes en estas fases, en los acoplamientos magnetoeléctricos, muestran comportamiento dual, debido a que por un lado, tienen ocupación parcial de los orbitales-d, que es una de las condiciones esenciales para el ferromagnetismo, y por otro lado, pueden participar de la modificación de la polarización del material, originada por el efecto Jahn-Teller [1].

El tamaño de los cationes de los metales de transición d^0 o d^n , que tienen un entorno octaédrico, muestran tamaños similares y por consiguiente no favorecen la polarización de las nubes electrónicas provocadas por el tamaño, que es un factor decisivo para la existencia de ferroelectricidad en las perovskitas [1], [19]. Si se comparan los radios iónicos (Shannon) [20] de los cationes d^0 más comunes, que se encuentran en las perovskitas ferroeléctricas, se tiene que Ti^{4+} es 74.5 pm; Nb^{5+} 78 pm; y Zr^{4+} 86 pm, mientras que los cationes d^n que forman las perovskitas no-

ferroeléctricas, tales como Mn^{3+} (d^4), Ti^{3+} (d^1), y V^{4+} (d^1), tienen radios 78.5, 81, y 72 pm, respectivamente.

Las consideraciones de simetría tampoco son responsables de la escasez de materiales multiferroicos magnetoeléctricos. Hay 31 grupos puntuales que permiten una polarización eléctrica espontánea y 31 que permiten una polarización magnética espontánea. Los grupos puntuales se reducen a 13 simetrías, que permiten que ambas propiedades se presenten en un mismo material; sin embargo, hay muchos candidatos que no son de hecho ferromagnéticos y/o ferroeléctricos y que tienen una de las simetrías permitidas [1], [21]

El efecto de los pares inertes de los elementos representativos como el Bi^{3+} , también ha sido explotado en perovskitas magnéticas, sin embargo, pese a todas las investigaciones realizadas sobre los sistemas descritos anteriormente, los óxidos no han mostrado un fuerte acoplamiento magnetoeléctrico [22].

Un enfoque alternativo presenta la preparación de compuestos que sean ferromagnetos y ferroeléctricos, con la esperanza de que el acoplamiento magnetoeléctrico pueda ocurrir a través de la estructura, es el contacto mecánico entre dos fases [23], [24]. En el año 2000, se publica el composito $\text{CuFe}_{1.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$, que presenta el efecto magnetoeléctrico [25]. En la literatura, es difícil encontrar familias, distintas de los óxidos ya mencionados, que exhiban propiedades magnéticas y eléctricas. Se destacan una clase de compuestos conocidos como semiconductores magnéticamente diluidos del tipo $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ que han sido estudiados, en primera instancia por el grupo de Fukuma [26] en el año 2002. Estos compuestos son semiconductores y presentan un orden ferromagnético. Luego Knoff y colaboradores [27] en el 2007, continúan la caracterización de estas soluciones sólidas, determinando que la transición ferromagnética que tenía temperaturas de Curie en el rango de 10 a 100 K, dependía del contenido de Mn y de la concentración de portadores de carga (huecos positivos). En trabajos recientes de Lashkarev y colaboradores [28], relacionan un

derivado de esta familia ($\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$), que presenta transiciones ferromagnéticas y ferroeléctricas, como una nueva alternativa para el acoplamiento magnetoeléctrico. Aún más reciente (2008), es la relación de fase que se encontró entre el comportamiento ferroeléctrico de TlInS_2 y TlGaSe_2 [29] y las propiedades ferrimagnéticas de TlCoS_2 y TlCoSe_2 [30] estos compuestos forman las soluciones sólidas cuaternarias $\text{TlIn}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2$ ($0 < x < 0.35$) y $\text{TlGa}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}_2$ ($0 < x < 0.14$) consideradas como nuevos compuestos magnetoeléctricos [31].

Debido a que los materiales multiferroicos y magnetoeléctricos son escasos, es necesario buscar nuevos materiales que reúnan las características de alta polaridad y fenómenos cooperativos de espín. Los calcogenuros se presentan como una alternativa a este dilema [26], [28], [31]. Así, en soluciones sólidas de calcogenuros se ha encontrado acoplamiento magnetoeléctrico, y en compuestos ternarios del tipo CdCr_2X_4 ($\text{X} = \text{S}, \text{Se}$) se ha informado un comportamiento multiferroico (ver Figura 1.4), presentando un fuerte acoplamiento entre el ferromagnetismo y el estado de relajación ferroeléctricas. La transición magnética ocurre a $T \approx 84 \text{ K}$ y es acompañada por un incremento de la permitividad eléctrica cuando disminuye la temperatura [32–34]. La posibilidad real que sistemas similares basados en las tioespinelas sean magnetoeléctricos aun se encuentra en discusión.

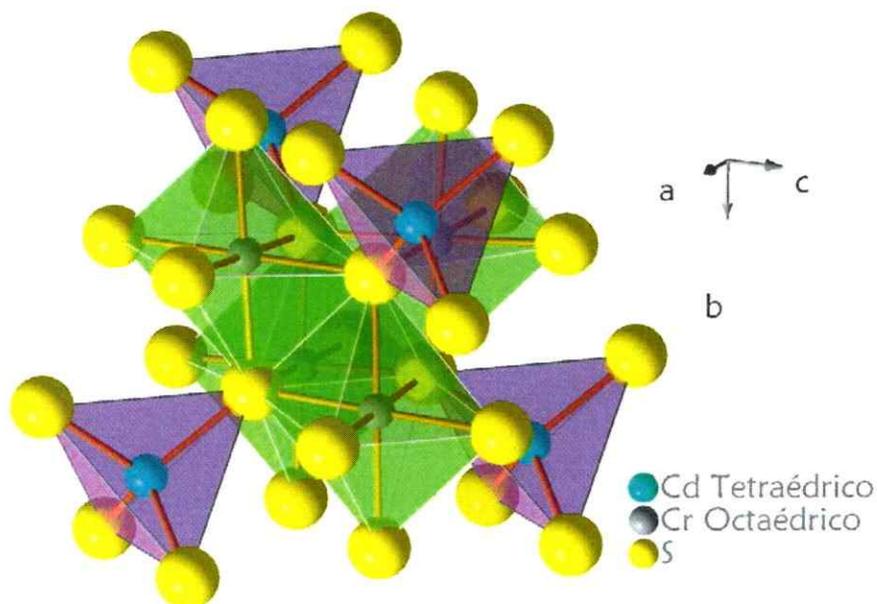


Figura 1.4 Representación de los poliedros de coordinación presentes en la estructura de la tioespinela $CdCr_2S_4$

Hasta el momento, los principales tipos de estructuras donde se presenta el acoplamiento magnetoeléctrico son perovskitas, las cuales están totalmente constituidas por espacios octaédricos. Las tioespinelas recién mencionadas, tienen espacios tanto octaédricos como también tetraédricos. La secuencia lógica es el estudio de estructuras que sólo contengan espacios tetraédricos y para este fin el representante más apropiado es la estructura del diamante. El diamante es un alótropo del carbono donde los átomos están dispuestos en una estructura cúbica centrada en las caras, con 4 átomos interiores adicionales situados en 4 de los 8 huecos tetraédricos de la estructura (figura 1.5).

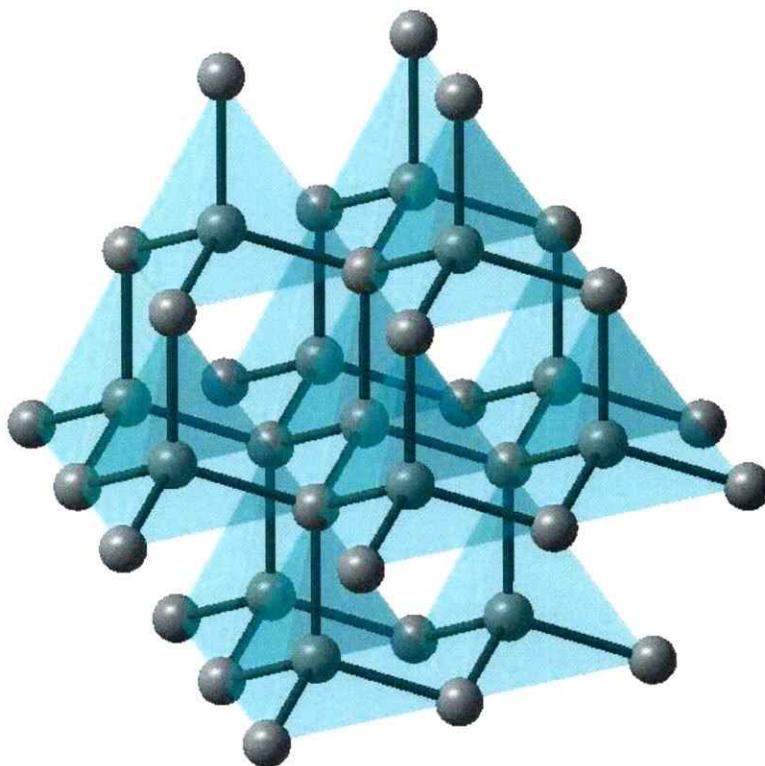


Figura 1.5 Poliedros de coordinación en la estructura del diamante.

El Diamante siempre ha sido objeto de interés debido a su belleza y su extrema dureza dentro de la familia de compuestos llamada tipo "adamantano". Además del diamante, existe otro material, la lonsdaleita dentro de las alotropías del carbono. Lonsdaleita. La lonsdaleita es un polimorfo hexagonal de carbono, también llamado diamante hexagonal, que se estima que tiene una dureza de hasta un 58% mayor que el diamante debido a que tiene un arreglo diferente de sus átomos. Este mineral es raro en la naturaleza, y se cree que se forma cuando meteoritos con alto contenido de grafito chocan con la tierra. En la Figura 1.6 se puede apreciar la comparación de ambas estructuras cristalinas. Si se observan los ciclos en cada alótropo el Diamante (destacado en color rojo), el Diamante cúbico posee capas de anillos en conformación tipo silla conectadas por otros anillos también en conformación silla, mientras que la Lonsdaleita

posee capas de anillos en conformación silla, conectadas por otro tipo de conformación de los anillos, conocidos como bote en un apilamiento ABAB [35].

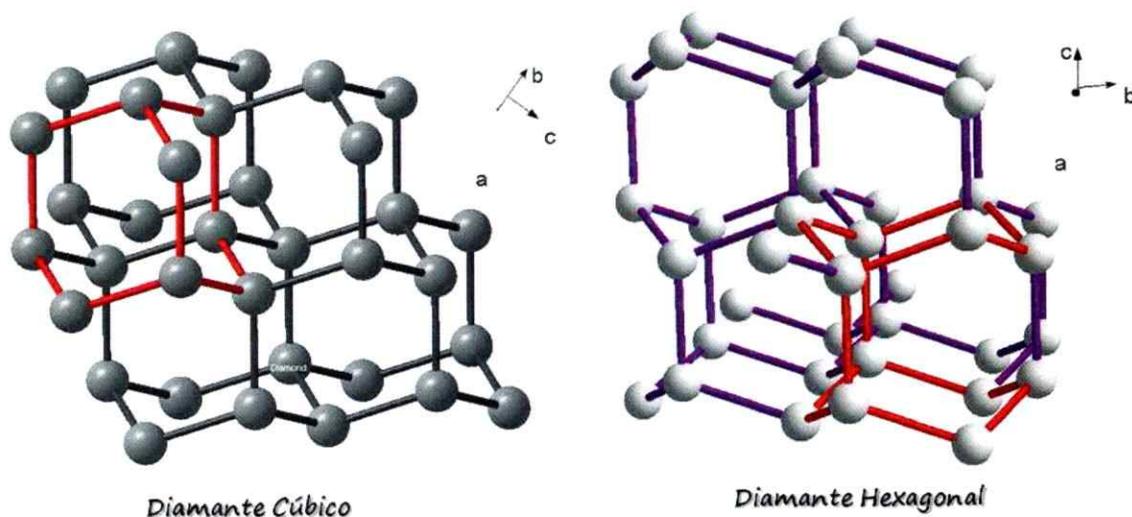


Figura 1. 6 Comparación entre el diamante cúbico (común) y el diamante hexagonal (lonsdaleita).

Las relaciones grupo-subgrupo, es una información muy interesante que permiten construir "árboles" que relacionan las estructuras de algunas familias de compuestos (árboles de Bärnighausen). Los subgrupos se clasifican en dos tipos:

- *Translationengleich, t* (término alemán que significa "con la misma traslación"): la reducción de simetría en estos casos es consecuencia de la pérdida de algunos elementos de simetría o por la reducción de los ejes de rotación.
- *Klassengleich, k* (término alemán que significa "de la misma clase"): la reducción de la simetría se produce por un cambio en el tipo de centrado o por un aumento del tamaño de la celda.

Una forma de representar estas relaciones grupo-subgrupo para diferentes estructuras es mediante esquemas del tipo "árboles genealógicos", colocando en la cima la estructura de más alta simetría, llamada *aristotipo*, a partir de la cual se derivan las

demás estructuras [36]. A continuación (ver Figuras 1.7 y 1.8) se presentan dos árboles genealógicos, generados a partir de la estructura del diamante cúbico y del diamante hexagonal [37].

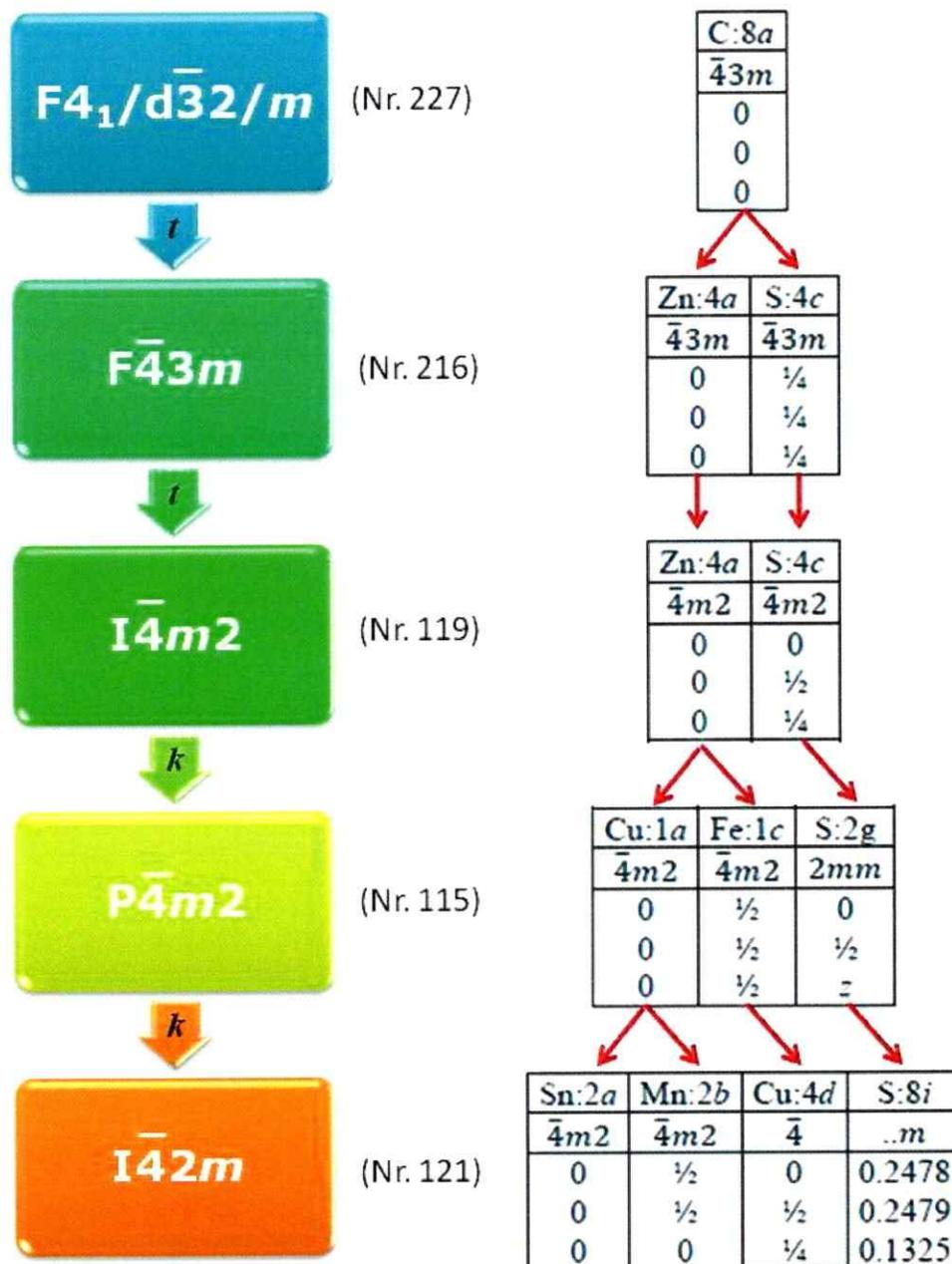


Figura 1. 7 Árbol genealógico del Diamante para derivar la relación estructural de estructuras tipo Estannita, usando el ejemplo de $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$

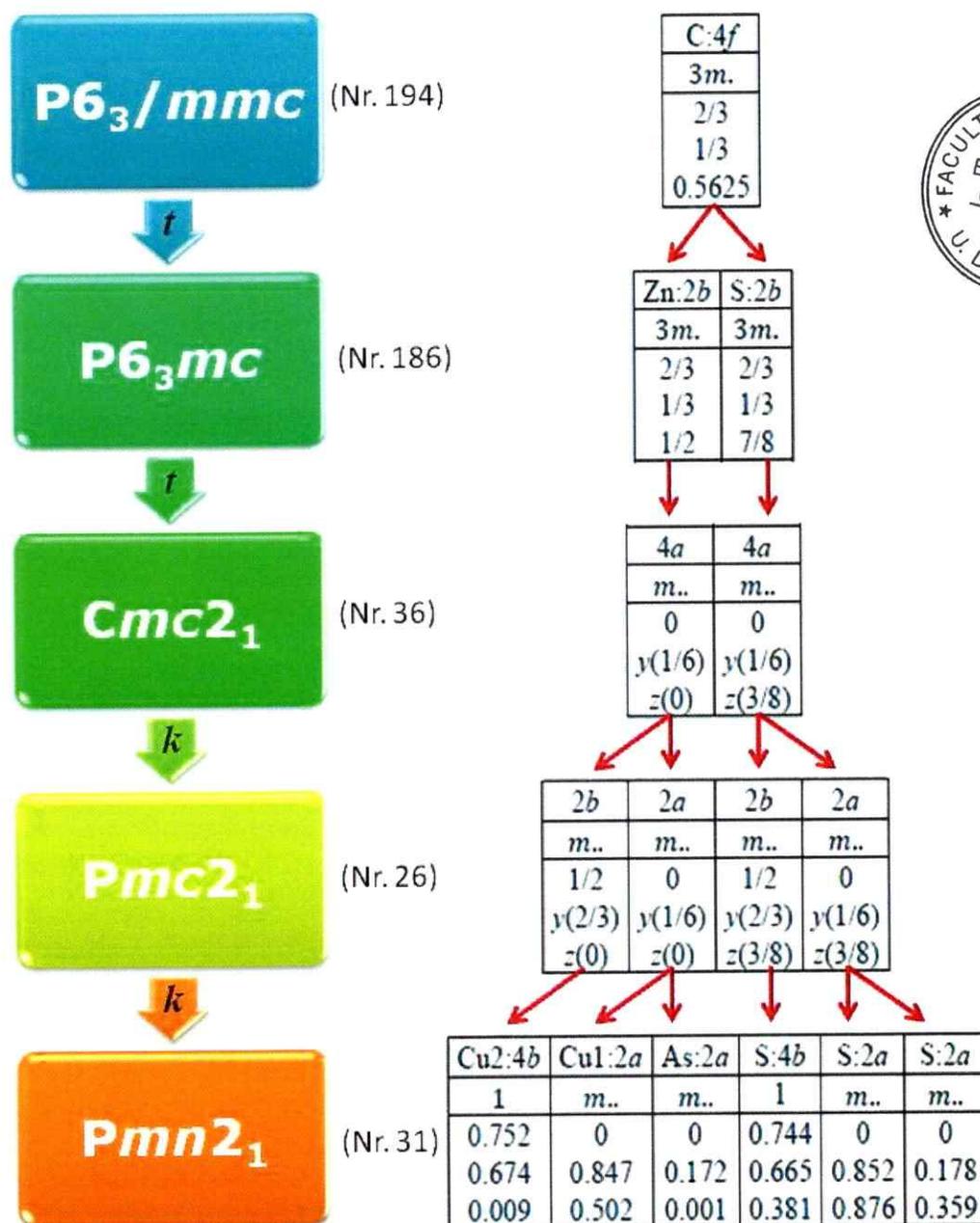


Figura 1. 8 Árbol genealógico de la Lonsdaleita (diamante hexagonal) para derivar la relación estructural de estructuras tipo Wurtzestannita, utilizando el ejemplo de Cu_3AsS_4 .

Desde los árboles genealógicos del diamante y lonsdaleita, pueden ser derivadas las estructuras cristalinas de la blenda de zinc y la wurtzita respectivamente, y si se continúa con la reducción de la simetría se llega a estructuras tipo Estannita y Wurtzestannita, las cuales corresponden a calcogenuros cuaternarios. Es posible encontrar interesantes estudios en esta prometedora familia de calcogenuros de cobre cuaternarios no-centro simétricos del tipo $\text{Cu}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{S}_4$ (M^{II} = metales de transición, con carga 2+; M^{IV} = elementos del grupo del carbono). En el trabajo de 1980 de Guen y Glausinger [38], inician su escrito comentando que los cristales tipo diamante tienen excepcionales propiedades electrónicas y han sido propuestos como potenciales candidatos en dispositivos para óptica no lineal. Hasta ese momento, no eran muchas las fases que presentaban propiedades interesantes correspondientes a compuestos cuaternarios con entornos tetraédricos, con excepción de las calcopiritas. Es por ese motivo que ellos centran su estudio en las medidas eléctricas, magnéticas y de resonancia paramagnética electrónica en monocristales de calcogenuros cuaternarios tipo $\text{Cu}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{X}_4$ (M^{II} = Zn, Mn, Fe o Co; M^{IV} = Si, Ge o Sn; X = S o Se), los cuales forman una gran clase de compuestos estructuralmente relacionados, muchos de ellos tienen estructuras derivadas de las celdas simples de Blenda de Zinc (ZnS), basada en un empaquetamiento cúbico compacto de S o la estructura Wurtzita (ZnS), que presenta en un empaquetamiento hexagonal compacto de S, las cuales se muestran en las figuras 1.9 y 1.10, formando una superestructura tetragonal con grupo espacial $I\bar{4}2m$ proveniente de la celda cúbica de la Blenda de Zinc o una superestructura ortorrómbica con grupo espacial $Pmn2_1$ derivada de la celda hexagonal de la Wurtzita.

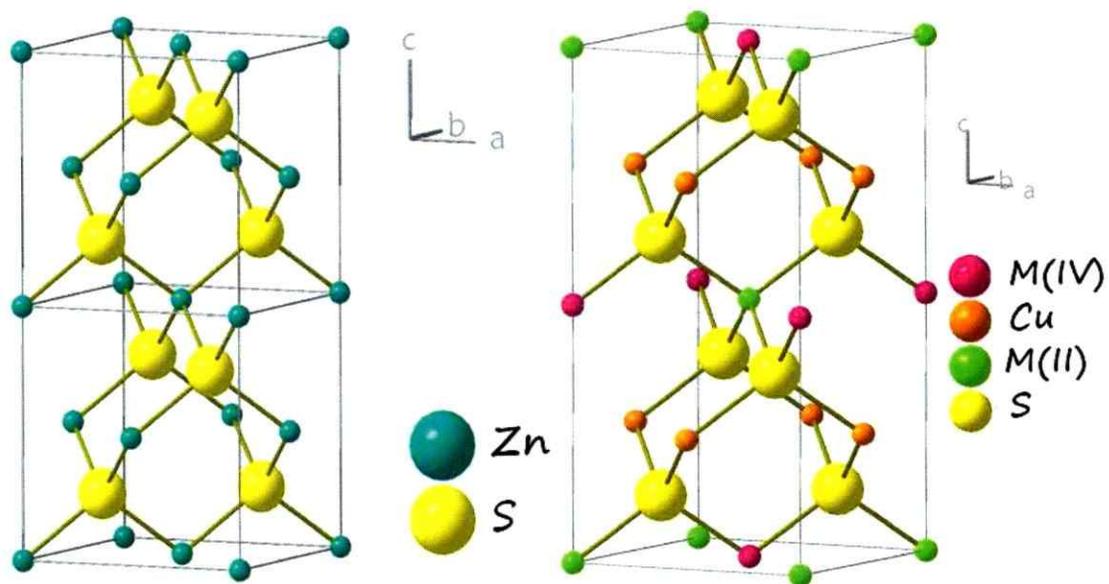


Figura 1.9 Blenda de Zinc, ZnS cubico (izquierda) y Estannita, $Cu_2M^I M^{IV} S_4$ tetragonal de grupo espacial $I42m$ (derecha)

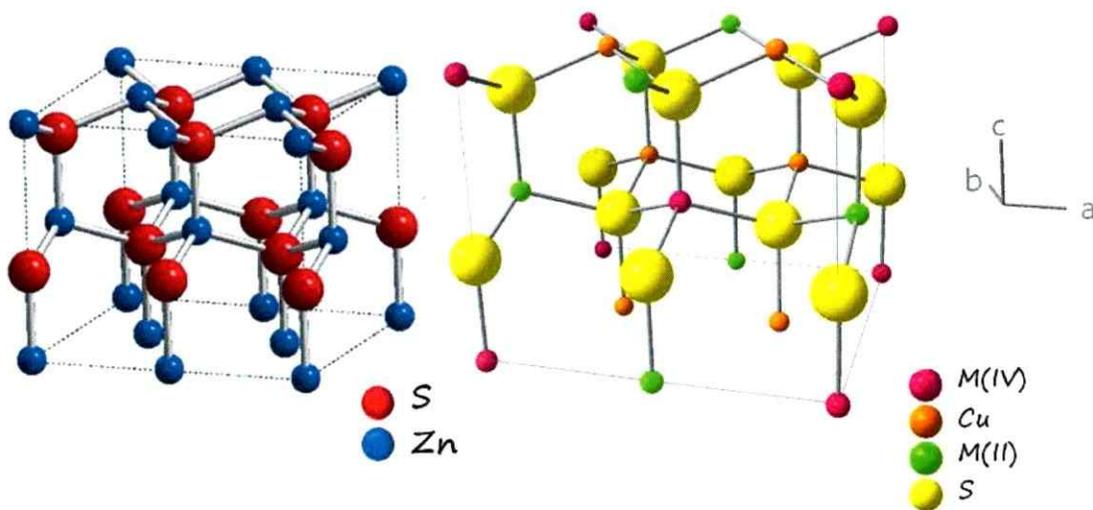


Figura 1.10 Blenda de Zinc, ZnS hexagonal (izquierda) y Briartita, $Cu_2M^I M^{IV} S_4$ ortorrómbica de grupo espacial $Pmn2_1$ (derecha)

Se ha mostrado que la relación de los tamaños de los diferentes tetraedros juega un rol importante con respecto a la estructura resultante. Estos sulfuros cuaternarios

$\text{Cu}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{X}_4$ corresponden a semiconductores independientes del tipo de estructura que presenten, o Blenda de Zinc o Wurtzita. Por otro lado, hay evidencias que estos compuestos pueden evolucionar de antiferromagnéticos a ferromagnéticos cuando se incorpora un catión paramagnético en la estructura.

Casi veinte años después, en 1997, Fries y Shapira [39], realizan medidas de magnetización y difracción de neutrones en un monocristal de $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$, confirmando que el grupo espacial es $I\bar{4}2m$ con estructura de Estannita (derivada de la Blenda de Zinc); cuyo ordenamiento es antiferromagnético a baja temperatura. La temperatura de Néel es $T_N = 8,8$ K. El grupo de Bernardini [40], en el año 2000, profundizó el estudio magnético de $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ (Estannita $I\bar{4}2m$) y $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (Kesterita $I\bar{4}$). A partir de los resultados experimentales de las medidas magnéticas y de difracción de neutrones, los autores concluyen que no hay evidencias para que existan dos subredes magnéticas, como lo propuesto por Hall y colaboradores en 1978. El último estudio magnético de esta familia fue realizado en 2004, por Caneschi y colaboradores [41] sobre el análogo sintético de la Estannita, con el fin de caracterizar la transición antiferromagnética a baja temperatura, confirmando este ordenamiento, el cual se presenta en un gran rango de escala. Además se observó un incremento de la anisotropía magnética y la interacción de intercambio respecto del análogo con Mn.

El reciente estudio teórico de Nénert y Palstra [21], muestra usando argumentos de simetría que varios miembros de la familia $\text{Cu}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{S}_4$ son prometedores candidatos multiferroicos. Discuten en detalle $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ el cual puede ser considerado como un nuevo material ferroeléctrico magnéticamente inducido. Además realizan cálculos en $\text{Cu}_2\text{MnSiS}_4$, $\text{Cu}_2\text{FeSiS}_4$ y $\text{Cu}_2\text{MnGeS}_4$ para estimar su posible temperatura de transición ferroeléctrica concluyendo que estos sulfuros cuaternarios son buenos candidatos magnetoeléctricos. Los autores esperan que su estudio pueda estimular investigaciones experimentales en la familia $\text{Cu}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{S}_4$ y en particular en las propiedades dieléctricas de ellos.

En este trabajo de tesis se propone investigar la posibilidad de obtener materiales que sean magnetoeléctricos, se espera encontrar un acoplamiento de los momentos magnético y eléctrico en las fases tipo $\text{Cu}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{S}_4$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$; $\text{M}^{\text{IV}} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$). Uno de los aspectos novedosos propuestos en esta tesis es la formación de soluciones sólidas del tipo $\text{Cu}_2(\text{M}^{\text{II}}_{1-x}\text{M}'^{\text{II}}_x)\text{SiS}_4$, $\text{Cu}_2(\text{M}^{\text{II}}_{1-x}\text{M}'^{\text{II}}_x)\text{GeS}_4$ y $\text{Cu}_2(\text{M}^{\text{II}}_{1-x}\text{M}'^{\text{II}}_x)\text{SnS}_4$, donde la presencia de los cationes Mn^{2+} , Fe^{2+} y Co^{2+} en la estructura, podría producir el acoplamiento magnetoeléctrico. Especial atención tendrán las nuevas estructuras cristalinas formadas, con el fin de profundizar en su análisis estructural.

1.2 Hipótesis

La idea central de esta tesis es preparar nuevos materiales multiferroicos. Las hipótesis planteadas son:

a. La estructura cristalina de las fases propuestas depende del catión M^{IV} . Estas fases presentan superestructuras tipo Wurtzita, ortorrómbica si M^{IV} es Si o del tipo Esfalerita (Blenda de Zinc) tetragonal cuando M^{IV} es Sn y cuando M^{IV} es Ge son ortorrómbicas o tetragonal.

b. El ordenamiento magnético que tendrá cada sulfuro cuaternario está directamente relacionado con el tipo de estructura cristalina. Así, si la fase es tipo Esfalerita será antiferromagnética y si la fase es del tipo Wurtzita será ferromagnético. Además se espera que estos materiales presenten carácter dieléctrico.

1.3 Objetivo General

La síntesis de materiales en estado sólido y su caracterización, contribuye a construir un gran conjunto de conocimientos que añaden información sobre la síntesis de nuevos materiales con un complejo conjunto de propiedades que puedan satisfacer las necesidades actuales de multifuncionalidad. En este sentido, el objetivo general de este proyecto es la síntesis de nuevos compuestos en que los ordenamientos magnéticos y ferroeléctricos coexistan (efecto magnetoelectrico). Este acoplamiento es muy deseable con el fin de obtener dispositivos basados en el mutuo control de este tipo de estados.

1.4 Objetivos Específicos

- a. Sintetizar nuevas fases cristalinas basadas en los sistemas del tipo $\text{Cu}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{S}_4$. Estos calcogenuros cuaternarios no centrosimétricos estarán formados por cationes M^{II} que corresponden a metales de transición con estado de oxidación 2+ del tipo d^5 , d^6 y d^7 (Mn, Fe y Co), mientras que el M^{IV} de estado de oxidación 4+ son Si, Ge y Sn. Sintetizar nuevas soluciones sólidas del tipo $\text{Cu}_2\text{Mn}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{SnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{Fe}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{SnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{Co}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{SnS}_4$ y $\text{Cu}_2\text{Mn}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{GeS}_4$ con $x = 0.2 - 0.8$.
- b. Caracterizar los productos de reacción mediante: análisis elemental (EDX), determinación estructural por difracción de rayos X (DRX), análisis térmico (ATD, ATG) y espectroscopia Raman. Evaluar si la combinación de los elementos que los componen, es adecuada para la obtención de fases estables.
- c. Estudiar las propiedades eléctricas de las fases a través de la aplicación de corriente continua (método de Van der Pauw) y alterna (espectroscopia de impedancia compleja), para establecer si corresponden a materiales ferroeléctricos y determinar su temperatura crítica. Estudiar las propiedades magnéticas por mediciones de susceptibilidad magnética a campo y temperatura variable, para determinar el tipo de ordenamiento que presenta, en la búsqueda de ferromagnetismo, obteniendo su temperatura de Curie.
- d. Estudiar el efecto del tamaño de los cationes en la estructura y su relación con las propiedades físicas obtenidas. Establecer en que fases es posible obtener el acoplamiento magnetoelectrónico.

TÉCNICAS Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

- 2.1 Preparación de Sulfuros Cuaternarios
- 2.2 Técnicas de Caracterización
- 2.3 Propiedades Magnéticas
- 2.4 Propiedades Eléctricas

2.1 Preparación de Sulfuros Cuaternarios

La preparación de estas fases se realizó por medio de reacciones en estado sólido. Es la técnica más importante en la preparación de calcogenuros sólidos policristalinos, tanto en forma de polvos como en sólidos densificados. Esta técnica es conocida como método cerámico a alta temperatura, consiste en la reacción en estado sólido de sus elementos y precursores. Estas reacciones se realizan en ampollas de cuarzo selladas en atmósfera inerte y a presión reducida. En cuanto al tratamiento térmico, es fundamental lograr encontrar las condiciones óptimas para conjugar las variables de temperatura y tiempo.

2.2 Técnicas de Caracterización

2.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido MEB-EDX y Análisis Elemental

Para estudiar la homogeneidad, pureza y establecer las estequiometrías de los productos de reacción, se utilizó microscopía electrónica de barrido (MEB) en un equipo JEOL 6400, con detector de energía dispersiva de rayos X (EDX) Oxford Link Isis. Los análisis se llevaron a cabo mediante un muestreo general y puntual. Se obtuvieron imágenes de electrones secundarios (ES) y retrodispersados (ER). Las imágenes ER se utilizaron para determinar la distribución de metales pesados en los productos obtenidos. Estas medidas fueron realizadas en el Laboratorio de Microscopía Electrónica de la Universidad de Santiago de Chile.

Se utilizó un equipo FE-SEM FEI Nova NANOSEM 230, en el Instituto de Ciencia de los Materiales de Madrid (CSIC), para el estudio de las fracturas de las cerámicas utilizadas en la caracterización eléctrica de los sulfuros cuaternarios. Este equipo pertenece a una nueva generación de microscopios SEM que trabajan utilizando

como fuente de electrones un cañón de emisión de campo (Field Emission Gun, FEG) que proporcionan haces de electrones de alta y baja energía más focalizados, que permite mejorar la resolución espacial, minimizar las cargas sobre el espécimen a observar, causando además menos daños en muestras sensibles.

2.2.2 Difracción de Rayos-X

Los difractogramas de difracción de Rayos-X (DRX) en muestras de polvo policristalino, fueron obtenidos utilizando un difractómetro SIEMENS D5000 equipado con ánodo de cobre ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.54098 \text{ \AA}$) y un filtro de níquel. El equipo opera a 40kV y 40 mA en un rango de $2^\circ < 2\theta < 80^\circ$ con un paso de $0.05^\circ/\text{s}$, donde se identificaron los productos de reacción.

Cristales con dimensiones apropiadas ($\sim 0.02 \times 0.03 \times 0.05 \text{ mm}^3$), fueron medidos en difractómetros Kappa CCD Noius y APEXII AXS-Bruker, ambos equipados con detector de área (plataforma CCD) y un criostato de nitrógeno (80 - 370 K). Los equipos operan a 50 kV y 40 mA con radiación de $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) y monocromador de grafito. La recolección de datos se realizó utilizando el programa Bruker SMART (BRUKER 1996). En la reducción, solución y refinamiento de datos experimentales se usó el programa SHELXS-97 (Sheldrick, 1997). Para la visualización gráfica de las estructuras cristalinas se utilizó el programa Diamond 3.0 (Branderburg K., 2011)

La difracción de polvo policristalino y la difracción de monocristales se realizó en el Centro de Difracción de Rayos X, Institut des Sciences Chimiques de Rennes, UMR 6226, Université de Rennes 1, France.

2.2.3 Análisis Termogravimétrico y Termodiferencial

Con el fin de obtener información acerca de la estabilidad térmica y de la posible existencia de transiciones de fase en los materiales sintetizados, se realizaron análisis termodiferencial (ATD) y análisis termogravimétrico (ATG) en atmósfera de argón. Las medidas se llevaron a cabo en un equipo Simultaneous Thermal Analysis, NETZSCH STA 409, en el Servicio de Caracterización de Materiales de la Comisión Chilena de Energía Nuclear.

2.2.4 Espectroscopia Raman

Los espectros Raman fueron registrados en el Laboratorio de Espectroscopia Vibracional de la Universidad de Chile. Se utilizó un equipo micro-Raman Renishaw RM1000 con detectores CCD (Charge-Coupled Device) refrigerado por aire y equipado con un microscopio Leica LM/PM, usando una red de 1800 líneas/mm. La línea láser de excitación utilizada fue 633 nm. La señal fue calibrada utilizando como patrón la línea espectral a 633 cm^{-1} del silicio y un lente óptico con aumento de 50x. La intensidad del láser fue cercana a 2 mW. La resolución espectral es de 4 cm^{-1} y los espectros se registraron empleando 3 barridos espectrales de 20 s. Los espectros se registraron entre 100 y 800 cm^{-1} y permiten establecer el tipo de vibraciones presentes en cada fase.

2.3 Propiedades Magnéticas

Las mediciones magnéticas se llevaron a cabo en muestras policristalinas de los sulfuros cuaternarios, las cuales fueron comprimidas con 2 toneladas de presión para formar pastillas de 5 mm de diámetro. El equipo utilizado fue un magnetómetro SQUID Quantum Design MPMS XL5 y las condiciones de medida fueron temperaturas entre 2 y

400 K, bajo diferentes campos aplicados (500 OE para ciclos zero field cooled/field cooled (ZFC/FC), 10 kOe para susceptibilidad magnética y para los ciclos de magnetización $M(H)$ entre +50 y -50 kOe medidos a 2 K. Estas mediciones se realizaron en el grupo de Chimie du Solide et Matériaux, Institut des Sciences Chimiques de Rennes, UMR 6226, Université de Rennes 1, Francia.

2.4 Propiedades Eléctricas

Se completa esta investigación con el estudio de las propiedades eléctricas en el grupo de Electrocerámicas para las Tecnologías de la Información del Instituto de Ciencia de los Materiales de Madrid (CSIC). El montaje experimental consiste en una celda de medición, diseñada para trabajar en un amplio rango de temperatura, con una cabeza de latón refrigerada con agua donde se encuentran las conexiones del termopar y los contactos de la muestra. La refrigeración evita que la celda de medición se deforme a altas temperaturas. El porta muestras usado consta de cuatro hilos de Pt, aislados por camisas de alúmina, que acaban unidos en una planchas de platino que sirven de electrodos de contacto sobre la muestra para mejorar el contacto. El conjunto queda encerrado en un tubo de alúmina que puede alcanzar hasta 1200 °C sin deformarse y se tapa con un tubo de Pt que sirve de pantalla farádica.

Los cuatro terminales de este porta muestras se conectan a un analizador de impedancias HP-4194A trabajando en un modo impedancia-fase. Las medidas se realizan midiendo para cada temperatura a diferentes frecuencias (entre 100 Hz y 5 MHz). El analizador se conecta a un computador para su control y volcado de datos mediante una interfase GPIB, Norma IEEE 488. Para el calentamiento se usa un horno tubular comercial de la marca de la marca Seven Furnace Limited de 500 W de potencia que alcanza temperaturas de hasta 1200 °C. Para la medida de las temperaturas se utiliza un controlador de la marca Eurotherm que realiza un control de la señal de salida tipo PID (proporcional, integrativo y diferencial) para conseguir un ajuste suave al proceso

de la respuesta del horno. Mediante los ajustes de los parámetros de PID se consigue una precisión de la temperatura de ± 0.5 °C. Para programar y almacenar los datos se emplean dos computadores personales IBM. Las medidas de los sulfuros cuaternarios se realizaron en pastillas densificadas, desde 77 a 500 K, empleando 13 frecuencias de 100 Hz a 1 MHz.

Pastillas de los sulfuros cuaternarios sin densificar, se utilizaron para determinar por medio del método de Van de Pauw o método de cuatro puntas, la resistividad y por ende la conductividad entre 90 y 263 K. Los fundamentos de este método se encuentran en el anexo 8.3.

RESULTADOS Y DISCUSION

- 3.1 Síntesis y Caracterización de Sulfuros Cuaternarios
- 3.2 Procesado de cerámicas para medidas dieléctricas
- 3.3 Análisis Estructural
- 3.4 Propiedades Magnéticas
- 3.5 Propiedades Eléctricas

3.1 Síntesis y Caracterización de Sulfuros Cuaternarios

3.1.1 Síntesis

En este proyecto de tesis, se planificó trabajar en la síntesis de las fases cristalinas tipo $\text{Cu}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{S}_4$ y las soluciones sólidas derivadas de estas familias; donde se combinen los metales de transición M^{II} , para este fin, fue necesario explorar las condiciones de síntesis y así poder optimizar el método de preparación.

El primer método utilizado durante el inicio de este proyecto de tesis para la síntesis de las fases cristalinas tipo $\text{Cu}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{S}_4$, fue el método de transporte en fase vapor. El procedimiento experimental consiste en la reacción en estado sólido de los elementos puros en polvo (99.99%) en cantidades estequiométricas con un agente transportador gaseoso como el $\text{I}_2(\text{s})$ dentro de ampollas de cuarzo (-17 cm y ϕ -1 cm) selladas en atmosfera inerte de argón a presión reducida. En la figura 3.1, se muestra un esquema de la línea de vacío necesaria para preparar estas ampollas. La línea construida con material de vidrio, consiste en un sistema unificado, compuesto por una bomba de vacío, una trampa de mercurio, dos trampas con azufre y un cilindro de argón extra puro, que están conectados a una red para vacío y una red de argón respectivamente.

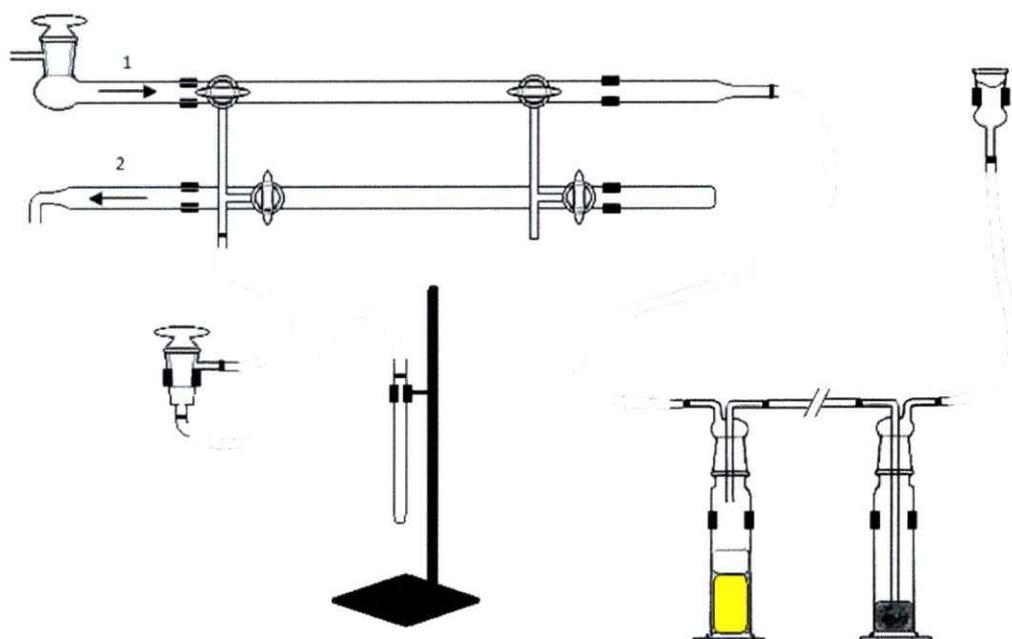


Figura 3.1 Línea de vacío para la preparación de las ampollas (1: red de argón extra puro; 2: red de vacío).

Estas ampollas se sitúan en un horno horizontal con dos zonas que permite un gradiente de temperatura de alrededor de 100°C entre los extremos. La purificación de los productos se realiza por calentamiento a presión reducida y atmósfera inerte entre $100\text{-}150^{\circ}\text{C}$ por ~ 6 horas (ver tabla 3.1). El método depende de la existencia de un equilibrio reversible entre los elementos puros, el yodo y el producto de reacción. Por este método fue posible obtener las fases propuestas, pero fue descartado por la poca cristalinidad que presentaron las fases.

El segundo método empleado fue el método cerámico a alta temperatura con un doble proceso térmico. El procedimiento experimental al igual que en el caso anterior, consiste en la reacción en estado sólido de los elementos puros en polvo en cantidades estequiométricas dentro de ampollas de cuarzo (~ 11 cm y ϕ -1 cm), las cuales están selladas en atmósfera inerte de argón a presión reducida. Estas ampollas fueron calentadas en hornos tubulares verticales que favorecen la difusión de los elementos. Los

programas de temperatura se presentan en la tabla 3.1. La mayoría de ellos utilizó un calentamiento rápido, manteniendo la temperatura máxima por más de 48 horas y las ampollas de reacción también se enfriaron con rapidez. Para el segundo proceso térmico o "recocido" de los productos de reacción, fue necesario moler y pastillar el material sólido, para luego ubicar dichas pastillas en ampollas de cuarzo de un menor tamaño (aproximadamente 9 cm), las cuales fueron calentadas en hornos tubulares, con un calentamiento con una menor rapidez y se mantuvo por un lapso de tiempo más corto y a una temperatura más baja. Finalmente se enfriaron lentamente. Este segundo método se descartó, debido a que, se obtuvo mezclas de productos, constituidos mayoritariamente por las fases cuaternarias propuestas además de impurezas ternarias ($\text{Cu}_2\text{M}^{\text{II}}\text{S}_2$) y binarias ($\text{M}^{\text{IV}}\text{S}_2$).

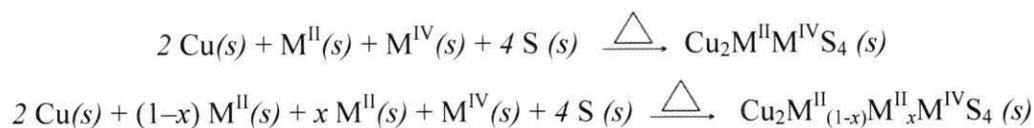
Tabla 3.1 Algunas de las condiciones de reacción empleadas en los distintos métodos explorados para la síntesis de $\text{Cu}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{S}_4$ y las soluciones sólidas $\text{Cu}_2\text{M}^{\text{II}}_{(1-x)}\text{M}^{\text{IV}}_x\text{S}_4$

Métodos	Velocidad de Calentamiento	Temperatura de Reacción	Tiempo de Reacción	Velocidad de Enfriamiento
I (Trasporte de Yodo)	↑ 50°C/h	800°C y 650°C	168 h	↓ 20°C/h
II (Cerámico + Recocido)	↑ 300°C/h	900°C	48 h	↓ 300°C/h
	↑ 150°C/h	700°C	102 h	↓ 12°C/h
III (Cerámico con Quenching N ₂)	↑ 120°C/h	850°C	72 h	↓ Quenching

El tercer método y finalmente el elegido para sintetizar todas las fases propuestas en este proyecto de tesis, es una variación del segundo método. Este consistió en hacer reaccionar en estado sólido los elementos puros en polvo en cantidades estequiométricas

dentro de ampollas de cuarzo (-10 cm y ϕ -1 cm), las cuales fueron selladas en atmósfera inerte de argón a presión reducida. Estas ampollas también fueron calentadas en hornos tubulares. Dentro de este método los programas empleados de temperatura, implicaron velocidades de calentamiento entre 120–180°C/h hasta llegar a una temperatura máxima de 850°C, la cual fue mantenida por más de 72h; para luego enfriar violentamente en nitrógeno líquido a lo cual se denominará “quenching” (ver tabla 3.1). Esto permitió estabilizar y obtener los sulfuros cuaternarios propuestos, que resultaron ser metaestables, debido que a temperaturas menores se estabilizan otras fases ternarias más estables, como queda de manifiesto en los análisis térmicos que se discutirán más adelante.

Las ecuaciones generales de las fases antes mencionadas corresponden a:



3.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido MEB-EDX y Análisis Elemental:

Se obtuvieron fases puras y homogéneas utilizando el método III de síntesis, como puede verse en las figuras 3.2 y 3.3, es posible observar las imágenes SEM de electrones retrodispersados de cada una de las fases obtenidas, con diferentes aumentos, de las cuales se puede observar una única tonalidad, lo cual nos indica que los metales pesados se encuentran distribuidos de manera homogénea en el material. También se pueden apreciar formas definidas para todas las fases y que los granos del material tienen por lo menos un par de caras (microcristales), los tamaños de los granos oscilan entre 20 y 40 μm . Cabe destacar que estas imágenes se tomaron en el material policristalino, sin ser previamente molido, es decir, tal como se obtienen estos sulfuros cuaternarios desde la reacción.

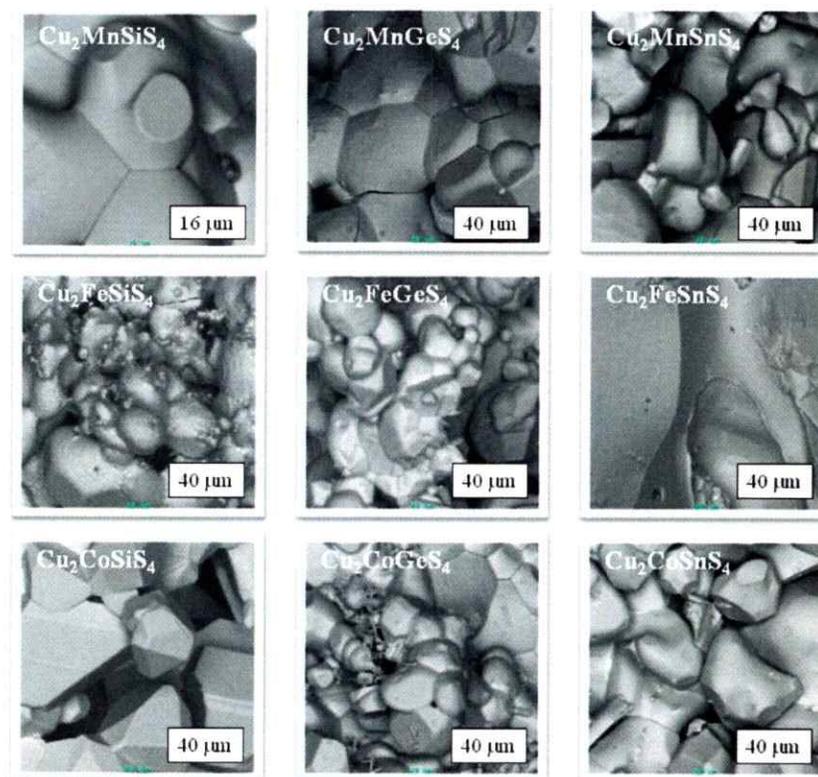


Figura 3.2 Imágenes de electrones retrodispersados (ER) del material policristalino homogéneo de los sulfuros cuaternarios $\text{Cu}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{S}_4$

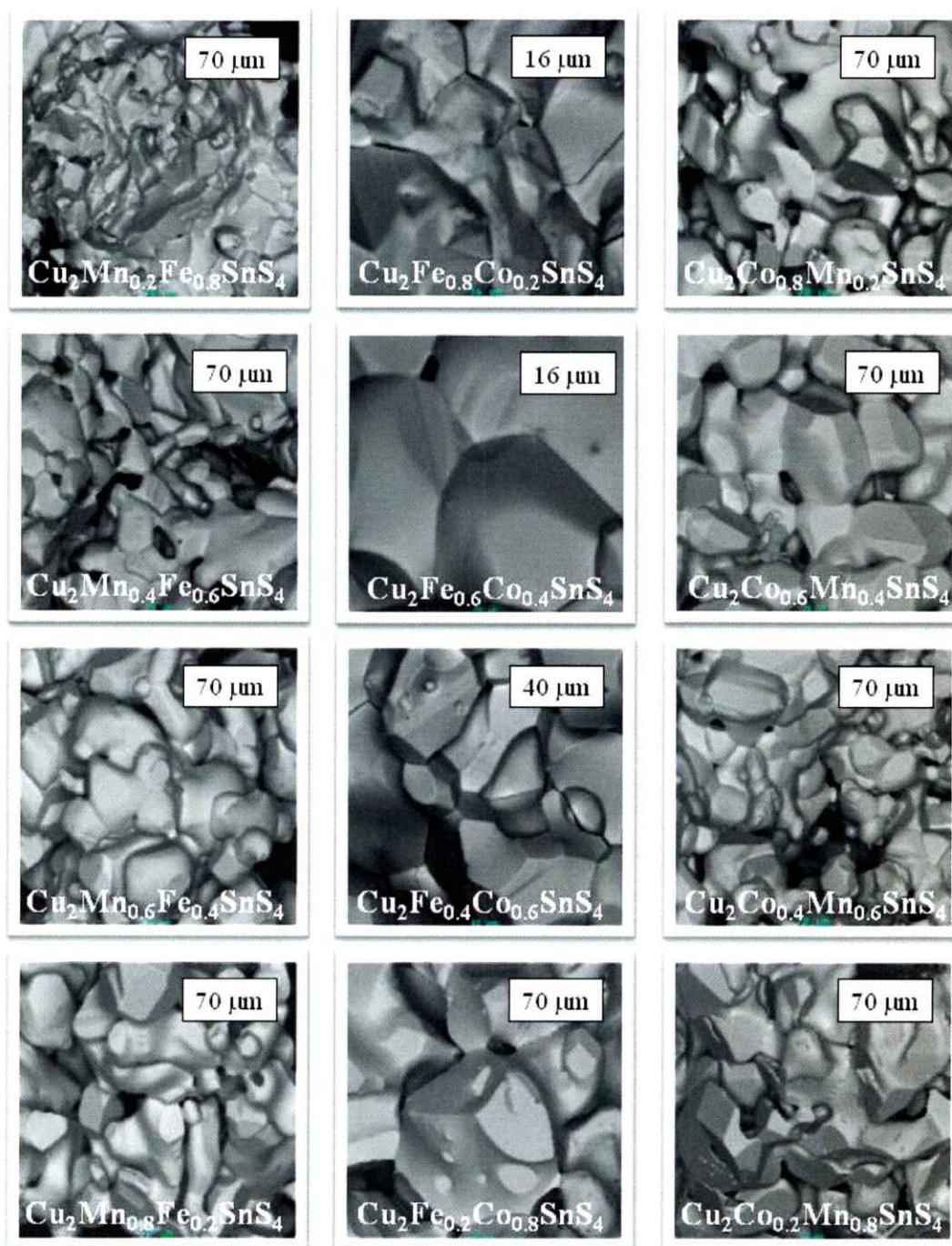


Figura 3.3 Imágenes electrones retrodispersados (ER) del material policristalino homogéneo de las soluciones sólidas $\text{Cu}_2\text{M}^I_{(1-x)}\text{M}^I_x\text{SnS}_4$

Los resultados de la microscopía electrónica de barrido MEB-EDX son presentados en las tablas 3.2, 3.3 y 3.4. El porcentaje en masa experimental representa el promedio de las medidas obtenidas del muestreo general y puntual de cada compuesto. Para todas las composiciones los porcentajes en masa teórico en comparación con los porcentajes en masa experimental coinciden, lo cual permite corroborar la homogeneidad y estequiometría de las fases sintetizadas.

Tabla 3. 2 Porcentajes en masa teórico/ Porcentajes en masa experimentales de las fases $Cu_2M^{II}M^{IV}S_4$

Fase	Cu	Mn	Si	Ge	Sn	S	Experimental
Cu_2MnSiS_4	37.5/39.4	16.2/18.8	8.3/6.8	---	---	37.8/35.0	$Cu_{2.09}Mn_{1.16}Si_{0.82}S_{3.69}$
Cu_2MnGeS_4	33.5/34.0	14.3/13.0	---	18.9/18.9	---	33.3/34.1	$Cu_{2.05}Mn_{0.91}Ge_{0.99}S_{4.07}$
Cu_2MnSnS_4	29.8/30.2	12.8/13.5	---	---	27.7/26.8	29.9/29.5	$Cu_{2.10}Mn_{1.09}Sn_{1.00}S_{4.07}$

Fase	Cu	Mn	Si	Ge	Sn	S	Experimental
Cu_2FeSiS_4	37.6/38.2	16.5/15.4	8.3/8.1	---	---	37.8/38.3	$Cu_{2.04}Fe_{0.94}Si_{0.98}S_{4.05}$
Cu_2FeGeS_4	33.1/31.6	14.6/15.9	---	18.9/17.9	---	33.4/34.6	$Cu_{1.91}Fe_{1.09}Ge_{0.95}S_{4.14}$
Cu_2FeSnS_4	29.6/29.1	13.0/12.9	---	---	27.6/28.4	29.8/29.6	$Cu_{1.98}Fe_{1.00}Sn_{1.03}S_{3.99}$

Fase	Cu	Co	Si	Ge	Sn	S	Experimental
Cu_2CoSiS_4	37.1/37.3	17.2/18.4	8.2/7.1	---	---	37.5/37.2	$Cu_{2.01}Co_{1.07}Si_{0.86}S_{3.97}$
Cu_2CoGeS_4	32.8/31.3	15.2/15.2	---	18.8/20.6	---	33.2/32.9	$Cu_{1.91}Co_{0.99}Ge_{1.09}S_{3.97}$
Cu_2CoSnS_4	29.4/30.7	13.6/12.1	---	---	27.4/27.9	29.6/29.3	$Cu_{2.35}Co_{1.12}Sn_{0.98}S_{3.98}$

Tabla 3. 3 Porcentajes en masa teórico/ Porcentajes en masa experimentales de las soluciones sólidas $Cu_2Mn_{(1-x)}Co_xGeS_4$

Soluciones Sólidas $Cu_2Mn_{(1-x)}Co_xGeS_4$

Fase	Cu	Mn	Co	Ge	S	Experimental
$Cu_2Mn_{0.6}Co_{0.4}GeS_4$	33.1/33.5	8.6/8.4	6.1/5.7	18.9/18.7	33.4/33.7	$Cu_{2.05}Mn_{0.58}Co_{0.37}Ge_{0.94}S_{4.04}$
$Cu_2Mn_{0.8}Co_{0.2}GeS_4$	33.1/32.9	11.5/11.1	3.1/3.2	18.9/19.1	33.4/33.6	$Cu_{1.99}Mn_{0.64}Co_{0.36}Ge_{1.01}S_{4.02}$

Tabla 3. 4 Porcentajes en masa teórico/ Porcentajes en masa experimentales de las soluciones sólidas $Cu_2M^{II}_{(1-x)}M^{II}_xSnS_4$

Soluciones Sólidas $Cu_2Mn_{(1-x)}Fe_xSnS_4$

Fase	Cu	Mn	Fe	Sn	S	Experimental
$Cu_2Mn_{0.2}Fe_{0.8}SnS_4$	29.6/29.4	2.6/2.5	10.5/10.5	27.6/27.3	29.9/30.3	$Cu_{2.01}Mn_{0.20}Fe_{0.82}Sn_{1.00}S_{4.01}$
$Cu_2Mn_{0.4}Fe_{0.6}SnS_4$	29.6/29.7	5.1/4.8	7.8/8.1	27.6/27.9	29.9/29.5	$Cu_{1.99}Mn_{0.37}Fe_{0.62}Sn_{1.00}S_{3.91}$
$Cu_2Mn_{0.6}Fe_{0.4}SnS_4$	29.6/29.9	7.7/7.6	5.2/5.3	27.6/27.5	29.9/29.7	$Cu_{2.05}Mn_{0.60}Fe_{0.41}Sn_{1.00}S_{4.03}$
$Cu_2Mn_{0.8}Fe_{0.2}SnS_4$	29.6/29.3	10.2/10.5	2.6/2.4	27.6/27.8	29.9/30.0	$Cu_{1.97}Mn_{0.82}Fe_{0.18}Sn_{1.00}S_{4.00}$

Soluciones Sólidas $Cu_2Fe_{(1-x)}Co_xSnS_4$

Fase	Cu	Fe	Co	Sn	S	Experimental
$Cu_2Fe_{0.2}Co_{0.8}SnS_4$	29.4/29.4	2.6/3.0	10.9/10.8	27.5/27.4	29.7/29.4	$Cu_{1.99}Fe_{0.23}Co_{0.79}Sn_{1.00}S_{3.96}$
$Cu_2Fe_{0.4}Co_{0.6}SnS_4$	29.4/29.6	5.2/5.8	8.2/8.6	27.5/27.8	29.7/28.2	$Cu_{2.01}Fe_{0.45}Co_{0.63}Sn_{1.02}S_{3.80}$
$Cu_2Fe_{0.6}Co_{0.4}SnS_4$	29.5/29.6	7.8/7.9	5.5/5.2	27.5/27.7	29.8/29.6	$Cu_{2.01}Fe_{0.62}Co_{0.38}Sn_{1.01}S_{3.98}$
$Cu_2Fe_{0.8}Co_{0.2}SnS_4$	29.5/29.9	10.4/10.3	2.7/2.6	27.6/30.0	29.8/28.2	$Cu_{2.03}Fe_{0.81}Co_{0.19}Sn_{1.09}S_{3.79}$

Soluciones Sólidas $Cu_2Mn_{(1-x)}Co_xSnS_4$

Fase	Cu	Mn	Co	Sn	S	Experimental
$Cu_2Mn_{0.2}Co_{0.8}SnS_4$	29.4/29.3	2.5/2.6	10.9/10.8	27.5/27.1	29.7/30.2	$Cu_{1.96}Mn_{0.20}Co_{0.78}Sn_{1.00}S_{4.06}$
$Cu_2Mn_{0.4}Co_{0.6}SnS_4$	29.5/30.0	5.1/5.2	8.2/8.1	27.5/27.0	29.7/29.7	$Cu_{2.08}Mn_{0.42}Co_{0.60}Sn_{1.00}S_{4.08}$
$Cu_2Mn_{0.6}Co_{0.4}SnS_4$	29.5/29.4	7.7/8.2	5.5/4.8	27.6/27.6	29.8/30.0	$Cu_{1.99}Mn_{0.64}Co_{0.35}Sn_{1.00}S_{4.03}$
$Cu_2Mn_{0.8}Co_{0.2}SnS_4$	29.6/29.9	10.2/9.5	2.8/3.6	27.6/27.1	29.8/29.9	$Cu_{2.07}Mn_{0.76}Co_{0.28}Sn_{1.00}S_{4.09}$

3.1.3 Difracción de Rayos X

Los diagramas de polvo experimentales obtenidos (ver figuras 3.4, 3.5 y 3.6), se compararon con el patrón de difracción calculado de la Estannita (grupo espacial $I\bar{4}2m$), que es un mineral natural cuya composición es Cu_2FeSnS_4 . Este mineral, a su vez es isoestructural a la Esfalerita o Blenda de Zinc, ZnS . Para el caso de los compuestos con estructura cristalina tipo Wurtzita, se compararon el patrón de difracción calculado de la Wurtz-Estannita Cu_2MnSiS_4 (grupo espacial $Pmn2_1$). Los diagramas experimentales de las fases se encuentran ubicados en la parte superior, mientras que el diagrama de referencia respectivo, se presenta en posición invertida para realizar un análisis de correspondencia de las señales. La tabla 3.5, resume el tipo de sistema cristalino que se obtuvo del análisis de los DRX para las fases $Cu_2M^{II}M^{IV}S_4$ cuando se combinan los diferentes cationes M^{II} con M^{IV} .

Tabla 3.5 Sistema cristalino de los sulfuros cuaternarios tipo $Cu_2M^{II}M^{IV}S_4$ ($M^{II} = Mn, Fe, Co$; $M^{IV} = Si, Ge, Sn$)

	Manganeso	Hierro	Cobalto
Silicio	Wurtzita	Wurtzita	Blenda
Germanio	Wurtzita	Blenda	Blenda
Estaño	Blenda	Blenda	Blenda

En los difractogramas experimentales se puede observar que existe una clara correspondencia de las señales con respecto a la referencia utilizada. Para los casos donde hay un corrimiento de las señales hacia valores de 2θ mayores, se debe a que los átomos de la fase obtenida tienen un radio iónico menor que el correspondiente átomo de la fase de referencia (ver tabla 3.6). Por ejemplo, para Cu_2FeGeS_4 , las señales se encuentran desplazadas en comparación con la Estannita (Cu_2FeSnS_4) por efecto del menor tamaño del Germanio versus el Estaño (figura 3.5). Para los casos de Cu_2CoSiS_4 y Cu_2CoGeS_4 , el desplazamiento se debe tanto por los cationes divalentes de transición y

de los metales del grupo IVA que son más pequeños que el Hierro y Estaño presentes en el patrón de referencia (figura 3.6).

Tabla 3. 6 *Radios iónicos de Cu^+ , cationes divalentes de metales de transición y metales tetravalentes del grupo 4, para entornos tetraédricos de alto spin [Shannon1976]*

Ion	Cu^+	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Si^{4+}	Ge^{4+}	Sn^{4+}
Radio en Å	0.46	0.66	0.63	0.58	0.26	0.39	0.55

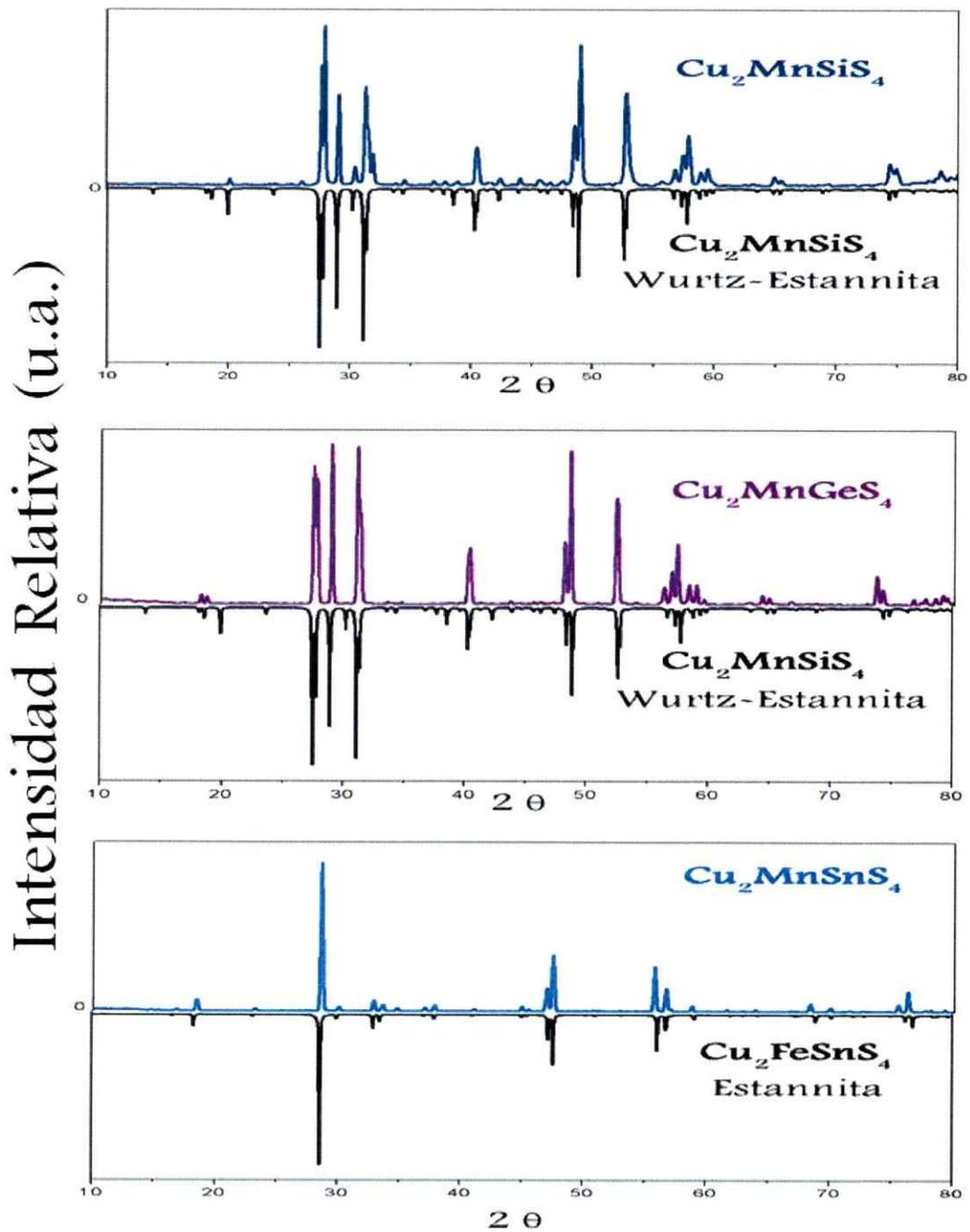


Figura 3.4 Cuadro comparativo de los difractogramas de polvo de las fases $\text{Cu}_2\text{MnM}^{\text{IV}}\text{S}_4$ (M^{IV} : Si y Ge, ortorrómbicos; Sn, tetragonal)

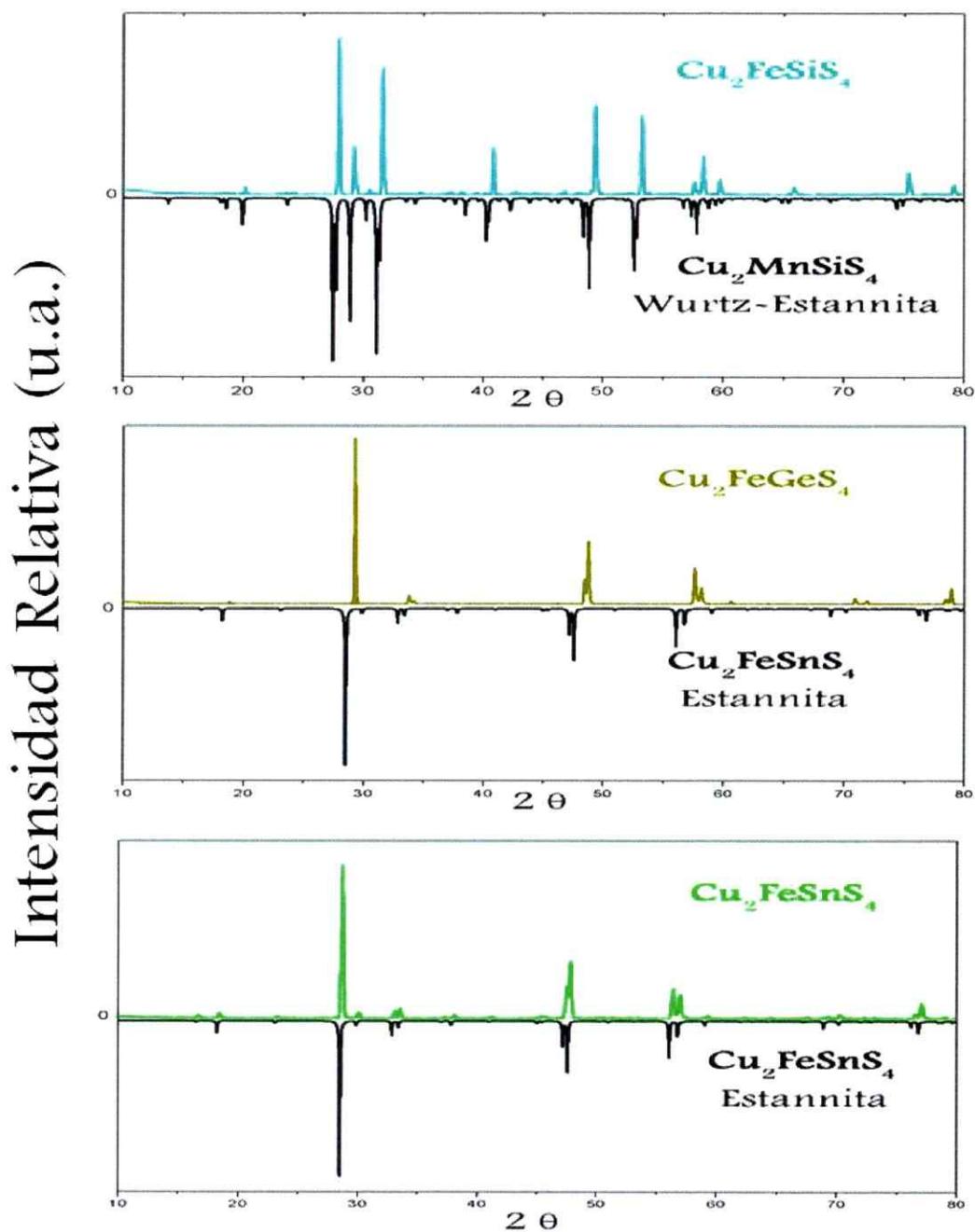


Figura 3.5 Cuadro comparativo de los difractogramas de polvo de las fases $\text{Cu}_2\text{FeM}^{\text{IV}}\text{S}_4$ (M^{IV} : Si, ortorrómbico; Ge y Sn, tetragonales)

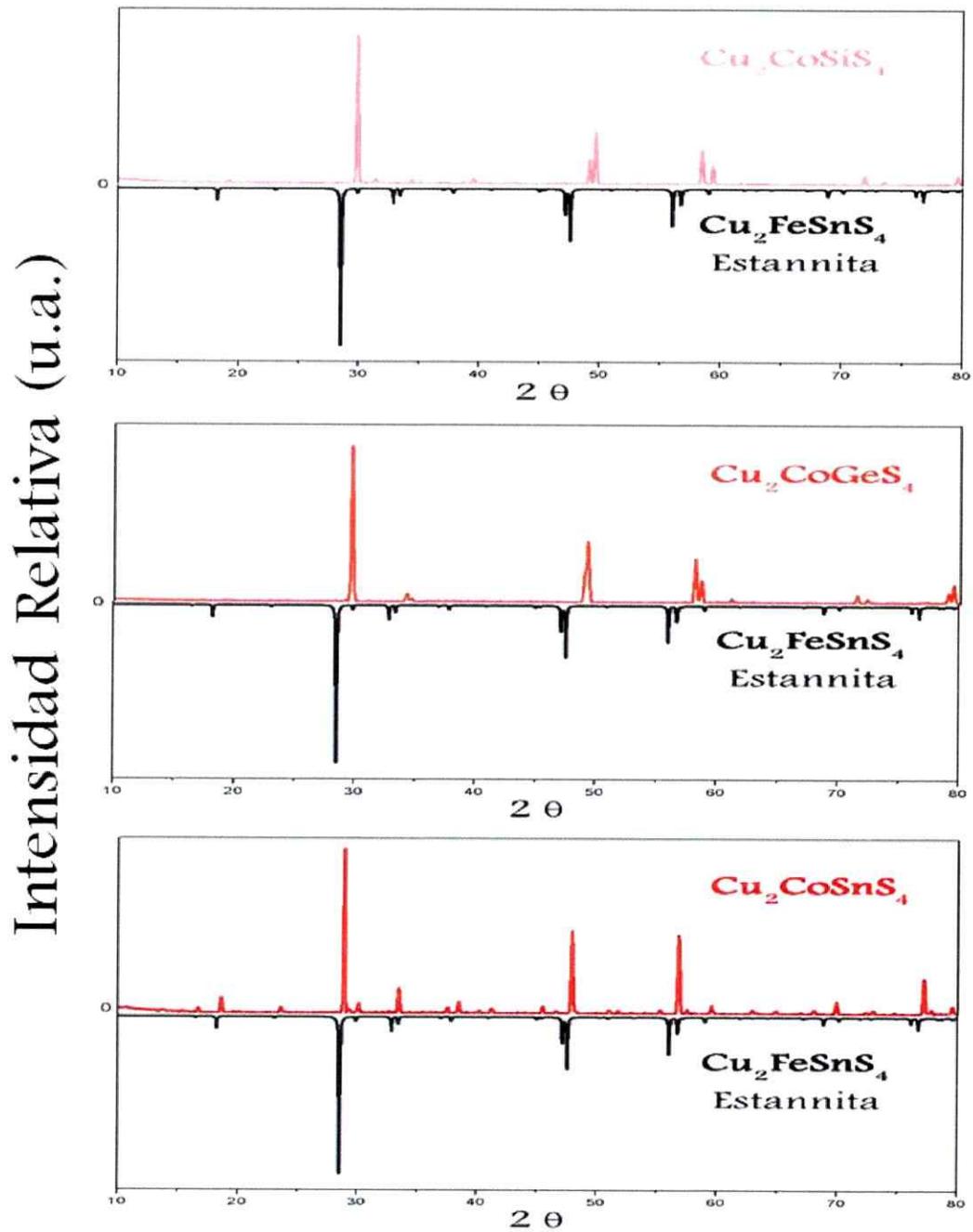


Figura 3.6 Cuadro comparativo de los difractogramas de polvo de las fases $\text{Cu}_2\text{CoM}^{\text{IV}}\text{S}_4$ (M^{IV} : Si, Ge y Sn, tetragonales)

A continuación se presenta la evolución de los diagrama de polvo experimentales de las soluciones sólidas propuestas, agrupadas por familia, los cuales están comparados con los diagramas de polvo experimentales de los sulfuros cuaternarios correspondientes a sus fases límites (Figuras 3.7, 3.8, 3.9 y 3.10). De ellos es posible observar que muestran señales agudas y bien definidas, lo que reflejan la cristalinidad. No se observaron fases secundarias dentro de los límites de detección experimental de ambos análisis SEM-EDX y DRX. Una mayor discusión de estos DRX se presenta en el análisis estructural de la sección 3.3.

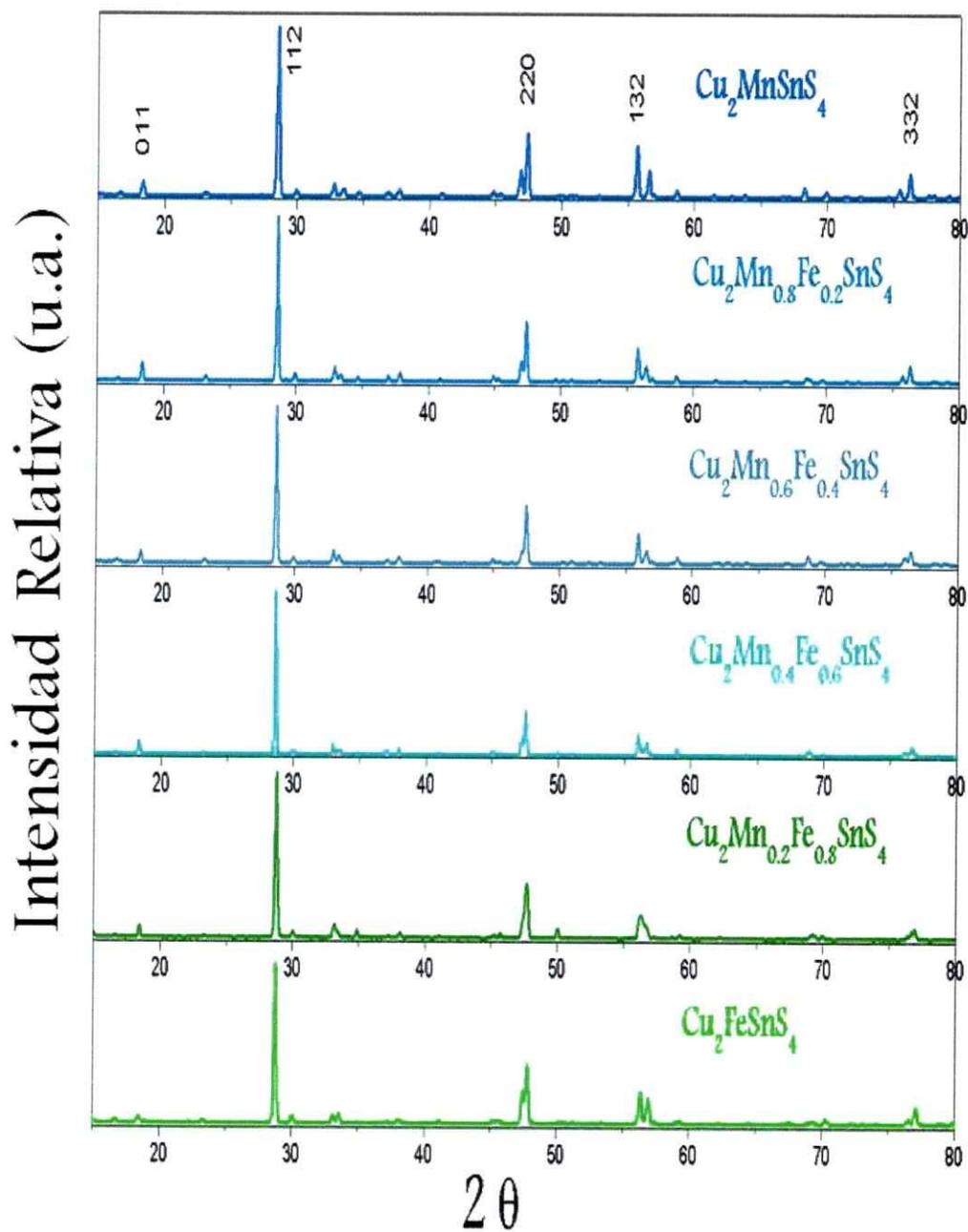


Figura 3.7 Diagramas de polvo de las soluciones sólidas $\text{Cu}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{SnS}_4$ con $0 < x < 1$

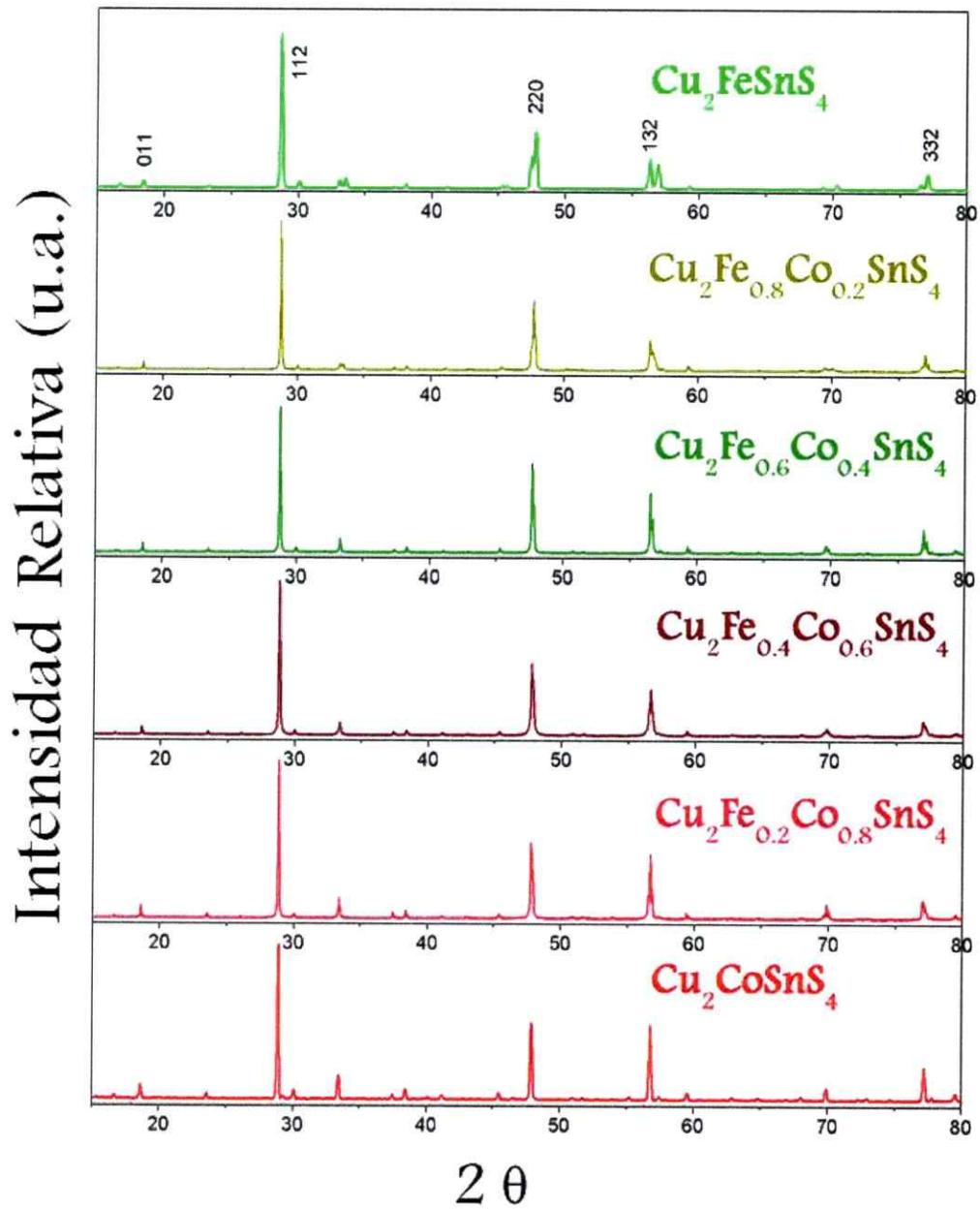


Figura 3.8 Diagramas de polvo de las soluciones sólidas $\text{Cu}_2\text{Fe}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{SnS}_4$ con $0 < x < 1$

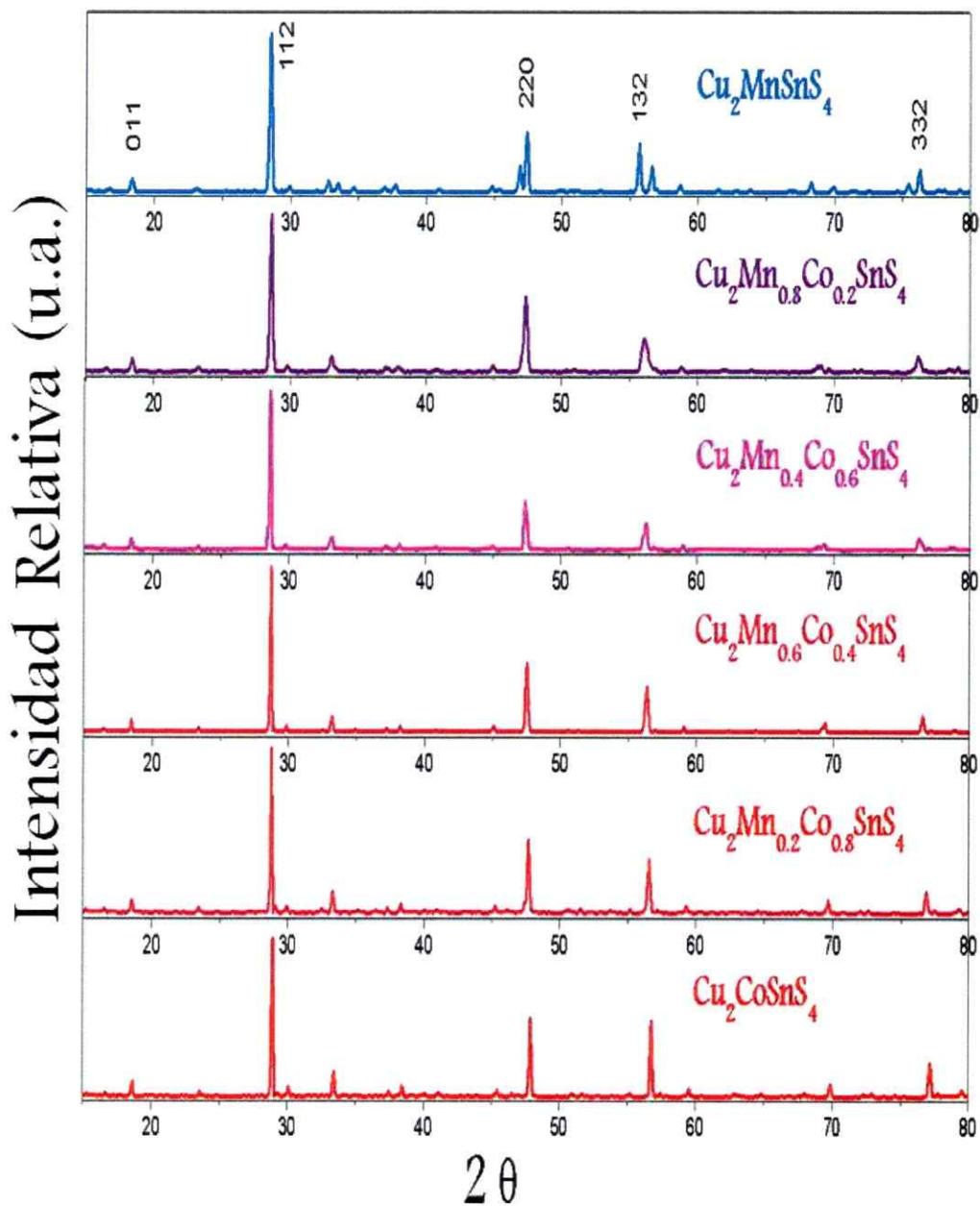


Figura 3. 9 Diagramas de polvo de las soluciones sólidas $\text{Cu}_2\text{Co}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{SnS}_4$ con $0 < x < 1$

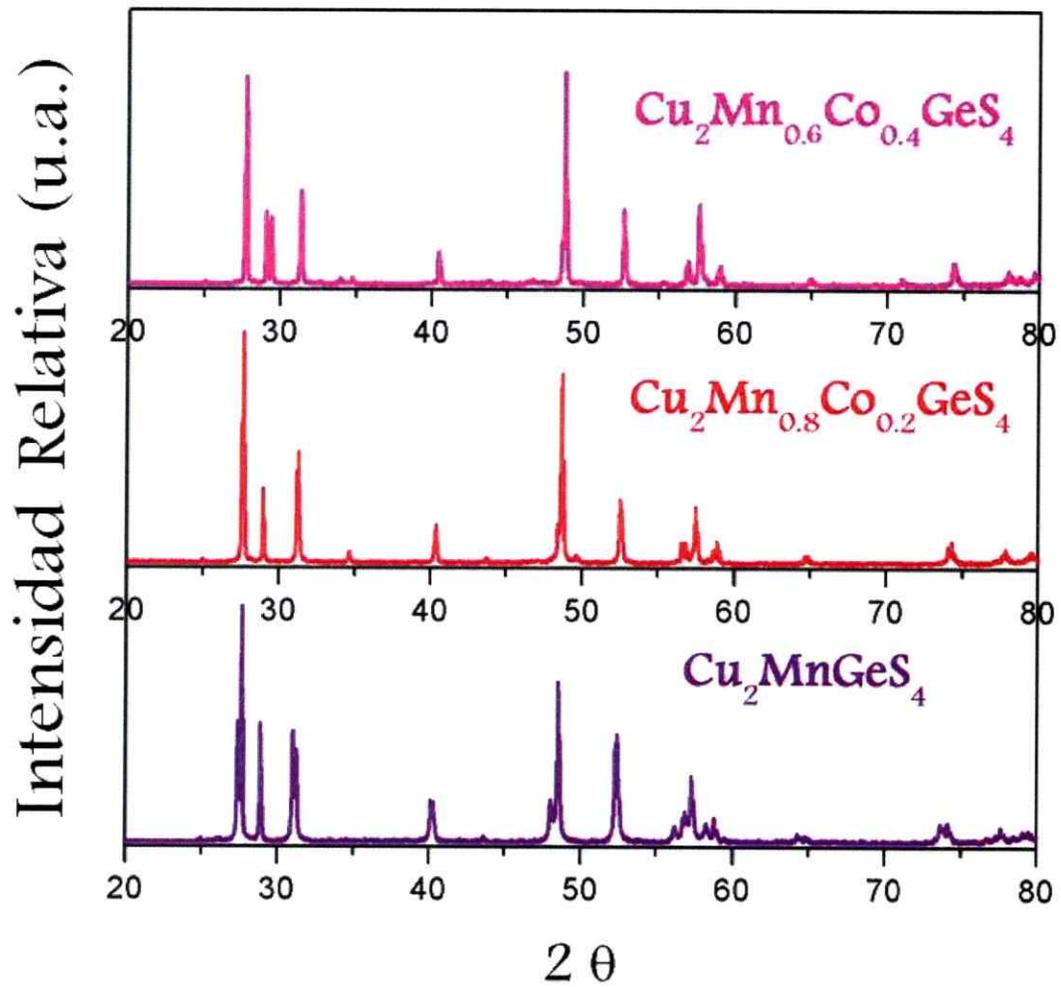


Figura 3.10 Diagramas de polvo de las soluciones sólidas $\text{Cu}_2\text{Mn}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{GeS}_4$ con $0 < x < 1$

3.1.4 Análisis Termogravimétrico y Termodiferencial

Se realizó un análisis termogravimétrico y termodiferencial a la serie de soluciones sólidas $\text{Cu}_2\text{Co}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{SnS}_4$ con $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1 . Las seis muestras analizadas muestran un comportamiento similar, todas son estables hasta $\sim 800^\circ\text{C}$, después de esta temperatura, comienzan a descomponerse, proceso que se produce en dos etapas. En la primera etapa pierden un pequeño porcentaje de masa $\sim 2\%$, la segunda etapa se presenta después de $\sim 800^\circ\text{C}$, donde hay una considerable pérdida de masa en forma exponencial hasta los 1000°C , a modo de ejemplo, se muestra el comportamiento térmico de la fase $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ en la figura 3.11.

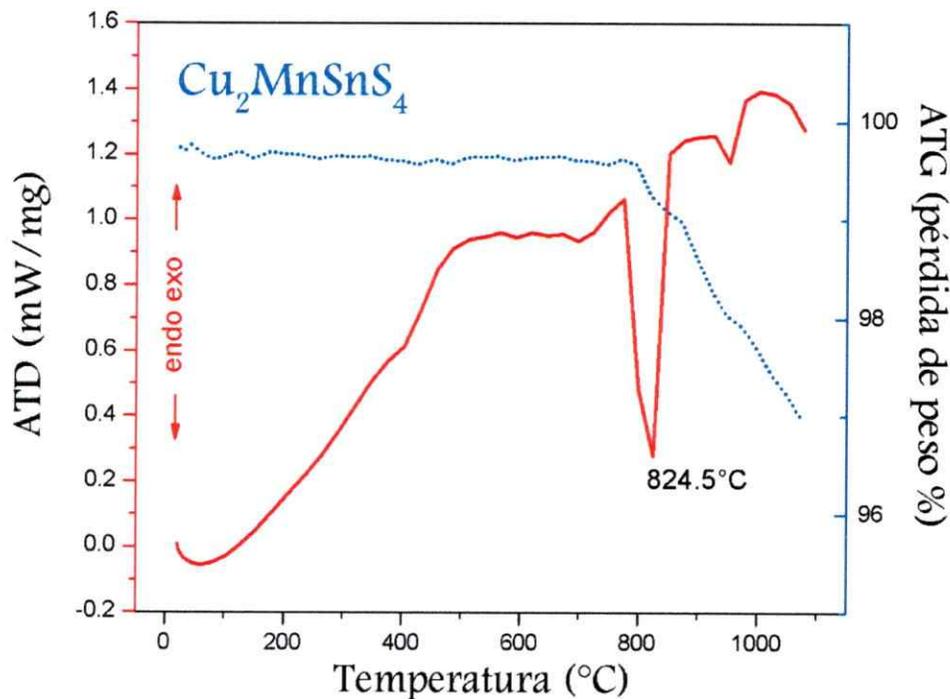


Figura 3.11 DTA-TG de $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$

El análisis termodiferencial en todas las muestras, presenta una importante señal endotérmica, en la fase $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ esta señal aparece a 856°C , y a medida que aumenta

el contenido de manganeso, se observa que este punto decrece, hasta llegar a 825°C para $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$. Para una mejor apreciación de este fenómeno, en la figura 3.12, se grafican todos los miembros de esta solución sólida. Este comportamiento lineal es concordante con el encontrado para los puntos de fusión de la fases $\text{Cu}_2\text{MnGe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}_4$ [42]

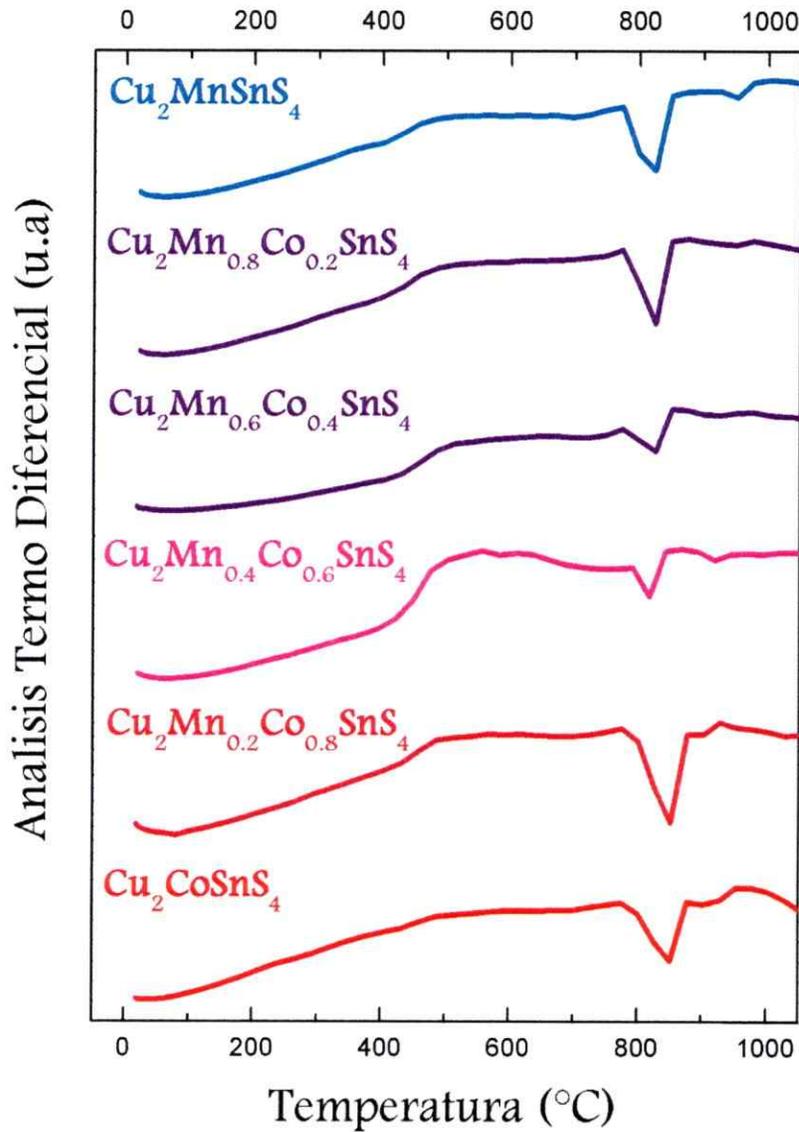


Figura 3.12 DTA de serie de soluciones sólidas $\text{Cu}_2\text{Co}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{Sn}_4$ con $0 < x < 1$

Para comprobar que esta señal endotérmica corresponde a un punto de fusión, se realizaron ciclos de calentamiento y enfriamiento para cada una de estas soluciones sólidas, encontrándose que existe una transición de fase, pero a diferencia de la solución sólida $\text{Cu}_2\text{MnGe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}_4$ [42] mencionada anteriormente, es un punto de fusión incongruente, debido a que tanto la señal endotérmica como la exotérmica presentan una histeresis, como se observa en la Figura 3.13 para $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{SnS}_4$. En este caso la diferencia de temperatura es aproximadamente $20\text{ }^\circ\text{C}$; esta diferencia de temperatura es muy similar en todas las soluciones sólidas $\text{Cu}_2\text{Co}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{SnS}_4$.

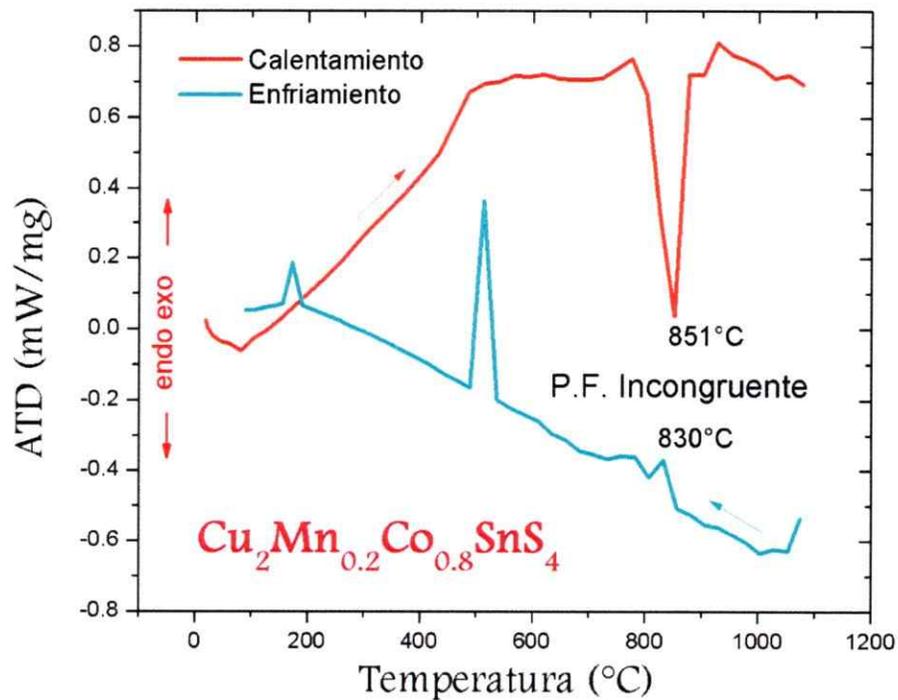


Figura 3.13 ATD del punto de fusión incongruente para $\text{Cu}_2\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{SnS}_4$

3.1.5 Espectroscopia Raman

Los espectros Raman de las muestras en polvo policristalino a temperatura ambiente para los compuestos mostrados en las figuras 3.14, 3.15 y 3.16. Estos consisten principalmente en dos señales, la más intensa se presenta en torno a 320 cm^{-1} y un hombro más pequeño en 290 cm^{-1} , que pueden ser asignadas al modo de mayor simetría (A_1). Esta asignación se apoya en lo encontrado por Koschel y colaboradores [43], que realizaron un estudio en calcopiritas de estructura tetragonal relacionada con los sulfuros cuaternarios estudiados en esta tesis, en que las vibraciones totalmente simétricas son encontradas cerca de 300 cm^{-1} . Estas vibraciones en la celda unitaria de la Estannita se separan en dos componentes, las cuales pueden ser vistas como un modo "breathing", de los tetraedros MnS_4 y SnS_4 . Este modo vibracional se puede entender como la dilatación o contracción al mismo tiempo de todos los enlaces de los tetraedros, provocado por los átomos de azufre alrededor de los iones metálicos tetravalentes o divalentes. Por último, se descarta la presencia poli sulfuros metálicos $\text{Cu}_2\text{M}^{\text{II}}\text{S}_2$ y $\text{M}^{\text{IV}}\text{S}_2$, como impurezas, debido a que no hay señales en torno a 350 cm^{-1} , donde es común encontrarlos [44–46]. Además, se registraron varios espectros Raman en distintas zonas de cada muestra de los materiales estudiados confirmando que el espectro característico es el mismo.

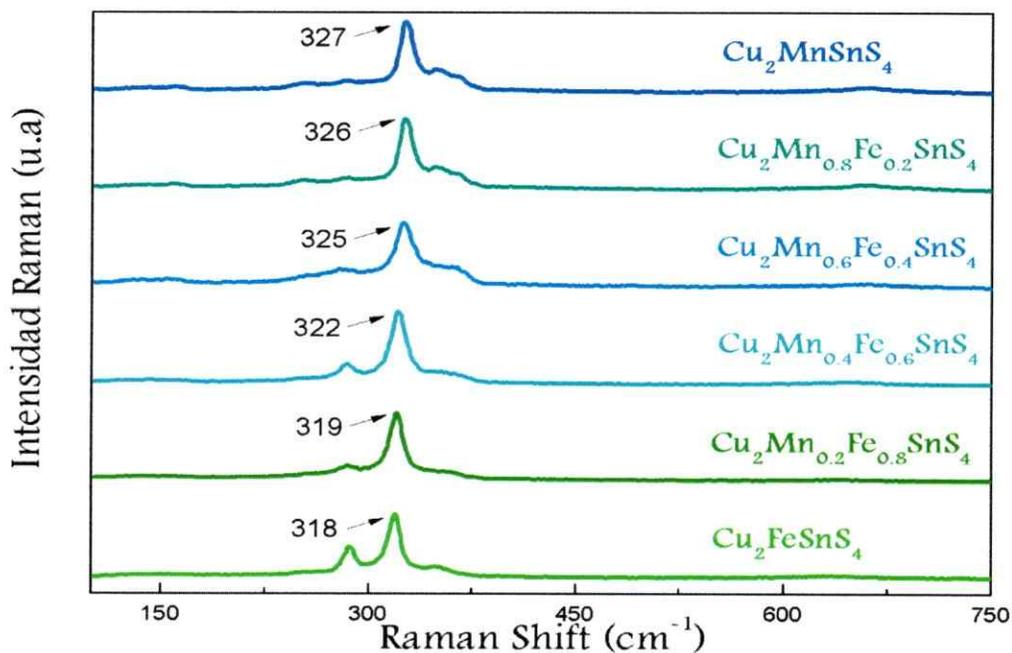


Figura 3.14 Espectro Raman de las soluciones sólidas $\text{Cu}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{SnS}_4$ con $0 < x < 1$

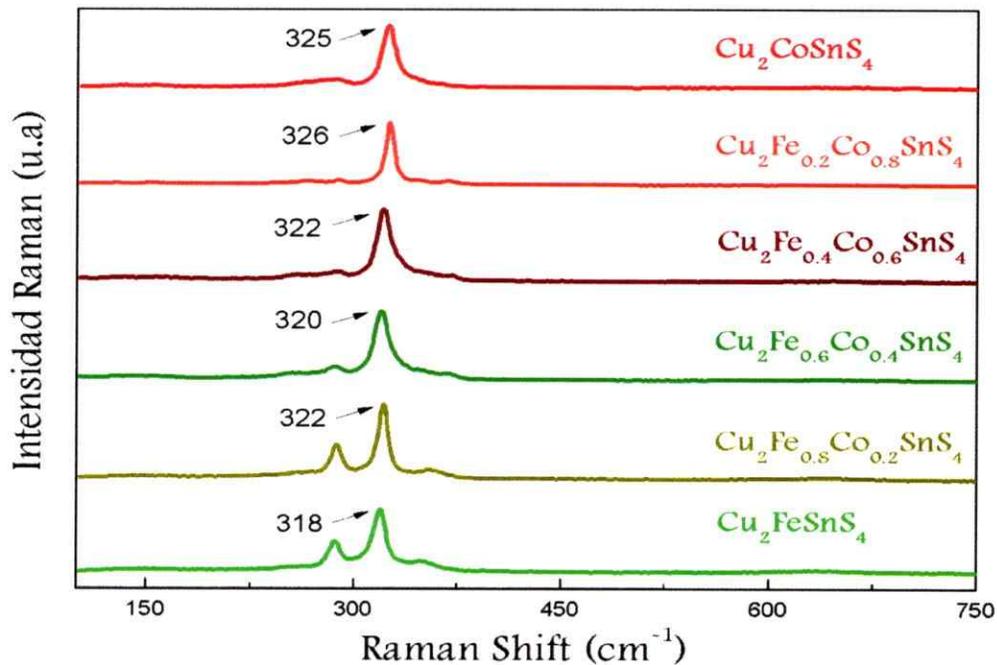


Figura 3.15 Espectro Raman de las soluciones sólidas $\text{Cu}_2\text{Fe}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{SnS}_4$ con $0 < x < 1$

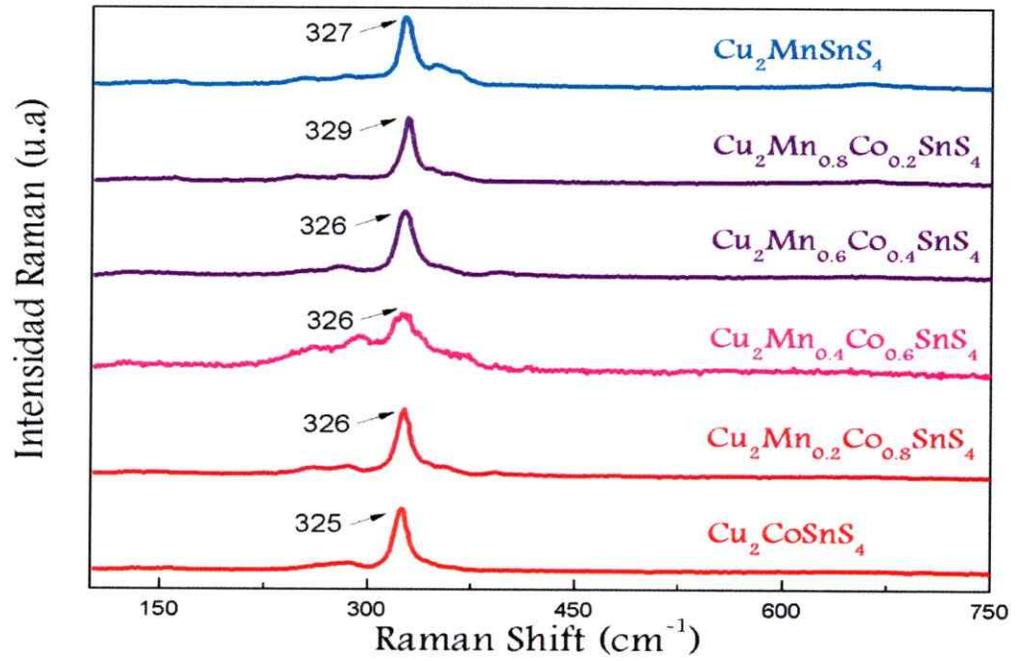


Figura 3. 16 Espectro Raman de las soluciones sólidas $\text{Cu}_2\text{Co}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{SnS}_4$ con $0 < x < 1$

3.2 Preparación de cerámicas para medidas dieléctricas

Se completa esta investigación con el estudio de las propiedades eléctricas en materiales cerámicos. Estos materiales cerámicos son materiales policristalinos obtenidos mediante un proceso de preparación que comprende tres etapas: síntesis del polvo precursor (sulfuros cuaternarios propuestos); prensado del precursor (pastilla cilíndrica), que lleva a la obtención del cuerpo "en verde" y por último, el tratamiento térmico de sinterización durante el cual se produce la densificación por eliminación de la porosidad del cuerpo prensado y crecimiento del grano cerámico. Las cerámicas estudiadas tienen forma de disco, con una relación de diámetro espesor mayor a 10/1. Es necesario recurrir a técnicas complementarias para corroborar la existencia de las fases deseadas debido a que fueron sometidas a tratamientos térmicos donde podrían aparecer impurezas o fases secundarias.

3.2.1 Prensado del Precursor

El punto de partida son los productos de reacción propuestos en polvo policristalino, sintetizados mediante el método cerámico y enfriado por quenching (ver Síntesis punto 3.1.1). Es necesario moler el material en mortero de ágata durante 90 minutos por cada fase, para reducir el tamaño de grano al orden de los micrómetros. Luego se lleva a cabo un moldeo mediante prensado uniaxial del mismo, para obtener las pastillas "en verde". Las presiones empleadas variaron desde 240 a 300 Kg/cm², se descartó la primera presión debido a que no se conseguía aglomerar en el molde el material policristalino y la segunda presión superaba a la zona de plasticidad de la pastilla provocando cizallas o quiebres de estas, por lo que se decidió trabajar con 270 Kg/cm². Se consiguieron discos de aproximadamente 6 mm de diámetro y 0.6 mm de espesor, estas pastillas tienen un porcentaje de densificación entorno al 75%.

3.2.2 Sinterizado

Las propiedades macroscópicas de los materiales cerámicos policristalinos dependen de las contribuciones relacionadas con:

- La composición de la fase y su estructura cristalina.
- La mesoestructura

La mesoestructura de la cerámica corresponde a una escala intermedia del estudio del material, entre la escala atómica o nanométrica de la estructura cristalina de la fase, y la escala macroscópica del material conformado para su caracterización o aplicación. En general, en cualquier material policristalino la contribución de la mesoestructura viene dada por la distribución de tamaño y forma de los granos y/o poros, usualmente en el rango de los micrómetros. Las condiciones del procesado de la cerámica, es decir: presión, temperatura, programa de calentamiento, etc. van a influir de forma determinante en la mesoestructura de la cerámica, por lo tanto en las propiedades dieléctricas, piezoeléctricas y mecánicas. En general, se va a buscar una cerámica monofásica, en la que el tamaño de grano permite una buena medición de las propiedades eléctricas y en que la porosidad sea la menor posible para maximizar la estabilidad mecánica.

Por lo tanto, se realizaron diferentes ensayos de sinterización en las pastillas, para lo cual, se eligió a la fase $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ para ver cómo varía su densidad en función de la temperatura, y así determinar las condiciones generales para la sinterización de los sulfuros cuaternarios. Se utilizaron crisoles de alúmina cilíndricos de ϕ 8 mm, que fueron calentados dentro de ampollas de cuarzo selladas a presión reducida. Las condiciones del procesado utilizadas se resumen en la tabla 3.7, cabe señalar que las temperaturas elegidas se basaron en los análisis DTA-TG, que en general muestran que las fases $\text{Cu}_2\text{M}^{\text{II}}\text{SnS}_4$ se comienzan a descomponer a los 850°C , por lo tanto, se evitó sobrepasar esta temperatura:

Tabla 3. 7 Condiciones de procesado de las cerámicas

Porcentaje de Densificación	Velocidad de Calentamiento	Temperatura de Reacción	Velocidad de Enfriamiento	Tiempo de Reacción
75%	-	-	-	-
77%	↑ 300°C/h	600°C	↓ 300°C/h	1 h
80%	↑ 300°C/h	700°C	↓ 300°C/h	1 h
88%	↑ 300°C/h	750°C	↓ 300°C/h	1 h
92%	↑ 300°C/h	800°C	↓ 300°C/h	1 h

El porcentaje de densificación se determina del cociente entre la densidad aparente y la densidad cristalográfica. La densidad aparente, se obtiene de la razón entre la masa y el volumen de la pastilla, mientras que la densidad cristalográfica, se determina de la razón entre masa de los átomos que se encuentran dentro de la celda unitaria y el volumen de la celda unitaria. Si se construye un gráfico con los datos experimentales encontrados (Figura 3.17), que relacione el porcentaje de densificación en función de la temperatura, se obtiene una curva característica de este tipo de fenómeno, donde hay una primera zona de temperatura (25-600°C), a la cual no se produce ningún cambio en la densidad y a continuación hay un punto de inflexión donde comienza una segunda zona con un aumento exponencial del porcentaje de densificación donde variaciones de temperatura de 50°C provocan cambios importantes en la densidad.

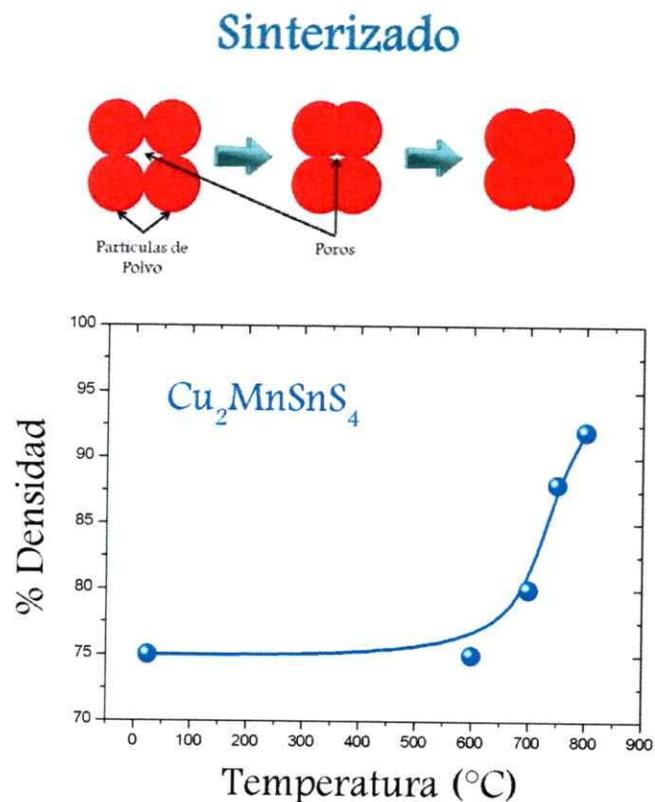


Figura 3.17 Esquema de Sinterizado (a medida que se aumenta el tamaño de grano se disminuye la cantidad de poros) y Variación de la densidad de $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ en función de la temperatura con un aumento del tamaño de grano.

3.2.3 Difracción de Rayos-X

De los DRX realizados en las caras de las pastillas, confirman la presencia de la fase estudiada y se descarta la presencia de fases secundarias (Figura 3.18)

El diagrama de polvo original (síntesis) tras la molienda de 90 minutos, muestra señales angostas debido a una distribución de tamaño de grano homogéneo. Con el aumento progresivo de la densidad, es posible observar que existe un evidente ensanchamiento de las señales, las cuales se solapan producto del crecimiento de los tamaños de grano en las pastillas (se destaca en el rectángulo segmentado de la Figura 3.18).

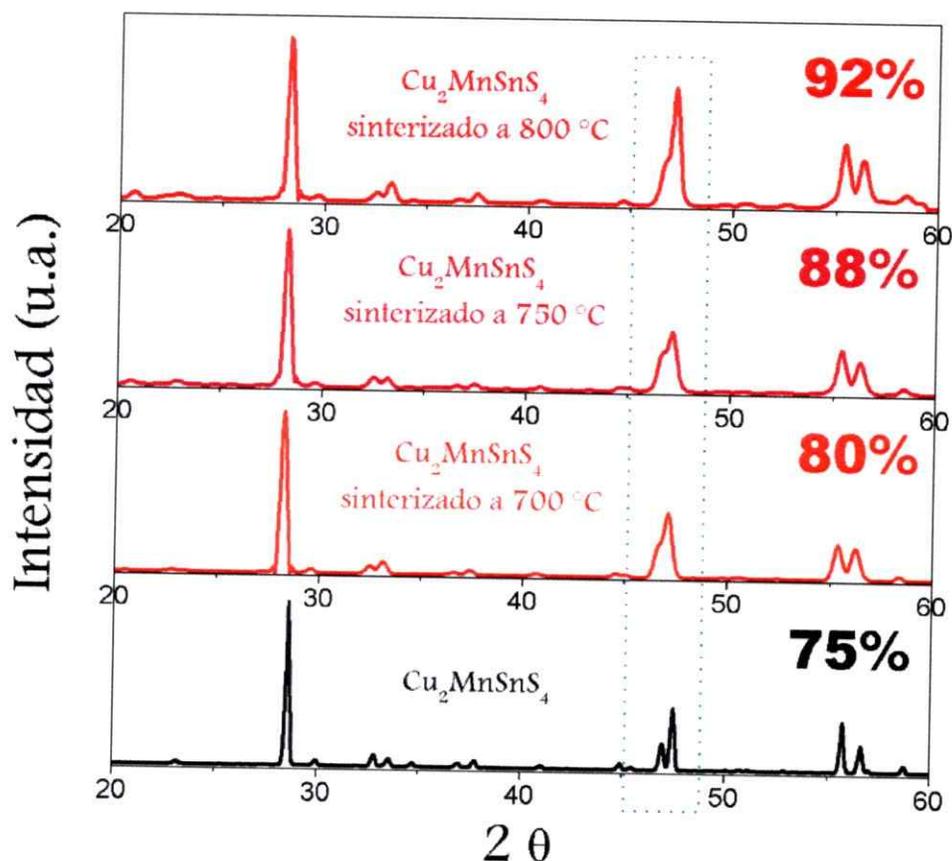


Figura 3.18 Diagrama de difracción de rayos-X de las pastillas de $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$, con densidades de 75%, 80%, 88% y 92%.

Una vez alcanzada una densidad superior al 90% se considera que las cerámicas tienen una porosidad cerrada, mientras que si es menor a este porcentaje se dice que tienen una porosidad abierta. Es necesario pulir en seco estas cerámicas densificadas, para llevar las pastillas a tener planos paralelos, para lo cual se utilizan lijas impermeables de carburo de silicio de rugosidad P1000, P2400 y P4000. Las lijas de mayor rugosidad permiten rectificar las diferencias de nivel que puedan presentar, y la lija más suave (P4000) permite obtener el pulido "espejo" para una posterior aplicación homogénea de los electrodos de oro por medio de la técnica de "sputtering". Las pastillas pulidas también se les realizan DRX, para descartar fenómenos superficiales, al

comparar los diagramas de rayos-X, la pastilla pulida presenta una mayor definición e intensidad de las señales que el DRX del sulfuro cuaternario sintetizado (figura 3.19)

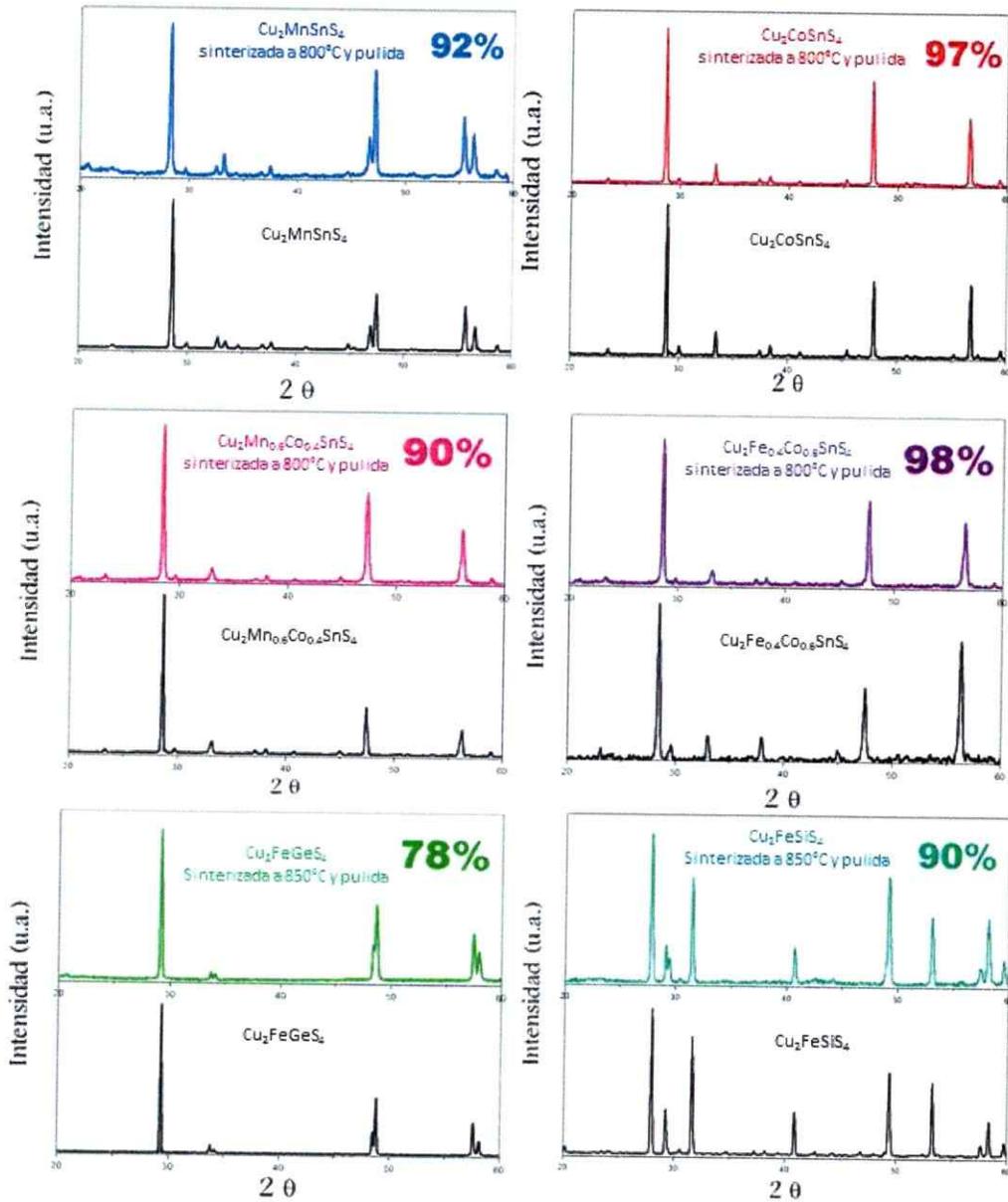


Figura 3.19 Comparación de los diagramas DRX de las pastillas de los sulfuros cuaternarios densificados (arriba en color) con los diagramas de DRX del polvo policristalino sintetizado (abajo en negro).

3.2.4 Microscopía Electrónica de Barrido

Estudios muestran que el aumento de tamaño de grano permite medir las propiedades eléctricas intrínsecas del material. En cuanto a las propiedades mecánicas del material cerámico, como son por ejemplo la rigidez, la dureza o la resistencia a la fractura, son sensibles principalmente a las diferencias de porosidad, y en menor medida, al tamaño de grano, así como a la presencia de productos secundarios, impurezas y la distribución de éstas. Los poros se pueden considerar una fase secundaria de dureza y rigidez, por lo tanto, las propiedades mecánicas y elásticas de una cerámica decrecen al aumentar el nivel de porosidad.

Se utilizó un equipo FE-SEM FEI Nova NANOSEM 230, para el estudio de las fracturas de las cerámicas utilizadas en la caracterización eléctrica de los sulfuros cuaternarios, y a modo de ejemplo se presentan imágenes FE-SEM de electrones retrodispersados en la fractura de $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ con diferentes densidades (figuras 3.20, 3.21 y 3.22). Estas imágenes vienen a corroborar el ya mencionado aumento de tamaño de grano con la temperatura.



Figura 3. 20 *Fractura mixta (intra e intergranular) de $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ sinterizada a 700°C, alcanza un 80% de densificación, el tamaño de grano oscila entre 3 a 5 μm .*

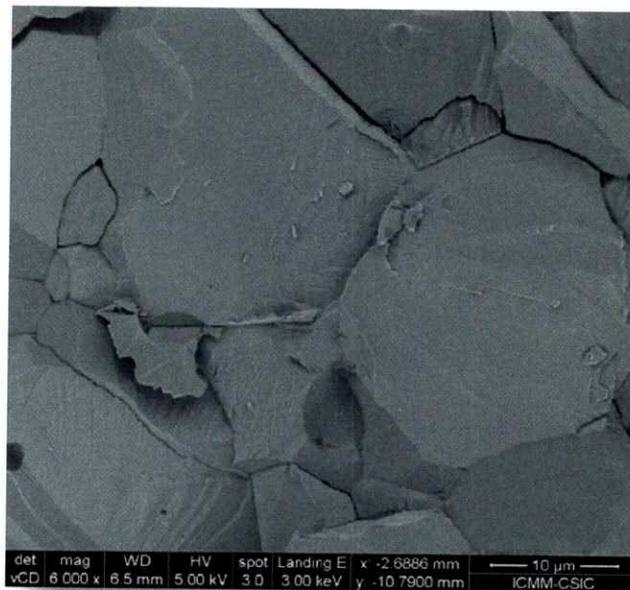


Figura 3. 21 *Fractura mixta (intra e intergranular) de $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ sinterizada a 750°C, tiene un 80% de densificación, el tamaño de grano crece a 20 o 30 μm y se reducen los espacios intergranulares.*



Figura 3. 22 Fractura mixta (intra e intergranular) de $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ sinterizada a 800°C , alcanza un 92% de densificación, el tamaño de grano aumento entre 60 a 100 μm , se observa la aparición de poros.

En general, mayores temperaturas de sinterizado implican mayores tamaños de grano. La variación de la densidad con la temperatura es un fenómeno más complejo, al aumentar la temperatura crece la densidad, pero cuando se produce un crecimiento excesivo del grano, es fácil que se generen poros entre ellos y haga que disminuya la densidad. En la fase $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ y las soluciones sólidas $\text{Cu}_2(\text{Mn,Fe})\text{SnS}_4$, se produce un crecimiento excesivo del grano, al punto que las pastillas, luego de la sinterización a diferentes temperaturas, se desgranaban al contacto, lo cual implica una considerable reducción de la densidad, incluso menor a la densidad de la pastilla "en verde" 75%, por lo tanto, no fue posible generar cerámicas.

3.3 Análisis Estructural

3.3.1. Cristalografía

3.3.1.1. Soluciones Sólidas $\text{Cu}_2\text{Co}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{SnS}_4$

Dentro de los sulfuros cuaternarios tetragonales propuestos en esta tesis, es posible obtener sólidos con estructura cristalina tipo Estannita $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ y tipo K esterita $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (ver figura 3.23).

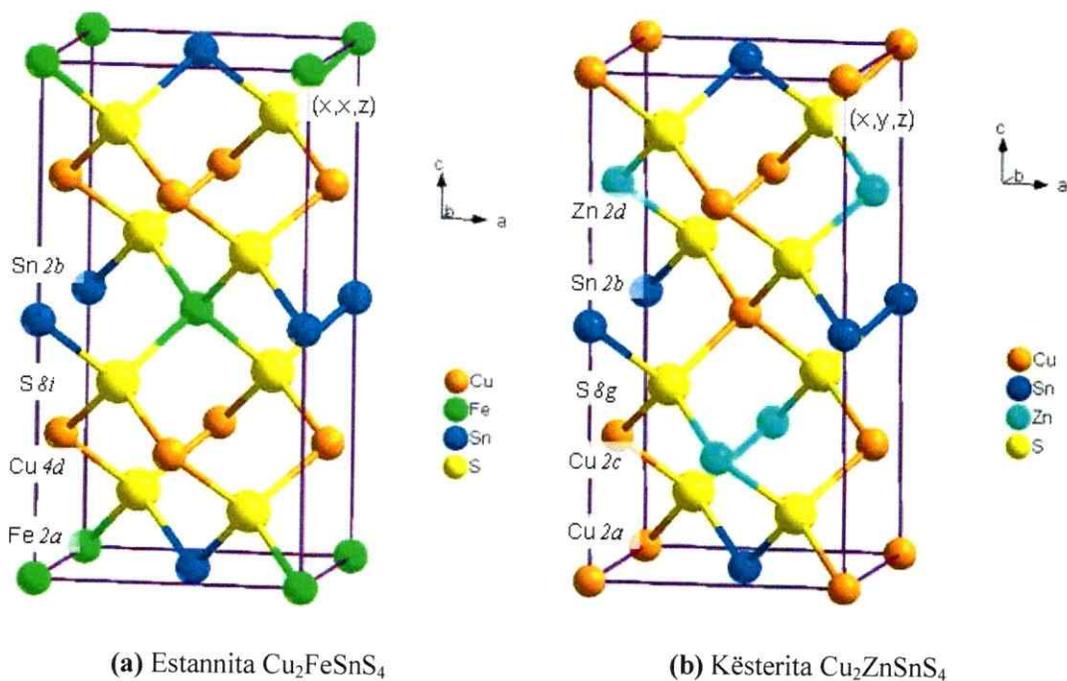


Figura 3. 23 Comparación de las celdas unitarias de la (a) Estannita $I\bar{4}2m$ y (b) la K esterita $I\bar{4}$

Las celdas unitarias de (a) y (b) tienen cuatro átomos de Cu, dos átomos de Zn, dos átomos de Sn y ocho átomos de S por celda unitaria ($Z=2$). Sus estructuras están íntimamente relacionadas, pero ellas poseen grupos espaciales distintos debido a la

distribución de los cationes metálicos en cada celda. Sus celdas unitarias están completamente definidas por la posición de los átomos de S: (x, y, z) para $8g$ (Símbolo de Wyckoff) en la estructura K sterita y (x, x, z) en $8i$ para la estructura Estannita. Los átomos de azufre en la K sterita tienen cuatro enlaces no equivalentes (cationes cristalográficamente distintos), mientras que en la Estannita tienen solo tres enlaces no equivalentes[47], [48]. Debido a las diferentes distribuciones de los átomos en $2c$ y $2d$, el plano de reflexión paralelo a (110) en el grupo espacial $I\bar{4}2m$ (estructura Estannita) se pierde en el grupo espacial $I\bar{4}$ (estructura K sterita).

$\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ es una fase límite de las soluciones sólidas $\text{Cu}_2\text{Co}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{SnS}_4$ ($x = 0$) y cristaliza en el grupo espacial $I\bar{4}2m$ (N 121), que corresponde a la estructura tipo Estannita ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$). Así que, inicialmente, cristales seleccionados de las fases, $\text{Cu}_2\text{Co}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{SnS}_4$ y $\text{Cu}_2\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{SnS}_4$, fueron refinados en este grupo espacial en donde los átomos de Cu se encuentran en posición $4d$, los metales (Co, Mn) en $2a$, Sn en $2b$ y los átomos S en $8i$. Sin embargo, un cuidadoso examen de los detalles estructurales, como el parámetro de Flack, la agitación térmica isotrópica U_{eq} , los estadígrafos R y $wR2$ muestran un fuerte indicio de inconsistencia. Por otro lado, en el grupo de S. Schorr [49] realizaron un estudio de difracción de neutrones en la serie de soluciones sólidas $\text{Cu}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{SnS}_4$, estableciendo que existe una dependencia lineal entre la razón de las constantes de red $c/2a$ y el valor de x , con valores iguales o superiores a 1,000 para estructuras tipo K sterita (grupo espacial $I\bar{4}$). La razón de los parámetros de celda $c/2a$ para $\text{Cu}_2\text{Co}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{SnS}_4$ y $\text{Cu}_2\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{SnS}_4$ son 1.0049 y 1.0022, respectivamente. Por estas razones, el refinamiento de la estructura cristalina se repitió en el grupo espacial de la K sterita $I\bar{4}$ (N 82). Diferentes modelos estructurales se refinaron para las permutaciones de las posiciones de los átomos metálicos. Estos modelos se basan en las diferentes distribuciones de los átomos de Co, Mn y Cu en $2a$, $2c$ y $2d$. El modelo con el grupo espacial $I\bar{4}$ y con los sitios ocupados en $2a = \text{Cu}_2$, $2c = (1-x)\text{Mn} + x\text{Co}$ y $2d = \text{Cu}_1$, con dos cationes de Cu^+ cristalográficamente diferentes, entregan un mejor resultado del refinamiento. Los datos cristalográficos se resumen en

la tabla 3.8. Las coordenadas atómicas fraccionales y el factor térmico equivalente se presentan en la tabla 3.9. Las distancias y ángulos de enlace se dan en la tabla 3.10, estos son concordantes con los valores correspondientes que se encuentran para las estructuras tipo [38], [50], [51]. Las fases $\text{Cu}_2\text{Co}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{SnS}_4$ y $\text{Cu}_2\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{SnS}_4$ son isoestructurales y adoptan una estructura tridimensional tipo K sterita (Figura 3.21).

Tabla 3.8 Datos cristalográficos y detalles del refinamiento de la estructura de $\text{Cu}_2(\text{Co},\text{Mn})\text{SnS}_4$

Compuesto	$\text{Cu}_2\text{Co}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{SnS}_4$	$\text{Cu}_2\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{SnS}_4$
Sistema cristalino	Tetragonal	Tetragonal
Grupo espacial, Z	I-4 (No. 82), 2	I-4 (No. 82), 2
Constantes de red / 	a = 5.4288(8) c = 10.911(2)	a = 5.4115(8) c = 10.847(2)
Volumen de celda /  ³	321.56(9)	317.65(9)
Temperatura	293(2) K	293(2) K
Longitud de onda, Mo K	0.71073	0.71073
Equipo	Kappa CCD	APEXII, Bruker-AXS
Coefficiente de absorción / mm ⁻¹	15.940	13.923
F(000)	448	396
Rango- θ / 	5.31 < θ < 39.95	4.21 < θ < 40.35
Rango-hkl	-9 ≤ h ≤ 9 -9 ≤ k ≤ 9 -18 ≤ l ≤ 19	-8 ≤ h ≤ 9 -9 ≤ k ≤ 9 -17 ≤ l ≤ 19
No. de reflexiones, R_{int} , R_{σ}	3555, 0.0277, 0.0294	6928, 0.0397, 0.0248
No. de reflexiones independientes	981	994
No. de parámetros	19	19
Coefficiente de extinción	0.0084(6)	0.0277(14)
R ($I > 2\sigma_I$), R (total)	0.0308, 0.0268	0.0196, 0.0196
$wR2$ ($I > 2\sigma_I$), $wR2$ total)	0.0538, 0.0521	0.0483, 0.0483
Goodness-of-Fit (GooF = S)	1.125	1.120
Parámetro de Flack	0.000	0.000
Diferencias mapa densidad electrónica	0.713, -1.258	1.366, -0.449

Tabla 3.9 Coordinadas atómicas y factor térmico equivalente (\AA^2) para $\text{Cu}_2(\text{Co},\text{Mn})\text{SnS}_4$.

Átomo	Posición Wyckoff	Ocupación	x	y	z	U_{eq}^a
$\text{Cu}_2\text{Co}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{SnS}_4$						
Cu1	2c	1	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{3}{4}$	0.0153(7)
Cu2	2a	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.01971(17)
Mn/Co	2d	0.4/0.6	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}$	0.0186(8)
Sn	2b	1	0	1	$\frac{1}{2}$	0.01241(8)
S	8g	1	0.2550(2)	0.74264(15)	0.62778(4)	0.01288(10)
$\text{Cu}_2\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{SnS}_4$						
Cu1	2c	1	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{3}{4}$	0.0130(4)
Cu2	2a	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.01774(12)
Mn/Co	2d	0.2/0.8	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}$	0.0173(5)
Sn	2b	1	0	1	$\frac{1}{2}$	0.01057(5)
S	8g	1	0.25579(17)	0.74180(13)	0.62880(3)	0.01132(9)

^a U_{eq} es definido como la traza de la matriz de orden tres del tensor U_{ij}

Tabla 3. 10 Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados para compuestos $\text{Cu}_2(\text{Co},\text{Mn})\text{SnS}_4$ con sus desviaciones estándar entre paréntesis.

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
$\text{Cu}_2\text{Co}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{SnS}_4$			
Cu1-S	2.3451(11) x 4	Sⁱ-Sn-Sⁱⁱ	109.34(3)
Cu2-S	2.3341(5) x 4	Sⁱ-Sn-Sⁱⁱⁱ	109.538(13)
M[*]-S	2.3302(11) x 4	Sⁱⁱ-Sn-Sⁱⁱⁱ	109.538(13)
Sn-S	2.4107(5) x 4	Sⁱ-Sn-S	109.538(13)
S-Cu1-S	108.87(2) x 4, 110.68(4) x 2	Sⁱⁱ-Sn-S	109.538(13)
S-Cu2-S	110.898(14) x4, 106.65(3) x 2	Sⁱⁱⁱ-Sn-S	109.34(3)
S-M[*]-S	109.12(2) x 4, 110.18(4) x 2	M[*]-S-Sn	108.51(4)
$\text{Cu}_2\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{SnS}_4$			
Cu1-S	2.3296(10) x 4	Sⁱ-Sn-Sⁱⁱ	109.22(2)
Cu2-S	2.3261(4) x 4	Sⁱ-Sn-Sⁱⁱⁱ	109.595(10)
M[*]-S	2.3144(10) x 4	Sⁱⁱ-Sn-Sⁱⁱⁱ	109.595(10)
Sn-S	2.4126(5) x 4	Sⁱ-Sn-S	109.595(10)
S-Cu1-S	108.569(17) x 2, 111.29(4) x 4	Sⁱⁱ-Sn-S	109.595(10)
S-Cu2-S	106.17(2) x 2, 111.148(11) x 4	Sⁱⁱⁱ-Sn-S	109.22(2)
S-M[*]-S	108.823(18) x 4, 110.78(4) x 2	M[*]-S-Sn	108.25(4)

* M representa a la posición 2d ocupada estadísticamente por Mn y Co

Código de simetría: (i) -1+y, 1-x, 1-z; (ii) 1-y, 1+x, 1-z; (iii) -x, 2-y, z

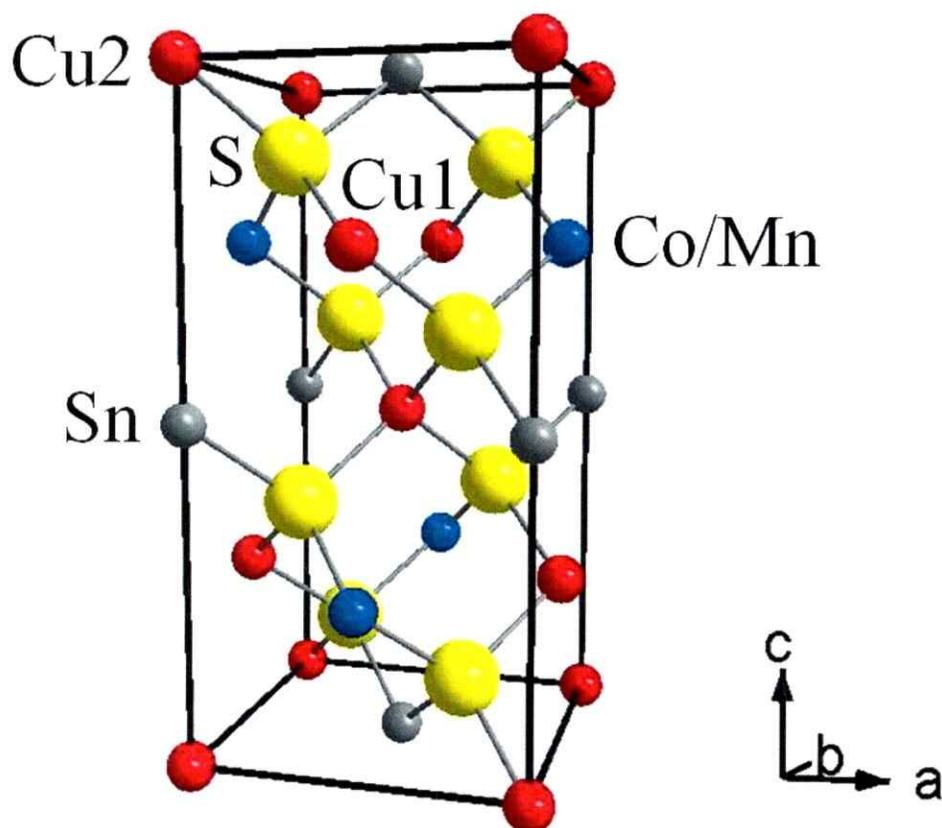


Figura 3.24 Celda unitaria de la estructura tipo $\text{Cu}_2\text{Co}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{SnS}_4$ vista a lo largo de $[010]$

La característica principal de la estructura cristalina son los tetraedros MS_4 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Cu}$ y Sn). Los poliedros de coordinación tetraédricos (ver figura 3.29) han sido observados en otros sulfuros tales como $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{MnGe}_{0.55}\text{Sn}_{0.45}\text{S}_4$ and $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ [40], [42], [52], [53]. Debido a que no hay enlaces S-S en las estructuras, los estados de oxidación de Cu, (Mn/Co), Sn, y S pueden ser asignados a 1+, 2+, 4+ y 2-, respectivamente. En ambos compuestos, $\text{Cu}_2\text{Co}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{SnS}_4$ y $\text{Cu}_2\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{SnS}_4$, las distancias y ángulos de enlace de los tetraedros MS_4 son comparables con los encontrados en la serie K esterita $\text{Cu}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Zn}_x\text{SnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{MnGe}_{0.55}\text{Sn}_{0.45}\text{S}_4$, $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ y $\text{Cu}_2\text{CoGeS}_4$ [42], [52]. Más adelante en el punto 3.3.2, se profundizar  con mayor detalle el tema de los volúmenes de los tetraedros de estas fases.

3.3.1.2 Soluciones Sólidas $\text{Cu}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{SnS}_4$

Con el fin de establecer la estructura cristalina de las soluciones sólidas $\text{Cu}_2(\text{Mn,Fe})\text{SnS}_4$, también se realizó un estudio por difracción de rayos-X en monocristales. Para esto, se seleccionaron cristales de la fase $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{SnS}_4$. Al igual que en el caso de las soluciones sólidas anteriores $\text{Cu}_2(\text{Mn,Co})\text{SnS}_4$, como una primera posibilidad, se consideró el grupo espacial $I\bar{4}2m$ (N°121) que describe las estructuras de los compuestos $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ y $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ [38], que son las fases límites de las soluciones sólidas $\text{Cu}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{SnS}_4$. El refinamiento converge con este modelo, donde cada catión está coordinado tetraédricamente a cuatro aniones de azufre (figura 3.25). Además, el factor de ocupación refinado de los cationes Mn y Fe fueron consistentes con el análisis SEM-EDS obtenido del promedio de varias medidas puntuales sobre el monocristal utilizado para el experimento de difracción. Esta descripción sugiere la posibilidad de pequeños cambios estructurales durante el proceso de enfriamiento, reduciendo la simetría del compuesto.

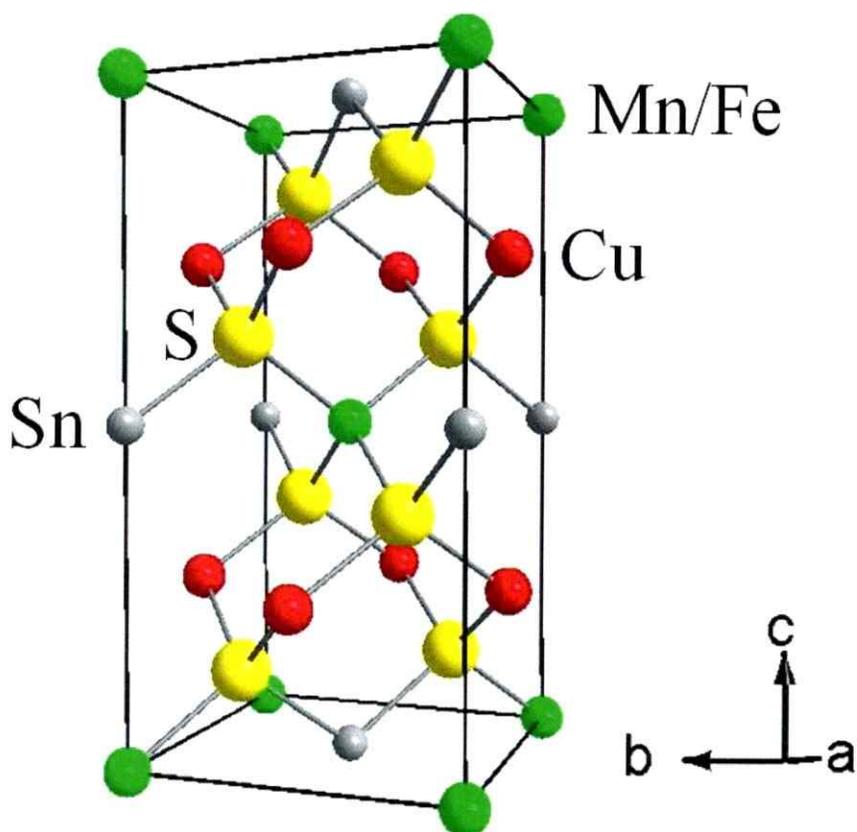


Figura 3.25 Estructura de $\text{Cu}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{SnS}_4$ vista de la celda unitaria en el plano 010

La figura 3.25 muestra la celda unitaria de la fase estudiada, la celda unitaria con los correspondientes poliedros de coordinación se encuentran en la figura 3.30. Esta estructura está basada en una estructura tipo Blenda de Zinc con una disposición de los átomos similar al azufre y al metal, en la cual cada catión está tetraédricamente coordinado a cuatro átomos de azufre. Sin embargo, a diferencia de los arreglos tipo Blenda de Zinc, en las fases estudiadas hay tres tipos de cationes con diferentes valencias ocupando posiciones aleatorias. Así, en la estructura cristalina $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{SnS}_4$, los átomos (Mn,Fe) y Sn comparten las capas del metal en $z = 0$ y $z = 1/2$, y los átomos de Cu forman capas en $z = 1/4$ y $z = 3/4$. Las capas metálicas se apilan perpendicularmente en el plano-ab y están separadas por capas de aniones azufre.

La figura 3.26 muestra un esquema de la disposición en una cara del plano (110) de la estructura.

Z	Capas de Metales			
1	Fe,Mn	Sn	Fe,Mn	Sn
$\frac{3}{4}$		Cu	Cu	Cu
$\frac{1}{2}$	Sn	Fe,Mn	Sn	Fe,Mn
$\frac{1}{4}$		Cu	Cu	Cu
0	Fe,Mn	Sn	Fe,Mn	Sn

Figura 3.26 Disposición de los átomos metálicos en una capa de los planos (110)

Los datos cristalográficos se resumen en la tabla 3.11. Las coordenadas atómicas fraccionales y el factor térmico equivalente se presentan en la tabla 3.12. Las distancias y ángulos de enlace se dan en la tabla 3.13, estos son concordantes con los valores correspondientes que se encuentran para estructuras de este tipo [54]. Una característica inusual es la diferencia entre los valores de las distancias Cu-S en las posiciones 2d y 2c (2.3162 Å y 2.3425 Å, respectivamente). Esta diferencia puede atribuirse a la presencia de átomos de Sn, que ocupan la mitad de los espacios tetraédricos en $z = 0, 1/2$. La diferencia en los radios iónicos de los metales provoca leves distorsiones en la geometría ideal tetraédrica de S en los sitios tetraédricos MS_4 ($M = Cu, Fe, Mn, Sn$), como se observa en los ángulos de enlace S-M-S (tabla 3.13). Esto ha sido reportado en otras soluciones sólidas con estructuras tipo Kesterita o Estannita [52], [54]

Tabla 3. 11 Datos cristalográficos y detalles del refinamiento de la estructura de $Cu_2Mn_{0.4}Fe_{0.6}SnS_4$

Compuesto	$Cu_2Mn_{0.4}Fe_{0.6}SnS_4$
Tamaño cristal / mm^3	0.10 x 0.07 x 0.06
Color cristal	Black
Sistema cristalino	Tetragonal
Grupo espacial	$I-42m$ (N°121)
Constantes de red / Å	a = 5.4580(10) c = 10.8270(10)
Volumen de la celda / Å ³	322.53(9)
Z	2
ρ / $g\ cm^{-3}$	6.635
Temperatura	293(2) K
Longitud de onda, Mo K α	0.71073
Equipo	Kappa CCD
Coefficiente de absorción / mm^{-1}	20.399
F(000)	593
Rango- θ / °	$3.76 < \theta < 27.49$
Rango-hkl	$-7 \leq h \leq 7$ $-7 \leq k \leq 7$ $-14 \leq l \leq 13$
No. de reflexiones, $R_{int.}$, R_{σ}	1416, 0.0998, 0.0383
No. de reflexiones independientes	135
No. de parametros	14
Coefficiente de extinción	0.0083(19)
R ($I > 2\sigma_I$), R (total)	0.0284, 0.0284
$wR2$ ($I > 2\sigma_I$), $wR2$ (total)	0.0835, 0.0835
Goodness-of-Fit (GooF = S)	0.953
Parámetro de Flack	0.000
Diferencias mapa densidad electrónica	1.188, -0.972

Tabla 3. 12 Coordinadas atómicas y Factor térmico equivalente (\AA^2) de $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{SnS}_4$

Átomo	posición Wyckoff	x	y	z	U_{eq}^a	Occ.
Cu	4d	1/2	1	1/4	0.0211(6)	1.0
Fe	2a	1	1	0	0.0124(6)	0.60
Mn	2a	1	1	0	0.0124(6)	0.40
Sn	2b	1/2	1/2	0	0.0146(5)	1.0
S	8i	0.7536(3)	0.7526(3)	0.12945(16)	0.0132(7)	1.0

^a U_{eq} es definido como la traza de la matriz de orden tres del tensor U_{ij}

Tabla 3. 13 Distancia (\AA) y ángulos ($^\circ$) de enlace seleccionados de $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{SnS}_4$

	Distancias (\AA)		Ángulos ($^\circ$)
M-S	2.3689(12) x 4	S- M- S	107.40(6), 110.51(3)
Cu2-S	2.3425(12) x 4	S-Cu2-S	108.06(3), 112.32(6)
Sn-S	2.4021(13) x 4	S-Sn-S	108.57(5), 109.93(3)

M representa la posición 2a ocupada estadísticamente por Fe (60%) y Mn (40%)

3.3.1.3 Soluciones Sólidas $\text{Cu}_2\text{Fe}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{SnS}_4$

Las estructuras cristalinas de $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{SnS}_4$ y $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{SnS}_4$ fueron refinadas en el grupo espacial de la K esterita $I\bar{4}$ (N 82). Diferentes modelos estructurales fueron aplicados por permutaciones de las posiciones de los cationes metálicos. Estos modelos se basan en las diferentes distribuciones de los átomos de Co, Fe y Cu en $2a$, $2c$ y $2d$ (ver 3.3.1.1). Los datos cristalográficos se resumen en la tabla 3.14. Las coordenadas atómicas fraccionales y el factor térmico equivalente se presentan en la tabla 3.15. Las distancias y ángulos de enlace se dan en la tabla 3.16, estos son concordantes con los valores correspondientes que se encuentran para estructuras relacionadas [38], [50], [51]. Las fases $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{SnS}_4$ y $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{SnS}_4$ son isoestructurales y adoptan una estructura tridimensional tipo K esterita (Figura 3.27).

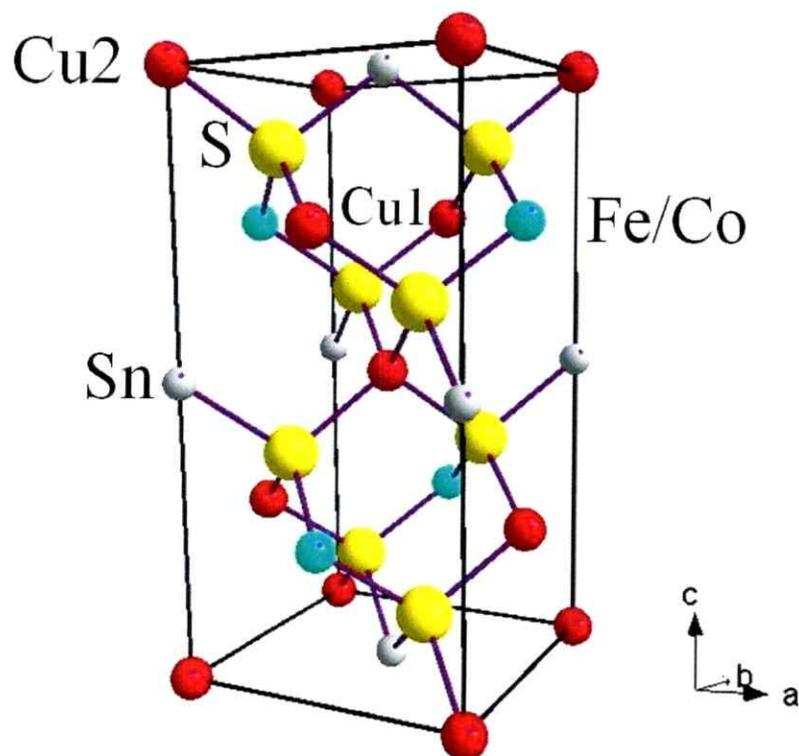


Figura 3.27 Estructura de $\text{Cu}_2\text{Fe}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{SnS}_4$ vista de la celda unitaria en el plano 010

Tabla 3. 14 Datos cristalográficos y detalles del refinamiento de la estructura de $\text{Cu}_2(\text{Fe},\text{Co})\text{SnS}_4$

Compuesto	$\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{SnS}_4$	$\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{SnS}_4$
Sistema cristalino	Tetragonal	Tetragonal
Grupo espacial, Z	I-4 (No. 82), 2	I-4 (No. 82), 2
Constantes de red / Å	a = 5.4109(8) c = 10.853(2)	a = 5.4190(8) c = 10.843(2)
Volumen de celda / Å ³	317.75(9)	318.41(9)
Temperatura	293(2) K	293(2) K
Longitud de onda, Mo K α	0.71073	0.71073
Equipo	Kappa CCD	Kappa CCD
Coefficiente de absorción / mm ⁻¹	16.427	16.393
F(000)	450	450
Rango- θ / °	3.75 < θ < 27.44	3.76 < θ < 27.40
Rango-hkl	-7 ≤ h ≤ 6 -7 ≤ k ≤ 6 -14 ≤ l ≤ 14	-7 ≤ h ≤ 6 -7 ≤ k ≤ 7 -14 ≤ l ≤ 13
No. de reflexiones, R_{int} , R_{σ}	1424, 0.0246, 0.0254	2991, 0.0312, 0.0182
No. de reflexiones independientes	360	368
No. de parametros	19	19
Coefficiente de extinción	0.0107(10)	0.029(2)
R ($I > 2\sigma_I$), R (total)	0.0207, 0.0205	0.0297, 0.0297
$wR2$ ($I > 2\sigma_I$), $wR2$ total)	0.0572, 0.0572	0.0297, 0.0297
Goodness-of-Fit (GooF = S)	1.194	1.175
Parámetro de Flack	0.000	0.000
Diferencias mapa densidad electrónica	0.436, -0.667	2.053, -1.451

Tabla 3. 15 Coordinadas atómicas y factor térmico equivalente (\AA^2) para $\text{Cu}_2(\text{Fe},\text{Co})\text{SnS}_4$.

Átomo	Posición Wyckoff	Ocupación	x	y	z	U_{eq}^a
$\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{SnS}_4$						
Cu1	2c	1	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{3}{4}$	0.0141(12)
Cu2	2a	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.0187(4)
Fe/Co	2d	0.4/0.6	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}$	0.0170(14)
Sn	2b	1	0	1	$\frac{1}{2}$	0.0140(2)
S	8g	1	0.2556(4)	0.7419(3)	0.62923(7)	0.0113(3)
$\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{SnS}_4$						
Cu1	2c	1	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{3}{4}$	0.0145(15)
Cu2	2a	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.0188(7)
Fe/Co	2d	0.6/0.4	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{4}$	0.012(2)
Sn	2b	1	0	1	$\frac{1}{2}$	0.0112(4)
S	8g	1	0.2563(6)	0.7424(4)	0.62905(10)	0.0102(5)

^a U_{eq} es definido como la traza de la matriz de orden tres del tensor U_{ij}

Tabla 3. 16 Distancias de enlace (Å) y ángulos (°) seleccionados para compuestos $Cu_2(Co,Mn)SnS_4$ con sus desviaciones estándar entre paréntesis.

Distancias (Å)		Ángulos (°)	
$Cu_2Fe_{0.4}Co_{0.6}SnS_4$			
Cu1-S	2.327(2) x 4	S—Cu1—S	108.49(4) x 4, 111.45(8) x 2
Cu2-S	2.3301(9) x 4	S—Cu2—S	111.24(2) x4, 105.99(5) x 2
M[*]-S	2.312(2) x 4	S—M [*] —S	108.75(4) x 4, 110.92(4) x 2
Sn-S	2.4145(10) x 4	S—Sn—S	109.72(2) x 4, 108.98(4) x 2
$Cu_2Fe_{0.4}Co_{0.6}SnS_4$			
Cu1-S	2.327(3) x 4	S—Cu1—S	108.53(5) x 4, 111.38(11) x 2
Cu2-S	2.3296(15) x 4	S—Cu2—S	111.15(4) x4, 106.17(7) x 2
M[*]-S	2.318(3) x 4	S—M [*] —S	108.67(5) x 4, 111.10(11) x 2
Sn-S	2.4158(15) x 4	S—Sn—S	109.60(3) x 4, 109.21(6) x 2

* M representa a la posición 2d ocupada estadísticamente por Mn y Co

Código de simetría: (i) -1+y, 1-x, 1-z; (ii) 1-y, 1+x, 1-z; (iii) -x, 2-y, z

3.3.1.4 Soluciones Sólidas $\text{Cu}_2\text{Mn}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{GeS}_4$

La estructura cristalina de un monocristal de composición química $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{GeS}_4$ fue resuelta a partir de medidas de difracción de rayos-X. Este cristal corrobora la información estructural, ya establecida desde los diagramas de polvo para el resto de los integrantes de la familia de soluciones sólidas $\text{Cu}_2\text{Mn}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{GeS}_4$ con $0.6 < x < 1$. Estas soluciones sólidas tienen estructura ortorrómbica tipo Wurtz-Estannita con grupo espacial $Pmn2_1$. Los datos cristalográficos, condiciones de medida e índices refinados de $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{GeS}_4$ son presentados en la tabla 3.17, las coordenadas atómicas y factores térmicos son mostrados en la tabla 3.18, y en la tabla 3.19 se presentan las distancias y ángulos de enlace. En la figura 3.28 se muestra la celda unitaria de esta fase, en ella los cationes divalentes Mn^{2+} y Co^{+2} ocupan estadísticamente la posición $2a$ de Wyckoff para este grupo espacial. La estructura está basada en un empaquetamiento hexagonal compacto de los átomos de azufre, donde los cationes ocupan la mitad de los sitios tetraédricos, formando distintos tetraedros (ver figura 3.32), el análisis de estos tetraedros se presenta en la sección 3.3.2.

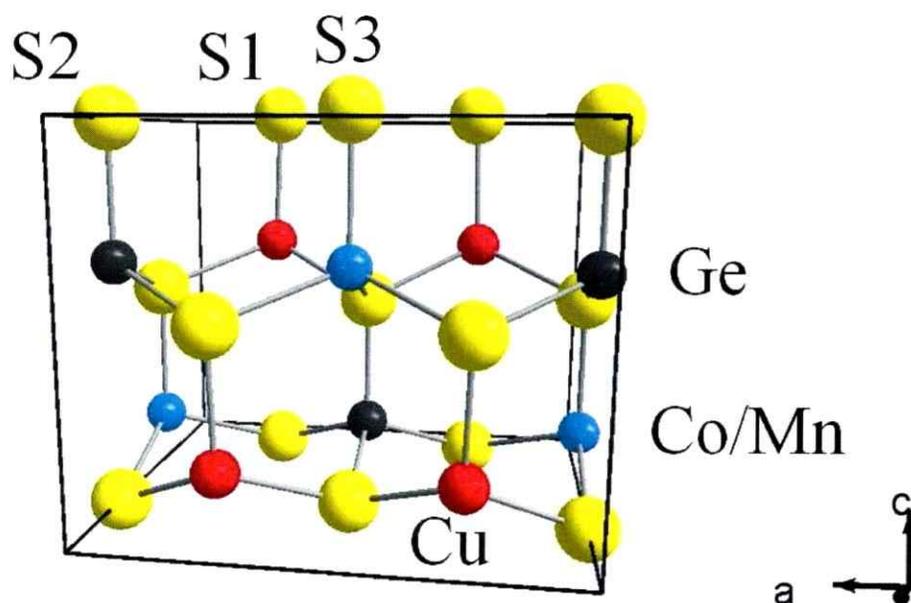


Figura 3. 28 Estructura de $\text{Cu}_2\text{Mn}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{GeS}_4$ vista de la celda unitaria en el plano 010

Tabla 3. 17 Datos cristalográficos y detalles del refinamiento de la estructura de $Cu_2Mn_{0.6}Co_{0.4}GeS_4$

Compuesto	$Cu_2Mn_{0.6}Co_{0.4}GeS_4$
Tamaño cristal / mm^3	0.10 x 0.06 x 0.04
Color cristal	Black
Sistema cristalino	Ortorrómico
Grupo espacial	$Pmn2_1$ (N°31)
Constantes de red / Å	a = 7.530(1) c = 6.215(3)
Volumen de la celda / Å ³	304.4(1)
Z	2
ρ / $g\ cm^{-3}$	4.194
Temperatura	150(2) K
Longitud de onda, Mo $K\alpha$	0.71073
Equipo	Kappa CCD
Coefficiente de absorción / mm^{-1}	15.299
F(000)	360
Rango- θ / °	$4.14 < \theta < 27.50$
Rango-hkl	$-9 \leq h \leq 9$ $-8 \leq k \leq 8$ $-8 \leq l \leq 8$
No. de reflexiones, $R_{int.}$, R_σ	3596, 0.0329, 0.0267
No. de reflexiones independientes	676
No. de parametros	44
Coefficiente de extinción	0.031(2)
R ($I > 2\sigma_I$), R (total)	0.0263, 0.03
$wR2$ ($I > 2\sigma_I$), $wR2$ (total)	0.0723, 0.0755
Goodness-of-Fit (GooF = S)	1.072
Parámetro de Flack	0.047(19)
Diferencias mapa densidad electrónica	0.519, -0.737

Tabla 3. 18 Coordinadas atómicas y Factor térmico equivalente (\AA^2) de $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{GeS}_4$

Átomo	Posición Wyckoff	x	y	z	U_{eq}^a	Occ.
Cu	4b	0.75155(7)	0.17373(7)	-0.3541(8)	0.0196(3)	1.0
Mn	2a	1	0.34219(1)	0.1384(3)	0.0143(3)	0.6
Co	2a	1	0.34219(1)	0.1384(3)	0.0143(3)	0.4
Ge	2a	½	0.32735(9)	0.1389(2)	0.0117(2)	1.0
S1	4b	0.74084(2)	0.16345(2)	0.0168(2)	0.0130(3)	1
S2	2a	½	0.31970(2)	0.4991(4)	0.0135(5)	1
S3	2a	½	0.65190(3)	0.0207(3)	0.0132(4)	1

^a U_{eq} es definido como la traza de la matriz de orden tres del tensor U_{ij}

Tabla 3. 19 Distancia (\AA) y ángulos ($^\circ$) de enlace seleccionados de $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{GeS}_4$

Distancias (\AA)		Ángulos ($^\circ$)	
Cu-S1	2.3077(17)	S1-Cu-S1	108.46(4)
Cu-S1	2.3360(13) x 2	S1-Cu-S2	105.71(6), 112.23(7)
Cu-S2	2.3069(12) x 3	S1-Cu-S3	108.89(6), 112.14(6)
Cu-S3	2.3221(11) x 3	S2-Cu-S3	109.15(5)
M-S1	2.3940(13) x 2	S1-M-S1	109.21(7)
M-S2	2.363(2) x 3	S1-M-S2	109.65(7)
M-S3	2.376(3) x 3	S1-M-S3	108.88(6)
Ge-S1	2.2366(12) x 2	S2-M-S3	110.56(10)
Ge-S2	2.239(2)	S1-Ge-S1	108.37(7)
Ge-S3	2.239(2)	S1-Ge-S2	109.20(5)
		S1-Ge-S3	109.79(5)
		S2-Ge-S3	110.46(7)

M representa la posición 2a ocupada estadísticamente por Mn (60%) y Co (40%)

3.3.2. Efecto del catión en el volúmenes de los tetraedros

Todas las estructuras cristalinas, de los compuestos sintetizados e informados en esta Tesis, están constituidas sólo por tetraedros, es decir tienen el mismo tipo de unidad estructural, los cuales varían en sus dimensiones y orientación dentro de las celdas unitarias. Por ejemplo, en la figura 3.29 se presenta una vista de estos poliedros de coordinación para la estructura cristalina $\text{Cu}_2\text{Co}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{SnS}_4$, en ella se pueden observar los cuatro tipos de tetraedros MS_4 (CuS_4 (en $\frac{1}{4}$ y $\frac{3}{4}$ de la celda), Cu_2S_4 (en los vértices de la celda), MS_4 y SnS_4). Todos los poliedros están orientados en la misma dirección y están conectados por los vértices.

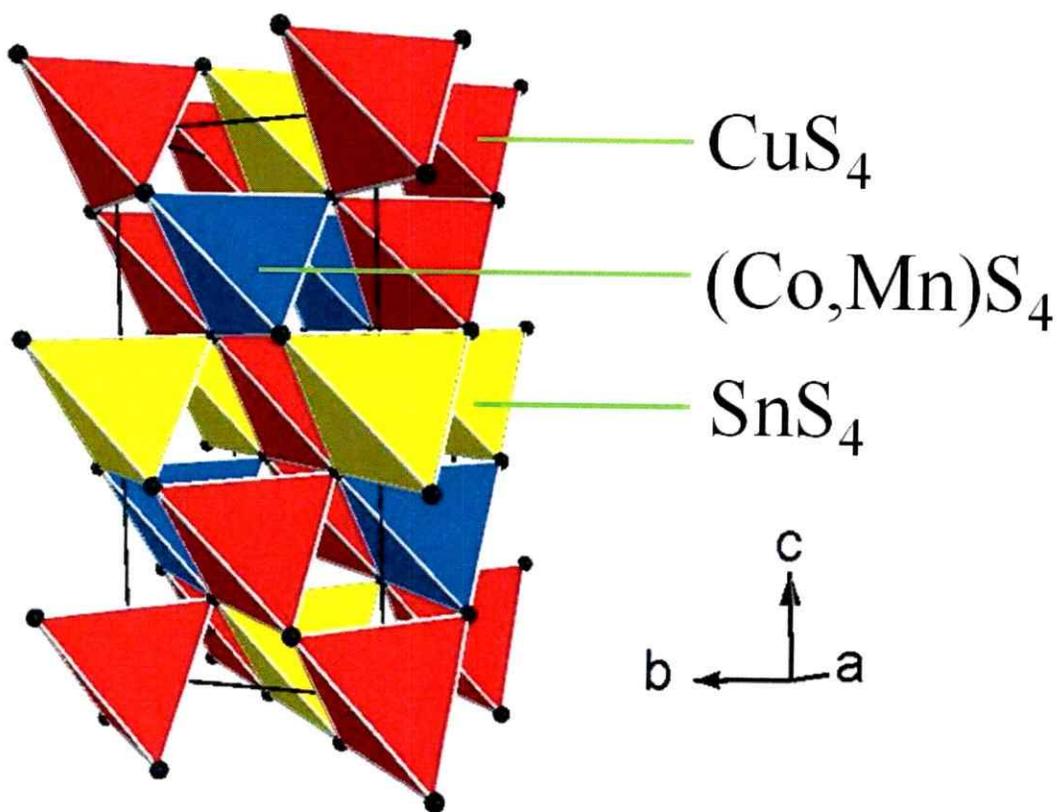


Figura 3. 29 Vista del plano $[100]$ de la estructura $\text{Cu}_2\text{Co}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{SnS}_4$ mostrando las unidades tetraédricas. Se muestran los poliedros de $[\text{SnS}_4]$, $[\text{CuS}_4]$, $[\text{MS}_4]$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}$) con los átomos de Azufre en los vértices.

En la figura 3.30, se muestra la estructura cristalina de las soluciones sólidas de $\text{Cu}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{SnS}_4$, en ella es posible observar que todos los poliedros están orientados en la misma dirección y están conectados por los vértices, de forma similar como en $\text{Cu}_2\text{Co}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{SnS}_4$, pero la disposición de los tetraedros CuS_4 , Cu_2S_4 y MS_4 en la celda unitaria es diferente a la solución sólida anterior, solamente el tetraedro SnS_4 mantienen la misma posición.

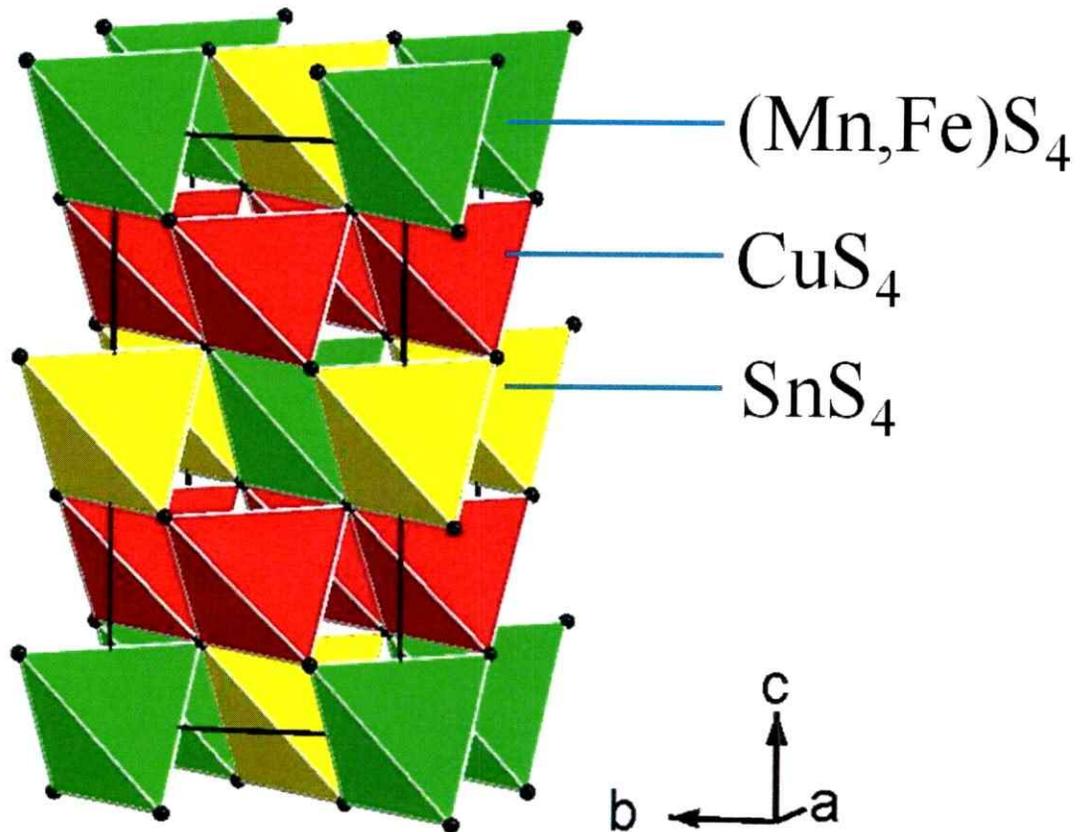


Figura 3. 30 Vista del plano $[100]$ de la estructura $\text{Cu}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{SnS}_4$ mostrando las unidades tetraédricas. Se muestran los poliedros de $[\text{SnS}_4]$, $[\text{CuS}_4]$, $[\text{MS}_4]$ ($M = \text{Mn}, \text{Fe}$) con los átomos de Azufre en los vértices.

En la figura 3.31 se presenta una vista de estos poliedros de coordinación para la estructura cristalina $\text{Cu}_2\text{Fe}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{SnS}_4$, en ella se pueden observar los cuatro tipos de tetraedros MS_4 (CuS_4 (en $\frac{1}{4}$ y $\frac{3}{4}$ de la celda), Cu_2S_4 (en los vértices de la celda), MS_4 y SnS_4). Todos los poliedros están orientados en la misma dirección y están conectados por los vértices.

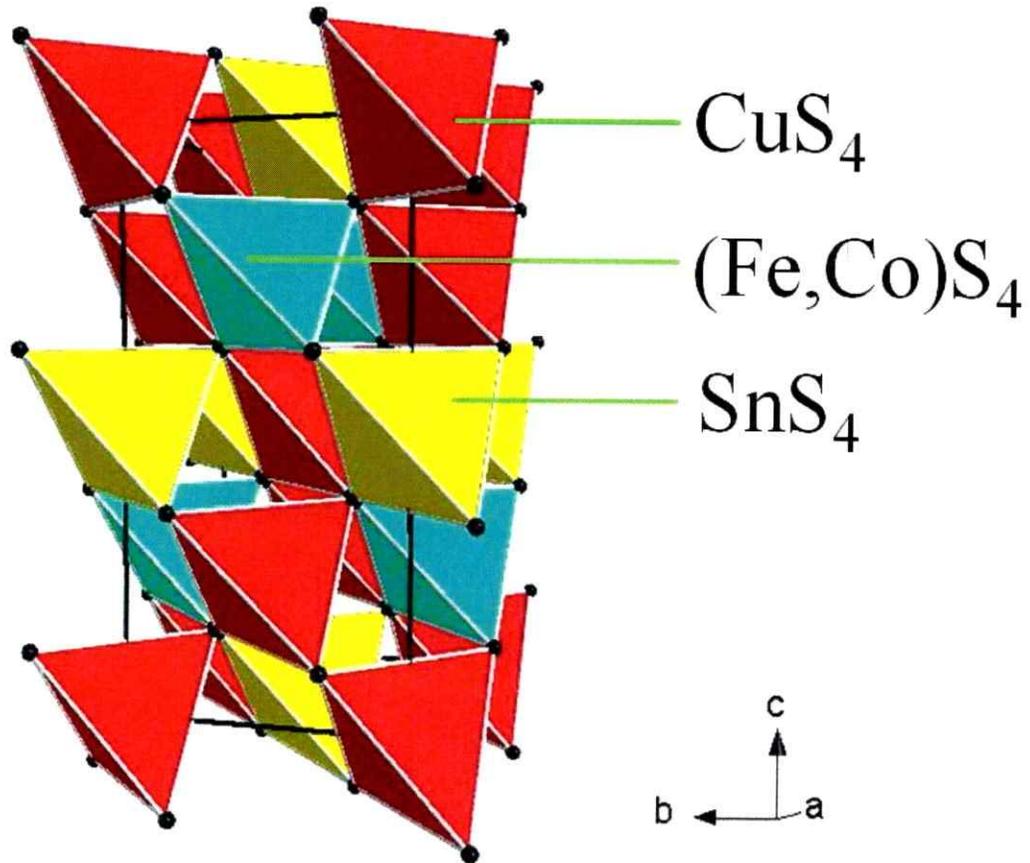


Figura 3. 31 Vista del plano $[100]$ de la estructura $\text{Cu}_2\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{SnS}_4$ mostrando las unidades tetraédricas. Se muestran los poliedros de $[\text{SnS}_4]$, $[\text{CuS}_4]$, $[\text{MS}_4]$ ($M = \text{Mn}, \text{Fe}$) con los átomos de Azufre en los vértices.

En la figura 3.32 se presenta una vista de estos poliedros de coordinación para la estructura cristalina $\text{Cu}_2\text{Mn}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{GeS}_4$, estas soluciones sólidas tienen tres tipos de tetraedros distintos CuS_4 , MS_4 y GeS_4 , los cuales están conectados por los vértices, se orientan en capas alternadas ABAB.

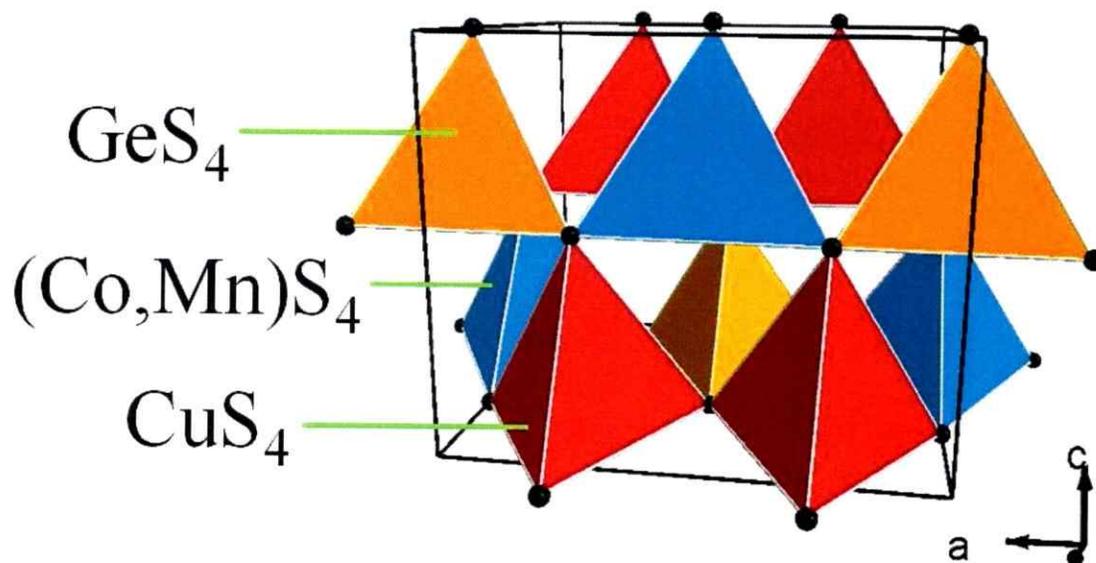


Figura 3. 32 Vista del plano $[010]$ de la estructura $\text{Cu}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{GeS}_4$ mostrando las unidades tetraédricas. Se muestran los poliedros de $[\text{GeS}_4]$, $[\text{CuS}_4]$, $[\text{MS}_4]$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}$) con los átomos de Azufre en los vértices.

Una forma de medir la distorsión de los tetraedros es a través de los parámetros: "distorsión de la longitud del canto" **Edge Length Distortion (ELD)** y "variación del ángulo del tetraedro" **Tetrahedral Angle Variance (TAV)**. Estos parámetros están definidos según las ecuaciones 1 y 2 [55].

$$\text{TAV} = \sum_{i=1}^6 \frac{(\theta_i - 109.4712)^2}{5} \quad (\text{ecuación 1})$$

$$\text{ELD} = \frac{100}{6} \sum_{i=1}^6 \frac{|(S-S)_i(\langle S-S \rangle)|}{(\langle S-S \rangle)} \% \quad (\text{ecuación 2})$$

donde θ_1 es el ángulo de enlace AZUFRE-METAL-AZUFRE en el tetraedro y $\langle S-S \rangle$ es la distancia promedio AZUFRE-AZUFRE (S-S) del canto del tetraedro (ver figura 3.33).

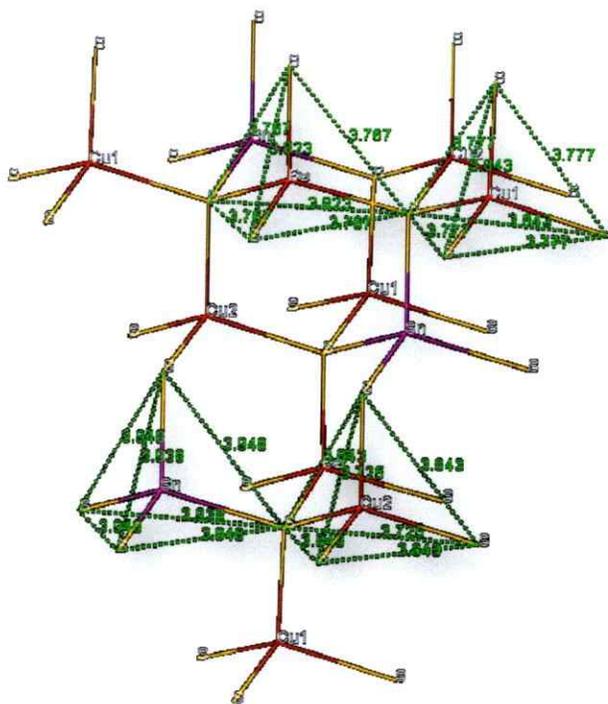


Figura 3.33 Visualización de las distancias AZUFRE-AZUFRE en los tetraedros de la estructura $Cu_2Fe_{1-x}Co_xSnS_4$.

En la tabla 3.20 se presentan los valores calculados para los parámetros de distorsión de la longitud del canto (ELD) y la variación del ángulo del tetraedro (TAV), además de los volúmenes de los tetraedros para los distintos monocristales resueltos. Si se observan estos parámetros para las soluciones sólidas $Cu_2Co_xMn_{1-x}SnS_4$, los valores de TAV indican que el tetraedro SnS_4 es el menos distorsionado, mientras que los tetraedros Cu_2S_4 son los con mayor distorsión en ambos compuestos $Cu_2Co_{0.6}Mn_{0.4}SnS_4$ y $Cu_2Co_{0.8}Mn_{0.2}SnS_4$. A medida que el contenido de cobalto aumenta, la distorsión aumenta en todos los tipos de tetraedros. Esto se debe a que el Co^{2+} (0.72 Å) posee un radio iónico menor que el Mn^{2+} (0.80 Å) para una coordinación tetraédrica de acuerdo a

Shannon [20]. El parámetro ELD mide la distorsión porcentual de los cantos de los tetraedros a través de las distancias S-S. Todas las distorsiones son menores al 2 %, lo cual indica tetraedros casi ideales (Tabla 3.20). Los más distorsionados son los Cu_2S_4 con valores de 1.18 y 1.39 % para cada compuesto, esta distorsión puede ser explicada por la presencia de átomos de Sn en la mitad del eje cristalográfico c , debido a que el tetraedro Cu_2S_4 , se encuentra en los vértices de la celda unitaria (ver figura 3.29).

Tabla 3. 20 Parámetros de distorsión y volúmenes de los tetraedros para los distintos monocristales resueltos.

Tetraedro	ELD (%)	TAV (°)	Volumen (Å ³)
$\text{Cu}_2\text{Co}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{SnS}_4$			
Cu1S₄	0.73	0.88	6.616
Cu2S₄	1.18	4.84	6.514
MS₄	0.29	0.31	6.493
SnS₄	0.05	0.01	7.191
$\text{Cu}_2\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{SnS}_4$			
Cu1S₄	0.74	1.97	6.484
Cu2S₄	1.39	6.60	6.443
MS₄	0.53	1.01	6.360
SnS₄	0.10	0.04	7.206
$\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{SnS}_4$			
Cu1S₄	0.80	2.33	6.371
Cu2S₄	1.17	4.84	6.584
MS₄	0.83	2.58	6.816
SnS₄	0.40	0.50	7.112
$\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{SnS}_4$			
Cu1S₄	0.74	2.34	6.465
Cu2S₄	1.18	7.35	6.474
MS₄	0.29	1.26	6.337
SnS₄	0.05	0.15	7.224
$\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{SnS}_4$			
Cu1S₄	0.74	2.17	6.457
Cu2S₄	1.38	6.61	6.473
MS₄	0.53	1.57	6.390
SnS₄	0.10	0.04	7.235
$\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{GeS}_4$			
CuS₄	0.97	6.07	6.934
MS₄	0.15	0.41	6.934
GeS₄	0.32	0.51	7.191

Para el caso de las soluciones sólidas $\text{Cu}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{SnS}_4$, los valores de TAV indican nuevamente que el tetraedro SnS_4 es el menos distorsionado (0.50°), mientras que los tetraedros CuS_4 son los con mayor distorsión (4.84°). El parámetro ELD indica que todas las distorsiones son menores al 2 %, lo cual indica que son tetraedros casi ideales (Tabla 3.20). Los más distorsionados son los CuS_4 con valores de 1.17 %, esta distorsión se puede atribuir a la ubicación de estos tetraedros en 1/4 y 3/4 del eje cristalográfico c , formando una capa que los separa de tetraedros de MS_4 y SnS_4 , este ordenamiento podría describirse como un (ver figura 3.30).

Para la tercera familia de soluciones sólidas con estaño $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{SnS}_4$ y $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{SnS}_4$ (ver figura 3.31), nuevamente se repite el mismo comportamiento descrito anteriormente, los tetraedros de SnS_4 son los menos distorsionados y los tetraedros de Cu_2S_4 son los más distorsionados en comparación con un tetraedro ideal según los valores proporcionados por ELD y TAV (Tabla 3.20). También se puede observar que a medida que aumenta el contenido de cobalto, aumenta la distorsión de los tetraedros. Al igual que las soluciones sólidas anteriores el parámetro ELD muestra distorsiones de menores al 2%.

En la última de las soluciones sólidas $\text{Cu}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{GeS}_4$, el tetraedro MS_4 es el menos distorsionado, presentando valores de TAV menores que la distorsión de GeS_4 y al igual que para las fases anteriores los tetraedros CuS_4 son los con mayor distorsión (6.07°). El parámetro ELD indica que todas las distorsiones son menores al 1 %, por lo que, se está en la presencia de tetraedros casi ideales (ver Tabla 3.20).

Los volúmenes de los tetraedros pueden ser calculados a partir de las distancias S-S (canto de los tetraedros) obtenidas de los datos de la difracción de rayos-X en monocristales (fórmula de Bronstein) [53] (una descripción de esta determinación se encuentra en el anexo 8.1) Los valores se calculan mediante la siguiente expresión:

$$\bar{V} = \frac{\sum_i^n w y_i V_i}{\sum_i^n w y_i} \quad (\text{ecuación 3})$$

Donde W_y es el número de Wyckoff de la posición del catión en la celda unitaria. Los valores de V_i para $\text{Cu}_2\text{Co}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{SnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{SnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{SnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{SnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{SnS}_4$ y $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{GeS}_4$ son presentados en la tabla 3.20. Arno Pfitzner y colaboradores han presentado un concepto cuantitativo para investigar las distorsiones de los tetraedros [42], [52]. Los valores $\overline{\Delta V}_i$ se usan para cuantificar la distorsión de los tetraedros en la estructura cristalina y se utilizan para separar los compuestos con superestructuras tipo esfalerita o a partir de compuestos con superestructuras tipo wurtzita. Los valores de ΔV_i y $\overline{\Delta V}_i$ son calculados mediante las siguientes expresiones:

$$\% \Delta V_i = \frac{V_i - \overline{V}}{\overline{V}} \cdot 100 \quad (\text{ecuación 4})$$

$$\% \overline{\Delta V}_i = \frac{\sum_i^n W_{y_i} |\Delta V_i|}{\sum_i^n W_{y_i}} \cdot 100 \quad (\text{ecuación 5})$$

Los valores $\overline{\Delta V}_i$ para la fase $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ que cristaliza en la estructura Estannita es de 6.0%, mientras que el valor $\overline{\Delta V}_i$ para $\text{Cu}_2\text{MnSiS}_4$ es 11.1% indicando que esta fase cristaliza en estructuras tipo Wurtz-Estannita. Los valores $\overline{\Delta V}_i$ de los cristales resueltos para esta tesis se encuentran en la Tabla 3.21, donde los valores menores al 6.0%, son consistentes con una estructura tetragonal tipo K sterita y los cercanos al 11.0% a su vez son consistentes con una estructura ortorrómbica.

Tabla 3. 21 ΔV_i y $\overline{\Delta V}_i$ para los distintos monocristales resueltos.

Compuestos	$\% \Delta V_i$ CuIS_4	$\% \Delta V_i$ Cu_2S_4	$\% \Delta V_i$ $\text{M}^{\text{II}}\text{S}_4$	$\% \Delta V_i$ $\text{M}^{\text{IV}}\text{S}_4$	$\% \overline{\Delta V}_i$
$\text{Cu}_2\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{SnS}_4$	-2.11	-2.67	-3.99	8.77	4.4
$\text{Cu}_2\text{Co}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{SnS}_4$	-1.30	-2.78	-3.15	7.23	3.6
$\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{SnS}_4$	-3.06	---	0.89	6.32	3.6
$\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{SnS}_4$	-2.42	-2.28	-4.35	9.04	4.5
$\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{SnS}_4$	-2.74	-2.50	-3.75	8.98	4.5
$\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{GeS}_4$	-0.92	---	-0.92	2.75	13.7

3.2.3. Indexaciones de las Soluciones Sólidas

El grupo espacial $I\bar{4}$ es un subgrupo de $I\bar{4}2m$, y solo es posible determinar la presencia de un grupo espacial u otro, por el análisis detallado de la difracción de rayos-X en monocristales. Por lo tanto, al comparar las señales en 2θ con los respectivos planos hkl de ambos grupos, se encuentra que presentan los mismos valores de hkl . Entonces, las fases límites fueron indexadas en el grupo espacial $I\bar{4}2m$ (ver anexo 8.2), mientras que ambas familias de soluciones sólidas: $\text{Cu}_2\text{Mn}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{SnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{Fe}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{SnS}_4$ y $\text{Cu}_2\text{Mn}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{SnS}_4$, se indexaron en el grupo espacial $I\bar{4}$ (ver Figura 3.7, 3.8 y 3.9).

Se pudo corroborar que las composiciones con $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ y 1 muestran líneas agudas y bien definidas que reflejan la cristalinidad y homogeneidad de las muestras, además de descartar la presencia de fases secundarias según los límites de detección de la difracción de rayos X. Los valores de los volúmenes de la celda son dados en la tabla 3.21. Los valores de las constantes de red de las soluciones sólidas van aumentando a medida que x va disminuyendo, esto concuerda con la ley de Vegard. Para el caso de $\text{Cu}_2\text{Mn}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{SnS}_4$, existe una expansión de la celda, debido a la sustitución por un catión más grande como lo es el Mn^{2+} en lugar de Co^{2+} , con radios iónicos de 0.66 \AA y 0.58 \AA , respectivamente, mientras que para $\text{Cu}_2\text{Mn}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{SnS}_4$ no se puede asegurar una contracción o expansión sistemática, debido a que los radios iónicos de los cationes divalentes Mn^{2+} y Fe^{2+} son bastante similares (ver radios iónicos para una coordinación tetraédrica de la tabla 3.6 para una coordinación tetraédrica según Shannon [20]).

Tabla 3. 22 Parámetros reticulares para la serie de soluciones sólidas $\text{Cu}_2\text{M}^{\text{II}}_{(1-x)}\text{M}^{\text{II}}_x\text{SnS}_4$

Soluciones sólidas $\text{Cu}_2\text{Mn}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{SnS}_4$

Fase	a (Å)	c (Å)	Vol. (Å ³)
Cu₂FeSnS₄	5.43 ± 0.04	10.73 ± 0.01	316.9
Cu₂Mn_{0.2}Fe_{0.8}SnS₄	5.44 ± 0.01	10.75 ± 0.07	318.4
Cu₂Mn_{0.4}Fe_{0.6}SnS₄	5.46 ± 0.05	10.76 ± 0.01	321.7
Cu₂Mn_{0.6}Fe_{0.4}SnS₄	5.47 ± 0.03	10.79 ± 0.01	322.8
Cu₂Mn_{0.8}Fe_{0.2}SnS₄	5.48 ± 0.01	10.79 ± 0.02	324.2
Cu₂MnSnS₄	5.51 ± 0.02	10.83 ± 0.05	329.2

Soluciones sólidas $\text{Cu}_2\text{Fe}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{SnS}_4$

Fase	a (Å)	c (Å)	Vol. (Å ³)
Cu₂CoSnS₄	5.40 ± 0.03	10.79 ± 0.01	314.1
Cu₂Fe_{0.2}Co_{0.8}SnS₄	5.40 ± 0.04	10.83 ± 0.01	315.8
Cu₂Fe_{0.4}Co_{0.6}SnS₄	5.40 ± 0.03	10.81 ± 0.01	315.5
Cu₂Fe_{0.6}Co_{0.4}SnS₄	5.41 ± 0.05	10.80 ± 0.01	316.4
Cu₂Fe_{0.8}Co_{0.2}SnS₄	5.43 ± 0.03	10.78 ± 0.01	317.4
Cu₂FeSnS₄	5.43 ± 0.04	10.73 ± 0.01	316.9

Soluciones sólidas $\text{Cu}_2\text{Mn}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{SnS}_4$

Fase	a (Å)	c (Å)	Vol. (Å ³)
Cu₂CoSnS₄	5.40 ± 0.03	10.79 ± 0.01	314.1
Cu₂Mn_{0.2}Co_{0.8}SnS₄	5.42 ± 0.01	10.82 ± 0.01	317.3
Cu₂Mn_{0.4}Co_{0.6}SnS₄	5.43 ± 0.01	10.86 ± 0.01	320.6
Cu₂Mn_{0.6}Co_{0.4}SnS₄	5.44 ± 0.04	10.89 ± 0.02	322.4
Cu₂Mn_{0.8}Co_{0.2}SnS₄	5.47 ± 0.01	10.89 ± 0.01	322.9
Cu₂MnSnS₄	5.51 ± 0.02	10.83 ± 0.05	329.2

Para el caso de las soluciones sólidas $\text{Cu}_2\text{Mn}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{GeS}_4$, fueron completamente indexadas en el grupo espacial $Pmn2_1$, debido a que tienen estructura cristalina tipo Wurtz-Estannita $\text{Cu}_2\text{MnGeS}_4$. (ver figura 3.10 y 3.28). Se pudo descartar la presencia de fases secundarias, dentro de los límites de detección de rayos-X, también exhiben una alta cristalinidad y una clara contracción de los volúmenes de la celda por la sustitución de los cationes de cobalto, que como ya se mencionó son bastante más pequeños que los de manganeso.

Tabla 3. 23 *Parámetros reticulares para la serie de soluciones sólidas $\text{Cu}_2\text{M}^{\text{II}}_{(1-x)}\text{M}^{\text{II}}_x\text{SnS}_4$*

Soluciones sólidas $\text{Cu}_2\text{Mn}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{GeS}_4$

Fase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Vol. (Å ³)
$\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{GeS}_4$	7.52 ± 0.01	6.49 ± 0.03	6.19 ± 0.01	302.3
$\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{GeS}_4$	7.52 ± 0.04	6.48 ± 0.01	6.21 ± 0.01	302.7
$\text{Cu}_2\text{MnGeS}_4$	7.59 ± 0.01	6.60 ± 0.01	6.23 ± 0.01	311.9

3.4 Propiedades Magnéticas

Las medidas magnéticas se presentaran en familias al igual como se abordaron en la difracción de rayos-X. A la izquierda de las figuras se presentan las mediciones de la susceptibilidad magnética, las que se llevaron a cabo por medio de ciclos bajo zero-field cooling ZFC (heating run) y field cooling FC (cooling run) y a la derecha de las figuras se puede observar la región paramagnética, la cual fue identificada desde el inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura hasta 400 K, la curva $1/\chi$ vs T en todos los casos tiene un comportamiento lineal a altas temperaturas, por lo tanto, fue ajustada por la ley de Curie-Weiss, la extrapolación de esta línea a $1/\chi=0$, permite obtener μ_{eff} y θ , los cuales serán discutidos por separado para cada grupo.

En primer lugar se muestran las medidas magnéticas de los sulfuros cuaternarios $\text{Cu}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{S}_4$ (M^{II} : Mn, Fe, Co y M^{IV} : Si, Ge, Sn) en las figuras 3.34, 3.35 y 3.36; los datos magnéticos se resumen en la tabla 3.24. En los puntos siguientes, se discutirán con más detalle las propiedades magnéticas de las familias de soluciones sólidas $\text{Cu}_2(\text{M}^{\text{II}}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x)\text{SnS}_4$ con $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn, Fe, Co}$ y $\text{Cu}_2\text{Mn}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{GeS}_4$ con $x = 0.2$ y 0.4 .

Los ciclos de magnetización $M(H)$ entre +50 y -50 kOe medidos a 2 K se realizaron para todas las fases $\text{Cu}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{S}_4$ y las familias de soluciones sólidas. Por el carácter antiferromagnético de las fases de manganeso y hierro no presentaron fenómenos de histéresis, excepto algunos sulfuros cuaternarios de cobalto $\text{Cu}_2\text{CoM}^{\text{IV}}\text{S}_4$ y en la familia de soluciones sólidas donde se combina manganeso con cobalto, por consiguiente solo se muestran los gráficos para estas fases.

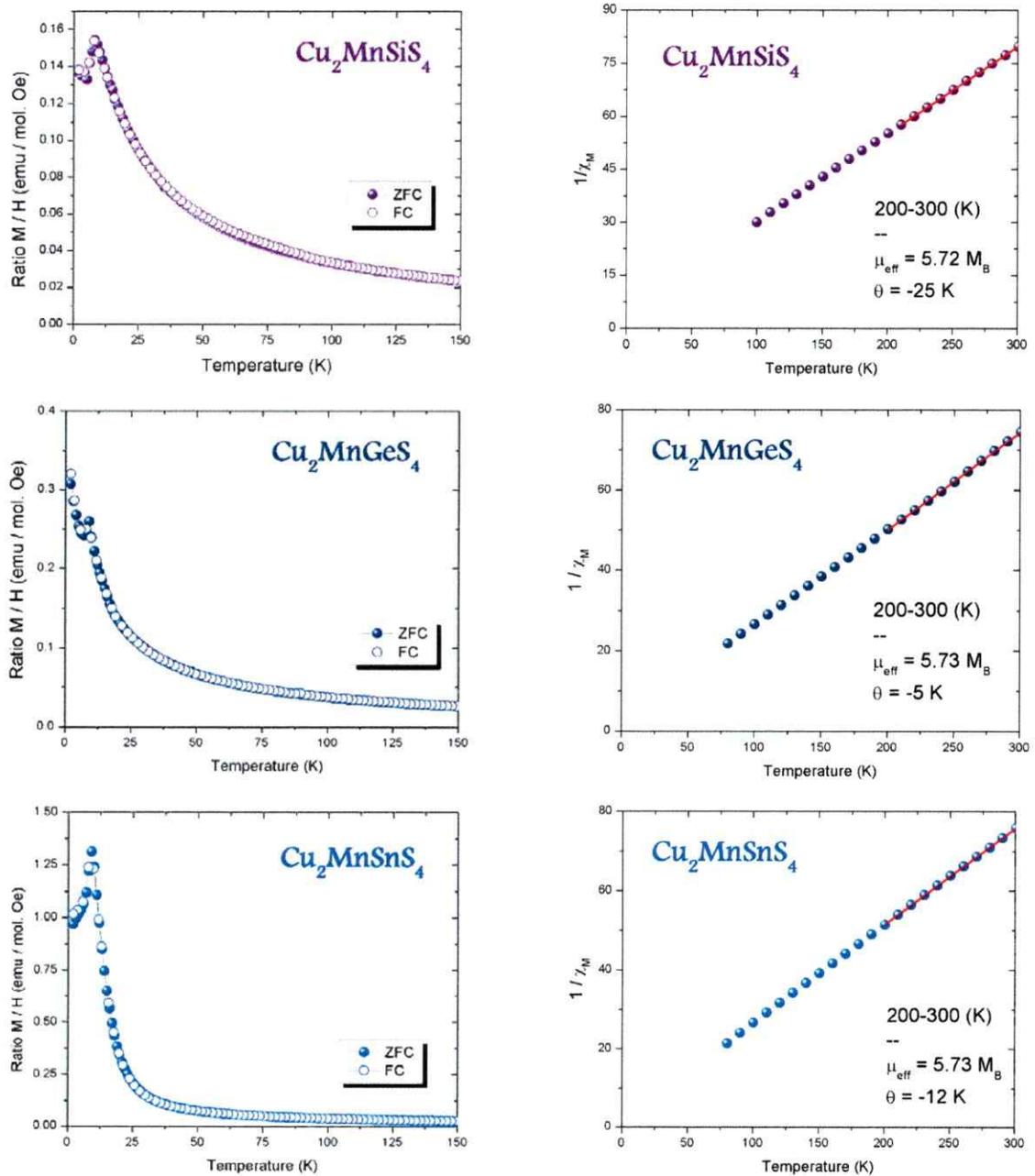
3.3.1 Sulfuros Cuaternarios $\text{Cu}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{S}_4$ 

Figura 3.34 Ciclos de magnetización ZFC/FC, medidos a un campo magnético fijo de $H = 500$ Oe y en un rango de temperatura entre 2-180 K a la izquierda y a la derecha Inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura, realizado con $H = 10$ kOe y una variación de $150 < T < 300$ K, para $\text{Cu}_2\text{MnM}^{\text{IV}}\text{S}_4$

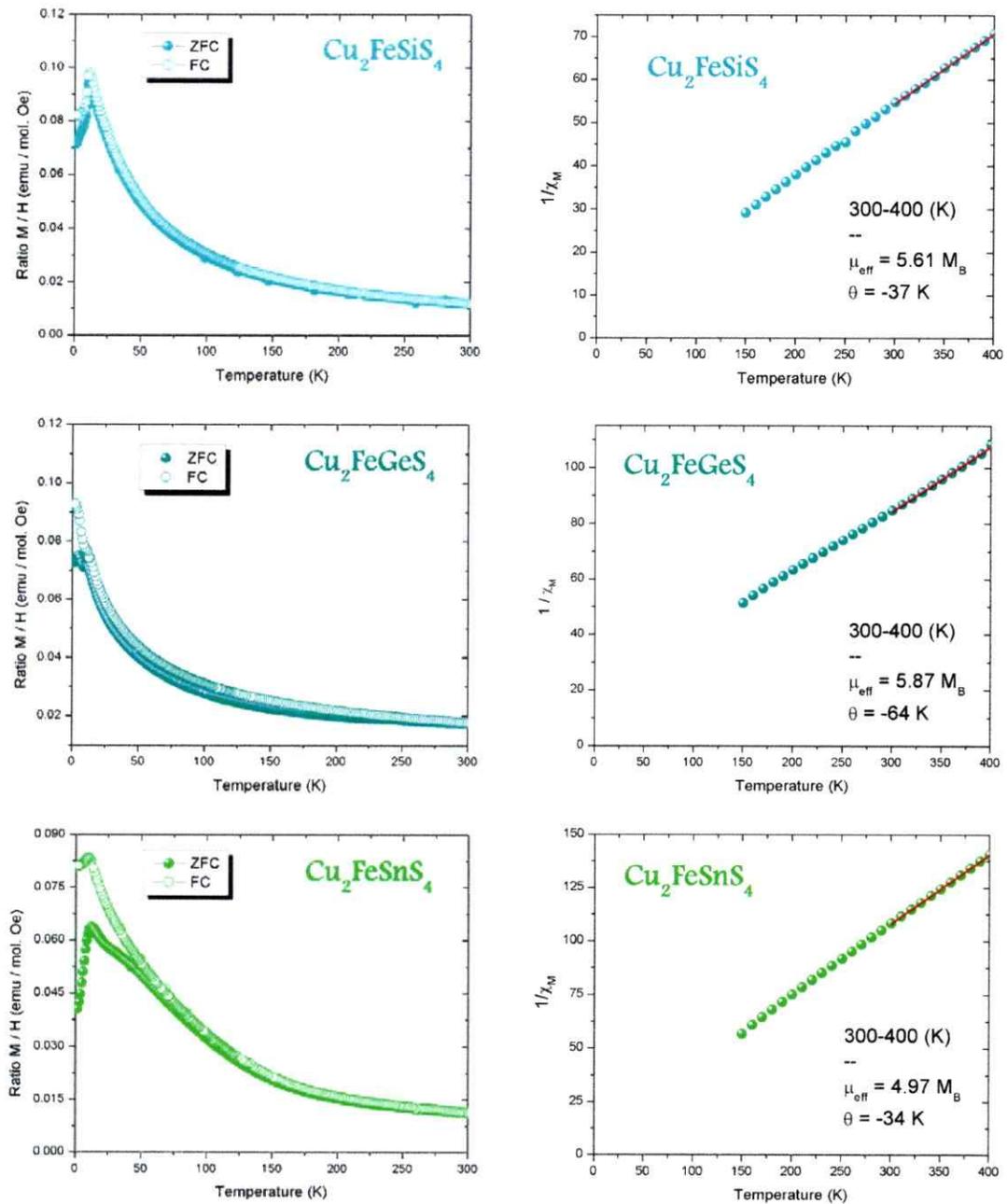


Figura 3.35 Ciclos de magnetización ZFC/FC, medidos a un campo magnético fijo de $H = 500$ Oe y en un rango de temperatura entre 2-300 K a la izquierda y a la derecha Inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura, realizado con $H = 10$ kOe y una variación de $150 < T < 400$ K, para $\text{Cu}_2\text{FeM}^{\text{IV}}\text{S}_4$

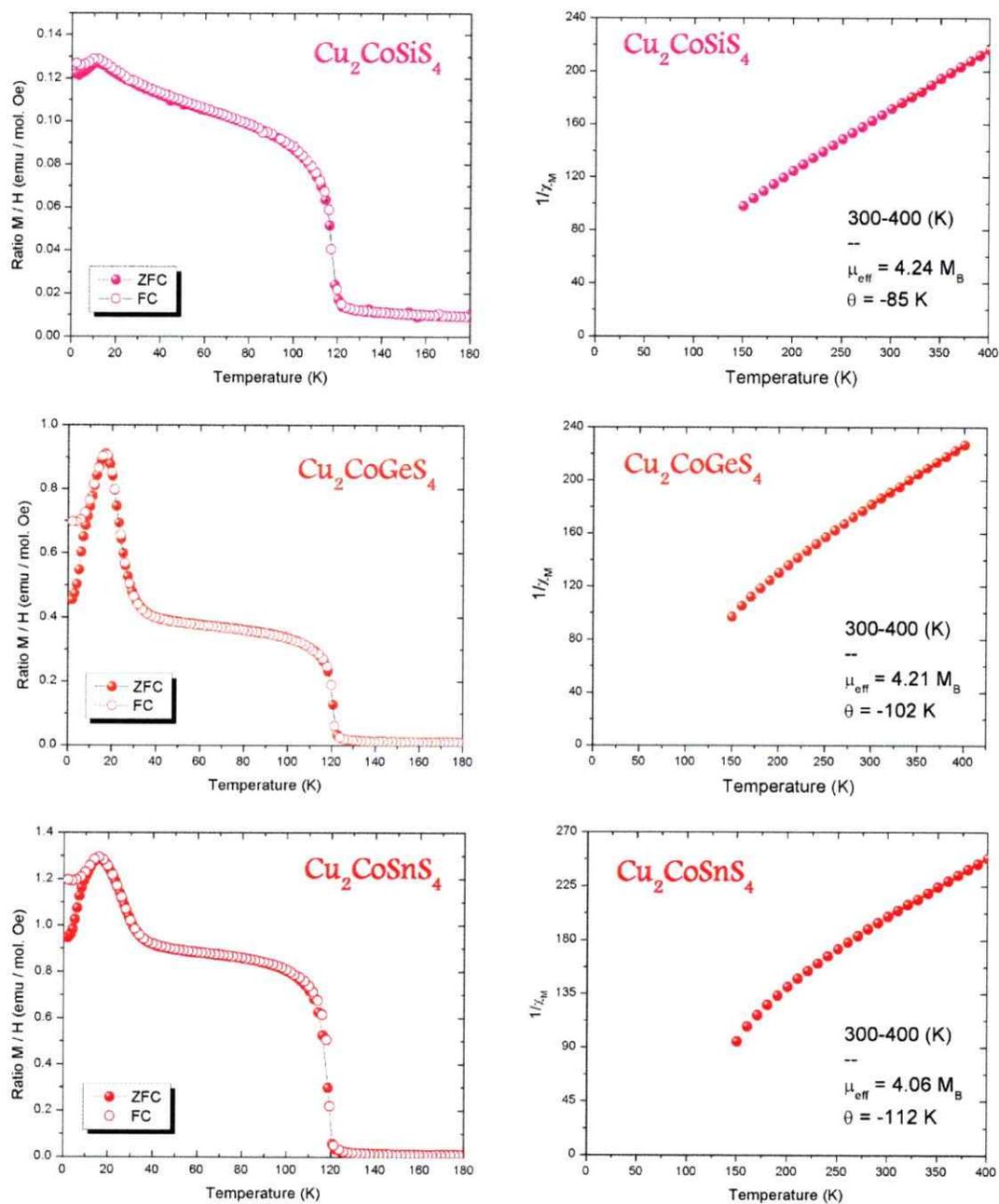


Figura 3. 36 Ciclos de magnetización ZFC/FC, medidos a un campo magnético fijo de $H = 500$ Oe y en un rango de temperatura entre 2-180 K a la izquierda y a la derecha Inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura, realizado con $H = 10$ kOe y una variación de $150 < T < 400$ K, para $\text{Cu}_2\text{CoM}^{\text{IV}}\text{S}_4$

Es sabido que las propiedades magnéticas de electrones desapareados surgen por dos causas, el espín electrónico y el movimiento orbital del electrón. El más importante es el componente de spin, sin embargo, el movimiento de un electrón alrededor del núcleo puede, en algunos materiales, por un aumento del momento orbital contribuir al momento magnético total. En la siguiente tabla se comparan los valores del momento magnético efectivo, obtenido de las graficas anteriores respecto de los valores del momento magnético calculado del spin electrónico (μ_S) y del momento magnético cuando realiza contribución orbital (μ_{S+L}), para los iones de los metales de transición Mn^{2+} , Fe^{2+} y Co^{2+} .

Tabla 3. 24 Datos magnéticos de $Cu_2M^{II}M^V SnS_4$ obtenidos de la ley de Curie-Weiss

Fase	μ_S (μ_B)	μ_{S+L} (μ_B)	μ_{eff} (μ_B)	θ (K)	T_N	T_C
Cu_2MnSiS_4	5.92	5.92	5.72	-25	8.3	---
Cu_2MnGeS_4	5.92	5.92	5.73	-5	11.7	---
Cu_2MnSnS_4	5.92	5.92	5.73	-12	11.1	---
Cu_2FeSiS_4	4.90	5.48	5.61	-37	13.9	---
Cu_2FeGeS_4	4.90	5.48	5.87	-64	15.4	---
Cu_2FeSnS_4	4.90	5.48	4.97	-34	16.1	---
Cu_2CoSiS_4	3.87	5.20	4.24	-85	8.6	116.8
Cu_2CoGeS_4	3.87	5.20	4.21	-102	11.9	120.5
Cu_2CoSnS_4	3.87	5.20	4.06	-112	16.1	120.6

El momento magnético efectivo de las fases con $M^{II} = Mn^{2+}$ y Co^{2+} , presenta valores similares al calculado con el spin electrónico del correspondiente ion magnético libre, mientras que, en particular las fases, Cu_2FeSiS_4 y Cu_2FeGeS_4 presentan una importante contribución orbital al momento magnético.

Se destaca que todos los valores de la constante de Weiss (θ) son negativos indicando un comportamiento antiferromagnético para estos sulfuros cuaternarios. Por otro lado, en los sulfuros cuaternarios con cobalto (II), independiente del catión M^{IV} que

está presente en la estructura cristalina, exhiben dos transiciones magnéticas: T_C cercano a 120 K y T_N menores a 20 K, situación que indicaría que estas fases son ferromagnéticas, pero según la literatura existen evidencias que el salto en 120 K es propio de impurezas de CoS [56]. Para los sulfuros cuaternarios de hierro (II), el comportamiento antiferromagnético es independiente de la estructura cristalina que adopte Wurtzita o Esfalerita.

De los ciclos ZFC/FC se pueden observar diferencias en las dos curvas para las fases $\text{Cu}_2\text{FeGeS}_4$, $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{CoGeS}_4$ y $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$, las cuales presentan una temperatura de histéresis de 50 K y 15 K para los compuestos con hierro y cobalto respectivamente. Esta es una característica común de desorden magnético y frustración magnética típica de un vidrio de spin, en el cual el desorden magnético es inmovilizado y las interacciones magnéticas entre los spin están en conflicto unos con otros lo que conduce a la frustración magnética.

3.4.2 Soluciones sólidas $\text{Cu}_2\text{Mn}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{SnS}_4$

La región paramagnética de las soluciones sólidas $\text{Cu}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{SnS}_4$ fue medida a alto campo (10 kOe), muy por encima de la temperatura de transición magnética. El inverso de la susceptibilidad, $1/\chi$, fue ajustado por la relación clásica de Curie-Weiss $\chi = C/(T-\theta)$, en el rango $300\text{K} \leq T \leq 400\text{K}$ desde donde se pudo obtener el momento magnético efectivo μ_{eff} y la temperatura de Curie-Weiss θ (figura 3.37). Los valores de los parámetros magnéticos son reportados en la tabla 3.24. Estos resultados muestran una evolución progresiva del momento magnético en el estado paramagnético cuando incrementa el contenido de manganeso. Además, los valores negativos de la constante de Curie-Weiss, θ , indican la existencia de interacciones antiferromagnéticas. El momento magnético efectivo observado de $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ está dentro de los límites del error experimental, cercano al valor esperado para un catión Fe^{2+} con coordinación tetraédrica de alto espín ($4.9 \mu_B$). Estos resultados también están de acuerdo con los valores del momento magnético efectivo reportados para muestras policristalinas de $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ ($\mu_{\text{eff}} = 5.02 \mu_B$ y $\theta = -63.9 \text{ K}$) [40] y monocristales de $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ ($\mu_{\text{eff}} = 5.74 \mu_B$ y $\theta = -25.0 \text{ K}$) [39] evaluados en un régimen de alta temperatura (100-300K). La gran diferencia en la temperatura de Curie-Weiss radica probablemente en los diferentes rangos de temperatura usados para alcanzar el ajuste de los datos experimentales.

Los ciclos de magnetización de enfriamiento sin campo (zero-field-cooled, ZFC) y el enfriamiento con campo (field-cooled, FC) fueron realizado en un bajo campo magnético H_{app} . Las muestras primero fueron enfriadas sin campo magnético y luego calentadas desde 2 a 300K bajo el mismo campo aplicado H_{app} (modo ZFC). Una vez en el estado paramagnético, las muestras fueron enfriadas bajo el mismo campo aplicado H_{app} hasta alcanzar la temperatura más baja de 2K (modo FC). Los resultados experimentales obtenidos en las muestras policristalinas de las soluciones sólidas $\text{Cu}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{SnS}_4$ son mostrados en la Figura 3.37. A partir de esta figura, es posible observar que la magnetización "zero-field-cooled" M^{ZFC} primero incrementa con el

aumento de la temperatura, alcanza un máximo a T_N (temperatura de Néel) y finalmente decrece constantemente hacia el régimen paramagnético. Este comportamiento es característico de las interacciones paramagnéticas, de acuerdo con los resultados reportados para las fases $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ y $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ [39], [40]. Los valores de las temperaturas de Néel (T_N), se presentan en la tabla 3.25, los cuales corresponden a los máximos de la magnetización ZFC.

La figura 3.37 muestra ciclos ZFC/FC bastante irreversibles. Se observan dos situaciones diferentes, primero cuando $0.6 \leq x(\text{Mn}) < 1$, estos ciclos se caracteriza por tener una estrecha señal de la susceptibilidad en T_N , y una irreversibilidad muy débil a temperaturas menores a T_N . De hecho, los experimentos de difracción de neutrones han demostrado que en el caso de la fase $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$, existe una estructura antiferromagnética colineal, con los espines orientados en la dirección del eje c [39]. La segunda situación se presenta cuando $0 \leq x(\text{Mn}) \leq 0.4$, la separación de las magnetizaciones ZFC y FC ocurre muy por encima de la temperatura de Néel, como si impurezas ferromagnéticas estuvieran presentes. Sin embargo, este comportamiento ha sido interpretado para $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$, como una pequeña desviación de la escala de temperatura durante el proceso de enfriamiento y, como consecuencia, los iones Fe^{2+} pertenecen a dos subredes colineales antiparalelas debajo de T_N [41].

Tabla 3. 25 Datos magnéticos de $\text{Cu}_2\text{Mn}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{SnS}_4$ obtenidos de la ley de Curie-Weiss

Fase	μ_{teo} (μB)	μ_{eff} (μB)	θ (K)	T_N (K)	H_{coerc} (Oe) a 2K
$\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$	4.90	4.97	-34	16	1950
$\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{SnS}_4$	5.11	5.16	-29	11	1450
$\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{SnS}_4$	5.31	5.25	-26	12	1190
$\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{SnS}_4$	5.52	5.25	-24	9	450
$\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{SnS}_4$	5.75	5.44	-33	10	165
$\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$	5.92	5.73	-12	11	0

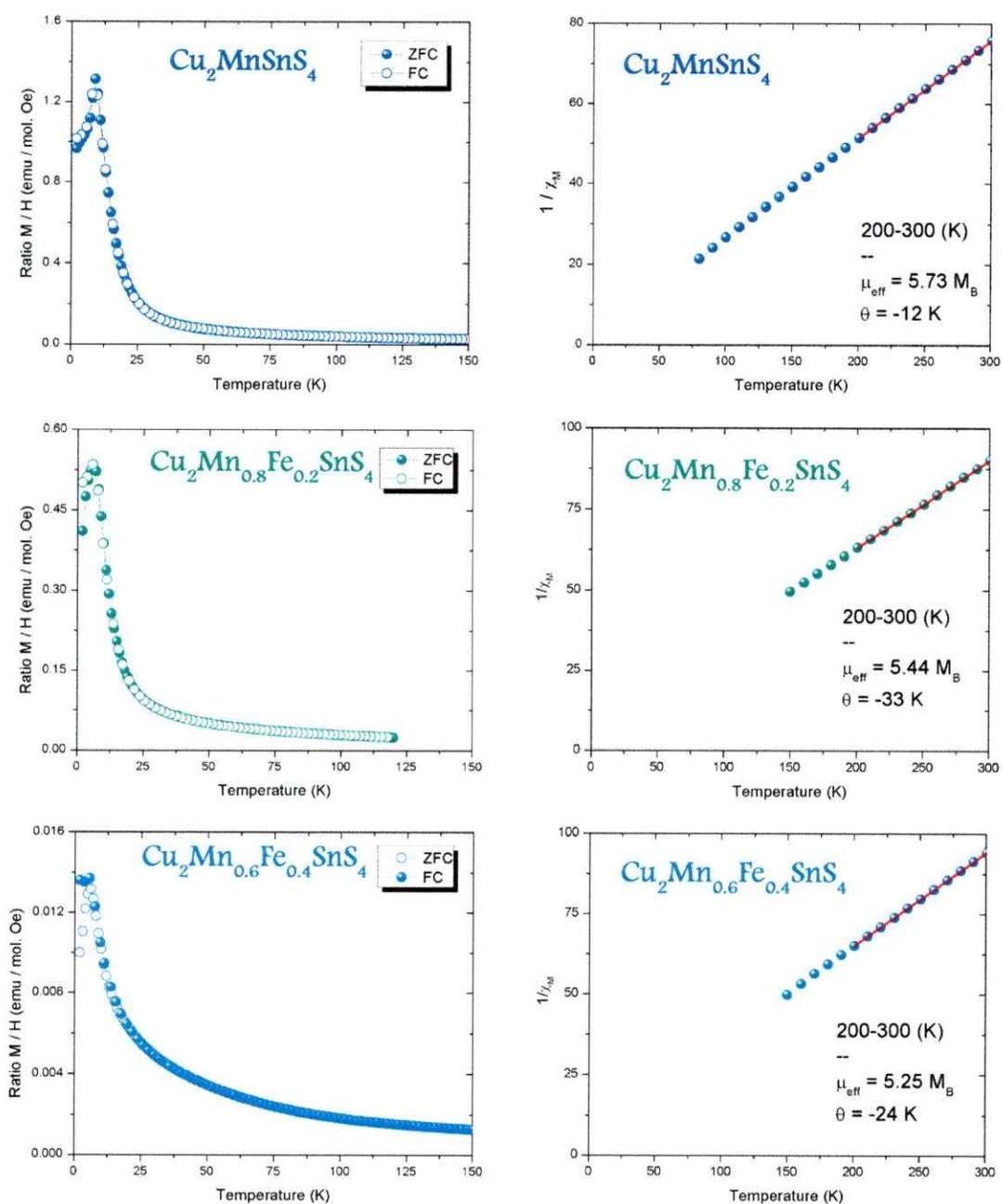
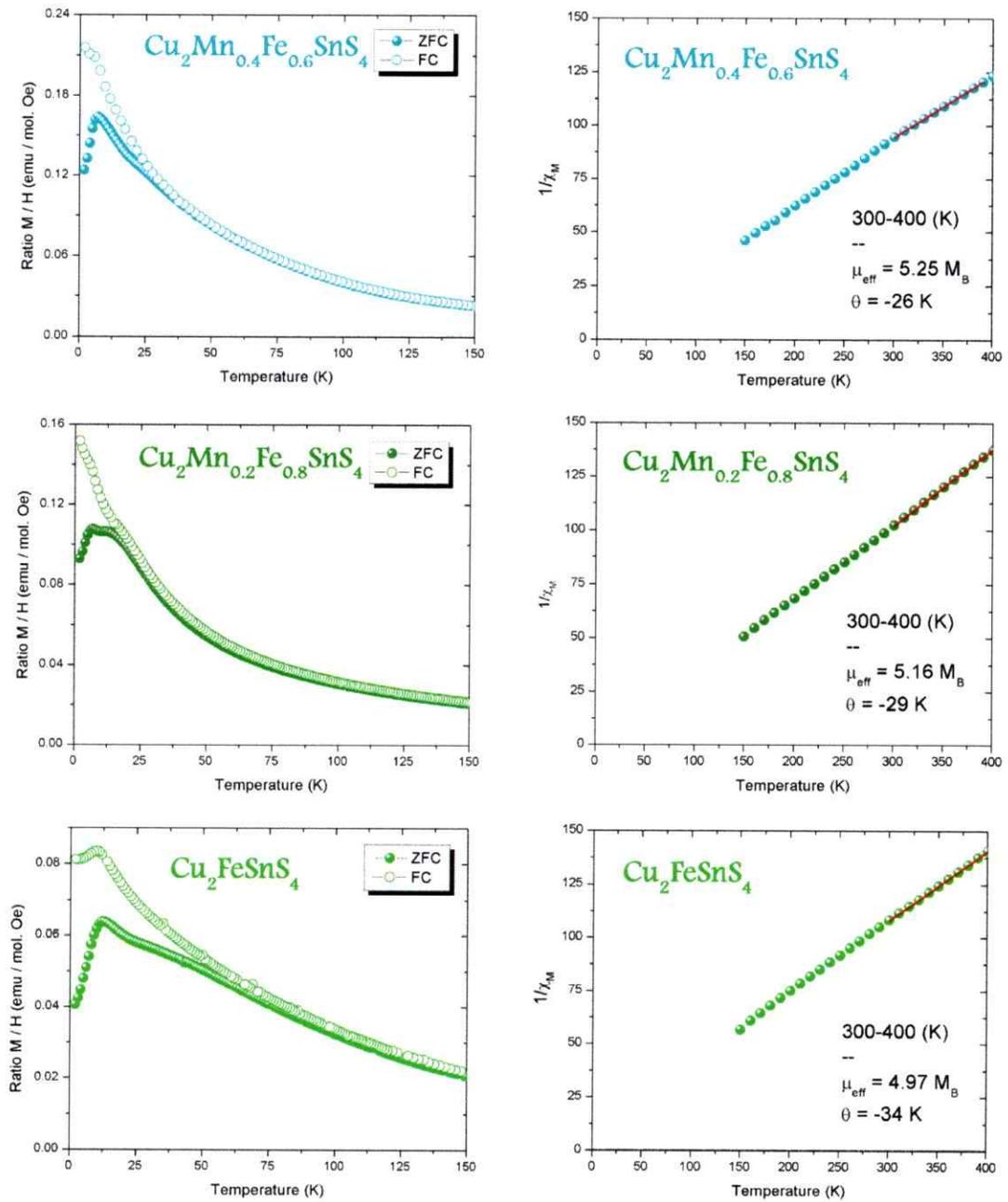


Figura 3. 37 Ciclos de magnetización ZFC/FC, medidos a un campo magnético fijo de $H = 500$ Oe y en un rango de temperatura entre 2-150 K a la izquierda y a la derecha Inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura, realizado con $H = 10$ kOe y una variación de $150 < T < 400$ K, para $\text{Cu}_2\text{Mn}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{SnS}_4$



Continuación Figura 3.37

Los ciclos de magnetización a temperatura constante de 2K y campo variable (entre -50 kOe y +50 kOe) muestran una histéresis débil debido a la presencia de pequeños componente ferromagnéticos, seguidos por un rápido incremento de la magnetización con un campo aplicado, lo cual puede ser atribuido al comportamiento antiferromagnético. Al comparar todas las muestras, como se observa en la figura 3.38 el valor de la magnetización medido en el campo máximo disponible de 50 kOe en función del contenido de manganeso. El valor $M(50 \text{ kOe})$ aumenta linealmente con el incremento del contenido de manganeso, indicando que el alineamiento antiferromagnético se va perdiendo progresivamente, lo que conduce hacia un alineamiento de los espines apuntando en la misma dirección. Esta es una característica típica de un antiferromagneto con baja anisotropía.

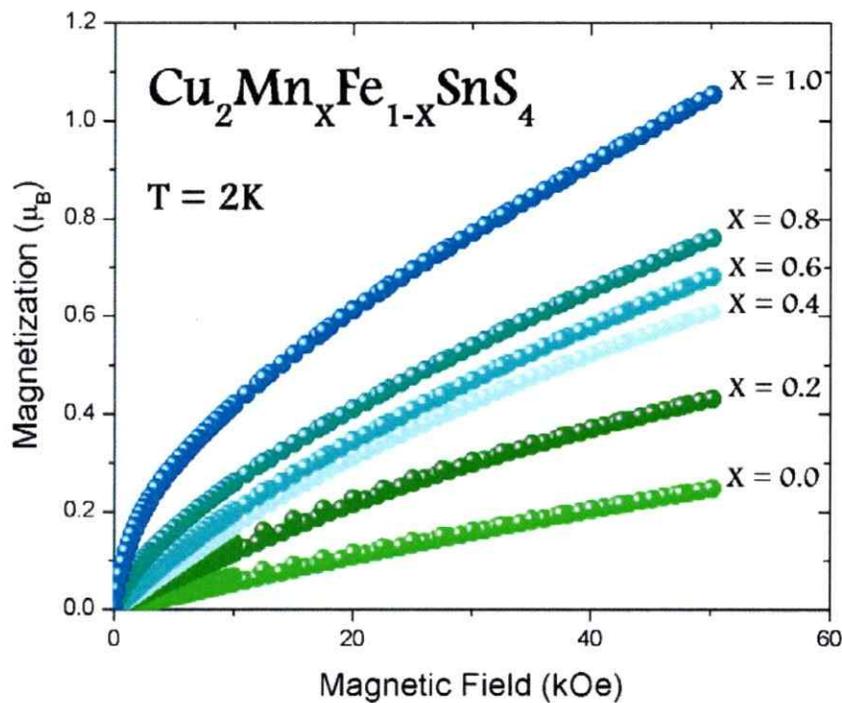


Figura 3.38 Curva de magnetización medidas a $T = 2 \text{ K}$ con incremento del campo, para las soluciones sólidas $\text{Cu}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{SnS}_4$. Se observa una débil histéresis cuando decrece el campo (el campo coercitivo está dado en la tabla 3.24)

De mayor importancia son los valores de la constante de Weiss θ . Como es bien sabido, la constante de Weiss es una medida indirecta de la fuerza de interacción antiferromagnética y está relacionada a la constante de intercambio J en una aproximación de medio campo como [57].

$$\theta = \frac{2S(S+1)}{3k} \sum m_i J_i \quad (\text{ecuación 6})$$

donde m_i y J_i son el número e interacciones de intercambio para el i -ésimo término, respectivamente, y la sumatoria se realiza a través de conjuntos de vecinos magnéticos equidistantes a un átomo magnético elegido.

Los valores de θ entregados en la tabla 3.24 indican que las interacciones AF se han reducido por más de un orden de magnitud relativa, comparable con semiconductores magnéticos diluidos (SMD) con estructura cristalina tipo blenda de zinc o wurtzita: el β -MnS con estructura blenda de zinc tiene un $\theta = -982$ K y con estructura wurtzita $\theta = -932$ K [58], mientras que SMD cuaternarios con estructura estannita $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ y $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ tienen θ valores de -63.9 K y -25 K, respectivamente [39], [40].

Para las soluciones sólidas aquí estudiadas $\text{Cu}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{SnS}_4$, donde los cationes magnéticos Fe^{+2} y Mn^{+2} se encuentran en celdas tetragonales centradas en el cuerpo, es posible proponer tres constantes de intercambio J_i , de manera similar a $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ con estructura estannita, en la cual los iones Fe^{+2} y Mn^{+2} están separados por constantes de red a , $a\sqrt{3/2}$ y $a\sqrt{2}$, respectivamente [39]. Luego, las interacciones magnéticas entre los cationes sucede a distancias de aproximadamente 5.5 Å, comparado a los 3.8 Å aproximadamente en la esfalerita y la wurtzita. Por lo tanto, la razón principal por la cual las interacciones de intercambio AF son más débiles en las fases estudiadas puede ser atribuida a que hay menos vecinos, dentro de una determinada subred, los enlaces unidos por intercambio de J_i y algunos de ellos son frustrados por el desorden de los cationes en

la subred. Como resultado, las interacciones entre los espines pertenecientes a subredes diferentes son insignificantes. Adicionalmente, puede suceder que los espines Fe y Mn, se desvíen ligeramente del eje cristalográfico c lo que provoca un debilitamiento de las interacciones, de manera similar al comportamiento reportado desde las medidas de difracción de neutrones para la fase estannita $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ [39]. También, Nénert y Palstra proponen que el ordenamiento de espín AFM observados experimentalmente rompen la simetría de modo que la polarización ferroeléctrica surge a lo largo de la dirección cristalográfica b [21].

3.4.3 Soluciones sólidas $\text{Cu}_2\text{Co}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{SnS}_4$

$\text{Cu}_2\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x}\text{SnS}_4$ ($x = 0.2, 0.4, 0.6$ y 0.8) son antiferromagnéticos, en concordancia con las fases $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ y $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$. La Figura 3.39 muestra los ciclos de magnetización ZFC/FC representativo de la fase $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{SnS}_4$ realizado bajo un pequeño campo magnético de 500 Oe. De esta figura se puede ver que la magnetización cuando se enfría sin campo M^{ZFC} primero incrementa con el aumento de la temperatura, alcanzando un máximo a $T_N = 7.7$ K (temperatura de Néel) y finalmente decrece constantemente hacia el régimen paramagnético. Este es un comportamiento característico de las interacciones antiferromagnéticas, de acuerdo con los resultados reportados para $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ y las soluciones sólidas $\text{Cu}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{SnS}_4$ [59]. También se puede observar una delgada señal de la susceptibilidad a T_N , y una débil irreversibilidad (ciclo irreversible ZFC/FC) a $T < T_N$, esto probablemente proviene del hecho que la ocupación estadística de los sitios tetraédricos por Mn y Co, presentan contribuciones observables de dos subredes diferentes que coexisten en el mismo sistema.

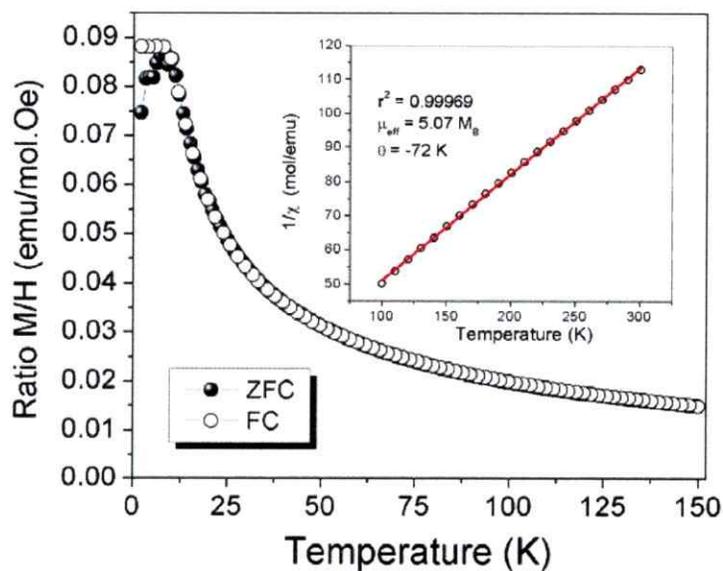


Figura 3. 39 Ciclo de magnetización zero field cooled/field cooled at 500 Oe (ZFC: símbolos llenos; FC: símbolos abiertos) para $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{SnS}_4$. El inserto muestra $1/\chi$ vs. Temperatura para la ley de Curie-Weiss.

El comportamiento paramagnético de $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{SnS}_4$ fue medido a alto campo (10 kOe) entre 100K y 300K de temperatura. El inverso de la susceptibilidad fue ajustado con la ley de Curie–Weiss (inserto Figura 3.39), de la gráfica fueron obtenidos el momento magnético efectivo μ_{eff} y θ . Usando la formula química derivada del análisis SEM-EDS, se calculó el momento magnético experimental (μ_{eff}) a partir de la relación: $(\mu_{\text{eff}}/\mu_{\text{B}})^2 = (1-x) \mu^2(\text{Mn}^{2+}) + x \mu^2(\text{Co}^{2+})$. El μ_{eff} experimental obtenido para $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{SnS}_4$ fue $5.07 \mu_{\text{B}}$. El momento magnético calculado para este compuesto fue $5.20 \mu_{\text{B}}$, en concordancia con el valor experimental y los esperados para Mn^{2+} ($5.97 \mu_{\text{B}}$) y Co^{2+} ($\mu_{\text{eff}} = 3.87 \mu_{\text{B}}$), considerados como iones libres. Además, los valores negativos de la constante de Curie-Weiss, ($\theta = -72$), indican la existencia de interacciones antiferromagnéticas.

En la tabla 3.26, se muestran los valores del momento magnético y la constante de Weiss para el resto de la soluciones sólidas $\text{Cu}_2\text{Mn}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{SnS}_4$ obtenidos del ajuste lineal de la magnética en función de la temperatura, realizado con $H = 10$ kOe y una variación de $150 < T < 400$ K. Estos gráficos, se encuentran en la Figura 3.40, junto con los ciclos de magnetización ZFC/FC, medidos a un campo magnético fijo de $H = 500$ Oe y en un rango de temperatura entre 2-150 K. Cabe recordar que, como se mencionó en el punto 3.3.1, el salto a 120 K es propio de impurezas magnéticas de CoS [56], siendo estas impurezas también las responsables del fenómeno de histéresis encontrado para estas soluciones sólidas que se encuentran representados en la figura 3.41, los valores de del campo remanente y campo coercitivo están descritos en la tabla 3.27.

Tabla 3. 26 Datos magnéticos de $\text{Cu}_2\text{Mn}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{SnS}_4$ obtenidos de la ley de Curie-Weiss

Fase	$\mu_{\text{ico}} (\mu_{\text{B}})$	$\mu_{\text{eff}} (\mu_{\text{B}})$	θ (K)
$\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$	3.87	4.06	-54
$\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{SnS}_4$	4.09	4.59	-10
$\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{SnS}_4$	4.86	4.81	-18
$\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{SnS}_4$	4.96	5.13	-11
$\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{SnS}_4$	5.33	5.20	-18
$\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$	5.92	5.73	-3

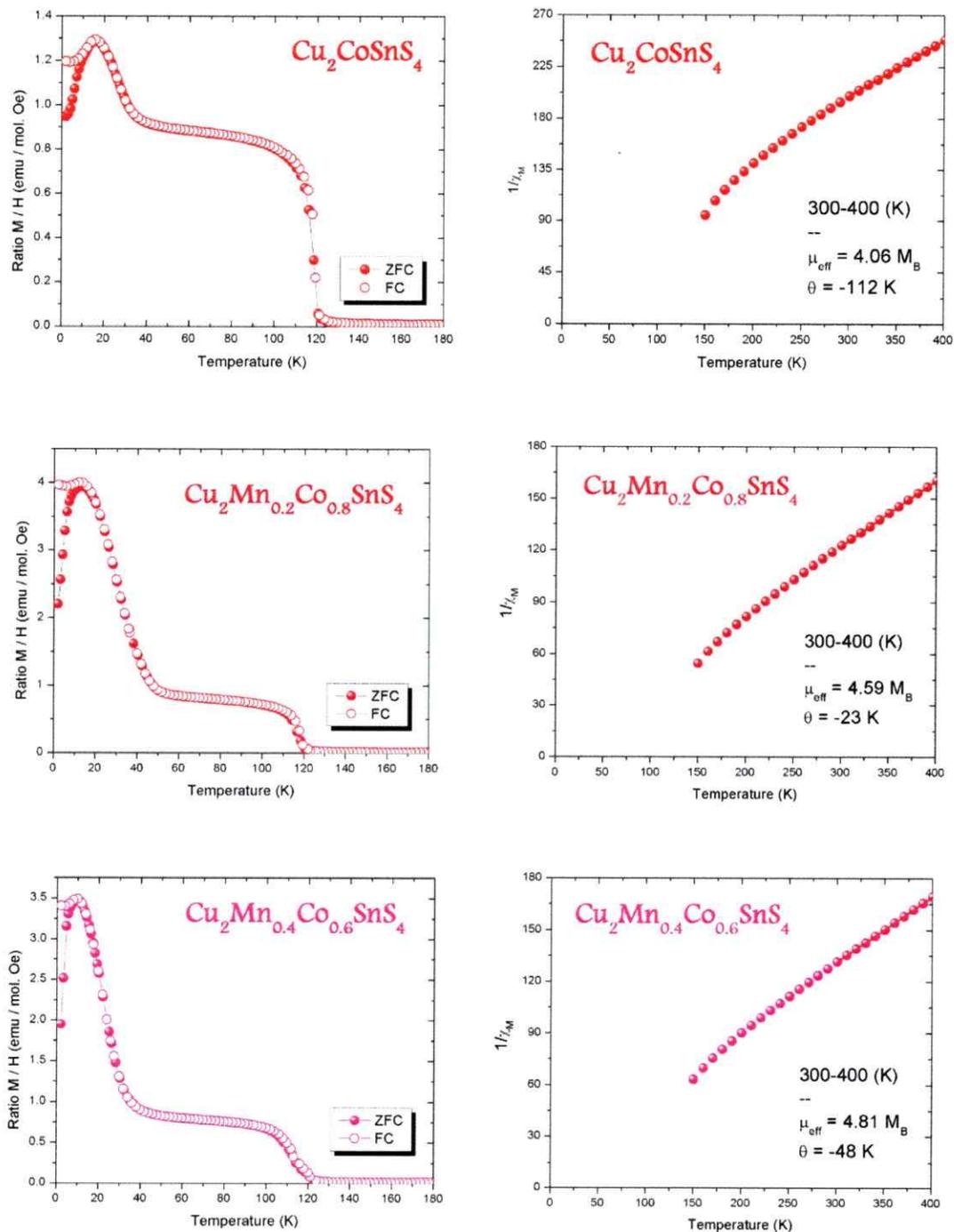
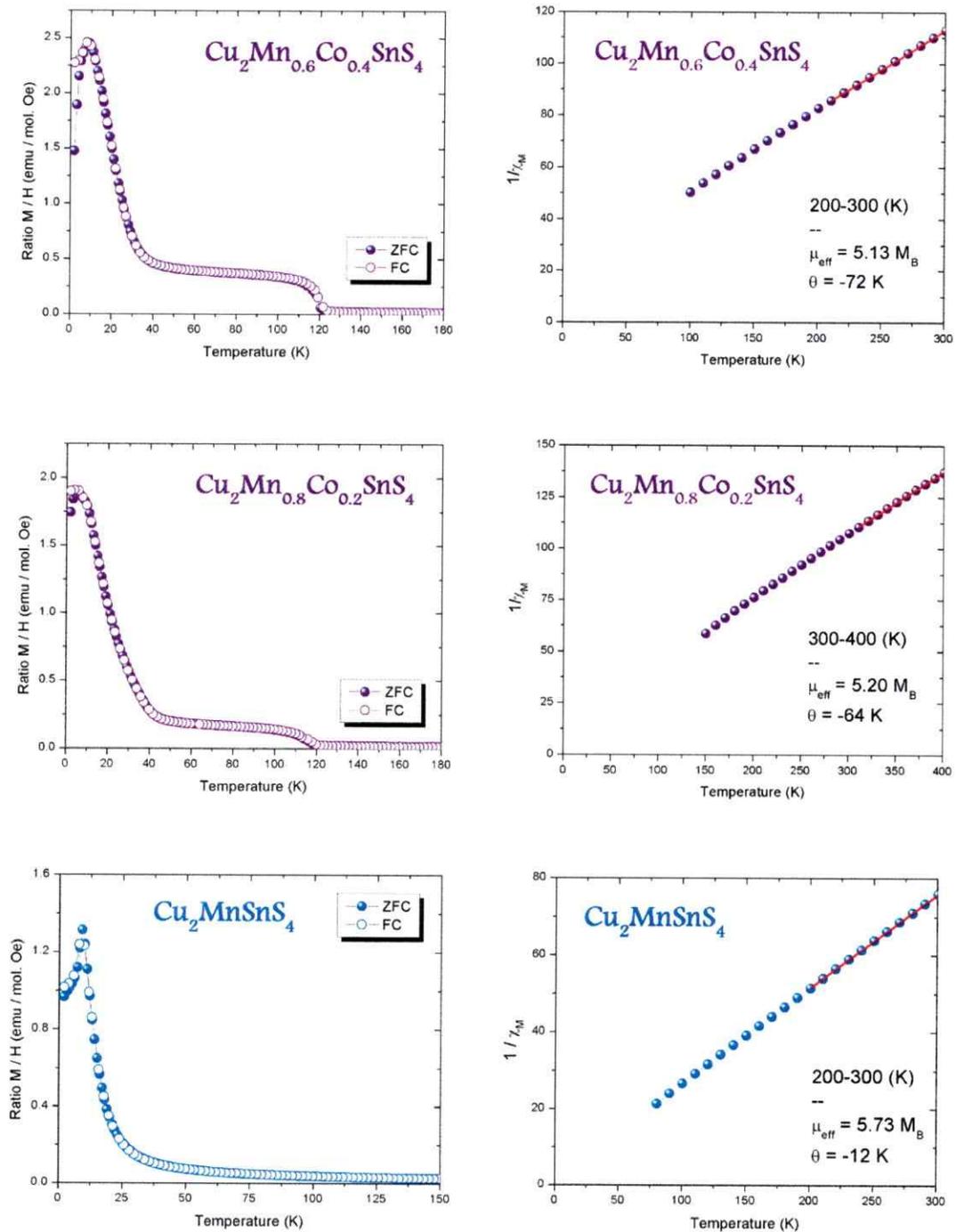


Figura 3. 40 Ciclos de magnetización ZFC/FC, medidos a un campo magnético fijo de $H = 500$ Oe y en un rango de temperatura entre 2-150 K a la izquierda y a la derecha Inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura, realizado con $H = 10$ kOe y una variación de $150 < T < 400$ K, para $\text{Cu}_2\text{Mn}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{SnS}_4$



Continuación Figura 3.40

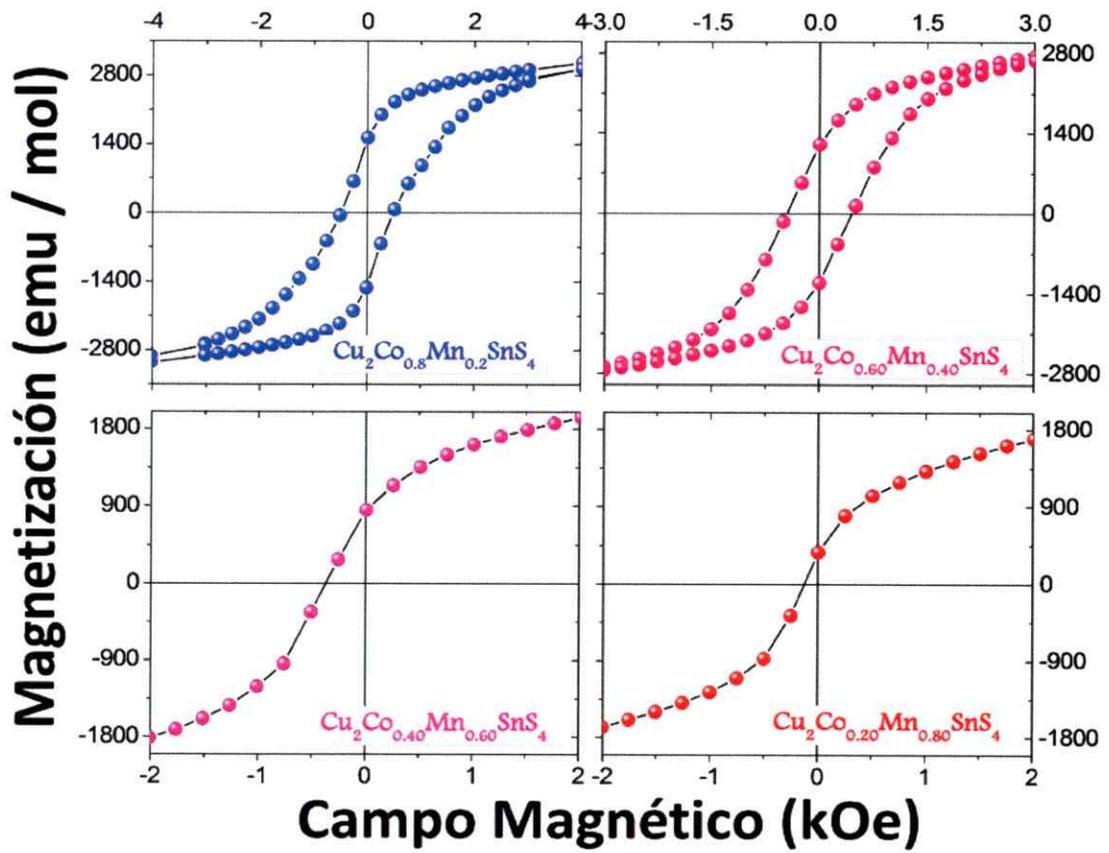


Figura 3. 41 Curva de histéresis de las soluciones sólidas $\text{Cu}_2\text{Mn}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{SnS}_4$, medidos a $T=2\text{K}$ con un campo magnético variable entre 50 y -50 kOe

Tabla 3. 27 Temperaturas de transición, campo coercitivo (H_C) y magnetismo remanente (M_R) de $\text{Cu}_2\text{Mn}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{SnS}_4$

Fase	T_N (K)	T_C (K)	H_C (kOe)	M_R (kOe)
$\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$	16.09	118.53	0.63	0.27
$\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{SnS}_4$	13.11	116.59	0.51	0.27
$\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{SnS}_4$	9.23	115.27	0.45	0.22
$\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{SnS}_4$	9.11	114.16	0.37	0.15
$\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{SnS}_4$	5.07	112.06	0.13	0.07
$\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$	9.10	---	0	0

3.4.4 Soluciones sólidas $\text{Cu}_2\text{Fe}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{SnS}_4$

Se destaca que, a diferencia de las soluciones sólidas anteriores que presentaron dos temperatura de transición, una propia del comportamiento antiferromagnético y otra atribuible a impurezas ferromagnéticas de CoS, con un salto de T_C en 120 K, estas soluciones sólidas $\text{Cu}_2\text{Fe}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{SnS}_4$ tienen sólo una temperatura de transición T_N menor a 25 K, teniendo un comportamiento antiferromagnético limpio. En la figura 3.42 se muestran las mediciones de la susceptibilidad magnética, las cuales se llevaron a cabo bajo ciclos de ZFC/FC con un campo magnético fijo de $H = 500$ Oe y también el inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura, realizados con $H = 10$ kOe en un rango de temperatura entre 150 y 400 K. En la tabla 3.28, se presentan los valores calculados del momento magnético para las soluciones sólidas que son bastante cercanos a los obtenidos experimentalmente. Como ya se mencionó anteriormente, la constante de Weiss θ , es una medida indirecta de la fuerza de interacción antiferromagnética, los valores entregados en la tabla indican que las interacciones AF aumentan cuando se combinan el hierro y el cobalto.

Tabla 3. 28 Datos magnéticos de $\text{Cu}_2\text{Fe}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{SnS}_4$ obtenidos de la ley de Curie-Weiss

Fase	$\mu_{\text{teo}} (\mu\text{B})$	$\mu_{\text{eff}} (\mu\text{B})$	θ (K)	T_N (K)
$\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$	4.90	4.97	-11	16.0
$\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{SnS}_4$	4.71	5.24	-98	8.1
$\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{SnS}_4$	4.52	5.66	-185	10.3
$\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{SnS}_4$	4.31	5.10	-211	14.4
$\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{SnS}_4$	4.10	4.82	-148	17.3
$\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$	3.87	4.06	-54	16.1

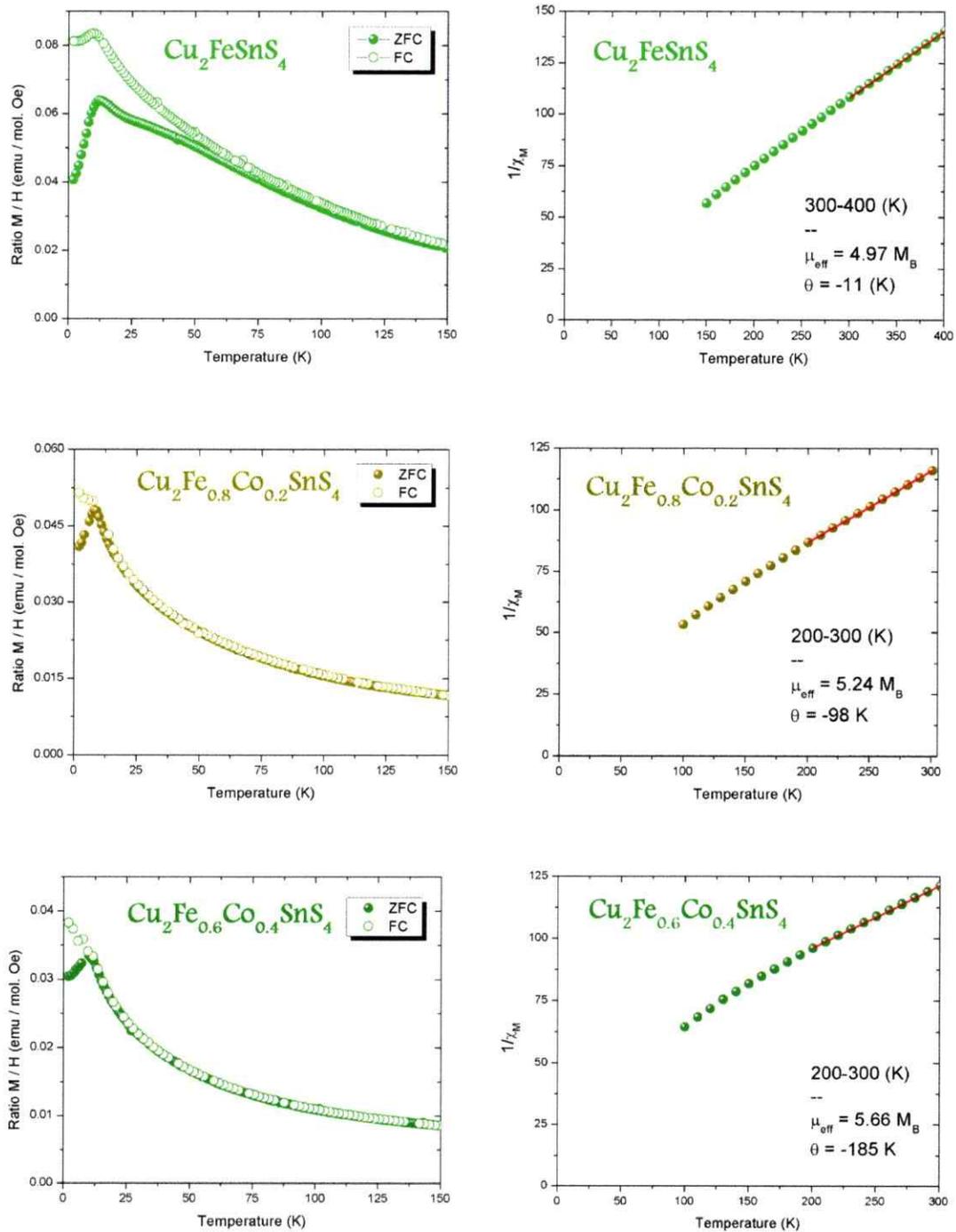
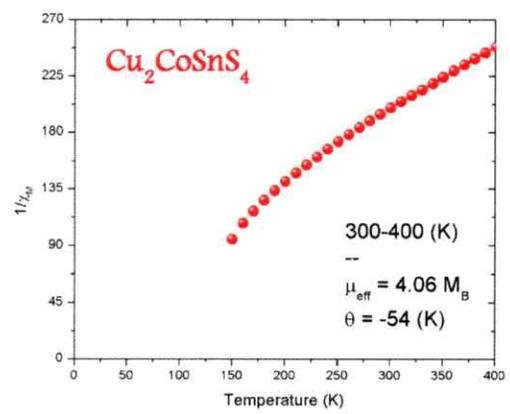
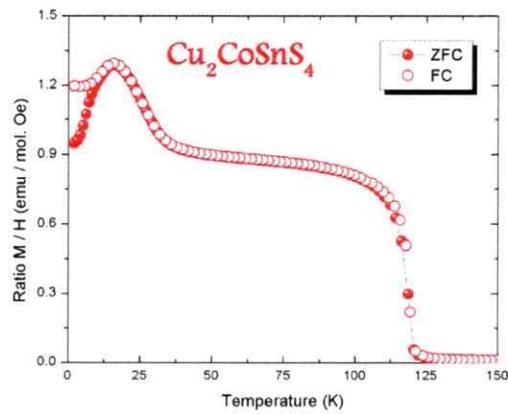
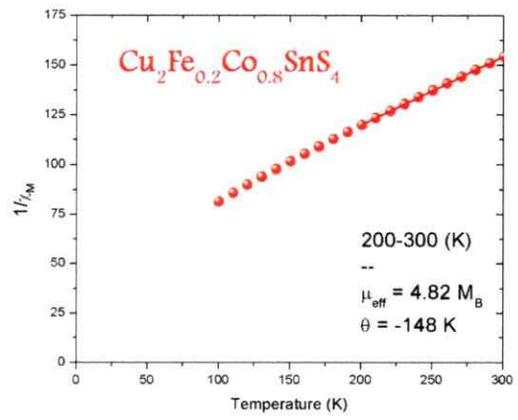
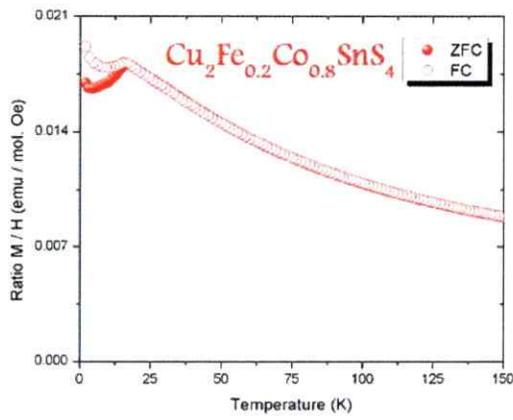
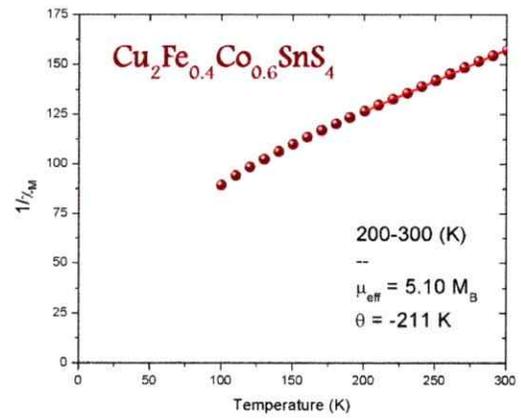
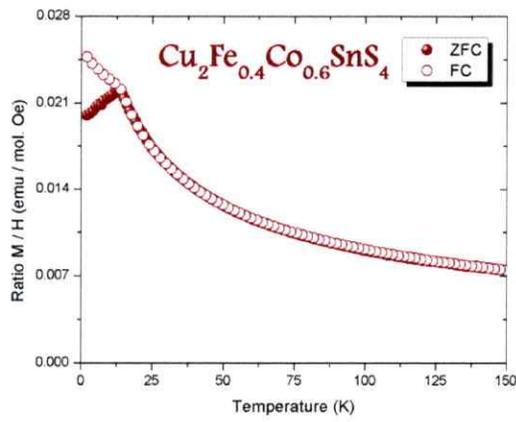


Figura 3.42 Ciclos de magnetización ZFC/FC, medidos a un campo magnético fijo de $H = 500$ Oe y en un rango de temperatura entre 2-150 K a la izquierda y a la derecha Inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura, realizado con $H = 10$ kOe y una variación de $150 < T < 400$ K, para $\text{Cu}_2\text{Fe}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{SnS}_4$



Continuación Figura 3.42

Los ciclos de magnetización a temperatura constante de 2K y campo variable (entre -50 kOe y +50 kOe) muestran una histéresis débil debido a la presencia de pequeños componente ferromagnéticos, seguidos por un rápido incremento de la magnetización con un campo aplicado, lo cual puede ser atribuido al comportamiento antiferromagnético, este es un comportamiento característico de las interacciones antiferromagnéticas, de acuerdo a los resultados reportados para $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ y las soluciones sólidas $\text{Cu}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{SnS}_4$ [59]. Al comparar todas las muestras, como se observa en la figura 3.43 el valor de la magnetización medido en el campo máximo disponible de 50 kOe en función del contenido de manganeso. El valor $M(50 \text{ kOe})$ aumenta linealmente con el incremento del contenido de hierro, indicando que el alineamiento antiferromagnético se va perdiendo progresivamente, lo que conduce hacia un alineamiento de los espines apuntando en la misma dirección. Esta es una característica típica de un antiferromagneto con baja anisotropía.

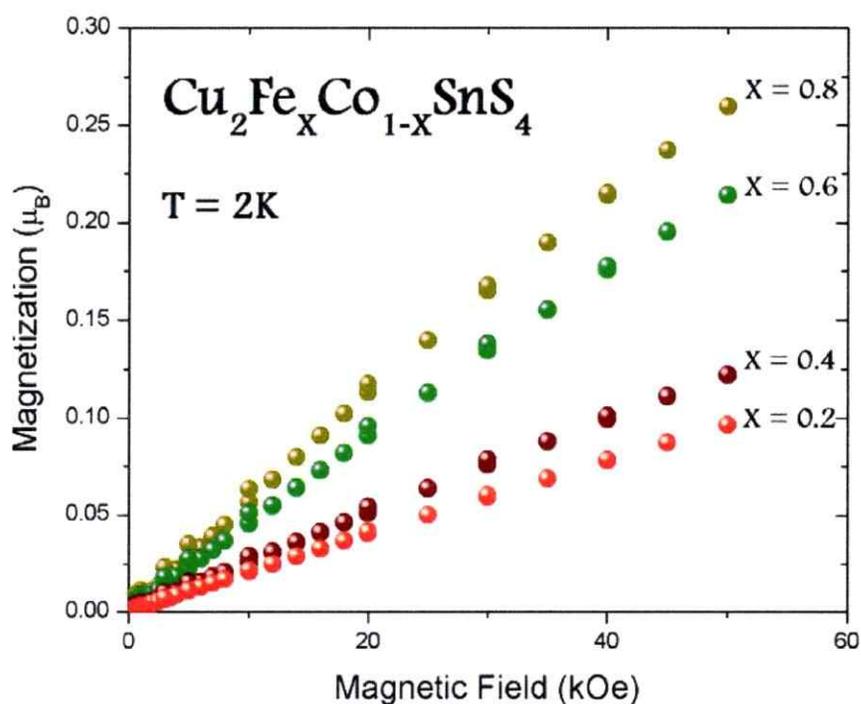


Figura 3. 43 Curva de magnetización medidas a $T = 2 \text{ K}$ con incremento del campo, para las soluciones sólidas $\text{Cu}_2\text{Fe}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{SnS}_4$.

3.4.5 Soluciones sólidas $\text{Cu}_2\text{Mn}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{GeS}_4$

Las soluciones sólidas $\text{Cu}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{GeS}_4$ ($x = 0.2$ y 0.4) son antiferromagnéticos, en concordancia con la fase $\text{Cu}_2\text{MnGeS}_4$. La Figura 3.44 muestra los ciclos de magnetización ZFC/FC de estas fases, realizados bajo un pequeño campo magnético de 500 Oe. De esta figura se puede ver que, cuando se enfría sin campo M^{ZFC} primero incrementa con el aumento de la temperatura, alcanzando un máximo en la temperatura de Néel menor a 10 K y que nuevamente existe la presencia de pequeñas trazas ferromagnéticas de CoS, presentando su transición característica en $T_C = 120$ K la magnetización finalmente decrece constantemente hacia el régimen paramagnético. También se puede observar una delgada señal de la susceptibilidad a T_N , y una débil irreversibilidad (ciclo irreversible ZFC/FC) a $T < T_N$, esto probablemente proviene del hecho que la ocupación estadística de los sitios tetraédricos por Mn y Co, presentan contribuciones observables de dos subredes diferentes que coexisten en el mismo sistema. En la tabla 3.29, se presentan los valores calculados del momento magnético para las soluciones sólidas que son bastante cercanos a los obtenidos experimentalmente, además de los valores de la constante de Weiss y la temperatura de Néel.

Tabla 3. 29 Datos magnéticos de $\text{Cu}_2\text{Mn}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{GeS}_4$ obtenidos de la ley de Curie-Weiss

Fase	$\mu_{\text{teo}} (\mu\text{B})$	$\mu_{\text{eff}} (\mu\text{B})$	θ (K)	T_N (K)
$\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{GeS}_4$	4.96	5.21	-59	12.1
$\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{GeS}_4$	5.33	5.47	-23	11.1
$\text{Cu}_2\text{MnGeS}_4$	5.92	5.73	-5	11.7

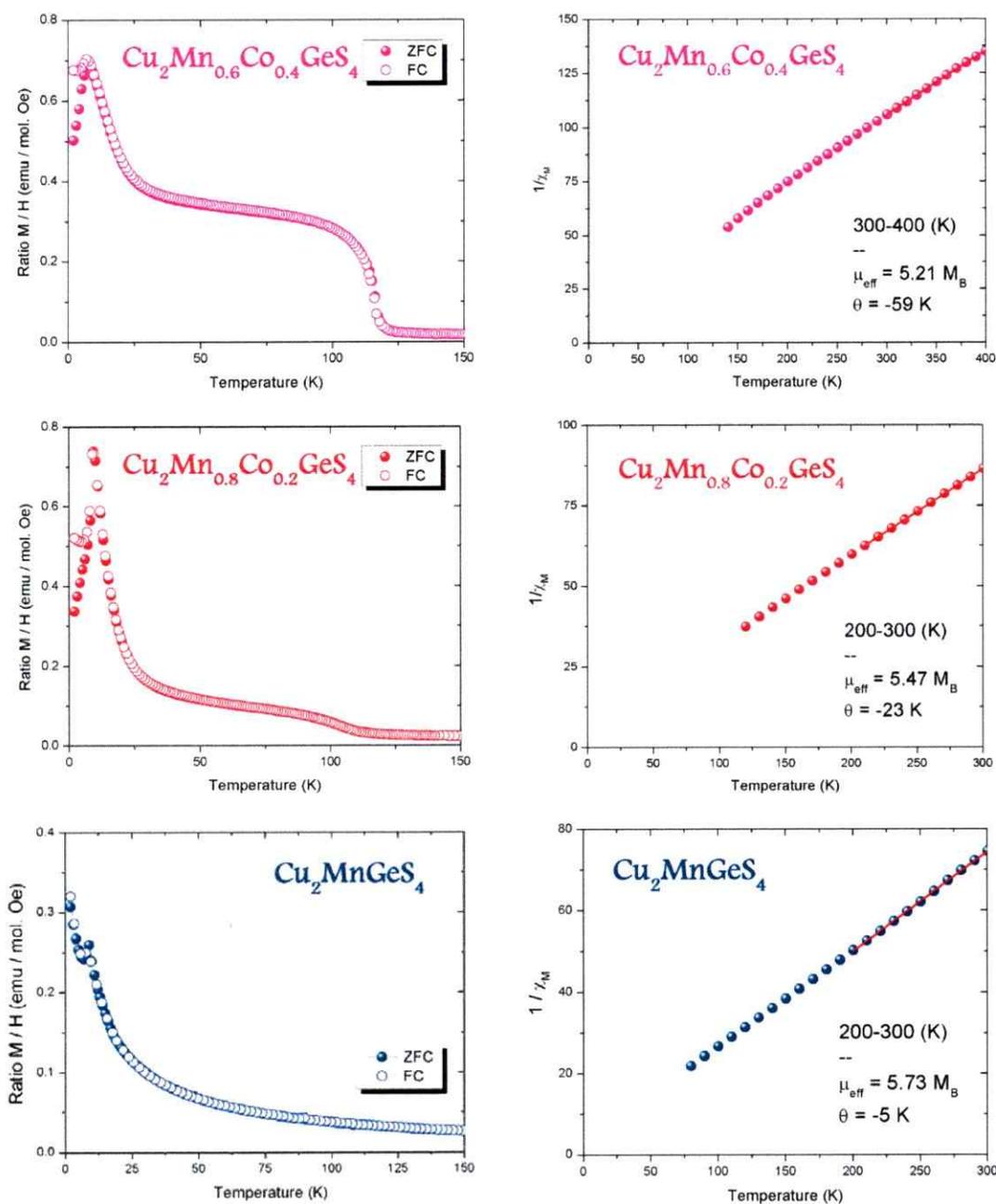


Figura 3.44 Ciclos de magnetización ZFC/FC, medidos a un campo magnético fijo de $H = 500$ Oe y en un rango de temperatura entre 2-150 K a la izquierda y a la derecha Inverso de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura, realizado con $H = 10$ kOe y una variación de $150 < T < 400$ K, para $\text{Cu}_2\text{Mn}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{GeS}_4$

3.5 Propiedades Eléctricas

Para caracterizar estos materiales desde el punto de vista eléctrico, se utilizó el método de Van der Pauw o método de las cuatro puntas (corriente directa) y espectroscopia de impedancia compleja (corriente alterna). El método de Van der Pauw, permite obtener los valores de resistividad y por ende la conductividad en función de la temperatura. Los fundamentos del método de Van der Pauw se encuentran en el anexo 8.3. Este método fue usado en las fases $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ y $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$, ambos con una porosidad abierta, sin ser sinterizados. Debido a que las propiedades magnéticas se presentan a baja temperatura, las medidas fueron realizadas entre 90 y 263 K.

La caracterización dieléctrica, generalmente se realiza por medio de la espectroscopia de impedancia compleja, con la que es posible caracterizar muchas de las propiedades eléctricas del material (permitividad, pérdidas dieléctricas, conductividad, etc.) y de la interfase entre este y los electrodos. La impedancia Z es una magnitud compleja cuya parte real corresponde a la respuesta eléctrica de un elemento puramente resistivo, y cuya parte imaginaria es la combinación de un elemento capacitivo y otro inductivo, como se muestra en la siguiente expresión:

$$Z^* = R + i \left(\frac{1}{\omega C} + \omega L \right) \quad (\text{ecuación 7})$$

Para realizar una medición se aplica un estímulo eléctrico a los electrodos de la muestra. Aunque hay diferentes formas de aplicar los estímulos eléctricos, en este trabajo se usa un voltaje de frecuencia alterna de baja intensidad y se mide la amplitud de desfase de la señal recogida a cada frecuencia. En una cerámica, la respuesta depende de la estructura cristalina del material y de su mesoestructura, es decir de sus bordes de grano, paredes de dominio, porosidad, etc. Esta caracterización dieléctrica se aplicó para las fases que fueron transformadas a cerámicas (el procedimiento experimental se

encuentra descrito en el punto 3.2) se informan con su respectivo porcentaje de densificación: $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ (88%) y (92%), $\text{Cu}_2\text{CoSnS}_4$ (85%) y (97%), $\text{Cu}_2\text{FeGeS}_4$ (78%), $\text{Cu}_2\text{FeSiS}_4$ (90%), $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{SnS}_4$ (90%) y $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{SnS}_4$ (98%).

Para determinar las conductividades de las cerámicas estudiadas, a partir de mediciones de corriente alterna, se utilizaron las siguientes expresiones:

Como las propiedades dieléctricas pueden ser definidas por el comportamiento de los materiales en un capacitor de capas paralelas, se determinó la capacitancia geométrica en función de la temperatura. La capacitancia de dos placas separadas por el vacío está definida por:

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (\text{ecuación 8})$$

donde ϵ_0 es la permitividad del espacio libre, $8.854 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$, A es el área de la cerámica y d es su espesor. La constante dieléctrica o permitividad relativa, ϵ' , del material permite apreciar los fenómenos dieléctricos, se relaciona al incremento de la capacitancia por:

$$\epsilon' = \frac{C_1}{C_0} \quad (\text{ecuación 9})$$

A partir de las medidas de permitividad relativa en función de la temperatura, es posible conocer las curvas $\epsilon'' = f(T)$ para el caso de los materiales ferroeléctricos, debido a su forma característica. En los sulfuros cuaternarios analizados se realizaron desde 77 a 500 K y se emplearon 13 frecuencias de 100 Hz a 1 MHz.

También se obtiene el factor de pérdidas dieléctricas $\tan \delta$ como:

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (\text{ecuación 10})$$

ϵ'' es la permitividad imaginaria y es una medida de la conductancia o pérdida dieléctrica en el material. Jonscher, formuló su llamada "ley universal de respuesta dieléctrica", dentro de este conjunto de ecuaciones, existe una que ajusta los datos experimentales sorprendentemente bien para la pérdida dieléctrica en los materiales relacionándola directamente con la conductividad eléctrica:

$$\epsilon'' \propto \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0} \quad \text{donde } \omega \text{ es la frecuencia angular } 2\pi f \quad (\text{ecuación 11})$$

Con esta última relación, se realizaron graficas que representan la permitividad imaginaria en función de la temperatura, para las cerámicas estudiadas y con estos mismos datos se graficaron isotermas ($1/\omega\epsilon_0$ versus ϵ'') desde 80K hasta temperatura ambiente cada 20K, para obtener desde la pendiente de los gráficos derivados de la ecuación 11, los valores de conductividad.

A través de la relación entre la conductividad en función de la temperatura, se puede obtener mediante una extrapolación de datos, la Energía de Activación del proceso para el sistema estudiado, la cual obedece a la ley de Arrhenius, que se describe en la ecuación 12.

$$\sigma = \sigma_0 e^{\frac{-E_a}{k_B T}} \quad (\text{ecuación 12})$$

donde E_a es la energía de activación, k_B es la constante de Boltzmann 8.61×10^{-5} [eV] y σ_0 es el factor pre exponencial.

3.5.1 Sulfuros Cuaternarios $\text{Cu}_2\text{M}^{\text{II}}\text{SnS}_4$ ($\text{M}^{\text{II}} : \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$ y Co^{2+})

$\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$

Para el caso de la fase $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ se prepararon pastillas sin sinterizar 75% (porosidad inicial) y pastillas sinterizadas con densificación de un 88% (porosidad abierta) y 92% (porosidad cerrada). Los gráficos del logaritmo natural de la conductividad versus el inverso de la Temperatura, para las tres muestras presentan una característica común, no tienen un comportamiento lineal en todo el rango de temperatura, por lo que se podría inferir que existe un cambio de mecanismo de conducción en esta fase. El comportamiento tipo Arrhenius se presentó aproximadamente entre 200 y 300 K, de esta zona (línea roja), mediante la extrapolación de los datos, se pudo obtener la energía de activación de los portadores de carga móviles para las tres muestras.

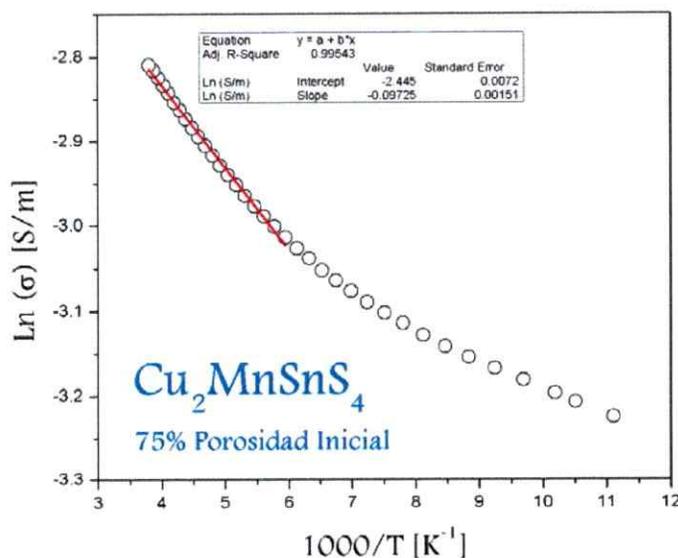
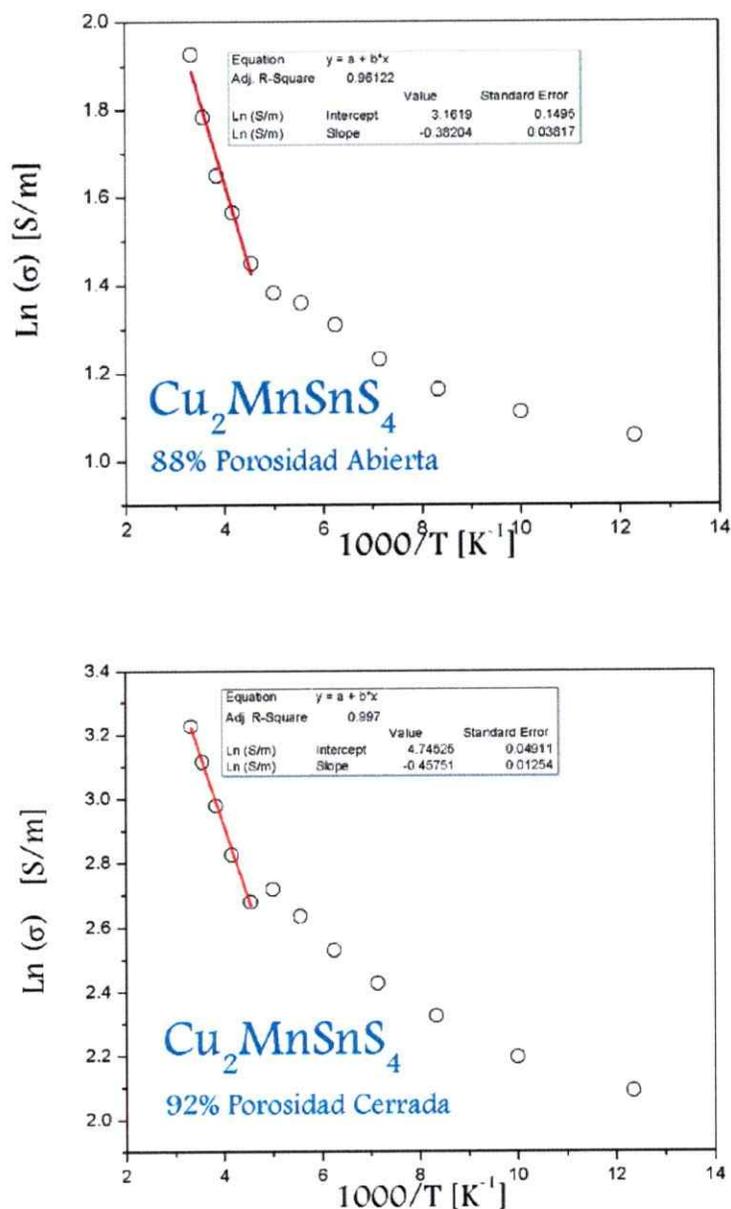


Figura 3. 45 Gráficos de Arrhenius. Logaritmo natural de la conductividad a corriente directa y corriente alterna versus el inverso de la Temperatura para la fase $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ 75%, 88% y 92%.



Continuación Figura 3.45

En la tabla 3.30, Se compara la conductividad eléctrica a igual temperatura para distintas densificaciones y porosidades, también se informa las respectivas energías de activación (obtenidas de la primera zona del gráfico de Arrhenius, en color rojo). Se

comprueba que estas cerámicas son semiconductoras, debido a que muestran un evidente aumento de la conductividad con la temperatura y también se puede apreciar que, a medida que aumenta la densidad y por ende el tamaño de grano de cada muestra, existe un importante aumento de la conductividad. En literatura se ha informado un valor de energía de activación (E_a) igual a 0.03 eV, a temperatura ambiente, en monocristales de $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ [38]. Los datos experimentales de esta tesis, muestra un valor de energía de activación similar, lo que permite proponer que se tiene el mismo mecanismo de conducción y que, mientras mayor sea el porcentaje de densificación alcanzado por la cerámica, más se parece al comportamiento de un monocristal, las diferencias de conductividad, pueden atribuirse a factores como la frontera de grano, tamaño de grano, etc.

Tabla 3. 30 Conductividad a diferentes temperaturas de $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ (75%), (88%), (92%) y sus energías de activación obtenidas desde la ecuación 9.

Temperatura [K]	σ [S/m] (75%)	σ [S/m] (88%)	σ [S/m] (92%)
100	0,042	3,042	8,975
150	0,047	3,568	11,922
200	0,053	3,985	15,144
250	0,059	4,995	18,257
E_a [eV]	0,008	0,033	0,039

Se sabe que la permitividad imaginaria, ϵ'' , es una medida de la conductancia o pérdida dieléctrica y que está relacionada directamente con la conductividad eléctrica (ecuación 11) según la "ley universal de respuesta dieléctrica" formulada por Jonscher. En las siguientes gráficas para la fase $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ con dos tipos de densificaciones, se puede observar que existe un claro aumento de la conductividad con el aumento de la temperatura, lo que confirma que estas fases son semiconductoras.

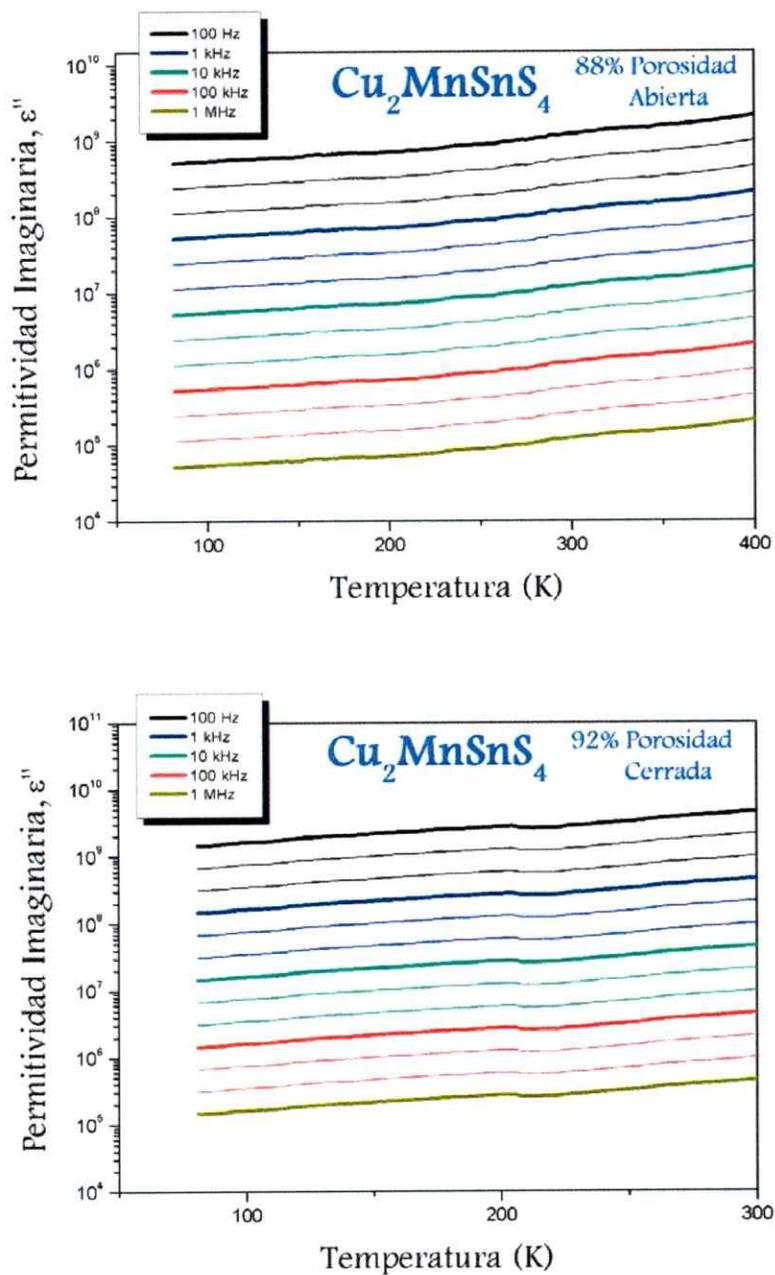


Figura 3. 46 Permittividad Imaginaria en función de la temperatura de $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$

$\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$

La fase $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$, como ya se ha mencionado anteriormente en esta tesis, está estrechamente relacionado con el mineral sintético Estannita. Esta fase, solamente, pudo ser caracterizada en una pastilla sin sinterizar mediante el método de Van de Pauw. Posiblemente, al momento de realizar el proceso para transformarla en cerámica, el tamaño de grano aumenta rápidamente y se generan poros entre ellos, lo que disminuye su dureza al punto de hacerse quebradiza. Del gráfico de Arrhenius, al igual que $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ con 75%, no tiene un comportamiento lineal en todo el rango de temperatura, por lo tanto, el ajuste solo fue realizado entre 200 y 300 K, desde donde se obtuvo su energía de activación 0,0085 eV.

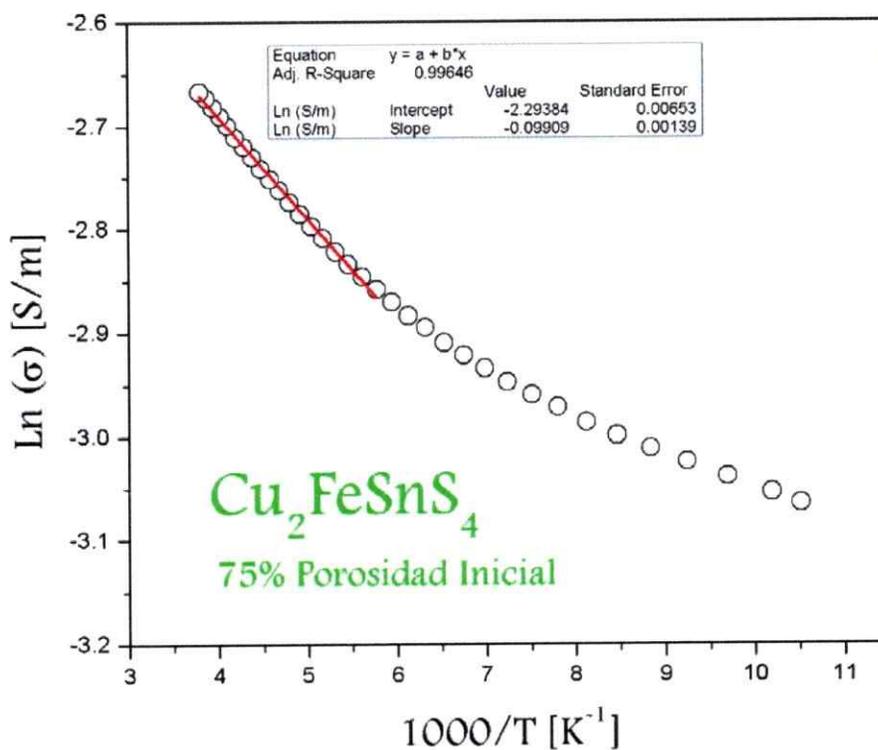


Figura 3. 47 Gráfico de Arrhenius. Logaritmo natural de la conductividad a corriente directa versus el inverso de la Temperatura para la fase $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ 75%.

Cu₂CoSnS₄

La fase Cu₂CoSnS₄ fue transformada en cerámica, la caracterización eléctrica se realizó por impedancia compleja y se observa que para un 85% de densificación tiene una alta conductividad la cual aumenta con la temperatura, lo cual indica que se está en presencia de un semiconductor, pero no es posible determinar la energía de activación por qué no tiene un comportamiento lineal. Pero una situación totalmente distinta se presenta en la cerámica con un 97% de densificación, que tiene un comportamiento de "semimetal", es decir, en un rango aproximado de 150 y 300 K, esta cerámica tiene un comportamiento de semiconductor, mientras que a temperaturas menores ~80 y 150 K, su conductividad es tan alta que tiene un cambio de pendiente en el grafico de Arrhenius, presentándose una disminución de la conductividad con el aumento de la temperatura, el cual es característico de un comportamiento metálico.

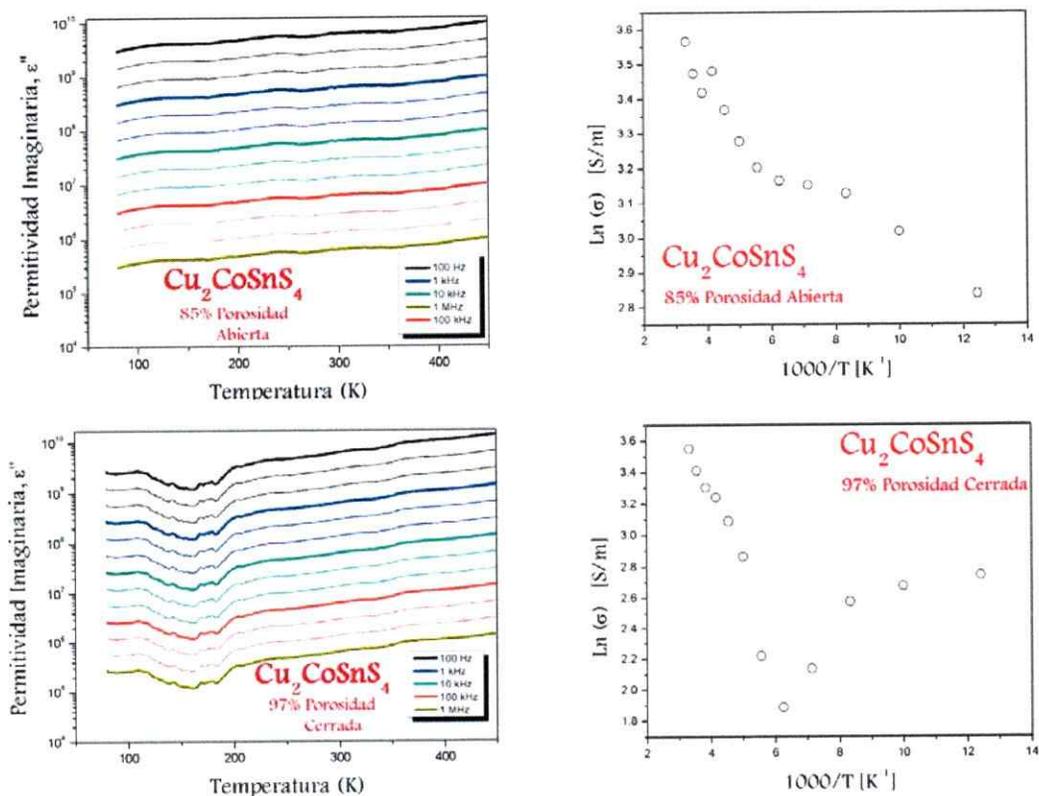


Figura 3.48 Permittividad Imaginaria en función de la temperatura y Logaritmo natural de la conductividad versus el inverso de la Temperatura para la fase Cu₂CoSnS₄ 85% y 97%.

3.5.2 Sulfuros Cuaternarios $\text{Cu}_2\text{FeM}^{\text{IV}}\text{S}_4$ (M^{IV} : Si^{4+} y Ge^{4+})

$\text{Cu}_2\text{FeGeS}_4$

Se observa que existe un aumento de la conductividad con el aumento de la temperatura, siguiendo el comportamiento tipo Arrhenius en todo el rango de temperatura (80 - 300 K), por lo tanto, la energía de activación corresponde a 0.043 eV, la conductividad de esta fase a 300 K es 7.151 S/m. Si se compara con la información reportada en literatura para monocristales de $\text{Cu}_2\text{FeGeS}_4$, se tiene que la energía de activación es 0.04 eV a temperatura ambiente [38]. Los datos experimentales, por lo tanto, indican una energía de activación similar, lo que permiten proponer que se tiene el mismo mecanismo de conducción y que, las diferencias de conductividad, pueden atribuirse a factores como la frontera de grano, tamaño de grano, etc. Al igual que para la fase $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$, se podría asumir que mientras mayor sea el porcentaje de densificación alcanzado por la cerámica, más se parece al comportamiento de un monocristal.

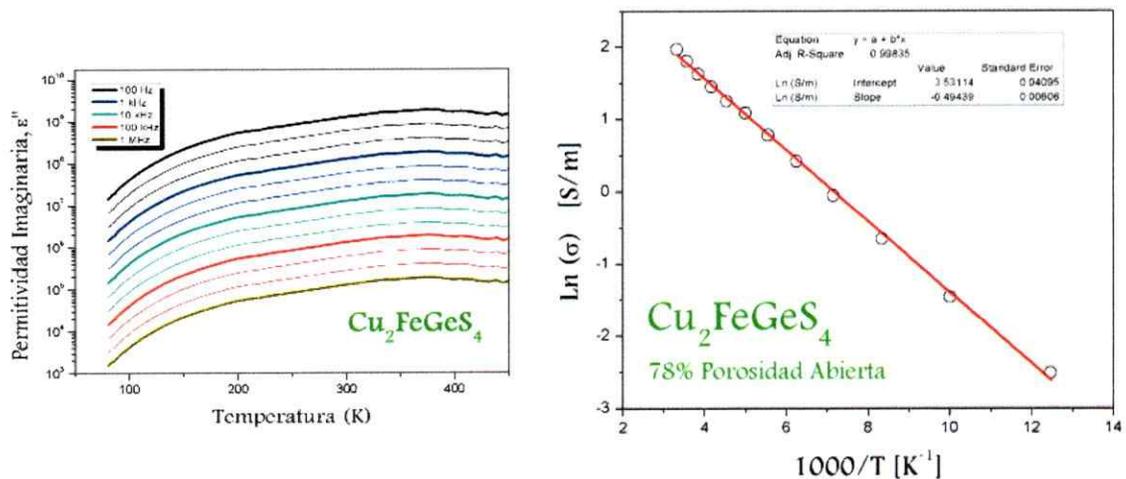


Figura 3. 49 Permittividad Imaginaria en función de la temperatura de $\text{Cu}_2\text{FeGeS}_4$ y Logaritmo natural de la conductividad versus el inverso de la Temperatura.

Cu_2FeSiS_4

La cerámica de este sulfuro cuaternario es un semiconductor, debido a que existe un aumento de la conductividad con la temperatura, pero si se observa con detención el gráfico de la permitividad imaginaria versus la temperatura, existe además otro fenómeno dentro de este comportamiento, a frecuencias altas entre 100 kHz y 1 MHz, es diferente la pérdida dieléctrica o conductancia.

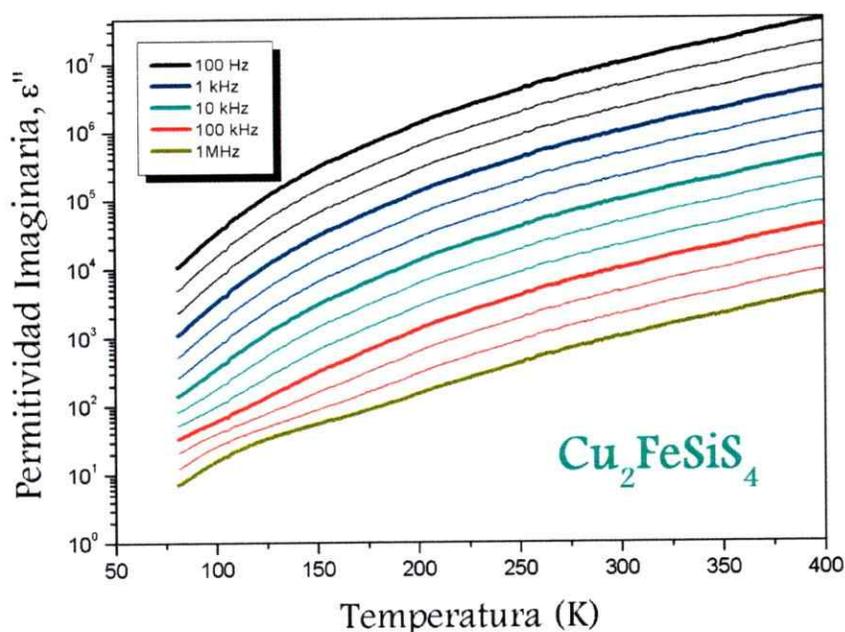


Figura 3. 50 Permittividad imaginaria en función de la temperatura de Cu_2FeSiS_4

Al representar la permitividad real o relativa en función de la temperatura (figura 3.51), es posible apreciar que esta fase tiene dos zonas interesantes. A baja temperatura entre 80 - 200 K aproximadamente, se denomina la zona A, cuyo comportamiento podría atribuirse a una posible relajación dieléctrica y la zona B de alta temperatura entre 380 y 500 K, puede ser interpretada como una transición de fase. Se descarta que esta transición de fase que esté ocurriendo sea un cambio de estado, debido a que el punto de fusión de Cu_2FeSiS_4 es de 1023 °C [60].

En literatura existen estudios teóricos que utilizan argumentos de simetría y consideraciones estructurales para demostrar que ciertos miembros de esta familia de sulfuros cuaternarios pueden ser posibles multiferroicos con alta polarización. Particularmente, Nénert y colaboradores [21], proponen con simulaciones teóricas en los sulfuros cuaternarios $\text{Cu}_2\text{FeSiS}_4$, $\text{Cu}_2\text{MnSiS}_4$ y $\text{Cu}_2\text{MnGeS}_4$ que estas fases tendrían comportamiento ferroeléctrico. Estas fases cristalizan en el grupo espacial polar $Pmn2_1$ (N° 31) y que producto de la polarización de los azufres, los metales que están en el centro del tetraedro MS_4 sufrirían un desplazamiento en torno a 1 Å, provocando con ello un cambio de simetría a $Pmmn$ (N° 59), lo que induciría la propiedad ferroeléctrica. Para la fase, $\text{Cu}_2\text{FeSiS}_4$ estos autores estiman la temperatura de transición ferroeléctrica en 600 K. En base a las mediciones realizadas en la cerámica de $\text{Cu}_2\text{FeSiS}_4$ (Figura 3.51), se puede determinar que la temperatura de transición es de 430 K, valor menor que la estimada en el estudio teórico comentado más arriba. Sería necesario realizar otras medidas experimentales, como por ejemplo, difractogramas de rayos-X a temperatura variable, para corroborar si corresponde a un cambio de simetría en esta fase.

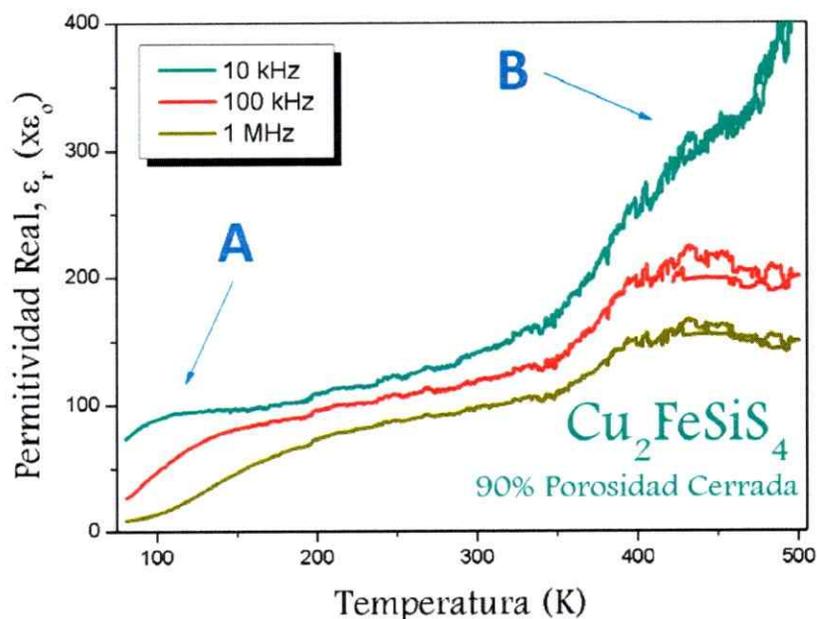


Figura 3.51 Permittividad real en función de la temperatura de $\text{Cu}_2\text{FeSiS}_4$

En la cerámica de $\text{Cu}_2\text{FeSiS}_4$ se observa que la conductividad eléctrica es un proceso térmicamente activado, pero no obedece a la ley de Arrhenius, debido a que no tiene un comportamiento lineal, por lo que no se puede hacer un ajuste lineal del gráfico del logaritmo natural de la conductividad en función de la temperatura y tampoco estimar su energía de activación.

Como la conductividad eléctrica es un proceso térmicamente activado, se puede determinar adicionalmente que su variación con la temperatura está de acuerdo a un mecanismo de transporte del tipo "Hopping" a rango variable (HRV) [61], de acuerdo con esto, la conductividad en función de la temperatura puede ser expresada por:

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/4} \right] \quad (\text{ecuación 13})$$

donde σ es la conductividad, T es la temperatura absoluta, σ_0 y T_0 son constantes que dependen del material. De la constante T_0 se puede obtener la energía de activación de Hopping (W) [61], mediante la expresión:

$$W_{\text{hop}} = k_B (T_0 T^3)^{1/4} \quad (\text{ecuación 14})$$

En donde k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta. El valor de T_0 se puede obtener de la pendiente del gráfico de Conductividad (σ_{ac}) en función de $1/T^{1/4}$ (ver figura 3.52). La energía de activación promedio de "Hopping" para $\text{Cu}_2\text{FeSiS}_4$ es 0.011(4) eV en el rango de temperatura de 80 a 300 K. Estos resultados son comparables a los informados en literatura para otros calcogenuros similares [61].

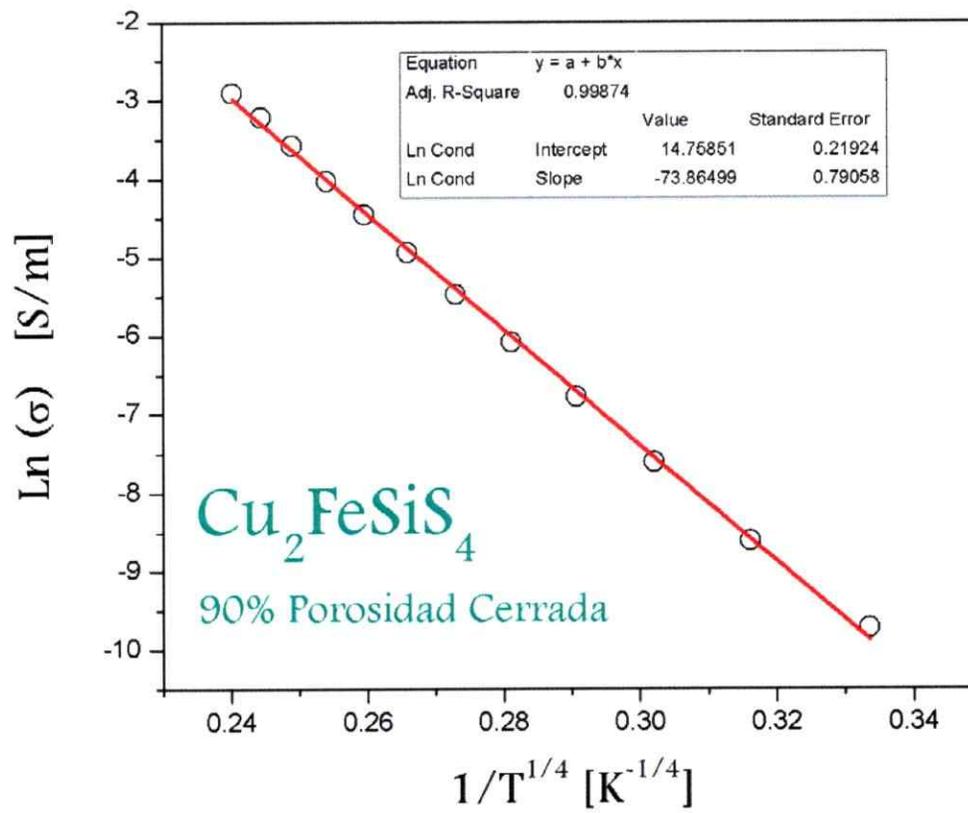


Figura 3.52 Logaritmo natural de la conductividad en función de $T^{-1/4}$ para $\text{Cu}_2\text{FeSiS}_4$

3.5.3 Soluciones Sólidas $\text{Cu}_2(\text{M}^{\text{II}}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x)\text{SnS}_4$

Se seleccionó un miembro de cada familia de soluciones sólidas $\text{Cu}_2(\text{M}^{\text{II}}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x)\text{SnS}_4$ para realizar la caracterización dieléctrica. Utilizando como criterio fases con x entre 0.4-0.6, es decir, aquellas en que el contenido de los M^{II} sea cercano.

$\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{SnS}_4$

Esta solución sólida, no es capaz de alcanzar la densificación necesaria para obtener una cerámica, de hecho, tiene un comportamiento similar al encontrado en su fase límite $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$. Esto puede deberse a que el tamaño de grano aumenta muy rápidamente con la temperatura y se generan grandes poros entre ellos, lo que disminuye la dureza favoreciendo su fractura.

$\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{SnS}_4$

La fase $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{SnS}_4$ fue transformada en cerámica con un 90% de densificación, la caracterización eléctrica se realizó por impedancia compleja y se observa que tiene una alta conductividad la cual aumenta con la temperatura, lo cual nos indica que se está en presencia de un semiconductor. No es posible determinar la energía de activación en todo el rango de temperatura, por qué no tiene un comportamiento lineal, entonces, esta solo se estimó entre 300 y 200K aproximadamente obteniéndose un valor de energía de activación de 0.032 eV, valor comparable con los encontrados para sus fases límites, por lo que se puede afirmar que tiene el mismo mecanismo de conducción que ellas.

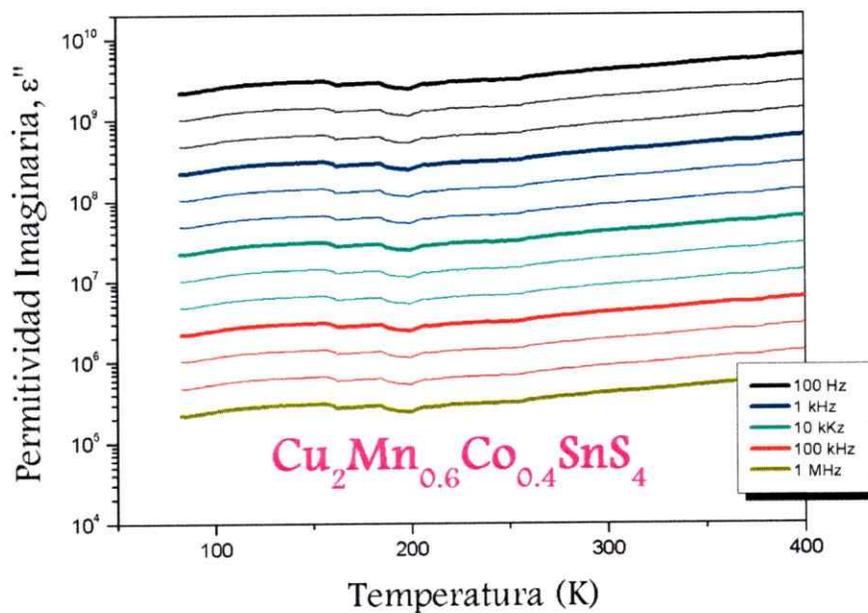


Figura 3. 53 Permittividad Imaginaria en función de la temperatura de $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{SnS}_4$

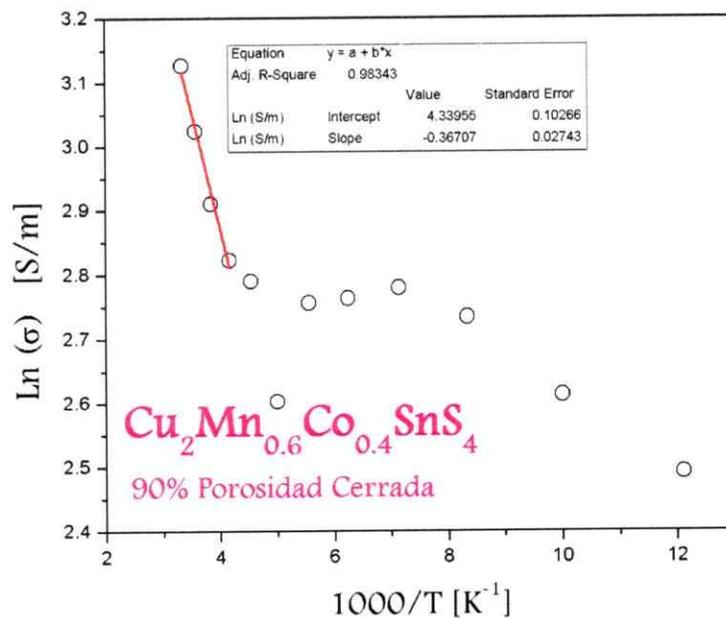


Figura 3. 54 Logaritmo natural de la conductividad versus el inverso de la Temperatura para $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{SnS}_4$

$\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{SnS}_4$

Una situación totalmente distinta se presentó al estudiar la fase $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{SnS}_4$, en comparación con las dos soluciones sólidas anteriores. La cerámica de esta fase alcanzó un 98% de densificación, la caracterización eléctrica se realizó por impedancia compleja y se encontró un comportamiento de semiconductor en que la conductividad aumenta con la temperatura. Al observar con detención el gráfico de la permitividad imaginaria versus la temperatura, existe además otro fenómeno dentro, a frecuencias altas entre 100 kHz y 1 MHz, que puede ser atribuido a la pérdida dieléctrica.

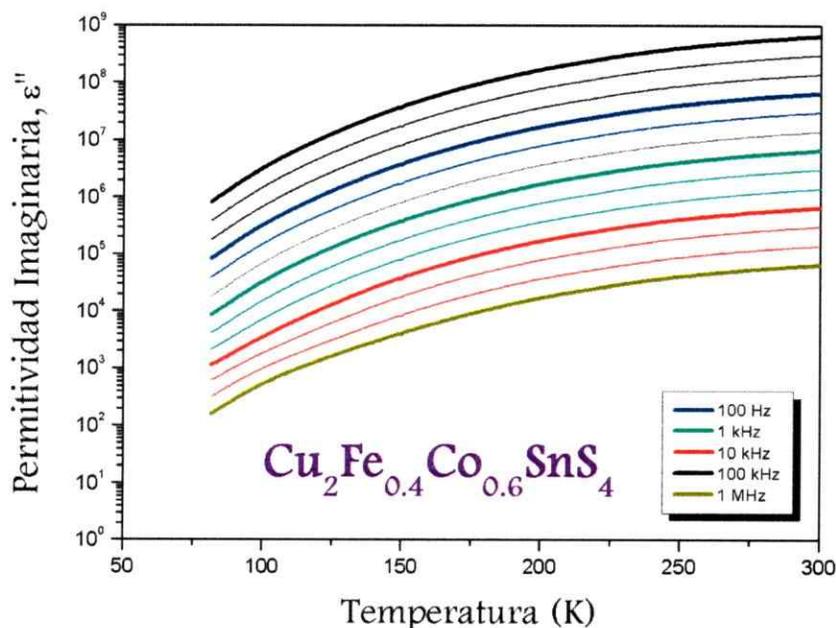


Figura 3.55 Permitividad Imaginaria en función de la temperatura de $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{SnS}_4$

Si se representa la permitividad real y la permitividad imaginaria en función de la temperatura (figura 3.56), es posible apreciar que se está en presencia de una relajación dieléctrica entre 100 y 250 K, con un máximo en torno a 200 K. El orden de magnitud está entre 10^2 y 10^3 .

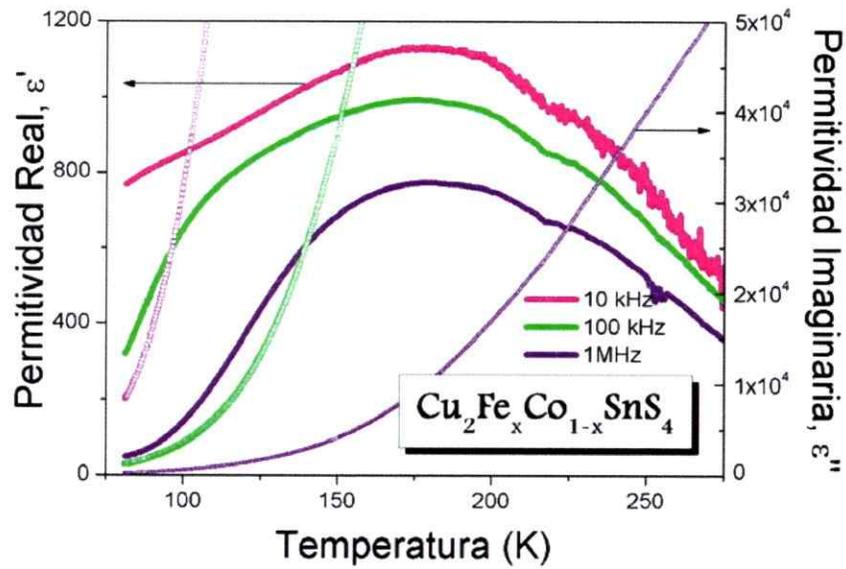


Figura 3.56 Doble representación de la permitividad real e imaginaria versus la temperatura para la solución sólida $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{SnS}_4$, donde se observa una relajación dieléctrica, junto a un importante aumento de la conductividad eléctrica.

Además, esta solución sólida sigue un comportamiento tipo Arrhenius en todo el rango de temperatura (80 - 300 K), por lo que, se puede proponer un proceso de conducción térmicamente activado con una energía de 0.067 eV.

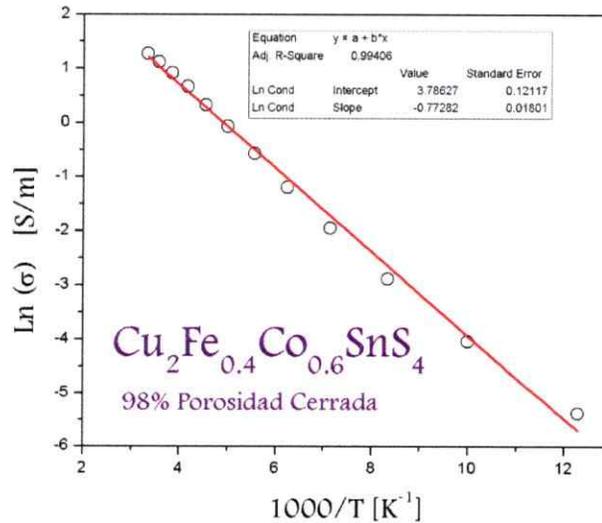


Figura 3.57 Logaritmo natural de la conductividad versus el inverso de la Temperatura para $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{SnS}_4$

DISCUSIÓN GENERAL

De acuerdo con los resultados obtenidos en el desarrollo de esta tesis y complementados con la literatura, se concluye que de los tres métodos de preparación de las fases propuestas y sus correspondientes soluciones sólidas, el método III es con el que se obtienen fases puras y cristalinas (polvo policristalino y monocristales). Este método consiste en reacciones a alta temperatura (850 °C) seguido de un enfriamiento violento en nitrógeno líquido o “quenching”. La pureza y cristalinidad de los productos fue corroborado por análisis elemental, microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos-X y espectroscopia Raman, descartándose impurezas, dentro de los límites de detección de estas técnicas. Los resultados sugieren que las fases $\text{Cu}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{S}_4$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}$ y $\text{M}^{\text{IV}} = \text{Si}^{4+}, \text{Ge}^{4+}, \text{Sn}^{4+}$) se forman a través de una reacción peritética de $\text{Cu}_2\text{M}^{\text{II}}\text{S}_2 + \text{M}^{\text{IV}}\text{S}_2$, situación que también se ve reflejada en los análisis termogravimétricos de los compuestos tipo Estannita $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ y $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$, además del tipo Wurtz-Estannita $\text{Cu}_2\text{CdGeSe}_4$. Estos compuestos tienen puntos de fusión que van desde 780 °C a 890°C [62]. El principal argumento para utilizar este procedimiento de síntesis se debe a que estos sulfuros son metaestables, entonces es necesario "congelar" estas fases y evitar que se enfríen lentamente desde 850 °C hasta llegar a ambiente; debido que a temperaturas, entre 550 y 650 °C se forman fases ternarias ($\text{Cu}_2\text{M}^{\text{II}}\text{S}_2$) y binarias ($\text{M}^{\text{IV}}\text{S}_2$) estables. Los otros métodos de síntesis, método I y II, implicaban un enfriamiento lento y como resultado se obtenían los productos propuestos acompañados de fases ternarias y binarias. Esto quedó de manifiesto en los análisis termogravimétrico y termodiferencial. Finalmente, se puede proponer que existen los siguientes equilibrios implicados en la reacción de síntesis:



En esta tesis también se propuso la preparación de sulfuros de plata que son isoestructurales a los de cobre $\text{Ag}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{S}_4$, con el objetivo de modificar la polarización de la red cristalina, usando las diferencias de tamaño que presenta el catión Ag^+ (126 pm) respecto al catión Cu^+ (96 pm). Lamentablemente, no fue posible obtener estos

sulfuros de plata, a pesar de realizar un estudio sistemático de temperatura y tiempo de reacción.

Los análisis de microscopía electrónica, análisis elemental y la difracción de rayos-X, confirmaron que los sulfuros cuaternarios de cobre y las soluciones sólidas sintetizadas son puras, homogéneas y las estequiometrias corresponden a las esperadas. Todas las fases obtenidas presentan sistema cristalino tipo Wurtzita o Esfalerita, siendo este último el más frecuente. De los análisis termogravimétricos y termodiferencial, se determinó que estas fases son estables hasta 850 °C.

Un análisis cristaloquímico de las estructuras de estas fases cuaternarias obtenidas en esta tesis debe comenzar en la estructura cristalina del Diamante, que está basada en un empaquetamiento cúbico compacto de los átomos de carbono, los cuales están centrados en las caras, además de ocupar la mitad de los espacios tetraédricos (grupo espacial es $Fd\bar{3}m$). La estructura del diamante es el eje central de una amplia familia de compuestos conocidos como "adamantano" (ver figura 4.1), los cuales están basados en los diferentes ordenamientos de cationes y aniones tanto en los vértices, caras o espacios tetraédricos de esta estructura, en los cuales se cumple que todos los átomos forman cuatro enlaces, es decir, forman tetraedros [38], [63]. Los derivados binarios más comunes son $M^{II}Q^{II}$ ($M^{II} = \text{Zn, Cd, Hg}$; $Q^{II} = \text{S, Se, Te}$) y tienen estructura cúbica tipo Blenda de Zinc (grupo espacial $F\bar{4}3m$) o estructura hexagonal tipo Wurtzita (grupo espacial $P6_3mc$) [64].

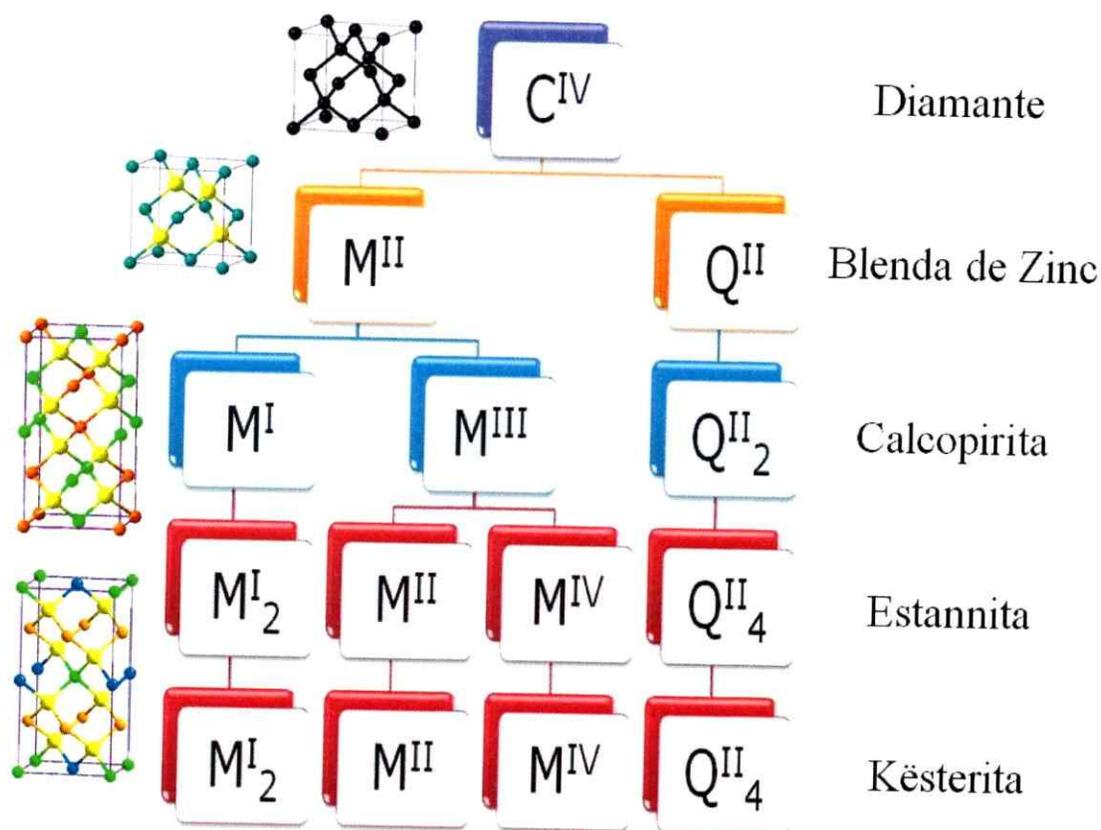


Figura 4.1 Esquema de una parte de la familia de compuestos adamantano. Al lado derecho se muestra el tipo de estructura y al lado izquierdo los modelos estructurales. M corresponde a los metales, Q al calcógeno y los números romanos al estado de oxidación.

Los compuestos ternarios más representativos son $M^I M^{III} Q^{II}_2$ ($M^I = Cu, Ag$; $M^{III} = Al, Ga, In$; $Q^{II} = S, Se, Te$) que cristalizan en la estructura tetragonal tipo Calcopirita, que es un mineral de fórmula $CuFeS_2$ (grupo espacial $P\bar{4}m2$), estos derivados surgen de la sustitución del metal en los compuestos $M^{II} Q^{II}$ por dos metales M^I y M^{III} , donde se duplica la identidad inicial del periodo de la celda unitaria cúbica (por definición a lo largo de la dirección z) [65]. Una reducción de la simetría permite pasar a compuestos cuaternarios $M^I_2 M^{II} M^{IV} Q^{II}_4$ con estructura tipo Estannita (mineral Cu_2FeSnS_4 , grupo espacial $I\bar{4}2m$).

Otro tipo de reducción de simetría se consigue a través del cambio en el ordenamiento de los metales en la celda unitaria, de esta manera, surgen las estructuras tipo Kesterita, de fórmula $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (grupo espacial $I\bar{4}$) [40], [47], [49], [66]. El desplazamiento del anión se caracteriza por un incremento en el grado de libertad de las coordenadas atómicas cuando va disminuyendo la simetría de la estructura, desde la posición ideal de:



Se observa que en la estructura tipo Calcopirita hay un grado de libertad, mientras que en la estructura tipo Kesterita los grados de libertad aumentan a tres. En la tabla 4.1 se muestra el tipo de estructura obtenido, en esta tesis, para las fases $\text{Cu}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{S}_4$ al combinar los diferentes cationes M^{II} con M^{IV} .

Tabla 4.1 Tipo de estructura de los sulfuros cuaternarios tipo $\text{Cu}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{S}_4$

	Manganeso	Hierro	Cobalto
Silicio	Wurtzita	Wurtzita	Blenda
Germanio	Wurtzita	Blenda	Blenda
Estaño	Blenda	Blenda	Blenda

En una de las hipótesis planteadas se propone que la estructura de estas fases depende del catión M^{IV} , en la siguiente figura se representa esta hipótesis:

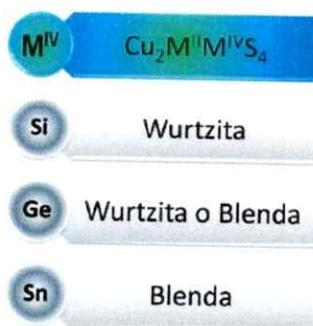


Figura 4.2 Representación de la hipótesis propuesta.

Los resultados obtenidos permiten confirmar parcialmente esta hipótesis. Cuando M^{IV} es Estaño, se obtiene una superestructura tetragonal tipo blenda de zinc, sin embargo, las fases con Silicio también presentan superestructura tetragonal tipo blenda de zinc. Cabe destacar que todos los parámetros de red encontrados (tabla 4.2) en los diagramas de polvo experimentales de estos sulfuros cuaternarios son bastante concordantes con los reportados en literatura [38], [60]. A partir de los resultados obtenidos queda en evidencia que la estructura de estos sulfuros cuaternarios no depende únicamente del catión M^{IV} , puede haber una transición de fase, de baja energía entre blenda de zinc ($E_{\text{reticular}} = 2731 \text{ kJ/mol}$) \leftrightarrow wurtzita ($E_{\text{reticular}} = 2735 \text{ kJ/mol}$)

Tabla 4.2 Tipo de estructura y parámetros de red de los sulfuros cuaternarios tipo $Cu_2M^I M^{IV}S_4$

Compuesto	Tipo de Estructura	a / Å	b / Å	c / Å	V / Å ³
Cu₂MnSiS₄	Wurtzita	7.53 ±0.01	6.44 ±0.03	6.19 ±0.03	300.1
Cu₂MnGeS₄	Wurtzita	7.59 ±0.01	6.60 ±0.01	6.23 ±0.01	311.9
Cu₂MnSnS₄	Blenda	5.51 ±0.02	-	10.83 ±0.05	329.2
Cu₂FeSiS₄	Wurtzita	7.41 ±0.01	6.42 ±0.01	6.14 ±0.01	292.1
Cu₂FeGeS₄	Blenda	5.33 ±0.01	-	10.53 ±0.01	299.4
Cu₂FeSnS₄	Blenda	5.43 ±0.04	-	10.73 ±0.01	316.0
Cu₂CoSiS₄	Blenda	5.26 ±0.01	-	10.29 ±0.01	284.8
Cu₂CoGeS₄	Blenda	5.28 ±0.01	-	10.45 ±0.01	291.1
Cu₂CoSnS₄	Blenda	5.40 ±0.03	-	10.79 ±0.01	314.1

En los compuestos binarios como la wurtzita y la blenda de zinc, existen varios factores que pueden determinar el tipo de estructura cristalina, por ejemplo, la energía reticular, la relación del radio, las distancias de enlace y la direccionalidad del enlace, entre otros. Si nos detenemos en la direccionalidad del enlace, se tiene que uno de los principales parámetros que influyen en el carácter del enlace es la electronegatividad, X . La diferencia de la electronegatividad de los elementos que conforman los enlaces $X_A - X_B = \Delta_X$ permite determinar si un enlace tiene un carácter más covalente o más iónico ($\Delta_X = 0$ a 2.1). Mooser y Pearson en 1959, determinaron que una buena medida de la direccionalidad del enlace está dada por una relación del promedio del número cuántico principal y la diferencia de la electronegatividad. El punto más importante es que hay un aumento inversamente proporcional a la direccionalidad del carácter iónico del enlace (ver Figura 4.3) [67].

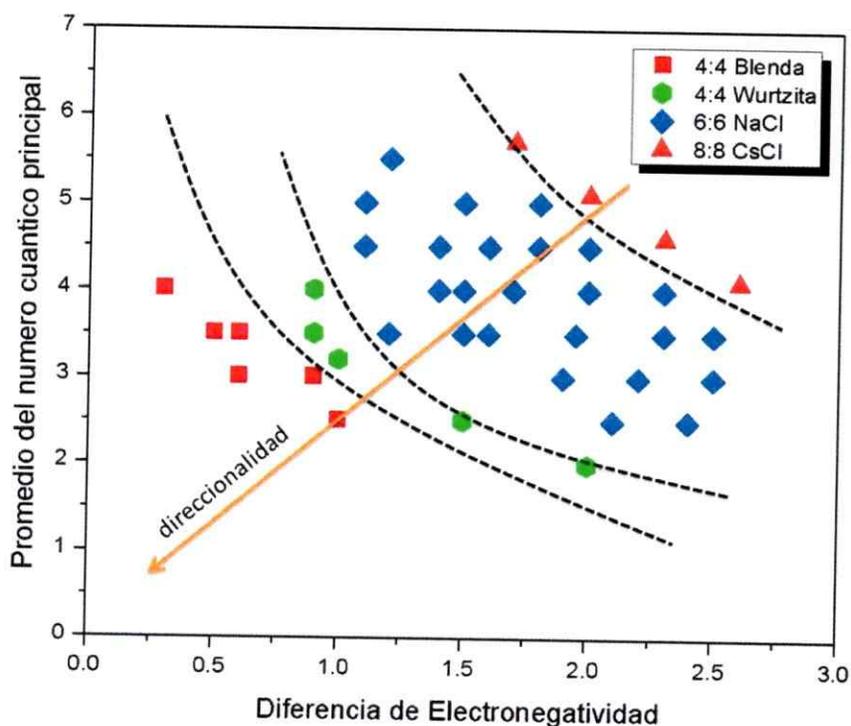


Figura 4.3 Diagrama de Mooser-Pearson para compuestos binarios AX

Se puede observar entonces que a medida que se presenta esta progresión de los tipos de estructura, existe un aumento del carácter covalente en el siguiente orden:



entonces las estructuras tipo blenda de zinc son "más covalentes", que las tipo wurtzita. Si aplicamos estas generalidades en los sulfuros cuaternarios $\text{Cu}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{S}_4$ podemos proponer que las estructuras que presenten una mayor diferencia de electronegatividad, tendrán un carácter menos covalente y por lo tanto, presentan estructuras tipo Wurtzita.

La fase $\text{Cu}_2\text{CoSiS}_4$ presentó una estructura derivada de la Blenda de Zinc. Esta estructura puede ser explicada por su dimorfismo, que ha sido informado para otras fases de calcogenuros cuaternarios. En la tabla 4.4, se indican el tipo de estructura y las constantes de red de sulfuros y selenuros cuaternarios reportados en literatura por el grupo de Schäfer [60].

Tabla 4.3 Sulfuros y Selenuros cuaternarios tipo $\text{Cu}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{S}_4$.

Compuesto	Tipo de Estructura	a / Å	b / Å	c / Å	V / Å ³
Cu₂CoSiS₄	Wurtzita	7.375	6.382	6.117	287.6
	Blenda	5.270	-	10.327	
Cu₂ZnGeS₄	Wurtzita	7.504	6.474	6.185	300.8
	Blenda	5.341	-	10.512	
Cu₂FeSiSe₄	Wurtzita	7.775	6.731	6.451	337.4
	Blenda	5.549	-	10.951	
Cu₂CdGeSe₄	Wurtzita	8.062	6.871	6.597	366.9
	Blenda	5.747	-	11.059	

Como ya se discutió el equilibrio entre una estructura tipo Blenda de Zinc y Wurtzita, es muy delicado, en particular la fase $\text{Cu}_2\text{CoSiS}_4$ es capaz de presentar ambos tipos de estructura, se puede atribuir que el método de síntesis utilizado es el responsable, de la obtención de la estructura tipo Blenda de Zinc.

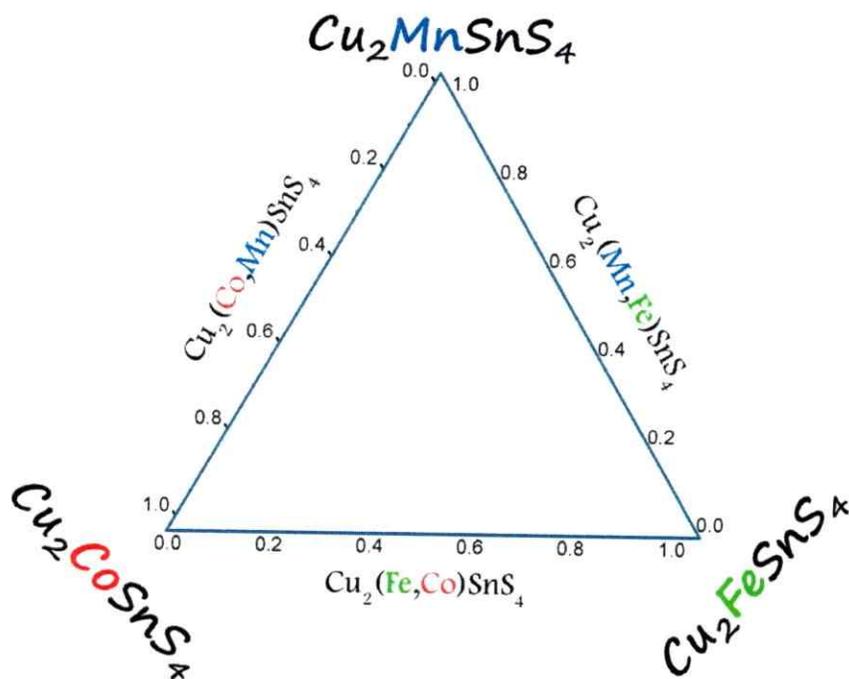


Figura 4.4 Esquema de los tres sulfuros cuaternarios en los que se basan las nuevas soluciones sólidas $\text{Cu}_2(\text{M}^{\text{II}}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x)\text{SnS}_4$ con $x = 0.2 - 0.8$

Respecto a las estructuras cristalinas de las nuevas soluciones sólidas, estudiadas en esta tesis, derivadas de la combinación de sulfuros cuaternarios, como se representa en el esquema de la Figura 4.3. Las fases límites cristalizan en el grupo espacial $I\bar{4}2m$ (N°121), que corresponde a una estructura tipo Estannita, la fase $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{SnS}_4$ es la única que mantiene este grupo espacial. Las fases $\text{Cu}_2\text{Co}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{SnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{SnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{SnS}_4$ y $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{SnS}_4$, son isoestructurales y adoptan una estructura tipo Kesterita. Entonces las soluciones sólidas presentan una

disminución de la simetría de la estructura, al pasar de una estructura Estannita a una estructura Kesterita.

Por otro lado, todas las estructuras cristalinas resueltas en esta tesis, pueden ser analizadas en función de bloques de construcción del mismo tipo, que corresponden a unidades tetraédricas MS_4 , las cuales se ordenan en estructuras tridimensionales relacionadas entre sí. Las siguientes figuras, permiten ver la clara relación que existen entre estas fases. Así, por ejemplo, la fase $Cu_2Mn_{0.6}Co_{0.4}GeS_4$ cristaliza en una estructura tipo Wurtzita, mientras que $Cu_2Mn_{0.4}Fe_{0.6}SnS_4$, $Cu_2Co_{0.6}Mn_{0.4}SnS_4$, $Cu_2Co_{0.8}Mn_{0.2}SnS_4$, $Cu_2Fe_{0.4}Co_{0.6}SnS_4$ y $Cu_2Fe_{0.6}Co_{0.4}SnS_4$ cristalizan en una estructura tipo Blenda de Zinc.

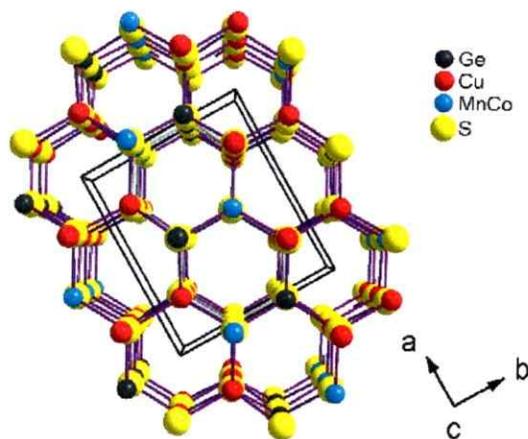


Figura 4. 5 Vista a lo largo del plano $[001]$ para las soluciones sólidas $Cu_2Mn_xCo_{(1-x)}GeS_4$ con grupo espacial $Pmn2_1$

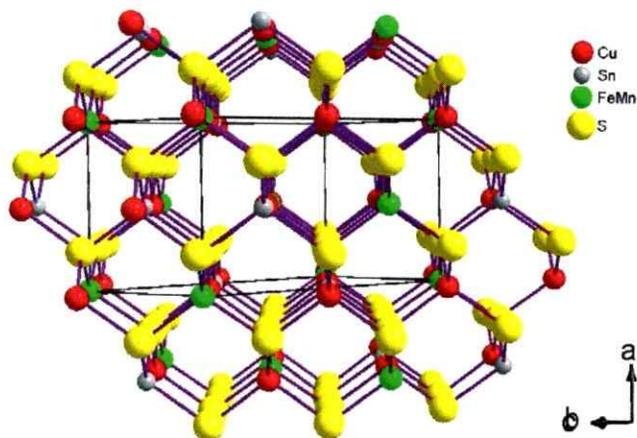


Figura 4. 6 Vista a lo largo del plano [001] para las soluciones sólidas $Cu_2Mn_xFe_{(1-x)}SnS_4$ con grupo espacial I-4

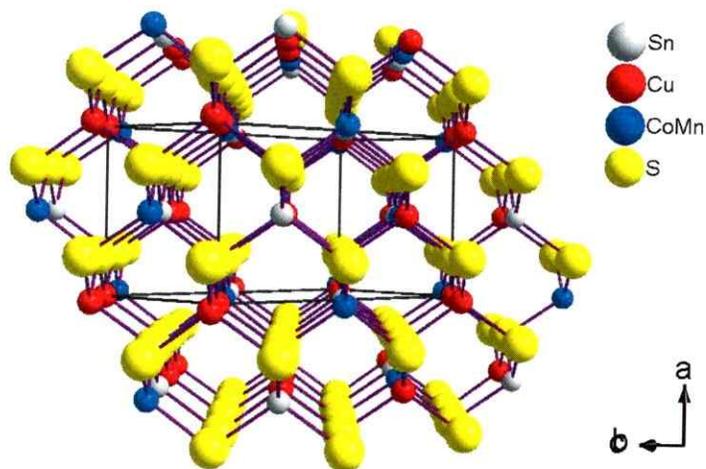


Figura 4. 7 Vista a lo largo del plano [001] para las soluciones sólidas $Cu_2Co_xMn_{(1-x)}SnS_4$ con grupo espacial I-4

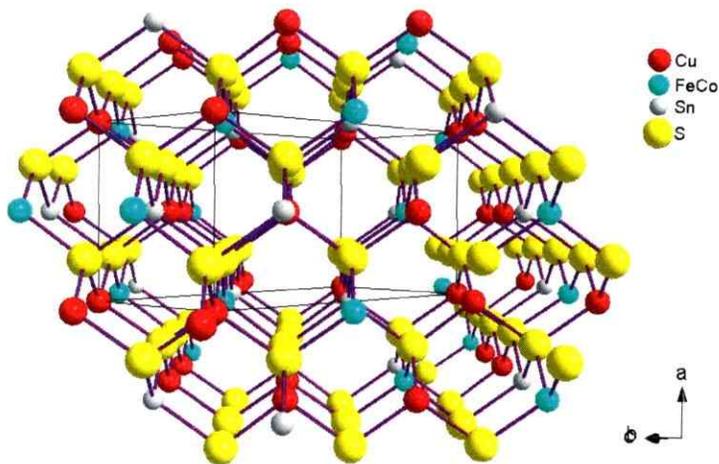


Figura 4. 8 Vista a lo largo del plano [001] para las soluciones sólidas $Cu_2Fe_xCo_{(1-x)}SnS_4$ con grupo espacial I-4

Se realizó un análisis del efecto del catión en el volumen del tetraedro, por medio del cálculo de diferentes parámetros, como lo son la "distorsión de la longitud del canto"

ELD y la "variación del ángulo del tetraedro" TAV, que permiten determinar el grado de distorsión de los tetraedros.

Los valores de TAV para las soluciones sólidas $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{SnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{SnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{Co}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{SnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{SnS}_4$ y $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{SnS}_4$ indican que el tetraedro SnS_4 es el menos distorsionado, mientras que los tetraedros CuS_4 son los con mayor distorsión en estos compuestos. En la última de las soluciones sólidas $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{GeS}_4$, el tetraedro MS_4 ($M = \text{Mn}, \text{Co}$) es el menos distorsionado, presentando valores de TAV menores que la distorsión de GeS_4 y al igual que para las fases anteriores los tetraedros CuS_4 son los con mayor distorsión. El parámetro ELD mide la distorsión porcentual de los cantos de los tetraedros a través de las distancias S-S. Todas las distorsiones son menores al 2 %, lo cual indica tetraedros casi ideales.

Para estudiar el efecto del catión también se utilizó, el valor promedio de los volúmenes de los tetraedros ($\overline{\Delta V_t}$). Los valores $\overline{\Delta V_t}$ se utilizan para cuantificar la distorsión de los tetraedros en la estructura cristalina, cuando este valor corresponde a un valor menor a 6.0% se tienen estructuras que cristalizan en un sistema tetragonal, mientras que si este valor es mayor al 11.0% se tienen estructuras ortorrómbicas. Los valores de $\overline{\Delta V_t}$ determinados para $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{SnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{SnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{Co}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{SnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{SnS}_4$ y $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{SnS}_4$ son 4.5%, 4.5%, 4.4%, 3.6% y 3.6% respectivamente, siendo concordantes con una estructura tetragonal, mientras que para $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{GeS}_4$ el valor de $\overline{\Delta V_t}$ es 13.7% propio de estructuras ortorrómbicas.

Las propiedades físicas de los sulfuros cuaternarios presentaron comportamientos similares a nivel magnético y muy distinto a nivel eléctrico. Las propiedades magnéticas de los sulfuros cuaternarios $\text{Cu}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{S}_4$ ($M^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$; $M^{\text{IV}} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$) indican que tienen un comportamiento antiferromagnético debido a que la constante de Weiss θ tiene valores negativos.

En particular, el momento magnético efectivo las fases $\text{Cu}_2\text{FeSiS}_4$ y $\text{Cu}_2\text{FeGeS}_4$ presentan una importante contribución orbital al momento magnético. Por otro lado, los sulfuros cuaternarios con cobalto (II), independiente del catión M^{IV} , exhiben dos transiciones magnéticas: T_C cercano a 120 K y T_N menores a 20 K, según la literatura existen evidencias que la transición a 120 K es propio de impurezas ferromagnéticas de CoS [56]. Para los sulfuros cuaternarios de hierro (II), el comportamiento antiferromagnético es independiente de la estructura cristalina que adopte Wurtzita o Esfalerita.

Las soluciones sólidas $\text{Cu}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{SnS}_4$ son antiferromagnéticas y muestran una evolución progresiva del momento magnético cuando incrementa el contenido de manganeso. Las soluciones sólidas $\text{Cu}_2\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{SnS}_4$ también son antiferromagnéticas, pero presentan dos temperatura de transición, una propia del comportamiento antiferromagnético y otra atribuible a impurezas ferromagnéticas de CoS, con un salto de T_C en 120 K, los momentos magnéticos experimentales son concordantes con los calculados a partir de los análisis SEM-EDX y los valores de los iones libres. Las soluciones sólidas $\text{Cu}_2\text{Fe}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{SnS}_4$ tienen sólo una temperatura de transición T_N menor a 25 K, teniendo un comportamiento antiferromagnético limpio. Como ya se mencionó anteriormente, la constante de Weiss θ , es una medida indirecta de la fuerza de interacción antiferromagnética, los valores entregados en la tabla indican que las interacciones AF aumentan cuando se combinan el hierro y el cobalto.

Por su parte, las propiedades eléctricas de estos sulfuros cuaternarios se pueden agrupar de acuerdo al catión M^{IV} . El comportamiento eléctrico general de $\text{Cu}_2\text{M}^{\text{II}}\text{SnS}_4$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$), corresponde a cerámicas semiconductoras, debido a que muestran un evidente aumento de la conductividad con la temperatura y también se puede apreciar que, a medida que aumenta la densidad y por ende el tamaño de grano de cada muestra, existe un importante aumento de la conductividad. Por ejemplo, si se compara la información de literatura para monocristales de la fase $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$, su energía de activación es 0.03 [eV] a temperatura ambiente [38], con los datos experimentales

$\text{Cu}_2\text{M}^{\text{II}}\text{SnS}_4$, estudiadas en esta tesis, se confirmó que el valor encontrado para la energía de activación es similar, lo que podría ser una evidencia que tienen el mismo mecanismo de conducción y que, mientras mayor sea el porcentaje de densificación alcanzado por la cerámica, más se parece al comportamiento de un monocristal, las diferencias de conductividad, pueden atribuirse a factores como la frontera de grano, tamaño de grano, etc.

Las propiedades eléctricas de $\text{Cu}_2\text{M}^{\text{II}}\text{GeS}_4$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$), estudiadas a través de la fase $\text{Cu}_2\text{FeGeS}_4$, muestran un comportamiento de semiconductor, que presenta un aumento de la conductividad con el aumento de la temperatura, siguiendo el comportamiento tipo Arrhenius en todo el rango de temperatura (80-300K), por lo tanto, la energía de activación encontrada del ajuste de esta gráfico corresponde a 0.043 [eV], la conductividad de esta fase a 300K es de 7.151 [S/m]. Si se compara con la información reportada en literatura para monocristales de $\text{Cu}_2\text{FeGeS}_4$, se tiene que la conductividad es 1000 [S/m] y la energía de activación es 0.04 [eV] a temperatura ambiente [38], se puede confirmar que el valor encontrado para la energía de activación es similar, lo que podría afirmar que se tiene el mismo mecanismo de conducción y que, las diferencias de conductividad, pueden atribuirse a factores como la frontera de grano, tamaño de grano, etc. Al igual que para la fase $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$, se podría asumir que mientras mayor sea el porcentaje de densificación alcanzado por la cerámica, más puede parecerse al comportamiento de un monocristal, probablemente se podría haber logrado una mayor densificación si se hubiese aumentado la temperatura de sinterización.

Las propiedades eléctricas del último grupo de sulfuros cuaternarios $\text{Cu}_2\text{M}^{\text{II}}\text{SiS}_4$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$), se analizó por medio de la fase $\text{Cu}_2\text{FeSiS}_4$, encontrándose que la cerámica de este sulfuro cuaternario también es un semiconductor, además presentó en la zona de alta temperatura (380 y 500 K) una posible transición de fase. En literatura existen estudios teóricos que utilizan argumentos de simetría y consideraciones estructurales para demostrar que ciertos miembros de esta familia de sulfuros cuaternarios pueden ser posibles multiferroicos con alta polarización. Particularmente,

Néert y colaboradores, proponen después de haber realizado simulaciones teóricas en los sulfuros cuaternarios $\text{Cu}_2\text{FeSiS}_4$, $\text{Cu}_2\text{MnSiS}_4$ y $\text{Cu}_2\text{MnGeS}_4$ que cristalizan en el grupo espacial polar $Pmn2_1$ (N° 31) tienen desplazamientos en tornos a 1 \AA , respecto de su configuración no polar hipotética $Pmmn$ (N° 59), son materiales con una alta probabilidad de tener una transición de fase a altas temperatura. Para la fase, $\text{Cu}_2\text{FeSiS}_4$ la temperatura estimada de transición ferroeléctrica es 600 K y el desplazamiento corresponde a 1.11 \AA [21]. Además de los argumentos de simetría es necesario considerar que un material dieléctrico posee una fuerte dependencia con la mesoestructura de los materiales utilizados para medidas eléctricas. Es por esta razón, que es necesario sinterizar y obtener una densificación lo más cercana a la densidad cristalográfica. Los resultados de las medidas de propiedades eléctricas, en la familia de compuestos presentados en esta tesis, indican una fuerte dependencia con el tamaño de grano. Además, es importante mencionar que los valores de conductividad de los compuestos informados por nosotros son del orden de los 10^{-1} S/cm . Debido a esto, la contribución electrónica es mayoritaria, con lo cual es de mucha dificultad observar los fenómenos dependientes de la frecuencia eléctrica aplicada.

En base a las medidas realizadas sobre la cerámica de $\text{Cu}_2\text{FeSiS}_4$, se puede afirmar que la temperatura de transición es de 430 K . Como la conductividad eléctrica es un proceso térmicamente activado, se puede determinar adicionalmente que este material presenta un mecanismo de transporte del tipo “Hopping” a rango variable (HRV). La energía de activación de “Hopping” para $\text{Cu}_2\text{FeSiS}_4$ es 0.017 [eV] . Se destaca el comportamiento eléctrico de una familia de las nuevas soluciones sólidas al estudiar la fase $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{SnS}_4$, en comparación con las dos soluciones sólidas anteriores. La cerámica de esta fase alcanzó un 98% de densificación. La caracterización eléctrica de esta, se realizó por impedancia compleja, se encontró que se está en presencia de un semiconductor debido a la conductividad que aumenta con la temperatura. Cuando se representó la permitividad real y la permitividad imaginaria en función de la temperatura (ver figura 4.7), es posible apreciar que se está en presencia de una relajación dieléctrica entre 100 y 250 K , con un máximo en torno a 200 K , la permitividad encontrada tiene un

orden de magnitud entre 10^2 y 10^3 , por lo que se puede estimar que esta fase presenta contribuciones electrónica, iónica y dipolar a la polarización. Esta solución sólida sigue un comportamiento tipo Arrhenius en todo el rango de temperatura (80-300K), por lo tanto, el proceso de conducción es térmicamente activado y la energía de activación encontrada del ajuste de esta gráfico corresponde a 0.067 [eV].

CONCLUSIONES

Utilizando el método cerámico a alta temperatura (850 °C) seguido de un enfriamiento violento en nitrógeno líquido o “quenching” se obtuvieron fases cristalinas de los sulfuros cuaternarios del tipo $\text{Cu}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{S}_4$ con $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn, Fe y Co}$; $\text{M}^{\text{IV}} = \text{Si, Ge y Sn}$; y las nuevas soluciones sólidas del tipo $\text{Cu}_2\text{Mn}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{SnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{Fe}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{SnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{Co}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{SnS}_4$ y $\text{Cu}_2\text{Mn}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{GeS}_4$ con $x = 0.2 - 0.8$. La caracterización de los productos por medio de la microscopía electrónica de barrido, análisis elemental, difracción de rayos-X y espectroscopia Raman, indican que las fases sintetizadas en esta tesis son puras, homogéneas y estables dentro de los límites de detección de estas técnicas.

La estructura cristalina obtenida a partir de monocristales seleccionados, de la fase $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{GeS}_4$ presentó una estructura tipo Wurtz-Estannita. Por su parte, $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{SnS}_4$ se puede describir como una estructura tipo Estannita, mientras que, $\text{Cu}_2\text{Co}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{SnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{SnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{SnS}_4$ y $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{SnS}_4$ tienen estructuras tipo Kesterita y todas ellas son miembros de la familia adamantano. El efecto del tamaño de los cationes en la estructura, fue discutido por medio de diferentes parámetros que determinan el grado de distorsión de los tetraedros que, corresponden al fragmento estructural básico. En general los tetraedros de $\text{Cu}(2)\text{S}_4$ son los más distorsionados y los $\text{M}^{\text{IV}}\text{S}_4$ los menos distorsionados. El valor promedio de los volúmenes de los tetraedros ($\overline{\Delta V_t}$) para $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{SnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{SnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{Co}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{SnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{SnS}_4$ y $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{SnS}_4$ son 4.5%, 4.5%, 4.4%, 3.6% y 3.6% respectivamente, siendo concordantes con una estructura tetragonal, mientras que para $\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{GeS}_4$ el valor de $\overline{\Delta V_t}$ es 13.7% propio de estructuras ortorrómbicas.

El $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) es un compuesto cuaternario semiconductor que cristaliza en la estructura Kesterita, el cual ha recibido creciente interés desde finales de la década de 2000, por sus aplicaciones en celdas solares. Se destaca la formación de las nuevas soluciones sólidas $\text{Cu}_2\text{Fe}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{SnS}_4$ y $\text{Cu}_2\text{Co}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{SnS}_4$ con estructuras tipo Kesterita,

debido a su posible aplicación como materiales absorbentes de energía para el desarrollo de celdas solares.

Las medidas magnéticas de los sulfuros cuaternarios y soluciones sólidas indican que todas estas fases corresponden a un comportamiento antiferromagnético. En las soluciones sólidas se observó una evolución del momento magnético y la magnetización cuando se realizan sustituciones por un metal con un mayor momento magnético efectivo.

Las cerámicas están constituidas principalmente por materiales que contienen óxidos. El hecho de haber generado en estas tesis cerámicas con sulfuros es un aporte interesante, no informado hasta el momento. Las propiedades eléctricas de estos sulfuros cuaternarios y soluciones sólidas mostraron comportamiento de cerámica semiconductor. Hasta el momento las propiedades eléctricas en este tipo de fases, solo se habían informado en las fases $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ y $\text{Cu}_2\text{FeGeS}_4$ en medidas realizadas en monocristales.

Entre los resultados más interesantes obtenidos en esta tesis está la posible transición de fase de un grupo espacial polar $Pmn2_1$ (N° 31) a una configuración no polar hipotética $Pmmn$ (N° 59) a alta temperatura (430 K) del sulfuro cuaternario $\text{Cu}_2\text{FeSiS}_4$, cuyas medidas de conductividad indican un mecanismo de transporte del tipo de "Hopping" a rango variable. Finalmente, la nueva solución sólida $\text{Cu}_2\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{SnS}_4$ presenta una clara relajación dieléctrica entre 100 y 250 K, con un máximo en torno a 200K. La permitividad encontrada para este material tiene órdenes de magnitud entre 10^2 y 10^3 , por lo que se puede estimar que esta fase presenta contribuciones electrónica, iónica y dipolar a la polarización.

DIFUSIÓN DE RESULTADOS

Algunos resultados de esta tesis han sido presentados en los siguientes encuentros científicos y en dos manuscritos enviados:

Publicaciones:

"Cu₂Mn_{1-x}Co_xSnS₄: Novel k esterite solid solutions"

F. López-Vergara, A. Galdámez, V. Manríquez, P. Barahona, O. Peña

Journal of Solid State Chemistry 198 (2013) 697-702

"Magnetic properties and crystal structure of solid solutions Cu₂Mn_(1-x)Fe_xSnS₄ chalcogenides with sphalerite-type structure"

F. López-Vergara, A. Galdámez, V. Manríquez, P. Barahona, O. Peña

Material Research Bulletin, manuscript number: MRB-12-619

"Crystal structure of Cu₂Fe_(1-x)Co_xSnS₄ Adamantine-like "

To be submitted

" Cu₂Mn_(1-x)Co_xGeS₄ phases and his magnetic properties"

To be submitted

Workshop:

"Materiales Multiferroicos y Magnetoeléctricos"

F. López-Vergara

Laboratorio Internacional Asociado de Materiales Inorgánicos Funcionales, LIA-MIF
816, Curauma, Chile, Julio, 2011

(Presentación Oral)

Congresos:

"Propiedades Magnéticas de Estructuras Magnéticas tipo $\text{Cu}_2\text{Mn}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{SnS}_4$ "

F. López-Vergara, A. Galdámez, V. Manríquez, P. Barahona, O. Peña

XIII Encuentro de Química Inorgánica, Temuco, Chile, Enero 2011

(Reconocimiento al mejor poster)

"Efecto de la Combinación de Cationes Magnéticos en la serie $\text{Cu}_2\text{Mn}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{SnS}_4$ "

F. López-Vergara, A. Galdámez, V. Manríquez, P. Barahona, O. Peña

XXIX Jornadas Chilenas de Química, Quinamávida, Chile, Noviembre 2011

"Cristaloquímica de sulfuros cuaternarios tipo Adamantano"

F. López-Vergara, A. Galdámez, V. Manríquez

Congreso Ciencia Joven 2012, Santiago, Chile, Septiembre 2012

"Relaciones estructurales en sulfuros tipo adamantano: Efecto en las propiedades magnéticas y dieléctricas"

F. López-Vergara, A. Galdámez, V. Manríquez, P. Barahona, O. Peña

XIV Encuentro de Química Inorgánica, Olmué, Chile, Noviembre 2012

(Presentación Oral)

"Physical properties of quaternary chalcogenides with adamantine-like structure"

F. López-Vergara, A. Galdámez, V. Manríquez, P. Barahona, O. Peña

I Symposium Laboratorio Internacional Asociado de Materiales Inorgánicos Funcionales LIA-MIF 836, Valparaíso, Chile, Enero 2013

(Presentación Oral)

BIBLIOGRAFÍA

- [1] N. A. Hill, "Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics?," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, no. June, pp. 6694–6709, 2000.
- [2] N. A. Spaldin and M. Fiebig, "The Renaissance of Magnetoelectric Multiferroics," *Science*, vol. 309, pp. 391–392, 2005.
- [3] W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott, "Multiferroic and magnetoelectric materials," *Nature*, vol. 442, pp. 759–765, 2006.
- [4] S.-W. Cheong and M. Mostovoy, "Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity," *Nature*, vol. 6, pp. 13–20, 2007.
- [5] M. Bibes and A. Barthélémy, "Towards a magnetoelectric memory," *Nature*, vol. 7, no. June, pp. 425–426, 2008.
- [6] K. Aizu, "Possible Species of Ferromagnetic, Ferroelectric, and Ferroelastic Crystals," *Physical Review B*, vol. 2, no. 3, pp. 754–772, 1970.
- [7] H. Chung, K. L. Kumhari, S. J. Croucher, N. J. Lawson, S. Guo, R. W. Whatmore, and Z. Huang, "Development of piezoelectric fans for flapping wing application," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 149, pp. 136–142, 2009.
- [8] G. Feng, C. Li-hong, H. Rong-zi, L. Jiaji, W. Chun-juan, and T. Changsheng, "Crystal structure and piezoelectric properties of $x\text{Pb}(\text{Mn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-(0.2-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.8\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ ceramics," *Ceramics International*, vol. 35, pp. 1719–1723, 2009.
- [9] M. P. Curie, "Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique," *Journal de Physique*, pp. 393–415, 1894.
- [10] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Electrodynamics of Continuous Media*, Pergamon, 1960, p. 417.
- [11] B. K. Ponomarev, S. a. Ivanov, Y. F. Popov, V. D. Negrii, and B. S. Red'Kin, "Magnetoelectric properties of some rare earth molybdates," *Ferroelectrics*, vol. 161, no. 1, pp. 43–48, Nov. 1994.
- [12] E. Ascher, H. Schmid, and H. Stossel, "Some Properties of Ferromagnetoelectric Nickel-Iodine Boracite, $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$," *Journal of Applied Physics*, vol. 37, no. 3, pp. 1404–1405, 1966.
- [13] T. Kimura, S. Kawamoto, I. Yamada, M. Azuma, M. Takano, and Y. Tokura, "Magnetocapacitance effect in multiferroic BiMnO_3 ," *Physical Review B*, vol. 67, p. 180401, 2003.
- [14] R. V. K. Mangalam, N. Ray, U. V. Waghmare, A. Sundaresan, and C. N. R. Rao, "Multiferroic properties of nanocrystalline BaTiO_3 ," *Solid State Communications*, vol. 149, pp. 1–5, 2009.

- [15] T. Katsufuji, S. Mori, M. Masaki, Y. Moritomo, N. Yamamoto, and H. Takagi, "Dielectric and magnetic anomalies and spin frustration in hexagonal RMnO_3 (R=Y, Tb and Lu)," *Physical Review B*, vol. 64, p. 104419, 2001.
- [16] A. Muñoz, J. A. Alonso, J. Martínez-Lope, M. T. Casais, J. L. Martínez, and M. T. Fernández-Díaz, "Evolution of the Magnetic Structure of Hexagonal HoMnO_3 from Neutron Powder Diffraction Data," *Chemistry of Materials*, vol. 13, no. 18, pp. 1497–1505, 2001.
- [17] H. Lueken, "A Magnetoelectric Effect in YMnO_3 and HoMnO_3 ," *Angewandte Chemie*, vol. 47, pp. 8562–8564, 2008.
- [18] H. C. Shih, T. H. Lin, C. C. Hsieh, J. M. Lee, C. W. Luo, J. Lin, M. Uen, J. Y. Juang, K. H. Wu, and J. M. Chen, "Ultrafast Dynamics of the Mn d-d Transition on Hexagonal HoMnO_3 ," *Journal of Physics : Conference Series*, vol. 150, p. 042180, 2009.
- [19] H. Schmid, "Multi-ferroic magnetoelectrics," *Ferroelectrics*, vol. 162, no. 1, pp. 317–338, Jan. 1994.
- [20] R. D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides," *Acta Crystallographica Section A*, vol. 32, no. 5, pp. 751–767, Sep. 1976.
- [21] G. Nénert and T. T. M. Palstra, "Magnetoelectric and multiferroic properties of ternary copper chalcogenides $\text{Cu}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{S}_4$," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, no. 1, p. 176002, 2009.
- [22] M. G. Kanatzidis, K. R. Poeppelmeier, S. Bobev, A. M. Guloy, S.-J. Hwu, A. Lachgar, S. E. Lattner, E. Schaak, D.-K. Seo, S. C. Sevov, A. Stein, B. Dabrowski, J. E. Greedan, M. Greenblatt, C. P. Grey, A. J. Jacobson, D. a. Keszler, J. Li, M. a. Subramanian, Y. Xia, T. Cagin, U. Häussermann, T. Hughbanks, S. D. Mahanti, D. Morgan, N. a. Spaldin, W. E. Buhro, D. E. Giammar, J. a. Hollingsworth, D. C. Johnson, A. J. Nozik, X. Peng, R. L. Bedard, N. E. Brese, G. Cao, S. S. Dhingra, C. R. Kagan, D. B. Mitzi, M. J. Geselbracht, G. C. Lisensky, M. W. Lufaso, P. a. Maggard, O. Michael, A. P. Wilkinson, H.-C. zur Loye, T. Egami, J. P. Hodges, J. D. Martin, J. B. Parise, B. H. Toby, T. a. Vanderah, P. C. Burns, J. Y. Chan, A. E. Meyer, C. B. Murray, A. P. Ramirez, M. D. Ward, L. Yu, M. a. Alario-Franco, P. D. Battle, T. Bein, C. L. Cahill, P. S. Halasyamani, A. Maignan, and R. Seshadri, "Report from the third workshop on future directions of solid-state chemistry: The status of solid-state chemistry and its impact in the physical sciences," *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 36, no. 1–2, pp. 1–133, Jan. 2007.
- [23] H. Zheng, J. Wang, S. E. Lofland, Z. Ma, T. Zhao, L. Salamanca-Riba, S. R. Shinde, S. B. Ogale, F. Bai, D. Viehland, Y. Jia, D. G. Schlom, M. Wutting, A. Roytburd, and R. Ramesh, "Multiferroic $\text{BaTiO}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ Nanostructures," *Science*, vol. 303, no. 2004, pp. 661–663, 2009.
- [24] F. Zavaliche, H. Zheng, S. Y. Yang, Q. Zhan, P. Shafer, E. Reilly, R. Chopdekar, Y. Jia, P. Wright, D. G. Schlom, Y. Suzuki, and R. Ramesh, "Electric Field-Induced

- Magnetization Switching in Epitaxial Columnar Nanostructures,” *Nano Letters*, vol. 5, no. 9, pp. 1793–1796, 2005.
- [25] K. K. Patankar, S. A. Patil, K. V Sivakumar, R. P. Mahajan, Y. D. Kolekar, and M. B. Kothale, “AC conductivity and magnetoelectric effect in $\text{CuFe}_{1.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$ composite ceramics,” *Material Chemistry and Physics*, vol. 65, pp. 97–102, 2000.
- [26] Y. Fukuma, H. Asada, M. Arifuku, and T. Koyanagi, “Carrier-enhanced ferromagnetism in $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$,” *Applied Physics Letters*, vol. 80, no. 6, pp. 1013–1016, 2002.
- [27] W. Knoff, P. Dziawa, V. Osinniy, B. Taliashvili, V. Domuchowski, E. Łusakowska, K. Świątek, and T. Story, “Ferromagnetic transition in $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ semiconductor layers,” *Material Science-Poland*, vol. 25, no. 2, pp. 295–300, 2007.
- [28] G. V Lashkarev, V. I. Sichkovskiy, M. V Radchenko, V. E. Slynko, E. I. Slynko, T. Story, W. Dobrowolski, W. Knoff, and T. S. Osmanov, “Ferromagnetic semiconductor $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{Mn}_y\text{Te}$ with phase transformation of ferroelectric type,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 321, pp. 1782–1784, 2009.
- [29] F. A. Mikailov, E. Basaran, T. G. Mammadov, M. Y. Seyidov, and E. Senturk, “Dielectric susceptibility behaviour in the incommensurate phase of TlInS_2 ,” *Physica B*, vol. 334, pp. 13–20, 2003.
- [30] Z. Seidov, H. K. Von Nidda, J. Hemberger, A. Loidl, G. Sultanov, E. Kerimova, and A. Panfilov, “Magnetic susceptibility and ESR study of the covalent-chain antiferromagnets TlFeS_2 and TlFeSe_2 ,” *Physical Review B*, vol. 65, p. 014433, 2001.
- [31] M. Y. Seyidov, E. M. Kerimova, R. K. Veliyev, R. N. Kerimov, and F. A. Mikailov, “Phase relations in ferroelectric / ferromagnetic $\text{TlInS}_2\text{-TlCoS}_2$ and $\text{TlGaSe}_2\text{-TlCoSe}_2$ systems,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 453, pp. 503–507, 2008.
- [32] J. Hemberger, P. Lunkenheimer, R. Fichtl, V. Tsurkan, and A. Loidl, “Relaxor ferroelectricity and colossal magnetocapacitive coupling in ferromagnetic CdCr_2S_4 ,” *Nature*, vol. 434, no. March, pp. 2014–2016, 2005.
- [33] P. K. Baltzer, H. W. Lehmann, and M. Robbins, “Insulating ferromagnetic spinels,” *Physical Review Letters*, vol. 15, no. 11, pp. 493–495, 1965.
- [34] J. Hemberger, P. Lunkenheimer, R. Fichtl, S. Weber, V. Tsurkan, and A. Loidl, “Multiferroic behavior in CdCr_2X_4 ($\text{X}=\text{S},\text{Se}$),” *Physica B*, vol. 380, pp. 363–366, 2006.
- [35] J. Fayos, “Possible 3D Carbon Structures as Progressive Intermediates in Graphite to Diamond Phase Transition,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 148, no. 2, pp. 278–285, Dec. 1999.
- [36] C. Pico Marin, M. L. López García, and M. L. Veiga Blanco, *Cristaloquímica de materiales*, no. 0. 2007, p. 288.

- [37] T. Bernert, "Untersuchungen zum Einfluss der Tetraedervolumina auf den Strukturtyp in quaternären Zinkblende- und Wurtzitvarianten Dissertation," Universität Regensburg, 2005.
- [38] L. Guen and W. S. Glaunsinger, "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," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 21, pp. 10–21, 1980.
- [39] T. Fries, Y. Shapira, F. Palacio, M. C. Moro, G. J. McIntyre, R. Kershaw, A. Wold, and E. J. McNiff Jr., "Magnetic ordering of the antiferromagnetic $\text{Cu}_2\text{MnSnS}_4$ from magnetization and neutron-scattering measurements," *Physical Review B*, vol. 56, no. 9, pp. 5424–5431, 1997.
- [40] G. P. Bernardini, D. Borrini, A. Caneschi, F. Di Benedetto, D. Gatteschi, S. Ristori, and M. Romanelli, "EPR and SQUID magnetometry study of $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ (stannite) and $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (kesterite)," *Physical Chemistry Minerals*, vol. 27, pp. 453–461, 2000.
- [41] A. Caneschi, C. Cipriani, F. Di Benedetto, and R. Sessoli, "Characterisation of the antiferromagnetic transition of $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$, the synthetic analogue of stannite," *Physical Chemistry Minerals*, vol. 31, pp. 190–193, 2004.
- [42] T. Bernert, M. Zabel, and A. Pfitzner, "Mixed crystals in the system $\text{Cu}_2\text{MnGe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{S}_4$: Phase analytical investigations and inspection of tetrahedra volumes," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 179, pp. 849–854, 2006.
- [43] W. H. Koschel, F. Sorger, and J. Baars, "Optical phonons in i-iii-v₂ compounds," *Journal of Physiques Colloques*, vol. 36, no. C3, pp. 177–181, 1975.
- [44] M. Altosaar, J. Raudoja, K. Timmo, M. Danilson, M. Grossberg, J. Krustok, and E. Mellikov, " $\text{Cu}_2\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Sn}(\text{Se}_{1-y}\text{S}_y)_4$ solid solutions as absorber materials for solar cells," *Physica Status Solidi (a)*, vol. 205, no. 1, pp. 167–170, 2008.
- [45] P. A. Fernandes, P. M. P. Salomé, and A. F. Cunha, "Growth and Raman scattering characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films," *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 7, pp. 2519–2523, 2009.
- [46] M. Himmrich and H. Haeuseler, "Far infrared studies on stannite and wurtzstannite type compounds," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, vol. 47, no. 7, pp. 933–942, 1991.
- [47] S. Schorr, "Structural aspects of adamantine like multinary chalcogenides," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 15, pp. 5985–5991, May 2007.
- [48] C. Persson, "Electronic and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$," *Journal of Applied Physics*, vol. 107, p. 053710, 2010.

- [49] S. Schorr, H. A.-J. O. Hoebler, and M. I. Tovar, "A neutron diffraction study of the stannite-kesterite solid solution series," *European Journal of Mineralogy*, vol. 19, pp. 65–73, 2007.
- [50] P. Bonazzi, L. Bindi, G. P. Bernardini, and S. Menchetti, "A model for the mechanism of incorporation of Cu, Fe and Zn in the Estannite-Kesterite series $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ - $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$," *Canadian Mineralogist*, vol. 41, pp. 639–647, 2003.
- [51] M. Quintero, A. Barreto, P. Grima, R. Tovar, E. Quintero, G. Sanchez Porras, J. Ruiz, J. C. Woolley, G. Lamarche, and A.-M. Lamarche, "Crystallographic properties of $\text{I}_2\text{-Fe-IV-VI}_4$ magnetic semiconductor compounds, "Magnetic semiconductor compounds," *Material Research Bulletin*, vol. 34, no. 00, pp. 2263–2270, 2000.
- [52] T. Bernert and A. Pfitzner, "Characterization of Mixed Crystals in the System $\text{Cu}_2\text{Mn}_x\text{Co}_{1-x}\text{GeS}_4$ and Investigations of the Tetrahedra Volumes," *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 632, pp. 1213–1218, 2006.
- [53] T. Bernert and A. Pfitzner, " $\text{Cu}_2\text{MnM}^{\text{IV}}\text{S}_4$ ($\text{M}^{\text{IV}} = \text{Si, Ge, Sn}$) – analysis of crystal structures and tetrahedra volumes of normal tetrahedral compounds," *Zeitschrift für Kristallographie*, vol. 220, pp. 968–972, 2005.
- [54] S. R. Hall, J. T. Szymanski, and J. M. Stewart, "And Stannite, $\text{Cu}_2(\text{Fe,Zn})\text{SnS}_4$, structurally similar but distinct minerals" *Canadian Mineralogist*, vol. 16, no. 57, pp. 131–137, 1978.
- [55] K. Robinson, G. V. Gibbs, and P. H. Ribbe, "Quadratic Elongation: A Quantitative Measure of Distortion in Coordination Polyhedra," *Science*, vol. 172, pp. 567–570, 1971.
- [56] R. F. Heidelberg, A. H. Luxem, S. Talhouk, and J. J. Banewicz, "The Magnetic Susceptibilities of the Cobalt-Sulfur System," *Inorganic Chemistry*, vol. 89, no. 12, pp. 194–197, 1965.
- [57] J. S. Smart, *Effective Field Theory of Magnetism*. 1966.
- [58] L. Corliss, N. Elliott, and J. Hastings, "Magnetic Structures of the Polymorphic Forms of Manganous Sulfide," *Physical Review*, vol. 104, no. 4, pp. 924–928, Nov. 1956.
- [59] F. López-Vergara, A. Galdámez, V. Manríquez, P. Barahona, and O. Peña, "Magnetic properties and crystal structure of solid solutions $\text{Cu}_2\text{Mn}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{SnS}_4$ chalcogenides with sphalerite-type structure," *Material Research Bulletin*.
- [60] V. W. Schäfer and R. Nitsche, "Systematik tetraedrischer Verbindungen Typ $\text{Cu}_2\text{Me}^{\text{II}}\text{Me}^{\text{IV}}\text{Me}_4$ (Stannite und Wurtzstannite) MeI," *Zeitschrift für Kristallographie*, vol. 145, pp. 356–370, 1977.

- [61] S. B. Concari and R. H. Buitrago, "Hopping mechanism of electric transport in intrinsic and p-doped nanocrystalline silicon thin films," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 338–340, pp. 331–335, Jun. 2004.
- [62] H. Matsushita, T. Maeda, A. Katsui, and T. Takizawa, "Thermal analysis and synthesis from the melts of Cu-based quaternary compounds Cu-III-IV-VI_4 and $\text{Cu}_2\text{-II-IV-VI}_4$ (II = Zn, Cd; III = Ga, In; IV = Ge, Sn; VI = Se)," *Journal of Crystal Growth*, vol. 208, pp. 416–422, 2000.
- [63] B. R. Pamplin, "A Systemematic method of deriving new semiconducting compounds by structural analogy," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 25, pp. 675–684, 1964.
- [64] S. Chen, A. Walsh, Y. Luo, J.-H. Yang, X. Gong, and S.-H. Wei, "Wurtzite-derived polytypes of kesterite and stannite quaternary chalcogenide semiconductors," *Physical Review B*, vol. 82, no. 19, p. 195203, Nov. 2010.
- [65] R. Osorio, Z. W. Lu, S.-H. Wei, and A. Zunger, "First-principles phase diagrams of pseudoternary chalcopyrite—zinc-blende alloys," *Physical Review B*, vol. 47, no. 15, pp. 9985–9988, 1993.
- [66] D. M. Schleich and A. Wold, "OPTICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF QUARTERNARY CHALCOGENIDES," *Material Research Bulletin*, vol. 12, pp. 111–114, 1977.
- [67] D. M. Adams, *Inorganic Solids - An introduction to Concepts in Solid-State Structural Chemistry*. 1974, pp. 106–118.
- [68] V. der Pauw, "A method of measuring the resistivity and hall coefficient on lamellae of arbitrary shape," *Philips Technical Review*, vol. 20, pp. 220–224, 1958.

ANEXOS

8.1 Modelo para la predicción de la estructura de Blenda de Zinc y Wurtzita

Arno Pfitzner y colaboradores han presentado un concepto cuantitativo para investigar las distorsiones de los tetraedros, que permiten predecir el tipo de estructura, se basaron en los sulfuros de cobre ternario tipo $\text{Cu}_3\text{M}^{\text{V}}\text{S}_4$ ($\text{M}^{\text{V}} = \text{P, As, Sb}$) para el planteamiento. Para describir la distorsión de una estructura es necesario determinar el volumen de los diferentes tetraedros $[\text{MQ}_4]$ ($\text{M} = \text{catión, Q} = \text{anión}$) que la componen, los cuales pueden ser calculados a partir del canto de los tetraedros.

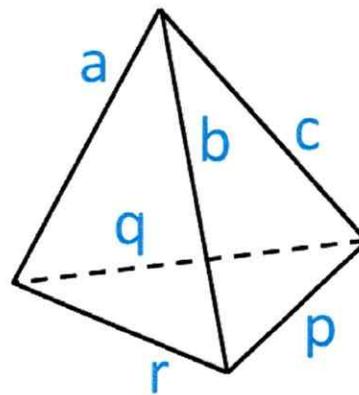


Figura 8.1 Se nombran los bordes del tetraedro, para facilitar la construcción de la matriz.

La fórmula o matriz de Bronstein (1969) considera la multiplicidad de situaciones para el cálculo del volumen de un tetraedro.

$$V = \left(\frac{1}{288} \cdot \begin{vmatrix} 0 & r^2 & q^2 & a^2 & 1 \\ r^2 & 0 & p^2 & b^2 & 1 \\ q^2 & p^2 & 0 & c^2 & 1 \\ a^2 & b^2 & c^2 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 0 \end{vmatrix} \right)^{1/2}$$

El volumen medio de todos los n tetraedros $[MQ_4]$ se determina:

$$\bar{V} = \frac{\sum_i^n W y_i V_i}{\sum_i^n W y_i} \quad (\text{ecuación 3})$$

Donde $W y$ es el número de Wyckoff de la posición del catión en la celda unitaria.

La desviación de cada uno de los tetraedros se reportan como un porcentaje:

$$\% \Delta V_i = \frac{V_i - \bar{V}}{\bar{V}} \cdot 100 \quad (\text{ecuación 4})$$

Considerando los contenidos de la celda unitaria y ocupación estadística de los sitios (SOF), es posible determinar las desviaciones promedio de los volúmenes de los tetraedros $\overline{\Delta V}_t$:

$$\% \overline{\Delta V}_t = \frac{\sum_i^n W y_i |\Delta V_i|}{\sum_i^n W y_i} \cdot 100 \quad (\text{ecuación 5})$$

Los valores de $\overline{\Delta V}_t$ para algunos de los compuestos conocidos en literatura se resumen en la tabla 8.1. Se observa que las fases con $\overline{\Delta V}_t$ menores al 5% tienen estructura tipo Blenda de Zinc, mientras que los valores de $\overline{\Delta V}_t$ superiores al 10% son estructuras tipo Wurtzita.

Tabla 8.1 Valores de $\overline{\Delta V}_t$ para algunos compuestos ternarios y cuaternarios con unidades estructurales tetraédricas

Estructura tipo	Grupo	$\overline{\Delta V}_t$	Estructura tipo	Grupo	$\overline{\Delta V}_t$
Wurtzita	Espacial		Blenda	Espacial	
Cu_3PS_4	$Pmn2_1$	10.3	Cu_3SbS_4	$I-42m$	3.3
Ag_3AsS_4	$Pmn2_1$	15.0	$Cu_3(As,Sb)S_4$	$I-42m$	1.9
$AlLiSe_2$	$Pmn2_1$	10.0	$Cu_2(Fe,Zn)SnS_4$	$I-42m$	4.0
Cu_2CdGeS_4	$Pmn2_1$	13.6	Cu_2FeGeS_4	$I-42m$	4.9

8.2 Indexación de Difractogramas

Como es sabido, un diagrama de polvo es una representación de la intensidad de la radiación emitida versus el ángulo de difracción 2θ . De este diagrama se puede obtener información de los parámetros reticulares ($a, b, c; \alpha, \beta, \gamma$), del correspondiente sistema cristalino y en algunos casos del grupo de simetría espacial.

En los diagramas de polvo, cada línea de intensidad corresponde a una familia de planos con igual distancia interplanar, que pueden ser representados por sus inversos, conocidos como los índices de Miller (hkl). Al relacionar la información experimental que nos entrega un diagrama de polvo $I_{(rel)}$ y 2θ con la ley de Bragg (ecuación 10) es posible obtener la distancia Interplanar d .

$$N\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (\text{ecuación 10})$$

A continuación se muestran las indexaciones de los diagramas de polvo los sulfuros cuaternarios $\text{Cu}_2\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{IV}}\text{S}_4$ con $\text{M}^{\text{II}} = \text{Mn, Fe y Co}$; $\text{M}^{\text{IV}} = \text{Si, Ge y Sn}$. La indexación de la serie de soluciones sólidas $\text{Cu}_2\text{M}^{\text{II}}_{(1-x)}\text{M}^{\text{II}}_x\text{SnS}_4$ con $0 < x < 1$, en el grupo espacial tetragonal $I-4$ (N° 15) y las soluciones sólidas $\text{Cu}_2\text{Mn}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{GeS}_4$ con $x = 0.2$ y 0.4 en el grupo espacial ortorrómbico $Pmn2_1$ (N° 31)

*Sulfuros Cuaternarios***Cu₂MnSiS₄**

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
0	1	1	19.9100	19.9100	19.8957	0.0143
2	1	0	27.4200	27.4200	27.4462	-0.0262
0	2	0	27.7000	27.7000	27.7219	-0.0219
0	0	2	28.8700	28.8700	28.8319	0.0381
1	2	0	30.2300	30.2300	30.2027	0.0273
2	1	1	31.0700	31.0700	31.0793	-0.0093
0	2	1	31.3100	31.3100	31.3257	-0.0157
2	1	2	40.2200	40.2200	40.2278	-0.0078
3	2	1	48.3000	48.3000	48.2762	0.0238
3	1	2	48.8000	48.8000	48.8025	-0.0025
2	3	0	48.9100	48.9100	48.8619	0.0481
2	1	3	52.5200	52.5200	52.5167	0.0033
0	2	3	52.6700	52.6700	52.6773	-0.0073
2	3	2	57.6800	57.6800	57.7297	-0.0497

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar) : 0.0292

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/Nref) : 0.0259

Cu₂MnGeS₄

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
2	1	0	27.1800	27.1800	27.0999	0.0801
0	0	2	28.6600	28.6600	28.6761	-0.0161
2	1	1	30.8000	30.8000	30.7339	0.0661
2	1	2	39.8900	39.8900	39.8647	0.0253
2	3	0	47.8200	47.8200	47.7892	0.0308
3	1	2	48.2800	48.2800	48.3602	-0.0802
3	1	2	48.4000	48.4000	48.3602	0.0398
0	2	3	52.0700	52.0700	52.0589	0.0111
4	1	1	52.2100	52.2100	52.2603	-0.0503
1	4	0	57.1000	57.1000	57.1345	-0.0345

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar) : 0.0592

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/Nref) : 0.0495

Cu₂MnSnS₄

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
0	1	1	18.1300	18.1300	18.1234	0.0066
1	1	2	28.3500	28.3500	28.3328	0.0172

0	1	3	29.8100	29.8100	29.7611	0.0489
0	2	0	32.6500	32.6500	32.5739	0.0761
0	0	4	33.4000	33.4000	33.3396	0.0604
0	2	2	36.8100	36.8100	36.7212	0.0888
1	2	1	37.5500	37.5500	37.5251	0.0249
1	1	4	40.8500	40.8500	40.8192	0.0308
1	2	3	44.7000	44.7000	44.6999	0.0001
2	2	0	46.7900	46.7900	46.7333	0.0567
2	0	4	47.3000	47.3000	47.3027	-0.0027
3	1	2	55.5500	55.5500	55.5560	-0.0060
1	1	6	56.4900	56.4900	56.5602	-0.0702
2	2	4	58.5500	58.5500	58.6125	-0.0625

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar) : 0.0219

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/Nref : 0.0189

Cu₂FeSiS₄

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
0	1	1	20.0000	20.0000	20.0158	-0.0158
2	1	0	27.7900	27.7900	27.7936	-0.0036
0	0	2	29.0900	29.0900	29.0856	0.0044
1	2	0	30.3400	30.3400	30.3590	-0.0190
2	1	1	31.4300	31.4300	31.4488	-0.0188
2	1	2	40.6700	40.6700	40.6655	0.0045
2	3	0	49.2000	49.2000	49.1842	0.0158
2	1	3	53.0700	53.0700	53.0660	0.0040
4	2	0	57.4300	57.4300	57.4162	0.0138
4	0	2	58.1300	58.1300	58.1344	-0.0044
4	2	1	59.5300	59.5300	59.5354	-0.0054

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar) : 0.0138

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/Nref : 0.0118

Cu₂FeGeS₄

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
1	1	2	29.1000	29.1000	29.1301	-0.0301
0	2	0	33.6000	33.6000	33.6186	-0.0186
0	0	4	34.0200	34.0200	34.0465	-0.0265
2	2	0	48.2800	48.2800	48.2807	-0.0007
2	0	4	48.5900	48.5900	48.5991	-0.0091
1	3	2	57.3900	57.3900	57.3845	0.0055
1	1	6	57.9500	57.9500	57.9484	0.0016
2	2	4	60.4100	60.4100	60.3919	0.0181
0	4	0	70.6800	70.6800	70.6727	0.0073
0	0	8	71.6900	71.6900	71.6795	0.0105

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar) : 0.0179
 Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/Nref) : 0.0160

Cu₂FeSnS₄

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
0	1	1	18.2800	18.2800	18.3001	-0.0201
1	1	2	28.5500	28.5500	28.5717	-0.0217
0	1	3	29.8400	29.8400	29.8993	-0.0593
0	2	0	32.9400	32.9400	32.9694	-0.0294
0	0	4	33.4100	33.4100	33.3887	0.0213
2	1	1	37.9400	37.9400	37.9651	-0.0251
2	2	0	47.3400	47.3400	47.3185	0.0215
2	0	4	47.6500	47.6500	47.6299	0.0201
1	3	2	56.2100	56.2100	56.2106	-0.0006
1	1	6	56.7700	56.7700	56.7611	0.0089

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar) : 0.0302
 Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/Nref) : 0.0270

Cu₂CoSiS₄

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
1	1	2	29.6800	29.6800	29.6325	0.0475
1	0	3	31.1600	31.1600	31.1297	0.0303
0	2	0	34.1500	34.1500	34.0788	0.0712
1	2	1	39.3300	39.3300	39.2761	0.0539
2	2	0	48.9700	48.9700	48.9638	0.0062
2	0	4	49.5000	49.5000	49.5645	-0.0645
1	3	2	58.2800	58.2800	58.2813	-0.0013
0	3	3	59.1800	59.1800	59.1672	0.0128

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar) : 0.0509
 Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/Nref) : 0.0440

Cu₂CoGeS₄

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
1	1	2	29.4600	29.4600	29.4102	0.0498
0	2	0	34.0300	34.0300	33.9712	0.0588
0	0	4	34.3800	34.3800	34.3235	0.0565
2	2	0	48.8000	48.8000	48.8039	-0.0039
2	0	4	49.0800	49.0800	49.0662	0.0138
1	3	2	57.9400	57.9400	58.0105	-0.0705

1 1 6 58.4300 58.4300 58.4756 -0.0456

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar) : 0.0573

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/Nref) : 0.0484

Cu₂CoSnS₄

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
0	1	1	18.4200	18.4200	18.3893	0.0307
1	1	0	23.3300	23.3300	23.3234	0.0066
1	1	2	28.6900	28.6900	28.6630	0.0270
0	1	3	29.8700	29.8700	29.8562	0.0138
0	2	0	33.2200	33.2200	33.2204	-0.0004
0	2	2	37.2700	37.2700	37.2748	-0.0048
1	0	5	45.2400	45.2400	45.2543	-0.0143
0	2	4	47.6800	47.6800	47.6813	-0.0013
1	1	6	56.5800	56.5800	56.5764	0.0036
2	1	5	57.2700	57.2700	57.2802	-0.0102
2	2	4	59.3400	59.3400	59.3480	-0.0080

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar) : 0.0160

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/Nref) : 0.0145

Soluciones Sólidas Cu₂Mn_(1-x)Fe_xSnS₄

Cu₂Mn_{0.2}Fe_{0.8}SnS₄

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
0	1	1	18.2800	18.2800	18.2716	0.0084
1	1	2	28.5500	28.5500	28.5258	0.0242
0	1	3	29.8400	29.8400	29.8490	-0.0090
0	2	0	33.0000	33.0000	32.9185	0.0815
2	2	0	47.2400	47.2400	47.2431	-0.0031
2	0	4	47.5700	47.5700	47.5487	0.0213
1	3	2	56.0300	56.0300	56.1176	-0.0876

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar) : 0.0557

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/Nref) : 0.0471

Cu₂Mn_{0.4}Fe_{0.6}SnS₄

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
0	1	1	18.2100	18.2100	18.2019	0.0081

1	1	2	28.4400	28.4400	28.4278	0.0122
0	2	0	32.8400	32.8400	32.7693	0.0707
1	2	3	44.8700	44.8700	44.8628	0.0072
2	2	0	47.0400	47.0400	47.0224	0.0176
2	0	4	47.3800	47.3800	47.4047	-0.0247
1	3	2	55.8700	55.8700	55.8660	0.0040
1	1	6	56.5500	56.5500	56.5412	0.0088
2	2	4	58.8000	58.8000	58.8237	-0.0237

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar) : 0.0313

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/Nref) : 0.0276

Cu₂Mn_{0.6}Fe_{0.4}SnS₄

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
0	1	1	18.2400	18.2400	18.1848	0.0552
1	1	2	28.4200	28.4200	28.3944	0.0256
0	1	3	29.7500	29.7500	29.7270	0.0230
0	2	0	32.7700	32.7700	32.7492	0.0208
0	0	4	33.1600	33.1600	33.2082	-0.0482
1	2	3	44.8300	44.8300	44.8103	0.0197
2	2	0	47.0100	47.0100	46.9925	0.0175
2	0	4	47.3600	47.3600	47.3332	0.0268
3	1	2	55.7800	55.7800	55.8204	-0.0404
1	1	6	56.4100	56.4100	56.4223	-0.0123
2	2	4	58.7600	58.7600	58.7496	0.0104

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar) : 0.0338

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/Nref) : 0.0306

Cu₂Mn_{0.8}Fe_{0.2}SnS₄

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
0	1	1	18.2200	18.2200	18.1510	0.0690
1	1	2	28.3900	28.3900	28.3506	0.0394
0	1	3	29.7600	29.7600	29.7080	0.0520
0	2	0	32.7500	32.7500	32.6700	0.0800
0	2	2	36.8200	36.8200	36.7786	0.0414
1	2	1	37.6700	37.6700	37.6242	0.0458
1	2	3	44.7300	44.7300	44.7361	-0.0061
2	2	0	46.8100	46.8100	46.8754	-0.0654
0	2	4	47.2700	47.2700	47.2780	-0.0080
1	3	2	55.6600	55.6600	55.6917	-0.0317
1	1	6	56.3200	56.3200	56.4026	-0.0826

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar) : 0.0591

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/Nref) : 0.0535

Soluciones Sólidas $Cu_2Fe_{(1-x)}Co_xSnS_4$

$Cu_2Fe_{0.2}Co_{0.8}SnS_4$

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
0	1	1	18.3900	18.3900	18.3581	0.0319
1	1	0	23.3100	23.3100	23.2958	0.0142
1	1	2	28.6200	28.6200	28.6039	0.0161
0	1	3	29.7900	29.7900	29.7665	0.0235
0	2	0	33.1900	33.1900	33.1804	0.0096
0	2	2	37.2100	37.2100	37.2099	0.0001
1	2	1	38.1900	38.1900	38.1814	0.0086
1	2	3	45.1900	45.1900	45.1699	0.0201
0	2	4	47.5700	47.5700	47.5575	0.0125
1	3	2	56.5000	56.5000	56.5058	-0.0058
2	2	4	59.2000	59.2000	59.2161	-0.0161
0	4	0	69.6300	69.6300	69.6468	-0.0168
1	3	6	76.8200	76.8200	76.8413	-0.0213

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar) : 0.0185

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/Nref) : 0.0171

$Cu_2Fe_{0.4}Co_{0.6}SnS_4$

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
0	1	1	18.3900	18.3900	18.3605	0.0295
1	1	0	23.3100	23.3100	23.2902	0.0198
1	1	2	28.6100	28.6100	28.6147	-0.0047
0	2	0	33.1800	33.1800	33.1724	0.0076
0	2	2	37.2000	37.2000	37.2148	-0.0148
2	1	1	38.1700	38.1700	38.1755	-0.0055
1	2	3	45.1700	45.1700	45.1855	-0.0155
0	2	4	47.5700	47.5700	47.5915	-0.0215
1	1	6	56.4700	56.4700	56.4525	0.0175

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar) : 0.0193

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/Nref) : 0.0170

$Cu_2Fe_{0.6}Co_{0.4}SnS_4$

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
0	1	1	18.3500	18.3500	18.3338	0.0162
1	1	0	23.2500	23.2500	23.2381	0.0119
1	1	2	28.5700	28.5700	28.5877	-0.0177
0	1	3	29.7800	29.7800	29.8116	-0.0316

0	2	0	33.1000	33.1000	33.0971	0.0029
0	0	4	33.2400	33.2400	33.1910	0.0490
0	2	2	37.1500	37.1500	37.1593	-0.0093
1	2	1	38.1000	38.1000	38.0952	0.0048
1	1	4	40.8400	40.8400	40.9114	-0.0714
1	2	3	45.1000	45.1000	45.1372	-0.0372
1	0	5	45.2300	45.2300	45.2096	0.0204
2	2	0	47.5100	47.5100	47.5075	0.0025
2	0	4	47.6300	47.6300	47.5771	0.0529
1	3	2	56.3600	56.3600	56.3871	-0.0271
1	1	6	56.5200	56.5200	56.5103	0.0097

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar) : 0.0337

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/Nref) : 0.0314

Cu₂Fe_{0.8}Co_{0.2}SnS₄

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
0	1	1	18.3300	18.3300	18.3052	0.0248
1	1	0	23.2000	23.2000	23.1837	0.0163
1	1	2	28.5700	28.5700	28.5572	0.0128
0	1	3	29.8200	29.8200	29.8211	-0.0011
0	2	0	33.0200	33.0200	33.0185	0.0015
0	0	4	33.2400	33.2400	33.2411	-0.0011
0	2	2	37.1200	37.1200	37.0997	0.0203
1	2	1	38.0100	38.0100	38.0111	-0.0011
2	0	4	47.5500	47.5500	47.5563	-0.0063
1	3	2	56.2400	56.2400	56.2666	-0.0266

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar) : 0.0166

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/Nref) : 0.0149

Soluciones Sólidas Cu₂Co_(1-x)Mn_xSnS₄

Cu₂Co_{0.8}Mn_{0.2}SnS₄

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
0	1	1	18.3500	18.3500	18.2997	0.0503
1	1	0	23.2800	23.2800	23.2615	0.0185
1	1	2	28.5500	28.5500	28.4783	0.0717
0	2	0	33.1100	33.1100	33.1310	-0.0210
1	2	1	38.1000	38.1000	38.1078	-0.0078
0	2	4	47.2300	47.2300	47.2682	-0.0382
2	2	0	47.5200	47.5200	47.5577	-0.0377
1	3	2	56.3900	56.3900	56.3688	0.0212

Sqrt (Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar) : 0.0444
 Sqrt (Sum(2Th O-C)**2)/Nref) : 0.0385

Cu₂Co_{0.6}Mn_{0.4}SnS₄

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
0	1	1	18.2700	18.2700	18.2691	0.0009
1	1	0	23.2100	23.2100	23.1815	0.0285
1	1	2	28.4900	28.4900	28.4641	0.0259
0	1	3	29.6400	29.6400	29.6225	0.0175
0	2	0	33.0400	33.0400	33.0153	0.0247
0	2	2	37.0100	37.0100	37.0245	-0.0145
1	2	1	38.0100	38.0100	37.9899	0.0201
1	0	5	44.8800	44.8800	44.8696	0.0104
1	2	3	44.9600	44.9600	44.9417	0.0183
0	2	4	47.3100	47.3100	47.3173	-0.0073
2	2	0	47.4000	47.4000	47.3865	0.0135
0	3	1	51.1900	51.1900	51.1971	-0.0071
1	1	6	56.0600	56.0600	56.0865	-0.0265
3	1	2	56.1800	56.1800	56.2090	-0.0290
2	2	4	58.9000	58.9000	58.9048	-0.0048

Sqrt (Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar) : 0.0202
 Sqrt (Sum(2Th O-C)**2)/Nref) : 0.0188

Cu₂Co_{0.4}Mn_{0.6}SnS₄

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
0	1	1	18.2500	18.2500	18.2400	0.0100
1	1	0	23.1700	23.1700	23.1420	0.0280
1	1	2	28.4100	28.4100	28.4201	-0.0101
0	2	0	32.9700	32.9700	32.9582	0.0118
0	2	2	36.9600	36.9600	36.9638	-0.0038
1	2	1	37.9700	37.9700	37.9245	0.0455
0	2	4	47.1800	47.1800	47.2454	-0.0654
1	1	6	56.0600	56.0600	56.0088	0.0512
2	2	4	58.7700	58.7700	58.8067	-0.0367

Sqrt (Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar) : 0.0405
 Sqrt (Sum(2Th O-C)**2)/Nref) : 0.0357

Cu₂Co_{0.2}Mn_{0.8}SnS₄

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
0	1	1	18.2300	18.2300	18.2234	0.0066

1	1	0	23.1100	23.1100	23.1168	-0.0068
1	1	2	28.4300	28.4300	28.3973	0.0327
0	1	3	29.6200	29.6200	29.5677	0.0523
0	2	0	32.9200	32.9200	32.9218	-0.0018
0	2	2	36.9000	36.9000	36.9293	-0.0293
1	0	5	44.7900	44.7900	44.7951	-0.0051
2	0	4	47.2100	47.2100	47.2133	-0.0033
1	1	6	55.9700	55.9700	55.9866	-0.0166

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar) : 0.0269

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/Nref) : 0.0237

Soluciones Sólidas $\text{Cu}_2\text{Mn}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{GeS}_4$

$\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{GeS}_4$

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
2	1	0	27.3600	27.3600	27.4212	-0.0612
2	1	0	27.4600	27.4600	27.4212	0.0388
0	0	2	28.7400	28.7400	28.7635	-0.0235
0	0	2	28.8200	28.8200	28.7635	0.0565
2	1	1	30.9700	30.9700	31.0410	-0.0710
2	1	1	31.0600	31.0600	31.0410	0.0190
2	1	2	40.0700	40.0700	40.1589	-0.0889
2	1	2	40.1500	40.1500	40.1589	-0.0089
0	2	2	40.2500	40.2500	40.2226	0.0274
3	2	1	48.2200	48.2200	48.1728	0.0472
4	0	0	48.4400	48.4400	48.4209	0.0191
2	3	0	48.5600	48.5600	48.5856	-0.0256
2	1	3	52.3300	52.3300	52.4087	-0.0787
4	2	0	56.6200	56.6200	56.5931	0.0269
4	0	2	57.2700	57.2700	57.2982	-0.0282
2	3	2	57.4300	57.4300	57.4447	-0.0147
2	2	3	58.4400	58.4400	58.3169	0.1231
4	2	1	58.7000	58.7000	58.6856	0.0144
0	4	1	58.8600	58.8600	58.8779	-0.0179

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/(Nref-Npar) : 0.0559

Sqrt(Sum(2Th O-C)**2)/Nref) : 0.0513

$\text{Cu}_2\text{Mn}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{GeS}_4$

H	K	L	2Th(obs)	2Th_obs-shift	2Th(Calc)	diff.
2	1	0	27.4800	27.4800	27.4040	0.0760
0	2	0	27.5550	27.5550	27.4973	0.0577
0	0	2	28.8600	28.8600	28.8360	0.0240
2	1	1	31.1000	31.1000	31.0426	0.0574
0	2	1	31.1700	31.1700	31.1259	0.0441

2	1	2	40.2200	40.2200	40.2008	0.0192
0	2	2	40.2600	40.2600	40.2674	-0.0074
4	0	0	48.4000	48.4000	48.3867	0.0133
2	3	0	48.5600	48.5600	48.5591	0.0009
3	1	2	48.6800	48.6800	48.7902	-0.1102
2	1	3	52.4500	52.4500	52.4978	-0.0478
0	2	3	52.5900	52.5900	52.5520	0.0380
4	2	0	56.5600	56.5600	56.5553	0.0047
0	4	0	56.7200	56.7200	56.7613	-0.0413
2	3	2	57.4200	57.4200	57.4625	-0.0425
2	3	2	57.5700	57.5700	57.4625	0.1075
4	2	1	58.6400	58.6400	58.6588	-0.0188
0	4	1	58.8100	58.8100	58.8601	-0.0501

Sqrt (Sum (2Th O-C)**2) / (Nref-Npar)) : 0.0573

Sqrt (Sum (2Th O-C)**2) / Nref) : 0.0523

8.3 Método de Van der Pauw

La resistividad específica de un material conductor se puede medir usando diferentes técnicas, cada una de ellas depende de diferentes requerimientos, entre ellas tenemos: el método básico, método de dos puntas, método de cuatro puntos y el método de Van der Pauw. A continuación se describirá brevemente el método básico y de Van der Pauw.

Método Básico

El modo más común de encontrar la resistividad ρ de un material conductor es usar una muestra rectangular de dimensiones conocidas, la resistividad viene dada por la expresión

$$\rho = R \frac{A}{L} \quad (\text{ecuación 11})$$

donde L es la longitud, A la sección transversal y R la resistencia de la muestra. Una desventaja del método básico es que ρ también incluiría un término de resistencia de contacto, que para semiconductores puede ser apreciable.

Método de Van de Pauw

Este método permite determinar la resistividad específica de una *muestra plana de forma arbitraria*, mientras las siguientes condiciones sean satisfechas [68]:

- Los contactos están en la periferia de la muestra,
- Los contactos son suficientemente pequeños,
- La muestra tiene un espesor homogéneo, y

- La superficie de la muestra es simplemente conexa, es decir, no hay huecos.

Como el método de Van der Pauw se encuentra descrito en la literatura, se presenta un breve resumen de la evaluación correspondiente de las ecuaciones necesarias. Consideremos una muestra plana de un material conductor de forma arbitraria con los contactos sucesivos M , N , O y P colocados en lugares arbitrarios a lo largo de la periferia, de tal forma que las condiciones antes mencionadas sean satisfechas (ver Figura 8.2).

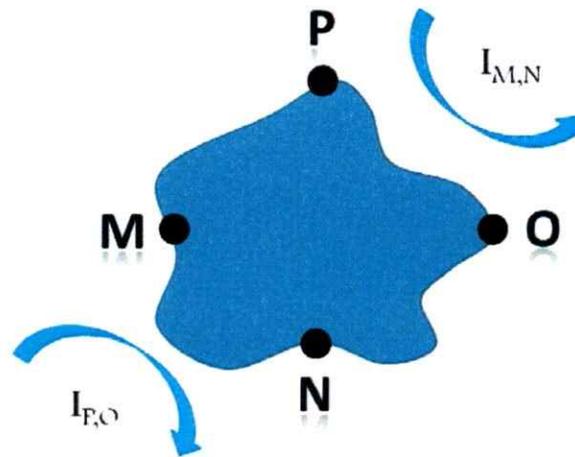


Figura 8. 2 Lamina delgada de forma arbitraria, con cuatro contactos M , N , O y P en la periferia.

Como se muestra en la Figura 3.4.6, la muestra de espesor constante tiene en los bordes cuatro contactos proporcionales. Si entre los contactos M y N se tiene una corriente constante y los contactos P y Q registran la diferencia de potencial, se obtiene la resistencia $R_{MN,OP}$, esto es representado en esta figura.

$$R_{MN,OP} = \frac{V_P - V_O}{I_{MN}} = \frac{V_{P,O}}{I_{MN}} \quad (\text{ecuación 12})$$

Para invertir la polaridad de modo que la corriente entre los contacto es aplicada en N y O , mientras que el voltaje es medido entre M y P , se obtiene análogamente la resistencia R_2

$$R_{NO,PM} = \frac{V_M - V_P}{I_{NO}} = \frac{V_{M,P}}{I_{NO}} \quad (\text{ecuación 13})$$

La resistividad se puede calcular utilizando la siguiente ecuación.

$$\exp\left(-\frac{\pi d}{\rho} \cdot R_{MN,OP}\right) + \exp\left(-\frac{\pi d}{\rho} \cdot R_{NO,PM}\right) = 1 \quad (\text{ecuación 14})$$

donde ρ es la resistencia específica del material y d es el espesor de la muestra. En el caso general no es posible expresar ρ en una función conocida. La solución, sin embargo, puede ser escrita de la siguiente forma:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{R_{MN,OP} + R_{NO,PM}}{2} \cdot f \quad (\text{ecuación 15})$$

donde f es un factor de corrección que es una función que se basa en la relación $R_{MN,OP}/R_{NO,PM}$, como es graficado de la Figura 8.3.

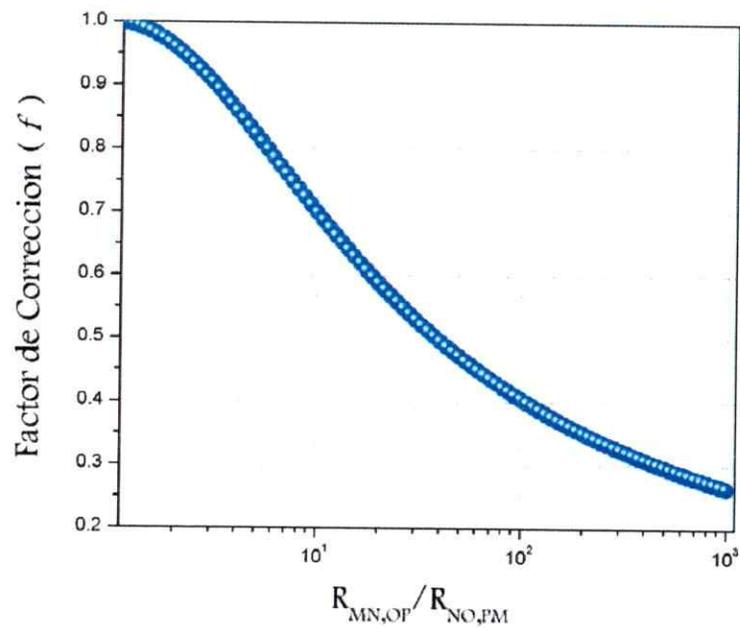


Figura 8.3 Desarrollo de f con respecto al logaritmo de $R_{MN,OP}/R_{NO,PM}$ ($\log(R)$).

$$\cosh \left\{ \frac{(R_{MN,OP}/R_{NO,PM}) - 1}{(R_{MN,OP}/R_{NO,PM}) + 1} \frac{\ln 2}{f} \right\} = \frac{1}{2} \cdot e^{\frac{\ln 2}{f}} \quad (\text{ecuación 16})$$

Por lo tanto, para determinar ρ , primero se calcula $R_{MN,OP}/R_{NO,PM}$, se lee desde la Figura 8.2 el correspondiente valor de f y se reemplaza en la ecuación 16.