

**SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS TERNARIOS DE PRASEODIMIO
COMO CANDIDATOS PARA EL EFECTO KONDO CUADRUPOLAR**



YAZMÍN NATALIA QUIJANO ORTEGA

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
POPAYÁN
2017**

**SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS TERNARIOS DE PRASEODIMIO
COMO CANDIDATOS PARA EL EFECTO KONDO CUADRUPOLAR**

YAZMÍN NATALIA QUIJANO ORTEGA

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de Químico

Director: Dr. ALFONSO ENRIQUE RAMIREZ SANABRIA

Departamento de Química - Grupo de Catálisis

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
POPAYÁN
2017**

Nota de Aceptación

Director _____
Dr. ALFONSO ENRIQUE RAMIREZ

Jurado _____
Dr. JAIME MARTIN FRANCO

Jurado _____
Dr. JORGE ENRIQUE RODRIGUEZ

Lugar y fecha de Sustentación: Popayán, 23 de febrero de 2017.

AGRADECIMIENTOS

El autor manifiesta sus agradecimientos a:

El profesor Alfonso E. Ramírez, director de trabajo de grado, por su apoyo y dedicación.

La profesora Robin T. Macaluso, por el espacio y la oportunidad brindada.

Adriana Paola Sotelo, estudiante de doctorado de la Universidad de Texas en Arlington, por su colaboración y acompañamiento a lo largo del proceso.

Los profesores Luis Alfonso Vargas y Sonia Gaona, por sus valiosos aportes.

La Universidad de Texas en Arlington, por sus recursos, espacio y aceptación.

TABLA DE CONTENIDO

LISTA DE FIGURAS.....	iv
LISTA DE TABLAS	vi
LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS	vii
RESUMEN.....	viii
1. INTRODUCCIÓN	1
2. MARCO TEÓRICO	3
2.1. Características físico-químicas de los elementos de tierras raras	3
2.2. Compuestos de tierras raras	4
2.3. Novedosas aplicaciones de los compuestos de tierras raras: Efecto Kondo	7
2.3.1. Generalidades del efecto Kondo y aplicaciones	7
2.3.2. Naturaleza del efecto Kondo	7
2.3.3. Efecto Kondo en compuestos ternarios de tierras raras	9
2.3.4. Efecto Kondo en compuestos ternarios tipo TR-Cu-Ga	11
2.4. Compuestos de tierras raras como materiales ópticos no lineales	12
3. OBJETIVO.....	15
4. SECCIÓN EXPERIMENTAL	16
4.1 Síntesis de compuestos ternarios TR-Cu-Ga	16
4.2. Caracterización estructural.....	18
4.2.1. Difracción de rayos X de monocristal	18
4.2.2. Difracción de rayos X de muestras en polvo	19
4.2.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	19
4.3. Caracterización magnética.....	20
4.3.1. Susceptibilidad magnética y curva de histéresis.....	20
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	23
5.1. Perfil de calentamiento 1	27
5.2. Perfil de calentamiento 2.....	29
5.3. Perfil de calentamiento 3.....	34
5.3.1. Sistema Pr-Cu-Ga.....	38
5.3.2. Sistema Ce-Cu-Ga.....	45
5.3.3. Sistema Nd-Cu-Ga.....	55

6. ANÁLISIS DE LA POSIBILIDAD DE QUE LOS COMPUESTOS TERNARIOS SINTETIZADOS PRESENTEN EFECTO KONDO.....	61
7. CONCLUSIONES	65
8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Comportamiento de la resistencia eléctrica en un metal puro (azul) y en un compuesto que presenta el efecto Kondo (rojo).....	8
Figura 2. Susceptibilidad magnética inversa en función de la temperatura	9
Figura 3. Generación de segundo armónico en un medio no lineal.....	13
Figura 4. Perfiles de calentamiento empleados para la síntesis de compuestos TR-Cu-Ga [23]	17
Figura 5. Limpieza de los cristales con solución de Yodo	18
Figura 6. Dependencia de la susceptibilidad magnética con la variación de temperatura [29]	20
Figura 7. Curvas de magnetización para una sustancia paramagnética (A), diamagnética (B), ferromagnética (C). [30].....	21
Figura 8. Formación del núcleo después de sobrepasar la barrera energética	25
Figura 9. Energía libre del sistema (G) en función del radio del núcleo en formación	25
Figura 10. Deslocalización de los electrones f del lantánido	26
Figura 11. Velocidad de nucleación, aproximación de las partículas a los núcleos críticos	26
Figura 12. Diagrama de saturación – sobresaturación para el perfil de calentamiento 1 ..	27
Figura 13. Muestras en polvo obtenidas a través del perfil de calentamiento 1:.....	28
Figura 14. Difractograma del compuesto CuGa_2 para: Sistema PrCuGa (b) y Sistema CeCuGa (c), obtenidos utilizando el perfil de calentamiento 1.	29
Figura 15. Diagrama de saturación – sobresaturación para el perfil de calentamiento 2..	29
Figura 16. Monocristales obtenidos a través del perfil de calentamiento 2: Cu_4Ga_9 para el sistema PrCuGa (a), Cu_4Ga_9 para el sistema CeCuGa (b) y $\text{Nd Cu}_{5,593}\text{Ga}_{7,293}$ para el sistema NdCuGa (c)	30
Figura 17. Resultados de la caracterización por MEB, para el compuesto Cu_4Ga_9	31
Figura 18. Diagrama de fases Cu-Ga (Tomado de Tikhomirova, <i>et. al</i> (1969))	32
Figura 19. Estructura del compuesto $\text{Nd Cu}_{7,655}\text{Ga}_{5,183}$	33
Figura 20. Diagrama de saturación – sobresaturación para el perfil de calentamiento 3..	34
Figura 21. Mecanismos de crecimiento de superficie, en función de la sobresaturación. [31]	36
Figura 22. Fotografías correspondientes a las superficies de los cristales PrCuGa (A), CeCuGa (B), y NdCuGa (C).....	37

Figura 23. Estructura del compuesto $\text{Pr Cu}_{4,333} \text{Ga}_{6,667}$	38
Figura 24. Resultados de la caracterización por MEB, para el compuesto $\text{PrCu}_{5,75}\text{Ga}_{6,09}$	39
Figura 25. Susceptibilidad magnética en función de la temperatura para el compuesto $\text{Pr Cu}_{4,333} \text{Ga}_{6,667}$	41
Figura 26. Magnetización en función del campo magnético para el compuesto $\text{Pr Cu}_{4,333} \text{Ga}_{6,667}$	45
Figura 27. Diferencia en volumen de celda unitaria para los compuestos sintetizados con cerio y praseodimio.....	46
Figura 28. Variación del volumen de celda en función del elemento lantánido empleado.	46
Figura 29. Estructura del compuesto $\text{CeCu}_{6,09}\text{Ga}_{6,78}$	47
Figura 30. Poliedros que constituyen el tipo de estructura NaZn_{13} ^[47]	48
Figura 31. Poliedros conectados en la estructura NaZn_{13} ^[47]	48
Figura 32. Susceptibilidad magnética en función de la temperatura para el compuesto $\text{CeCu}_{6,09}\text{Ga}_{6,78}$	51
Figura 33. Interacción entre átomos de cerio a través de los electrones de conducción ..	52
Figura 34. Magnetización en función de la temperatura para el compuesto $\text{CeCu}_{6,09}\text{Ga}_{6,78}$	53
Figura 35. Magnetización en función del campo magnético para el compuesto $\text{CeCu}_{6,09}\text{Ga}_{6,78}$	54
Figura 36. Estructura del compuesto $\text{Nd Cu}_{5,593} \text{Ga}_{7,293}$	55
Figura 37. Susceptibilidad magnética en función de la temperatura para el compuesto $\text{NdCu}_{5,593}\text{Ga}_{7,293}$	57
Figura 38. Magnetización en función del campo magnético para el compuesto $\text{NdCu}_{5,593}\text{Ga}_{7,293}$	59
Figura 39. Relación entre resistencia eléctrica y magnetización ^[53]	62
Figura 40. Ordenamiento magnético de espines apantallados por electrones de conducción, antes y después de aplicar un campo externo	63

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Compuestos Pr-Cu-Ga reportados en la literatura.....	12
Tabla 2. Pesos empleados para la preparación de los compuestos TR-Cu-Ga.....	17
Tabla 3. Composiciones obtenidas para el sistema TR-Cu-Ga	23
Tabla 4. Parámetros de celda unitaria para el compuesto $\text{Nd Cu}_{7.655} \text{Ga}_{5.183}$	33
Tabla 5. Parámetros de celda unitaria para los sistemas TR-Cu-Ga, obtenidos mediante el perfil de calentamiento 3	38
Tabla 6. Resultados del análisis con MEB correspondientes a $\text{PrCu}_{5.75}\text{Ga}_{6.09}$	40
Tabla 7. Resultados de la susceptibilidad magnética inversa para $\text{Pr Cu}_{4.333} \text{Ga}_{6.667}$	42
Tabla 8. Ocupancia y longitudes de enlace en $\text{CeCu}_{6.09}\text{Ga}_{6.78}$	49
Tabla 9. Resultados de la susceptibilidad magnética inversa para $\text{CeCu}_{6.09}\text{Ga}_{6.78}$	52
Tabla 10. Compuestos Nd-Cu-Ga reportados en la literatura.....	56
Tabla 11. Resultados de la susceptibilidad magnética inversa para $\text{NdCu}_{5.593}\text{Ga}_{7.293}$	58
Tabla 12. Resumen de resultados estructurales y magnéticos obtenidos para los sistemas TR-Cu-Ga sintetizados en este trabajo	61

LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

- i. **TR:** Tierra rara
- ii. **Ln:** Lantánido
- iii. **RKKY:** Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida.
- iv. **T_K:** Temperatura Kondo
- v. **T_C:** Temperatura de Curie
- vi. **T_N:** Temperatura de Neel
- vii. **DRX:** Difracción de rayos X.
- viii. **EED:** Espectrofotómetro de rayos X de energía dispersiva
- ix. **MEB:** Microscopía electrónica de barrido
- x. **DMF:** Dimetilformamida
- xi. **CCC:** Cubico centrado en las caras
- xii. **CEC:** Campo eléctrico cristalino
- xiii. **C(T):** Capacidad calorífica
- xiv. **χ:** Susceptibilidad magnética
- xv. **Cc:** Constante de Curie
- xvi. **Θ:** Temperatura de Curie-Weiss
- xvii. **μ:** Momento magnético
- xviii. **H:** Campo magnético externo
- xix. **Oe:** Oersted (intensidad de campo magnético)
- xx. **γ:** Coeficiente de Sommerfeld
- xxi. **ICSD:** Inorganic crystal structure database (*base de datos de estructuras cristalinas inorgánicas*)

RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados más importantes de la síntesis y caracterización estructural de compuestos ternarios de la forma TR-Cu-Ga (TR: Pr, Ce y Nd), procesos que se llevaron a cabo en la Universidad de Texas en Arlington. A los compuestos sintetizados se les realizó un estudio magnético que permitió encontrar evidencias que presagian, que estas muestras presentan un fenómeno poco usual, denominado efecto Kondo, relacionado con la resistencia eléctrica y las propiedades magnéticas del compuesto.

La caracterización estructural de las muestras se llevó a cabo mediante dos técnicas. En primer lugar, los resultados de difracción de rayos X (DRX) mostraron que los compuestos presentan la siguiente composición: Pr Cu_{4,333} Ga_{6,667}, Ce Cu_{6,09} Ga_{6,78}, Nd Cu_{7,655} Ga_{5,183}, Nd Cu_{5,593} Ga_{7,293}. En segundo lugar, los estudios con microscopía electrónica de barrido, (MEB) permitieron realizar un análisis elemental, y además, examinar la topografía de los cristales sintetizados.

Finalmente, se realizaron estudios magnéticos (susceptibilidad e histéresis) a los sistemas obtenidos. A partir de la relación que se evidenció entre magnetismo y resistencia eléctrica, se puede afirmar que el fenómeno Kondo está presente en cada uno de los compuestos sintetizados.

1. INTRODUCCIÓN

Con el fin de desarrollar nuevos materiales que permitan mejores condiciones de vida a la sociedad, y que puedan exhibir fenómenos físicos particulares, generando impacto en la ciencia, es fundamental sintetizarlos y evaluar sus propiedades fisicoquímicas, entre ellas sus propiedades eléctricas y magnéticas. Entre estos materiales, se destacan los compuestos ternarios con base en tierras raras y metales de transición, dado que la interacción entre los electrones de conducción del metal y los electrones f de las tierras raras puede dar lugar a la aparición de fenómenos fascinantes como el efecto Kondo, de interés para esta investigación. En el presente documento se registran los principales resultados de la investigación, que permitieron abordar el estudio de este fenómeno.

En la primera sección se presenta una revisión bibliográfica de compuestos ternarios que presenten el efecto Kondo, indicando sus características fisicoquímicas y destacando las principales propiedades eléctricas y magnéticas en cada uno de ellos. Con base en estos antecedentes se decidió sintetizar compuestos ternarios con base en praseodimio, que presenten la estructura NaZn_{13} , ya que ésta favorece la aparición del fenómeno. Adicionalmente, se propone la sustitución de praseodimio por cerio y neodimio, con el propósito de establecer cómo afecta el cambio de elemento de tierra rara en las propiedades del sistema TR-Cu-Ga.

Posteriormente, en la segunda sección, se indican el objetivo general y los objetivos específicos fijados para el desarrollo de esta investigación.

Seguidamente, en la sección experimental se describe el método de síntesis empleado, flujo metálico, considerando las ventajas que este presenta frente a otras técnicas tradicionales. Se hace mención de los 3 perfiles de calentamiento evaluados para obtener los cristales de la mejor calidad, etapa de síntesis importante que determina los compuestos a los que se les debe realizar la medición de las propiedades físicas y así evidenciar la manifestación del efecto Kondo en los mismos.

A continuación, en los resultados y discusión, se explica porque el perfil de calentamiento 3 es el seleccionado para la síntesis de compuestos ternarios TR-Cu-Ga. Adicionalmente, se discuten los resultados correspondientes a la caracterización estructural y magnética para cada uno de los sistemas, encontrándose que adoptan el tipo de estructura NaZn_{13} , que facilita un ordenamiento magnético débil.

Posteriormente, en la última sección se realizó la evaluación del efecto Kondo en los compuestos. Para finalizar, en la sección de conclusiones se indican los resultados más relevantes de este trabajo y que generan un nuevo conocimiento en la temática central de esta investigación.

2. MARCO TEÓRICO

2.1. Características físico-químicas de los elementos de tierras raras ^[1]

Las tierras raras o lantánidos son los elementos con número atómico comprendido entre 58 (Ce) y 71 (Lu), donde los orbitales 4f se llenan gradualmente desde 1 hasta 14, perteneciendo al período seis de la tabla periódica. Se caracterizan por presentar comportamiento químico análogo, a diferencia del comportamiento físico, que es diferente para cada uno de ellos.

Uno de los aspectos más singulares e importantes de la estructura electrónica de las tierras raras es la naturaleza altamente localizada de los orbitales 4f, ya que no se superponen con átomos vecinos, y en su lugar están protegidos por los orbitales 5s y 5p; es decir, están encerrados en una nube electrónica. Como resultado, los iones de tierras raras en el estado sólido tienden a presentar la misma estructura electrónica que los iones libres, ya que los electrones 4f están aislados de la influencia de los ligandos y del campo cristalino, lo cual influye directamente en las propiedades ópticas y magnéticas del sólido correspondiente.

La química de los elementos de tierras raras está íntimamente relacionada con sus configuraciones electrónicas. Mientras que hay únicamente dos electrones en el orbital más externo ($6s^2$), los lantánidos pierden un electrón adicional 4f para formar los iones Ln^{3+} , ya que la pérdida de este tercer electrón contrae la capa 4f y permite estabilizar el ion. De acuerdo a lo anterior, y al ser especies electrónicamente deficientes, los iones lantánidos son considerados como ácidos de Lewis duros. Para estos iones trivalentes, el radio iónico disminuye con el aumento del número atómico. Este efecto se conoce como "contracción lantánida" e ilustra el carácter interno de los orbitales 4f que no se expanden con la adición de electrones; por el contrario, están dominados por la atracción del núcleo cada vez más cargado y por lo tanto se contraen con el número atómico creciente.

Conociendo las propiedades generales de estos elementos, a continuación se presentan las características más importantes de los tres primeros elementos en la serie lantánida, a partir de los cuales se desarrolló esta investigación.

- Cerio: Es el elemento más abundante del grupo de las tierras raras y se considera buen conductor del calor y la electricidad. Sus electrones están dispuestos en la configuración $[\text{Xe}] 4f^1 5d^1 6s^2$, de los cuales los cuatro electrones externos son electrones de valencia. El caso del cerio es particular, ya que además de presentar estado de oxidación trivalente, también puede adquirir la forma Ce^{4+} , gracias a que es el primer elemento en la serie de los lantánidos, donde la carga nuclear es todavía lo suficientemente baja y permite la eliminación del cuarto electrón de valencia.
- Praseodimio: Es un metal blando, plateado, maleable y dúctil, con configuración electrónica $[\text{Xe}] 4f^3 6s^2$. Como la mayoría de los elementos de tierras raras, el praseodimio forma iones trivalentes Pr^{3+} muy estables. A diferencia de otros lantánidos, que muestran ordenamiento antiferromagnético y/o ferromagnético a bajas temperaturas, el praseodimio es paramagnético incluso a temperaturas cercanas a 1 K. Posee un radio iónico de 99 pm, menor en comparación al radio del cerio (102 pm), lo cual es consistente con el fenómeno de contracción lantánida.
- Neodimio: Con configuración electrónica $[\text{Xe}] 4f^4 6s^2$ y apariencia plateada, es considerado uno de los metales de tierras raras más reactivos, motivo por el cual se oxida rápidamente al tener contacto con el aire. Es un elemento bastante electropositivo, y reacciona rápidamente con el agua para formar hidróxido de neodimio (III), al igual que sucedería con los anteriores elementos. Como es de esperar, gracias al fenómeno de contracción lantánida, posee el menor radio iónico de los tres elementos (98.3 pm).

2.2. Compuestos de tierras raras

- Aplicaciones:

Las tierras raras han sido sin duda alguna, los elementos que mayor incidencia han tenido en la preparación de nuevos materiales durante las últimas décadas. Por ello, no resulta extraño que una gran mayoría de dispositivos que utilizamos en la vida cotidiana, incluyan en su composición elementos de tierras raras, y como ejemplo de ello cabe mencionar:

materiales ópticos, automóviles, imanes permanentes, catalizadores, etc. [2]. A continuación se describen en detalle las aplicaciones más representativas.

-Magnetos permanentes: Los imanes más fuertes del mundo son elaborados empleando aleaciones de metales de transición y tierras raras, un ejemplo de ello es la aleación neodimio-hierro-boro ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$). Los fuertes campos magnéticos ejercidos por estos materiales permiten la miniaturización de motores eléctricos y generadores, ya que a pesar de ser tan pequeños, la fuerza ejercida por estos imanes es bastante fuerte. En este sentido cabe mencionar, que los automóviles modernos utilizan hasta 100 imanes, principalmente en motores y algunos en sensores [1].

-Catalizadores: Las tierras raras juegan un papel muy importante en diferentes procesos catalíticos, y casi la mitad del consumo total de estos elementos se utiliza en la preparación de este tipo de materiales. Los dos procesos catalíticos más importantes en los que las tierras raras están involucradas son: craqueo de hidrocarburos en el proceso de refinamiento del petróleo y el uso en los denominados catalizadores de tres vías, utilizados en los tubos de escape de los automóviles [1], [2].

-Usos en materiales ópticos: Los materiales ópticos constituyen un amplio grupo que se puede clasificar en los siguientes tipos: luminiscentes, láseres, pigmentos y fibra óptica. En la preparación de los mismos las tierras raras son los elementos responsables de las propiedades que presentan. Por ejemplo, el neodimio es utilizado en la elaboración de láseres YAG ($\text{Nd}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$), considerados como una excelente fuente de radiación monocromática de alta intensidad. En el caso del praseodimio, compuestos como $\text{Zr}_{1-x}\text{Pr}_x\text{SiO}_4$ (Pr: 3%), son considerados como uno de los mejores pigmentos en la industria cerámica [2].

- Métodos utilizados para obtener estos compuestos

La síntesis de estos compuestos se puede realizar de diferentes formas, empleando desde técnicas simples y económicas hasta procesos sofisticados en donde el tiempo de cristalización puede tardar minutos, horas, días y hasta meses [3]. Con base en esto, el crecimiento de los sólidos se puede clasificar en tres categorías: crecimiento en sólido: (transformación de fase sólida a sólida), crecimiento en vapor (transformación de vapor a fase sólida) y crecimiento en líquido (transformación de líquido a fase sólida) [4].

El crecimiento en estado sólido requiere difusión atómica en el sólido cristalino, sin embargo presenta un inconveniente y es que incluso a altas temperaturas, la velocidad de difusión suele ser muy baja. Por esta razón, esta técnica rara vez se emplea para producir cristales grandes. El mismo problema sucede empleando crecimiento con vapor, que a pesar de ser una técnica versátil, usualmente da lugar a la formación de cristales pequeños.

A diferencia de los casos anteriores, el crecimiento en líquido ha sido muy aprovechado gracias a que permite la formación de cristales grandes. Esta técnica se divide en dos clases, dependiendo de si el líquido implicado tiene los mismos componentes que el cristal obtenido (una mezcla fundida) o incluye componentes adicionales a los contenidos en el cristal (una solución). La solución tiene la ventaja de que permite emplear temperaturas más bajas y además, permite obtener cristales con caras bien desarrolladas, convirtiendo a este método en una buena opción para la preparación de compuestos de tierras raras.

Existen diferentes métodos para emplear la técnica de la solución. Por ejemplo, el crecimiento con “flujo” o solvente metálico, cuyos beneficios incluyen control cinético y termodinámico de la formación del producto, además de que es posible obtener monocristales libres de defectos ^[5]. Ahora bien, para que la cristalización ocurra, se requiere de los fenómenos de nucleación y crecimiento. Tanto la formación de los núcleos, como su crecimiento, tienen una fuerza impulsora que es la sobresaturación química, condición que se puede alcanzar con el proceso de enfriamiento ^[3].

La nucleación es el proceso donde las especies químicas que se forman en el sistema sobresaturado, debido a cambios en composición y/o temperatura, interaccionan entre sí mediante enlaces tipo Van der Waals y puente de hidrógeno para formar agrupaciones conocidas como “embriones”. Estos embriones pueden existir momentáneamente porque, además de las fuerzas atractivas y repulsivas entre las moléculas, existe otra fuerza destructiva de las moléculas del solvente actuando sobre los embriones formados. El proceso de construcción solamente puede ocurrir en regiones de muy alta concentración, y muchos de estos embriones se disuelven debido a su extrema inestabilidad, sin embargo cuando estos alcanzan un tamaño crítico se consolidan como núcleos, unidades estables e irreversibles, alrededor de las cuales continúa el crecimiento del cristal. Una vez formado el núcleo, el proceso de crecimiento básicamente ocurre en dos pasos:

difusión de los iones o moléculas a la superficie del cristal en crecimiento y la deposición de estos sobre la superficie ^[6].

2.3. Novedosas aplicaciones de los compuestos de tierras raras: Efecto Kondo

2.3.1. Generalidades del efecto Kondo y aplicaciones

La investigación y el desarrollo de nuevos materiales, sintetizados a base de elementos de tierras raras y con composición creciente (ternaria), se han convertido en una herramienta innovadora en la ciencia moderna, ya que esta clase de compuestos presentan distintas particularidades que los hacen atractivos, dando lugar a la aparición de diferentes fenómenos en el material.

Entre estos fenómenos, sobresale el efecto Kondo, que a pesar de haber surgido hace varias décadas, no es muy conocido, por lo cual continúa generando un interés especial en la comunidad científica y sigue siendo objeto de investigación hoy en día. Es por ello que el estudio de este tipo de fenómenos brinda la posibilidad de encontrar nuevos materiales con propiedades físicas poco comunes, y que podrían ser empleados en la industria tecnológica como semiconductores, más específicamente en la elaboración de diferentes dispositivos: memorias de computadoras (transistores), sensores de temperatura (termistores), entre otros.

2.3.2. Naturaleza del efecto Kondo ^[7]

A pesar de que es un fenómeno raramente observado, el efecto Kondo se considera de gran importancia, ya que permite dar explicación al comportamiento eléctrico y magnético que adquieren algunos materiales a baja temperatura. El efecto hace referencia al aumento de la resistencia eléctrica de metales no magnéticos *dopados con impurezas magnéticas* a medida que el material se enfría, más específicamente cuando la temperatura se aproxima al cero absoluto. En otras palabras, el efecto se produce cuando los electrones de conducción del metal apantallan los electrones de las impurezas magnéticas, ocasionando dos efectos simultáneos; por una parte la apertura de una banda gap en el material, propiciando un incremento en la resistencia eléctrica, y por otra, debilitamiento de la interacción entre átomos magnéticos, produciendo una baja magnetización ante la aplicación de un campo magnético externo.

Lo anterior se ilustra en la **Figura 1**, en la curva azul se observa como la resistencia eléctrica de un metal puro decrece a medida que la temperatura disminuye, ya que los electrones se pueden movilizar más fácilmente a través de un cristal metálico cuando las vibraciones térmicas de los átomos son pequeñas; sin embargo, la resistencia se estabiliza en un valor constante debido a efectos estáticos en el material. La curva roja permite apreciar que este comportamiento cambia drásticamente cuando se adicionan átomos magnéticos, ya que, en lugar de estabilizarse, la resistencia eléctrica se incrementa a partir de cierta temperatura conforme el material se enfría. Esta temperatura se conoce como la temperatura Kondo (T_K) y es la que valida la transición del comportamiento metálico al comportamiento aislante en el compuesto.

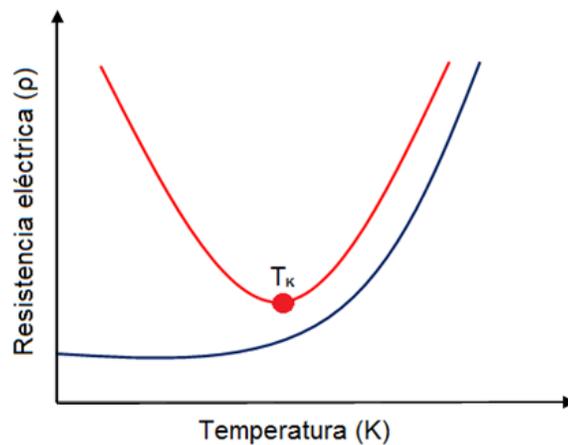


Figura 1. Comportamiento de la resistencia eléctrica en un metal puro (azul) y en un compuesto que presenta el efecto Kondo (rojo)

Para estudiar el comportamiento magnético del material producido por el efecto Kondo, se utiliza la susceptibilidad magnética, siendo necesario conocer la temperatura de transición del material hacia el ordenamiento ferromagnético o antiferromagnético, temperatura de Curie (T_C) ó temperatura de Neel (T_N) respectivamente. Además, con el intercepto de la gráfica (θ), es posible deducir la fuerza de la interacción entre átomos o impurezas magnéticas y a su vez la fuerza de la interacción con el campo magnético aplicado. Estos parámetros se pueden apreciar en la **Figura 2**.

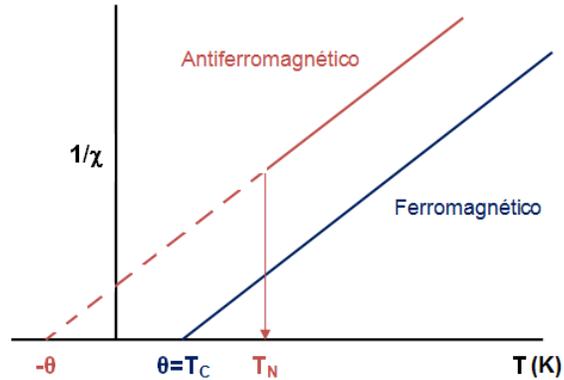


Figura 2. Susceptibilidad magnética inversa en función de la temperatura

Es usual que con las fuertes interacciones electrónicas también se produzca una alta capacidad calorífica electrónica ($C=\gamma T$), que se evidencia en un coeficiente de Sommerfeld alto ($\gamma \approx 100 \text{ mJ/mol K}^2$). Este valor se determina mediante la capacidad calorífica a bajas temperaturas, donde se omite la contribución de los fonones o vibraciones de la red cristalina ($C=\beta T^3$) [8]:

$$C = \gamma T + \beta T^3$$

Como se mencionó con anterioridad, el efecto Kondo es poco usual, no obstante, considerando que se produce gracias a la interacción entre electrones de átomos magnéticos y electrones de conducción de átomos no magnéticos, el fenómeno podría ser investigado en compuestos sintetizados con base en elementos de tierras raras y usando como metal el cobre, un elemento no magnético.

2.3.3. Efecto Kondo en compuestos ternarios de tierras raras

Los compuestos de tierras raras comúnmente presentan efectos magnéticos propiciados por la existencia de electrones en los orbitales 4f, condición que ha permitido investigar los cambios de las propiedades magnéticas generados por los electrones f al ser sometidos a interacciones con otros elementos. Ahora bien, la combinación de elementos de tierra rara con metales de transición, frecuentemente ocasiona propiedades físicas muy interesantes. Entre este grupo de materiales, los compuestos ternarios preparados de la forma TR-M-X (TR: tierra rara, M: elemento de transición, X: elemento del bloque principal) son considerados de aplicación potencial, gracias a las múltiples formas en las

cuales cristalizan; estos compuestos ternarios presentan propiedades magnéticas y eléctricas versátiles, dando lugar a fenómenos como el efecto Kondo^[9].

Por ejemplo, en el compuesto ternario CeCuGa₃, con estructura tipo BaNiSn₃, se presenta un incremento en la resistencia eléctrica para temperaturas menores a T_K=10 K aproximadamente, por lo cual se deduce que el fenómeno está presente en el material. El compuesto se caracteriza porque presenta ordenamiento antiferromagnético, lo cual se corrobora a través de la temperatura de transición (T_C= 0,4 K), y un alto valor del coeficiente de Sommerfeld (γ =72 mJ/mol K²), lo cual es consistente con las fuertes interacciones electrónicas producidas por el efecto^[10].

En el caso del compuesto CeCuAl₁₂, que posee la estructura tipo ThMn₁₂, también se observa comportamiento antiferromagnético (T_N= 2 K) y un alto coeficiente de Sommerfeld (γ =390 mJ/mol K²), gracias a las fuertes interacciones entre electrones 4f y electrones de conducción. De la misma forma que en el caso anterior, a baja temperatura el compuesto presenta un incremento en la resistencia eléctrica, siendo una evidencia clara de la manifestación del efecto Kondo en este material^[11].

Adicionalmente, se destaca el efecto Kondo en el compuesto antiferromagnético CeCuGa, que adopta una estructura tipo CeCu₂, lo cual se evidencia con el incremento de la resistencia eléctrica para temperaturas por debajo de T_K=30 K, y con un valor del coeficiente de Sommerfeld de γ =70 mJ/mol K² para este compuesto^[12].

El estudio del efecto en compuestos ternarios de neodimio es bastante limitado. Entre los pocos estudios realizados, se encuentra el reporte para el compuesto Nd₂PdGa₁₂, que adopta la estructura tipo Sm₂NiGa₁₂. El compuesto presenta comportamiento antiferromagnético, sin embargo, posee un coeficiente de Sommerfeld muy bajo, y además, no se observa ningún cambio en la resistencia eléctrica del material, lo cual indica que el compuesto no manifiesta este tipo de fenómeno^[13].

En cuanto al praseodimio, los compuestos ternarios son mucho más difíciles de sintetizar, debido a la alta estabilidad que caracteriza al ión Pr³⁺. Por tal motivo, es mucho más complejo obtener un compuesto ternario con el tipo de estructura adecuada que permita investigar el efecto. Un ejemplo de lo anterior, es el caso del compuesto ternario Pr (Cu, Al)₁₂, que cristaliza en una estructura tipo ThMn₁₂. En este caso no se observan cambios en la resistencia eléctrica a bajas temperaturas, por lo cual se infiere que el

efecto Kondo no se produce en este material ^[11]. A partir de este resultado se deduce que este tipo de estructura no favorece la aparición del fenómeno. De la misma manera, se reportan compuestos ternarios como PrCu_2Si_2 y PrCu_2Ge_2 , que, cuando se evalúa la resistencia eléctrica en cada uno de ellos, tampoco se observan cambios significativos en todo el rango de temperatura empleado ^[14]. Una vez más, se podría concluir que el tipo de estructura no estaría favoreciendo la presencia del efecto en el material.

Muy por el contrario, en el compuesto ternario $\text{Pr}(\text{Cu}, \text{Ga})_{12,85}$, sí se observa una alta resistividad eléctrica a baja temperatura, hecho directamente asociado con el efecto Kondo. El tipo de estructura que presenta este compuesto (**NaZn₁₃**) se caracteriza por ser un sistema con electrones altamente correlacionados, es decir, presenta una fuerte interacción entre los electrones f del praseodimio y los electrones de conducción del cobre a bajas temperaturas, hecho que hace posible la aparición del efecto Kondo. Además del incremento en la resistencia eléctrica, también se observa que el compuesto presenta comportamiento antiferromagnético ($\theta = -1,27 \text{ K}$) y un alto coeficiente de Sommerfeld ($\gamma = 100 \text{ mJ/mol K}^2$), que corresponde a sistemas con electrones fuertemente correlacionados, como lo es este tipo de estructura ^[15].

Todo lo anterior corrobora la importancia del tipo de estructura que presenta el material para que se presente el efecto Kondo, especialmente si se trata de compuestos ternarios de praseodimio. Con base en esto se podría decir considerar que, tanto el tipo de estructura **NaZn₁₃** como la combinación Pr-Cu-Ga, podrían propiciar la formación de una matriz adecuada para evaluar el efecto Kondo.

2.3.4. Efecto Kondo en compuestos ternarios tipo TR-Cu-Ga

Como se mencionó anteriormente, los reportes del efecto Kondo en compuestos ternarios de praseodimio son escasos, sin embargo, se conoce que la combinación TR-Cu-Ga con el tipo de estructura **NaZn₁₃**, es una matriz potencial, y podría dar información sobre este efecto. Considerando este hecho, se realizó una búsqueda en la base de datos cristalográfica inorgánica ICSD y se encontró que, actualmente existen solo 6 compuestos reportados con base en praseodimio, cobre y galio; sin embargo, en la mayoría de estos trabajos no se han realizado estudios de comportamiento eléctrico y magnético, lo cual genera una motivación para explorar este grupo de compuestos ternarios. Los resultados más relevantes de este sistema de materiales se presentan en la **Tabla 1**.

Tabla 1. Compuestos Pr-Cu-Ga reportados en la literatura

Compuesto reportado	Parámetros de red cristalina a-b-c (Å: angstrom)	Grupo espacial
$\text{Pr}_2 \text{Cu}_3 \text{Ga}_5$	4.243 - 4.243- 10.28	I 4/mmm
$\text{Pr}_2 (\text{Cu Ga}_3)$	4.427- 4.427 - 7.667	P63/mmc
$\text{Pr} (\text{Cu}_{0.8} \text{Ga}_{1.2})$	4.490 - 7.423 - 7.512	Imma
Pr Cu Ga_3	4.217 - 4.217 - 10.370	I 4/mmm
$\text{Pr} (\text{Cu}_{2.57} \text{Ga}_{10.283})$	a=b=c= 11.811	Fm -3c
$\text{Pr} (\text{Ga}_{10.283} \text{Cu}_{2.5})$	6.078 - 6.078 - 15.368	P4/nbmZ

De los compuestos indicados en la tabla 1, solo en el $\text{Pr} (\text{Cu}_{2.57} \text{Ga}_{10.283})$, con la estructura tipo NaZn_{13} , hay reportes acerca del efecto ^[5]. En cuanto a su síntesis, se encuentra que es posible obtener este tipo de estructura a partir de cualquier relación estequiométrica milimolar del rango 1:3:20 - 1:11:20 de los precursores, empleando flujo metálico como método de síntesis. En cuanto al estudio del efecto, al evaluar la resistividad en función de la temperatura se encuentra que el compuesto presenta un mínimo de resistividad alrededor de $T_K=10$ K, temperatura por debajo de la cual se produce un incremento, lo cual corresponde con la formación de un estado donde los electrones f del praseodimio se vuelven itinerantes y sus orbitales, se hibridizan con los orbitales de los electrones de conducción, dando lugar a que se presente el fenómeno Kondo en el material ^[5].

2.4. Compuestos de tierras raras como materiales ópticos no lineales

Los materiales no-lineales son aquellos que producen modificación en alguna de las propiedades características ondulatorias de la luz, como consecuencia de la interacción entre el material y la onda electromagnética incidente. Este tipo de fenómenos no son evidentes cuando la fuente de radiación es poco intensa y dispersa, por lo que su contribución en los fenómenos ópticos cotidianos es prácticamente imperceptible. Sin embargo, con el empleo de dispositivos láser, es posible contar con una fuente de luz de alta intensidad, dando lugar a la observación de efectos ópticos no-lineales, ya que los campos electromagnéticos del láser son capaces de perturbar la unión que tienen los electrones con cada uno de los átomos en el material utilizado ^[16].

La respuesta óptica de un material a una onda aplicada se puede describir mediante la polarización $P(t)$:

$$P(t) = \chi^1 E(t) + \chi^2 E^2(t) + \chi^3 E^3(t) \dots$$

Donde $E(t)$ corresponde al campo eléctrico aplicado y χ la susceptibilidad óptica. Como se puede observar en la ecuación, existen fenómenos cuya magnitud depende del cuadrado, cubo y órdenes superiores de la intensidad del campo eléctrico; sin embargo, a mayor orden de magnitud del fenómeno, se requiere más intensidad en el haz incidente, siendo una limitación para su desarrollo. Es precisamente por esto, que el fenómeno más estudiado en la óptica no lineal es la generación de segundo armónico (GSA), un proceso de segundo orden $P(t) = (\chi^2)E^2(t)$ [16].

La aplicación de este fenómeno permite producir haces de láser con el doble de frecuencia (mayor energía) del haz original. Así, dos fotones incidentes de frecuencia ω se destruyen, y simultáneamente conforman uno nuevo con el doble de la frecuencia inicial (2ω). Con este proceso se pretende transformar un láser de frecuencia fija a una región espectral diferente, tal como se ilustra en la **Figura 3**.

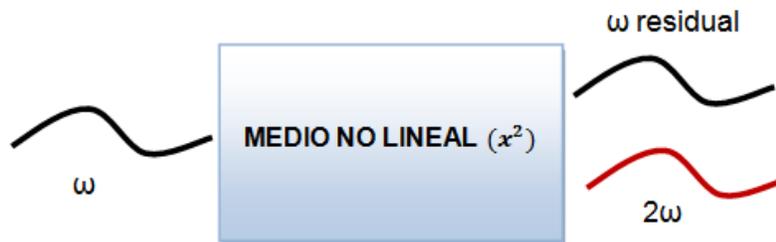


Figura 3. Generación de segundo armónico en un medio no lineal

De esta forma, la aplicación de cristales que presenten GSA, permitiría trabajar con dispositivos láser de una forma mucho más versátil, ya que podrían ser empleados con un mejor desempeño en el IR mediante la modificación de la intensidad del haz incidente. No obstante, hay que considerar que solamente los cristales con ausencia de un centro de inversión (*compuestos no centrosimétricos*) pueden tener susceptibilidad de segundo orden (χ^2), y por consiguiente dar lugar a este fenómeno [17]. Para obtener materiales no centrosimétricos debe producirse una distorsión que obligue al elemento central, a desplazarse del centro del complejo.

Entre el gran número de estrategias que se han empleado para producir materiales no centrosimétricos, se destaca el uso de cationes susceptibles a ser desplazados del centro de sus respectivos poliedros de coordinación. Para tal fin, generalmente se deben emplear cationes que cumplan una de las siguientes condiciones: configuración electrónica d^0 , ó pares de electrones ns^2 sin compartir.

En este sentido, es de destacar algunos antecedentes sobre compuestos ternarios a base de tierras raras (como praseodimio) y metales, como materiales de aplicación potencial para la generación armónica de segundo. Por ejemplo, en el compuesto reportado $Ln_8Sb_2S_{15}$ ($Ln = Pr, La, Nd$), se encuentra que el material sintetizado permite incrementar la intensidad del laser 1,2 veces más en comparación al material comercialmente empleado en el infrarrojo ($AgGaS_2$). Por otra parte, en el compuesto $TR_3Sb_{0.33}SiS_7$ ($TR = Pr$ ó La) se encuentra que el material presenta una generación de segundo armónico 0,5 veces mayor en comparación al material $AgGaS_2$, que se emplea como material de referencia, de la misma forma que en el caso anterior ^{[18], [19]}.

En ambos casos, el antimonio posee un par de electrones sin compartir, ya que se encuentra con estado de oxidación Sb^{3+} , y por consiguiente presenta configuración electrónica $[Kr] 4d^{10} 5s^2$, con la cual se favorece la formación del par electrónico libre. De esta forma, es posible que se genere una distorsión en la molécula, ya que los átomos que rodean al antimonio presentan repulsión con el par electrónico sp ; además, este tipo de estructura contiene pirámides trigonales de la forma $[SbS]^{3-}$ separadas por iones de tierras raras como praseodimio, que en conjunto favorecen una estructura no centrosimétrica, y así mismo la aplicación del compuesto en procesos ópticos no lineales, más específicamente en el mejoramiento de la intensidad del láser mediante la generación de segundo armónico.

Otros materiales preparados a base de tierras raras y metales como TR_4GaSbS_9 ($TR = Pr, Nd, Sm, Gd-Ho$) presentan la misma característica de compuestos no centrosimétricos, que los convierte en medios no lineales de aplicación potencial para la GSA, de la misma forma que en los casos anteriores ^[20].

En general se podría decir que los complejos de lantánidos, más específicamente, los que son empleados en el infrarrojo cercano, presentan potencial aplicación como materiales para mejorar la calidad de los dispositivos láser.

3. OBJETIVO GENERAL

Evaluar la capacidad de compuestos ternarios de praseodimio sintetizados en el laboratorio, como candidatos para el efecto Kondo.

4. SECCIÓN EXPERIMENTAL

4.1. Síntesis de compuestos ternarios TR-Cu-Ga

La elección del método empleado para la síntesis de monocristales de buena calidad es de gran importancia, ya que a través de él se pueden obtener muestras con la calidad requerida para llevar a cabo una caracterización estructural adecuada, así como mediciones de sus propiedades físicas. En este sentido, el flujo metálico representa una gran alternativa para obtener cristales de buena calidad. No obstante, para que un metal pueda ser utilizado como flujo (solvente) de la reacción, éste debe cumplir con ciertos requerimientos ^[21]:

- ✓ El metal debe fundir a temperaturas razonablemente bajas, acorde con los equipos de calefacción.
- ✓ Debe ser posible la separación del metal de los productos, ya sea mediante filtración durante su estado líquido, o por eliminación mecánica.
- ✓ El flujo metálico no debe formar subproductos altamente estables con cualquiera de los reactivos.

Con base en lo anterior, se eligió el galio como flujo de la reacción. Se determinó que era un buen candidato gracias a su bajo punto de fusión (29,8°C) y baja presión de vapor ($9,31 \times 10^{-36}$ Pa a 302,9 K) ^[22]. Existen dos tipos de reacciones, aquellas en las que el galio se incorpora a los compuestos (flujo reactivo) y aquellas en que no. En este caso, para la preparación de los compuestos ternarios TR-Cu-Ga, el galio además de actuar como flujo o solvente de la reacción, también se incorpora en la estructura cristalina, por lo que se tendría un flujo reactivo ^[21].

Una vez se eligió el método apropiado para la preparación de los cristales, se procedió a pesar los elementos en el interior de una cámara seca. Los elementos, TR (TR =Pr, Ce, Nd en barras, 99.9995 %, Alfa Aesar), Cu (cápsulas, 99.998 %, Alfa Aesar), y Ga (trozos, 99.995 %, Alfa Aesar) se mezclaron en una relación estequiométrica 0,75:3:11,25 mmol respectivamente, y se añadieron a un crisol de alúmina. A continuación el crisol se tapó con un trozo de fibra de cuarzo, el cual actuó como filtro y permitió retirar el flujo metálico excedente al finalizar la reacción. Posteriormente, el crisol se introdujo en un tubo de cuarzo, y este se selló con llama en condiciones de vacío, para prevenir una posible oxidación de los elementos de tierras raras durante el calentamiento.

Las cantidades empleadas para la preparación de cada material se indican en la **Tabla 2**.

Tabla 2. Pesos empleados para la preparación de los compuestos TR-Cu-Ga

Compuesto	TR (g)	Cu (g)	Ga (g)
PrCuGa	0,098	0,176	0,726
CeCuGa	0,105	0,1757	0,784
NdCuGa	0,0998	0,1759	0,7247

Cada una de las muestras se preparó por triplicado, con la finalidad de evaluar 3 perfiles distintos de calentamiento y así determinar cuál era el tratamiento térmico más adecuado para obtener cristales de buena calidad, que a su vez correspondan a los compuestos ternarios de interés. Partiendo del hecho de que no existe un diagrama de fases ternario para los elementos empleados, los diferentes perfiles de temperatura utilizados en la preparación de los sistemas TR-Cu-Ga, se seleccionaron con base en el reporte del compuesto análogo $CePd_{3+x}Ga_{8-x}$, y se presentan en la **Figura 4**.

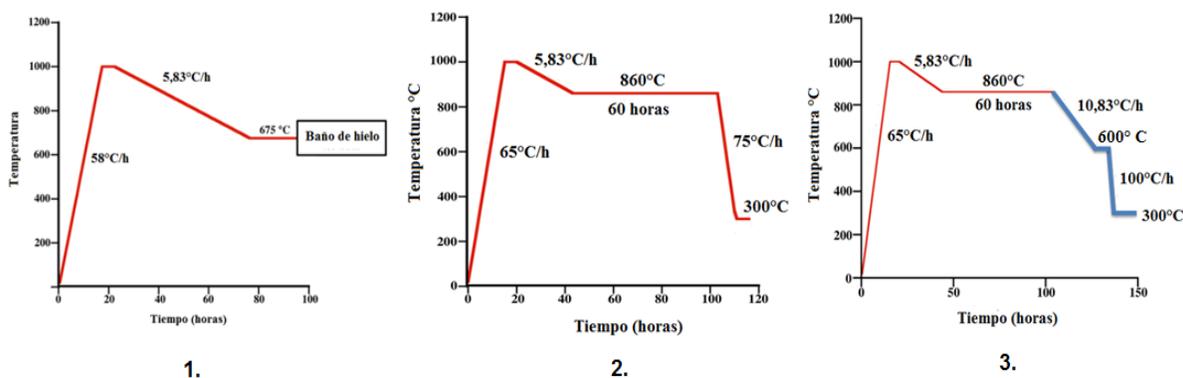


Figura 4. Perfiles de calentamiento empleados para la síntesis de compuestos TR-Cu-Ga ^[23]

Una vez finalizado el tratamiento térmico usando cada perfil, y estando el tubo de cuarzo caliente (a una temperatura por encima del punto de fusión del galio), éste se retiró rápidamente de la estufa. A continuación se invirtió en la copa de una centrifuga, la cual se programó a 2800 rpm por un periodo de 20 minutos. De esta forma se obligó al flujo de galio excedente a pasar por el filtro de cuarzo empleado previamente como “tapa” del crisol, permitiendo su separación de los productos sintetizados.

Posteriormente, los cristales obtenidos se retiraron del tubo de cuarzo, y se sumergieron en una solución 3 M de yodo (I_2) en N, N-dimetilformamida (DMF) por aproximadamente 1 hora para eliminar el Ga remanente en las superficies, ya que la reacción con yodo permite retirar el galio mediante la formación del compuesto GaI_3 ; el proceso de remojo se muestra en la **Figura 5a**. Para una limpieza completa, las muestras se recubrieron con la solución durante un periodo más extendido, dependiendo de la eficacia del proceso de centrifugación. Posteriormente, las muestras se lavaron con DMF y agua desionizada, se enjuagaron con acetona y se dejaron secar al aire; el resultado final de la limpieza se ilustra en la **Figura 5b**.

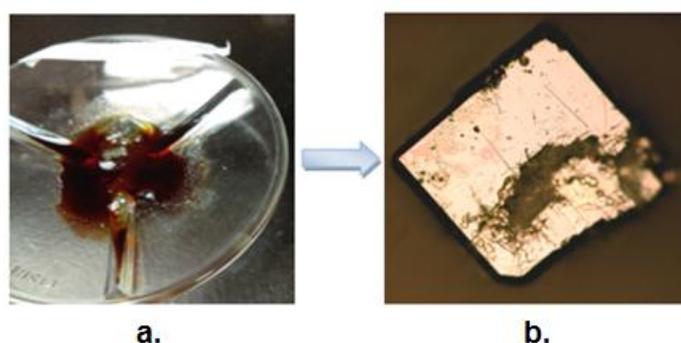


Figura 5. Limpieza de los cristales con solución de Yodo

4.2. Caracterización estructural

4.2.1. Difracción de rayos X de monocristal

Esta técnica proporciona información detallada sobre la estructura cristalina de los sólidos, dando información sobre las dimensiones de la celda unitaria, longitudes de enlace, ángulos de enlace, y detalles del ordenamiento de los átomos. Directamente relacionado está el proceso de refinamiento de los datos obtenidos sobre cristal en el análisis de rayos X, éstos se interpretan y refinan para obtener la estructura cristalina del compuesto. El empleo de esta técnica es esencial para el estudio de los compuestos, dado que *en este caso*, las muestras en su mayoría se encuentran en forma de cristales ^[24].

En este caso, los cristales obtenidos, de aproximadamente 1 mm^3 , fueron cuidadosamente seleccionados, se cortaron en cristales más pequeños con el fin de

ajustarlos para el análisis, y se montaron en una fibra de vidrio utilizando epoxi como pegamento. A continuación la fibra se posicionó sobre el goniómetro de un difractor Bruker CCD equipado con radiación Mo ($K\alpha$) ($\lambda = 0.70926 \text{ \AA}$), barriendo un intervalo de 2θ entre $3,44^\circ$ y $33,11^\circ$, a temperatura ambiente. El proceso de recolección e integración de datos se realizó con el programa Bruker Apex2; se usó el software JANA 2006 para realizar el refinamiento del modelo estructural para todos los compuestos sintetizados, empleando parámetros de desplazamiento anisotrópico para cada una de las posiciones atómicas. Con esta técnica fue posible determinar los parámetros de red (a, b, c), el grupo espacial y el tipo de estructura de cada compuesto.

4.2.2. Difracción de rayos X de muestras en polvo

Algunas de las muestras sintetizadas eran partículas muy finas, siendo necesario aplicar DRX para muestras en polvo, una técnica utilizada principalmente para identificar las fases cristalinas presentes en un material policristalino y además, permite obtener información sobre las dimensiones de la celda unitaria ^[25]. Para las muestras obtenidas en esta condición, se procedió a macerar finamente el producto, se homogenizó, y posteriormente se determinó la composición cristalina aparente, para lo cual se empleó un barrido en 2θ entre 10° y 90° .

4.2.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Este método permite obtener imágenes de gran resolución de las superficies de la muestra. La MEB utiliza electrones para la formación de imágenes, mientras que un microscopio óptico tradicional utiliza la luz visible. Las ventajas de este método incluyen: aumentos mucho mayores ($>100,000X$) y una mayor profundidad de campo, hasta 100 veces mayor que en microscopía óptica. Con esta técnica es posible realizar tanto análisis químico cualitativo como cuantitativo, mediante un espectrómetro de rayos X de energía dispersiva (EED), microsonda acoplada al MEB ^[26].

Para el análisis elemental de las muestras sintetizadas, se empleó un microscopio electrónico de barrido de presión variable Hitachi S-3000N, que contaba con un equipo de espectroscopía de rayos X de energía dispersiva anexo. Para llevar a cabo el proceso se montó el cristal sobre una base pequeña de aluminio cubierta con cinta de carbón. Los

análisis semicuantitativos se realizaron empleando un voltaje acelerador de 25 kV y un tiempo de acumulación de 90 segundos, en condición de vacío.

4.3. Caracterización magnética

4.3.1. Susceptibilidad magnética y curva de histéresis

La susceptibilidad magnética indica el grado de sensibilidad a la magnetización (M) cuando la muestra se expone a un campo magnético y se define como:

$$\chi = \frac{M}{H}$$

Donde H representa la intensidad del campo magnético aplicado. La respuesta del compuesto dependerá del tipo de ordenamiento que presenten los espines: paramagnético, ferromagnético o antiferromagnético^[27]. Si se observan valores anormales de susceptibilidad, como valores negativos por ejemplo, podría tratarse de una muestra superconductor, ya que normalmente este tipo de sistemas adquiere una polarización magnética opuesta al campo aplicado, generándose repulsión^[28]. Una importante característica de la susceptibilidad magnética es la dependencia con la temperatura; los tipos de respuesta según el tipo de material se muestran en la **Figura 6**.

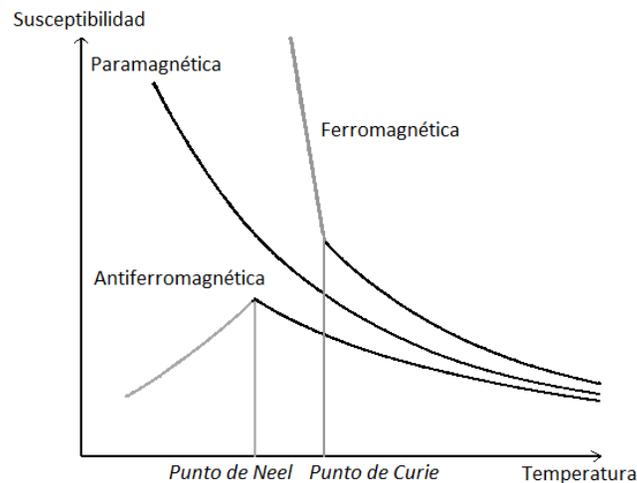


Figura 6. Dependencia de la susceptibilidad magnética con la variación de temperatura^[29]

Específicamente, las sustancias paramagnéticas obedecen la ley de Curie, según la cual la susceptibilidad es inversamente proporcional a la temperatura. En este caso, con el incremento de la temperatura es más difícil el alineamiento de los espines con el campo magnético y por consiguiente la susceptibilidad disminuye. Cuando son sustancias donde existe interacción espontánea entre espines adyacentes: ferromagnetismo y antiferromagnetismo, se observa una transición al paramagnetismo por encima de las temperaturas de Curie y de Neel respectivamente, disminuyendo el valor de susceptibilidad. Por otra parte, la evaluación de curvas de histéresis o magnetización también permitirá evidenciar el tipo de comportamiento magnético que presenta la muestra, como se puede observar en la **Figura 7**.

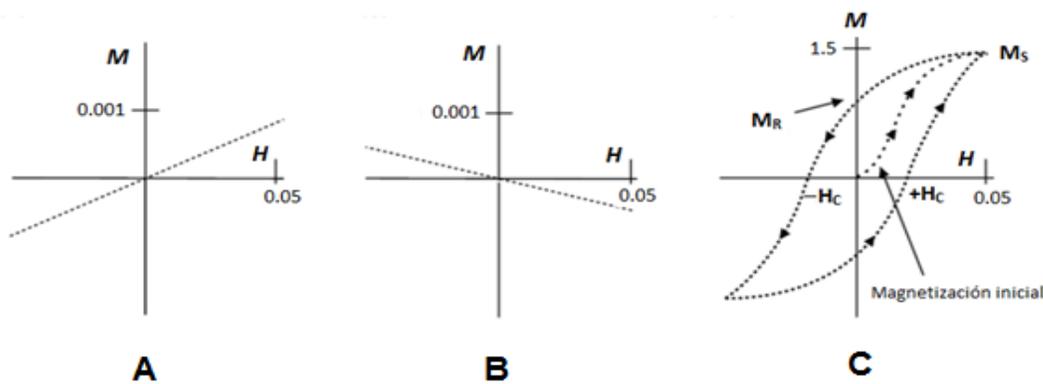


Figura 7. Curvas de magnetización para una sustancia paramagnética (A), diamagnética (B), ferromagnética (C). ^[30]

Los materiales paramagnéticos y diamagnéticos exhiben comportamiento lineal entre M y H, ya que, una vez el campo magnético se hace nulo, no presentan magnetización; a diferencia de los materiales ferromagnéticos, que presentan una curva como la que se observa en la **Figura 7c**, donde se evidencia el fenómeno de histéresis. Esto se debe a que el material tiende a conservar la estimulación generada por el campo magnético, aun cuando este se retira ^[30].

Las propiedades magnéticas de los compuestos Pr-Cu-Ga, Ce-Cu-Ga y Nd-Cu-Ga están directamente relacionadas con el efecto Kondo, ya que, como se mencionó previamente, además de producirse una alta resistencia eléctrica, también se observa una baja magnetización del material. Las propiedades magnéticas de cada una de las muestras sintetizadas, se determinaron empleando un magnetómetro SQUID, modelo MPMS3

(Quantum Design, Inc.). La susceptibilidad magnética se evaluó en el rango de temperatura 1,8 – 300 K bajo un campo magnético de 1000 Oe. Por otra parte, las curvas de histéresis se obtuvieron a dos temperaturas diferentes: 1,8 y 300 K respectivamente, mientras se hacía un barrido del campo magnético entre 0 y +/- 70 kOe.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con la finalidad de establecer cuál es el perfil de calentamiento que permite generar compuestos ternarios de la forma TR-Cu-Ga (TR: Pr, Ce y Nd), se determinó la composición empleando difracción de rayos X tanto para muestras en polvo como monocristal. Los resultados se indican en la **Tabla 3**.

Tabla 3. Composiciones obtenidas para el sistema TR-Cu-Ga

Sistema	Perfil 1	Perfil 2	Perfil 3
Pr-Cu-Ga	CuGa ₂ : polvo (PDF: 25-275)	Cu ₄ Ga ₉ : monocristal	PrCu _{4,333} Ga _{6,667} : monocristal
Ce-Cu-Ga	CuGa ₂ : polvo (PDF: 25-275)	Cu ₉ Ga ₄ : monocristal	CeCu _{6,09} Ga _{6,78} : monocristal
Nd-Cu-Ga	<i>No se evaluó este perfil</i>	Nd Cu _{7,655} Ga _{5,183} : monocristal	Nd Cu _{5,593} Ga _{7,293} : monocristal

De acuerdo a los resultados, son evidentes las diferencias para los perfiles de temperatura 1 y 2 a lo largo de los experimentos, dando como resultado, principalmente muestras en forma de polvo constituidas por compuestos binarios, que no incorporan la tierra rara (TR), en lugar de compuestos ternarios para cada uno de los sistemas. Con base en los resultados obtenidos, el mejor tratamiento térmico para sintetizar los compuestos ternarios TR-Cu-Ga fue aquel donde se empleó el *perfil de temperatura 3*, que garantiza la formación de cristales de buena calidad, con la inclusión del elemento de tierra rara en la estructura (incluyendo el praseodimio, del cual existen pocos compuestos reportados hasta la fecha).

Para explicar porqué se presentan estas diferencias en la composición de las muestras utilizando los perfiles de temperatura 1, 2 y 3, tal que este último permite obtener los cristales de interés, es necesario comprender como influyen los fenómenos de *nucleación y crecimiento* en la formación de las entidades cristalinas, ya que el proceso de

cristalización, comienza con una etapa de nucleación, en donde los átomos de la fase reactante (TR, Cu, Ga), se reorganizan en una fase producto, o de compuestos intermedios, lo suficientemente grande como para crecer de forma irreversible hasta alcanzar un tamaño macroscópico. Es necesario aclarar que durante la síntesis de los compuestos ternarios con base en tierras raras, no se introdujeron cristales o agentes externos que facilitarían el “sembrado” o formación de núcleos, por lo que en el proceso sólo se desarrolló nucleación homogénea.

Como lo indica la teoría clásica de la cristalización, para que esta nucleación y crecimiento fueran posibles, a lo largo cada ruta de calentamiento, era necesario que la solución alcanzara un estado de sobresaturación $\Delta\mu$ (donde μ es el potencial químico), donde existiera una mayor cantidad de soluto disuelto que la cantidad permitida normalmente en el estado de equilibrio. Esta condición, es la fuerza impulsora que propicia el desarrollo tanto de la nucleación como el crecimiento y está directamente relacionada con la termodinámica del sistema; es por esta razón que, dependiendo del grado de saturación, el sistema alcanzaría un estado energético favorable, para favorecer o no el proceso de cristalización. Cuando $\Delta\mu > 0$ la solución está sobresaturada, lo cual implica que la nucleación y crecimiento son posibles, mientras que cuando $\Delta\mu < 0$, la solución presenta una baja saturación y no se favorece la formación del cristal. La termodinámica del sistema, además de estar influenciada por la saturación, también se ve afectada por la temperatura, y sería la principal causa por la cual aplicando el perfil de temperatura 1 se obtienen, en su mayoría, muestras en polvo, y no monocristales ^[31]. En otras palabras, las temperaturas empleadas en este programa de calentamiento, no favorecieron la formación del cristal deseado, debido a que no se alcanzó la condición de sobresaturación, lo que ocasionó la formación de un sistema policristalino constituido por cristales muy pequeños o “cristalitos”.

En algunas ocasiones es posible que la volatilidad del flujo metálico, a altas temperaturas favorezca el incremento del grado de sobresaturación dando como resultado una mejora en el proceso de cristalización. Sin embargo, en este caso se está trabajando con galio líquido, un flujo o solvente de baja volatilidad, motivo por el cual esta alternativa no generaría cambios significativos, y la saturación generada en el sistema, con los perfiles 1, 2 y 3, se incrementaría exclusivamente, durante el proceso de enfriamiento del sistema.

Para que la termodinámica favorezca el proceso de nucleación en cada uno de los perfiles de calentamiento, el sistema debería sobrepasar una barrera energética o valor crítico de

energía libre de Gibbs (G) lo cual ocurre a un valor determinado del radio del núcleo en formación (r^*), a medida que los átomos de Ce, Cu y Ga empiezan a aglomerarse e interactuar (**Figura 8**)^[31].

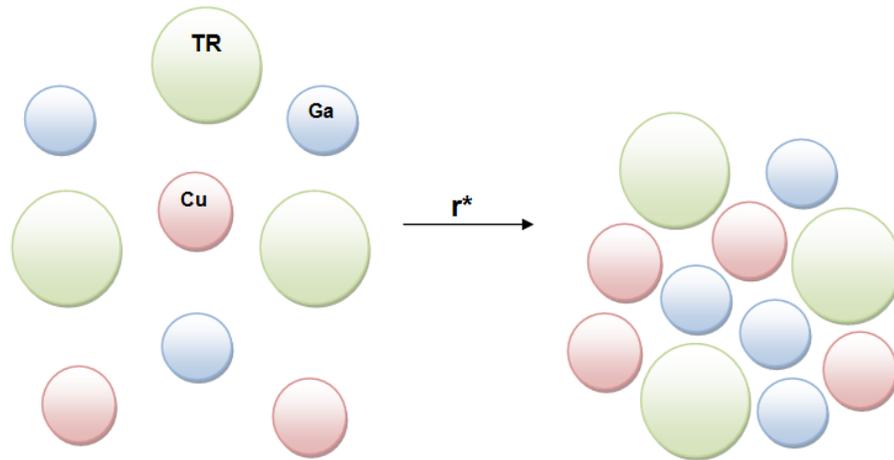


Figura 8. Formación del núcleo después de sobrepasar la barrera energética

Cuando ocurre este cambio energético, el sistema atraviesa dos etapas. En primer lugar, la formación de la superficie, que implica un aumento en la energía, y a continuación, una vez sobrepasada la barrera energética, se propiciaría la transición a “volumen”, o sea la conformación del “bulk” del sólido, dando como resultado un descenso en la energía total del sistema, con lo cual el núcleo en formación sería lo suficientemente estable, y no se desintegra. Este proceso se ilustra en la curva de color azul en la **Figura 9**^[31].

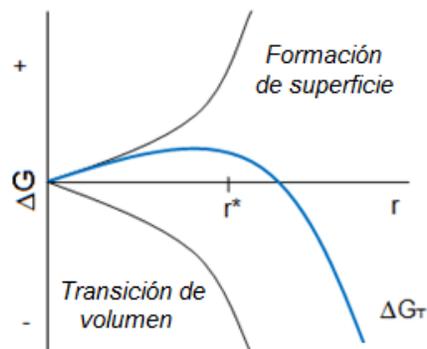


Figura 9. Energía libre del sistema (G) en función del radio del núcleo en formación

En presencia del galio, el clúster estable o núcleo en formación es mucho más denso que cuando se trata de una reacción donde participan únicamente el elemento de tierra rara y

el cobre, ya que a medida que los átomos de galio sustituyen los átomos de cobre en su respectiva posición, los electrones 4f del lantánido se deslocalizan por efecto de presión química [32], [33]. Por ejemplo, en la reacción donde participan los elementos cerio, cobre y galio, el efecto resultante de esta deslocalización (**Figura 10**) hace que la distancia entre átomos de cerio se reduzca. Esto, además de afectar la topología del clúster, modifica la concentración de galio en el entorno químico del cerio, transformando el estado de valencia de trivalente a tetravalente de este último.

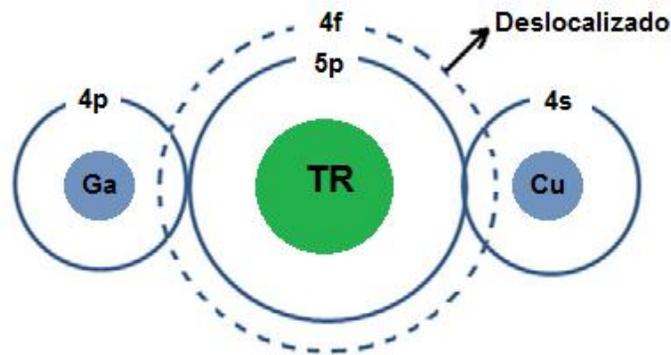


Figura 10. Deslocalización de los electrones f del lantánido

Por otro lado, que las partículas restantes se aproximan a una velocidad rápida o lenta a los clúster formados, depende de la *cinética de la reacción*, que a su vez está influenciada por el área superficial del núcleo y la concentración de los mismos en el sistema (**Figura 11**).

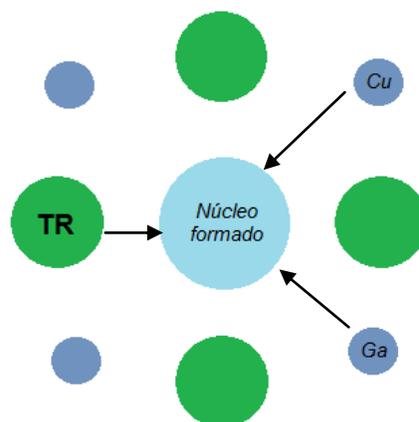


Figura 11. Velocidad de nucleación, aproximación de las partículas a los núcleos críticos

Sin embargo, el simple hecho de que el sistema se encuentre sobresaturado no garantiza que ocurra de forma espontánea la cristalización; es decir, debe existir *un cierto grado* de

sobresaturación, a partir del cual los agregados de especies químicas alcanzan el tamaño crítico necesario, adquiriendo un valor de ΔG negativo, condición que propicia la formación “espontánea” de los núcleos. Igualmente, este grado de sobresaturación tampoco se debe exceder, ya que de ser así, se formarían muchos núcleos pequeños, originando un sistema policristalino y no un monocristal de tamaño adecuado. El grado de saturación se puede modificar *controlando la velocidad de enfriamiento*, generando así diferentes tamaños de sólidos y la formación o no de monocristales. Relacionando este hecho con el proceso de síntesis utilizado, se puede explicar cómo se modifican los cristales de Pr, Ce y Nd preparados usando los tres perfiles de calentamiento, cada uno con velocidades de enfriamiento y “plateaus” particulares (**Figura 3**), como se indica a continuación.

5.1. Perfil de calentamiento 1

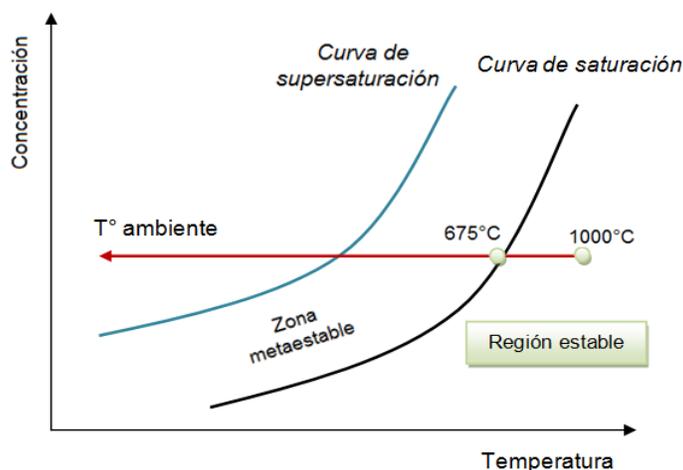


Figura 12. Diagrama de saturación – sobresaturación para el perfil de calentamiento 1

El proceso de enfriamiento del perfil 1, representado en la **Figura 12**, muestra lo anteriormente mencionado. Al llegar a 1000°C todos los elementos se han fundido, formando la solución, y a continuación, una vez se empieza a disminuir la temperatura, la solución se encuentra en un estado de saturación, donde el soluto y el solvente están en equilibrio. Al llegar a 675°C el sistema no habría alcanzado el grado mínimo de sobresaturación, para que la nucleación se desarrollara de forma espontánea, alcanzando una zona metaestable, donde, los cúmulos de especies químicas no tenían el tamaño crítico para formar los núcleos, siendo estos inestables y se desintegraron. Cuando se

utilizó el baño con hielo para finalizar el proceso, la velocidad de enfriamiento fue demasiado rápida, razón por la cual se alcanzó un estado excesivamente alto de sobresaturación en la región lábil, propiciando la formación de un gran número de núcleos^[6]. Por lo anterior el producto final obtenido estaba constituido por muchos cristales pequeños (sistema policristalino), como se puede apreciar en la **Figura 13**.



Figura 13. Muestras en polvo obtenidas a través del perfil de calentamiento 1:
a. CuGa₂ para el sistema PrCuGa; b. CuGa₂ para el sistema CeCuGa

Además, al ser tan pequeños la cantidad de impurezas producidas puede ser grande también, debido a la gran área superficial que presentan estos cristales. Considerando que en este perfil se realiza un enfriamiento instantáneo, es muy probable que con un proceso tan rápido no se favorezca la formación de fases ternarias termodinámicamente estables, resultando en compuestos binarios^[34]. Lo anterior se evidencia en la caracterización realizada mediante DRX para las muestras en polvo obtenidas.

Para el caso del praseodimio, a partir del análisis realizado al sistema policristalino obtenido a través de este perfil, el difractograma de la **Figura 14** mostró que el producto sintetizado corresponde al compuesto binario CuGa₂, estable en temperaturas inferiores a 254°C^[35]. Se puede apreciar que los picos no presentan desplazamiento hacia mayores ángulos (2θ) en comparación con los picos del compuesto registrado en la base de datos, por lo que se espera que el tamaño de celda unitaria sea muy similar para los dos compuestos.

En el caso del sistema CeCuGa se encontró que el producto sintetizado corresponde al mismo compuesto binario del caso anterior, CuGa₂, como se puede apreciar en el difractograma de la **Figura 14**.

Se observa un bajo número de picos para ambos casos, lo cual se puede asociar a un tipo de estructura simple y de alta simetría como ocurre con la estructura cúbica.

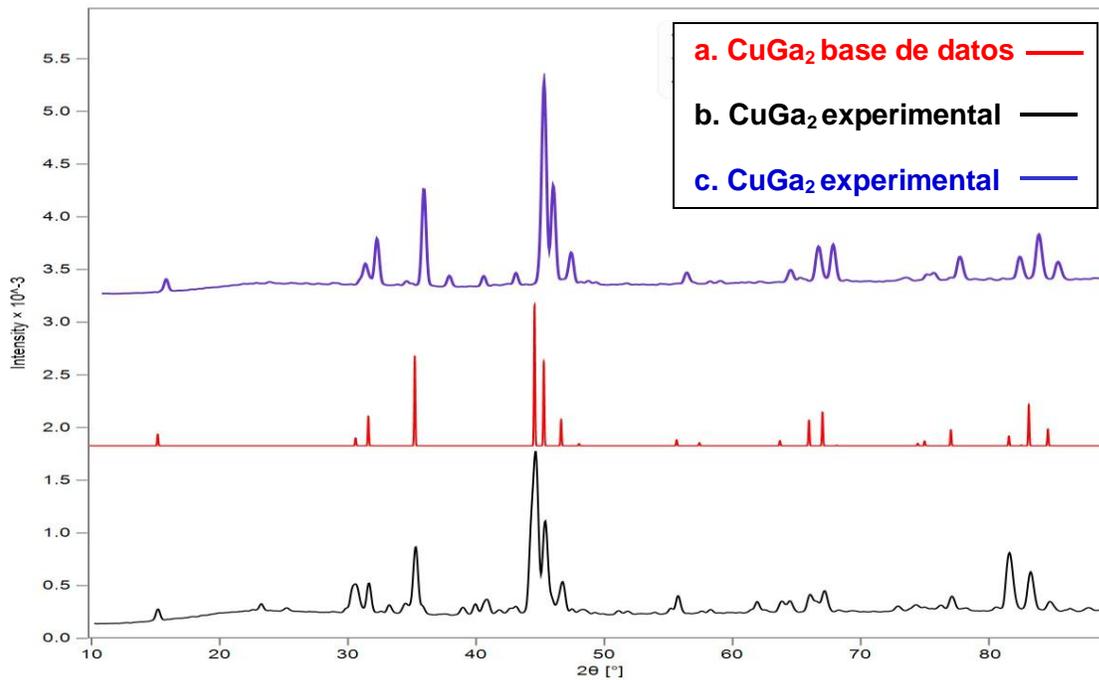


Figura 14. Difractograma del compuesto CuGa_2 para: Sistema PrCuGa (b) y Sistema CeCuGa (c), obtenidos utilizando el perfil de calentamiento 1.

5.2. Perfil de calentamiento 2

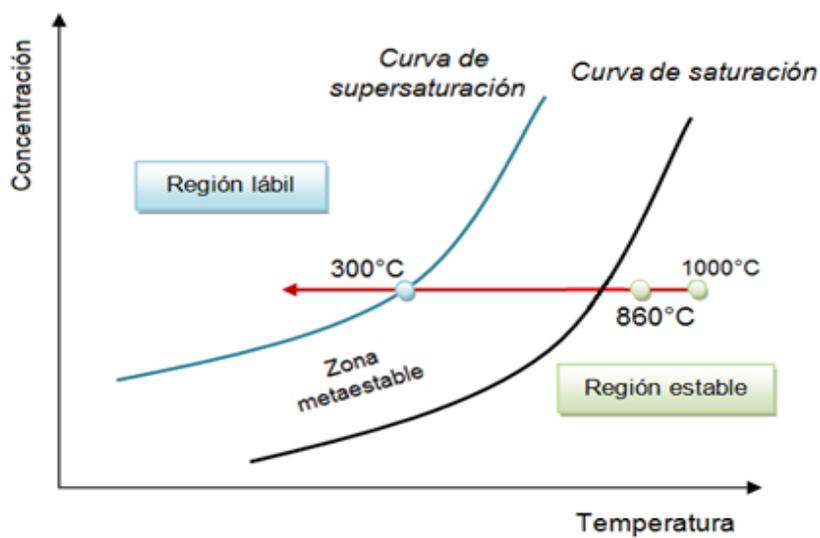


Figura 15. Diagrama de saturación – sobresaturación para el perfil de calentamiento 2

En la **Figura 15** se representa el proceso de enfriamiento del perfil 2. Inicialmente, a 1000°C la solución sería homogénea y estaría saturada, siendo una región muy estable. La reacción comprendida entre 860 y 300°C permitiría que el sistema superara el límite de metaestabilidad, alcanzando una región lábil inestable, en donde ocurriría la nucleación de forma espontánea. A diferencia del perfil de calentamiento 1, el enfriamiento no es inducido con baño de hielo, por lo que la velocidad de enfriamiento sería mucho más lenta y se obtendrían monocristales de buen tamaño, tal y como se observa en la **Figura 16**.

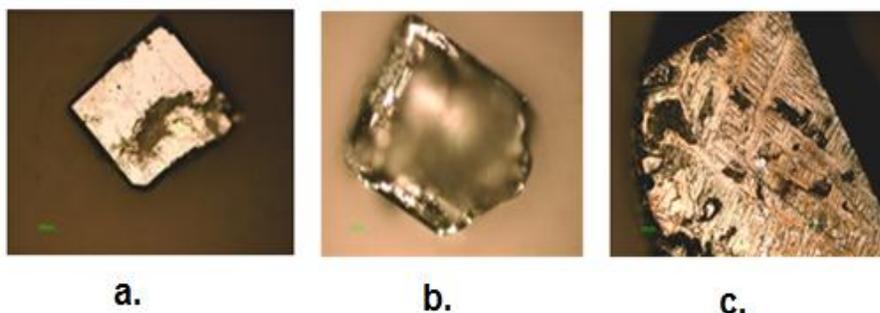


Figura 16. Monocristales obtenidos a través del perfil de calentamiento 2:

Cu_4Ga_9 para el sistema PrCuGa (a), Cu_4Ga_9 para el sistema CeCuGa (b) y $\text{Nd Cu}_{5,593}\text{Ga}_{7,293}$ para el sistema NdCuGa (c)

Una evidencia de que una velocidad de enfriamiento más lenta permite producir cristales de tamaño adecuado, es la investigación realizada con aleaciones de aluminio, donde se reporta que, al cambiar la velocidad de enfriamiento de 700 a 300 °C/s, se observa un cambio significativo en el tamaño de los monocristales ^[36].

Ahora bien, a pesar de que sí se logró la síntesis de los monocristales, no se logró la inclusión del elemento de tierra rara (a excepción del compuesto de neodimio, ver tabla 3) en el producto final, dando como resultado compuestos binarios en lugar de ternarios. Lo anterior se podría justificar considerando el tamaño de los elementos, ya que la estabilidad de las fases lantánidas depende de este parámetro, motivo por el cual, con este perfil de temperatura se generarían fases ternarias únicamente con el elemento de tierra rara de menor tamaño (Nd: 245 pm)^[15] y no funciona para cerio y praseodimio (Ce: 248 pm; Pr: 247 pm). Lo anterior se corrobora con los resultados de la caracterización de DRX realizada a los sólidos de cada uno de los sistemas.

En el caso del praseodimio, el resultado del análisis con DRX para monocristal indicó, que el compuesto cristalizaba de forma cúbica y la celda unitaria presentaba un parámetro de

red de 8.71 Å, que es característico del compuesto binario Cu_4Ga_9 ; resultado que es consistente con el hecho de que en este sistema no se logró la inclusión del elemento de tierra rara y por consiguiente la formación del compuesto ternario deseado. Este resultado es una clara evidencia del reto que representa sintetizar compuestos con este elemento, lo cual se atribuye (además de su radio atómico) a que el ión Pr^{3+} posee configuración electrónica $4f^{2+}$, que lo convierte en un elemento muy estable [37].

Igualmente, en el caso del cerio se determinó que el producto obtenido corresponde al compuesto binario Cu_4Ga_9 , presentando una longitud de celda unitaria de 8,70 Å. En la base de datos cristalográfica ICSD se encuentra reportado el mismo compuesto, presentando los mismos parámetros de celda unitaria ($a=b=c=8,736$ Å / $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$), lo cual reafirma la composición obtenida.

Adicionalmente, con microscopía electrónica de barrido y con la microsonda EDS, fue posible realizar, un análisis topográfico tanto de textura como composicional, tal como se indica en la **Figura 17**. Los resultados corroboran que se trata de un compuesto binario, constituido por Cu y Ga, que reiteraría los resultados de DRX, donde se evidenció la existencia de un compuesto binario.

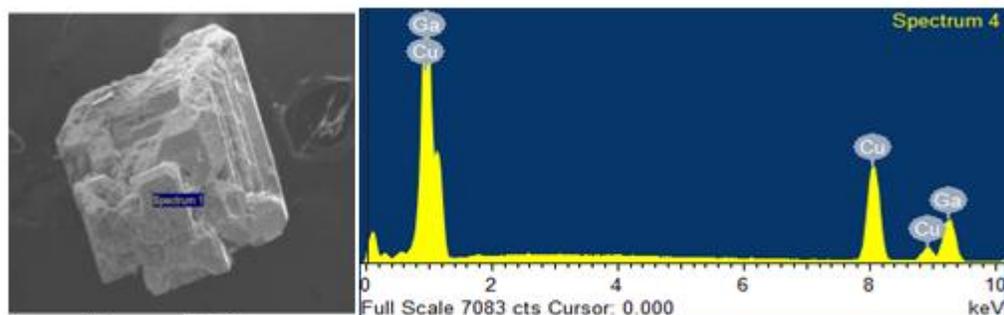


Figura 17. Resultados de la caracterización por MEB, para el compuesto Cu_4Ga_9

Los picos observados en la imagen de la **Figura 17** muestran que el cristal se encuentra constituido únicamente por Cu y Ga. Cada elemento tiene posiciones de pico características correspondientes a las posibles transiciones de los electrones entre capas K (orbital s), y L (orbital p). La presencia del cobre, se identifica mediante dos picos $K\alpha$ alrededor de 8,0 y 8,9 keV y un pico $L\alpha$ de 0,9 keV. El galio tiene mayor energía de ionización respecto al cobre, dado que tiene un mayor número atómico y por consiguiente

se requiere más energía para remover un electrón de las capas internas; los picos que identifican a este elemento son $K\alpha$ 9,2 keV y $L\alpha$ 1,1 keV [38].

Utilizando los datos composicionales obtenidos con la microsonda, se puede concluir que el compuesto binario tendría la composición Cu_9Ga_6 . La diferencia de composición entre los resultados de MEB y DRX, para la misma muestra, se puede justificar considerando que con MEB se realiza un análisis topográfico, con lo cual el margen de error es superior, teniendo en cuenta que puede quedar una pequeña fracción de galio remanente en las caras del cristal, generando mayor valor en la composición de este elemento.

De acuerdo al diagrama de fases Cu-Ga de la **Figura 18**, el compuesto binario Cu_4Ga_9 es estable por debajo de $836^\circ C$, donde se inicia la formación de las respectivas fases gama (γ) al ir disminuyendo la temperatura.

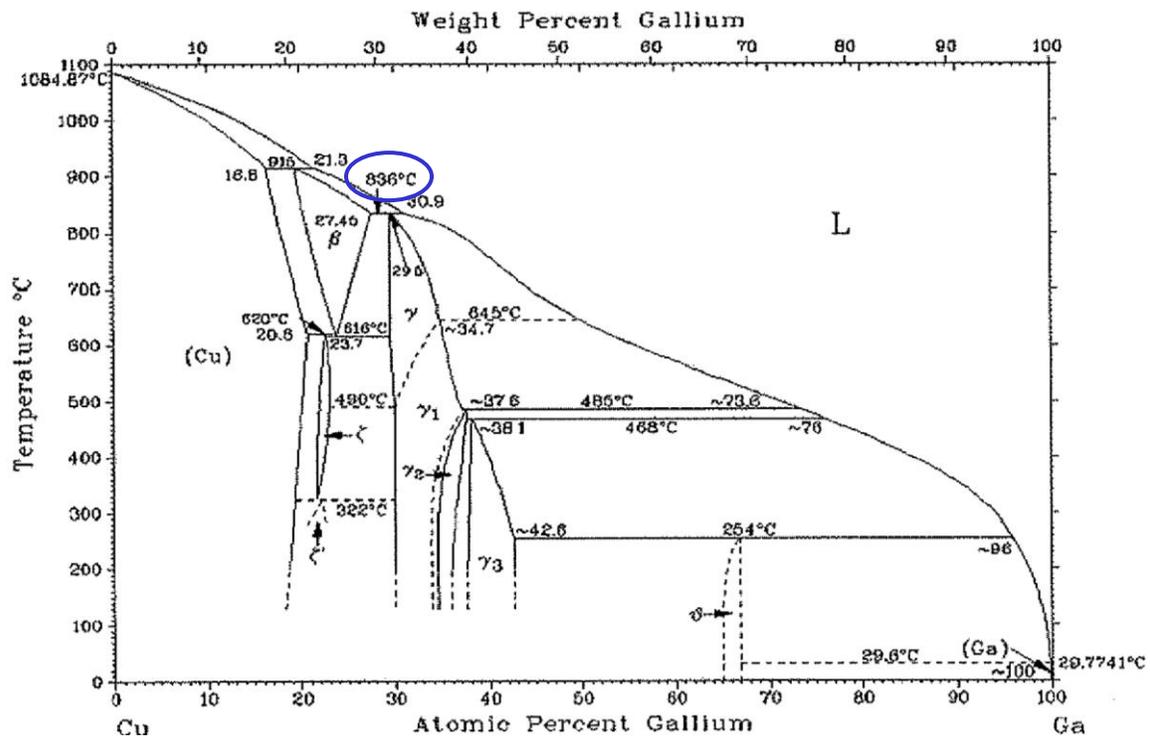


Figura 18. Diagrama de fases Cu-Ga
(Tomado de Tikhomirova, et. al (1969))

Relacionando este hecho con los perfiles de temperatura 2 y 3, se conoce que ambos perfiles tienen un “plateau” de temperatura en $860^\circ C$ durante 60 horas, sin embargo, en el perfil 2, a partir de $860^\circ C$ el enfriamiento es rápido hasta $300^\circ C$ ($75^\circ C/h$), razón por la cual se está favoreciendo la formación del producto binario Cu_4Ga_9 y no de un compuesto

ternario. Ahora, en el caso del perfil 3, por debajo de 860°C existe un segundo “plateau” a 600°C durante 0.16 horas, que permitiría transformar la fase binaria (formada a partir de 836°C) en una ternaria mucho más estable, por el favorecimiento de la difusión de los cationes respectivos.

Finalmente, en el caso del neodimio, se encontró que es el único caso donde el perfil de calentamiento 2 condujo a la obtención del compuesto ternario: $\text{Nd Cu}_{7.655} \text{Ga}_{5.183}$. Los resultados correspondientes a los parámetros de red, determinados mediante la caracterización con DRX para este compuesto, se indican en la **Tabla 4**.

Tabla 4. Parámetros de celda unitaria para el compuesto $\text{Nd Cu}_{7.655} \text{Ga}_{5.183}$

R	2,34
Sistema cristalino	Cubico
Grupo espacial	<i>Fm-3c</i>
Parámetros de celda	$a=b=c = 11.796 \text{ \AA}$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

De acuerdo al método de mínimos cuadrados, los resultados de la caracterización son confiables, ya que valores de R menores a 5% se asocian a cristales de buena calidad. Adicionalmente, se determinó que el compuesto presentaba una estructura tipo NaZn_{13} , como la que se ilustra en la **Figura 19**.

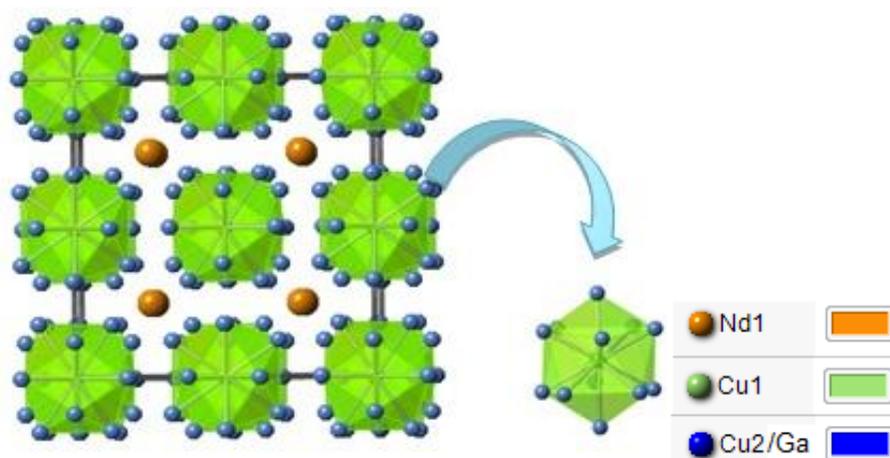


Figura 19. Estructura del compuesto $\text{Nd Cu}_{7.655} \text{Ga}_{5.183}$

En la estructura adoptada por el compuesto ternario (**Figura 19**), las esferas naranja corresponden a los átomos de neodimio, los cuales se encuentran localizados entre los icosaedros verdes con centro de cobre (posición 8b), ocupando la posición 8a. Un

acercamiento en la estructura muestra los átomos compartidos Cu₁/Ga (esferas azules) en las esquinas de cada icosaedro, los cuales corresponden a la posición 96i. Estas posiciones (8a, 8b y 96i), son conocidas como posiciones de Wyckoff, e indican donde pueden ser encontrados los átomos en un cristal. El número en este caso, indica la multiplicidad, es decir la cantidad de átomos que se generarían por simetría al tener un átomo en esa posición. La letra que acompaña la multiplicidad, es simplemente una notación y no tiene ningún significado en particular.

5.3. Perfil de calentamiento 3

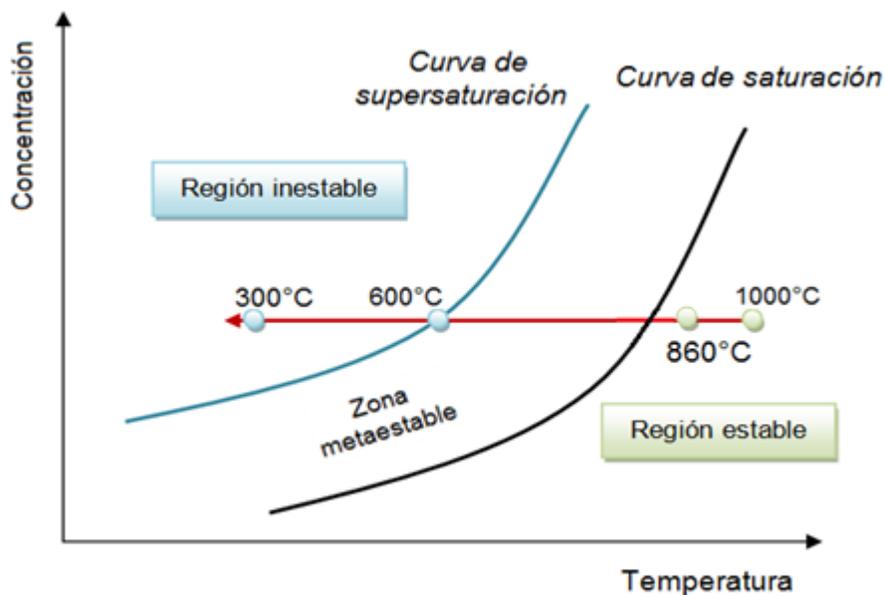


Figura 20. Diagrama de saturación – sobresaturación para el perfil de calentamiento 3

El proceso de enfriamiento que dio lugar a la formación de los monocristales, con este tratamiento térmico, se representa en la **Figura 20**. Al pasar de 1000°C a 860°C el sistema se encuentra en una condición donde la cristalización es improbable. A continuación, el descenso de la temperatura de 860°C a 600°C se puede considerar como una etapa clave, donde los clusters de especies químicas superan el tamaño crítico requerido, favoreciéndose la nucleación. Lo anterior es coherente, si se considera que la existencia de gradientes de temperatura proporcionaría una mayor fuerza impulsora, aumentando así, los flujos de convección en la solución y reduciendo la resistencia a la transferencia de masa en cada núcleo^[39]. El posterior descenso de la temperatura hasta

300°C, propiciaría que se incrementara un poco más el grado de sobresaturación (sin ser excesivo como en el caso del perfil de calentamiento 1), y que los cristales se generaran espontáneamente en la región lábil sin ningún inconveniente.

Lo anterior es un argumento importante para justificar la influencia de la velocidad de enfriamiento sobre el tamaño del cristal, por lo cual, a mayor velocidad de enfriamiento menor tamaño y viceversa; siendo un patrón que se observa en la cristalización de muchos compuestos. Un ejemplo de lo anterior es el compuesto $MgAl_6Zn$ reportado por Dobrzański, et al. (2010), sintetizado empleando diferentes perfiles de calentamiento. Los resultados demuestran que, los cristales conformados a velocidades de enfriamiento bajas, presentan un tamaño de grano de aproximadamente $190,3 \pm 10 \mu m$ y que, al aumentar la velocidad de enfriamiento se genera una reducción del tamaño de grano a $86,28 \pm 4 \mu m$ ^[40]. Por otra parte, Mohameed, et al. (2001) reportó el efecto de tres velocidades diferentes de enfriamiento sobre la cinética de cristalización del KCl, y encontró que el perfil con mayor velocidad de enfriamiento favoreció una alta sobresaturación del sistema, lo cual propició una alta velocidad de nucleación y por lo tanto la formación de un gran número de núcleos. Esto condujo a que el tamaño medio de partícula del producto fuera menor en comparación a los productos obtenidos a velocidades de enfriamiento moderadas^[41].

Factores como la sobresaturación, agitación, presencia de impurezas, y la viscosidad, entre otras, tienen efecto sobre la eficacia del tiempo de inducción. Sin embargo, en este caso no se empleó agitación durante el proceso, motivo por el cual la nucleación de los cristales se vio afectada principalmente por la viscosidad y grado de sobresaturación del sistema. El primer factor (sobresaturación), se incrementó durante el proceso de enfriamiento, debido al aumento de la saturación y a la formación de agregados de moléculas; por lo tanto, se esperaría que la formación de los compuestos ternarios tuviera lugar cuando la solución presentara un alto grado de viscosidad. Ahora, considerando que solo el perfil 3 proporciona las condiciones de sobresaturación adecuadas para la formación de los cristales requeridos en este trabajo, se puede considerar que una vez desarrollada la etapa de nucleación, el posterior proceso de crecimiento del cristal, consistió en la incorporación de átomos o especies químicas a las diferentes superficies a medida que estas se iban formando, provocando un consecuente aumento en el volumen del cristal^[31]. De esta forma, el mecanismo de crecimiento de los compuestos comprendería las siguientes etapas:

1. Difusión de átomos a través de la solución
2. Deposición de átomos a la superficie
3. Movimiento de los átomos en la superficie
4. Unión de los átomos, a los bordes o peldaños y a las esquinas que existen en la superficie.

Durante la primera etapa, la ventaja de emplear flujo metálico es obvia, ya que el galio, una vez líquido (por encima de 30°C) facilitaría la difusión de los otros elementos en el interior de la solución. En este sentido, el hecho de que el elemento de tierra rara se encontrara finamente pulverizado y el cobre en forma de capsulas o partículas muy finas, facilitó una dispersión homogénea de los elementos en el sistema mucho más rápidamente que si se emplearan trozos grandes de cada uno de los precursores, los cuales no tendrían el tiempo suficiente para difundirse en la solución antes de que las reacciones inicien, afectando de esta manera el producto final. Por lo tanto, dependiendo del grado de sobresaturación que presente la solución de los tres elementos que constituyen el compuesto ternario, la superficie del cristal se formaría de una u otra forma, ya sea rugosa o lisa, como se indica en la **Figura 21**.

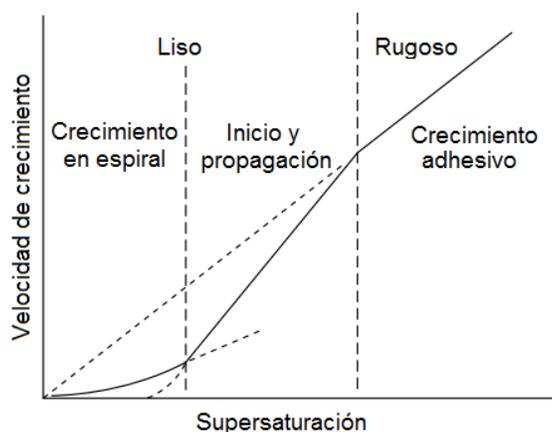


Figura 21. Mecanismos de crecimiento de superficie, en función de la sobresaturación. ^[31]

En las fotografías tomadas a cada compuesto (**Figura 22**), se puede observar que los cristales presentaban una superficie relativamente rugosa, lo cual es un indicio de que las soluciones formadas a partir de los elementos TR, Cu y Ga, alcanzaron durante el enfriamiento con el perfil 3, un estado alto de sobresaturación (ver Figura 21); donde, la concentración de los compuestos formados fue superior al producto de solubilidad de los

mismos en el solvente (galio). Al presentarse un alto estado de sobresaturación, es de esperar que las superficies de estos cristales se formaran a través de un mecanismo de crecimiento adhesivo. Este crecimiento se caracteriza porque la superficie producida es ligeramente áspera y además, la energía de unión de las especies a la unidad de crecimiento es la misma independientemente de la dirección cristalográfica, dando lugar a cristales con superficies redondeadas, produciendo patrones esferulíticos, y dendríticos.

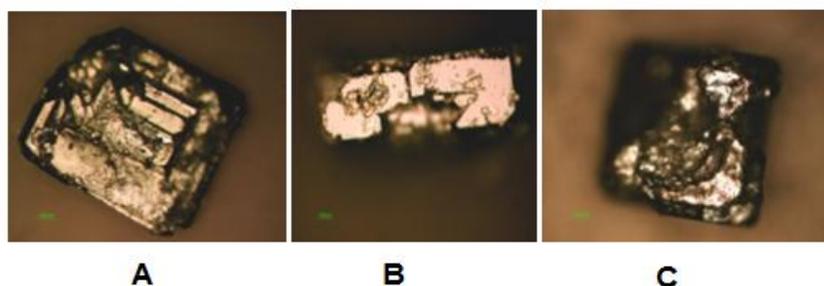


Figura 22. Fotografías correspondientes a las superficies de los cristales PrCuGa (A), CeCuGa (B), y NdCuGa (C).

Cuando se forman entidades cristalinas como las que se observan en la Figura 22, el ordenamiento de los iones o átomos para formar el cristal supone una liberación de energía. Cuanta mayor *energía* se libera, menos energía posee el sistema y por lo tanto sería más estable [42]. Relacionando este hecho con los resultados obtenidos y considerando que con el perfil 3 se obtienen sólidos cristalinos de un tamaño adecuado para la caracterización, se puede concluir que el sistema, para alcanzar tal grado de ordenamiento, debió de liberar una alta energía y por consiguiente posee una alta estabilidad.

Considerando los resultados experimentales, fue el perfil de calentamiento 3 el único que permitió, además de la formación de los monocristales, la inclusión del elemento de tierra rara en el producto final, dando lugar a la formación de los compuestos ternarios TR-Cu-Ga sin ningún inconveniente.

Ahora bien, ya que el perfil de calentamiento 3 es el único que garantiza la formación de los compuestos ternarios con los tres elementos de tierras raras, era importante conocer las características estructurales y las propiedades magnéticas de los compuestos obtenidos del sistema TR-Cu-Ga con este programa. Los resultados del análisis realizado con DRX se indican en la **Tabla 5**.

Tabla 5. Parámetros de celda unitaria para los sistemas TR-Cu-Ga, obtenidos mediante el perfil de calentamiento 3

Sistema PrCuGa	Sistema CeCuGa	Sistema NdCuGa
$a=b=c=8,3017 \text{ \AA} / \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ Grupo espacial: Pm-3m Composición: $\text{PrCu}_{4,333}\text{Ga}_{6,667}$ R= 5,86	$a=b=c=11.84 \text{ \AA} / \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ Grupo espacial: Fm-3c Composición: $\text{CeCu}_{6,09}\text{Ga}_{6,78}$ R=1,94	$a=b=c=11.82 \text{ \AA} / \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ Grupo espacial: Fm-3c Composición: $\text{Nd Cu}_{5,593} \text{ Ga}_{7,293}$ R=1,96

5.3.1. Sistema Pr-Cu-Ga

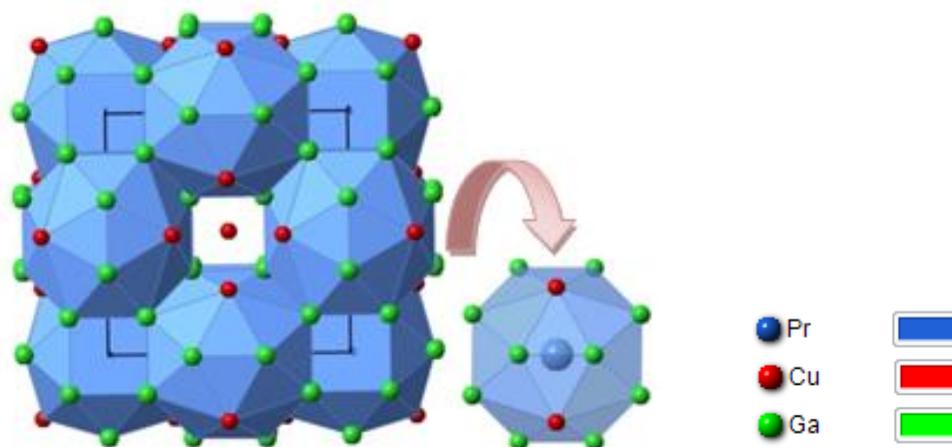


Figura 23. Estructura del compuesto $\text{Pr Cu}_{4,333} \text{ Ga}_{6,667}$

En la **Figura 23** se puede apreciar la estructura adoptada por el compuesto, donde la línea negra representa la celda unitaria. En este caso, los átomos de praseodimio (esferas azules) se encuentran en el centro de cada poliedro, los cuales a su vez están conformados por 16 átomos de galio (esferas verdes) y 4 átomos de cobre (esferas rojas). Los átomos restantes de cobre residen entre el espacio de los dodecaedros.

En este caso, el grupo espacial $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ representa los objetos de simetría presentes en la celda unitaria, y además la forma de cristalización de la misma, que en este caso

corresponde a primitiva (P) o sea, cúbica simple. El símbolo m representa un plano de espejo (m); mientras que el número $\bar{3}$ corresponde a un eje de inversión de tercer orden, ubicado en la diagonal del cuerpo, e indica que la celda puede ser rotada hasta 3 veces (cada 120°) e invertida, para obtener una configuración exactamente igual a la inicial.

De acuerdo al archivo de información cristalográfica (CIF), obtenido durante el proceso de refinamiento en la caracterización con DRX, las ocupancias de cada una de las posiciones atómicas tanto para Pr, Cu y Ga corresponden al 100%. Con base en este valor, se podría decir que no hay vacancias en el material, a pesar de las altas temperaturas de solidificación empleadas, que, usualmente dan lugar a este tipo de imperfecciones, por el desplazamiento de los átomos cuando ganan energía. Sin embargo, esto no implica que no puedan existir otro tipo de defectos en el cristal, como intersticiales, donde los átomos pasan de una posición definida en la red cristalina, a ubicarse en los espacios que se forman entre los átomos originales.

Mientras que la estructura de los compuestos binarios está constituida por una parte divalente, representada por uno de los metales de mayor electronegatividad, en combinación con una contraparte lantánida; para los compuestos ternarios como el de interés, el componente divalente es reemplazado por combinaciones del tipo Cu/In o Cu/Ga [43]. Sin embargo, el compuesto sintetizado es de tipo intermetálico, y este tipo de compuestos se caracterizan porque sus elementos presentan estado de oxidación nulo.

Adicionalmente, el análisis realizado empleando microscopía electrónica de barrido, permitió corroborar una vez más, que efectivamente si se logró la síntesis del compuesto ternario de praseodimio, dando como resultado la siguiente composición: $\text{PrCu}_{5.75}\text{Ga}_{6.09}$ (Figura 24).

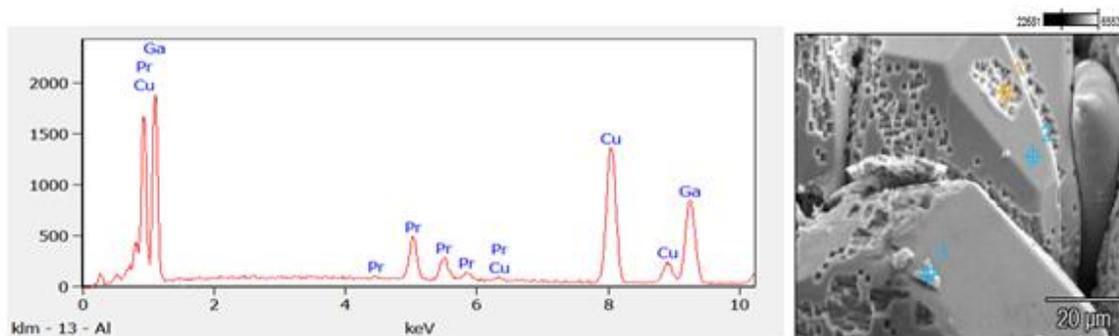


Figura 24. Resultados de la caracterización por MEB, para el compuesto $\text{PrCu}_{5.75}\text{Ga}_{6.09}$

El análisis cuantitativo se realizó haciendo uso del software NSS, a partir del cual fue posible obtener el porcentaje en peso, que es directamente proporcional a la intensidad de las líneas espectrales, emitidas por las especies presentes en la muestra. Posteriormente se relacionaron estos valores con la masa atómica de cada elemento, obteniendo así las moles de Pr, Cu, Ga, con lo cual fue posible realizar el cálculo de la fórmula empírica:

$$\frac{15,14 \text{ g Pr}}{140,91 \text{ g/mol}} = 0,1074 \text{ mol Pr} \quad \frac{0,1074 \text{ mol Pr}}{0,1074 \text{ mol Pr}} = 1$$

$$\frac{39,26 \text{ g Cu}}{63,55 \text{ g/mol}} = 0,6178 \text{ mol Cu} \quad \frac{0,6178 \text{ mol Cu}}{0,1074 \text{ mol Pr}} = 5,75$$

$$\frac{45,61 \text{ g Ga}}{69,72 \text{ g/mol}} = 0,6542 \text{ mol Ga} \quad \frac{0,6542 \text{ mol Ga}}{0,1074 \text{ mol Pr}} = 6,09$$

Tabla 6. Resultados del análisis con MEB correspondientes a $\text{PrCu}_{5,75}\text{Ga}_{6,09}$

Elemento	Línea	% Peso	Margen de error	Masa atómica	Fórmula empírica
Pr	L	15,14	± 0.43	140,91	1,00
Cu	K	39,26	± 0.52	63,55	5,75
Ga	K	45,61	± 0.96	69,72	6,09
Formula MEB		100			$\text{PrCu}_{5,75}\text{Ga}_{6,09}$
Fórmula DRX					$\text{PrCu}_{4,33}\text{Ga}_{6,667}$

Como se puede apreciar en la **Tabla 6**, el margen de error es menor al 1%, razón por la cual la variación en la composición de cada elemento es prácticamente despreciable.

La diferencia entre la composición hallada para el compuesto ternario por DRX y MEB, se debe a que la segunda técnica de caracterización es superficial, y, dependiendo del punto analizado en la superficie del cristal, se pueden presentar algunas variaciones. Independientemente de estas diferencias, se puede evidenciar la eficacia de la síntesis empleando el perfil de temperatura 3, en la formación del compuesto ternario.

Hasta la fecha ningún compuesto de praseodimio, con los mismos parámetros de celda unitaria (ver tabla 5), ha sido reportado en la base de datos cristalográfica ICSD. El único compuesto TR-Cu-Ga reportado, con el mismo grupo espacial ($Pm\bar{3}m$) y estructura cúbica corresponde a $Er(Cu_{0.5}Ga_{0.5})$, con parámetros de red muy diferentes ($a=b=c=3,480 \text{ \AA}$) ^[44].

- **Propiedades magnéticas**

Los resultados correspondientes al análisis de susceptibilidad magnética del compuesto $Pr Cu_{4,333} Ga_{6,667}$, se indican en la **Figura 25**.

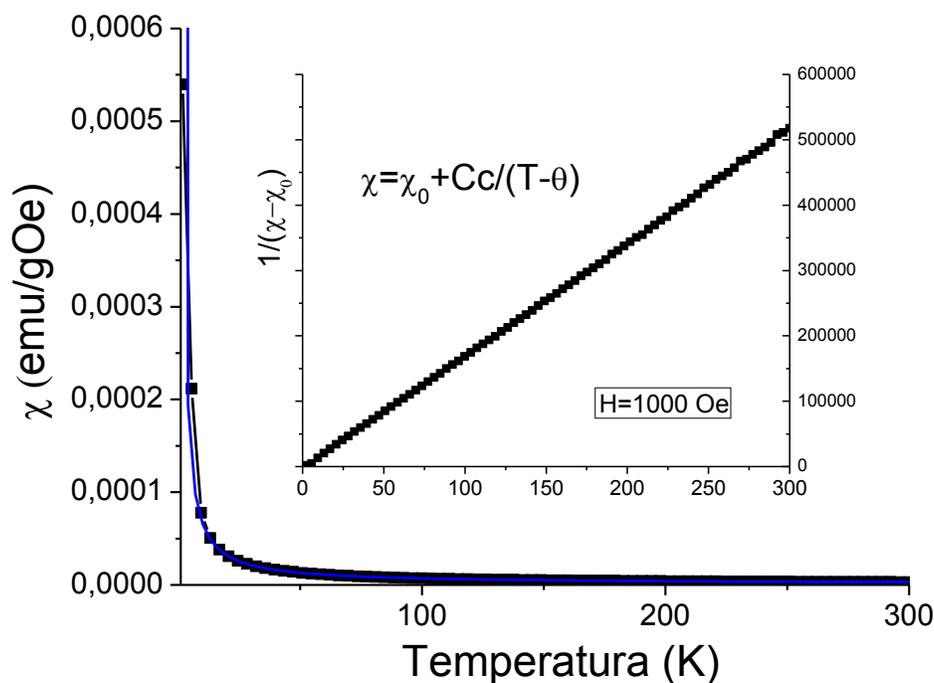


Figura 25. Susceptibilidad magnética en función de la temperatura para el compuesto $Pr Cu_{4,333} Ga_{6,667}$

El análisis realizado muestra un comportamiento lineal de la susceptibilidad inversa con la temperatura (“inset” de la Figura 24). En la **Tabla 7** se indican los parámetros de interacción magnética determinados a partir de la Figura 24.

Tabla 7. Resultados de la susceptibilidad magnética inversa para Pr Cu_{4,333} Ga_{6,667}

Parámetro	Resultados
Xo	$(1.15 \pm 0.18) \times 10^{-6}$ emu/g. Oe
Constante de Curie (Cc)	$(5.85 \pm 0.20) \times 10^{-4}$ emu.K/g. Oe
Temperatura de Curie-Weiss (θ)	1.0 \pm 0.4K.
Momento efectivo experimental	2.03 \pm 0.3 μ_B

Xo representa el término paramagnético independiente de la temperatura y está asociado a los electrones de conducción. En este caso, el valor de este parámetro es extremadamente bajo, ya que los electrones 4s del cobre no generan una respuesta magnética significativa en comparación a los 4f del praseodimio. Se puede apreciar que la temperatura de Curie-Weiss (θ) es positiva, lo que indica que el material presenta comportamiento ferromagnético a partir de 1 K. Por encima de esta temperatura, el sistema tendría comportamiento paramagnético, ya que, con el incremento de la temperatura, las vibraciones térmicas (entropía) serían mayores en comparación al efecto magnético, generando una orientación aleatoria en los espines, lo que ocasionaría una interacción débil con el campo externo. La temperatura de transición paramagnético-ferromagnético del material, está directamente relacionada con el campo magnético interno del compuesto, que a su vez está influenciado por la fuerza de la interacción entre los espines. Ahora bien, considerando que el resultado obtenido corresponde a una temperatura de transición extremadamente baja (1 K); se podría inferir que el campo magnético interno producido es bajo y por consiguiente las interacciones entre espines de átomos de lantánido también son bastante débiles.

Haciendo uso de la constante de Curie-Weiss (Cc), fue posible hallar otro parámetro de interacción magnética: el momento magnético efectivo ^[45]. De acuerdo con los resultados, el momento experimental por formula unitaria (2.03 \pm 0.3 μ_B) es menor en comparación con el momento del ión libre en su estado trivalente. El cálculo del momento (μ_{eff}) teórico se muestra a continuación:



Considerando que hay dos electrones el orbital f, el espín total se define como:

$$S = 1/2 + 1/2 = 1$$

De los siete orbitales f disponibles, los electrones ocupan los dos primeros orbitales, con número cuántico azimutal $m_l=3$ y $m_l=2$ respectivamente, a partir de los cuales se calcula el momento angular:

$$L = 3 + 2 = 5$$

De acuerdo a la tercera regla de Hund, si los orbitales están ocupados con electrones hasta la mitad o menos, el momento angular total se calcula de la siguiente forma:

$$J = |L - S| = 4$$

$$J = |5 - 1| = 4$$

Conociendo este valor, es posible calcular el factor de Landé (g), y posteriormente el momento magnético teórico (μ):

$$g = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

$$g = \frac{3}{2} + \frac{1(1+1) - 5(5+1)}{8(4+1)} = 0,8\mu_J$$

$$\mu_J = g\mu_B\sqrt{J(J+1)} = 3,577\mu_B$$

Esta diferencia de momentos magnéticos ($3,577 \mu_B$ vs. $2,03 \mu_B$) se podría atribuir a diferentes causas. Inicialmente se podría pensar en el “debilitamiento” de la interacción spin-órbita^[46]. Cuando el ión Pr^{3+} se encuentra libre, los electrones f están apantallados por las capas 5s y 5p, por lo cual la interacción entre el momento angular orbital y de espín no se ve afectada, y por consiguiente las propiedades magnéticas tampoco. Ahora, cuando se tiene un compuesto intermetálico como $\text{Pr Cu}_{4,333} \text{Ga}_{6,667}$, a pesar de que los electrones f están “protegidos” por orbitales s y p, el campo eléctrico de los 24 ligandos (Cu1/Ga) que rodean el lantánido, podría estar restringiendo en cierto grado el movimiento de los electrones alrededor del núcleo, debilitando así el momento angular orbital y reduciendo en gran medida la magnitud del acoplamiento, dando como resultado un descenso en el valor del momento magnético. Por otra parte, en la literatura (Shimura, *et. al*, 2010) se reporta un comportamiento similar para compuestos sintetizados con base en este mismo elemento^[37]. La explicación dada por Shimura se basa en el

desdoblamiento del campo cristalino del ión en la estructura del compuesto, ya que bajo un entorno cúbico, el multiplete $J = 4$ del Pr^{3+} , se desdobra en cuatro estados: singlete, doblete *no magnético*, y dos tripletes magnéticos. Al existir una fracción, o estado de energía no magnético, lo más probable es que la interacción con el campo externo se vea afectada, causando una reducción en la respuesta del material, ya que solo contribuirán al momento magnético efectivo aquellos estados energéticos que se consideren magnéticos. Para analizar la capacidad de memoria magnética y así mismo la energía que puede almacenar el material sintetizado, se obtuvo la gráfica de magnetización en función del campo aplicado.

En la curva de histéresis de la **Figura 26**, se encontró que la magnetización de saturación de la muestra a 60000 Oe es de $0,6 \mu_B$, un valor muy pequeño en comparación con el valor calculado por ión de lantánido ($3,2 \mu_B$) según lo cual el ordenamiento magnético no es muy significativo a pesar de que se realiza la medición a muy baja temperatura (1,8 K). La magnetización está asociada al número de espines que presentan un efecto cooperativo, y el hecho de que la magnetización de saturación sea tan baja, implica que la interacción o alineación de los espines con el campo es pobre. Esto lleva a concluir que la contribución ferromagnética era pequeña, resultado coherente con la temperatura de transición encontrada (1 K); esto implica que a 1,8 K el material presenta comportamiento paramagnético con cierto orden ferromagnético.

Por otra parte, la no linealidad de la curva en la **Figura 26**, para $T=1,8$ K, está asociada con el proceso de deformación de los dominios magnéticos y a las interacciones entre ellos, indicando que la interacción entre dominios es mínima, o pobre, ya que si existiera una cantidad significativa (o alta interacción) de dominios, la magnetización de saturación sería mucho más alta de la alcanzada ($0,6 \mu_B$) y así mismo, la magnetización remanente sería considerable, lo que permitiría contar con un material que podría ser empleado con fines de grabación magnética.

Por otro lado, se puede apreciar que a 300 K (línea negra) no se genera el ciclo de histéresis, solo se observa una línea recta, debido a que a medida que se disminuye la intensidad del campo magnético externo, la reorientación de los espines es completamente reversible (comportamiento paramagnético). En general, se podría decir que el sistema presenta comportamiento paramagnético independientemente de la

temperatura empleada, no obstante a 1.8 K, la forma de la curva permite intuir un cierto orden ferromagnético, ya que hay una pequeña fracción de los espines que logra retener la magnetización cuando se trabaja a baja temperatura.

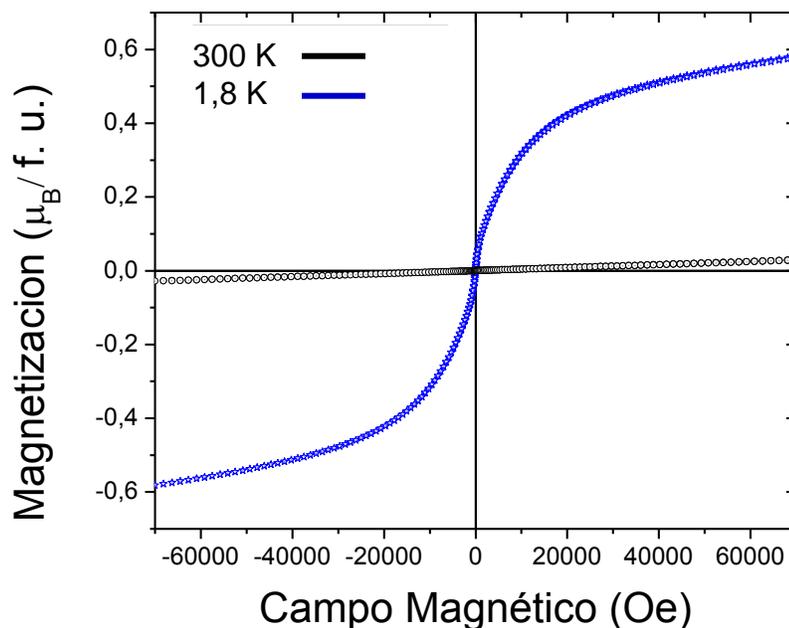
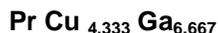


Figura 26. Magnetización en función del campo magnético para el compuesto



5.3.2. Sistema Ce-Cu-Ga

De acuerdo a los resultados presentados en la **Tabla 5**, los resultados del análisis son confiables, ya que de acuerdo al método de mínimos cuadrados, valores menores a $R=2.5$, obtenidos en la caracterización con DRX, son propios de cristales de alta calidad. Como se puede apreciar en la **Figura 27**, el volumen de celda (1064 \AA^3) es mayor en comparación al cristal de praseodimio ($572,1 \text{ \AA}^3$), lo cual sería correcto, considerando que el tamaño de celda cristalina es proporcional al tamaño del lantánido con el cual se realice la síntesis, por lo cual es de esperar que la celda unitaria del compuesto con cerio presente un volumen mayor al compararlo con la celda unitaria del compuesto con praseodimio.

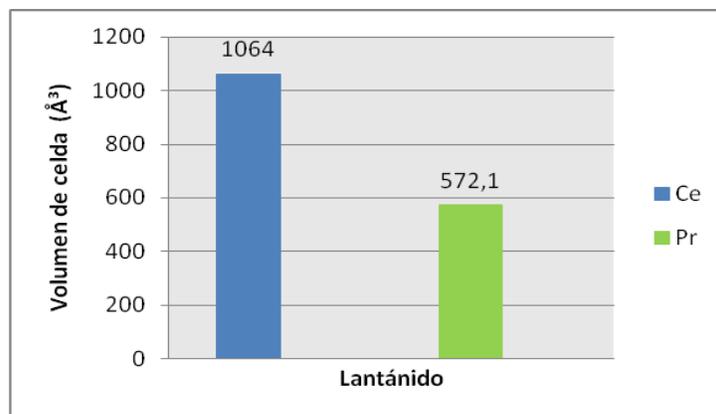


Figura 27. Diferencia en volumen de celda unitaria para los compuestos sintetizados con cerio y praseodimio

Esto se explica considerando que, a medida que aumenta el número atómico en la serie de los lantánidos, los electrones sienten mucho más la atracción del núcleo (con el correspondiente aumento de la carga nuclear), lo que ocasiona una disminución en el radio del átomo y por consiguiente en el volumen de la celda unitaria en la estructura cristalina. El mismo patrón de reducción se puede observar en el caso de compuestos análogos TR (Cu, Ga) $_{13-x}$ (TR=La-Nd) reportados por Cho et al. (2009), donde la reducción en el volumen de la celda unitaria, es consistente con el tamaño del elemento de tierra rara empleado, tal como se muestra en la **Figura 28** ^[15].

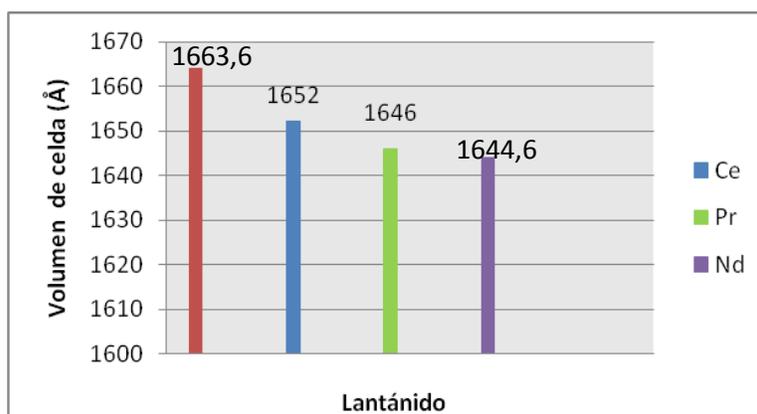


Figura 28. Variación del volumen de celda en función del elemento lantánido empleado.

El compuesto $\text{CeCu}_{6.09}\text{Ga}_{6.78}$ posee el grupo espacial $\overline{\text{Fm}}\overline{3}\text{c}$, donde la letra F denota que la celda unitaria cristaliza de forma cúbica centrada en las caras, con los siguientes elementos de simetría: un espejo (m) y un eje de inversión de orden tres ($\overline{3}$). Por otra parte, el símbolo c representa un plano de deslizamiento, cuya operación de simetría

consiste en una reflexión seguida de una traslación a lo largo del eje cristalográfico “c” de la celda unitaria. Adicionalmente se determinó que este compuesto adopta el tipo de estructura NaZn_{13} , por lo cual se puede concluir que el perfil de calentamiento 3, además de permitir la formación de los compuestos ternarios, favoreció la formación de este tipo de estructura. La estructura propuesta se ilustra en la **Figura 29**.

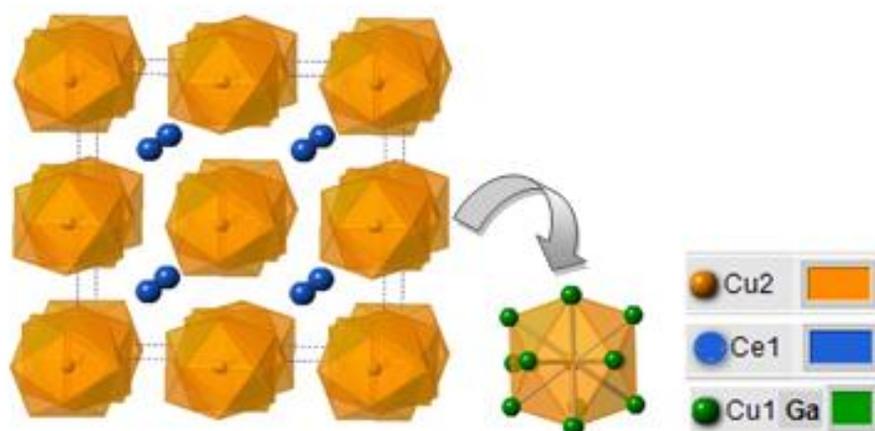


Figura 29. Estructura del compuesto $\text{CeCu}_{6.09}\text{Ga}_{6.78}$

Es importante aclarar que los átomos de cobre (Cu1 y Cu2) indicados en la **Figura 29**, poseen el mismo estado de oxidación, la distinción entre ellos simplemente se hace con el propósito de denotar que se encuentran en posiciones cristalográficas diferentes, cada una con diferente ambiente coordinativo.

El tipo de estructura adoptado por este compuesto, (NaZn_{13}) puede ser descrito como un arreglo constituido por tres tipos de poliedros. En primer lugar, un “cubo romo” de 24 vértices, Cu1/Ga , que rodea cada uno de los átomos de tierra rara, siendo este el número de coordinación del lantánido (24). Para que este poliedro se desarrolle se requiere de elementos de tierra rara que sean lo suficientemente grandes, tal como es el caso del cerio. En segundo lugar se encuentra el icosaedro que tiene como centro un átomo de Cu2 y posee 12 vértices, es decir 12 átomos compartidos Cu1/Ga . Finalmente, el tercer poliedro que hace parte de esta estructura tiene forma de “estrella tetraédrica” o “stella quadrangula” que conecta icosaedros adyacentes, dando lugar a un tetraedro central, que, a su vez, tiene cada cara limitada por un átomo adicional, dando como resultado un total de 4 tetraedros fusionados al tetraedro central.

En la **Figura 30** se ilustran los tres tipos de poliedros que conforman este tipo de estructura e igualmente el grupo puntual de simetría que gobierna en cada uno de ellos, siendo el icosaedro el de mayor simetría, ya que posee el grupo puntual T_h . Adicionalmente, en la **Figura 31**, se puede apreciar cómo están interconectados estos poliedros en la estructura NaZn_{13} .

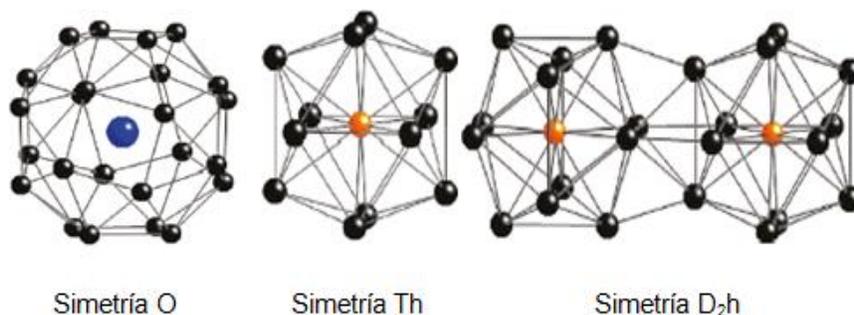


Figura 30. Poliedros que constituyen el tipo de estructura NaZn_{13} ^[47]

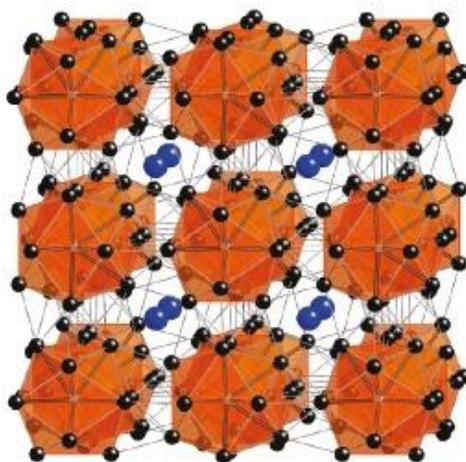


Figura 31. Poliedros conectados en la estructura NaZn_{13} ^[47]

Dado que los vértices del icosaedro definen también las estrellas tetraédricas, estas últimas se podrían usar solas para describir la estructura completa del cristal. La influencia de estas estrellas en la estabilidad estructural es clara debido a que las distancias intericosaédricas son relativamente menores en comparación a las distancias intraicosaédricas, tal que, a menores distancias, se maximizarían las atracciones de tipo Coulomb entre icosaedros.

En este tipo de estructura (NaZn_{13}), los átomos de cerio ocuparían la posición de Wyckoff 8a (entre icosaedros), los átomos de cobre se encontrarían en la posición 8b (centro del icosaedro), mientras que la posición 96i (vértices del icosaedro) estaría compartida por átomos de galio y de cobre. Los valores de ocupancia, correspondientes a cada posición atómica, determinados a partir del análisis de los resultados de DRX, se indican en la **Tabla 8**.

Tabla 8. Ocupancia y longitudes de enlace en $\text{CeCu}_{6,09}\text{Ga}_{6,78}$

Elemento	Ocupancia	Longitud de enlace (Å)	
Ce	1	Cu1 – Cu2	2,5518
Cu2	0,87	Ga – Ga	2,6338
Ga/Cu1	Ga 0,57 / Cu 0,43	Ce – Cu1	3,4334

Estos valores representan el porcentaje de sitios estructurales ocupados por cada átomo en su posición respectiva. Observando los valores de la **Tabla 8**, esto significa que el Ce1 estaría ocupando la totalidad de los sitios 8a y el Cu2 solo el 87% de los centros icosaedricos, el 13% restante correspondería a las vacancias generadas en la celda cristalina, que probablemente han sido causadas por vibraciones (las repulsiones entre el cerio y los 24 ligandos Cu-Ga, que desestabilizan la posición de Cu donde se generan las vacancias) ó por re-acomodamiento de los átomos de cobre durante el proceso de formación del sólido.

La estabilidad de los compuestos con estructura tipo NaZn_{13} tiene un límite, que está relacionado con el radio metálico de los elementos cobre y galio, y así mismo el radio iónico del elemento lantánido con el cual se trabaja^[48]. En este sentido, el alto porcentaje de vacancias de cobre, se podría atribuir entre otras causas, al radio iónico del cerio, el cual es el más grande en la serie de los lantánidos. Esto favorecería la aparición de vacancias de Cu en el cristal, modificando la estabilidad de la estructura NaZn_{13} .

Existen otros factores que podrían propiciar la formación de estas vacancias en la estructura. Por ejemplo, el galio, al ser reducido por el elemento electropositivo (cerio), generaría una concentración de electrones de valencia específica, con la cual la estructura se adapta a las exigencias electrónicas del sistema. Más específicamente, cuando se trabaja con exceso de galio, se espera que la concentración de electrones de valencia (que se mide con base en el elemento del grupo 13, el galio) sea cercana a 3^[43].

Cuando no es así, el sistema debe ajustar la concentración de electrones de alguna manera. Para hacerlo, se remueven átomos de cobre (Cu_2), porque donde él se encuentra, existe una menor carga electrónica, y es allí donde se generan las vacancias, en la posición 8b, dando como resultado el 87% de ocupancia que se indica en los resultados de la **Tabla 8**.

El proceso de remoción de estos átomos, es llevado a cabo por los elementos de la posición 96i (mezcla de átomos de Cu_1 y Ga), ya que al ser una red aniónica mucho más electronegativa que los átomos de Cu_2 (centro del icosaedro), permite la remoción de electrones y que el sistema alcance un mayor grado de estabilidad, lo cual se consigue al obtener un arreglo energético lo más bajo posible. Para los sistemas TR-Cu-Ga en estudio, la deficiencia de átomos de cobre, determinada por difracción de rayos X es consistente con los reportes ya realizados para el compuesto $\text{EuZn}_{12.8}$ ^[48], que es isoestructural a los compuestos sintetizados, donde el Zn presenta una ocupancia del 75%, cercana a la del Cu_2 , propiciada por la eliminación de un tipo específico de átomos de Zn, generándose vacancias, lo que condujo a una concentración de electrones de valencia óptima (2,16) y por lo tanto a un estado de menor energía, más estable.

Como se puede observar, cada uno de los átomos de esta estructura, NaZn_{13} , adopta una distribución característica en diferentes posiciones. La justificación de este ordenamiento se realiza considerando diferentes requerimientos energéticos y de carga, que en conjunto, garanticen la obtención de un sistema de baja energía y electroneutralidad. La forma en que estén distribuidos los átomos debe generar una minimización del potencial del sitio, y así mismo una maximización de las atracciones entre dos centros icosaédricos. Las múltiples opciones que tienen los átomos para distribuirse en una u otra posición se atribuye al “efecto colorante”, y es uno de los fenómenos que influye enormemente en la estabilidad de las fases que contienen elementos de tierras raras^{[15], [49]}. Otra de las razones por las cuales también se pueden generar estas vacancias, es el proceso de remoción del solvente (galio) cuando la ampolla de cuarzo se somete a centrifugación, ya que el galio, además de actuar como solvente, hace parte integral de la celda unitaria. Sin embargo, también hay que considerar que una estructura cristalina perfecta es solo una idealización, y son precisamente estos defectos los que, en parte, definen el comportamiento del sólido para fines aplicativos. De existir estas vacancias, o “defectos tipo Schottky”, el efecto más pronunciado sería que se genera migración de los átomos a

través de la red cristalina (difusión), efecto determinado por la concentración de vacancias presentes en el material^[50].

La longitud de enlace entre los elementos Cu1 y Cu2 (2,5518 Å) es ligeramente menor si se compara a la distancia calculada a partir de la suma de los radios atómicos (2,76 Å), diferencia que sugiere un enlace Cu1-Cu2 fuerte, ya que a menor longitud de enlace se requiere una mayor energía de disociación. Este resultado es coherente, ya que usualmente, el traslape entre orbitales atómicos es mayor de lo que se espera. En el caso concreto del enlace Ga-Ga, por el contrario, el valor experimental (2,6338 Å) es un poco mayor que el valor calculado (2,50 Å), lo cual sugiere que el enlace no es tan fuerte. Entre todos los enlaces, la distancia interatómica Ce-Cu es fundamental, y el hecho de que sea pequeña es favorable, si se considera la esperada *interacción entre los electrones 4f del cerio y los electrones de conducción del cobre*, que propiciaría la generación del efecto Kondo.

- **Propiedades magnéticas**

Los estudios de susceptibilidad magnética realizados al compuesto $\text{CeCu}_{6.09}\text{Ga}_{6.78}$, se presentan en la **Figura 32**.

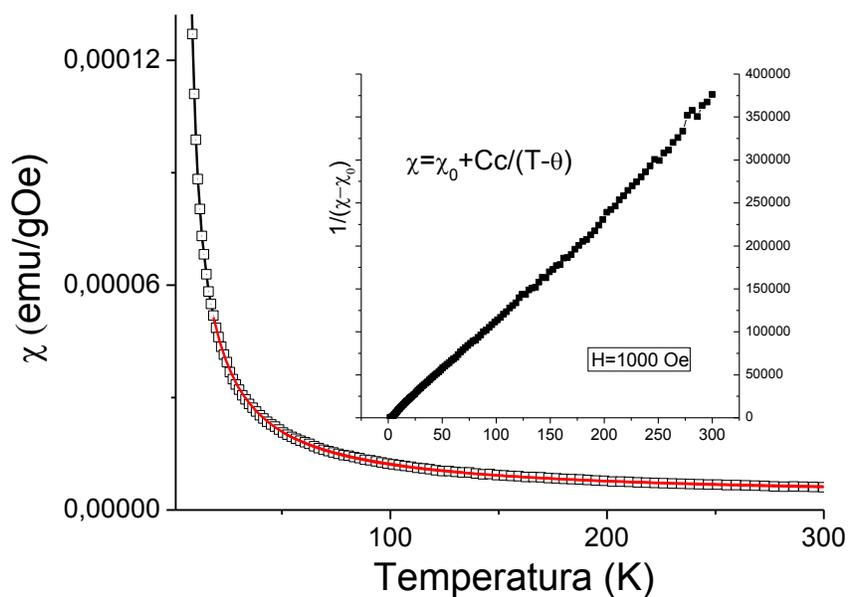


Figura 32. Susceptibilidad magnética en función de la temperatura para el compuesto $\text{CeCu}_{6.09}\text{Ga}_{6.78}$

Los datos de susceptibilidad magnética del compuesto $\text{CeCu}_{6.09}\text{Ga}_{6.78}$ se ajustaron a una ley de Curie-Weiss modificada. A partir de la gráfica fue posible determinar los parámetros de interacción magnética, los cuales se indican en la **Tabla 9**.

Tabla 9. Resultados de la susceptibilidad magnética inversa para $\text{CeCu}_{6.09}\text{Ga}_{6.78}$

Parámetro	Resultados
χ_0	$(3.40 \pm 0.04) \times 10^{-6} \text{ emu/g.Oe}$
Constante de Curie (Cc)	$(8.67 \pm 0.05) \times 10^{-4} \text{ emu.K/g.Oe}$
Temperatura de Curie-Weiss (θ)	$1, 8 \pm 0.1 \text{ K}$.
Momento efectivo experimental	$2.63 \mu_B$

Al igual que en el anterior caso, la temperatura de Curie-Weiss positiva (θ) es un indicativo de acoplamiento ferromagnético, aunque débil. Además se puede apreciar que el valor de χ_0 es prácticamente nulo, lo cual es consistente con el hecho de que los electrones de conducción 4s del cobre no generan una respuesta magnética significativa en comparación a los 4f del cerio. El valor de la constante de Curie (Cc), como ya se mencionó en el anterior caso, permitió encontrar el valor del momento efectivo experimental, que para este caso fue $2,63 \mu_B$.

En el tipo de estructura NaZn_{13} , adoptada por el compuesto $\text{CeCu}_{6.09}\text{Ga}_{6.78}$, la separación entre elementos lantánidos es de aproximadamente $5,9 \text{ \AA}$. Estas grandes distancias ($\sim 6 \text{ \AA}$), ocasionarían que las interacciones entre átomos magnéticos, se produjeran a través de un mecanismo donde las interacciones fueron “mediadas” por los electrones del cobre, los cuales producirían apantallamiento alrededor de cada átomo de cerio, tal como se ilustra en la **Figura 33** ^[23].

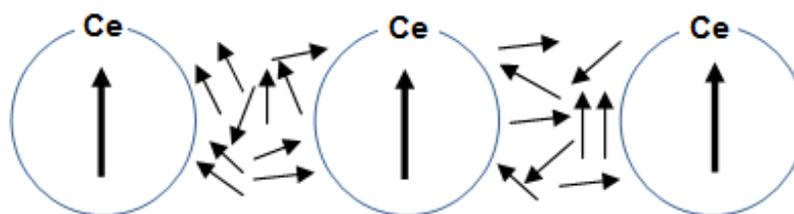


Figura 33. Interacción entre átomos de cerio a través de los electrones de conducción

Adicionalmente, se realizó el cálculo del momento magnético efectivo teórico, a partir de la configuración electrónica del ión Ce^{3+} , como se muestra a continuación:



$$S=1/2 \quad L=3 \quad J=|3-1/2|=5/2$$

$$g = \frac{3}{2} + \frac{0,5(0,5+1) - 3(3+1)}{2 * 2,5(2,5+1)} = 0,85 \mu_J$$

$$\mu_J = g \mu_B \sqrt{J(J+1)} = 2,53 \mu_B$$

En este caso son muy similares los valores del momento efectivo experimental ($2,63 \mu_B$) y el momento efectivo teórico ($2.53 \mu_B$), a diferencia del compuesto de praseodimio, similitud que lleva a concluir que el comportamiento del compuesto de cerio, es consistente con la reducción del volumen en la serie de los lantánidos. Es decir, de la serie de elementos lantánidos, el cerio es el que posee mayor radio atómico, por lo cual es de esperar que el núcleo atraiga con menos fuerza los electrones f, motivo por el cual tienen menor restricción para interactuar con los electrones de átomos vecinos y con el campo magnético aplicado.

Como ya se mencionó anteriormente, a partir de la susceptibilidad inversa vs temperatura (“inset” **Figura 32**), se obtuvo la temperatura de Curie-Weiss, es decir, la que marca la transición paramagnético-ferromagnético, que para este caso fue de 1,8 K. Por otro lado, en la **Figura 34** de magnetización en función de la temperatura, a 4 K se observa un “hombro” que señala el inicio del proceso de transición hacia el ferromagnetismo, apreciándose un fuerte incremento del grado de magnetización a medida que la temperatura se disminuyó, hasta aproximadamente 2 K.

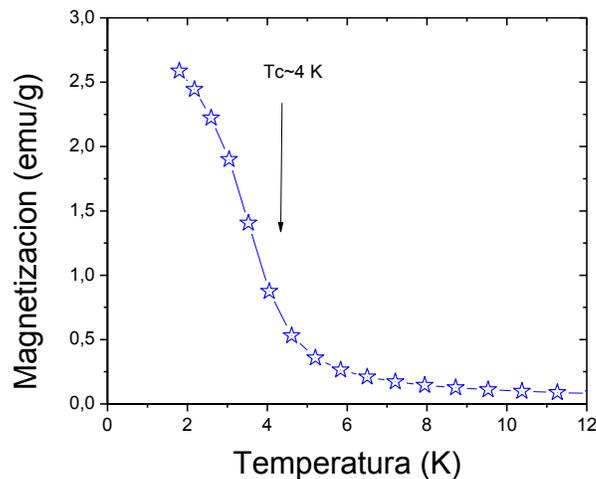


Figura 34. Magnetización en función de la temperatura para el compuesto $\text{CeCu}_{6.09}\text{Ga}_{6.78}$

Este “hombro” pudo ser ocasionado por los espines, cuando estaban alcanzando gradualmente el ordenamiento magnético, en el intervalo entre 4 K y 1.8 K, donde finalmente, alcanzaron una orientación completamente paralela y cooperativa. De hecho, se puede apreciar que el máximo de magnetización ocurrió en la temperatura de Curie-Weiss (1,80 K).

En la **Figura 35** se muestra el comportamiento de la magnetización, en función del campo magnético externo para compuesto $\text{CeCu}_{6.09}\text{Ga}_{6.78}$. A pesar de que se presenta un ciclo de histéresis característico de los materiales ferromagnéticos, para la temperatura de 1.8 K, no es muy significativo, lo cual corrobora nuevamente, que la contribución ferromagnética fue débil en este sistema. La magnetización de saturación esperada por ión de lantánido, era de $2.14 \mu_B/\text{Ce}^{3+}$, sin embargo, a pesar de que el campo magnético se incrementó hasta 60000 Oe, el máximo valor de magnetización de saturación alcanzado fue de aproximadamente $1,5 \mu_B$, lo que indicaría, que muy pocos espines estarían pasando por el proceso de deformación hasta alcanzar un alineamiento completo con el campo externo.

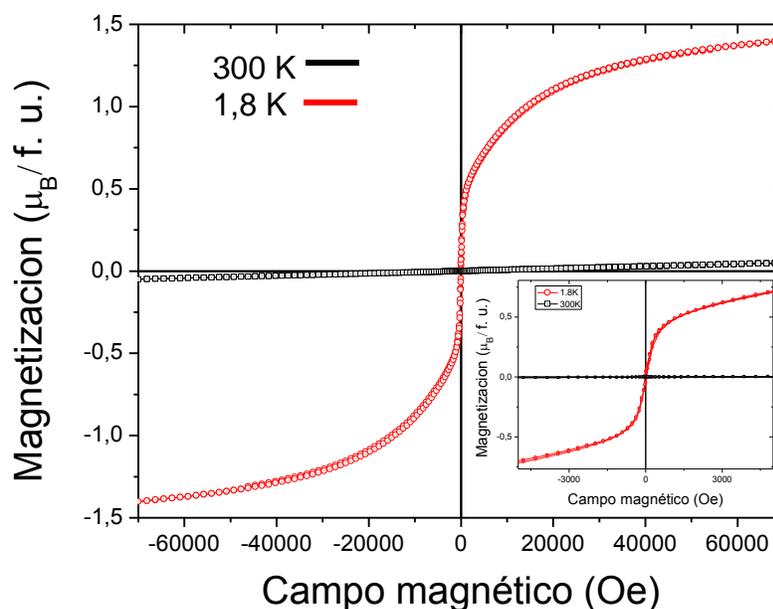


Figura 35. Magnetización en función del campo magnético para el compuesto $\text{CeCu}_{6.09}\text{Ga}_{6.78}$

La poca contribución ferromagnética que se observa en la muestra a 1,8 K (**Figura 35**), se debe a la presencia de pocos dominios en el material, que serían los responsables de

este pequeño ciclo de histéresis. Si la curva fuera más pronunciada, es decir, con mayor ancho o coercitividad, la contribución ferromagnética sería mucho más significativa. En el “inset” de la misma figura se puede apreciar que a una escala mucho menor, entre 4000 y 3000 Oe, la respuesta magnética sigue siendo exactamente la misma, es decir una contribución ferromagnética débil.

5.3.3. Sistema Nd-Cu-Ga

Al igual que para el compuesto anterior, el compuesto de Nd-Cu-Ga presentó la estructura tipo NaZn_{13} , lo cual era consistente con el hecho de que este tipo de estructura, usualmente se genera al trabajar con composiciones TR: Cu: Ga comprendidas entre 1:3:20 y 1:11:20 mmol, (a excepción de 1:2:20 mmol, donde se obtienen compuestos con estructura tipo ThCr_2Si_2)^[47], como en el presente caso, donde se empleó una composición de 0,75: 3: 11,25 mmol. En este tipo de estructura, los átomos de Nd, Cu y Ga ocupan las posiciones de Wyckoff 8a (entre icosaedros), 8b (centro del icosaedro), y 96i (vértices) respectivamente. La estructura adoptada por el compuesto, se elaboró haciendo uso del programa CrystalMaker, y se ilustra a continuación en la **Figura 36**.

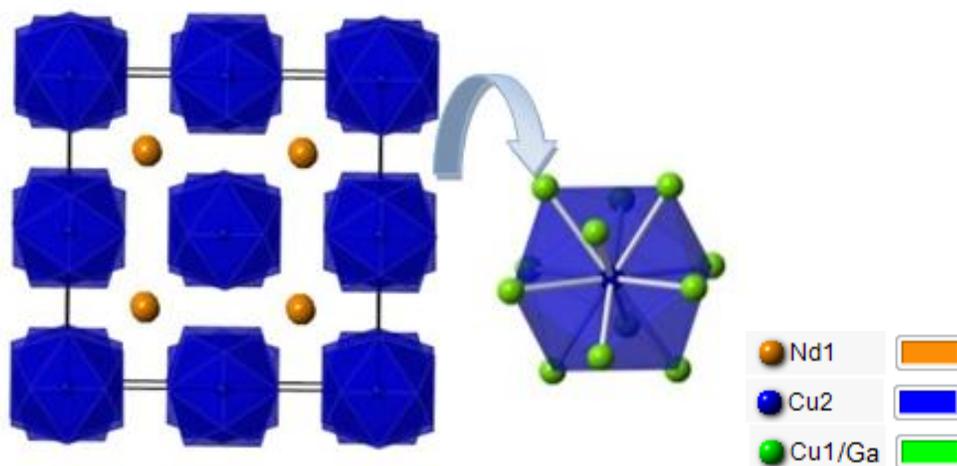


Figura 36. Estructura del compuesto Nd Cu_{5.593} Ga_{7.293}

Al igual que para la estructura del Ce-Cu-Ga, obtenida usando el perfil 3, la estructura propuesta puede ser descrita como un arreglo formado a partir de tres tipos de figuras o poliedros: el “cubo romo” de 24 vértices Cu1/Ga que rodea cada uno de los átomos de neodimio; el icosaedro que tiene como centro un átomo de Cu2 (con 12 vértices Cu1/Ga), y por último, “la estrella tetraédrica” que conecta icosaedros adyacentes. Actualmente, en

la base de datos cristalográfica ICSD existen solo seis compuestos reportados con composición Nd-Cu-Ga, los cuales se indican en la **Tabla 10**.

Tabla 10. Compuestos Nd-Cu-Ga reportados en la literatura

Compuesto reportado	Grupo espacial	Parámetros de celda unitaria a, b, c (Å) / α , β , γ
Nd ₂ Cu ₃ Ga ₅	I4/mmm	4.194, 4.194, 10.28/ 90, 90, 90
Nd ₂ (Cu Ga ₃)	P63/mmc	4.411, 4.411, 7.605/ 90, 90, 120
Nd (Cu _{0.8} Ga _{1.2})	Imma	4.424, 7.135, 7.445/ 90, 90, 90
Nd ₂ Cu _{1.5} Ga _{6.5}	I4/mmm	4.204, 4.204, 10.510/ 90, 90, 90
Nd Cu_{0.863} (Ga_{10.290} Cu_{1.710})	Fm$\bar{3}$c	11.803, 11.803, 11.803/ 90, 90, 90
Nd ₂ Cu _{0.78} Ga ₁₂	P4/nbmZ	6.046, 6.046, 15.334/ 90, 90, 90

De los seis compuestos de la **Tabla 10**, Nd Cu_{0.863} (Ga_{10.290} Cu_{1.710}) presentó los mismos parámetros de celda que el compuesto sintetizado Nd Cu_{5.593} Ga_{7.293} ($a=b=c=11.82$ Å / $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ / Grupo espacial: Fm-3c). Para tal compuesto, los autores emplean un perfil de calentamiento muy similar al perfil 1, pero sin realizar el proceso de enfriamiento instantáneo con baño de hielo a 670°C, lo cual da lugar a un enfriamiento mucho más moderado, que permitiría la formación de un compuesto ternario termodinámicamente estable, y no productos binarios como CuGa₂ ^[35].

Los dos compuestos sintetizados de neodimio presentaron diferente distribución en los átomos de cobre y galio en la estructura, como se observa a continuación: Nd Cu_{7.655} Ga_{5.183} y Nd Cu_{5.593} Ga_{7.293}, composiciones obtenidas de los resultados de DRX, para los perfiles de calentamiento 2 y 3 respectivamente. Este resultado evidencia como la variación de la velocidad de enfriamiento en cada perfil, afecta el grado de saturación del sistema y por consiguiente la forma en que los átomos se transportan y organizan sobre la superficie cristalina ^[31]. Es decir, cada perfil de temperatura produce un nivel de saturación diferente, afectando así la distribución de los átomos sobre la superficie del cristal.

El compuesto de Nd-Cu-Ga, como se indicó, presenta un grupo espacial **Fm $\bar{3}$ c**, donde la letra F indica que es una celda unitaria cúbica centrada en las caras, con un espejo (m) y un eje de inversión $\bar{3}$, como elementos de simetría. En general, todos los compuestos con

el tipo de estructura NaZn_{13} presentan el mismo grupo espacial, lo cual se puede corroborar en los compuestos obtenidos hasta el momento. Además, cuando se modifica el elemento de tierra rara, pero se conservan el elemento de transición (Cu) y el elemento del bloque principal (Ga en este caso), los valores de los parámetros cristalinos permanecen prácticamente constantes, al igual que las dimensiones del cristal. Por ejemplo en el compuesto LnCo_2Al_8 (Ln= La, Ce, Pr, Nd) los valores a, b, y c se encuentran en el rango 12,51-12,44 Å. Por esta razón se observa una característica similar en muchos de los compuestos analizados y se observa tanto la repetición del valor 11,8 Å en las longitudes de celda unitaria, ya que, simplemente se modificó el lantánido, pero el entorno cristalino se conservó [51].

- **Propiedades magnéticas**

El resultado correspondiente a la medida de la susceptibilidad magnética del compuesto $\text{NdCu}_{5.593}\text{Ga}_{7.293}$, en función de la temperatura, se puede apreciar en la **Figura 37**.

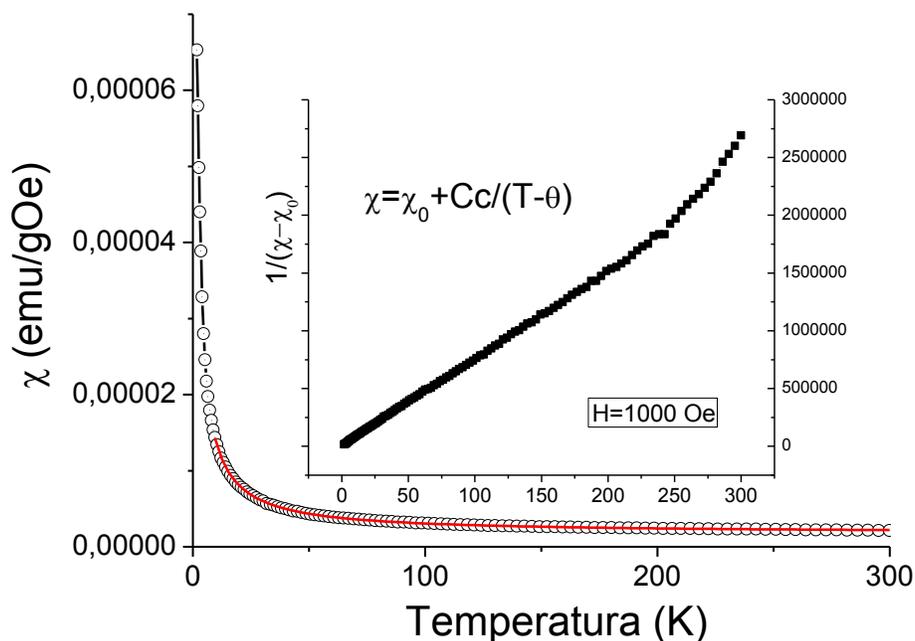


Figura 37. Susceptibilidad magnética en función de la temperatura para el compuesto $\text{NdCu}_{5.593}\text{Ga}_{7.293}$

Los parámetros de interacción magnética, que permiten describir el comportamiento magnético del material, se indican en la **Tabla 11**.

Tabla 11. Resultados de la susceptibilidad magnética inversa para NdCu_{5.593}Ga_{7.293}

Parámetro	Resultados
χ_o	$(1.76 \pm 0.01) \times 10^{-6} \text{ emu/g. Oe}$
Constante de Curie (Cc)	$(1.32 \pm 0.05) \times 10^{-4} \text{ emu.K/g. Oe}$
Temperatura de Curie-Weiss (θ)	$-1.0 \pm 0.1 \text{ K}$
Momento efectivo experimental	$1.0 \mu_B$

De acuerdo a los resultados de la **Tabla 11**, el compuesto presentaría comportamiento paramagnético, con una débil contribución antiferromagnética, dado el valor negativo de θ . Este resultado es muy similar al observado en el compuesto análogo Nd (Cu, Ga)_{12.86}, reportado por Cho et al. (2009), donde, el bajo valor obtenido para θ ($\theta = -1,80 \text{ K}$), se atribuye a la gran separación (bajo acoplamiento) que existe entre los elementos lantánidos ($5,9 \text{ \AA}$)^[15]. Por otra parte, el cálculo del momento magnético efectivo teórico se ilustra a continuación:

Configuración electrónica del ión Nd³⁺ = [Xe] 4f³

$$S = 3/2 \quad L = 6 \quad J = |6 - 3/2| = 9/2$$

$$g = \frac{3}{2} + \frac{1,5(1,5 + 1) - 6(6 + 1)}{2 * 4,5(4,5 + 1)} = 0,73 \mu_J$$

$$\mu_J = g \mu_B \sqrt{J(J + 1)} = 3,63 \mu_B$$

La gran diferencia entre los momentos magnéticos teórico y experimental ($3,63 \text{ vs. } 1,0 \mu_B$) podría ser ocasionada por la interacción entre el “campo cristalino” y el ión Nd³⁺. El resultado de esta interacción, especialmente si se trata de una estructura cúbica como NaZn₁₃, es que produce, un desdoblamiento del estado fundamental del ión lantánido en diferentes estados energéticos, donde uno de ellos es no magnético, reduciendo de esta forma la respuesta magnética del material ante la acción de un campo externo y por consiguiente el momento efectivo experimental. En otros compuestos análogos, como el

Nd (Cu, Ga)_{12.86} o EuCuGa₃, la diferencia entre los momentos magnéticos teórico y experimental se atribuye al mismo fenómeno^[52]. En la **Figura 38** se presenta el resultado correspondiente a la respuesta magnética del material de Nd-Cu-Ga en función del campo externo:

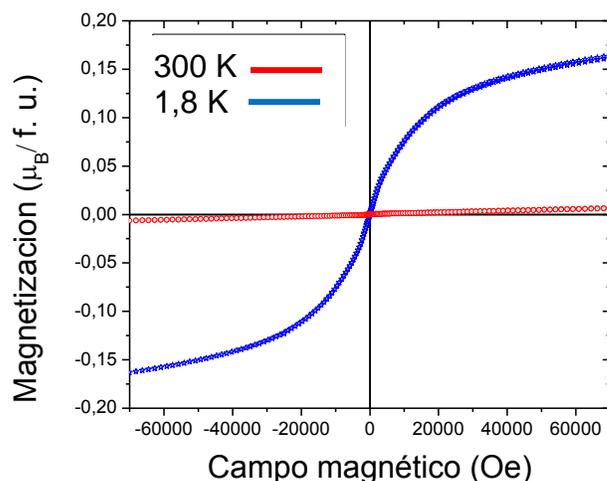


Figura 38. Magnetización en función del campo magnético para el compuesto NdCu_{5.593}Ga_{7.293}

Independientemente del rango de temperatura empleado, cuando se observa la magnetización de saturación (magnetización máxima alcanzada), ésta es extremadamente baja ($0,17\mu_B$ aproximadamente) en comparación con el valor teórico calculado por ión de lantánido ($3.27\mu_B/\text{Nd}^{3+}$), motivo por el cual se puede concluir que existe una débil contribución antiferromagnética. El compuesto es paramagnético, ya que, de todos los sistemas estudiados, esta curva presenta mayor tendencia a la linealidad, siendo una manifestación de la débil interacción entre el campo magnético aplicado y los átomos magnéticos de neodimio. En este caso, es evidente la ausencia de dominios, porque el ciclo de histéresis es muy incipiente. Ninguno de los compuestos mencionados en este trabajo, ha presentado una histéresis significativa, y el compuesto de neodimio no es la excepción. El hecho de que ninguno de estos compuestos haya presentado histéresis no es sorprendente, ya que en otros trabajos reportados para la familia de compuestos TR-Cu-Ga (TR= tierra rara), usando distintos lantánidos, se ha encontrado que, usualmente los compuestos con base en Sm o Eu, son los únicos que presentan un verdadero ciclo de magnetización, mientras que la histéresis de los otros lantánidos es prácticamente despreciable. Un claro ejemplo de lo anterior es el reporte realizado para la

serie de compuestos TRCuGa_3 (TR = La-Nd, Sm-Gd), o la serie de compuestos $\text{TR}(\text{Cu}, \text{Ga})_{13-x}$ (TR=La-Nd, Eu; $x \approx 0.2$) reportados por Cho et al. (2009) ^[52], donde los materiales sintetizados presentaron el mismo tipo de estructura y por consiguiente propiedades magnéticas similares a las del sistema estudiado en el presente trabajo.

6. ANÁLISIS DE LA POSIBILIDAD DE QUE LOS COMPUESTOS TERNARIOS SINTETIZADOS PRESENTEN EFECTO KONDO

Conocidos los resultados de caracterización tanto estructural como magnética, de cada uno de los sistemas obtenidos, se procedió a determinar si el efecto Kondo se presentaba en los materiales sintetizados. En la **Tabla 12**, se presenta un resumen, donde se indica la naturaleza y composición del sólido sintetizado, así como su comportamiento magnético característico. Los compuestos ternarios TR-Cu-Ga fueron obtenidos, empleando el perfil de calentamiento 3 (**Figura 4**).

Tabla 12. Resumen de resultados estructurales y magnéticos obtenidos para los sistemas TR-Cu-Ga sintetizados en este trabajo

TR-Cu-Ga	Composición	Magnetismo
Pr-Cu-Ga	DRX monocristal: $\text{PrCu}_{4.33}\text{Ga}_{6.667}$	$\Theta=1.0\pm 0.4\text{K} / 2.03\mu_{\text{B}}$ Débil ordenamiento ferromagnético
Ce-Cu-Ga	DRX monocristal: $\text{CeCu}_{6.09}\text{Ga}_{6.78}$	$\Theta=0.4\pm 0.1\text{K} / 2.63\mu_{\text{B}}$ Débil ordenamiento ferromagnético
Nd-Cu-Ga	DRX monocristal: $\text{NdCu}_{2.57}\text{Ga}_{10.29}$	$\Theta=-1.0\pm 0.1\text{K} / 1.0\mu_{\text{B}}$ Débil ordenamiento antiferromagnético

Para los cristales sintetizados en este trabajo era de interés analizar el efecto Kondo, ya que, para el tipo de materiales (a base de tierras raras y un metal no magnético como el cobre) se cuenta con la “matriz” experimental que podría dar luces sobre este efecto, el cual ha sido poco estudiado experimentalmente, debido a que no muchos compuestos lo presentan. Como ya se mencionó anteriormente, para materiales como los obtenidos en esta investigación, la presencia del cobre ocasiona un efecto de apantallamiento sobre la interacción magnética de átomos de tierras raras (átomos magnéticos), propiciando un aumento de la resistencia eléctrica al disminuir la temperatura, tal como se explica a continuación.

La resistencia eléctrica de los sólidos de naturaleza metálica, generalmente disminuye con la temperatura, estabilizándose en un valor constante. Ahora, cuando existen impurezas magnéticas en una matriz metálica, bien dispersados en la misma, se propiciaría en los materiales sintetizados, que los iones magnéticos, por ejemplo lantánidos, fueran apantallados por los iones metálicos (cobre), generándose una hibridación entre los orbitales de los electrones f del elemento de tierra rara y los electrones de conducción del metal; este efecto ocasionaría la apertura de una banda gap lo suficientemente grande en la estructura de bandas del compuesto, lo que restringiría el flujo de electrones hacia la banda de conducción y por lo tanto se produciría un aumento de la resistencia eléctrica del material.

A partir de la relación que existe entre magnetismo y resistencia eléctrica, sería posible inferir un poco acerca del comportamiento eléctrico de cada compuesto. Para ello, las estructuras se pueden modelar considerando diferentes capas alternas que se alternan, una no magnética, compuesta por los espines del cobre, y otra magnética, compuesta por el elemento de tierra rara. Alternando capas de esta forma, es posible que se genere una modificación de la resistencia eléctrica del sistema al aplicar un campo magnético externo. Dependiendo del grado de magnetización (M) del material, la resistencia eléctrica (R) del material cambia o no de manera significativa. De acuerdo a la **Figura 39**, la magnetización del material sería inversamente proporcional a la resistencia eléctrica, es decir, cuando la magnetización es baja, la resistencia eléctrica del material sería alta^[53]

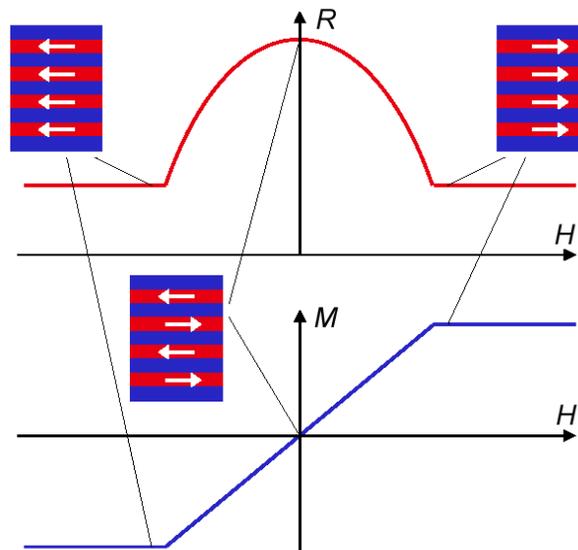


Figura 39. Relación entre resistencia eléctrica y magnetización ^[53]

Relacionando este hecho con los resultados obtenidos en la **Tabla 12**, se puede apreciar que en todos los casos el ordenamiento magnético de los electrones es muy débil, lo cual se corrobora a través de los bajos valores de magnetización obtenidos (μ_B) y las bajas temperaturas de transición, lo que indica una contribución ferro o antiferromagnética baja. A partir de esto se podría conjeturar que, aunque el ordenamiento magnético es débil y por lo tanto el grado de magnetización bajo, los sistemas sintetizados en este trabajo podrían presentar un incremento de su resistencia para $T < 1,8$ K, lo que se debe comprobar en futuros trabajos, realizando medidas de resistencia eléctrica a temperaturas cercanas a 0 K. Las características magnéticas de estos compuestos son propicias para que esto ocurra.

La **Figura 40** ilustra lo que ocurriría en caso de existir una modificación en la resistencia del material. Una vez que se aplica el campo magnético externo (H), los espines del elemento de tierra rara pasan a un estado magnéticamente ordenado, aún para un ordenamiento bajo como ocurre en los compuestos sintetizados en este trabajo.

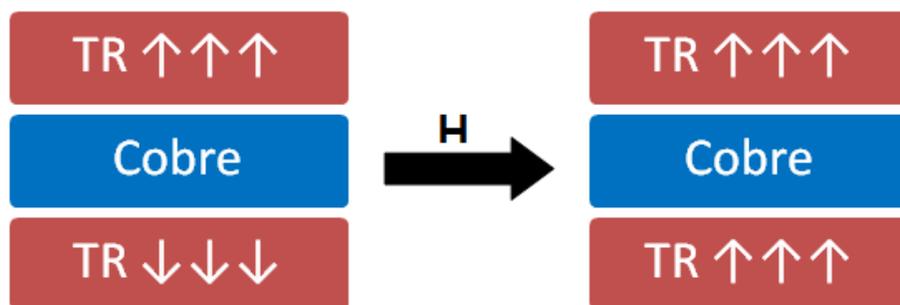


Figura 40. Ordenamiento magnético de espines apantallados por electrones de conducción, antes y después de aplicar un campo externo

Esto ocurre porque el cobre apantalla las impurezas magnéticas, limitando la movilidad de los electrones del Pr, Ce o Nd, causando que solo algunos electrones tengan la capacidad de alinearse entre sí, y por consiguiente con el campo externo, dando como resultado la baja magnetización de saturación observada en todas las curvas de histéresis a 1.8 K, y también las bajas temperaturas de transición, asociadas a un bajo ordenamiento magnético (θ).

Considerando esta baja magnetización, ilustrada en la figura 40, y la relación inversa con la resistencia eléctrica propuesta en la figura 39, se podría conjeturar que al existir una baja magnetización en los sistemas TR-Cu-Ga sintetizados, la resistencia eléctrica podría ser alta en estos compuestos a 1,8 K.

Si se considera el caso de los compuestos análogos $\text{Ln}(\text{Cu}, \text{Ga})_{13}$ ($\text{Ln} = \text{La-Nd}$) que poseen el mismo tipo de estructura (NaZn_{13})^[47]; la gráfica de resistividad eléctrica en función de la temperatura da cuenta de un comportamiento metálico con relaciones de resistividad residual de 1.6 y 2.4, para los análogos de cerio y neodimio respectivamente. Estos resultados indican que solamente el análogo de praseodimio presentaba un valor anormal (aproximadamente 4), lo que llevaría a concluir que se está presentando el fenómeno Kondo, gracias a la resistencia eléctrica del material a baja temperatura. Relacionando este hecho con los compuestos sintetizados, se podría inferir, que podrían presentar un valor de resistividad residual alto a baja temperatura, dado que presentan baja magnetización.

Por lo anterior, se puede considerar que los compuestos ternarios sintetizados en este trabajo, podrían presentar el efecto Kondo debido al apantallamiento, por parte del cobre hacia los electrones f, generando dos efectos simultáneamente: por una parte la apertura de la banda prohibida, que restringiría la movilidad electrónica hacia la banda de conducción e incrementando la resistencia eléctrica del material; y en segundo lugar, debilitaría la interacción entre los átomos magnéticos, dando como resultado una baja magnetización, lo cual se refleja tanto en las medidas de susceptibilidad como de histéresis realizadas a los compuestos ternarios (Figuras 25, 26, 32, 35, 37 y 38).

Adicionalmente, hay que considerar la influencia del tipo de estructura NaZn_{13} que presentaron los compuestos sintetizados, donde las interacciones electrónicas son bastante fuertes, lo que favorecería la aparición del fenómeno Kondo. Al producirse este incremento en la resistencia eléctrica se podría pensar en estos materiales como *aislantes Kondo*.

7. CONCLUSIONES

-En este trabajo se sintetizaron compuestos ternarios con base en praseodimio, estudio que se complementó con la sustitución del elemento de tierra rara (por cerio y neodimio), lo que permitió realizar un estudio mucho más completo de la serie TR-Cu-Ga; y evaluar, por ejemplo, el fenómeno de contracción lantánida, que afectó tanto el volumen de celda unitaria, como la respuesta de cada cristal ante la aplicación de un campo magnético externo. Es por esto que, el cerio al tener el mayor tamaño atómico, permitió obtener un compuesto con mejor magnetización y mayor tamaño de celda unitaria, fenómenos asociados a la menor carga nuclear efectiva experimentada por los electrones f, que les permitió interactuar mucho más con los momentos magnéticos de átomos vecinos.

-Se determinó cuán importante es la elección del tratamiento térmico para obtener los cristales de los sistemas TR-Cu-Ga (TR: Pr, Ce, Nd) con un tamaño adecuado, para realizar el análisis de sus propiedades magnéticas. Se encontró, que el perfil de calentamiento con el mayor número de “plateaus” y velocidades de enfriamiento bajas, era el único que conducía a la formación de los compuestos ternarios de interés, tanto de praseodimio, como de cerio y neodimio. Los otros dos perfiles, no permitieron la incorporación del elemento de tierra rara en los productos.

-Los compuestos sintetizados en este trabajo presentaron una estructura tipo NaZn_{13} en la que los electrones se encuentran fuertemente correlacionados, lo que favorecería la aparición del efecto Kondo en los sólidos sintetizados.

-La evaluación de las propiedades magnéticas de los compuestos ternarios $\text{PrCu}_{4,333}\text{Ga}_{6,667}$, $\text{CeCu}_{6,09}\text{Ga}_{6,78}$ y $\text{NdCu}_{2,57}\text{Ga}_{10,29}$, mostraron una baja magnetización de los mismos, con comportamientos ferromagnéticos y antiferromagnéticos débiles, cerca a 1 K. Este comportamiento magnético hace presagiar, que estos materiales podrían ser buenos candidatos a presentar el efecto Kondo por el efecto de apantallamiento causado por la presencia del cobre, que además de restringir la interacción entre átomos de praseodimio, también limitaría el flujo de electrones hacia la banda de conducción gracias a la apertura de una banda prohibida, generando un incremento en la resistencia eléctrica del material.

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Lucas, J., et al., *Rare earths: science, technology, production and use*. 2014: Elsevier.
2. Porcher, P., et al. *Tierras raras: materiales avanzados*. in *Anales de la Real Sociedad Española de Química*. 2000. Real Sociedad Española de Química.
3. ML, C., *Introduction to crystal growth methods with emphasis on low temperature solution growth technique* 2009. p. 31.
4. Byrappa, K. and T. Ohachi, *Crystal growth technology*. 2003: Elsevier.
5. Phelan, W.A., et al., *Adventures in crystal growth: Synthesis and characterization of single crystals of complex intermetallic compounds*. *Chemistry of Materials*, 2011. **24**(3): p. 409-420.
6. Sonora, U.d. *Generalidades sobre cristalización*. **II**, 1-10.
7. Kouwenhoven, L. and L. Glazman, *Revival of the Kondo effect*. *Physics World*, 2001. **14**(1): p. 33-38.
8. Piróth, A. and J. Sólyom, *Fundamentals of the Physics of Solids: Volume II: Electronic Properties, Fundamentals of the Physics of Solids*, 2008, Springer, Berlin, Heidelberg.
9. Gupta, S. and K. Suresh, *Review on magnetic and related properties of RTX compounds*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015. **618**: p. 562-606.
10. Mentink, S., et al., *Antiferromagnetism and crystal-field effects in CeCuX₃ (X= Al, Ga) compounds*. *Journal of applied physics*, 1993. **73**(10): p. 6625-6627.
11. Drake, B.L., et al., *Crystal growth, structure, and physical properties of Ln (Cu, Al)₁₂ (Ln= Y, Ce, Pr, Sm, and Yb) and Ln (Cu, Ga)₁₂ (Ln= Y, Gd-Er, and Yb)*. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2010. **22**(6): p. 14.
12. Nakotte, H., et al., *Electronic properties of CeCuGa and LaCuGa*. *Magnetics, IEEE Transactions on*, 1994. **30**(2): p. 1202-1204.
13. Kangas, M.J., et al., *Crystal growth, structure, and physical properties of Ln₍₂₎PdGa₍₁₂₎ (Ln = La, Pr, Nd, and Sm)*. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012. **514**: p. 64-70.
14. Das, I. and E. Sampathkumaran, *Search for the Kondo effect of Pr ions doped in non-magnetic matrices*. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1992. **4**(5): p. 1335.
15. Cho, J.Y., et al., *Crystal Growth, Structure, and Physical Properties of Ln(Cu,Ga)_(13-x) (Ln = La-Nd, Eu; x approximate to 0.2)*. *Chemistry of Materials*, 2009. **21**(14): p. 3072-3078.

16. Boyd, R.W., *Nonlinear optics*. 2003: Academic press.
17. Boyd, R. and G. Fischer, *Nonlinear optical materials*. Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 2001: p. 6237-6244.
18. Zhao, H.J. and L.J. Zhou, *A Series of Noncentrosymmetric Antimony Sulfides $Ln_8Sb_2S_{15}$ ($Ln= La, Pr, Nd$)—Syntheses, Crystal and Electronic Structures, and NLO Properties*. European Journal of Inorganic Chemistry, 2015. **2015**(6): p. 964-968.
19. Zhao, H.-J., *Syntheses, crystal structures, and NLO properties of the quaternary sulfides $RE_3Sb_{0.33}SiS_7$ ($RE= La, Pr$)*. Journal of Solid State Chemistry, 2015. **227**: p. 5-9.
20. Zhao, H.-J., *Centrosymmetry vs noncentrosymmetry in $La_2Ga_{0.33}SbS_5$ and Ce_4GaSbS_9 based on the interesting size effects of lanthanides: Syntheses, crystal structures, and optical properties*. Journal of Solid State Chemistry, 2016. **237**: p. 99-104.
21. Kanatzidis, M.G., R. Pöttgen, and W. Jeitschko, *The metal flux: a preparative tool for the exploration of intermetallic compounds*. Angewandte Chemie International Edition, 2005. **44**(43): p. 6996-7023.
22. Canfield, P.C. and Z. Fisk, *Growth of single crystals from metallic fluxes*. Philosophical magazine B, 1992. **65**(6): p. 1117-1123.
23. Francisco, M.C., et al., *Structures and Phase Transitions of $CePd_{3+x}Ga_{8-x}$: New Variants of the $BaHg_{11}$ Structure Type*. Journal of the American Chemical Society, 2012. **134**(31): p. 12998-13009.
24. Christine M. Clark, B.L.D. *Geochemical Instrumentation and Analysis: Single-crystal X-ray Diffraction*. Available from: http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SXD.html.
25. Clark, B.L.D.C.M. *X-ray Powder Diffraction (XRD)*. Available from: http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html.
26. Materials evaluation and engineering, i. *Scanning electron microscopy (SEM)*. Available from: <http://www.mee-inc.com/hamm/scanning-electron-microscopy-sem/>
27. Billodas, A.H., C., Tartaglione, A, *Medición de la susceptibilidad de un superconductor de alta temperatura crítica*.
28. West, A.R., *Basic solid state chemistry*, 1999, John Wiley & Sons. p. 480.
29. Alcañiz, E., *Determinación Estructural de Compuestos Inorgánicos*. Tema IV: Magnetismo, 2003: p. 35-42.

30. Jiles, D. and D. Atherton, *Theory of ferromagnetic hysteresis*. Journal of magnetism and magnetic materials, 1986. **61**(1-2): p. 48-60.
31. Cubillas, P. and M.W. Anderson, *Synthesis mechanism: crystal growth and nucleation*. Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications, 2010: p. 1-55.
32. Singh, D., et al., *Formation of nano-amorphous domains in $Ce_{75}Al_{(25-x)}Ga_x$ alloys with delocalization of cerium 4f electrons*. Intermetallics, 2015. **67**: p. 87-93.
33. Singh, D., et al., *Microstructural effect on the low temperature transport properties of Ce–Al (Ga) metallic glasses*. Scripta Materialia, 2016. **118**: p. 24-28.
34. Tikhomirova, O., et al., *An investigation of structural transformation during the solidification of copper-gallium alloys*. Soviet materials science: a transl. of Fiziko-khimicheskaya mekhanika materialov/Academy of Sciences of the Ukrainian SSR, 1972. **5**(4): p. 355-358.
35. Kulikova, T., et al., *Thermal decomposition of $CuGa_2$ intermetallic compound: Experimental investigation and thermodynamic modeling*. p. 270-273.
36. Zeer, G., M. Pervukhin, and E. Zelenkova, *Effect of cooling rate on microstructure formation during crystallization of aluminum alloy 1417M*. Metal Science and Heat Treatment, 2011. **53**(5): p. 210-212.
37. Shimura, Y., et al., *Low-temperature magnetic properties of $Pr(Cu,Ga)_{(12.85)}$* , in *International Conference on Strongly Correlated Electron Systems (SCES 2010)*2010, IOP Publishing Ltd: Santa Fe, NM. p. 1-4.
38. company, B. *Periodic table and X-ray emission energies*. 2015. 2.
39. Elaheh, G. and J.T. Majid, *The effect of cooling rate on size, quality and morphology of $KTiOPO_4$ (KTP) crystals grown by different nucleation techniques*. Crystal Research and Technology, 2015. **50**(8): p. 603-612.
40. Dobrzański, L., M. Król, and T. Tański, *Influence of cooling rate on crystallization, structure and mechanical properties of $MCMgAl_6Zn_1$ alloy*. structure, 2010. **14**: p. 16.
41. Mohameed, H.A., B. Abu-Jdayil, and M. Al Khateeb, *Effect of cooling rate on unseeded batch crystallization of KCl*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2002. **41**(4): p. 297-302.
42. Vargas, L.A., *Química inorgánica general*, 2015 Universidad del Cauca: Popayán. p. 296.

43. Nordell, K.J. and G.J. Miller, *Linking intermetallics and zintl compounds: An investigation of ternary trielides (Al, Ga, In) forming the NaZn₁₃ structure type*. Inorganic chemistry, 1999. **38**(3): p. 579-590.
44. Belgacem, B., et al., *Isothermal section of the Er–Cu–Ga ternary system at 973K*. Journal of Alloys and Compounds, 2012. **531**: p. 41-45.
45. Warner, T.E., *Synthesis, properties and mineralogy of important inorganic materials*. 2012: John Wiley & Sons.
46. Yang, J. and Y. Lee, *Structural and magnetic properties of Pr_{0.7}Pb_{0.3}MnO₃*. Journal of Korean Physical Society, 2007. **51**: p. 1560.
47. Cho, J.Y., et al., *Crystal Growth, Structure, and Physical Properties of Ln (Cu, Ga)_{13-x} (Ln= La– Nd, Eu; x≈ 0.2)*. Chemistry of Materials, 2009. **21**(14): p. 3072-3078.
48. Saporov, B. and S. Bobev, *Zinc-deficiency in intermetallics with the NaZn₁₃ type: Re-determination of the crystal structure and physical properties of EuZn_{13-x} (x= 0.25 (1))*. Journal of Alloys and Compounds, 2008. **463**(1): p. 119-123.
49. Han, M.-K. and G.J. Miller, *An Application of the “Coloring Problem”: Structure-Composition-Bonding Relationships in the Magnetocaloric Materials LaFe_{13-x}Si_x*. Inorganic chemistry, 2008. **47**(2): p. 515-528.
50. J.W. Morris, J., *Defects in crystals*, in *Materials science 2008*, University of Berkeley. p. 76-78.
51. Watkins-Curry, P., et al., *Strategic Crystal Growth and Physical Properties of Single-Crystalline LnCo₂Al₈ (Ln = La-Nd, Sm, Yb)*. Crystal Growth & Design, 2015. **15**(7): p. 3293-3298.
52. Subbarao, U., et al., *Swinging Symmetry, Multiple Structural Phase Transitions, and Versatile Physical Properties in RE CuGa₃ (RE= La–Nd, Sm–Gd)*. Inorganic Chemistry, 2015. **55**: p. 666–675.
53. Temmerman, W. *Ab-Initio Calculations of Magnetic Properties of Surfaces, Interfaces and Multilayers*. 1991-2001.