

UCH-FC
MAB-Q
8659
C-1



**“Propiedades Físicas y estructurales de
Seleno-espinelas tipo $\text{CuCr}_{2-x}\text{M}_x\text{Se}_4$ ”**

Tesis

Entregada a la

Universidad de Chile

En cumplimiento parcial de los requisitos

Para optar al Grado de

Magister en Ciencias Químicas

Facultad de Ciencias

Por

Cristóbal Andrés Pinto García

Santiago Julio, 2017

Director: Dr. Antonio Galdámez Silva

Co-directora: Dra. Patricia Barahona Huenchumil

**FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE
INFORME DE APROBACIÓN
TESIS DE MAGISTER**

Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Magister presentada por el candidato.

CRISTÓBAL ANDRÉS PINTO GARCÍA

Ha sido aprobada por la comisión de Evaluación de la Tesis como requisito para optar al grado de Magister en Ciencias Químicas, en el examen de defensa Privada de Tesis rendido el día _____ de 2017.

Director de Tesis:

Dr. Antonio Galdámez Silva.

Co-Directora de Tesis:

Patricia Barahona Huenchumil

Comisión de Evaluación de la Tesis:

Dr. Paul Jara Vergara.

Dr. Guillermo González Moraga

Dr. Domingo Ruiz León.

Cristóbal Andrés Pinto García, nacido el 15 de septiembre de 1988, Santiago, ingreso al programa de Licenciatura en Ciencias con Mención en Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, en el año 2009. Su período académico duro 5 años egresando el año 2014, desarrollando su trabajo en el laboratorio de Química del Estado Sólido, bajo la dirección del Dr. Antonio Galdámez Silva. Ingresó al Programa de Magíster el 2015 bajo la dirección de Tesis del Dr. Antonio Galdámez Silva y la co-dirección de la Dra. Patricia Barahona Huenchumil, egresando el año 2017.

Presentó trabajos a congresos en modalidad de Poster a las XXX Jornadas Chilenas de Química, Pucón, Chile; XXV International Materials Research Congress, Cancún, México; XVI Encuentro de Química Inorgánica, La Serena, Chile. Se desempeñó como ayudante de laboratorio del Curso de Química General I y II para las carreras de Licenciatura en Biología, Biología Ambiental, Biotecnología y Pedagogía en Biología y Química. Tutor y Ayudante del ramo Química General y Orgánica, y Profesor de Laboratorio de Química General y Orgánica para diversas carreras del área de la Salud, en la Universidad San Sebastián.

Agradecimientos

El llegar a este punto no ha sido un proceso fácil pero muy enriquecedor, un proceso que me permitió asumir de manera más realista los defectos y virtudes de mis capacidades profesionales. Las personas que han sabido impulsar y apostar por mí han hecho un trabajo silencioso, y de una u otra manera son parte de este resultado, los que están y ya no.

Por nombrar al Dr. Antonio Galdámez y a la Dra. Patricia Barahona, y al grupo de laboratorio de química del estado sólido. que han aguantado mis manías durante el este proceso, ayudándome y orientándome en para hacer el mejor trabajo posible. Al Dr. Octavio Peña por su amabilidad al realizar las medidas en el grupo Chimie du Solide et Matériaux, Institut des Sciences Chimiques de Rennes, UMR 6226, Université de Rennes 1, Francia; que hicieron posible parte de este trabajo.

Mi familia que me han visto sufrir y soportado mi humor, a mis amigos que me dan dado un respiro con sus Chistes y cariño, y ha a Arianne por su apoyo incondicional en los momentos más difíciles y más alegres.

Finalmente, el financiamiento entregado:

- *Proyecto Fondecyt Regular 1161020*

INDICE

Agradecimientos	IV
LISTA DE TABLAS	VII
LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE SIMBOLOS Y ABREVIATURAS.....	IX
Resumen.....	X
Abstract.....	XII
Introducción	1
1.1 Formulación General.....	2
Aspectos generales.....	2
Aspectos químicos y estructurales	5
1.2 Hipótesis.....	9
1.3 Objetivos.....	10
1.3.1. Objetivos Generales.....	10
1.3.2. Objetivos Específicos	10
Materiales y Métodos	12
2.1 Preparación de Seleno-espinelas.....	13
2.2 Técnicas de Caracterización.....	13
2.2.1 Difracción de Rayos X (DRX).....	13
2.2.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM-EDX)	14
2.2.3 Espectroscopia Raman	15
2.2.4 Propiedades Magnéticas.....	15
2.2.5 Análisis Termogravimétrico (DSC/TG)	16
2.2.6 Propiedades Eléctricas	16
Resultados y Discusión.....	17
3.1 Síntesis de materiales.....	18
3.2 Análisis Cristalográfico	22
3.2.1 $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Se}_4$	22
3.2.2 $\text{CuCr}_{2-x}\text{Zr}_x\text{Se}_4$	26
3.3 Análisis de Polvo Policristalino.....	31

3.3.1 $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Se}_4$	31
3.3.2 $\text{CuCr}_{2-x}\text{Zr}_x\text{Se}_4$	34
3.4 Microscopia electrónica de barrido y análisis elemental (SEM-EDX)	35
3.4.1 $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Se}_4$	35
3.4.2 $\text{CuCr}_{2-x}\text{Zr}_x\text{Se}_4$	37
3.5 Espectroscopia Raman	41
3.6 Susceptibilidad magnética	48
3.7 Propiedades Eléctricas.....	54
Discusión General	57
Conclusiones	61
BIBLIOGRAFIA.....	63
Anexo I: Información Complementaria de monocristales	68
$\text{CuCr}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Se}_4$	68
$\text{CuCr}_{2-x}\text{Zr}_x\text{Se}_4$	69
Anexo II: Información de cálculos de estados de Oxidación y Calculo de contribución Magnética.....	70

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Cantidades en gramos de elementos ocupados en síntesis para la formación de las fases $\text{CuCr}_{2-x}\text{M}_x\text{Se}_4$ M = Zr; Sn. X = 0.3; 0.5; 0.7.....	18
Tabla 2. Condiciones de síntesis para las fases $\text{CuCr}_{2-x}\text{Zr}_x\text{Se}_4$ con X = 0.1; 0.3; 0.5; 0.7	20
Tabla 3. Condiciones de síntesis para las fases $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Se}_4$ con X = 0.3; 0.5; 0.7	21
Tabla 4. Datos cristalográficos y refinamiento de fases $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Se}_4$	23
Tabla 5. Parámetros de distorsión para los distintos monocristales resueltos de $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Se}_4$	26
Tabla 6. Comparación de datos cristalográficos y refinamiento de fases $\text{CuCr}_{2-x}\text{Zr}_x\text{Se}_4$	26
Tabla 7. Distorsión de los Tetraedros y Octaedros para la resolución de estructuras considerando 2 grupos espaciales	28
Tabla 8. Datos cristalográficos y refinamiento de la fase $\text{CuCr}_{2-x}\text{Zr}_x\text{Se}_4$	29
Tabla 9. Análisis porcentual de masas del Monocristal a 80 μm	40
Tabla 10 : Datos de Temperaturas y magnetismo.....	51
Tabla 11 : Comparación de Datos de Temperaturas y magnetismo	52
Tabla 12 : Formula Estequiométrica con sus estados de Oxidación	54
Tabla 13. Propiedades Eléctricas.....	55
Tabla 14. Relación entre resistencias con o sin influencia de campo magnético a temperatura ambiente.....	55
Tabla 15: Las coordenadas atómicas y los parámetros de desplazamiento isotrópico equivalentes.....	68
Tabla 16: Distancia de enlace para las fases señaladas	68
Tabla 17: Ángulos de Enlaces	68
Tabla 18: Las coordenadas atómicas y los parámetros de desplazamiento isotrópico equivalentes.....	69
Tabla 19: Distancias de enlace.....	69
Tabla 20: Ángulos de Enlace.....	69

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Disminución de la Resistencia eléctrica en función del campo magnético aplicado, para cada una de las capas con distinto grosor.	3
Figura 2: Relación entre la capacidad de almacenamiento de los discos duros en función de los años (Gráfico e Imagen de © The Royal Swedish Academy of Sciences 2007)	4
Figura 3: Representación de una estructura tipo espinela, donde los sitios octaédricos se encuentran representados en morado y los sitios tetraédricos en rojo. En azul los átomos de oxígeno o calcógeno.	5
Figura 4: Condiciones de Síntesis referenciales	19
Figura 5. DSC/TG para la fase $\text{CuCr}_{1.3}\text{Sn}_{0.7}\text{Se}_4$	22
Figura 6. Ley de Vegard para monocristales de Estaño con la formula $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Se}_4$	24
Figura 7. Celda unitaria de la red tipo espinela con tetraedros con cobre en el centro (celeste), selenio (rojo) y octaedros con Cromo/Estaño (Gris)	25
Figura 8. Ley de Vegard para las Fases de $\text{CuCr}_{2-x}\text{Zr}_x\text{Se}_4$	30
Figura 9: Difractogramas comparativos entre fases con estaño, pertenecientes al grupo espacial Fd3m	31
Figura 10: Diagrama espejo de comparación para la fase $\text{CuCr}_{1.7}\text{Sn}_{0.3}\text{Se}_4$	32
Figura 11. DRX de polvo policristalino de los productos de reacción para las fases con zirconio. Como referencia se muestra el DRX de monocristal de $\text{CuCr}_{1.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Se}_4$ y DRX de polvo de la fase ZrSe_3	34
Figura 12. Imagen SEM del monocristal CuCrSnSe_4	35
Figura 13. Imagen SEM del Monocristal $\text{CuCr}_{1.7}\text{Sn}_{0.3}\text{Se}_4$	35
Figura 14. Espectro EDX para la monocristal de la fase $\text{CuCr}_{1.7}\text{Sn}_{0.3}\text{Se}_4$	36
Figura 15.: Mapeo de una cara del Monocristal, donde se pueden apreciar la distribución de los elementos Sn, Cu Se y Cr	36
Figura 16. Imagen SEM del monocristal $\text{CuCr}_{1.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Se}_4$	37
Figura 17. Imagen SEM del monocristal $\text{CuCr}_{1.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Se}_4$	38
Figura 18. Espectro EDX para la fase $\text{CuCr}_{1.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Se}_4$	38
Figura 19. Mapeo de monocristal con zirconio $\text{CuCr}_{1.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Se}_4$	39
Figura 20 : Imagen SEM obtenida de impureza en las fases con zirconio.	39
Figura 21: Mapeo de impureza principal en las fases con Zirconio.....	40
Figura 22. Espectro Raman referencial de la fase CuCr_2Se_4 (ref.[43])	41
Figura 23. Modos vibracionales y la representación de estos (ref.[43])	42
Figura 24. Espectro Raman para la Fase $\text{CuCr}_{1.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Se}_4$	43
Figura 25. Espectro Raman para la Fase $\text{CuCr}_{1.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Se}_4$	44
Figura 26. Espectro Raman para la impureza de ZrSe_3	45
Figura 27. Espectro Raman para la Fase $\text{CuCr}_{1.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Se}_4$	46
Figura 28. Espectro Raman para la Fase CuCrSnSe_4	47

Figura 29. Susceptibilidad magnética a un campo de 100 Oe en Función de la temperatura para $\text{CuCr}_{1.7}\text{Sn}_{0.3}\text{Se}_4$	48
Figura 30. Susceptibilidad magnética a un campo de 250 Oe en Función de la temperatura de $\text{CuCr}_{1.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Se}_4$	49
Figura 31. Susceptibilidad magnética a un campo de 250 Oe en Función de la temperatura $\text{CuCr}_{1.3}\text{Sn}_{0.7}\text{Se}_4$	49
Figura 32 : Gráfica de la inversa de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para la fase $\text{CuCr}_{1.7}\text{Sn}_{0.3}\text{Se}_4$	50
Figura 33 : Gráfica de la inversa de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para la fase $\text{CuCr}_{1.3}\text{Sn}_{0.7}\text{Se}_4$	51

LISTA DE SIMBOLOS Y ABREVIATURAS

σ	Conductividad Eléctrica
ρ	Resistividad Eléctrica
T_c	Temperatura de Curie
T_N	Temperatura de Néel
χ	Susceptibilidad Magnética
χ_{Max}	Susceptibilidad Máxima
μ_{eff}	Momento Magnético Efectivo
μ_s	Momento Magnético de Spin
θ	Constante de Curie-Weiss
n	Concentración de portadores de carga
DRX	Difracción de rayos X
PDRX	Difracción de rayos x para polvo policristalino
SEM	Microscopia electrónica de barrido (Scanning Electronic Microscopy)
EDX	Energía dispersiva de rayos X
ES	Electrones Secundarios
BS	Backscattering
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido (Diferencial Scanning Calorimetry)
TG	Termogravimétrico

Resumen

La magnétoresistencia (MR) es una propiedad física interesante presente en ciertos compuestos que exhiben un cambio en su resistencia eléctrica si se aplica a campo magnético externo. El estudio de estos materiales permite el desarrollo tecnológico de dispositivos más eficientes con respecto al consumo de energía. El descubrimiento de la MR en compuestos tipo espinela despertó el interés en estudios estructurales, con la intención de modular y mejorar las propiedades magnéticas y eléctricas de estos materiales. Además, desde el punto de vista químico, las estructuras tipo espinelas permiten sustituciones en el sitio octaédrico y tetraédrico (modificación catiónica isovalente).

En este trabajo de investigación se informa la síntesis y caracterización de seleno-espinelas con fórmula química $\text{CuCr}_{2-x}\text{M}_x\text{Se}_4$ ($\text{M} = \text{Zr}; \text{Sn}$ y $X = 0.3; 0.5; 0.7$). Estos materiales fueron obtenidos por medio del método cerámico de altas temperaturas. A las fases obtenidas se realizaron estudios estructurales y químicos mediante Difracción de rayos X, SEM-EDS y Espectroscopia Raman. Las propiedades magnéticas fueron analizadas mediante la Ley de Curie-Weiss y las propiedades eléctricas fueron medidas por el método de las cuatro puntas con efecto Hall.

La estructura cristalina las fases $\text{CuCr}_{1.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Se}_4$, $\text{CuCr}_{1.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Se}_4$, $\text{CuCr}_{1.7}\text{Sn}_{0.3}\text{Se}_4$, $\text{CuCr}_{1.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Se}_4$ y CuCrSnSe_4 fueron resultas mediante difracción

de rayos X en monocristales. El análisis de espectroscopia Raman en estos monocristales comprueban que son espinelas al poder asignar las mismas señales que la fase límite CuCr_2Se_4 . Los espectros mostraron cambios de intensidad relativa debido a las sustituciones químicas realizadas. El polvo policristalino de las fases con fórmula $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Se}_4$ fueron indexadas en el grupo espacial $Fd\bar{3}m$; mientras que las sintetizadas con la fórmula $\text{CuCr}_{2-x}\text{Zr}_x\text{Se}_4$ presentan impurezas no-indexables.

Los estudios de propiedades magnéticas efectuados en polvo policristalino para la fase $\text{CuCr}_{1.7}\text{Sn}_{0.3}\text{Se}_4$ indican que son materiales ferromagnéticos; mientras que la fase $\text{CuCr}_{1.3}\text{Sn}_{0.7}\text{Se}_4$ se comportó como vidrio de spin. Esta modificación de las propiedades magnéticas es atribuible a la cantidad de estaño sustituido y la relación tamaño/estado de oxidación. El estudio de propiedades eléctricas de estas fases muestra la obtención de semiconductores tipo p con concentraciones de portadores de carga $\sim 10^{19}$ cm^{-3} . La resistencia eléctrica de la fase $\text{CuCr}_{1.3}\text{Sn}_{0.7}\text{Se}_4$ es 25 veces menor al aplicar un campo magnético de 0,5226 Tesla.

Abstract

Magnetoresistance (MR) is an interesting physical property present in certain compounds that exhibit a change in their electrical resistance due to the presence of an external magnetic field. The study of these materials allows the technological development of devices more efficient with respect to energy requirements. The discovery of MR in spinel compounds stimulated interest in structural studies with the intention of modulating and improving magnetic and electrical properties. In addition, from a chemical point of view, the compounds with structures type-spinel allow substitutions on octahedral and tetrahedral site (isovalent cationic modification).

In this research, the synthesis and characterization of Seleno-spinels with chemical formula $\text{CuCr}_{2-x}\text{M}_x\text{Se}_4$ ($M = \text{Zr}; \text{Sn}$ and $X = 0.3; 0.5; 0.7$) is reported. These materials were obtained by the ceramic method at high temperatures. Structural and chemical studies were performed using X-ray diffraction, SEM-EDS and Raman spectroscopy on the obtained phases. Magnetic properties were analyzed by the Curie-Weiss Law and the electrical properties were measured by the four-probe method with Hall Effect.

The crystalline structures of $\text{CuCr}_{1.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Se}_4$, $\text{CuCr}_{1.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Se}_4$, $\text{CuCr}_{1.7}\text{Sn}_{0.3}\text{Se}_4$, $\text{CuCr}_{1.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Se}_4$ and CuCrSnSe_4 were determined by single-crystal X-ray diffraction. The analysis of Raman spectroscopy in these single-crystals indicates that they are spinel due to assigning of the same peaks as CuCr_2Se_4

end-member. Spectra showed changes of relative intensity due to chemical substitutions. The polycrystalline powder of $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Se}_4$ phases were indexed in the $Fd\bar{3}m$ space group; while the phases with the formula $\text{CuCr}_{2-x}\text{Zr}_x\text{Se}_4$ show non-indexing impurities.

Studies of magnetic properties in polycrystalline powder of $\text{CuCr}_{1.7}\text{Sn}_{0.3}\text{Se}_4$ phase indicate ferromagnetic materials; while $\text{CuCr}_{1.3}\text{Sn}_{0.7}\text{Se}_4$ phase shows a spin glass behavior. This modification in magnetic properties is attributable to the amount of tin substituted and the size/oxidation-state ratio. The study of the electrical properties of these phases shows a semiconductors type-p behavior with carrier concentrations of $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. The electrical resistance of $\text{CuCr}_{1.3}\text{Sn}_{0.7}\text{Se}_4$ phase is 25 times lower when applying a magnetic field of 0.5226 Tesla.

Introducción

- 1.1. *Formulación General*
- 1.2. *Hipótesis*
- 1.3. *Objetivos Generales*
- 1.4. *Objetivos Específicos*

1.1 Formulación General

Aspectos generales

La investigación científica a lo largo de la historia ha permitido un desarrollo tecnológico que ha generado una serie de herramientas; las cuales, han mejorado nuestra calidad de vida. Ejemplo de ello son la capacidad de procesar y almacenar información en computadores.

Es conocido el efecto de Magnétoresistencia (MR), el cual llevó a Albert Fert y Peter Grünberg a recibir el premio Nobel de Física en año 2007. Ellos intercalaron capas de Hierro y Cromo de distinto grosor y lograron estudiar los cambios de resistencia eléctrica en el dispositivo en función del campo magnético aplicado. La Magnétoresistencia tiene la particularidad de que un material al ser sometido a un campo magnético reduce su resistencia eléctrica. En la Figura 1 se puede apreciar como la resistencia eléctrica disminuye y es dependiente del campo magnético externo aplicado, alcanzando su máximo valor cuando el campo magnético externo aplicado es cero[1]

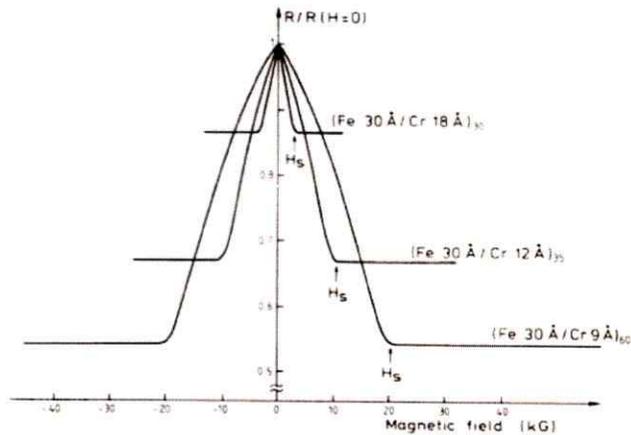


Figura 1: Disminución de la Resistencia eléctrica en función del campo magnético aplicado, para cada una de las capas con distinto grosor.

Para poder entender la magnétoresistencia, primero hay que diferenciar entre la magnétoresistencia geométrica y la anisotrópica; a pesar de que ambas poseen características similares. En la primera, es importante la geometría del material, más que la naturaleza fisicoquímica (ej: el disco de Corbino)[2]. Por otro lado, la anisotrópica es la que nos despierta mayor interés. Esto último debido a que tiene relación con la orientación que poseen los espines del material en función de la dirección de la corriente eléctrica aplicada [3]. Este principio (MR) es la base del almacenamiento de los discos duros que se empezaron a utilizar a principios de los noventa. Esta tecnología resultó revolucionaria, al ser pionera en utilizar los momentos magnéticos para almacenar información unido a las variaciones de resistencia eléctrica los bits (ver Figura 2). Este tipo de almacenamiento significó una disminución en el tamaño de los dispositivos utilizados.

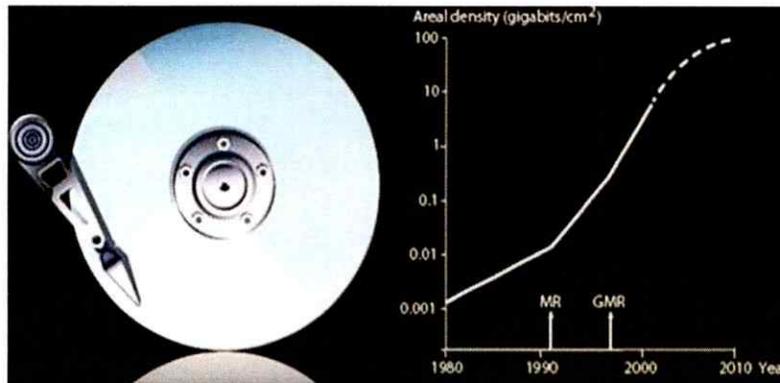


Figura 2: Relación entre la capacidad de almacenamiento de los discos duros en función de los años (Gráfico e Imagen de © The Royal Swedish Academy of Sciences 2007)

Entre los materiales que también presentan el efecto de MR, podemos encontrar las perovskitas de manganeso $\text{Ln}_{1-x}\text{AE}_x\text{MnO}_3$ (Ln = lantánido, AE = metal alcalinotérreo) las cuales fueron las primeras estructuras que recibieron una considerable atención. Posteriormente, Ramírez y col [4] reconocieron la magnétoresistencia colosal en otro grupo de materiales magnéticos, en este caso, las espinelas de calcogenuro de cromo. Esto llevó a un renovado interés por el estudio de los calcogenuros metálicos, debido a que estas estructuras también pueden presentar CMR.

La orientación de los espines resulta fundamental para poder entender el comportamiento magnético de un material. Las propiedades magnéticas están vinculadas con la composición química, estados de oxidación y estructura del material, como es el caso de las espinelas. Estos materiales presentan una diversidad de comportamientos magnéticos debido a los

diferentes cationes que pueden estar ubicados en los sitios octaédricos y tetraédricos de la estructura; así como también dependen de la naturaleza del anión presente.

Aspectos químicos y estructurales

Los compuestos con estructura tipo espinela cristalizan en el sistema cúbico $Fd\bar{3}m$. La fórmula general de la espinela es AB_2X_4 donde "A" representa un catión divalente que se ubica en un sitio tetraédrico y "B" es un catión trivalente que se ubica dentro del sitio octaédrico de la Espinela (ver figura 3). "X" corresponde a oxígeno o calcógeno[5].

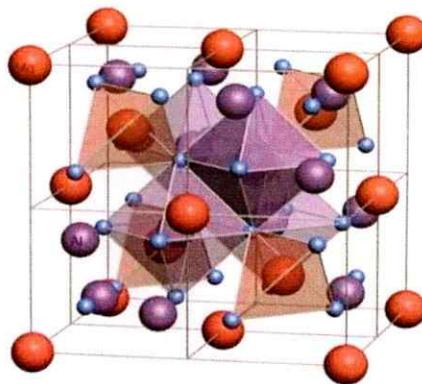


Figura 3: Representación de una estructura tipo espinela, donde los sitios octaédricos se encuentran representados en morado y los sitios tetraédricos en rojo. En azul los átomos de oxígeno o calcógeno.

Un aspecto notable de la estructura de la espinela es su sitio cristalográfico X; el cual puede acomodar distintos elementos del grupo VI (O, S o Se). Dependiendo del anión, las posibilidades de interacción magnética y electrónica entre los cationes pueden cambiar considerablemente y por lo

tanto las propiedades físicas varían ampliamente de los óxidos ($X = O$) a las espinelas de calcógeno ($X = S$ o Se). Por ejemplo, cuando X es oxígeno en las Ferritas Fe_3O_4 , los compuestos son frecuentemente Ferrimagnéticas y rara vez presentan un comportamiento metálico. En cambio, cuando el anión es azufre o selenio, estos compuestos presentan comportamientos de vidrios de espín, ferro o ferri-magnetismo y propiedades aislantes, semiconductoras o metálicas [7].

Nos resultan de particular interés las calcoespinelas que poseen en el sitio octaédrico. Esto debido a que tienen una tendencia a generar interesantes propiedades magnéticas[4]. Las tio-espinelas y seleno-espinelas han sido ampliamente investigadas debido a que pueden presentar comportamientos tanto ferromagnéticos como antiferromagnéticos. Ejemplos son $ZnCr_2X_4$ ($X = S; Se$) y $CdCr_2X_4$ ($X = S; Se$)[6][7][8][9], donde las fases con Zinc son antiferromagnéticas y las con Cadmio son Ferromagnéticas, incluso en estas últimas se ha podido determinar propiedades de aislante eléctrico.

En las redes tipo espinela es posible realizar sustituciones, en ciertas proporciones, de los cationes ubicados en los espacios octaédricos y tetraédricos; es decir, cambiar la composición química y mantener la integridad estructural. Ejemplos de estas sustituciones en el sitio tetraédrico son $Zn_{1-x}M_xCr_2Se_4$ ($M = Cu; Mn; Cd$)[10][11][12][13], donde la sustitución del Zinc por otro metal modifica las propiedades antiferromagnéticas a ferromagnéticas. Así también, la inclusión del Cobre aumenta conductividad eléctrica. En el

caso de las fases $\text{Cu}_{1-x}\text{M}_x\text{Cr}_2\text{Se}_4$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ga}$) [14][15], la sustitución de cobre por Cobalto genera una transición de un semiconductor tipo n a tipo p; así como la presencia de una alta proporción de Galio disminuye el momento magnético efectivo. Ejemplos de sustituciones químicas en los sitios octaédricos son la familia de disoluciones sólidas $\text{ZnCr}_{2-x}\text{M}_x\text{Se}_4$ con $\text{M} = \text{Ni}, \text{Sn}$ [16] [17]; donde la inserción de Níquel provoca un aumento en el tamaño de la red pero un descenso en los momentos magnéticos, mientras que el Estaño disminuye la temperatura de Néel y aumenta su conductividad eléctrica. En el caso de $\text{CuCr}_{2-x}\text{V}_x\text{Se}_4$ [18] un aumento en la cantidad de Vanadio produce una disminución en la temperatura de Curie. Otro ejemplo es sustitución parcial en el sitio del calcógeno, como en el caso de $\text{CdCr}_2\text{S}_{4(1-x)}\text{Se}_{4x}$ [19]; donde el la constante de acoplamiento ferromagnético se modifica drásticamente.

Para este proyecto de tesis se consideró la fase CuCr_2Se_4 como matriz base para realizar sustituciones catiónicas. Esta espinela presenta ferromagnetismo con una temperatura de Curie de $\sim 400\text{K}$ [20][21][22][23]. Esta fase presenta una interesante discusión científica acerca de los estados de oxidación de los metales involucrados en la espinela: Un modelo plantea que está constituida por Cu^{2+} y Cr^{3+} (modelo de Goodenough) [24], mientras que otro plantea que la constituyen Cu^+ , Cu^{2+} , Cr^{3+} y Cr^{4+} (modelo de Lotgering) [25][26]. Estudios realizados mediante medidas magnética para alto campo, dicroísmo circular y XPS, han indicado que el modelo de Lotgering [29][30] es

el más adecuado para los compuestos derivados de la fases CuCr_2Q_4 ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$). Considerando la posibilidad que uno de los cationes presentes en la espinela puede presentar un estado de oxidación +4, nuestro grupo de investigación ha logrado sustituir este catión por otro que presenta el mismo estado de oxidación. Se ha elegido para realizar la sustitución el Titanio, ya que uno de sus estado de oxidación es 4+ (catión diamagnético), en analogía a la fase CuTi_2S_4 [29][30]. Los resultado científicos de la familia de $\text{CuCr}_{2-x}\text{Ti}_x\text{S}_4$ ($X = 0.3; 0.5; 0.7; 1.0; 1.3; 1.5; 1.7$)[31] indicaron que la sustitución de Cromo por el Catión Ti^{4+} distorsiona la red cristalina presentando una transición desde un comportamiento ferromagnético hasta uno de vidrio de espín conforme aumenta la cantidad de Titanio en la red. Considerando los resultados anteriores, en nuestro grupo de investigación se sintetizaron las fases con selenio $\text{CuCr}_{2-x}\text{Ti}_x\text{Se}_4$ ($X = 0.3; 0.5; 0.7$)[32] cuyos resultados indicaron que no existe transición de fase y se mantienen las propiedades ferromagnéticas de la matriz original.

Considerando que el Zirconio pertenece al mismo grupo químico del Titanio, nuestra propuesta consistió en sintetizar y estudiar las propiedades físicas de las fases $\text{CuCr}_{2-x}\text{Zr}_x\text{Se}_4$ ($X = 0,3; 0,5; 0,7$). Además, considerando que uno de los posibles estados de oxidación del Cromo es +4; se extendió esta idea a un elemento del grupo químico IV A, y así, comparar el comportamiento en las propiedades resultantes. El elemento elegido fue el estaño para formar las fases $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Se}_4$ ($X = 0,3; 0,5; 0,7$).

1.2 Hipótesis

Esta investigación estuvo centrada principalmente en la síntesis de fases tipo espinela y estudios de sus propiedades magnéticas y eléctricas. A partir de esta idea se plantean las siguiente Hipótesis:

Los compuestos con formula $\text{CuCr}_{2-x}\text{M}_x\text{Se}_4$ (M= Zr, Sn) presentan estructura cristalina tipo espinela, independiente del elemento y la estequiometria (sustitución catiónica). Las propiedades magnéticas y eléctricas son directamente dependientes de la estequiometria del catión diamagnético presente en las espinelas. Los materiales obtenidos serán ferromagnéticos.

1.3 Objetivos

1.3.1. Objetivos Generales

El objetivo fue sintetizar fases homogéneas con la fórmula $\text{CuCr}_{2-x}\text{M}_x\text{Se}_4$ (M = Zr, Sn) con el propósito de estudiar cambios estructurales y fisicoquímicas.

1.3.2. Objetivos Específicos

- a) Síntesis de las fases $\text{CuCr}_{2-x}\text{M}_x\text{Se}_4$ (M = Zr, Sn) por medio del método cerámico para alta temperatura.
- b) Caracterización de las fases obtenidas por medio de análisis de Difracción de Rayos X de monocristales.
- c) Caracterización de las fases obtenidas por medio de análisis de Difracción de rayos X en polvo Policristalino (DRX). Por medio de este análisis confirmar si es que las fases pertenecen al grupo espacial $Fd\bar{3}m$ y obtener sus parámetros reticulares mediante la indexación de sus Difractogramas.
- d) Determinación de la composición química y homogeneidad de las fases obtenidas por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX).
- e) Caracterización de las fases obtenidas por medio de Espectroscopia Raman. Determinación de la evolución de las señales respecto a la sustitución catiónica.

- f) Determinación de las propiedades magnéticas y eléctricas de las fases obtenidas.

Materiales y Métodos

2.1 Preparación de Seleno-Espinelas

2.2 Técnicas de caracterización

2.1 Preparación de Seleno-espinelas

Para la síntesis de estas fases se utilizó el método cerámico para altas temperaturas, el cual consiste en la reacción de sus elementos puros en las cantidades estequiométricas en ampollas de cuarzo selladas a presión reducida[33]. Los reactivos utilizados fueron: Cobre (Cu), Cromo (Cr), Titanio (Ti), Estaño (Sn) y Selenio (Se). Todos los reactivos SIGMA-ALDRICH Co. con un 99.9% de pureza.

2.2 Técnicas de Caracterización

2.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)

Monocristales con dimensiones apropiadas fueron registrados en fibras de vidrio, utilizando un Difractómetro D8 Smart Apex II, equipado con detector de área (plataforma CCD). El equipo opera 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)

Los difractogramas en muestras de polvo policristalino fueron obtenidos utilizando un difractómetro Bruker D8, equipado con ánodo de cobre (radiación $\text{Cu k}\alpha = 1.54098 \text{ \AA}$) y un filtro de níquel. Las muestras fueron

medidas en un rango $2 < 2\theta < 80$, con un paso de $0.02^\circ/s$. Para la indexación y cálculo de las constantes de red se utilizó un paso de $0.01^\circ/s$. El equipo opera a 40 kV y 25 mA. La visualización y el análisis de los difractogramas se realizó utilizando los programas X-Powder y Mercury 1.4.1 de IUCR[34]. La identificación de los productos se realizó por comparación de los diagramas de rayos X obtenidos con los DRX simulados a partir de estructuras cristalinas resueltas por nuestro grupo de trabajo. La indexación se realizó utilizando el programa de Checkcell [35].

2.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)

Los materiales obtenidos fueron analizados por microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis semicuantitativo elemental (EDX). El análisis se realizó en un Bruker Vega 3 Tescan, con detector de energía dispersiva de rayos x Sonda Quantax 400 (EDX). Las muestras fueron preparadas prensando el polvo policristalino con una presión de una tonelada/cm², generando una pastilla cilíndrica. Las pastillas fueron pulidas para tener la menor cantidad de irregularidades superficiales, luego fueron depositadas en portamuestras de Aluminio y cinta de carbono doble faz. Los análisis se llevaron a cabo por muestreo general 500x y puntual a 2000x en varias zonas de la muestra. Se obtuvieron imágenes de electrones secundarios (ES) y retrodispersados (ER). Las imágenes de electrones retrodispersados (ER) se utilizaron para determinar la distribución (homogeneidad) de los metales pesados en los productos de reacción.

2.2.3 Espectroscopia Raman

La caracterización de los monocristales y polvo policristalino se realizó mediante un equipo Witec Alfa 300 equipado con un Microscopio y un láser rojo de 633 nm. Para el análisis de las señales se utilizó el programa PROJECT FOUR.

2.2.4 Propiedades Magnéticas

El equipo utilizado para las medidas de susceptibilidad magnética fue un magnetómetro Squid Quantum Design MPMS XL5. Las condiciones de medida fueron temperaturas entre 10 y 250 K, bajo un campo aplicado de 500 OE, para ciclos de enfriamiento de campo magnético y sin campo magnético [zero field cooled/field Cooled (ZFC/FC)]. Las muestras en polvo se prensaron en un pastillero de 3mm y fueron comprimidas con una presión de 2 toneladas. Estas medidas se realizaron en el grupo de Chimie du Solide et Matériaux, institut des Sciences Chimiques de Rennes, UMR 6226, Université de Rennes 1, Francia.

2.2.5 Análisis Termogravimétrico (DSC/TG)

El estudio del comportamiento térmico de los compuestos obtenidos se realizó mediante análisis Calorimetría Diferencial de Barrido y Termogravimétrico (DSC/TG) simultáneos, utilizando un analizador Equipo Netzsch STA 449 F3 Jupiter. Las mediciones se realizaron en atmósfera de Nitrógeno, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, en un intervalo de temperatura entre ambiente y 1000 °C. Se emplearon crisoles de alúmina con cantidades de muestra entre 2 y 16 mg.

2.2.6 Propiedades Eléctricas

Las propiedades eléctricas fueron estudiadas por medio del efecto Hall con el método de las cuatro puntas en el equipo ECOPIA HMS-3000. Las muestras fueron medidas en pastillas sinterizadas y lijada hasta quedar completamente lisa y de un espesor de máximo 2 mm. Sobre las pastillas debe soldarse una aleación conductora de In-Sn ubicada en 4 zonas distintas formando un cuadrado, cuidando que las soldaduras no estén en contacto entre sí. La pastilla se ubica en el centro del portamuestra donde se hace contacto con las cuatro puntas. El programa para obtener las mediciones es el HMS-3000 V3.51.5

Resultados y Discusión

3.1 Síntesis de Materiales

3.2 Análisis Cristalográfico

3.3 Análisis de Polvo Policristalino

3.4 Microscopia electrónica de barrido

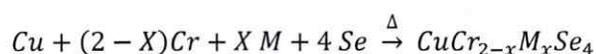
3.5 Análisis de Espectroscopia Raman

3.6 Análisis de Susceptibilidad Magnética

3.7 Análisis Propiedades eléctricas

3.1 Síntesis de materiales

Las soluciones sólidas con estequiometría $\text{CuCr}_{2-x}\text{M}_x\text{Se}_4$ ($\text{M} = \text{Zr}; \text{Sn}$) ($X=0,3; 0,5; 0,7$) fueron preparadas por el método cerámico a alta temperatura. La síntesis se realizó a partir de los elementos puros en polvo, representada mediante la siguiente ecuación:



Se calcularon las cantidades necesarias de los elementos puros, para preparar 2 gramos de material, los cuales se pueden apreciar en la siguiente tabla:

Tabla 1. Cantidades en gramos de elementos ocupados en síntesis para la formación de las fases $\text{CuCr}_{2-x}\text{M}_x\text{Se}_4$ $\text{M} = \text{Zr}; \text{Sn}$. $X = 0.3; 0.5; 0.7$

Estequiometría	Cobre (g)	Cromo (g)	Zirconio (g)	Estaño (g)	Selenio (g)
$\text{CuCr}_{1.7}\text{Zr}_{0.3}\text{Se}_4$	0,2567	0,3570	0,1105	-	1,2758
$\text{CuCr}_{1.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Se}_4$	0,2457	0,2995	0,1765	-	1,2128
$\text{CuCr}_{1.3}\text{Zr}_{0.7}\text{Se}_4$	0,2488	0,2646	0,2500	-	1,2366
$\text{CuCr}_{1.7}\text{Sn}_{0.3}\text{Se}_4$	0,2525	0,3512	-	0,1415	1,2549
$\text{CuCr}_{1.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Se}_4$	0,2462	0,3021	-	0,2299	1,2217
$\text{CuCr}_{1.3}\text{Sn}_{0.7}\text{Se}_4$	0,2397	0,2550	-	0,3135	1,1917

Una vez determinadas las masas para las diferentes estequiometrías, se realizaron diferentes procedimientos para realizar las mezclas de los elementos sólidos, para favorecer la obtención de compuestos puros y homogéneos. Se consideró la mezcla directa de los elementos puros en polvo sin prensar el material. En otros casos se prensó la mezcla formando una

pastilla antes de someter a reacción a alta temperatura y en determinados casos, se utilizó un agente transportador como yodo. Posteriormente, la reacción se llevó a cabo en ampollas de cuarzo selladas a baja presión.

Inicialmente se consideraron las condiciones de síntesis que se indican en la Figura 4, las cuales fueron modificándose con el fin de obtener el mejor resultado posible para cada una de los compuestos propuestos. Estas modificaciones incluyen velocidad de calentamiento/enfriamiento, tiempo de síntesis y tamaño de las ampollas.



Figura 4: Condiciones de Síntesis referenciales

En las Tablas 2 y 3 se presentan las condiciones experimentales para $\text{CuCr}_{2-x}\text{M}_x\text{Se}_4$ ($\text{M} = \text{Zr}; \text{Sn}$)

Tabla 2. Condiciones de síntesis para las fases $\text{CuCr}_{2-x}\text{Zr}_x\text{Se}_4$ con $X = 0.1; 0.3; 0.5; 0.7$

Fases	Código	Síntesis
$\text{CuCr}_{1.9}\text{Zr}_{0.1}\text{Se}_4$	Z51	↑60°C/hrs hasta 950° C ↓Quenching (8 días)
	Z52	↑60°C/hrs hasta 600° C ↓60°C/hrs hasta Ambiente (8 días) ↑60°C/hrs hasta 600° C ↓60°C/hrs hasta Ambiente (8 días)
	Z53 (lodo)	↑60°C/hrs hasta 950° C ↓60°C/hrs hasta Ambiente (8 días)
	Z54	↑60°C/hrs hasta 950° C
$\text{CuCr}_{1.7}\text{Zr}_{0.3}\text{Se}_4$	Z3 P1	↑60°C/hrs hasta 950° C ↓Inercia (4 días) ↑60°C/hrs hasta 950° C ↓60°C/hrs hasta Ambiente (4 días)
	Z31	↑150°C/hrs hasta 600°C ↑60°C/hrs hasta 950° C ↓60°C/hrs hasta Ambiente (8 días)
	Z32	↑60°C/hrs hasta 950° C ↓30°C/hrs hasta Ambiente (5 días total, 1 día bajando)
$\text{CuCr}_{1.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Se}_4$	Z11	↑150°C/hrs hasta 950° C ↓60 °C Ambiente (10 días) ↑60°C/hrs hasta 950° C ↓60°C/hrs hasta Ambiente (4 días)
	Z12	↑60°C/hrs hasta 950° C ↓30°C/hrs hasta Ambiente (7 días total, 1 día bajando)
	Z13	↑150°C/hrs hasta 600°C ↑60°C/hrs hasta 950° C ↓60°C/hrs hasta Ambiente (8 días)
	Z14	↑60°C/hrs hasta 950° C ↓30°C/hrs hasta Ambiente (5 días total, 1 día bajando)
$\text{CuCr}_{1.3}\text{Zr}_{0.7}\text{Se}_4$	Z41	↑60°C/hrs hasta 950° C ↓60°C/hrs hasta Ambiente (8 días)
	Z41R	↑150°C/hrs hasta 950° C ↓60 °C Ambiente (10 días) ↑60°C/hrs hasta 950° C ↓60°C/hrs hasta Ambiente (4 días)
	Z42	↑150°C/hrs hasta 950° C ↓60 °C Ambiente (10 días) ↑60°C/hrs hasta 950° C ↓60°C/hrs hasta Ambiente (4 días)
	Z43	↑60°C/hrs hasta 950° C ↓Quenching (8 días) ↑60°C/hrs hasta 950°C (2 días) ↓5°C/hrs hasta 688 °C (3 días) y Quenching

Tabla 3. Condiciones de síntesis para las fases $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Se}_4$ con $X = 0.3; 0.5; 0.7$

Fases	Código	Síntesis
$\text{CuCr}_{1.7}\text{Sn}_{0.3}\text{Se}_4$	Sn11	↑60°C/hrs hasta 850° C ↓60°C/hrs (7 días)
	Sn12	Pastilla ↑60°C/hrs hasta 850° C ↓Inercia (7 días) ↑60°C/hrs hasta 850° C ↓60°C/hrs (7 días)
	Sn13	0,5 g ↑60°C/hrs hasta 850° C ↓60°C/hrs hasta Ambiente (3 días)
	Sn 14	Pastilla ↑60°C/hrs hasta 850° C ↓Inercia (7 días) ↑60°C/hrs hasta 850° C ↓60°C/hrs (7 días)
$\text{CuCr}_{1.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Se}_4$	Sn 21	↑60°C/hrs hasta 850° C ↓60°C/hrs hasta 850° C
	Sn 22	Pastilla ↑60°C/hrs hasta 850° C ↓Inercia (7 días) ↑60°C/hrs hasta 850° C ↓60°C/hrs (7 días)
	Sn 23	Pastilla ↑60°C/hrs hasta 850° C ↓Inercia (7 días) ↑60°C/hrs hasta 850° C ↓60°C/hrs (7 días)
$\text{CuCr}_{1.3}\text{Sn}_{0.7}\text{Se}_4$	Sn 31	↑60°C/hrs hasta 850° C ↓60°C/hrs hasta 850° C
	Sn 32	Pastilla ↑60°C/hrs hasta 850° C ↓Inercia (7 días) ↑60°C/hrs hasta 850° C ↓60°C/hrs (7 días)

A los productos de reacción se les realizaron medidas de análisis térmico DSC/TG para determinar su estabilidad con la temperatura. Los

resultados indicaron que los compuestos se descomponen a alta temperatura. En la Figura 5 se muestra una medida representativa del cual se puede extraer que la temperatura de descomposición es de aproximadamente de 840°C.

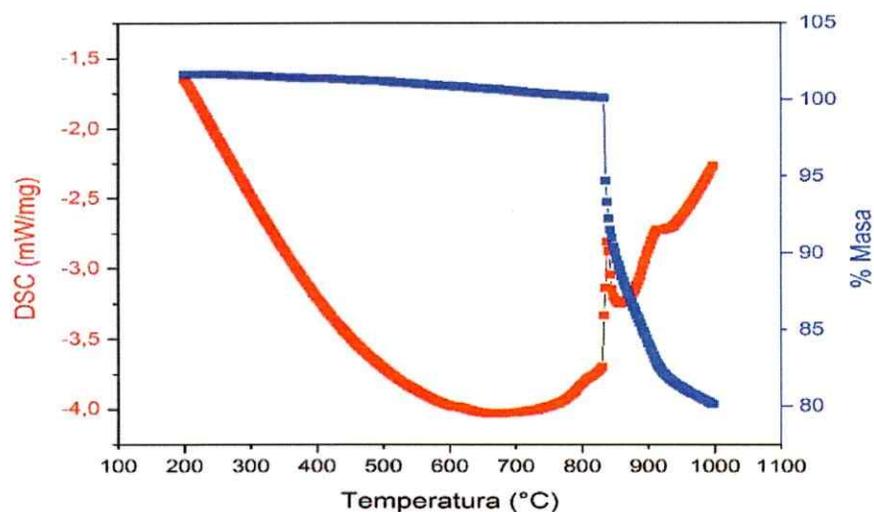


Figura 5. DSC/TG para la fase CuCr_{1.3}Sn_{0.7}Se₄

3.2 Análisis Cristalográfico

3.2.1 CuCr_{2-x}Sn_xSe₄

De los compuestos propuestos en esta tesis fue posible obtener monocristales para tres estequiometrías. A continuación, se presentan los parámetros obtenidos al resolver la estructura.

Tabla 4. Datos cristalográficos y refinamiento de fases $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Se}_4$

	$\text{CuCr}_{1.7}\text{Sn}_{0.3}\text{Se}_4$	$\text{CuCr}_{1.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Se}_4$	CuCrSnSe_4
Grupo espacial	Cubico, Fd-3m		
Dimensión de la celda unitaria	10.4530 (10)	10.5279 (10)	10.6851 (12)
Volumen de la Celda (Å^3)	1142.15 (19)	1166.88 (19)	1219.9(2)
Temperatura	293 (2)		
Longitud de onda (Mo $K\alpha$)	0.71073		
Equipamiento			
Coefficiente de Absorción (mm^{-1})	35.239	17.246	32.992
Rango de θ ($^\circ$)	3.38 $<\theta < 30.21$	3.35 $<\theta < 29.97$	3.30 $<\theta < 27.75$
Rango de hkl	-14 $<h < 14$	-14 $<h < 14$	-13 $<h < 14$
	-14 $<k < 14$	-13 $<k < 14$	-13 $<k < 13$
	-14 $<l < 14$	-14 $<l < 14$	-13 $<l < 13$
No. of reflexiones	2600	2598	2326
$R_{\text{int}} ; R_{\sigma}$	0.0507; 0.0166	0.0542; 0.0180	0.0217; 0.0083
No. of reflexiones independientes	106	107	91
No. of parámetros	8	8	8
Coefficiente de Extinción	0.00068 (7)	0.00067 (5)	0.00034(5)
R_1 ($I > 2\sigma_1$). R_1 (todas)	0.0200; 0.0221	0.0174; 0.0200	0.0201; 0.0194
wR_2 ($I > 2\sigma_1$). wR_2 (todas)	0.0482; 0.0486	0.0376; 0.0382	0.0596; 0.0593
GooF = S	1.192	1.101	1.351
Diferencia en el mapa de densidad electrónica ($e \text{ Å}^{-3}$)	-0.789; 0.606	-0.717; 0.555	-1.262; 1.155

Distancias, ángulos de enlace y coordenadas cristalográficas de los compuestos obtenidos de la resolución de la estructura se encuentran en el Anexo I.

Estas fases cumplen con la ley de Vegard en todo el rango estudiado y se comportan como disoluciones ideales como se puede apreciar en la ver Figura 6.

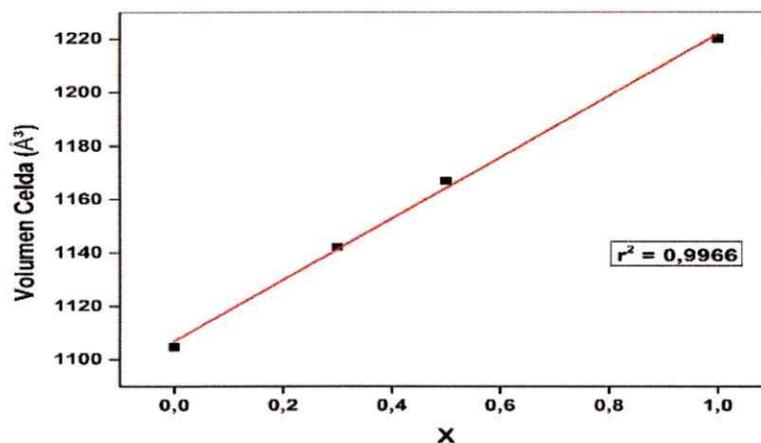


Figura 6. Ley de Vegard para monocristales de Estaño con la fórmula $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Se}_4$.

Todas las estructuras cristalinas resueltas por DRX, de los compuestos sintetizados e informados en esta Tesis, corresponden a la estructura tipo espinela la cual está constituida por tetraedros y octaedros; los cuales varían en sus dimensiones y orientación dentro de la celda unitaria de tal modo de poder acomodar los diferentes cationes metálicos (ver figura 7).

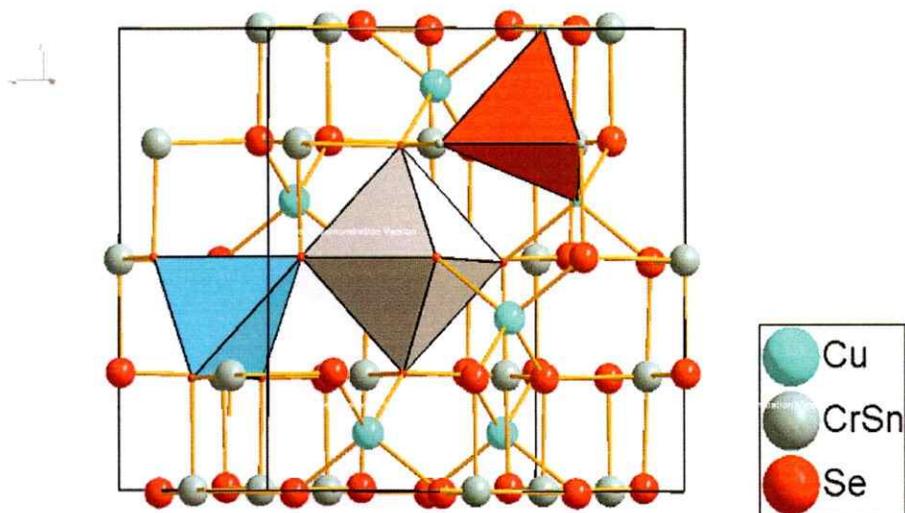


Figura 7. Celda unitaria de la red tipo espinela con tetraedros con cobre en el centro (celeste), selenio (rojo) y octaedros con Cromo/Estaño (Gris)

Una forma de medir la distorsión de estos poliedros que acogen a los cationes metálicos, es a través del parámetro de "distorsión de la longitud del canto" **Edge Length Distortion (ELD)**, el cual representa un porcentaje promedio de distorsión de los poliedros, considerando la longitud de las aristas del tetraedro (Ecuación 3) y octaedro (Ecuación 4):

$$\text{ELD1} = \frac{100}{6} \sum_{l=1}^6 \frac{(Se-Se)_l - \langle(Se-Se)\rangle}{\langle(Se-Se)\rangle} \% \quad \text{Ecuación 1}$$

$$\text{ELD2} = \frac{100}{12} \sum_{l=1}^{12} \frac{(Se-Se)_l - \langle(Se-Se)\rangle}{\langle(Se-Se)\rangle} \% \quad \text{Ecuación 2}$$

En la tabla 5 se presentan los valores calculados para los parámetros

de distorsión de la longitud del canto (ELD) para los distintos monocristales resueltos.

Tabla 5. Parámetros de distorsión para los distintos monocristales resueltos de $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Se}_4$

	$\text{CuCr}_{1.7}\text{Sn}_{0.3}\text{Se}_4$	$\text{CuCr}_{1.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Se}_4$	CuCrSnSe_4
ELD1 Se [(Cr, M) ₃ Cu]	7.955	7.951	7.943
ELD2 MSe ₆	2.751	2.631	2.287

3.2.2 $\text{CuCr}_{2-x}\text{Zr}_x\text{Se}_4$

Por medio de las síntesis realizadas, fue posible obtener monocristales para las fases $\text{CuCr}_{1.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Se}_4$ y $\text{CuCr}_{1.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Se}_4$. En el caso de estas fases la resolución fue posible en 2 grupos espaciales: $Fd\bar{3}m$ y $F\bar{4}3m$. En la Tabla 6 se indican los parámetros cristalográficos obtenidos estructuras.

Tabla 6. Comparación de datos cristalográficos y refinamiento de fases $\text{CuCr}_{2-x}\text{Zr}_x\text{Se}_4$

	$\text{CuCr}_{1.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Se}_4$		$\text{CuCr}_{1.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Se}_4$	
Grupo espacial	Cúbico Fd-3m	Cúbico F-43m	Cúbico Fd-3m	Cúbico F-43m
Dimensión de la celda unitaria	10.3883 (12)	10.3883 (12)	10.4807 (12)	10.4807 (12)
$R_{\text{int}} ; R_{\sigma}$	0.0325; 0.0105	0.0325; 0.0133	0.0525; 0.0112	0.0162; 0.0536
$R_1 (I > 2\sigma_1)$. R_1 (Todas)	0.0195; 0.0197	0.0254; 0.0277	0.0165; 0.0200	0.0246; 0.0345
$wR_2 (I > 2\sigma_1)$. wR_2 (Todas)	0.0633; 0.0634	0.0798; 0.0806	0.0388; 0.0375	0.0680; 0.0719
Goof = S	1.232	1.579	1.154	1.322
Diferencia en mapa de densidad electrónica ($e \text{ \AA}^{-3}$)	-0.841; 0.724	-0.749; 0.826	-0.550; 0.470	-1.225; 0.674

Es conocido que el grupo espacial en el que se resuelven las estructuras de los compuestos con estructura tipo espinela es el grupo $Fd\bar{3}m$. Sin embargo, existe la posibilidad de resolver la estructura en el grupo $F\bar{4}3m$. Esta situación no es nueva dentro del estudio de la química estructural para los compuestos con fórmula general AM_2X_4 . Por ejemplo para el compuesto $MgAl_2O_4$, Staszak y col. [37], por medio de cálculos de energía de la red, aseguran que el compuesto cristaliza en el grupo $F\bar{4}3m$, debido a que éste al ser de menor simetría necesita menos energía para obtenerse. Este argumento se repite para otras estructuras como $CdSc_2S_4$ [38] donde considera que la síntesis de esta tio-espinela a $600^\circ C$ cristaliza en el grupo $Fd\bar{3}m$, mientras que cuando se realiza a $900^\circ C$ se obtiene en $F\bar{4}3m$. Pero Griemes y col. [39] indica que esto no se puede asegurar, debido a que no hay evidencia empírica de que haya cationes que cristalicen en posiciones de Wyckoff que sean propias del grupo $F\bar{4}3m$.

En nuestro caso, nosotros resolvimos la estructura de los monocristales de $Cu(Cr,Zr)Se_4$ en los dos grupos espaciales (ver tabla 6). A partir de estos resultados, calculamos los parámetros de distorsión ELD para ambos modelos. En la tabla 7 se resumen estos resultados.

Tabla 7. Distorsión de los Tetraedros y Octaedros para la resolución de estructuras considerando 2 grupos espaciales

	$Fd\bar{3}m$		$F\bar{4}3m^*$	
	$CuCr_{1.8}Zr_{0.2}Se_4$	$CuCr_{1.5}Zr_{0.5}Se_4$	$CuCr_{1.8}Zr_{0.2}Se_4$	$CuCr_{1.5}Zr_{0.5}Se_4$
ELD1 Se[(Cr, M) ₃ Cu]	7.945	7.841	8.207	7.950
ELD1 Se[(Cr, M) ₃ Cu]			7.698	7.652
ELD2 MSe ₆	2.912	2.636	2.904	2.629

*** El grupo espacial $F\bar{4}3m$ presenta 2 posiciones de Wyckoff para el selenio.**

El promedio de la distorsión de los tetraedros de Selenio en los dos sitios cristalográficos del grupo $F\bar{4}3m$ fueron 7.954 y 7.801 para $CuCr_{1.8}Zr_{0.2}Se_4$ y $CuCr_{1.5}Zr_{0.5}Se_4$ respectivamente. Mientras que el grupo espacial $Fd\bar{3}m$ fueron 7.945 y 7.841. Esto es aproximadamente entre un 0.1 y 0.5 % de diferencia entre ambos grupos espaciales. Una situación similar ocurre con los octaedros.

Por medio de estos valores es posible afirmar que dado que la diferencia de los resultados de los promedios de distorsión para el grupo $F\bar{4}3m$ y $Fd\bar{3}m$ es mínima, se puede concluir que el grupo espacial para estos compuestos es el de más alta simetría ($Fd\bar{3}m$). En la tabla 8 se presenta los datos cristalográficos detallados para estas dos estructuras.

Tabla 8. Datos cristalográficos y refinamiento de la fase $\text{CuCr}_{2-x}\text{Zr}_x\text{Se}_4$

	$\text{CuCr}_{1.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Se}_4$	$\text{CuCr}_{1.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Se}_4$
Grupo espacial	Cubico, Fd-3m	
Dimensión de la celda unitaria	10.3883	10.4807 (12)
Volumen de la Celda (Å^3)	1121.1	1151.3 (2)
Temperatura	293 (2)	
Longitud de onda (Mo $K\alpha$)	0.71073	
Equipamiento		
Coefficiente de Absorción (mm^{-1})	16.652	32.469
Rango de θ ($^\circ$)	3.4 $<\theta < 27.65$	5.50 $<\theta < 28.34$
Rango de hkl	-13 $<h < 13$ -12 $<k < 13$ -13 $<l < 13$	-13 $<h < 13$ -14 $<k < 13$ -13 $<l < 14$
No. of reflexiones	2089	3861
$R_{\text{int}} ; R_{\sigma}$	0.0325; 0.0105	0.0525; 0.0112
No. of reflexiones independientes	85	90
No. of parámetros	8	8
Coefficiente de Extinción	0.00029 (8)	0.00051 (7)
R_1 ($I > 2\sigma_1$). R_1 (Todas)	0.0195. 0.0197	0.0165. 0.0200
wR_2 ($I > 2\sigma_1$). wR_2 (Todas)	0.0633. 0.0634	0.0388. 0.0375
GooF = S	1.232	1.154
Diferencia en el mapa de densidad electrónica ($e \text{ Å}^{-3}$)	-0.841; 0.724	-0.550; 0.470

Al igual que en el caso de los monocristales de la familia del Estaño, la información complementaria se encuentra en el Anexo I.

Para este caso, el cálculo de la ley de Vegard consideró los datos del Belakroum y col.[36] para la fase CuCrZrSe_4 , donde el volumen de la celda es $1207,6 \text{ \AA}^3$.

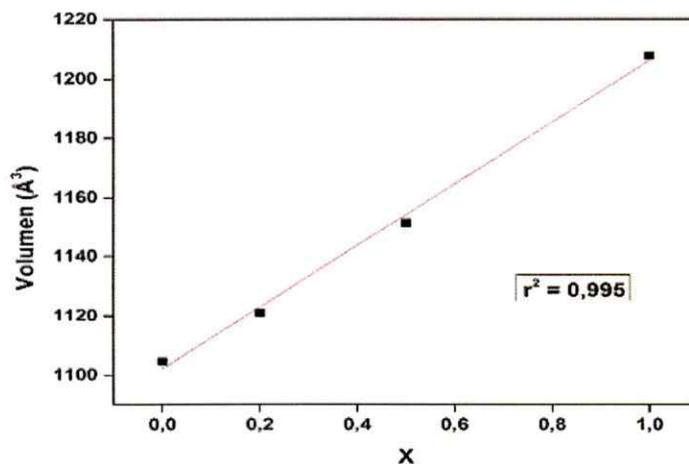


Figura 8. Ley de Vegard para las Fases de $\text{CuCr}_{2-x}\text{Zr}_x\text{Se}_4$

Como se puede apreciar en la Figura 8, el cuadrado del coeficiente de Pearson nos permite decir que se cumple la ley de Vegard, al igual que en el caso de las fases con Sn.

3.3 Análisis de Polvo Policristalino

3.3.1 $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Se}_4$

Se analizaron las muestras de polvo Policristalino utilizando la técnica de difracción de rayos X (DRX) para polvo Policristalino. Al contrastar los diagramas de polvo de los productos de reacción con los DRX simulados a partir de medidas DRX en monocristales (Figura 9) se encontró que los diagramas de polvo de las soluciones sólidas son isoestructurales con la red tipo Espinela resueltas en el grupo espacial $Fd\bar{3}m$.

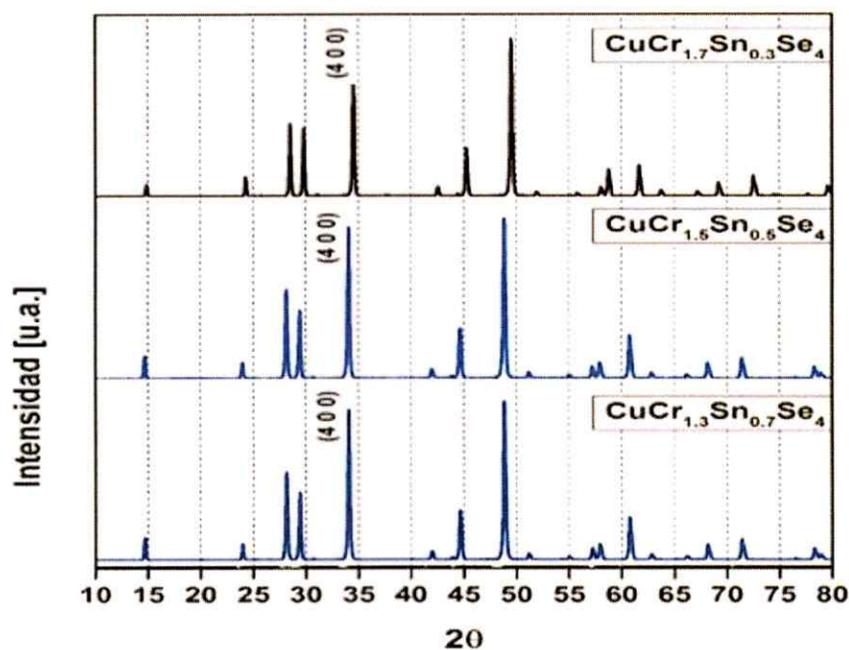


Figura 9: Difractogramas comparativos entre fases con estaño, pertenecientes al grupo espacial $Fd\bar{3}m$.

La figura 10 tiene como objetivo comparar el difractograma obtenido de la fase $\text{CuCr}_{1.7}\text{Sn}_{0.3}\text{Se}_4$ con los resultados de monocristales. En una representación tipo espejo se presenta abajo la referencia obtenida de un diagrama de polvo simulado a partir de una estructura resuelta. Como se puede observar existe una correspondencia entre las posiciones de Bragg y las señales de los productos de reacción.

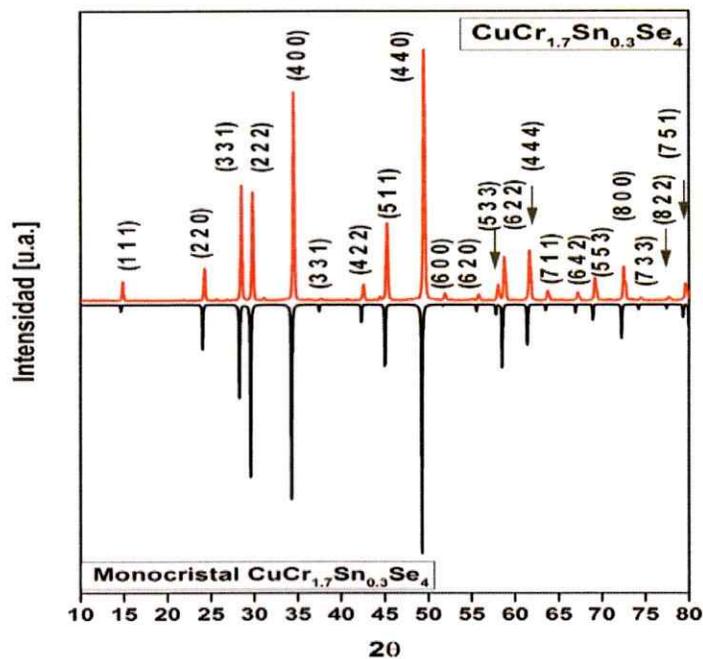


Figura 10: Diagrama espejo de comparación para la fase $\text{CuCr}_{1.7}\text{Sn}_{0.3}\text{Se}_4$

De la Figura 8 se puede ver que existe un desplazamiento de las señales de las diferentes fases. Estas se van desplazando a valores de 2θ mas bajos conforme va a aumentando la proporción de estaño en la espinela. Por ejemplo la señal (4 0 0) para $\text{CuCr}_{1.7}\text{Sn}_{0.3}\text{Se}_4$ aparece a los 34.67 (2θ), para

$\text{CuCr}_{1,5}\text{Sn}_{0,5}\text{Se}_4$ aparece a los 34.36 (2θ) y para $\text{CuCr}_{1,3}\text{Sn}_{0,7}\text{Se}_4$ a los 34.05 (2θ). Se puede atribuir este hecho a que el radio iónico del Estaño para un entorno octaédrico (0.83 \AA) es más grande que el del Cromo (0.75 \AA) [40], lo cual hace que el volumen de la celda unitaria aumente desplazando sus señales. Como consecuencia de lo anterior, se observa un aumento en los parámetros reticulares con el aumento de la cantidad de estaño; se puede apreciar que existe una relación directa entre la cantidad de estaño y volumen de la celda unitaria.

Al igual que en el caso de los monocristales, existe otra posibilidad para indexar los diagramas de polvo obtenidos en otro grupo espacial: $I4_1/amd$ (Jendrzewska y colaboradores). Ellos realizaron refinamiento Rietveld para las fases $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Se}_4$ [41]. Si se consideran los árboles de Bärninghausen, es posible establecer directamente una relación entre ambos grupos al perder la simetría cúbica $Fd\bar{3}m$ y pasar a tetraédrica $I4_1/amd$. Sin embargo, la cristalización en este último grupo espacial descarta la opción de que sea una espinela, debido a que las posiciones de los átomos dentro de la celda unitaria no son las mismas. Quizás sea posible obtener una fase que contenga a los elementos descritos, pero considerando los resultados planteados en el artículo citado no sería una estructura tipo espinela. A diferencia del caso con el grupo $F\bar{4}3m$ hay un cambio importante en la longitud de uno de los parámetros reticulares, siendo un grupo muy distinto con más señales de las que se pueden apreciar en el caso del grupo $Fd\bar{3}m$.

3.3.2 $\text{CuCr}_{2-x}\text{Zr}_x\text{Se}_4$

En las síntesis realizadas de las fases con zirconio se encontró la formación de cristales con forma de agujas, lo cual era recurrente como producto de las reacciones, por lo que se realizaron análisis de Difracción de Rayos X, SEM-EDX y Raman de las fases y de la impureza. Por medio de estos análisis se logró determinar que la impureza mayoritaria era ZrSe_3 .

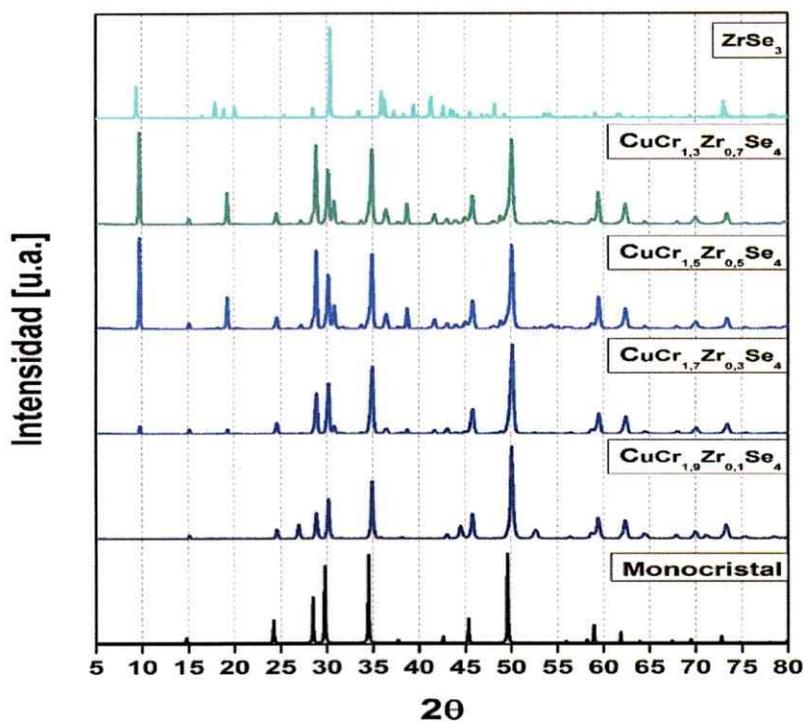


Figura 11. DRX de polvo policristalino de los productos de reacción para las fases con zirconio. Como referencia se muestra el DRX de monocristal de $\text{CuCr}_{1.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Se}_4$ y DRX de polvo de la fase ZrSe_3

3.4 Microscopia electrónica de barrido y análisis elemental (SEM-EDX)

3.4.1 $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Se}_4$

En las imágenes de la Figura 12 y 13 se puede apreciar la morfología de los monocristales de las fases CuCrSnSe_4 y $\text{CuCr}_{1.7}\text{Sn}_{0.3}\text{Se}_4$.

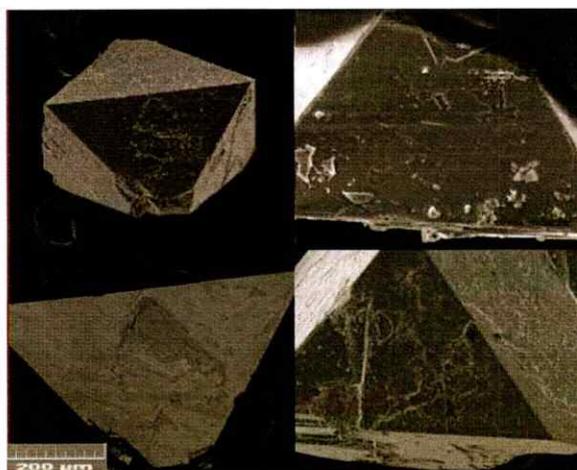


Figura 12. Imagen SEM del monocristal CuCrSnSe_4



Figura 13. Imagen SEM del Monocristal $\text{CuCr}_{1.7}\text{Sn}_{0.3}\text{Se}_4$

El análisis general EDX para la fase $\text{CuCr}_{1.7}\text{Sn}_{0.3}\text{Se}_4$ fue realizado a $50\ \mu\text{m}$ y los puntuales fueron hechos a $10\ \mu\text{m}$ (Figura 15). Resultados similares se obtuvieron para las fases $\text{CuCr}_{1.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Se}_4$ y CuCrSnSe_4 .

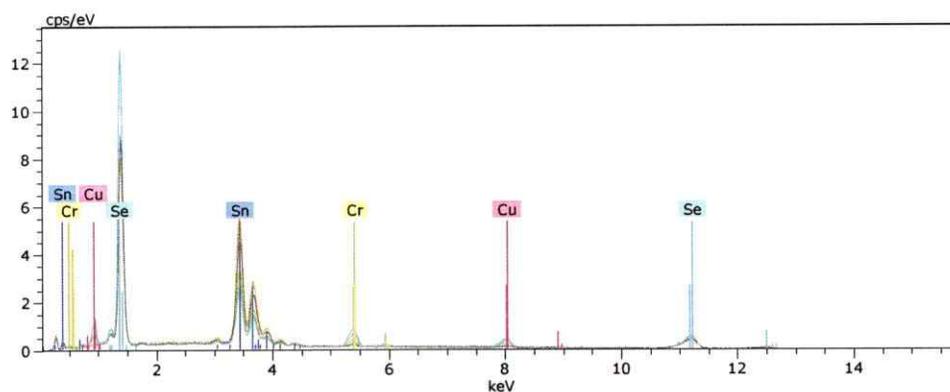


Figura 14. Espectro EDX para la monocristal de la fase $\text{CuCr}_{1.7}\text{Sn}_{0.3}\text{Se}_4$

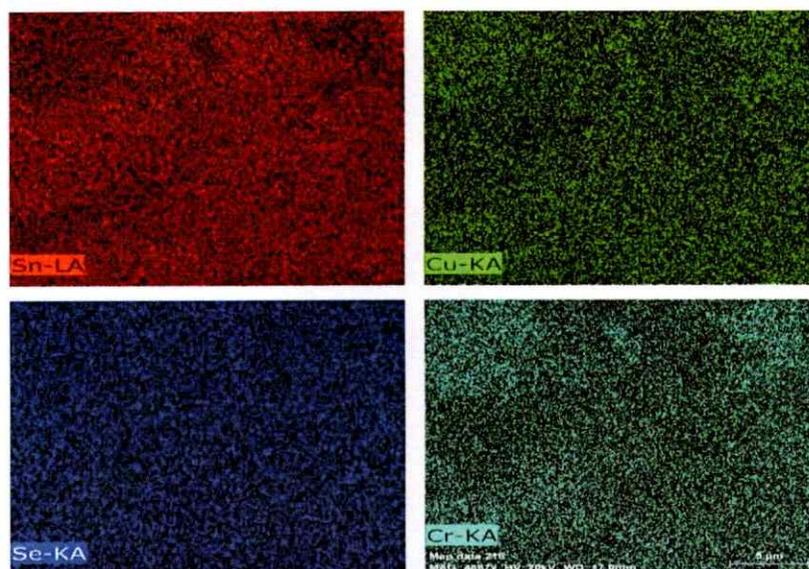


Figura 15.: Mapeo de una cara del Monocristal, donde se pueden apreciar la distribución de los elementos Sn, Cu Se y Cr

Las primeras imágenes (Figura 12 y 13) fueron captadas por el microscopio por medio de electrones retrodispersados, las siguientes (Figura 14) son los espectros de emisión de los elementos presentes y la técnica del mapeo (Figura 15) que permite ver la distribución de los elementos. El resultado EDX confirmó la presencia de Cu, Cr, Sn y Se en la espinela. Además, cada elemento se distribuyó homogéneamente.

3.4.2 $\text{CuCr}_{2-x}\text{Zr}_x\text{Se}_4$

En las imágenes de la Figura 16 y 17 se puede apreciar la morfología de los monocristales de las fases $\text{CuCr}_{1.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Se}_4$ y $\text{CuCr}_{1.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Se}_4$ que pudieron ser recolectados de los productos de las síntesis realizadas.

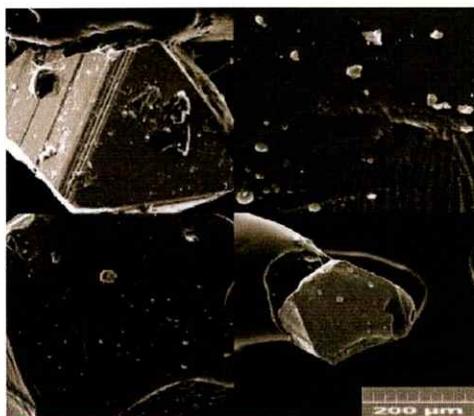


Figura 16. Imagen SEM del monocristal $\text{CuCr}_{1.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Se}_4$

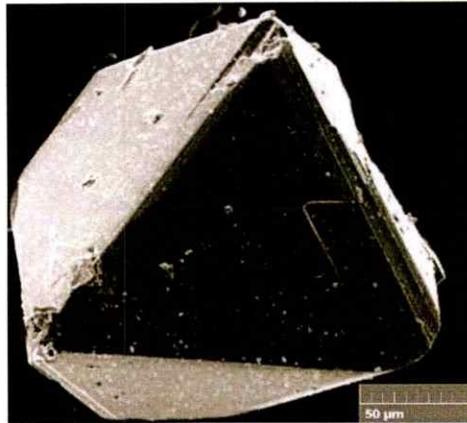


Figura 17. Imagen SEM del monocristal CuCr_{1.5}Zr_{0.5}Se₄

El análisis EDX (Figura 19) confirmó la presencia de Cu, Cr, Zr y Se en la espinela CuCr_{1.5}Zr_{0.5}Se₄. Además, cada elemento se distribuyó homogéneamente (Figura 20).

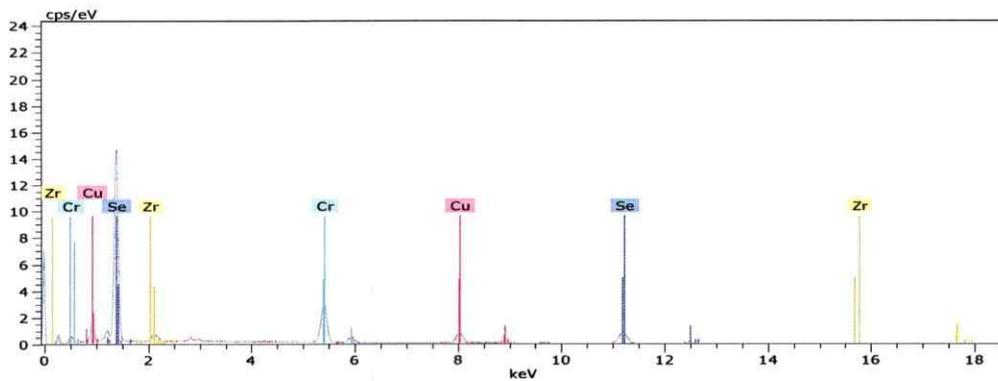


Figura 18. Espectro EDX para la fase CuCr_{1.5}Zr_{0.5}Se₄

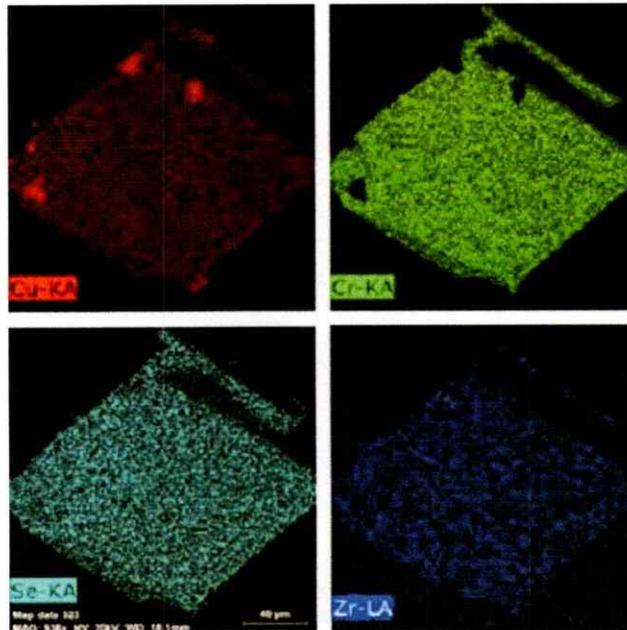


Figura 19. Mapeo de monocristal con zirconio $\text{CuCr}_{1.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Se}_4$

Del polvo policristalino obtenido a partir de las síntesis se encontraron cristales que tenían un hábito distinto a los octaedros de la espinela, se realizó un análisis para determinar su composición.



Figura 20 : Imagen SEM obtenida de impureza en las fases con zirconio.

Se puede apreciar en la figura 21, que existen cristales con forma tabular formando algo parecido a nidos, en la figura 22 se puede ver qué elementos son los que principalmente conforman estas impurezas.



Figura 21: Mapeo de impureza principal en las fases con Zirconio

Esta impureza está presente en todas las fases sintetizadas con zirconio, se encuentra en mayor medida conforme aumenta la cantidad de Zirconio incorporado en relación a la fórmula.

Los análisis EDX indican los siguientes resultados:

Tabla 9. Análisis porcentual de masas del Monocristal a 80 μm

Análisis	Cu	Zr	Se
General 1	-	27,50	72,50
Puntual 1	-	25,28	74,72
Puntual 2	-	34,42	65,58
Puntual 3	1,05	26,18	72,77

De estos resultados se puede obtener la siguiente fórmula $\text{ZrSe}_{2.57}$ lo que se aproxima bastante a la fórmula ZrSe_3 que es una fase reportada por Guilmeau y colaboradores[42].

3.5 Espectroscopia Raman

Se realizó un análisis de espectroscopia Raman a los monocristales de las fases $\text{CuCr}_{2-x}\text{Zr}_x\text{Se}_4$ con $x = 0.2; 0.5$ y $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Se}_4$ $x = 0.5; 1.0$.

Se consideró el trabajo realizado por Ivanov y col.[43], el cual realizó un cálculo y análisis espectroscópico para la fase CuCr_2Se_4 . Esta fase es la matriz base a la cual se le realizaron las sustituciones catiónicas. Por lo cual los espectros obtenidos tomarán como referencia este artículo para estudiar sus desplazamientos y cambios de intensidad de las señales de los distintos modos vibracionales.

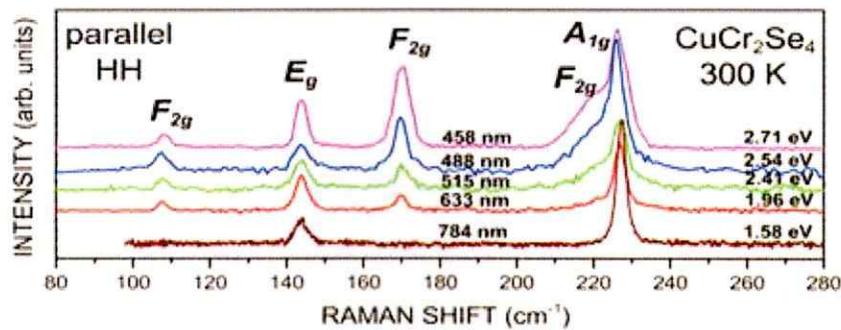


Figura 22. Espectro Raman referencial de la fase CuCr_2Se_4 (ref.[43])

Realizar un análisis de estas fases por medio de esta técnica resulta un desafío nuevo e interesante, debido a que las espinelas están constituidas por 2 sitios catiónicos diferentes dentro de la misma red (tetraédrico y octaédrico). Fue posible encontrar referencias para espinelas con Cromo y Selenio como

ZnCr₂Se₄[44], CdCr₂Se₄[45], HgCr₂Se₄[46] y por supuesto la fase CuCr₂Se₄ por medio del estudio realizado por Ivanov[43].

En este estudio es posible encontrar una representación irreducible con la cual se puede empezar a trabajar la cual es $\Gamma = A_{1g} + E_g + F_{1g} + 3 F_{2g} + 2A_u + 2E_u + 5F_{1u} + 2F_{2u}$, dentro de esta representación podemos estudiar los modos vibracionales $A_{1g} + E_g + 3 F_{2g}$ ya que estos son permitidos en Raman, los modos vibracionales describen el comportamiento de los elementos, como se puede apreciar en la siguiente figura.

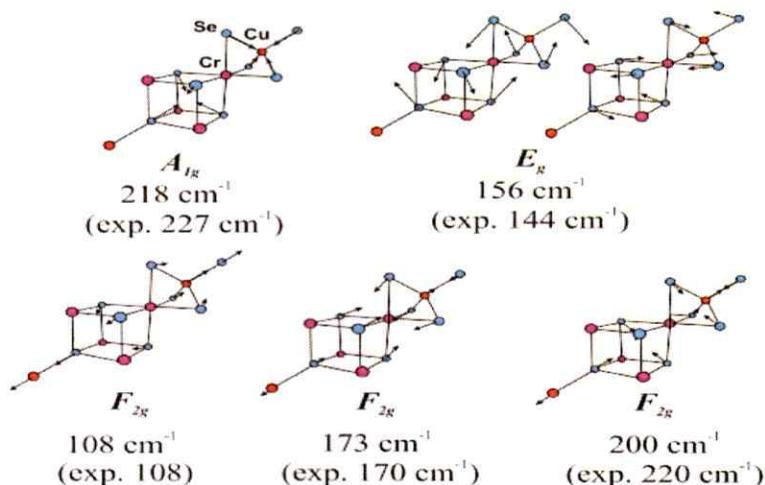


Figura 23. Modos vibracionales y la representación de estos (ref.[43])

En la Figura 25 se muestra el espectro Raman de la fase CuCr_{1.8}Zr_{0.2}Se₄

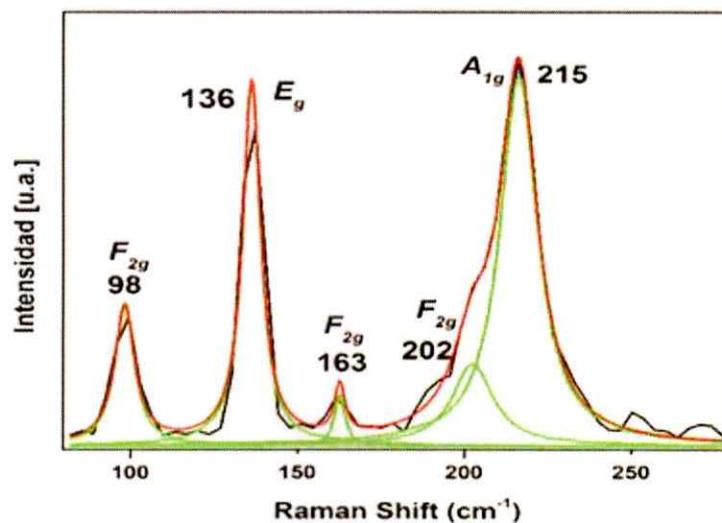


Figura 24. Espectro Raman para la Fase $\text{CuCr}_{1.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Se}_4$

En este caso se puede apreciar que prácticamente todas las señales se desplazan a una zona de mayor energía aproximadamente unos 10 cm^{-1} cada una, en relación al espectro de la fase CuCr_2Se_4 . Mientras que para el monocristal de $\text{CuCr}_{1.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Se}_4$ el espectro obtenido fue el siguiente:

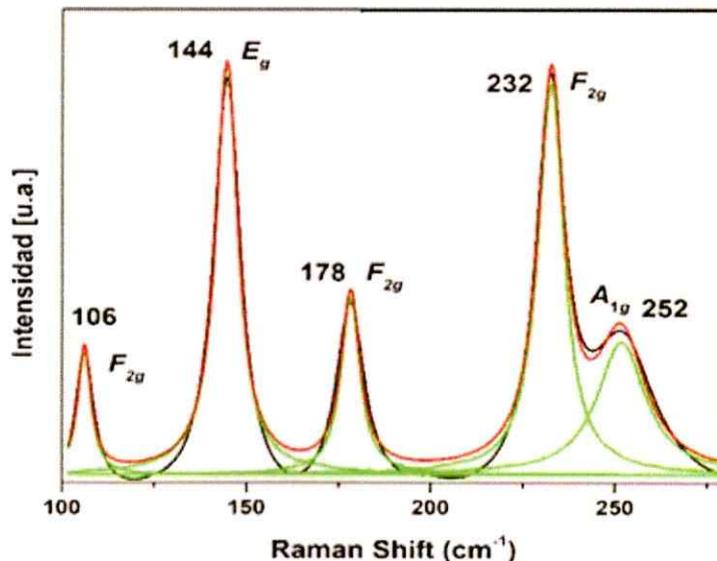


Figura 25. Espectro Raman para la Fase $\text{CuCr}_{1.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Se}_4$

Cabe destacar el incremento en la intensidad de la tercera señal del modo vibracional " F_{2g} " que incluso supera al del modo " A_{1g} ", resultando de interés debido a que puede constituir la base para determinación de las estequiometrías de las espinelas si la intensidad de la señal y la cantidad de metal sustituido sigue una tendencia lineal.

Por otra parte, con la intención de complementar la información de la impureza presente en las espinelas con zirconio, se realizó un análisis Raman de la misma, obteniéndose el siguiente espectro.

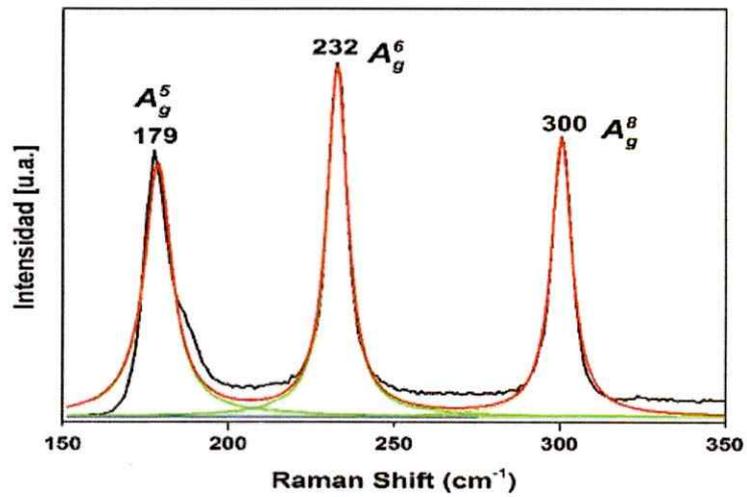


Figura 26. Espectro Raman para la impureza de $ZrSe_3$

En este caso se puede ver la presencia de tres señales de los modos vibracionales. Estas vibraciones se corresponden a las informadas por Osada y colaboradores[47], confirmando que se trata de la fase $ZrSe_3$.

En el caso de las fases con estaño, el espectro para $CuCr_{1.5}Sn_{0.5}Se_4$ fue el siguiente.

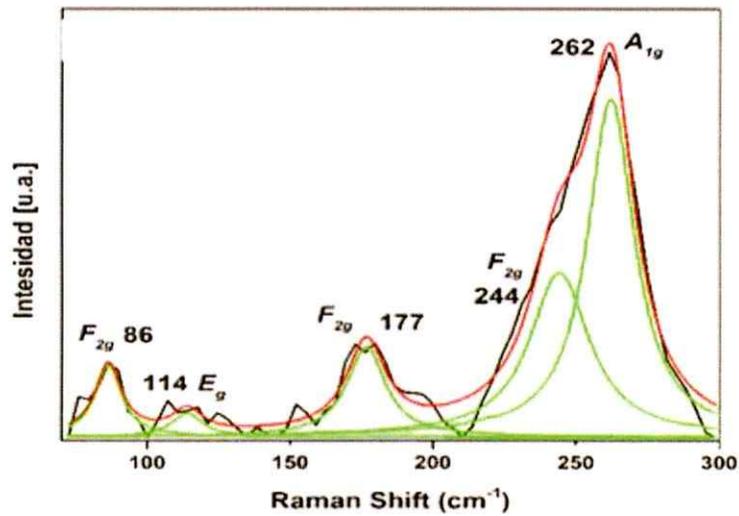


Figura 27. Espectro Raman para la Fase $\text{CuCr}_{1.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Se}_4$

Se puede apreciar que las bandas se ven desplazadas. Además, para esta fase la señal del modo vibracional " F_{2g} " no supera en tamaño a la " A_{1g} "; mientras que para la fase CuCrSnSe_4 el resultado fue el siguiente:

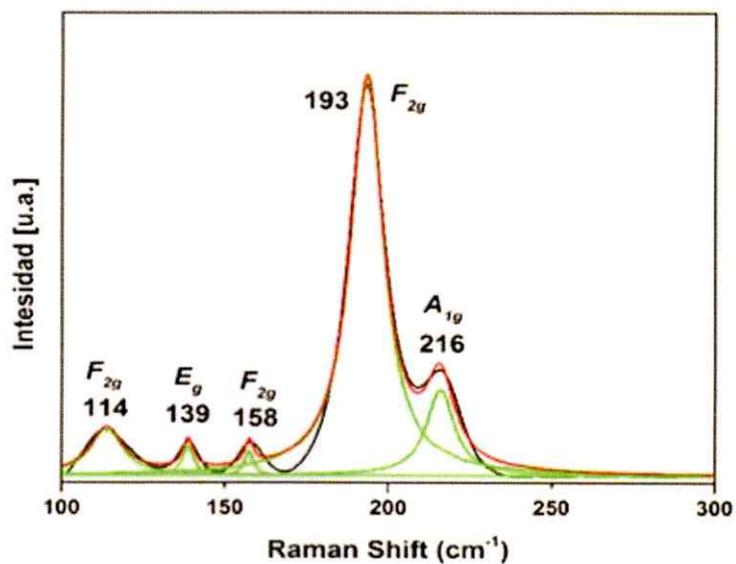


Figura 28. Espectro Raman para la Fase CuCrSnSe₄

En este caso se puede apreciar que la fase presenta desplazamientos variados lo que hace sospechar que los modos actúan de manera independiente unos de otros, mientras que la intensidad del tercer modo vibracional de " F_{2g} " incremento su tamaño prácticamente triplicando el tamaño de " A_{1g} ". Al igual que en el caso del zirconio la intensidad de esta señal resulta de interés para realizar la estimación de las estequiometrías de las fases.

3.6 Susceptibilidad magnética

Para obtener las propiedades magnéticas del material las muestras fueron enfriadas hasta 2 K con Helio Líquido, sometida a un campo de 500 Oe, con la intención de ordenar los espines, ir aumentando de manera controlada la temperatura hasta 400 K. A continuación, se presentan las medidas magnéticas de las fases con estaño.

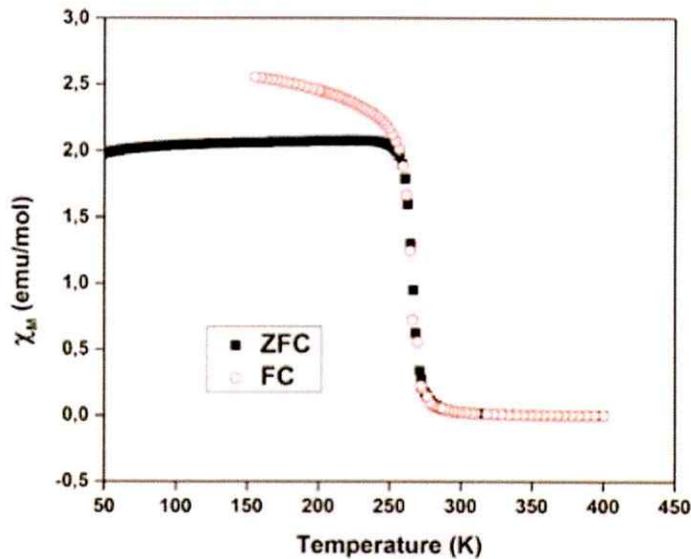


Figura 29. Susceptibilidad magnética a un campo de 100 Oe en Función de la temperatura para $\text{CuCr}_{1.7}\text{Sn}_{0.3}\text{Se}_4$

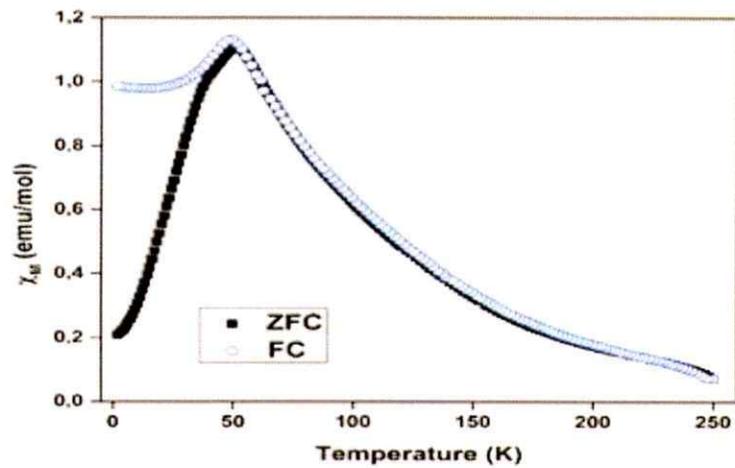


Figura 30. Susceptibilidad magnética a un campo de 250 Oe en función de la temperatura de $\text{CuCr}_{1.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Se}_4$

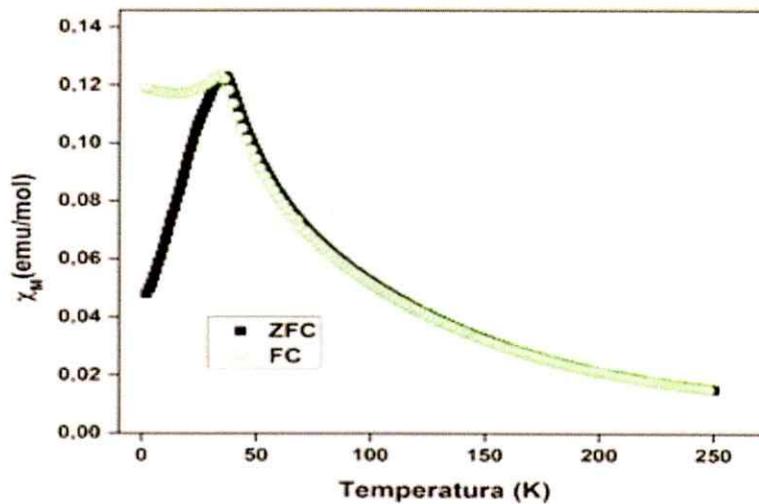


Figura 31. Susceptibilidad magnética a un campo de 250 Oe en función de la temperatura $\text{CuCr}_{1.3}\text{Sn}_{0.7}\text{Se}_4$.

La fase $\text{CuCr}_{1.7}\text{Sn}_{0.3}\text{Se}_4$ muestra un comportamiento ferromagnético con una temperatura de Curie de ~ 277 K. Las fases $\text{CuCr}_{1.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Se}_4$ y

$\text{CuCr}_{1.3}\text{Sn}_{0.7}\text{Se}_4$ muestran un comportamiento que es propio de un "vidrio de Spin".

La $\text{CuCr}_{1.7}\text{Sn}_{0.3}\text{Se}_4$ y $\text{CuCr}_{1.3}\text{Sn}_{0.7}\text{Se}_4$ cumplen con la ley de Curie-Weiss tal como se muestra en las figuras 33 y 34.

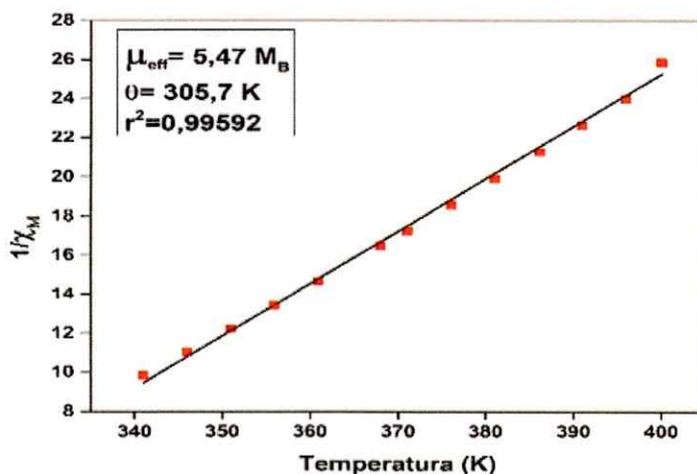


Figura 32 : Gráfica de la inversa de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para la fase $\text{CuCr}_{1.7}\text{Sn}_{0.3}\text{Se}_4$

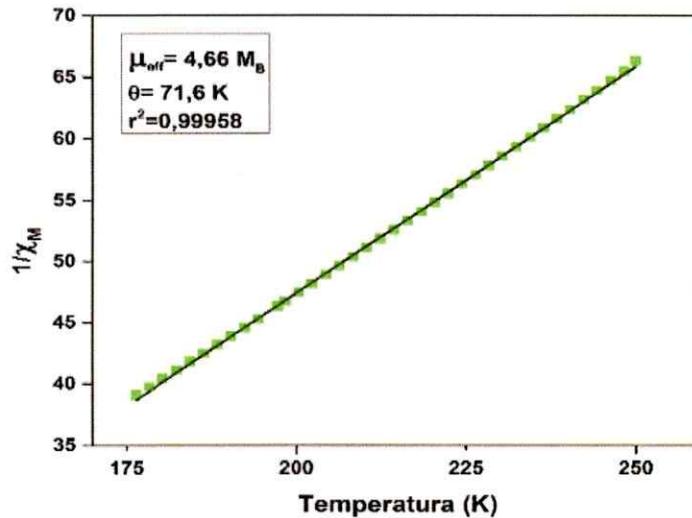


Figura 33 : Gráfica de la inversa de la susceptibilidad magnética en función de la temperatura para la fase $\text{CuCr}_{1.3}\text{Sn}_{0.7}\text{Se}_4$

En ambos casos las temperaturas de Curie- Weiss son positivas por lo que para la fase $\text{CuCr}_{1.7}\text{Sn}_{0.3}\text{Se}_4$ confirma su comportamiento Ferromagnético. Sin embargo, en el caso de la fase $\text{CuCr}_{1.3}\text{Sn}_{0.7}\text{Se}_4$ que sea positivo implica que se comporta como vidrio de Spin.

Tabla 10 : Datos de Temperaturas y magnetismo

Fase	T_c (K)	T_N (K)	θ (K)	χ_{Max} (emu/mol)	μ_{eff} (M_B)
$\text{CuCr}_{1.7}\text{Sn}_{0.3}\text{Se}_4$	276,5	-	305,7	2,08	5,47
$\text{CuCr}_{1.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Se}_4$	-	51,34	-	1,10	3,92
$\text{CuCr}_{1.3}\text{Sn}_{0.7}\text{Se}_4$	-	35,21	71,6	0,12	4,66

Considerando los resultados obtenidos se puede hacer una relación entre la inclusión de Estaño en la fase y las propiedades magnéticas. Mientras

mayor cantidad estaño que se haya sustituido, la temperatura de Curie va en descenso, esto considerando que el estado de oxidación del estaño sea 4+ provocaría un descenso también en el momento magnético efectivo.

Para explicar las contribuciones de los distintos metales se debe considerar que las contribuciones magnéticas las generan los electrones, por lo que en este caso sería similar a la de algún elemento con estado de oxidación 4+ al igual que en el trabajo realizado por Barahona y Col[32], donde también consideran un catión diamagnético con estado de oxidación 4+ como el Ti^{4+} como veremos en la siguiente tabla:

Tabla 11 : Comparación de Datos de Temperaturas y magnetismo

Fase	T_c (K)	T_N (K)	θ (K)	μ_{eff} (M_B)
CuCr_{1.7}Sn_{0.3}Se₄	276,5	-	305,7	5,47
CuCr_{1.5}Sn_{0.5}Se₄	-	51,34	-	3,92
CuCr_{1.3}Sn_{0.7}Se₄	-	35,21	71,6	4,66
CuCr_{1.7}Ti_{0.3}Se₄	339,1	-	343	5,12
CuCr_{1.5}Ti_{0.5}Se₄	260,3	-	275,3	4,66
CuCr_{1.3}Ti_{0.7}Se₄	168	-	192,5	4,43

Como se puede ver, existe una tendencia a la disminución en las magnitudes de las propiedades magnéticas en general, un comportamiento esperable considerando la inclusión de elemento diamagnético. Es posible extraer de otro artículo de los mismos autores, que se pudo obtener las siguientes fases $CuCr_{2-x}Ti_xS_4$ ($X = 1.3; 1.5; 1.7$)[31], es decir con una cantidad de titanio superior a la de cromo, que las primeras dos fases pierden su carácter

ferromagnético pasando a tener carácter antiferromagnético y de vidrio de spin, llegando en el último de los caso solo a poseer un carácter paramagnético independiente de la temperatura.

Es posible atribuir este efecto al tamaño del elemento sustituido y a un efecto similar al de súper intercambio de Kramers-Anderson [48][49]. Este último explica que en un sistema en el que se alterna catión-anión-catión, la orientación de los spines no es en un solo sentido, considerando la interferencia del anión diamagnético no permite una correcta coordinación entre los cationes. Si a esto le agregamos la presencia de un catión diamagnético más grande y que este efecto se puede ver potenciado por el tamaño de los elementos, repercute en las fases de estaño con una menor presencia de catión sustituido. Por otra parte, obtener el momento magnético nos permite asumir que estados de oxidación por medio de la suma contribuciones que otorgan los espines, para ello se tendrá en cuenta los estados de oxidación posibles y la proporción de elemento que la posea, estos cálculos pueden verse en el anexo II. A partir de estos y considerando que experimentalmente que el cobre tiene estado de oxidación $1+$, según el trabajo de Yamashita y col[27] donde la difracción de neutrones revela este estado de oxidación, se presenta la siguiente tabla:

Tabla 12 : Formula Estequiométrica con sus estados de Oxidación

Formula	μ_{eff}	μ_s	Fórmula Propuesta
$\text{CuCr}_{1.7}\text{Sn}_{0.3}\text{Se}_4$	5,47	4,99	$\text{Cu}^+\text{Cr}_{1.0}^{3+}\text{Cr}_{0.7}^{4+}\text{Sn}_{0.3}^{4+}\text{Se}_4^{-2}$
$\text{CuCr}_{1.3}\text{Sn}_{0.7}\text{Se}_4$	4,66	4,38	$\text{Cu}^+\text{Cr}_{1.0}^{3+}\text{Cr}_{0.3}^{4+}\text{Sn}_{0.7}^{4+}\text{Se}_4^{-2}$

Para poder lograr un balance de cargas adecuado es necesario considerar la presencia de Cr^{4+} .

3.7 Propiedades Eléctricas

Las medidas eléctricas fueron realizadas en pastillas cilíndricas a partir de polvo policristalino de las Fases $\text{CuCr}_{1.7}\text{Sn}_{0.3}\text{Se}_4$ y $\text{CuCr}_{1.3}\text{Sn}_{0.7}\text{Se}_4$. Estas fueron obtenidas moliendo el polvo policristalino en un mortero de ágata, para luego prensarla en un pastillero con una fuerza de 2 toneladas. Por medio de un proceso de sinterización a 650°C , se logró el crecimiento del grano, con intención de que las pastillas sean lo más densas posibles. Este procedimiento no se pudo realizar con éxito para la fase $\text{CuCr}_{1.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Se}_4$, ya que la pastilla obtenida no pudo mantener su forma. A las pastillas obtenidas se les realizó un depósito (Sputtering) de platino.

Las medidas realizadas fueron a temperatura ambiente, y los resultados obtenidos fueron los siguientes:

Tabla 13. Propiedades Eléctricas

Fases	Portadores de Carga (1/cm ³)	Movilidad (cm ² /Vs)	Resistividad (Ω cm)	Magneto-resistencia (Ω)	Conductividad (1/Ω cm)
CuCr_{1.7}Sn_{0.3}Se₄	1,53 x 10 ²⁰	41,9	9,73 x 10 ⁻⁴	1,47 x 10 ⁻³	1,03 x 10 ³
CuCr_{1.3}Sn_{0.7}Se₄	3,19 x 10 ¹⁹	19,1	1,03 x 10 ⁻²	4,01 x 10 ⁻⁴	9,75 x 10 ¹

Para la fase CuCr_{1.7}Sn_{0.3}Se₄ los portadores de carga presentan un valor positivo lo que significa que es un semiconductor del tipo "p". La magnitud de la resistencia en este caso se ve afectada por el campo magnético aplicado de manera que esta aumenta.

Por otra parte, la fase CuCr_{1.3}Sn_{0.7}Se₄ presenta un cambio de la resistividad con el campo magnético aplicado. La siguiente tabla comparativa presenta aproximaciones entre la relación entre la resistividad con y sin campo magnético, a temperatura ambiente.

Tabla 14. Relación entre resistencias con o sin influencia de campo magnético a temperatura ambiente

Fase	ρ (H=0)	ρ (H/0)	ρ(H≠0) / ρ (H=0)
CuCr _{1.7} Sn _{0.3} Se ₄	0,0009732	0,001465	1,5
CuCr _{1.3} Sn _{0.7} Se ₄	0,01026	0,0004014	0,04
CuCrZrS ₄	-	-	~1
Fe _{0.5} Cu _{0.5} Cr ₂ S ₄	-	-	~1
HgCr ₂ Se ₄	-	-	~1

Como se puede apreciar, a temperatura ambiente los valores de resistencia al tener una relación de ~1. Este resultado resulta muy interesante, ya que las fases con estaño poseen una importante diferencia sobre todo la

fase $\text{CuCr}_{1.3}\text{Sn}_{0.7}\text{Se}_4$ la cual presenta una fuerte caída en su resistencia en presencia del campo magnético.

Si consideramos los portadores de carga tenemos que éstos disminuyen considerablemente entre los presentes en la fase $\text{CuCr}_{1.7}\text{Sn}_{0.3}\text{Se}_4$ y $\text{CuCr}_{1.3}\text{Sn}_{0.7}\text{Se}_4$, así como la movilidad. Una de las consecuencias que presenta este hecho es que la conductividad eléctrica disminuye.

Discusión General

Utilizando el método cerámico fue posible obtener fases tipo espinela con la fórmula $\text{CuCr}_{2-x}\text{Zr}_x\text{Se}_4$ $x = 0.1; 0.3; 0.5; 0.7$. Estos materiales presentan cantidades variables de impurezas como fases minoritarias. A partir de los diagramas de Difracción de Rayos X se puede confirmar que las señales de una de las impurezas pertenecen al grupo espacial $P2_1/m$: ZrSe_3 . Por medio del análisis SEM de las muestras se puede apreciar que existen similitudes con los productos sintetizados por Guilmeau[42]. Además, al realizar el análisis mediante "mapping-EDX" de los cristales de la impureza coincide con la estequiometría ZrSe_3 .

La Fase obtenida como informa Pacilé y col.[50] posee carácter diamagnético, por lo cual no se vería afectada la forma de las curvas de susceptibilidad. Sin embargo, no es posible determinar la proporción de ZrSe_3 formada y menos aún cuanto se formó de la espinela esperada; por lo que no fue posible realizar un cálculo de los parámetros magnéticos.

Para estas fases fue posible obtener monocristales con la composición: $\text{CuCr}_{1.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Se}_4$ y $\text{CuCr}_{1.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Se}_4$. Estas presentan la posibilidad de ser resueltas en dos grupos espaciales, el primero es $Fd\bar{3}m$ típico de las espinelas, y por otra parte $F\bar{4}3m$, pero este último resulta de más baja simetría que las espinelas. Además, existen estudios que avalan que es posible resolver la estructura en el grupo espacial $F\bar{4}3m$ [51]. Las similitudes en las señales de difracción de rayos X de polvo (igual grupo de Laue) no ayudan a dilucidar el grupo espacial. El análisis cristalográfico-estructural EDL indica una variación muy

pequeña en las distorsiones, menores al 1%. Esto indica que la estructura química es la misma independiente del grupo espacial confirmado que más apropiado es el de más alta simetría; $Fd\bar{3}m$ propio de las espinelas.

El espectro Raman del monocristal, utilizado para experimentos de difracción, de la fase $\text{CuCr}_{1.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Se}_4$, presenta los tres modos F_{2g} a 106 cm^{-1} , a 178 cm^{-1} y 232 cm^{-1} , lo que implica un desplazamiento hasta los valores iniciales entregados por CuCr_2Se_4 , para las dos primeras señales y un desplazamiento a más bajas energías para la última. En primera instancia se consideró que la cantidad de metal sustituido, era el único factor responsable del desplazamiento[52], ya que la masa molar del Zirconio, así como la del estaño, son mayores que las del cromo por lo que, se esperaba que siempre las señales irían a zonas de más alta energía. Pero, los resultados indican que esto no siempre se cumple. Es importante destacar que la señal del tercer modo vibracional " F_{2g} " aumenta su intensidad conforme aumenta la cantidad de Zirconio, lo que hace suponer que esta podría ser un indicador de la intensidad de la cantidad de metal sustituido.

Respecto de las fases $\text{Cu}(\text{Cr},\text{Sn})\text{Se}_4$, se pudo hacer un análisis estructural de las fases debido a que se obtuvieron tres monocristales de las estequiometrias: $\text{CuCr}_{1.7}\text{Sn}_{0.3}\text{Se}_4$, $\text{CuCr}_{1.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Se}_4$ y CuCrSnSe_4 , en los cuales se pudo confirmar la presencia de todos los elementos y que lo hacían de manera homogénea por medio de análisis SEM-EDX. Además, dos de estos monocristales, $\text{CuCr}_{1.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Se}_4$ y CuCrSnSe_4 , fueron analizados por

espectroscopia Raman, que al igual que en el caso del Zirconio se basó en el trabajo de Ivanov y los análisis realizados a la fase CuCr_2Se_4 , permitiendo identificar las 5 señales relacionadas a los modos vibracionales. Para el primer modo " F_{2g} " se pudo apreciar que la señal desciende hasta los 86 cm^{-1} para $x = 0.5$ y luego regresa a 114 cm^{-1} para $x = 1.0$, caso similar a para la señal de " E_g ", donde las señales aparecen a 86 cm^{-1} para $x = 0.5$ y a 114 cm^{-1} para $x = 1.0$. Por otra parte, las dos señales restantes " F_{2g} " y la " A_{1g} ", que son 177 cm^{-1} , 244 cm^{-1} y 262 cm^{-1} para $x = 0.5$, mientras que para $x = 1.0$ son 158 cm^{-1} , 193 cm^{-1} y 216 cm^{-1} , que descienden a zonas de mayor energía, por lo que estas señales pueden ser asociadas principalmente a la constante de fuerza. Además, la intensidad de la tercera señal " F_{2g} " aumenta hasta superar a la " A_{1g} ". Este incremento hace que la señal sea por mucho más intensa, pudiendo considerarse incluso como un método para determinar la cantidad sustituida.

Por otro lado, las propiedades magnéticas para la fase $\text{CuCr}_{1.7}\text{Sn}_{0.3}\text{Se}_4$ indican que los materiales presentan un comportamiento ferromagnético. Además, la Temperatura de Curie-Weiss al ser positiva demuestra que el material obtenido posee un carácter Ferromagnético. Las fases $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Se}_4$ ($x = 0.5; 0.7$) presentan un carácter de vidrio de vidrio de spin, con un fuerte descenso de su temperatura de Néel, por debajo de los 100 K . Finalmente, este material presenta características de semiconductor con efecto magneto resistente a temperatura ambiente.

Conclusiones

Por medio del método cerámico de altas temperaturas se obtuvieron materiales en polvo policristalino para las fases $\text{CuCr}_{2-x}\text{Zr}_x\text{Se}_4$ con $x = 0.1; 0.3; 0.5; 0.7$; Sin embargo, éstas presentan impurezas de ZrSe_3 . La obtención de dos monocristales permitió el estudio estructural para las fases $\text{CuCr}_{1.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Se}_4$ y $\text{CuCr}_{1.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Se}_4$. La obtención de monocristales de las fases $\text{CuCr}_{1.7}\text{Sn}_{0.3}\text{Se}_4$, $\text{CuCr}_{1.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Se}_4$ y CuCrSnSe_4 , permitió estudiar sus las características estructurales. Las técnicas SEM-EDX y espectroscopia Raman apoyaron este análisis.

En el sistema $\text{CuCr}_{1.7}\text{Sn}_{0.3}\text{Se}_4$ la sustitución de un metal de carácter diamagnético diluye el momento magnético sin perder su carácter ferromagnético, no así para $\text{CuCr}_{1.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Se}_4$ y $\text{CuCr}_{1.3}\text{Sn}_{0.7}\text{Se}_4$ donde la cantidad de metal diamagnético sustituido rompe el ferromagnetismo de las fases, dándoles un carácter de vidrio de espín. Esto debido a la distorsión estructural generada por la sustitución de un metal diamagnético grande.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, and F. Petroff, "Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 61, no. 21, p. 2472, 1988.
- [2] G. Giuliani, "A general law for electromagnetic induction," *EPL (Europhysics Lett.)*, vol. 81, no. 6, p. 60002, Mar. 2008.
- [3] McGuire T.R. and I. Potter, "Anisotropic Magnetoresistance in Ferromagnetic 3d Alloys," *IEEE Trans. Magn.*, vol. 11, no. 4, pp. 1018–1038, 1975.
- [4] J. Ramirez, A.P. Cava, R.J. Krajewski, "Colossal magnetoresistance in Cr-based chalcogenide spinels," *Nature*, vol. 386, pp. 156–159, 1997.
- [5] H. Von Philipsborn, "Crystal growth and characterization of chromium sulfo- and seleno-spinels," *J. Cryst. Growth*, vol. 9, pp. 296–304, May 1971.
- [6] L. H. W. and R. M. Baltzer, P. K., "Insulating Ferromagnetic Spinels," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 15, no. 11, pp. 13–16, 1965.
- [7] M. N. Dwight K., "Magnetic Interactions and Spiral Ground States in Spinels, with Application to $ZnCr_2Se_4$," *Phys. Rev.*, vol. 163, no. 2, 1967.
- [8] P. Zajdel, I. Jendrzewska, J. Goraus, H. Duda, T. Goryczka, and A. Kita, "X-ray absorption study of nickel doping on electronic properties of $ZnCr_2Se_4$," *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 80, no. 10, pp. 1008–1013, 2011.
- [9] P. Lunkenheimer, R. Fichtl, J. Hemberger, V. Tsurkan, and A. Loidl, "Relaxation dynamics and colossal magnetocapacitive effect in $CdCr_2S_4$," pp. 5–8, 2005.
- [10] M. Hamedoun, R. Masrour, K. Bouslykhane, a. Hourmatallah, and N. Benzakour, "Magnetic phase diagram of diluted spinel $Zn_{1-x}Cu_xCr_2Se_4$ system," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 320, no. 8, pp. 1431–1435, Apr. 2008.
- [11] H. Gron, T. Jendrzewska, I. Golabek, S. Duda, A. Krajewski, and K. Bärner, "The thermoelectric power of ferromagnetically ordered $Zn_xCu_yCr_zSe_4$ single crystals," *Phys. B*, vol. 327, pp. 88–95, 2003.
- [12] I. Jendrzewska, A. Waśkowska, and E. Augustyn, "Growth and Structure of $Zn_{1-x}Mn_xCr_2Se_4$ Single Crystals," vol. 130, pp. 81–84, 2007.

- [13] F. Mahjoubi, M. Hamedoun, F. Z. Bakkali, A. Hourmatallah, and A. Benyoussef, "Magnetic superexchange and covalency parameters of $\text{ZnxCd}_{1-x}\text{Cr}_2\text{Se}_4$," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 221, pp. 359–364, 2000.
- [14] T. Gron, E. Macia, J. Heimann, J. Kusz, I. Okon, and C. Kleeberg, "Electrical and magnetic studies of $\text{Cu}_x\text{Co}_y\text{Cr}_z\text{Se}_4$ single crystals," *Phys. B*, vol. 254, pp. 84–91, 1998.
- [15] A. Winiarski, J. Heimann, and M. Neumannc, "Investigation of Cu , Ga , Cr , Se , single crystals," vol. 232, pp. 63–66, 1996.
- [16] I. Jendrzewska, P. Zajdel, T. Goryczka, J. Goraus, and A. Kita, "Influence of covalency and anion polarization on magnetic and electronic properties of $\text{ZnCr}_2 - x \text{Ni}_x \text{Se}_4$," vol. 520, pp. 153–157, 2012.
- [17] T. Groń, I. Jendrzewska, E. Maciążek, A. W. Pacyna, H. Duda, and P. Zajdel, "Effect of Cation Substitution on Critical Fields in the n -type $\text{Zn}_x \text{Sn}_y \text{Cr}_z \text{Se}_4$ Spinel Semiconductors," *Acta Phys. Pol. A*, vol. 116, no. 5, pp. 971–973, 2009.
- [18] E. Malicka, H. Duda, T. Groń, a. Gągor, S. Mazur, and J. Krok-Kowalski, "Thermoelectric power of $\text{CuCr}_x\text{V}_y\text{Se}_4$ p-type spinel semiconductors," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 73, no. 2, pp. 262–268, Feb. 2012.
- [19] M. Hamedoun, Y. Cherriet, A. Hourmatallah, and N. Benzakour, "Exchange integrals and magnetic short range order in the system $\text{CdCr}_2\text{S}_4(1-x)\text{Se}_4x$," *Phys. B*, vol. 304, pp. 382–388, 2001.
- [20] C. Colominas, "Neutron-diffraction CuCr_2Se_4 and CuCr_2Te_4 ," *Phys. Rev.*, vol. 153, no. 2, pp. 558–560, 1967.
- [21] G. M. Tsoi, L. E. Wenger, Y.-H. a. Wang, and a. Gupta, "Magnetic properties of chalcogenide spinel CuCr_2Se_4 nanocrystals," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 322, no. 1, pp. 142–147, Jan. 2010.
- [22] S. Bordács, I. Kézsmárki, K. Ohgushi, and Y. Tokura, "Experimental band structure of the nearly half-metallic $\text{CuCr}_2 \text{Se}_4$: an optical and magneto-optical study," *New J. Phys.*, vol. 12, no. 5, p. 053039, May 2010.
- [23] L. Zhang, L. Ling, J. Fan, R. Li, S. Tan, and Y. Zhang, "3D-Heisenberg ferromagnetic characteristics in CuCr_2Se_4 ," *J. Appl. Phys.*, vol. 109, no. 11, p. 113911, 2011.
- [24] J. B. Goodenough, "TetraHedral-Site Copper in Chalcogenide Spinel," *Solid State Commun.*, vol. 5, no. 8, pp. 577–580, 1967.
- [25] F. K. Lotgering, "Ferromagnetism in spinels: CuCr_2S_4 and CuCr_2Se_4 ," *Solid State Commun.*, vol. 2, pp. 55–56, 1964.

- [26] R. Plumier, F. K. Lotgering, and R. P. van Stapelle, "Magnetic properties of $\text{Cu}_{1/2}\text{In}_{1/2}\text{Cr}_2\text{S}_4$ and some related compounds," *J. Phys.*, vol. 32, no. C-1, pp. 324–325, 1971.
- [27] O. Yamashita, Y. Yamaguchi, I. Nakatani, H. Watanabe, and K. Masumoto, "Polarized Neutron Diffraction Study of a CuCr_2Se_4 Single Crystal," *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 46, no. 4, p. 1145, 1979.
- [28] R. Schöllhorn, "From Electronic/Ionic Conductors to Superconductors: Control of Materials Properties," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 27, no. 10, pp. 1392–1400, 1988.
- [29] F. J. DiSalvo and J. V. Waszczak, "Magnetic properties of copper chalcogenide spinels," *Phys. Rev. B*, vol. 26, no. 5, p. 2501, 1982.
- [30] T. Koyama, H. Sugita, S. Wada, K. Miyatani, T. Tanaka, and M. Ishikawa, "An evidence for a spin gap in copper-thiospinel CuTi_2S_4 ," vol. 288, pp. 1513–1514, 2000.
- [31] P. Barahona, A. Galdamez, F. Lopez-Vergara, V. Manríquez, and O. Peña, "Synthesis and Magnetic Properties of Chromium $\text{Cu}(\text{Cr}_{2-x}\text{Ti}_x)\text{S}_4$ Thiospinels and their Deficient Structures $\text{Cu}_{1-y}[\text{Y}]_y\text{Cr}_{2-x}\text{Ti}_x\text{S}_4$ obtained by copper Extraction," *J. Chil. Chem. Soc.*, vol. 59, p. 2294, 2014.
- [32] P. Barahona, a. Galdámez, F. López-Vergara, V. Manríquez, and O. Peña, "Crystal structure and magnetic properties of titanium-based $\text{CuTi}_2-x\text{M}_x\text{S}_4$ and $\text{CuCr}_2-x\text{Ti}_x\text{Se}_4$ chalcospinels," *J. Solid State Chem.*, vol. 212, pp. 114–120, 2014.
- [33] H.-J. Noh, J.-S. Kang, S. S. Lee, G. Kim, S.-W. Han, S.-J. Oh, J.-Y. Kim, H.-G. Lee, S. Yeo, S. Guha, and S.-W. Cheong, "Valence values of the cations in selenospinel $\text{Cu}(\text{Cr,Ti})_2\text{Se}_4$," *Europhys. Lett.*, vol. 78, no. 2, p. 27004, Apr. 2007.
- [34] "Mercury 1.4.1, Program for visualising and analysing small-molecule crystal structures. Copyright CCDC 2001-2005.," p. 2005, 2005.
- [35] P. for the I. of X. experiments. 38402., "CHECKCELL." .
- [36] K. Belakroum, Z. Ouili, A. Leblanc-Soreau, M. Hemmida, and H.-A. Krug von Nidda, "Magnetic properties of CuCrZrSe_4 ," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 334, pp. 130–135, May 2013.
- [37] P. R. Staszak, J. E. Poetzinger, and G. P. Wirtz, " MgAl_2O_4 ion positions calculated for the F-43m space group," *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 17, p. 4751, 1984.
- [38] S. Reil, H.-J. Stork, and H. Haeuseler, "Structural investigations of the compounds $\text{A}\text{Sc}_2\text{S}_4$ (A=Mn, Fe, Cd)," *J. Alloy. Compd.*, vol. 334, no. 1–

- 2, pp. 92–96, 2002.
- [39] D. P. Williamson and N. W. Grimes, "An x-ray diffraction investigation of sulphide spinels," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 7, p. 1, 1974.
- [40] R. D. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides," *Acta Cryst.*, vol. A 32, p. 751, 1976.
- [41] I. Jendrzewska, P. Zajdel, J. Mroziński, E. Maciążek, T. Goryczka, A. Hanc, and A. Kita, "X-Ray Investigations and Magnetic Properties of $\text{CuCr}_{2-x}\text{Sn}_x\text{Se}_4$ - Compounds," *Solid State Phenom.*, vol. 163, pp. 208–212, 2010.
- [42] E. Guilmeau, D. Berthebaud, P. R. N. Misse, S. Hebert, O. I. Lebedev, D. Chateigner, C. Martin, and A. Maignan, "ZrSe₃-type variant of TiS₃: Structure and thermoelectric properties," *Chem. Mater.*, vol. 26, no. 19, pp. 5585–5591, 2014.
- [43] V. G. Ivanov, M. N. Iliev, Y.-H. a. Wang, and A. Gupta, "Ferromagnetic spinel CuCr_2Se_4 studied by Raman spectroscopy and lattice dynamics calculations," *Phys. Rev. B*, vol. 86, no. 227, pp. 1–6, May 2010.
- [44] K. Wakamura, T. Arai, and K. Kudo, "Lattice Vibrations in Spinel Type Crystals $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_2\text{Se}_4$," *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 40, no. 4, p. 1118, 1976.
- [45] M. Iliev, G. Güntherodt, and H. Pink, "Resonant Raman scattering of CdCr_2Se_4 ," *Solid State Commun.*, vol. 27, no. 9, pp. 863–866, 1978.
- [46] M. N. Iliev, "Raman Scattering of HgCr_2Se_4 ," *Phys. Status Solidi*, vol. 717, no. 86, p. 717, 1978.
- [47] K. Osada, S. Bae, M. Tanaka, H. Raebiger, K. Shudo, and T. Suzuki, "Phonon Properties of Few-Layer Crystals of Quasi-One-Dimensional ZrS_3 and ZrSe_3 ," *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 8, pp. 4653–4659, 2016.
- [48] H. A. Kramers, "L'INTERACTION ENTRE LES ATOMES MAGNETIQUES DANS UN CRISTAL PARAMAGNETIQUE," *Physica*, vol. 1, p. 182, 1934.
- [49] P. W. Anderson, "Antiferromagnetism. Theory of Superexchange Interaction," *Phys. Rev.*, vol. 79, no. 1934, pp. 350–352, 1950.
- [50] D. Pacilé, M. Papagno, M. Lavagnini, H. Berger, L. Degiorgi, and M. Grioni, "Photoemission and optical studies of ZrSe_3 , HfSe_3 , and ZrS_3 ," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 76, no. 15, pp. 1–8, 2007.
- [51] V. Guiot, E. Janod, G. W. Crabtree, and L. Cario, "Control of the Electronic Properties and Resistive Switching in the New Series of Mott

- Insulators GaTa₄Se_{8-y}Tey (0 < y < 6.5)," *Chem. Mater.*, vol. 42, no. 31, p. no-no, 2011.
- [52] M. J. Reisfeld, "Infrared and Raman spectra of the group IIIA hexafluoride ions," *Spectrochim. Acta Part A Mol. Spectrosc.*, vol. 29, no. 10, pp. 1923–1926, 1973.
- [53] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry*. 2009.
- [54] W. Van Bronswyk, J. H. Clark, and L. Maresca, "Infrared Spectra, Laser Raman Spectra, and Force Constants of the Metal-Hexahalo Species R₂MIVX₆, RMVX₆ [R = (C₂H₅)₄N or Cs; MIV = Ti, Zr, or Hf; MV = Nb or Ta; X = Cl or Br], and WCl₆," *Inorg. Chem.*, vol. 8, no. 7, 1969.
- [55] C. Pico Marin, M. L. Lopez Garcia, and M. L. Veiga, "Cristaloquímica de Materiales de la estructura a las propiedades de los sólidos inorgánicos." .
-

Anexo I: Información Complementaria de monocristales

CuCr_{2-x}Sn_xSe₄

Tabla 15: Las coordenadas atómicas y los parámetros de desplazamiento isotrópico equivalentes

Compuesto	Parámetro u del anión	U _{eq} (Å ²)		
		Cu	Metal/Sn	Se
CuCr _{1.7} Sn _{0.3} Se ₄	0.25663(4)	0.0083 (4)	0.0055 (6)	0.0089 (3)
CuCr _{1.5} Sn _{0.5} Se ₄	0.25632(3)	0.0111 (3)	0.0098 (3)	0.0126 (2)

Tabla 16: Distancia de enlace para las fases señaladas

Enlace	Fases	Distancia (Å)
Cu-Se	CuCr _{1.7} Sn _{0.3} Se ₄	2.3832(6)
	CuCr _{1.5} Sn _{0.5} Se ₄	2.3947(6)
	CuCrSnSe ₄	2,4146(11)
Cr/M-Se	CuCr _{1.7} Sn _{0.3} Se ₄	2.5458(3)
	CuCr _{1.5} Sn _{0.5} Se ₄	2.5671(4)
	CuCrSnSe ₄	2,6141(6)

Tabla 17: Ángulos de Enlaces

Enlace	Fases	Angulo
Se-(Cr/Sn)-Se	CuCr _{1.7} Sn _{0.3} Se ₄	180.0°; 93.161°; 86.839°
	CuCr _{1.5} Sn _{0.5} Se ₄	180.0°; 93.009°; 86.991°
	CuCrSnSe ₄	180.0°; 92.590°; 87.410°

$\text{CuCr}_{2-x}\text{Zr}_x\text{Se}_4$

Tabla 18: Las coordenadas atómicas y los parámetros de desplazamiento isotrópico equivalentes

Compuesto	Parámetro u del anión	U_{eq} (Å^2)		
		Cu	Metal/Zr	Se
$\text{CuCr}_{1.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Se}_4$	0.25697(2)	0.0112 (6)	0.0090 (6)	0.0077 (4)
$\text{CuCr}_{1.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Se}_4$	0.25634(2)	0.0162 (6)	0.0135 (5)	0.0107 (4)

Tabla 19: Distancias de enlace

Enlace	Fases	Distancia (Å)
Cu-Se	$\text{CuCr}_{1.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Se}_4$	2.368(9)
	$\text{CuCr}_{1.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Se}_4$	2.3839(8)
Cr/M-Se	$\text{CuCr}_{1.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Se}_4$	2.538(12)
	$\text{CuCr}_{1.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Se}_4$	2.5557(5)

Tabla 20: Ángulos de Enlace

Enlace	Fases	Angulo
Se-(Cr/Zr)-Se	$\text{CuCr}_{1.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Se}_4$	179.8°; 93.32°, 86.5°
	$\text{CuCr}_{1.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Se}_4$	180.0°; 93.169°; 86.831°

Anexo II: Información de cálculos de estados de Oxidación y Calculo de contribución Magnética

Calculo de estado de oxidación posible de las fases y su contribución

magnética.

Formula	Cu(1)	Cu(2)	Cr (3)	Cr(4)	Sn (2)	Sn(4)	Se	Total
CuCr1,7Sn0,3Se4	0,3	1,4	5,1	0	0	1,2	-8	0
CuCr1,7Sn0,3Se4	0,2	1,6	5,1	0	0,1	1	-8	0
CuCr1,7Sn0,3Se4	0,1	1,8	5,1	0	0,2	0,8	-8	0
CuCr1,7Sn0,3Se4	0	2	5,1	0	0,3	0,6	-8	0
CuCr1,7Sn0,3Se4	1	0	2,1	4	0,3	0,6	-8	0
CuCr1,7Sn0,3Se4	1	0	2,4	3,6	0,2	0,8	-8	0
CuCr1,7Sn0,3Se4	1	0	2,7	3,2	0,1	1	-8	0
CuCr1,7Sn0,3Se4	1	0	3	2,8	0	1,2	-8	0
CuCr1,5Sn0,5Se4	0,5	1	4,5	0	0	2	-8	0
CuCr1,5Sn0,5Se4	0,4	1,2	4,5	0	0,1	1,8	-8	0
CuCr1,5Sn0,5Se4	0,3	1,4	4,5	0	0,2	1,6	-8	0
CuCr1,5Sn0,5Se4	0,2	1,6	4,5	0	0,3	1,4	-8	0
CuCr1,5Sn0,5Se4	0,1	1,8	4,5	0	0,4	1,2	-8	0
CuCr1,5Sn0,5Se4	0	2	4,5	0	0,5	1	-8	0
CuCr1,5Sn0,5Se4	1	0	1,5	4	0,5	1	-8	0
CuCr1,5Sn0,5Se4	1	0	1,8	3,6	0,4	1,2	-8	0
CuCr1,5Sn0,5Se4	1	0	2,1	3,2	0,3	1,4	-8	0
CuCr1,5Sn0,5Se4	1	0	2,4	2,8	0,2	1,6	-8	0
CuCr1,5Sn0,5Se4	1	0	2,7	2,4	0,1	1,8	-8	0
CuCr1,5Sn0,5Se4	1	0	3	2	0	2	-8	0
CuCr1,3Sn0,7Se4	0,7	0,6	3,9	0	0	2,8	-8	0
CuCr1,3Sn0,7Se4	0,6	0,8	3,9	0	0,1	2,6	-8	0
CuCr1,3Sn0,7Se4	0,5	1	3,9	0	0,2	2,4	-8	0
CuCr1,3Sn0,7Se4	0,4	1,2	3,9	0	0,3	2,2	-8	0
CuCr1,3Sn0,7Se4	0,3	1,4	3,9	0	0,4	2	-8	0
CuCr1,3Sn0,7Se4	0,2	1,6	3,9	0	0,5	1,8	-8	0
CuCr1,3Sn0,7Se4	0,1	1,8	3,9	0	0,6	1,6	-8	0
CuCr1,3Sn0,7Se4	0	2	3,9	0	0,7	1,4	-8	0
CuCr1,3Sn0,7Se4	1	0	0,9	4	0,7	1,4	-8	0
CuCr1,3Sn0,7Se4	1	0	1,2	3,6	0,6	1,6	-8	0
CuCr1,3Sn0,7Se4	1	0	1,5	3,2	0,5	1,8	-8	0
CuCr1,3Sn0,7Se4	1	0	1,8	2,8	0,4	2	-8	0
CuCr1,3Sn0,7Se4	1	0	2,1	2,4	0,3	2,2	-8	0
CuCr1,3Sn0,7Se4	1	0	2,4	2	0,2	2,4	-8	0
CuCr1,3Sn0,7Se4	1	0	2,7	1,6	0,1	2,6	-8	0
CuCr1,3Sn0,7Se4	1	0	3	1,2	0	2,8	-8	0

Formula	μS [Cu(+1)]:	μS [Cu(+2)]:	μS [Cr(+3)]:	μS [Cr(+4)]:	μS [Sn(+2)]:	μS [Sn(+4)]:	μEq^2 (S)	μEFF (S)
CuCr1,7Sn0,3Se4	0,00	2,10	25,46	0,00	0,00	0,00	27,56	5,25
CuCr1,7Sn0,3Se4	0,00	2,40	25,46	0,00	0,00	0,00	27,86	5,28
CuCr1,7Sn0,3Se4	0,00	2,70	25,46	0,00	0,00	0,00	28,16	5,31
CuCr1,7Sn0,3Se4	0,00	3,00	25,46	0,00	0,00	0,00	28,46	5,33
CuCr1,7Sn0,3Se4	0,00	0,00	10,48	13,99	0,00	0,00	24,47	4,95
CuCr1,7Sn0,3Se4	0,00	0,00	11,98	12,59	0,00	0,00	24,57	4,96
CuCr1,7Sn0,3Se4	0,00	0,00	13,48	11,19	0,00	0,00	24,67	4,97
CuCr1,7Sn0,3Se4	0,00	0,00	14,98	9,79	0,00	0,00	24,77	4,98
CuCr1,5Sn0,5Se4	0,00	1,50	22,47	0,00	0,00	0,00	23,97	4,90
CuCr1,5Sn0,5Se4	0,00	1,80	22,47	0,00	0,00	0,00	24,27	4,93
CuCr1,5Sn0,5Se4	0,00	2,10	22,47	0,00	0,00	0,00	24,57	4,96
CuCr1,5Sn0,5Se4	0,00	2,40	22,47	0,00	0,00	0,00	24,87	4,99
CuCr1,5Sn0,5Se4	0,00	2,70	22,47	0,00	0,00	0,00	25,17	5,02
CuCr1,5Sn0,5Se4	0,00	3,00	22,47	0,00	0,00	0,00	25,47	5,05
CuCr1,5Sn0,5Se4	0,00	0,00	7,49	13,99	0,00	0,00	21,48	4,63
CuCr1,5Sn0,5Se4	0,00	0,00	8,99	12,59	0,00	0,00	21,57	4,64
CuCr1,5Sn0,5Se4	0,00	0,00	10,48	11,19	0,00	0,00	21,67	4,66
CuCr1,5Sn0,5Se4	0,00	0,00	11,98	9,79	0,00	0,00	21,77	4,67
CuCr1,5Sn0,5Se4	0,00	0,00	13,48	8,39	0,00	0,00	21,87	4,68
CuCr1,5Sn0,5Se4	0,00	0,00	14,98	6,99	0,00	0,00	21,97	4,69
CuCr1,3Sn0,7Se4	0,00	0,90	19,47	0,00	0,00	0,00	20,37	4,51
CuCr1,3Sn0,7Se4	0,00	1,20	19,47	0,00	0,00	0,00	20,67	4,55
CuCr1,3Sn0,7Se4	0,00	1,50	19,47	0,00	0,00	0,00	20,97	4,58
CuCr1,3Sn0,7Se4	0,00	1,80	19,47	0,00	0,00	0,00	21,27	4,61
CuCr1,3Sn0,7Se4	0,00	2,10	19,47	0,00	0,00	0,00	21,57	4,64
CuCr1,3Sn0,7Se4	0,00	2,40	19,47	0,00	0,00	0,00	21,87	4,68
CuCr1,3Sn0,7Se4	0,00	2,70	19,47	0,00	0,00	0,00	22,17	4,71
CuCr1,3Sn0,7Se4	0,00	3,00	19,47	0,00	0,00	0,00	22,47	4,74
CuCr1,3Sn0,7Se4	0,00	0,00	4,49	13,99	0,00	0,00	18,48	4,30
CuCr1,3Sn0,7Se4	0,00	0,00	5,99	12,59	0,00	0,00	18,58	4,31
CuCr1,3Sn0,7Se4	0,00	0,00	7,49	11,19	0,00	0,00	18,68	4,32
CuCr1,3Sn0,7Se4	0,00	0,00	8,99	9,79	0,00	0,00	18,78	4,33
CuCr1,3Sn0,7Se4	0,00	0,00	10,48	8,39	0,00	0,00	18,88	4,34
CuCr1,3Sn0,7Se4	0,00	0,00	11,98	6,99	0,00	0,00	18,98	4,36
CuCr1,3Sn0,7Se4	0,00	0,00	13,48	5,60	0,00	0,00	19,07	4,37
CuCr1,3Sn0,7Se4	0,00	0,00	14,98	4,20	0,00	0,00	19,17	4,38

