

Universidad Nacional de Colombia

Fabricación y caracterización de  
sistemas intermetálicos de la familia  
 $RT_2Al_{10}$  a base de tierras raras  
mediante la técnica de flujo.



Juan Camilo Delgado Saavedra

Universidad Nacional de Colombia  
Facultad de Ciencias, Departamento de Física  
Bogotá, Colombia  
2022

# Fabricación y caracterización de sistemas intermetálicos de la familia $RT_2Al_{10}$ a base de tierras raras mediante la técnica de flujo.

**Juan Camilo Delgado Saavedra**

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de:  
**Magíster en Ciencias - Física**

Director:

Prof. David Landinez Tellez

Codirector:

Prof. Michael Cabrera Báez

Línea de Investigación:

Física experimental de nuevos materiales

Grupo de Investigación:

Grupo de Física de Nuevos Materiales

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ciencias, Departamento de Física

Bogotá, Colombia

2022

Dedico esta tesis a mis padres, Olga Saavedra y Luis Delgado.

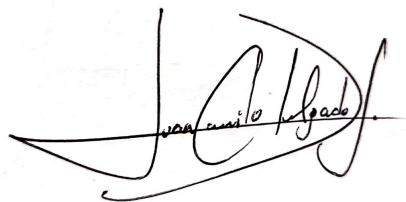
A mis tres flores: nos marchitará el tiempo, pero el misterio de la vida seguirá su círculo infinito de belleza sublime.

J.C.D.S.

# Declaración

Me permito afirmar que he realizado la presente tesis de manera autónoma y con la única ayuda de los medios permitidos y no diferentes a los mencionados en la propia tesis. Todos los pasajes que se han tomado de manera textual o figurativa de textos publicados y no publicados, los he reconocido en el presente trabajo. Ninguna parte del presente trabajo se ha empleado en ningún otro tipo de tesis.

Bogotá, D.C., 07.10.2022



---

Juan Camilo Delgado Saavedra.



---

David Arsenio Landinez Téllez.  
*Vo. Bo. Director de Tesis.*



---

Michael Cabrera Báez.  
*Vo. Bo. Codirector de Tesis.*

# Agradecimientos

Agradezco enormemente a mi madre Olga Lucia Saavedra Bello, quien en su inigualable labor de acompañamiento y comprensión, me brindó la fuerza para alcanzar esta gran meta y a mi padre Luis E. Delgado por infundirme grandes valores como ser humano y el gusto por la academia.

Agradezco también a los profesores David Landinez y Michael Cabrera, quienes me brindaron su apoyo y experiencia en cada etapa de esta investigación. Al profesor David le agradezco su infinita paciencia y capacidad para guiarme a pesar de los múltiples obstáculos que van apareciendo en el camino; y sobre todo doy un agradecimiento especial al profesor Michael que hace parte de la Universidad Federal de Pernambuco (UFPE) y ha impulsado que se de paso a esta nueva línea de investigación en la Universidad Nacional de Colombia, incluso viniendo a Colombia a explicarme de primera mano los aspectos más importantes del método de flujo para la fabricación de monocristales, fortaleciendo el tejido social y científico entre universidades hermanas.

Al estimado profesor Jairo Roa le agradezco por estar muy pendiente de los procesos de compra y demás aspectos administrativos, que no habrían llegado a buen puerto sin su amable ayuda. Al profesor Fabio Fajardo por sus enseñanzas en mi formación como físico sobre todo en la parte experimental siempre buscando soluciones y mirando hacia adelante. A mi gran amiga y compañera del grupo de investigación Laura Huertas quien amablemente me ayudó en todos los procesos de centrifugación de las muestras y me brindó consejos para mejorar las síntesis.

También agradezco a los profesores Robinson Moreno y la profesora Paula Giraldo de la Universidad de los Andes - Colombia, quienes me invitaron a su laboratorio y amablemente me brindaron consejos para realizar este tipo de síntesis de materiales en el GFNM. Al personal del laboratorio de mecánica del departamento de Física de la Universidad Nacional de Colombia por su amable ayuda en la fabricación de la centrífuga manual y en el corte inicial de los tubos de cuarzo, así mismo agradezco mucho a Cristian del Laboratorio de Rayos X quien me brindó toda su colaboración en la obtención de los diferentes patrones de difracción y siempre mostró la mejor disposición para ello, su apoyo ha sido fundamental.

Finalmente agradezco a mi compañera Margareth Serrano por su comprensión y apoyo constante, a mis amigos Esteban Chacón, Bryan Alfonso, Andrea Vargas, Nicolás Tavera, David Oviedo y a quienes no alcance a mencionar, muchas gracias por estar ahí... Les quiero mucho.

# Resumen

**Fabricación y caracterización de sistemas intermetálicos de la familia  $RT_2Al_{10}$  a base de tierras raras mediante la técnica de flujo.**

Al abordar un trabajo experimental en física de la materia condensada o en ciencia de materiales, resulta primordial contar con muestras confiables, cuidadosamente diseñadas y fabricadas, de modo que exhiban los diferentes fenómenos físicos que se desean estudiar, tales como: magnetismo, superconductividad, termoelectricidad, fermiones pesados, criticidad cuántica, entre otros.

Este trabajo de grado, se enfoca en la adaptación e implementación de un espacio en el laboratorio del GFNM, para la fabricación y caracterización estructural de monocristales de la familia  $RT_2Al_{10}$  ( $R$ : tierra rara,  $T$ : metal de transición) utilizando una técnica experimental denominada técnica de flujo, con el propósito de lograr muestras de una alta calidad, para luego medir sus características estructurales y composicionales, dando paso a una nueva línea de investigación en ciencia de materiales en la Universidad Nacional de Colombia - Sede Bogotá, en la que a futuro se podrán estudiar propiedades electrónicas, magnéticas y térmicas derivadas de los grados de correlación electrónica y otro tipo de fenómenos físicos que se producen en esta familia de compuestos; y que se encuentran a la vanguardia de la investigación en nuevos materiales, específicamente en la línea de materiales cuánticos.

**Palabras clave:** Sistemas intermetálicos, monocristales, técnica de flujo metálico, materiales cuánticos.

# Abstract

**Fabrication and characterization of intermetallic systems of the  $RT_2Al_{10}$  family based on rare earths using flux technique.**

When starting an experimental work in condensed matter physics or materials science, it is essential to have reliable samples, carefully designed and manufactured, so that they exhibit the different physical phenomena that we want to be studied, such as: magnetism, superconductivity, thermoelectricity, heavy fermions, quantum criticality, among others.

This degree work focuses on the adaptation and implementation of a place into the GFNM-Laboratory, for the fabrication and structural characterization of single crystals of the  $RT_2Al_{10}$  family ( $R$  rare earth,  $T$  transition metal) using an experimental technique called flux technique, with the purpose of to obtain high quality samples, to later measure their structural and compositional characteristics, giving way to a new line of research in materials science at the National University of Colombia - Bogotá Campus, in which electronic, magnetic and thermal properties derived from the degrees of electronic correlation and other types of physical phenomena that occur in this family of compounds that can be studied in the future; and that, are at the forefront of research into new materials, specifically in the line of quantum materials.

**Keywords:** intermetallic systems, single crystals, metallic flux technique, quantum materials.

# Lista de Figuras

1.1. Estructura del compuesto $YFe_2Al_{10}$ con apilamiento de capas de $Fe$ a lo largo del eje $b$ , se observa la celda unitaria donde un átomo de $Fe$ queda atrapado en una especie de jaula formada por átomos de $Al$ e $Y$ . Imagen recuperada de la referencia [11]. . . . .	3
2.1. Esquema gráfico de la energía libre $G$ en función de la temperatura para las fases $I$ (fundición, solución o vapor) y $II$ (sólido) [27]. Se observa que para cambiar de la fase $I$ a la $II$ , se necesita que $T < T_0$ . . . . .	7
2.2. Esquema gráfico del modelo de formación cristalina por capas de absorción, también conocido como formación de cristales de Kossel. . . . .	10
2.3. Esquema gráfico de las estructuras cristalinas del tipo $RT_2Al_{10}$ . En color plateado se observan los átomos de $Al$ , en rojo los de $T$ y en amarillo dentro de los poliedros a modo de jaula, vemos los átomos de tierra rara $R$ . <i>Imagen recuperada de la referencia [33]</i> . . . . .	13
3.1. Esquema gráfico del primer montaje planteado para la fabricación de sistemas intermetálicos. Se observa la cámara extractora, la cual debía ser adaptada con paredes de acero inoxidable, línea de cobre con sus respectivas válvulas, mangueras y manómetros. . . . .	15
3.2. Esquema gráfico del segundo montaje para la fabricación y sellado de ampollas. Se observa que este montaje se apoya en un soporte universal y se cambia la tubería de cobre por un sistema de acoples, una $T$ de cobre y válvulas para gas con sus respectivas mangueras para la entrada del argón y la conexión a la bomba de vacío, esto lo hace fácil de mover por si se necesita la cámara extractora para otros experimentos. . . . .	16
3.3. (a) Se observa el llenado de la formaleta con el cemento refractario. (b) Se puede observar el desmolde de las tabletas refractarias ya secas, una de estas tiene un hueco justo en el lugar que lo tiene la cámara para el paso de cableado. . . . .	17
3.4. (a) Se observa el montaje final para el método de flujo. (b) En esta imagen se observa el sistema de purgas de argón y salida de vacío con el respectivo vacuómetro para el control de la presión. . . . .	17



3.5. Esquema de la tubería de cobre, con medidas opcionales. En (a) y (b) se observan lo que sería la entrada de Argón y la salida de gases para generar vacío y hacer las purgas a la muestra, en (c) y (d) se observan tres acoples que servirían en caso de querer hacer varias muestras al tiempo pero que en principio podría dejarse una sola salida y en (e) se observan tres manómetros para un control de la presión en el proceso de fabricación. . . . .	20
3.6. Algunos elementos del equipo de seguridad como lo son: (a). Prensa pequeña, (b). Gafas de protección, (c). Pinzas. También se recomienda usar guantes de algodón humedecidos [19]. . . . .	20
3.7. Ejemplo de estación adaptada con paredes de acero inoxidable, línea de cobre con sus respectivas válvulas, mangueras y manómetros. Imagen cortesía del profesor Michael Cabrera Báez de la UFPE de Brasil. . . . .	21
3.8. Procedimiento de separación inicial de los tubos de cuarzo: Se observa cómo se deja actuar la llama del soplete sobre el tubo mientras es sujetado por los extremos y como quedan dos tubos sellados por un extremo y por el otro abiertos. . . . .	22
3.9. Reducción del cuello de la ampolla de cuarzo. Se observa la formación de un anillo inicial y luego se deja actuar la llama sobre dicho anillo hasta lograr un diámetro interno de 1 <i>mm</i> . . . . .	23
3.10. (a) Proceso de purgas con Ar y vacío. (b) Sellamiento final de la ampolla mientras se está realizando vacío en el sistema. . . . .	24
3.11. (a) Ampolla sellada de cuarzo con recubrimiento de carbono CCQ. (b) Esquema gráfico de la ampolla sellada con sus diferentes partes. . . . .	24
3.12. (a) Centrífuga automática, “powerspin” de hasta 4000RPM, marca UNICO. (b) Centrífuga manual fabricada en <i>UNAL-Bogotá</i> para el proyecto. . . . .	26
3.13. Ejemplo del tipo de muestras que se pueden obtener a partir de la técnica de flujo. Esta muestra corresponde al compuesto $GdFe_2Al_{10}$ y fue fabricada en el proyecto. . . . .	27
3.14. Proceso de fabricación del crisol artesanal con recubrimiento interno de carbono y ampolla finalizada. . . . .	28
3.15. Proceso de fabricación del crisol artesanal con recubrimiento interno de alúmina y agua. . . . .	28
3.16. Esquema gráfico de un tubo de rayos X y la forma como se producen. . . . .	30
3.17. (a) Esquema gráfico de las transiciones electrónicas que producen el espectro discreto. (b) Espectro discreto y continuo para blancos de Mo y Cu respectivamente [35]. . . . .	31
3.18. Difracción de rayos X por una familia de planos ( <i>hkl</i> ) [35]. . . . .	32
3.19. Método del difractor de polvo [23]. . . . .	33
3.20. Microscopio electrónico de barrido <b>SEM</b> , marca <i>Bruker Nano Analytics</i> . Pertenecce a la Universidad Nacional de Colombia. . . . .	37

4.1. Rampa de temperatura utilizada en el tratamiento térmico para la síntesis de los compuestos. . . . .	39
4.2. Rampa de temperatura utilizada en el secado de crisoles artesanales. . . . .	40
4.3. Compuestos ternarios obtenidos: a) $YFe_2Al_{10}$ , b) $YbFe_2Al_{10}$ , c) $GdFe_2Al_{10}$ . . . . .	41
4.4. Algunos compuestos ternarios obtenidos junto con el excedente metálico sobrante: a) izq. compuesto $YbFe_2Al_{10}$ , der. sobrante metálico, b) izq. sobrante metálico, der. compuesto $GdFe_2Al_{10}$ , c) Limpieza mecánica final de los cristales, d) Monocristal de $GdFe_2Al_{10}$ . . . . .	41
4.5. Compuestos pseudo-cuaternarios obtenidos: a) $Y_{0,9}Gd_{0,1}Fe_2Al_{10}$ , b) $Y_{0,8}Gd_{0,2}Fe_2Al_{10}$ , c) $Y_{0,6}Yb_{0,4}Fe_2Al_{10}$ . . . . .	43
4.6. Diferentes perfiles del compuesto $Y_{0,9}Gd_{0,1}Fe_2Al_{10}$ , se formaron 3 monocristales juntos de entre 3 y 5 mm. . . . .	43
4.7. Perfil del compuesto $Y_{0,9}Gd_{0,1}Fe_2Al_{10}$ , tomado con el estereoscopio <i>Infinite Focus G5</i> , del laboratorio de estudios mecánicos de la Sede Bogotá de la Universidad Nacional de Colombia. . . . .	43
4.8. a) Ampollas de cuarzo soportadas en crisoles de alúmina para el crecimiento de los compuestos, b) Compuesto $Y_{0,6}Yb_{0,4}Fe_2Al_{10}$ salido del proceso de centrifugado, en c), d) y e) limpieza con ácido y compuesto $Y_{0,6}Yb_{0,4}Fe_2Al_{10}$ después de la limpieza, respectivamente. . . . .	44
4.9. Difractograma y refinamiento Rietveld para el compuesto $YFe_2Al_{10}$ sintetizado mediante la técnica de flujo. . . . .	45
4.10. Estructura cristalina del compuesto $YFe_2Al_{10}$ . . . . .	46
4.11. Espectro de EDX para el material $YFe_2Al_{10}$ . . . . .	47
4.12. Difractograma y refinamiento Rietveld para el compuesto $YbFe_2Al_{10}$ sintetizado mediante la técnica de flujo. . . . .	48
4.13. Estructura cristalina del compuesto $YbFe_2Al_{10}$ . . . . .	49
4.14. Espectro de EDX para el material $YbFe_2Al_{10}$ . . . . .	50
4.15. Difractograma y refinamiento Rietveld para el compuesto $GdFe_2Al_{10}$ sintetizado mediante la técnica de flujo. . . . .	51
4.16. Estructura cristalina del compuesto $GdFe_2Al_{10}$ . . . . .	52
4.17. Espectro de EDX para el material $GdFe_2Al_{10}$ . . . . .	52
A.1. Certificado de participación en el (PACC-FMAs - 2022). . . . .	58

# Lista de Tablas

4.1. Estequiometría compuesto $YFe_2Al_{10}$ . . . . .	39
4.2. Estequiometría compuesto $YbFe_2Al_{10}$ . . . . .	39
4.3. Estequiometría compuesto $GdFe_2Al_{10}$ . . . . .	40
4.4. Estequiometría de los compuestos pseudo-cuaternarios obtenidos. . . . .	42
4.5. Parámetros estructurales y estadísticos obtenidos mediante refinamiento Rietveld para el compuesto $YFe_2Al_{10}$ . . . . .	46
4.6. Comparación porcentual composicional para el compuesto $YFe_2Al_{10}$ . . . . .	47
4.7. Parámetros estructurales y estadísticos obtenidos mediante refinamiento Rietveld para el compuesto $YbFe_2Al_{10}$ . . . . .	49
4.8. Comparación porcentual composicional para el compuesto $YbFe_2Al_{10}$ . . . . .	49
4.9. Parámetros estructurales y estadísticos obtenidos mediante refinamiento Rietveld para el compuesto $GdFe_2Al_{10}$ . . . . .	51
4.10. Comparación porcentual composicional para el compuesto $GdFe_2Al_{10}$ . . . . .	52
4.11. Comparación porcentual composicional para los compuestos cuaternarios obtenidos. . . . .	54

# Contenido

<b>Agradecimientos</b>	<b>v</b>
<b>Resumen</b>	<b>vi</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>2</b>
<b>2. Marco Teórico</b>	<b>5</b>
2.1. Crecimiento de cristales . . . . .	5
2.1.1. Monocristales y policristales . . . . .	5
2.1.2. Teorías de crecimiento cristalino . . . . .	6
2.1.3. Ecuación de Gibbs y fuerza motriz de cristalización . . . . .	7
2.1.4. Algunas teorías de crecimiento cristalino . . . . .	9
2.2. Técnicas de crecimiento de cristales . . . . .	10
2.3. Sistemas intermetálicos de la Familia $RT_2Al_{10}$ . . . . .	12
<b>3. Detalles Experimentales</b>	<b>14</b>
3.1. Adecuación del espacio en el Laboratorio . . . . .	14
3.2. Técnica de Flujo Metálico . . . . .	18
3.2.1. Estequiometría del compuesto y selección de materiales (crisoles y ampollas) . . . . .	18
3.2.2. Formación y sellamiento de las ampollas . . . . .	19
3.2.3. Rampa de temperatura . . . . .	25
3.2.4. Separación del flujo sobrante de la muestra . . . . .	25
3.3. Fabricación de Crisoles Artesanales . . . . .	27
3.3.1. Recubrimiento interno con capa de carbono . . . . .	27
3.3.2. Recubrimiento interno con mezcla de alúmina y agua . . . . .	28
3.4. Difracción de Rayos X (DRX) . . . . .	29
3.4.1. Ley de Bragg y Métodos Experimentales de DRX . . . . .	31
3.5. Método Rietveld . . . . .	34
3.6. Espectroscopía de Dispersión de Rayos X (EDX) . . . . .	36
<b>4. Caracterización de Materiales</b>	<b>38</b>
4.1. Síntesis de los Materiales . . . . .	38

---

4.2. Caracterización Estructural y Composicional . . . . .	44
4.2.1. Sistema $YFe_2Al_{10}$ . . . . .	45
4.2.2. Sistema $YbFe_2Al_{10}$ . . . . .	48
4.2.3. Sistema $GdFe_2Al_{10}$ . . . . .	50
4.2.4. Sistemas Cuaternarios . . . . .	54
<b>5. Conclusiones y Perspectivas</b>	<b>56</b>
<b>A. Anexo</b>	<b>58</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>59</b>

# 1. Introducción

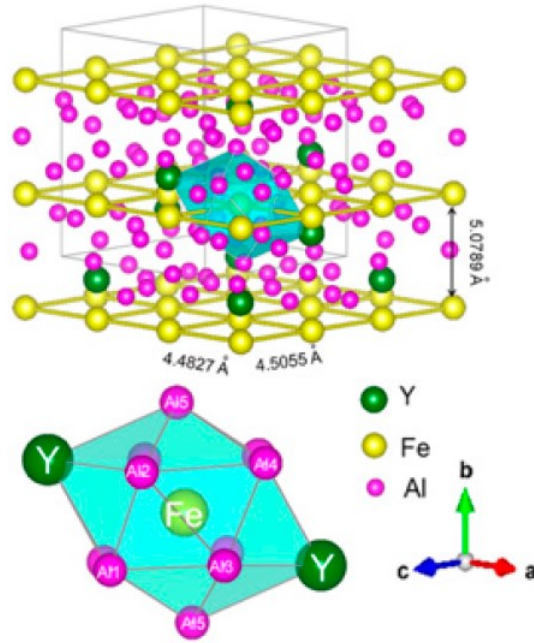
La física de la materia condensada ofrece la posibilidad de explorar diferentes tipos de interacciones presentes a escala atómica. Existen bastantes modelos propuestos que brindan explicaciones razonables para los fenómenos cuánticos dentro de los sistemas (materiales) bajo algunas condiciones específicas [1]. Ejemplo de esto es la explicación del comportamiento electrónico en un metal común, utilizando el formalismo del gas de Fermi, el cual expone de manera adecuada los comportamientos experimentales observados [1, 2].

Con la evolución de las técnicas experimentales para la fabricación de nuevos materiales, surgen tecnologías diferentes haciendo que la complejidad de los sistemas obtenidos aumente de modo que se encuentran interacciones que se salen del marco que describe el modelo físico más aceptado, es decir, se desarrolla nueva física. Específicamente, cuando un sistema incluye iones de tierras raras (sistemas electrónicos  $4f$ ), una gran variedad de fenómenos de tipo magnético, fermiones pesados, fluctuaciones de valencia y superconductividad no convencional emergen como resultado de la interacción (hibridación) entre estados  $4f$  localizados y electrones de conducción [3, 4].

Las interacciones presentes en materiales intermetálicos con contenido de tierras raras son de gran interés para la comunidad científica en el área de la materia condensada. La creación de “súper imanes” a base de Nd y Fe conocidos como imanes de Neodimio, fueron fundamentales en aplicaciones como los discos duros (HD) o dispositivos de audio. Otro ejemplo de aplicación de materiales intermetálicos se encuentra en la conversión de energía eléctrica en térmica, como lo son los materiales termoeléctricos; también en el campo energético se encuentran la fabricación de caltratos [5] o fermiones pesados de tipo  $YbM_2Zn_{20}$  [6]. Siguiendo esta línea de nuevas tecnologías con este tipo de sistemas, se encuentran investigaciones en materiales superconductores, donde la motivación radica en lograr que la temperatura crítica sea cada vez más alta, lo que causaría una multiplicidad de aplicaciones futuras [7].

El interés en estos sistemas intermetálicos no se reduce a la aplicabilidad tecnológica, sino que se agudiza en la medida en que nuevos fenómenos físicos surgen al estudiar las interacciones que se presentan en determinados compuestos, de modo que la obtención de estos materiales también tiene un gran aporte para el estudio en ciencia básica. Ejemplos de esto, son las interacciones de tipo Ruderman-Kittel-Kasuya-Yoshida (RKKY) mediada por los electrones de conducción, siendo una de las principales causas en el orden magnético de io-

nes localizados [8, 9], o tópicos actuales de investigación como los fermiones de Weyl que se pueden estudiar con sistemas intermetálicos de tipo Kondo *lattice* como el *CeSb*, que a su vez son fabricados mediante el método de flujo metálico [10].



**Figura 1.1.** Estructura del compuesto  $YFe_2Al_{10}$  con apilamiento de capas de  $Fe$  a lo largo del eje  $b$ , se observa la celda unitaria donde un átomo de  $Fe$  queda atrapado en una especie de jaula formada por átomos de  $Al$  e  $Y$ . Imagen recuperada de la referencia [11].

La familia que se abordará en este trabajo es la  $RT_2Al_{10}$  ( $R$  = tierra rara,  $T$  = metal de transición). Esta familia es muy interesante, ya que los diferentes compuestos estudiados, adoptan una estructura ortorrómbica perteneciente al grupo espacial  $Cmcm$ , caracterizada por un apilamiento de los átomos del metal de transición ( $T$ ) formando capas a lo largo de uno de los ejes, de modo que una de las disposiciones más comunes consiste en la formación de una estructura de jaula, atrapando uno de los átomos de ( $T$ ) o también atrapando uno de los átomos de ( $R$ ). En la Figura 1.1, se muestra la estructura cristalina de uno de los compuestos intermetálicos que se trabajarán cómo lo es el  $YFe_2Al_{10}$ , en donde se observa cómo el apilamiento de las diferentes capas de ( $T = Fe$ ) y los iones de ( $R = Y$ ) y ( $Al$ ) forman esta estructura de jaula, en el cual queda atrapado un ion de ( $Fe$ ) [11]. Esta familia es actualmente explorada y existen cinco compuestos que se destacan dentro de ella como lo son:  $YFe_2Al_{10}$ ,  $YbFe_2Al_{10}$ ,  $CeFe_2Al_{10}$ ,  $CeRu_2Al_{10}$  y  $CeOs_2Al_{10}$  [12–16]. En este proyecto se fabricarán algunos de los sistemas mencionados anteriormente, como lo son  $YFe_2Al_{10}$ ,  $YbFe_2Al_{10}$ ,  $GdFe_2Al_{10}$  y las pseudo cuaternarias  $Y_{1-x}Yb_xFe_2Al_{10}$  e  $Y_{1-x}Gd_xFe_2Al_{10}$ .

El compuesto  $YFe_2Al_{10}$  es un sistema que de por sí ya es muy interesante, debido a que presenta fluctuaciones críticas en ( $T = 0$ ) y la aplicación de campos magnéticos llevan al sistema fuera de esos puntos de criticalidad cuántica, restaurando el comportamiento de un metal normal [11]. Esta criticalidad cuántica se resume en fluctuaciones que ocurren en temperatura cero pero que en algunas ocasiones, prevalecen aún en temperaturas bajas cercanas a los 4 K y que se salen del marco convencional de la teoría del líquido de Fermi. En el sistema  $YbFe_2Al_{10}$  se han observado múltiples hibridaciones en los *gaps* de energía que se gestan entre los electrones  $4f$  del  $Yb$  y los electrones de conducción [13].

Estos sistemas intermetálicos se fabrican utilizando varios métodos experimentales entre los que se destaca el método de flujo por su versatilidad y la ventaja de que no requiere de un equipamiento muy especializado para su realización [17]. Esta técnica se viene utilizando desde finales del siglo XX [18] y se han datado aspectos importantes para su realización como lo son:

- Las rampas de temperatura que se deben utilizar dependiendo del material, basándose en los diagramas de fase de los compuestos [3].
- El gradiente de disminución en la temperatura para la nucleación del cristal, que ronda entre los  $(0, 5 \text{ a } 5)^\circ\text{C}/h$  [19].
- Las diferentes formas para la separación del flujo metálico de los cristales formados entre las que destacan la separación por centrifugado manual o automático, decantación e inclusive la remoción mediante el uso de ácidos [17, 19].
- Los materiales que se pueden usar para la fabricación de las ampollas donde se sintetiza el cristal, siendo el cuarzo [19] o el Tántalo ( $Ta$ ) los más utilizados [13, 17].

El método de flujo metálico ha sido ampliamente utilizado y representa una de los métodos de fabricación de sistemas intermetálicos más trabajado en la actualidad por sus excelentes resultados en la calidad de los sistemas sintetizados y su bajo costo de equipamiento. Hoy son muy pocas las Universidades en Latinoamérica que desarrollan, caracterizan y estudian sus propios sistemas intermetálicos, entre las que se encuentran algunas universidades de Brasil como UNICAMP, UFABC, CBPF, UFU o la UFPE [20], en México la UNAM [21] y en Colombia la Universidad de los Andes (UniAndes) [22], sin embargo en ocasiones se requiere acudir a muestras fabricadas en otros países para su estudio. Como resultado del presente proyecto, el departamento de Física de la Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá, ahora cuenta con un laboratorio destinado para la fabricación de estos sistemas dentro del GFNM (Grupo de Física de Nuevos Materiales), con las herramientas necesarias básicas para dar inicio a una nueva línea de investigación experimental en física de la materia condensada, ciencia de materiales y materiales cuánticos.



## 2. Marco Teórico

### 2.1. Crecimiento de cristales

Cuando se habla de cristales la primera imagen que suele asociarse a éstos es la de piedras preciosas extraídas de minas como los diamantes, rubíes o cristales gigantes que se forman en cuevas, como los famosos cristales de yeso en las minas de Naica en Chihuahua México [23], y erradamente se suelen asociar con vidrios, que son sólidos amorfos y por tanto no son cristales (aunque popularmente suele dárseles este nombre). Sin embargo, los cristales que más abundan hoy en día son fabricados mediante procesos de crecimiento artificiales, siendo un campo de estudio interdisciplinar en el que colaboran físicos, químicos, ingenieros de materiales, biólogos, geólogos, entre otros, logrando el desarrollo de técnicas cada vez más sofisticadas de crecimiento y por supuesto una amplia variedad de aplicaciones que se pueden observar en nuestra vida diaria en muchos de los elementos que utilizamos y consumimos, desde dispositivos electrónicos, ópticos, magnéticos, polarizadores, transductores, detectores de radiación [24], hasta helados o chocolates donde las dimensiones y formas de los cristales garantizan ciertas propiedades que necesitamos de éstos [25].

#### 2.1.1. Monocristales y policristales

Un sólido cristalino se puede definir como un arreglo periódico de átomos en las tres dimensiones espaciales, tal que se conserva una disposición repetitiva a modo de patrón, donde cada átomo se encuentra enlazado con su vecino más próximo, manteniéndose una periodicidad espacial de largo alcance, lo que supone, que al solidificarse este material mantuvo esta homogeneidad en la ubicación de sus componentes a lo largo de varias distancias atómicas [26]. Entendiendo esto, el crecimiento de un cristal se puede considerar como un proceso de organización de átomos, iones o moléculas, que bajo ciertas condiciones termodinámicas logran ubicarse periódicamente a lo largo y ancho del espacio formando estructuras geométricamente bien definidas.

Cuando se mantiene este ordenamiento sin ninguna interrupción en todo el sólido cristalino, decimos que éste es un **monocristal ideal**, siendo un gran reto controlar la mayor cantidad de variables ambientales (movimientos convectivos, presión, temperatura, etc.) para lograr este tipo de cristales. Por otro lado, cuando hay interrupciones en el ordenamiento de los componentes del sólido y se agrupan varios cristales pequeños formando una estructura com-

pacta, se les denomina **policristales**, siendo este el tipo de estructura cristalina más común en los sólidos y cuyas propiedades (tamaño de cristalito, textura, conectividad y efectos de frontera de grano) son producto de sus cristalitos componentes y de su estado de agrupación [23].

### 2.1.2. Teorías de crecimiento cristalino

El crecimiento cristalino puede considerarse como una transición de fase, en la que los componentes del cristal pueden estar inicialmente en estado líquido (por ejemplo una mezcla de metales fundidos), sólido o gaseoso (átomos o moléculas en forma de vapor) y pasar a estado sólido con una organización bien definida como se explicó anteriormente. Las transiciones de sólido a sólido no son comunes, mientras que de líquido o de gas a sólido, son muy frecuentes para lograr un crecimiento cristalino y se han diseñado gran variedad de técnicas o métodos de fabricación de cristales artificiales mediante estas transiciones. Para la formación de cristales se pueden distinguir tres etapas básicas [24], nombradas en orden a continuación:

- Lograr un estado de supersaturación o superenfriamiento.
- Nucleación.
- Crecimiento a partir del núcleo.

El crecimiento cristalino surge de estos estados de supersaturación o superenfriamiento, con respecto al material del que se quiere lograr la cristalización y deben mantenerse estos estados para que el crecimiento siga su curso y se tengan buenos resultados [24], es decir, si se logra un equilibrio entre el componente del que se quiere obtener un cristal y los componentes del medio en donde se está formando, se frenará el proceso de cristalización.

Con respecto al proceso de nucleación, puede generarse de forma espontánea o inducida y consiste en una primera “semilla” o núcleo, cuyo radio crítico depende de la energía por unidad de área de la interfase del núcleo y la diferencia entre la energía libre de Gibbs de la fase madre y la nueva fase que se forma. Esta diferencia en la energía libre de las fases se conoce como fuerza motriz del proceso de cristalización (“*driving force*”) [27] y a continuación se explicará un poco más a fondo. También cabe anotar que los procesos de nucleación pueden ser *homogéneos*, en los cuales no se tiene interacción con la pared de un recipiente contenedor o sustrato y también pueden ser *heterogéneos* en los que sí hay interacción con dichas paredes del recipiente. Logrado el proceso de nucleación el crecimiento del cristal continuará con un aumento adicional a partir del núcleo que se conoce como fase de crecimiento, dicha fase puede resultar en un monocristal o policristal dependiendo de las condiciones termodinámicas del sistema.

### 2.1.3. Ecuación de Gibbs y fuerza motriz de cristalización

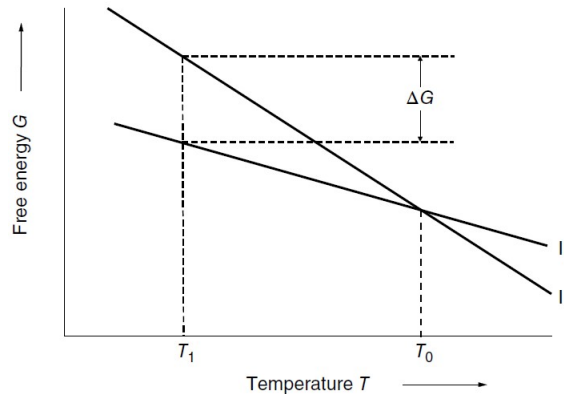
Bajo condiciones de presión y temperatura constantes, cualquier cambio en un sistema físico procede de un estado de mayor a un estado de menor energía libre de Gibbs [27]. Se puede suponer un cambio de una fase  $I$  a otra fase  $II$ , (por ejemplo  $I$  = fase líquida o gaseosa y  $II$  = fase sólida), tal que la función de Gibbs represente la energía libre por unidad de volumen de cada una de las fases ( $G_I, G_{II}$ ) y con ello definir la fuerza motriz de cristalización como la diferencia entre dichas energías libres, es decir:

$$\Delta G = G_I - G_{II}, \quad (2.1)$$

este cambio en la energía libre de Gibbs, también se puede escribir en términos de la entalpía y la entropía de las fases, tal que:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (2.2)$$

donde  $\Delta H = H_{II} - H_I$  y  $\Delta S = S_{II} - S_I$ , son el cambio de la entalpía y la entropía respectivamente y  $T$  es la temperatura del sistema. En el esquema gráfico (Figura 2.1) obtenido de la referencia [27], se observa la dependencia entre la energía libre de Gibbs de cada fase, con respecto a la temperatura, tal que en  $T = T_0$  las dos fases se encuentran en un punto de equilibrio termodinámico, en este punto la energía libre de ambas es la misma, es decir  $\Delta G = 0$ , de modo que, para que exista un cambio de fase debe ocurrir que  $T < T_0$ , lo cual implica que  $\Delta G > 0$  [27], así mismo, se puede observar que a medida que  $T$  se acerca a  $T_0$ , la magnitud del cambio en la energía libre  $\Delta G$ , se hace más pequeño facilitando el cambio de fase.



**Figura 2.1.** Esquema gráfico de la energía libre  $G$  en función de la temperatura para las fases  $I$  (fundición, solución o vapor) y  $II$  (sólido) [27]. Se observa que para cambiar de la fase  $I$  a la  $II$ , se necesita que  $T < T_0$ .

Este cambio en la energía libre, se puede expresar en términos del cambio en la temperatura, de la ecuación (2.2) evaluada en  $T = T_0$ , se puede obtener la siguiente expresión para el

cambio de la entropía:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T_0}, \quad (2.3)$$

donde el cambio en la entalpía  $\Delta H$ , resulta ser el conocido calor latente. Asumiendo que  $\Delta H$  y  $\Delta S$  son independientes de  $T$  y no varían rápidamente, es decir:

$$\begin{aligned} \Delta H(T) &\equiv \Delta H(T_0) \equiv \Delta H \\ \Delta S(T) &\equiv \Delta S(T_0) \equiv \Delta S, \end{aligned}$$

de forma sencilla, utilizando esta condición y la ecuación (2.3), se llega a la siguiente expresión:

$$\Delta G = \Delta H - T \frac{\Delta H}{T_0} \quad (2.4)$$

$$\Delta G = \Delta H \frac{\Delta T}{T_0} \quad (2.5)$$

Como se observa anteriormente, se obtiene la fuerza motriz de cristalización  $\Delta G$ , en términos del cambio en la temperatura  $\Delta T = T_0 - T$ , tal que para una mezcla fundida en estado superenfriado/supersaturado, por ejemplo, se tendría  $\Delta T = T_m - T$ , donde  $T$  es la temperatura del fundido superenfriado y  $T_m$  la temperatura de fusión del soluto con ( $T < T_m$ ) [27]. La ecuación (2.5), también se conoce como ecuación de Gibbs-Thomson, es fundamental en el planteamiento energético de los procesos de nucleación y puede escribirse en términos de la presión para una fase supersaturada/superenfriada, donde  $p$  es la presión actual y  $p^*$  una presión de referencia, o en términos de la concentración para una solución supersaturada como un metal fundido, donde  $c$  es la concentración actual y  $c^*$  una concentración de referencia [24]:

$$\Delta G = k_B T \ln\left(\frac{p}{p^*}\right) = \frac{2\sigma V}{r} \quad (2.6)$$

$$\Delta G = k_B T \ln\left(\frac{c}{c^*}\right) = \frac{2\sigma V}{r} \quad (2.7)$$

En ambas ecuaciones (2.6) y (2.7),  $\sigma$  se conoce como la energía por unidad de área de la interfase entre el núcleo que se está formando y el medio de formación,  $r$  y  $V$  son el radio y el volumen respectivamente,  $T$  la temperatura del sistema y  $k_B$  la constante de Boltzman.

Así mismo es importante anotar que las razones  $(\frac{p}{p^*})$  y  $(\frac{c}{c^*})$ , se conocen como la razón de supersaturación  $S$ , tal que la ecuación de Gibbs - Thomson, suele escribirse en términos de esta [24, 27]. Existen otros aspectos fundamentales en el proceso de nucleación como la velocidad de formación del núcleo o “velocidad de nucleación”, la velocidad de crecimiento de un núcleo, el cálculo del radio crítico de nucleación y toda la teoría de nucleación heterogénea, sobre las que se puede profundizar en el texto [27].

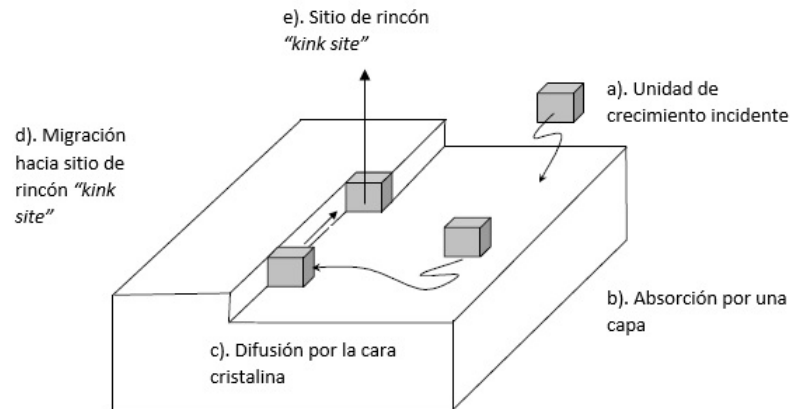
#### 2.1.4. Algunas teorías de crecimiento cristalino

Más allá del proceso de nucleación cabe anotar que existen teorías de crecimiento cristalino como la **teoría de energía de superficie**, postulada por J. Gibbs y muy relacionada con los procesos explicados anteriormente, bajo la cual el exceso de la energía libre de superficie de interface  $\sigma_{hkl} dA_{hkl}$  es mínimo para un cristal con sus caras  $hkl$  expuestas, enfatizando la importancia del valor  $\sigma_{hkl}$  en cuanto a la forma del cristal, de tal manera que si  $\sigma$  es isotrópico, la forma del cristal debe ser esférica, esto despreciando cualquier efecto gravitatorio [24].

Otra teoría conocida como **teoría de difusión**, propuesta por W. Nernst, A. Noyes y W. Whitney, asume que debe existir un gradiente de concentración en los alrededores de la superficie que está creciendo y que el proceso de crecimiento es el inverso del proceso de disolución [24]. Bajo estas premisas propone que la cantidad de soluto que se va agregando a la formación cristalina viene dada por:  $\frac{dm}{dt} = (\frac{D}{\delta})A(c - c_0)$ ; tal que  $\frac{dm}{dt}$ , es la razón de cambio de la masa de soluto depositada por intervalo de tiempo, sobre el área  $A$  de la superficie del cristal que se va formando,  $D$  es el coeficiente de difusión del soluto y tanto  $c$  como  $c_0$  son las concentraciones actual y de equilibrio del soluto respectivamente, finalmente  $\delta$  es el grosor de la capa adyacente a la superficie del sólido.

Esta teoría fue ampliada por W. Kossel, I. Stranski y M. Volmer [24], quienes rescatan la relevancia de las discontinuidades superficiales en el crecimiento de los cristales, en la denominada **teoría de capas de absorción**, donde se plantea que las unidades de crecimiento cristalino no se adhieren inmediatamente a la superficie, sino que se mueven sobre las caras de ésta hasta encontrar un lugar donde puedan adherirse, estas adhesiones se generan por fuerzas de van der Waals si el cristal es homopolar o por fuerzas electrostáticas si es heteropolar [28]. En la medida que se adhieren unidades de crecimiento, se forman capas a modo de terrazas con sus respectivos escalones y sitios de rincón “*kink sites*”, estos sitios de rincón son los lugares favorables para el crecimiento y en la medida que se van llenando se generan capas como se observa en la Figura 2.2.

La teoría de absorción explica la formación de capas que al ser llenadas, sobre ellas pueden surgir nucleaciones espontáneas por cuenta de la alta supersaturación, sin embargo, se observaba que en algunos sistemas con baja supersaturación, también se producían estas



**Figura 2.2.** Esquema gráfico del modelo de formación cristalina por capas de absorción, también conocido como formación de cristales de Kossel.

nucleaciones y fue entonces que F. Frank, W. Burton y N. Cabrera proponen un mecanismo de generación de escalones, con base en dislocaciones helicoidales que se propagan de forma continua promoviendo el crecimiento cristalino, logrando explicar el mecanismo de patrón de crecimiento espiral. A esta teoría se le conoce como **teoría de dislocación de tornillo** o modelo **BCF** [24, 29].

## 2.2. Técnicas de crecimiento de cristales

Como se ha mencionado anteriormente, el principal objetivo del crecimiento cristalino es formar un sólido homogéneo con una organización espacial bien definida de sus constituyentes, de tal manera que dicha formación se gesta dentro de un proceso químico que a su vez depende de la transición de fase característica de dicho proceso y podemos clasificarlos de la siguiente forma [24]:

### Sólido a Sólido

*Crecimiento en estado sólido:* Este tipo de crecimiento de cristales se gesta a partir de difusión atómica para la fabricación de conductores iónicos o súper iónicos. Las técnicas más usadas son: sinterizado, tratamiento térmico, crecimiento por deformación, entre otras [24].

### Líquido a Sólido

- *Crecimiento de soluciones acuosas a baja temperatura:* Dependen de manera en que se logra la sobresaturación, la cual puede generarse cambiando la temperatura de la solución, cambiando la composición o por reacción química. Al ser soluciones a baja

temperatura o temperaturas cercanas a la temperatura ambiente, puede tenerse un mejor control de condiciones térmicas del crecimiento.

- *Crecimiento de soluciones acuosas sobre calentadas*: También se conoce como *método hidrotermal* y consiste en reacciones químicas homogéneas o heterogéneas de las soluciones, que a su vez están sometidas a altas presiones y temperaturas. Se utiliza mucho para compuestos con baja solubilidad. Para profundizar en este tipo de síntesis se recomienda el capítulo 18 de la referencia [24].
- *Crecimiento de soluciones a altas temperaturas*: En este tipo de crecimiento, se necesita de una parte sólida y una parte líquida a modo de flujo en el que se van organizando lentamente los átomos con cambios de temperatura muy pequeños mientras se gesta la nucleación. Este método de flujo es muy usado para la formación de monocristales y tiene variantes en la forma de alcanzar la sobre saturación, que pueden ser por medio de razones de enfriamiento muy lentas, por evaporación paulatina del flujo y métodos de transporte de flujo mediante gradientes verticales de temperatura [24]. Su principal ventaja es que la nucleación puede darse de forma espontánea o mediante el uso de una semilla cristalina, así como se pueden conseguir flujos con puntos de fusión no muy altos para tener un mejor control del proceso y una fácil separación de la formación cristalina. Su principal desventaja es que los cristales crecen muy lentamente y en ocasiones el flujo puede atacar el crisol que soporta los reactivos a altas temperaturas mientras se desarrolla el proceso de cristalización [24].
- *Crecimiento en una fundición*: Este método de crecimiento se caracteriza por ser más rápido para lograr la formación de monocristales y requiere una fundición sin descomposición del material con baja actividad química para que no se propicien defectos en la formación cristalina, también se debe procurar que no haya interacción entre los componentes del crisol y los reactivos que puedan generar impurezas en la mezcla fundida [24]. Puede realizarse mediante las técnicas de Bridgman con una fundición por zonas para temperaturas de fusión  $> 1800\text{ }^{\circ}\text{C}$  [24,30], con modificaciones a estas técnicas tales como la de Stockbarger o Czochralski para fundidos  $< 1800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , el método de Verneuil (técnica de fusión de flama) para fundidos de muy altas temperaturas [24] o también mediante la solidificación de fundidos súperenfriados [30]. Para la realización de este método de crecimiento en una fundición, se debe mantener un equilibrio térmico de los materiales en su temperatura de fusión [30] y puede llevarse a cabo en atmósferas oxigenadas, en vacío o en atmósfera neutra (Helio, Argón, Nitrógeno).

### Vapor a Sólido

*Crecimiento en Vapor*: los métodos de cristalización mediante vapor tienen 3 etapas características, vaporización, transporte y deposición [24,30]. Se caracterizan por generar pocos defectos y dislocaciones y los métodos de crecimiento se diferencian por la forma en que el

material es transportado a la superficie en crecimiento. El método más sencillo consiste en calentar el material que se encuentra dentro de un tubo sellado hasta lograr la sublimación y luego se transporta a una región más fría del tubo donde se condensa de forma organizada. La cristalización mediante vapor es muy utilizada para la fabricación en masa de cristales para dispositivos electrónicos como semiconductores tipo p o tipo n y películas epitaxiales [24].

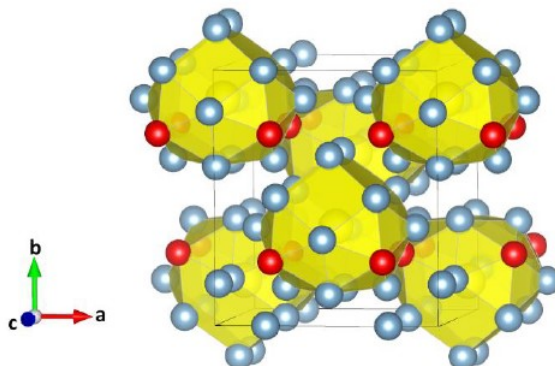
Como se observa en el resumen anterior, la amplia variedad de técnicas para la formación de cristales, resulta imposible de esbozar de una forma más detallada en ésta tesis. Para efectos de la investigación se hizo énfasis, en el crecimiento mediante un exceso de flujo metálico, conocido como **Técnica de Flujo** o de auto-flujo, en inglés “*self-flux method*”, que se explicará con más detalle en el **Capítulo 3**.

### 2.3. Sistemas intermetálicos de la Familia $RT_2Al_{10}$

La familia de compuestos intermetálicos  $RT_2Al_{10}$ , con  $R$  : tierra rara y  $T$  : metal de transición, se han venido estudiando desde finales de los años noventa aproximadamente y en el momento muchos compuestos de esta familia siguen sin ser explorados. Se ha encontrado que algunos de estos presentan propiedades magnéticas diversas como interacciones de intercambio de orden antiferromagnético (AFM) que disminuyen con el decrecimiento de la temperatura [31], formación de múltiples hibridaciones entre electrones  $4f$  y electrones de conducción [13], aislantes de Kondo bajo la aplicación de presiones [32], entre otras, que pueden ocurrir tanto a bajas temperaturas, como con la aplicación de campos magnéticos y que a su vez dependen de la tierra rara y el metal de transición que se incorpore en la estructura [33].

Esta familia de compuestos se organizan en forma de poliedros con estructura ortorrómbica, del grupo espacial  $Cmcm$  (#63), a modo de jaula como se observa en la Figura 2.3, de tal forma que los átomos de tierra rara, quedan rodeados por los átomos de aluminio y metal de transición, lo cual permite interacciones de campo cristalino débiles pero a su vez se pueden gestar fuertes interacciones de intercambio como para inducir un orden magnético en el material [33].





**Figura 2.3.** Esquema gráfico de las estructuras cristalinas del tipo  $RT_2Al_{10}$ . En color plateado se observan los átomos de Al, en rojo los de T y en amarillo dentro de los poliedros a modo de jaula, vemos los átomos de tierra rara R. *Imagen recuperada de la referencia [33].*

En este trabajo se utilizó únicamente hierro como metal de transición (T: Fe) y se varió la tierra rara (R: Y, Yb, Gd) además de explorar el crecimiento de algunos compuestos cuaternarios como se muestra más adelante en el capítulo 4. De la ternaria con Y, según Thiede y colaboradores [34] es un material que presenta paramagnetismo de Pauli al realizar medidas de SQUID (*Superconductor Quantum Interference Device*), con temperaturas entre  $(2 - 300)K$  y campos magnéticos de alrededor de  $5,5 T$ , esto indica que los átomos de Fe no llevan momento magnético, lo cual sería muy interesante de contrastar y revisar en un trabajo posterior. Éste mismo compuesto presenta criticalidad cuántica (QC) a bajas temperaturas que a su vez puede modificarse con la aplicación de campos magnéticos y además se observa que se producen fluctuaciones cuánticas de momentos magnéticos bien localizados sin ninguna correlación espacial, lo cual aún es tema de investigación [11, 12]. La ternaria con Yb ha sido estudiada tanto en muestras policristalinas como monocristalinas, encontrándose que es un compuesto con hibridaciones entre los niveles  $4f$  del Yb y los electrones de conducción [13]. Finalmente, de la ternaria con Gd, se ha encontrado que es un compuesto AFM que presenta anisotropía magnética por debajo de la temperatura de Néel ( $T_N$ ) [31].

A modo de generalización estos compuestos tienen características estructurales como el arreglo poliédrico de sus átomos encerrando al lantánido y la distancia entre tierras raras R-R que no es menor a  $5 \text{ \AA}$ , lo que permite que los átomos de R actúen como iones libres con bajo campo cristalino y se puedan estudiar los efectos de diferentes iones al sustituir T o R [33]. Cabe anotar que el principal objetivo de este trabajo es lograr la fabricación y caracterización estructural de los compuestos mencionados anteriormente, de forma que más adelante con muestras de alta calidad puedan realizarse caracterizaciones de tipo magnético y termodinámico que den más luces sobre los fenómenos físicos que son tema de investigación actual y ocurren en estos nuevos materiales.

## 3. Detalles Experimentales

### 3.1. Adecuación del espacio en el Laboratorio

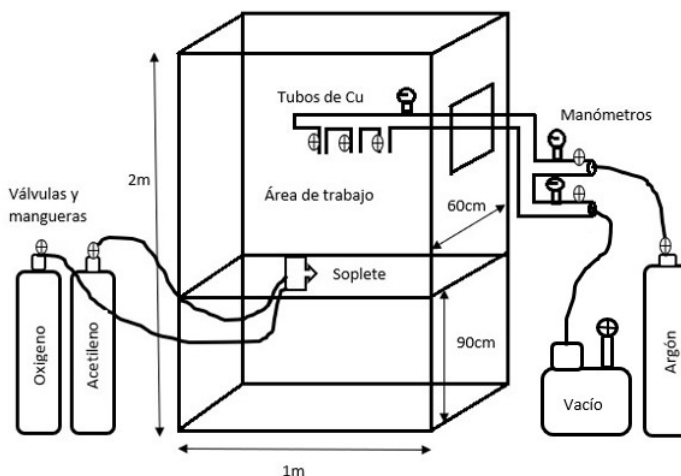
El primer objetivo de la investigación, consistió en adecuar un espacio dentro del laboratorio 102 del Departamento de Física de la Universidad Nacional de Colombia - Sede Bogotá, con el equipamiento necesario para la implementación de la técnica de flujo metálico. Para esta adecuación ya se disponía de algunos elementos adquiridos anteriormente por el GFNM y otros se fueron cotizando paulatinamente con varias empresas hasta encontrar las mejores opciones de compra y proceder con el mecanismo de desembolso por parte de la Universidad destinado al proyecto. A continuación presentamos una lista de los elementos que se tenían y los que tuvieron que adquirirse:

- Una cámara extractora de gases. (*Adquirida por el GFNM*).
- Un sistema de válvulas simples de gas, racores, abrazaderas, manómetros, un vacuómetro y mangueras para el acople tanto de los gases como de la bomba de vacío. (*Cotizado y comprado*).
- Una bomba de vacío. (*Actualmente disponible en el GFNM*).
- Un soplete con tanques de gases Acetileno, Oxígeno y Argón. (*Cotizado y comprado*).
- Un horno que alcance temperaturas de  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  y que garantice razones de enfriamiento lento ( $0,5$  a  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{h}$ ). (*Actualmente disponible en el GFNM*).
- Una centrífuga manual o automática. (*Diseñada y fabricada para el proyecto, con ayuda del personal del taller de mecánica del Dpto. de Física de la UNAL- Bogotá*).
- Herramientas básicas de corte (alicate o pinzas). (*Cotizado y comprado*).
- Tubos de cuarzo de aproximadamente  $1\text{ cm}$  de diámetro, crisoles de alúmina menores al diámetro del tubo y lana de cuarzo. (*Cotizados y comprados a excepción de los crisoles*).
- Reactivos de alta pureza, se trabajará con Y, Yb, Gd, Al y Fe. (*Cotizados y comprados*).
- Equipamiento de seguridad como gafas de protección, guantes. (*Cotizados y comprados*).

Luego de tener los elementos necesarios, se procedió con la realización del montaje experimental.

### Montaje experimental

Antes de la elaboración de éste trabajo, se pensó y se presentó en el proyecto de tesis, un primer montaje cuyo esquema se observa en la Figura 3.1. Para este montaje era necesario abrir un hueco en una de las caras de la cámara extractora y así poder introducir la línea de tubería de cobre con su respectivo manómetro y válvulas. A su vez se planteó, que el área de trabajo debía tener una protección térmica tanto en las paredes como en la base de apoyo para que no se dañaran con la llama expedida por el soplete, de modo que se recubrirían con láminas metálicas de acero inoxidable.



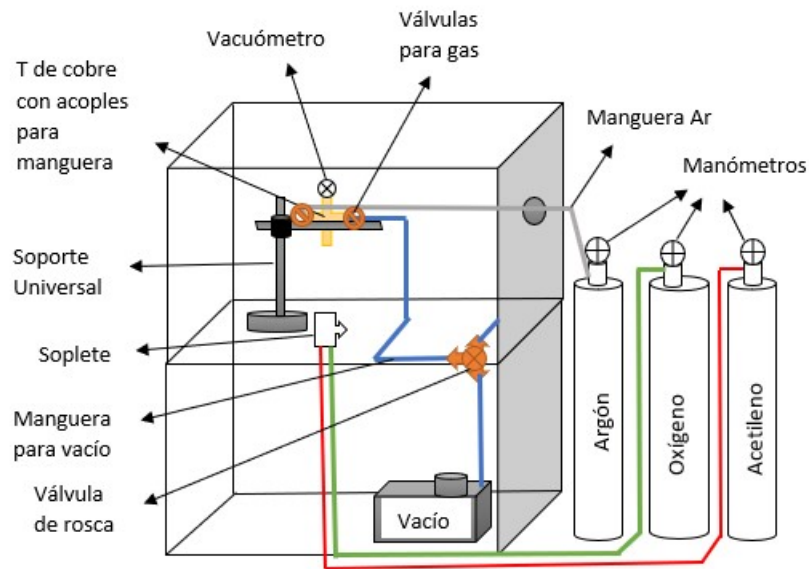
**Figura 3.1.** Esquema gráfico del primer montaje planteado para la fabricación de sistemas intermetálicos. Se observa la cámara extractora, la cual debía ser adaptada con paredes de acero inoxidable, línea de cobre con sus respectivas válvulas, mangueras y manómetros.

Durante el proceso de cotización de la tubería de cobre y las láminas de acero inoxidable, se me invitó al laboratorio de Física de Materiales Cuánticos de la Universidad de los Andes en Bogotá (UniAndes), donde amablemente el profesor Robinson Moreno<sup>1</sup> y la profesora Paula Giraldo<sup>2</sup> me enseñaron las instalaciones y a su vez me brindaban consejos para la elaboración del montaje experimental y la ejecución de la técnica.

<sup>1</sup>El profesor R. Moreno, no sólo tuvo la amabilidad de mostrarme el laboratorio de materiales cuánticos de UniAndes, sino que también me explicó como podría hacer un recubrimiento térmico de mi sistema con tabletas refractarias en vez de láminas metálicas, lo cual me permitió avanzar en el montaje experimental.

<sup>2</sup>La profesora P. Giraldo también realiza sellamientos en ampollas de cuarzo para la fabricación de monocristales, sin embargo, usamos reactivos diferentes en las investigaciones que adelantamos en este momento. Le estoy muy agradecido ya que amablemente me mostró su laboratorio y me dejó asistir a una de sus clases de sellamiento junto con dos de sus estudiantes de UniAndes.

Después de esta visita a UniAndes, se decidió realizar un montaje experimental que fuera menos invasivo y más versátil, donde no hubiera que modificar la campana extractora para montar la línea de cobre, sino utilizar un pequeño orificio que tiene al costado (el cual ya viene de fábrica) para introducir la manguera de argón (Ar) y también que el montaje pudiera ser fácil de mover, por si se necesitara realizar otro tipo de experimentos que requieran de la cámara extractora. Con esto en mente se dio paso al segundo montaje, planteado en el esquema de la figura 3.2.



**Figura 3.2.** Esquema gráfico del segundo montaje para la fabricación y sellado de ampollas. Se observa que este montaje se apoya en un soporte universal y se cambia la tubería de cobre por un sistema de acoples, una T de cobre y válvulas para gas con sus respectivas mangueras para la entrada del argón y la conexión a la bomba de vacío, esto lo hace fácil de mover por si se necesita la cámara extractora para otros experimentos.

Para el recubrimiento térmico de las paredes de la cámara se fabricaron tabletas refractarias con cemento térmico de la marca *Refractarios de Colombia* que puede soportar temperaturas de más de  $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Para la fabricación de estas tabletas fue necesario hacer una matriz o formaleta de madera con medidas ( $102\text{ cm} \times 70\text{ cm}$ ), teniendo en cuenta el grosor de la madera de aproximadamente  $2\text{ cm}$ . Posterior a esto se realizó la mezcla de agua y cemento refractario según las indicaciones del producto y con ayuda de una espátula se hizo el respectivo llenado del molde teniendo cuidado de aplicar aceite en los bordes de la formaleta para la posterior extracción del molde, el secado dura 4 días aproximadamente (ver Figura 3.3). Después de fabricadas las tabletas refractarias, se compraron algunos ladrillos refractarios para cubrir las paredes de la cámara extractora y con esto completar el aislamiento térmico del montaje.



(a) (b)

**Figura 3.3.** (a) Se observa el llenado de la formaleta con el cemento refractario. (b) Se puede observar el desmolde de las tabletas refractarias ya secas, una de estas tiene un hueco justo en el lugar que lo tiene la cámara para el paso de cableado.

La parte final de adecuación consistió en acomodar la bomba de vacío, para que pudiera utilizarse en dos montajes sin necesidad de desconectar el sistema de vacío cuándo fuera necesario su uso para otros experimentos. Para ello se adaptaron válvulas de gas con acoples. En el caso particular de esta investigación compartimos la cámara extractora con otros proyectos, por lo tanto fue muy útil lograr que el montaje fuera fácil de mover o retirar en caso de ser necesario.



(a) (b)

**Figura 3.4.** (a) Se observa el montaje final para el método de flujo. (b) En esta imagen se observa el sistema de purgas de argón y salida de vacío con el respectivo vacuómetro para el control de la presión.

El montaje final puede observarse en la Figura 3.4. Allí se ven claramente el recubrimiento térmico, el soplete fijo con prensas, los tanques de gases al costado cerca a la ventana, la bomba de vacío bajo la campana y también se puede observar que sólo se ocupa la mitad de la cámara extractora ya que en la otra mitad está otro montaje que usa una línea de vidrio que se recomienda dejar inmóvil por tanto este montaje es más versátil y puede retirarse para cuando la cámara deba usarse para otras prácticas en las que no se requiera de recubrimiento térmico y se necesite de toda el área de trabajo.

## 3.2. Técnica de Flujo Metálico

El método o técnica de flujo (en inglés, “*flux Method*” o “*metal-flux technique*” [17, 19, 24]) para el crecimiento de sistemas intermetálicos es un procedimiento experimental que se ha venido trabajando desde finales de los años noventa [17, 18] y que hoy en día es uno de los métodos experimentales más utilizados para la sintetización de estos sistemas a nivel de investigación. Se caracteriza por la calidad y pureza de las muestras que se obtienen además de que no se necesita de un equipamiento muy sofisticado para llevar a cabo la fabricación de monocristales con la calidad esperada. La técnica se puede clasificar en cuatro etapas:

1. Estequiometría del compuesto y selección de materiales (crisoles y ampollas).
2. Formación y sellamiento de las ampollas.
3. Rampa de Temperatura.
4. Separación del flujo sobrante y la muestra.

El desarrollo de cada una de las etapas mencionadas anteriormente depende mucho del experimentador, del tipo de compuesto que quiera sintetizar y se explicarán a continuación.

### 3.2.1. Estequiometría del compuesto y selección de materiales (crisoles y ampollas)

La estequiometría depende del compuesto que se quiera realizar y se deriva de los respectivos diagramas de fase que se encuentran en la literatura. Para este trabajo se realizaron monocristales de  $YFe_2Al_{10}$ ,  $YbFe_2Al_{10}$ ,  $GdFe_2Al_{10}$  y las pseudo-cuaternarias  $Y_{1-x}Yb_xFe_2Al_{10}$ ,  $Y_{1-x}Gd_xFe_2Al_{10}$  con reactivos en un 99,9% de pureza de la marca *SIGMA - ALDRICH*, en forma de pequeños trozos o lingotes que luego debían ser cortados en pedazos más pequeños para hacer el pesado en una balanza de precisión<sup>3</sup>, sin embargo, también pueden usarse reactivos en forma de gotas o polvo dependiendo la disposición del mercado. En cuanto a la selección del material para los crisoles y las ampollas, los más utilizados son: para las

<sup>3</sup>Los detalles de la estequiometría de cada compuesto fabricado se mencionan en el capítulo 4.

ampollas, cuarzo o cuarzo con recubrimiento de carbón (CCQ) por lo general para flujos que requieran puntos de fusión de hasta  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  y (*Ta*), (*Nb*) o (*Mo*) para flujos con puntos de fusión por encima de  $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$  y se usa alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), ( $\text{SnO}_2$ ), (*BN*), (*Pt*) o (*Ta*) para los crisoles, lo cual evita una posible contaminación en caso de que parte del crisol pueda fundirse con la mezcla de tierra rara y metal de transición, sin embargo debe tenerse en cuenta al realizar la caracterización de la fase encontrada [13, 17–19].

El cuarzo es el material más usado para las ampollas ya que soporta muy bien la fundición de los metales dentro de ellas. El cuarzo es básicamente silicio (*Si/SiO<sub>2</sub>*) garantizando muy poca contaminación (casi nula) y al ser selladas con sumo cuidado permite que tanto la fundición, como la nucleación se den en una atmósfera purgada preferiblemente con argón o vacío, evitando oxidación de los reactivos. Cabe anotar que en algunos flujos (incluyendo *Sn*) los metales pueden expandirse en el proceso de enfriamiento después del centrifugado y quebrar la ampolla de cuarzo, lo cual debe tenerse en cuenta [19]. Para esta investigación se usaron tubos de cuarzo para la fabricación de ampollas y en un principio no fue posible encontrar crisoles de alúmina del tamaño deseado, razón por la cual se trabajó en emular la función de los crisoles de distintas formas que serán detalladas en la sección (3.3) *Fabricación de Crisoles Artesanales*.

### 3.2.2. Formación y sellamiento de las ampollas

Como se mencionó anteriormente las ampollas pueden ser de cuarzo, CCQ o de algún metal dependiendo del compuesto que se desee sintetizar. Para la fabricación de la ampolla con sus respectivos componentes internos, se debe contar una cámara extractora de gases, que en lo posible tenga paredes de acero inoxidable, o algún tipo de recubrimiento térmico<sup>4</sup> y un agujero por donde pasará la línea de entrada de gas Ar al sistema y salida de vacío, un soplete con sus respectivos gases de alimentación (Oxígeno y Acetileno)<sup>5</sup>, una bomba de vacío<sup>6</sup>, herramientas básicas de corte (pinzas o alicata)<sup>7</sup>, un sistema de válvulas simples, mangueras, manómetros y tubería de cobre (Figura 3.5), para el acople tanto de los gases como de la bomba de vacío<sup>8</sup> y equipo básico de protección como gafas, una prensa para

<sup>4</sup>En este trabajo utilizamos tabletas y ladrillos refractarios.

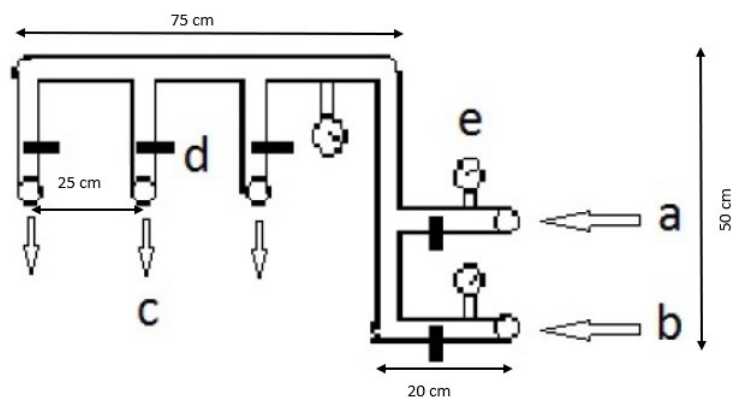
<sup>5</sup>Para este trabajo utilizamos un equipo de Oxi-Corte y Soldadura *IRONWORKER HEAVY DUTY 4400450* - Marca HARRIS, que viene con el soplete, mangueras especiales diferenciadas por color, reguladores de presión para los tanques de gas y dos boquillas.

<sup>6</sup>Se utilizó una bomba de vacío de la marca *Fisher Scientific - Maxima C Plus*.

<sup>7</sup>Se recomienda que la herramienta de corte sea de un material resistente que no contamine los reactivos, por ejemplo una aleación de cobre-berilio.

<sup>8</sup>En nuestro caso como explicamos anteriormente, para hacer más versátil el montaje decidimos no utilizar tubería de cobre, sin embargo, si se piensa utilizar una campana extractora de gases exclusivamente para la aplicación de sellamiento de sistemas en atmósfera inerte, se vuelve mucho más eficiente adaptar una línea de tubería de cobre con al menos 2 o más salidas de conexión de tubos de cuarzo, para poder realizar sellamientos mientras se adelantan procesos de purga del sistema.

soportar el soplete, pinzas de agarre y guantes (Figura 3.6). En el esquema de la Figura 3.7, se puede observar el montaje experimental con línea de cobre, que nos sirvió como ejemplo para el diseño e implementación de nuestro propio montaje para la formación y sellado de las ampollas, que explicamos anteriormente y se observa en la Figura 3.4.



**Figura 3.5.** Esquema de la tubería de cobre, con medidas opcionales. En (a) y (b) se observan lo que sería la entrada de Argón y la salida de gases para generar vacío y hacer las purgas a la muestra, en (c) y (d) se observan tres acoples que servirían en caso de querer hacer varias muestras al tiempo pero que en principio podría dejarse una sola salida y en (e) se observan tres manómetros para un control de la presión en el proceso de fabricación.



**Figura 3.6.** Algunos elementos del equipo de seguridad como lo son: (a). Prensa pequeña, (b). Gafas de protección, (c). Pinzas. También se recomienda usar guantes de algodón humedecidos [19].

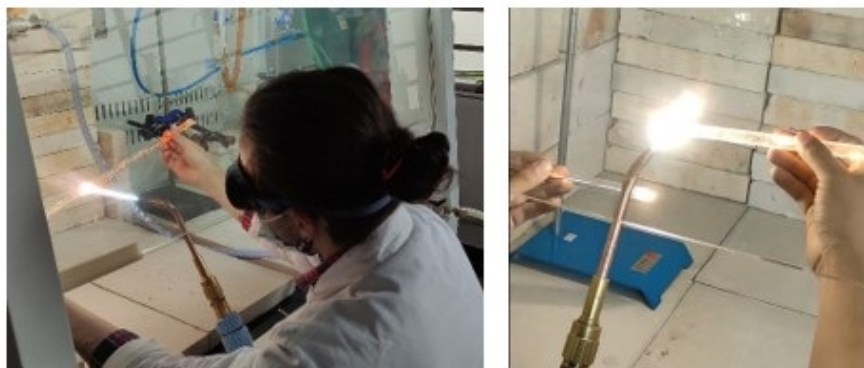




**Figura 3.7.** Ejemplo de estación adaptada con paredes de acero inoxidable, línea de cobre con sus respectivas válvulas, mangueras y manómetros. Imagen cortesía del profesor Michael Cabrera Báez de la UFPE de Brasil.

El procedimiento para la fabricación y sellado de las ampollas de cuarzo se puede llevar a cabo mediante la aplicación de los siguientes pasos:

- Se deben tener tubos de cuarzo sellados por uno de sus extremos y por el otro abierto. Por lo general los tubos vienen de fábrica con una longitud de 120 *cm*, así que el primer paso es cortarlos a la mitad con una punta de diamante o con un cortador de vidrio y luego a este tubo de 60 *cm* con ambos extremos abiertos, se sella por la mitad utilizando un soplete de (oxígeno y acetileno) y una boquilla de soldar calibre grueso puede ser (#5 o #6) aplicando la llama lentamente en la medida que se va girando el tubo, acercándolo y alejándolo, hasta lograr que se selle por completo y se obtengan dos tubos de 30 *cm* con un extremo sellado y el otro abierto. Gracias a la baja conductividad térmica del cuarzo este proceso de sellado puede realizarse sin el uso de guantes, sujetando el tubo de los extremos y desarrollando una sensibilidad térmica para entender cuándo debe alejarse o acercarse el tubo mientras se va girando sin que la llama del soplete atraviese el cuarzo y lo rompa (ver Figura 3.8). Aunque si el tubo es muy corto, se recomienda el uso de guantes húmedos [19].



**Figura 3.8.** Procedimiento de separación inicial de los tubos de cuarzo: Se observa cómo se deja actuar la llama del soplete sobre el tubo mientras es sujetado por los extremos y como quedan dos tubos sellados por un extremo y por el otro abiertos.

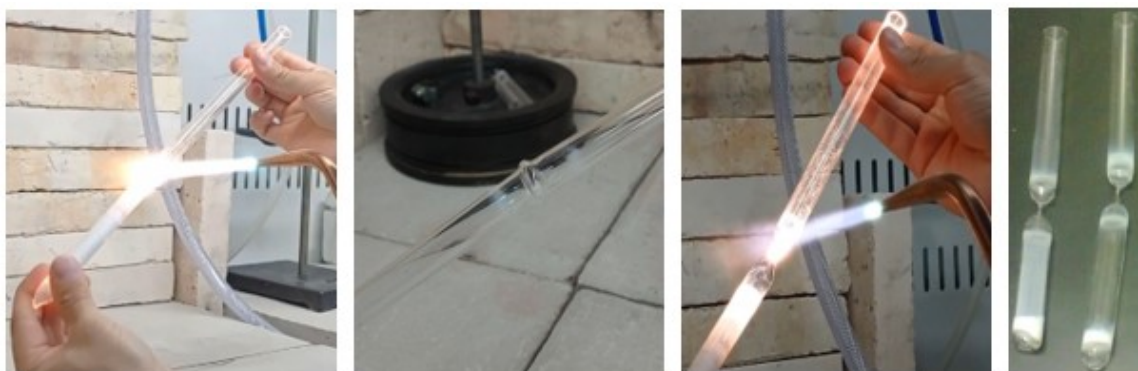
- En los tubos de cuarzo de aproximadamente 1 *cm* de diámetro, poner una base de algodón o lana de cuarzo<sup>9</sup> y sobre ésta posar un crisol de alúmina, con diámetro uno o dos milímetros menor al del tubo<sup>10</sup>.
- En el crisol de alúmina se vierten los reactivos de forma ordenada a modo de sándwich, poniendo una base de Al, encima el Fe junto con la tierra rara R y encima el Al restante. Dejando un espacio de aproximadamente 1 *cm* arriba los reactivos justo en la parte superior del crisol se introduce un pedazo de lana de cuarzo de no más de 1 *cm* de grosor, que quede fija en el tubo tapando el crisol<sup>11</sup>. Esta lana servirá a modo de tamizador para el proceso de centrifugado [17, 19].
- Se reduce el cuello de la ampolla como mínimo 1 *cm* por encima de la lana de cuarzo, para que al sellarla por completo quede un espacio vacío entre la lana y la pared superior de la ampolla. Esto se hace con el soplete lentamente, dejando que la llama vaya empujando las paredes de cuarzo en la medida que se va girando el tubo, acercándolo y alejándolo, hasta alcanzar un diámetro interno de aproximadamente 1 *mm*. Cada experimentador adquiere su estilo propio para moldear el cuarzo, sin embargo una técnica muy útil es primero aplicar un poco de presión en los extremos del tubo mientras se gira formando un anillo, como se observa en la Figura 3.9 y luego se deja que la llama siga formando el cuello aplicada sobre dicho anillo, esto facilita que se forme

<sup>9</sup>Para este proyecto se utilizó lana de cuarzo con fibras entre (1,5 a 7)  $\mu\text{m}$ , importada de Ohio-USA por TECHNICAL GLASS PRODUCTS INC *website: www.technicalglass.com*, los tubos de cuarzo también se importaron de esta marca.

<sup>10</sup>Para este trabajo fabricamos los crisoles, como se detalla en la sección (3.3).

<sup>11</sup>Se recomienda usar la lana de cuarzo dentro de la cámara extractora ya que puede ser perjudicial para la salud que partículas de lana de cuarzo sean respiradas. A partir de este momento se debe mantener el tubo vertical o diagonalmente para evitar que los reactivos toquen la lana, queden atrapados y se dañe la estequiometría.

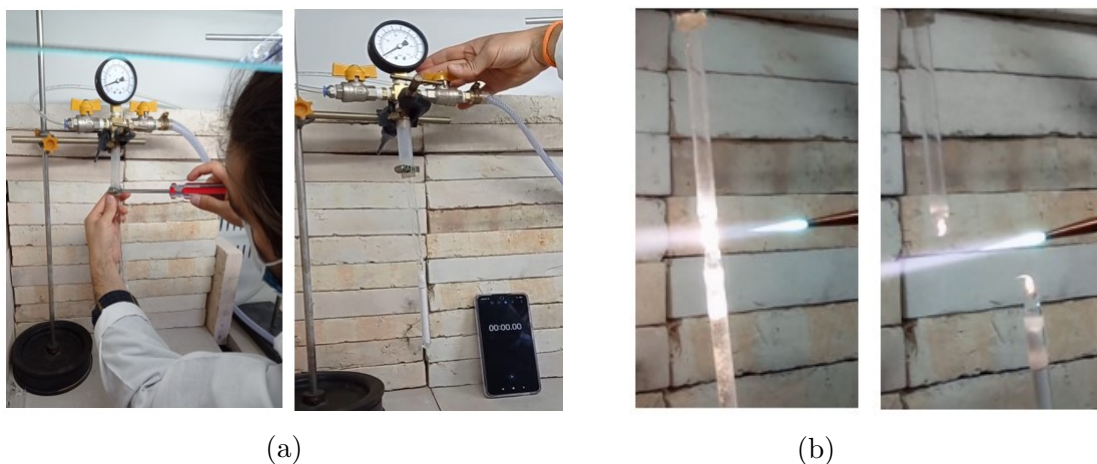
un cuello con paredes un poco más robustas para que no se rompa con facilidad en caso de aplicar la llama mucho tiempo en un punto o en el momento de conectar el tubo al sistema de purgas. Este proceso de reducción del cuello del tubo requiere de gran habilidad y parte del proyecto consistió en dominar la técnica de reducción. Un experimentador habilidoso que tenga un buen soplete y con experiencia en el moldeado de vidrio puede lograr este proceso de reducción del cuello de la ampolla en medio minuto aproximadamente [19].



**Figura 3.9.** Reducción del cuello de la ampolla de cuarzo. Se observa la formación de un anillo inicial y luego se deja actuar la llama sobre dicho anillo hasta lograr un diámetro interno de 1 *mm*.

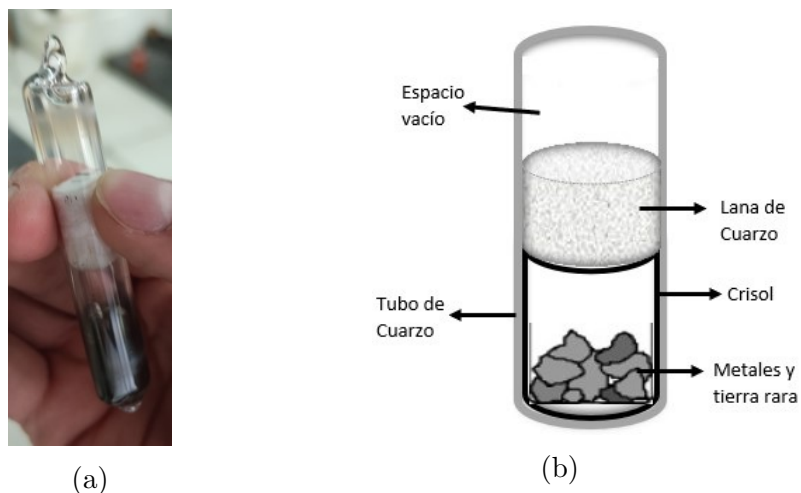
- Se debe conectar el sistema de la ampolla con el crisol, los reactivos y la lana de cuarzo y el cuello reducido al sistema de purgas. Para ello se debe tener mucho cuidado en no romper el tubo ya que tiene un cuello delgado por donde pasarán los gases. Se puede utilizar una abrazadera metálica para asegurar que no hayan fugas. Se realizan purgas con Ar y una bomba de vacío de manera que se genere una atmósfera libre de oxígeno o agentes que puedan causar la oxidación de los metales. Para esto se utiliza el vacuómetro de modo que se pueda controlar la presión dentro de la ampolla, que puede ser la de un vacío primario (100 a 0,1) *kPa* o una atmósfera parcial de Ar. Si se cuenta con un sistema de vacío medio que alcance presiones entre (100 a 0,1) *Pa* aproximadamente es suficiente [19]<sup>12</sup>.

<sup>12</sup>Para este proyecto se utilizó un primer vacío de 97,7 *kPa*, lo cual se detalla en el Capítulo 4.



**Figura 3.10.** (a) Proceso de purgas con Ar y vacío. (b) Sellamiento final de la ampolla mientras se está realizando vacío en el sistema.

- Luego de dos o tres purgas<sup>13</sup>, se sella por completo el cuello del tubo. La ampolla quedará sellada con una presión inerte de aproximadamente  $20\text{ kPa}$ , de modo que estará limitada al rededor de  $101,3\text{ kPa}$  al ser sometida a altas temperaturas [19]. En el esquema de la Figura 3.11 se observa como deben quedar la ampolla sellada con sus respectivas partes.



**Figura 3.11.** (a) Ampolla sellada de cuarzo con recubrimiento de carbono CCQ. (b) Esquema gráfico de la ampolla sellada con sus diferentes partes.

En el apéndice A del artículo de Ribeiro y colaboradores [19], se encuentran varios consejos para la protección del experimentador en el sellado de las ampollas como utilizar guantes de

<sup>13</sup>Dependiendo del nivel de vacío con el que se cuente puede ser necesario realizar más purgas, en este proyecto se realizaron hasta 6 purgas por muestra, con intervalos de 5 min entre cada una de las purgas.

algodón humedecidos y traje de protección en algodón humedecido, que brindaría un límite temporal de reacción de aproximadamente 373, 15 K en caso de que el experimentador tocara accidentalmente una región del tubo que se encuentre a varios cientos de grados Kelvin.

### 3.2.3. Rampa de temperatura

Una rampa programable típica para el crecimiento de estos sistemas consta de una etapa de aumento de la temperatura que puede rondar entre los 200 °C/h (473, 15 K/h) o más hasta alcanzar una temperatura en la que los reactivos se encuentren parcialmente en estado líquido, que dependiendo del compuesto a fabricar puede rondar entre 1000 °C a 1450 °C (1273, 15 K a 1723, 15 K) [17], a esta temperatura se debe mantener por unas horas mientras se genera una mezcla homogénea de los reactivos (etapa de remojo), posteriormente comienza la etapa de enfriamiento lento en la que se gesta la nucleación y crecimiento del cristal, precipitándose fuera del flujo metálico y auto organizándose en un cuasi-equilibrio térmico, que dependiendo del compuesto ronda entre los (0, 1 a 10 °C/h) (273, 25 a 283, 15 K) [19]. El proceso de enfriamiento puede tardar de 3 a 7 días dependiendo del sistema que se quiera fabricar, por ejemplo para el sistema  $YbFe_2Al_{10}$  se recomienda un aumento de la temperatura durante 15 h hasta alcanzar 1200 °C (1473, 15 K) luego una etapa de remojo de 40 h y una razón de enfriamiento de 2 °C/h (275, 15 K/h) hasta llegar a 850 °C (1123, 15 K), para proceder a la fase de extracción del exceso de flujo [13].

Para esta etapa se necesita de un horno programable que pueda garantizar los gradientes de calentamiento y enfriamiento mencionados anteriormente. En el momento el laboratorio de Física de Nuevos Materiales de la Universidad Nacional de Colombia sede Bogotá, cuenta con un horno tipo caja, que alcanza temperaturas de hasta 1200 °C (1473, 15 K) y se puede programar para realizar las rampas deseadas.

Cabe anotar que un mayor conocimiento del diagrama de fase de temperatura versus composición del sistema (temperaturas de fusión, líneas o superficies de líquido, solubilidades, fases cercanas) puede ayudar enormemente a optimizar tanto las proporciones iniciales de reactivos como las rampas de temperatura para el mejor resultado en el menor tiempo [19].

### 3.2.4. Separación del flujo sobrante de la muestra

Durante la etapa de enfriamiento lento, en la que el sistema está sufriendo el proceso de nucleación, auto organizándose de forma natural, se llega a un punto en el cual la temperatura aún es lo suficientemente alta para que el flujo metálico siga permaneciendo líquido y el cristal haya crecido lo suficiente como para separarlo del flujo metálico sobrante que aún se encuentra en estado líquido. En este punto, la separación del flujo puede realizarse de varias maneras detalladas por Ribeiro y colaboradores [19] y Canfield & Fisk [17]:

- **Centrifugado automático:** Para este tipo de centrifugado, basta con introducir de forma rápida la ampolla invertida en una centrifuga automática, que pueda funcionar a temperaturas mayores a  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $1073,15\text{ K}$ ) o a la temperatura a la que se desee hacer el centrifugado, lo cual depende del compuesto y dejarla durante algunos segundos, con una frecuencia de  $10^2$  o  $10^3\text{ rpm}$  es suficiente [19]. De esta forma el flujo excedente podrá pasar a través de la lana de cuarzo antes de solidificarse y quedar por completo separado de la muestra.
- **Centrifugado manual:** En caso de no tener una centrífuga automática, se puede utilizar una centrífuga manual metálica como la que se puede observar en el esquema de la Figura 3.12, de modo que la ampolla debe pasarse a la centrífuga rápidamente y girarla manualmente tan rápido como sea posible mediante un cable o cadena metálica generando fuerza centrífuga suficiente para remover el flujo de la muestra.



(a)



(b)

**Figura 3.12.** (a) Centrífuga automática, “powerspin” de hasta 4000RPM, marca UNICO. (b) Centrífuga manual fabricada en UNAL-Bogotá para el proyecto.

- **Decantación “in-situ”:** Esta decantación consiste en girar un poco la ampolla dentro del horno a la temperatura deseada, de modo que por gravedad el flujo pase a través de la lana de cuarzo. Sin embargo, en ocasiones la gravedad no es suficiente para extraer todo el flujo de modo que la muestra puede quedar con impurezas.
- **Extirpación mediante ácido:** Este método consiste en dejar la muestra enfriar hasta temperatura ambiente para luego remover el flujo metálico en estado sólido mediante el uso de ácido. En el caso de flujo de *Al* se recomienda usar una solución de *NaOH* que no ataca el resto de componentes [17]. Para flujos de *Ga* o *In* se recomienda usar *HCl* [17].

Después del proceso de extracción del flujo metálico, se deja que la ampolla llegue a temperatura ambiente. Para finalizar se puede realizar una limpieza mecánica de posibles impurezas

de exceso de flujo solidificado, utilizando un bisturí quirúrgico de un metal resistente que no vaya a contaminar la muestra. Como resultado se obtendrán muestras como la que se observa en la Figura 3.13 que pertenece al compuesto  $GdFe_2Al_{10}$ , con monocristales de un tamaño aproximado 4 mm de longitud.



**Figura 3.13.** Ejemplo del tipo de muestras que se pueden obtener a partir de la técnica de flujo. Esta muestra corresponde al compuesto  $GdFe_2Al_{10}$  y fue fabricada en el proyecto.

### 3.3. Fabricación de Crisoles Artesanales

Uno de los aspectos más importantes en la aplicación de la técnica de flujo es la elección de crisoles en dónde se formarán los compuestos cristalinos. Para este proyecto no fue posible conseguir crisoles con las medidas adecuadas para que entraran en los tubos de cuarzo que ya se tenían y los que habían en el mercado superaban el presupuesto que se había destinado para tal fin. Por esta razón se trató de reemplazar la función del crisol mediante dos mecanismos: *Recubrimiento interno con capa de carbono* y *Recubrimiento interno con mezcla de alúmina y agua*, los detalles del proceso de fabricación de crisoles artesanales mediante estos mecanismos hizo parte importante de esta investigación y se muestran a continuación.

#### 3.3.1. Recubrimiento interno con capa de carbono

El primer intento para emular la función del crisol fue formar una capa de carbono dentro del tubo de cuarzo. Para esto se depositó un poco de acetona en la parte baja del tubo girándolo para que la acetona permeara la región en la que se necesita el crisol y luego extrayendo la acetona procurando no permear el resto de pared del tubo, seguido de esto se limpia la región en la que no se necesita recubrimiento con la ayuda de una toalla de papel y finalmente se aplica calor con el soplete por la zona exterior del tubo en la parte donde quedó permeado con la acetona, esto genera que justo en la región deseada se forme una delgada pared interna de carbono color negro. El proceso de formación de este recubrimiento puede observarse en la Figura 3.14.



**Figura 3.14.** Proceso de fabricación del crisol artesanal con recubrimiento interno de carbono y ampolla finalizada.

Se realizaron dos intentos de crecimiento cristalino con este tipo de crisol artesanal, sin embargo en ambos intentos el aluminio atacó el recubrimiento de carbono haciendo que la ampolla se quebrara antes de poder realizar el proceso de centrifugación, en definitiva este tipo de recubrimientos pueden servir para otro tipo de flujos metálicos, pero no para el aluminio que ataca fuertemente al cuarzo [17] y por tanto necesita de un recubrimiento mucho más robusto.

### 3.3.2. Recubrimiento interno con mezcla de alúmina y agua

Se optó por utilizar alúmina en polvo que se tenía en el laboratorio y realizar una mezcla con agua formando una pasta viscosa y luego aplicar esta mezcla en la región donde debería ir el crisol, pintando una capa interna a modo de crisol artesanal, para luego secar el agua con un tratamiento térmico de 24 h a 150 °C (423, 15 K). En un principio las cantidades de agua y alúmina se mezclaron cualitativamente y se realizaron dos crecimientos de los cuales uno resultó en una explosión dentro del horno, esto pudo deberse a que el secado no fue exitoso y pudo quedar algún residuo de agua en la mezcla que pudo expandirse y estallar la ampolla.



**Figura 3.15.** Proceso de fabricación del crisol artesanal con recubrimiento interno de alúmina y agua.



Luego de este incidente se cuantificaron las cantidades de alúmina en polvo y de agua,  $(10 \pm 0,5) \text{ mL}$  y  $(17,5 \pm 0,5) \text{ mL}$  respectivamente y se mejoró el tratamiento térmico de secado de los crisoles artesanales dejándoles la misma rampa de temperatura que a las muestras la cuál puede verse con mayor detalle en el capítulo 4 y finalizando con un secado de 10 *min* en horno microondas. El proceso de fabricación de los crisoles artesanales de alúmina puede verse en la Figura 3.15 y consiste en primero medir las cantidades de agua y alúmina, luego mezclar a un ritmo constante durante 5 *min* hasta tener una mezcla homogénea, luego proceder a pintar las paredes internas del tubo con el uso de un pincel, limpiar los residuos de mezcla con toalla de cocina y finalmente aplicar el tratamiento térmico. Pintando un sólo crisol puede tardarse 30 *min* o 1 hora depende de la práctica.

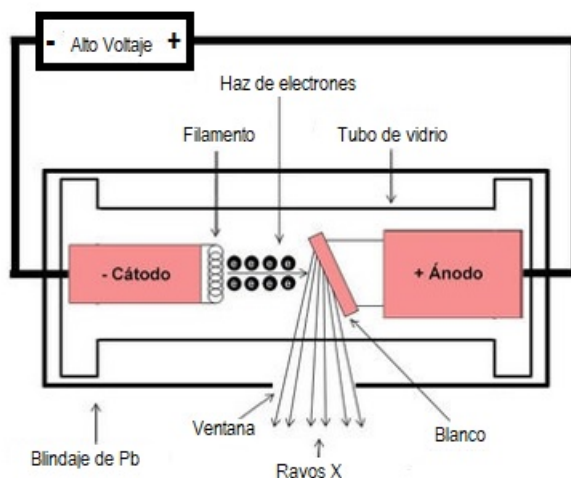
Con estas modificaciones se lograron fabricar muestras exitosamente sin que se generaran explosiones o se quebraran las ampollas de cuarzo por cuenta del Al ya que las paredes de alúmina eran lo suficientemente resistentes y no generan mayores impurezas en los compuestos resultantes. Ésta sin duda puede ser una solución para laboratorios que estén iniciando la implementación del método de flujo y aún no cuenten con crisoles comerciales ya que la alúmina en polvo es mucho más económica en precio y sencilla de conseguir. Para finalizar se tomaron medidas de difracción de rayos X (DRX) y de energía de dispersión de rayos X (EDX) a la alúmina en polvo para comprobar su grado de pureza, encontrando fase mayoritaria de alúmina con un porcentaje de coincidencia del 93 %, lo cual se detalla en el capítulo 4.

### 3.4. Difracción de Rayos X (DRX)

Pocos años después del descubrimiento de los rayos X por el físico e ingeniero alemán W. Röntgen en 1895, un compatriota suyo, llamado Max von Laue también físico, planteó la posibilidad de que este tipo de radiación pudiese difractarse al interactuar con un sólido cristalino, entendiendo que las distancias entre planos cristalinos coincidieran con la longitud de onda de dicha radiación, éste planteamiento realizado por Laue en 1912 [35] y que luego fue trabajado y retroalimentado por W. Henry Bragg y su hijo W. Lawrence Bragg de una forma geométrica y elegante, es el inicio de una de las técnicas actuales más importantes para la caracterización estructural de los sólidos cristalinos, denominada difracción de rayos X (DRX). Con ésta técnica se puede obtener información muy valiosa sobre la estructura de un material como lo son, sus posiciones atómicas, parámetros de red, celda unidad, etc, que son claves para el entendimiento de algunas características físicas y químicas que pueda tener el material de estudio.

Los rayos X se pueden producir en tubos de vacío fabricados para éste propósito, que constan de un cátodo conectado a un filamento (generalmente de Tungsteno), un ánodo conectado a un blanco (normalmente de Cu o Mo), ánodo y cátodo van conectados a una diferencia de

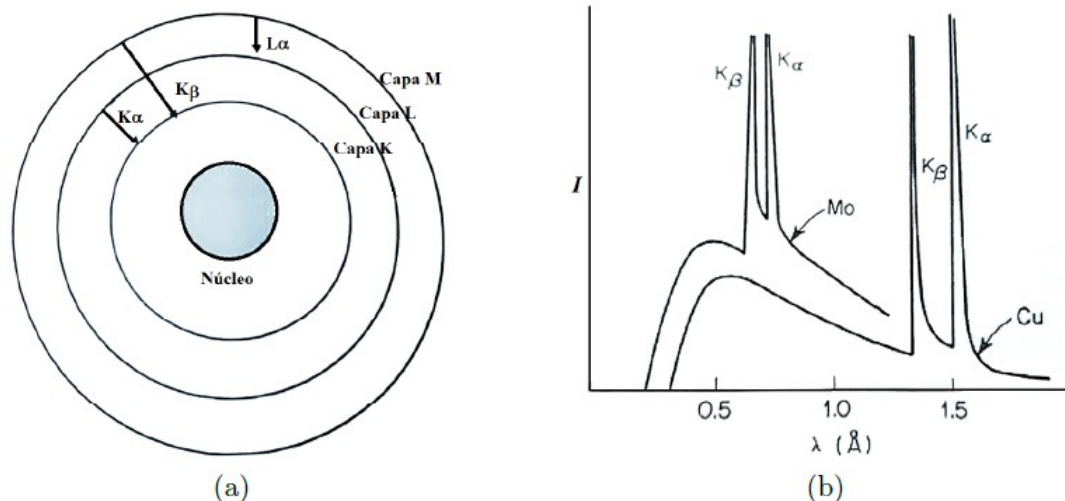
potencial, un sistema de refrigeración y ventanas de salida, cómo se observa en el esquema de la Figura 3.16.



**Figura 3.16.** Esquema gráfico de un tubo de rayos X y la forma como se producen.

Los rayos X se producen cuando se hace pasar una corriente del orden de miliamperios por el filamento, éste se calienta y emite electrones, cómo el ánodo y el cátodo están sometidos a una diferencia de potencial del orden de kV, los electrones producidos por el calentamiento se aceleran hacia el blanco, de modo que al interactuar con los átomos del blanco ocurren dos fenómenos: El primero se debe a que algunos electrones pierden velocidad y en este proceso emiten radiación conocida como "*Bremsstrahlung*" o radiación de frenado la cual representa el **espectro continuo de emisión** de rayos X; El segundo fenómeno se conoce como el **espectro discreto de emisión** de rayos X y consiste en que algunos electrones llegan con suficiente energía cinética a los átomos del blanco como para poder desprender electrones de sus niveles de energía mas internos o capa K ( $n=1$ ), de forma que los átomos entran en un estado excitado e inmediatamente dicha vacancia es ocupada por otro electrón de una capa mayor L ( $n=2$ ) o M ( $n=3$ ), liberando energía en forma de fotones con una longitud de onda bien definida que se conocen como radiación  $K_{\alpha}$  (si la vacante la ocupa un electrón de la capa L) y  $K_{\beta}$  (si la vacante la ocupa un electrón de la capa M) [36] (Ver Figura 3.17), éste espectro discreto depende del elemento que se tenga en el blanco y para cada elemento habrá una radiación característica  $K_{\alpha}$  y  $K_{\beta}$ , de modo que se pueden fabricar filtros monocromadores que anulen la radiación  $K_{\beta}$  y así evitar que se generen picos adicionales<sup>14</sup>.

<sup>14</sup>Teniendo en cuenta que pueden existir interacciones entre las capas electrónicas, se generan múltiples transiciones que están limitadas por las reglas de selección, de modo que pueden observarse dos picos  $K_{\alpha 1}$  y  $K_{\alpha 2}$ , los cuales son muy cercanos y casi no se distinguen, así que se calcula su media ponderada y se le suele llamar el doblete  $K_{\alpha}$  [36].



**Figura 3.17.** (a) Esquema gráfico de las transiciones electrónicas que producen el espectro discreto. (b) Espectro discreto y continuo para blancos de Mo y Cu respectivamente [35].

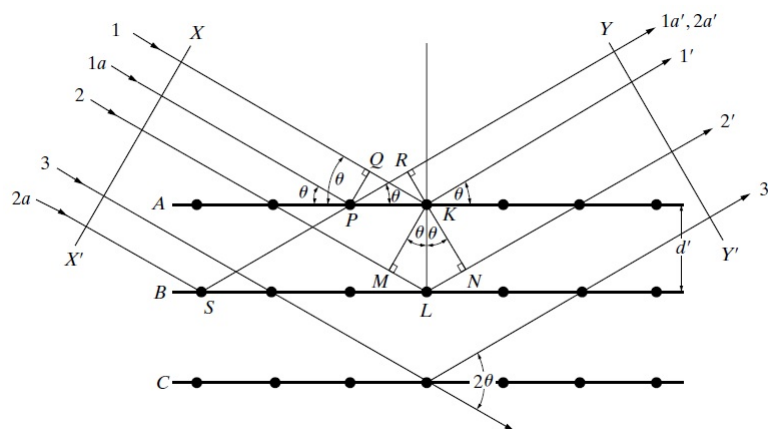
Luego de producidos los rayos X, son dirigidos hacia el material a estudiar y al interactuar con los átomos del mismo, se producirá un patrón de difracción característico, del cual se podrá extraer la información estructural y a su vez realizar un análisis cualitativo y cuantitativo de las fases presentes en la muestra con métodos tales como el refinamiento Rietveld que explicaremos más adelante. Para entender como se genera un difractograma es importante tener claros algunos aspectos teóricos como la Ley de Bragg y los métodos experimentales de difracción que explicaremos a continuación.

### 3.4.1. Ley de Bragg y Métodos Experimentales de DRX

La ecuación básica de la difracción por sólidos cristalinos se conoce como Ley de Bragg y fue formulada por primera vez por W. Lawrence Bragg en 1913 [35]. Establece la condición fundamental que debe cumplirse para que exista difracción de la radiación por un arreglo periódico de átomos.

Suponga que un frente de onda monocromático incide sobre una red cristalina, de manera que los rayos paralelos chocan con los planos ( $hkl$ ) de la red (ver Figura 3.18) dispersándose en muchas direcciones, sin embargo, aquellos que salen con el mismo ángulo  $\theta$  de incidencia estarán en fase y generarán interferencia constructiva. En la Figura 3.18 se observa que los rayos difractados 1' y 2' presentan una diferencia de camino dada por  $ML + LN = d' \sin(\theta) + d' \sin(\theta)$  [36], es decir:

$$2d' \sin(\theta) = n\lambda, \quad (3.1)$$



**Figura 3.18.** Difracción de rayos X por una familia de planos ( $hkl$ ) [35].

La ecuación (3.1), se conoce como la Ley de Bragg, con ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ) el orden de difracción, tal que para valores fijos de ( $d'$ ) la distancia interplanar y ( $\lambda$ ) longitud de onda, habrán ángulos de incidencia ( $\theta_1, \theta_2, \theta_3, \dots$ ), que cumplan con la dispersión coherente de Thomson, mostrando que la diferencia de camino entre los haces dispersados por planos adyacentes vale un número entero de veces la longitud de onda empleada [23]. Por ejemplo los rayos dispersados  $1'$  y  $2'$  tienen orden de difracción ( $n = 1$ ), es decir difieren en longitud de camino (y de fase) por una longitud de onda, así mismo los rayos  $1'$  y  $3'$  difieren en dos longitudes de onda y así sucesivamente [35].

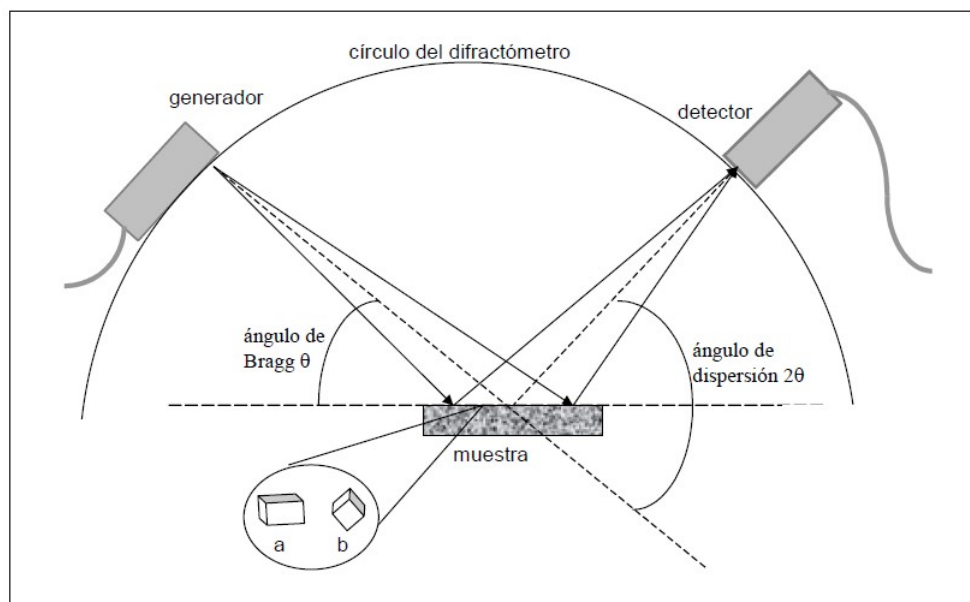
Finalmente cabe anotar que el fenómeno de difracción no se aplica únicamente a los rayos X; en general al ver la Ley de Bragg, se puede inferir que si las distancias interplanares son del orden de los Ångstrom ( $1\text{Å} = 1 * 10^{-10}m = 0,1nm$ ), cualquier radiación con longitudes de onda de ese orden podrían cumplir el fenómeno con la condición de Bragg. Las radiaciones más importantes que pueden presentar ésta característica son los electrones ( $e^-$  ó  $\beta$ ), neutrones ( $n$ ) y los rayos X [23].

### Métodos experimentales de DRX

Los métodos de difracción pueden variar dependiendo del tipo de muestra que se quiera analizar, que puede ser monocristalina, policristalina e incluso hay métodos de difracción para materiales amorfos; de modo que las técnicas empleadas pueden variar ( $\theta$  ó  $\lambda$ ) para que se cumpla la ley de Bragg con las distancias interplanares ( $d$ ) del material [23]. Los primeros métodos utilizados se plantearon para monocristales con el uso de placas fotográficas que podían registrar intensidades en forma de patrones de puntos que reflejan la simetría cristalina del material, después de que la radiación se difractara en los planos cristalográficos, manteniendo la muestra fija, como es el caso del método "Laue".

Luego se pasó de las placas fotográficas al uso de detectores que permiten la digitalización de las intensidades difractadas, procesandolas con circuitos electrónicos que en su conjunto se conocen como **difractómetros**. Estos dispositivos se pueden dividir entre aquellos que usan la dispersión energética fijando  $\theta$  y variando  $\lambda$ , o pueden ser de dispersión angular tal que se maneja un haz monocromático y se varía sistemáticamente el ángulo de incidencia. Entre los métodos con uso de detectores, tenemos el de **crystal giratorio**, tal que se mantiene fija una fuente monocromática y se va girando la muestra con respecto a un eje tal que cada familia de planos encuentra el  $\theta$  para su máximo de difracción; éste método se usa mucho para monocristales tal que un detector de alta sensibilidad va recorriendo las posiciones correspondientes a los picos registrando todo en un conjunto de máximos de difracción.

Para policristales el más utilizado es el **difractómetro de polvos**, en éste método se deja la muestra en forma de polvo donde cada partícula representa un pequeño cristal, tal que en conjunto forman un arreglo de pequeños cristales en posiciones aleatorias con respecto del haz incidente [35], tal que tanto la fuente de radiación monocromática como el detector se van moviendo de forma sincronizada por el **círculo del difractómetro**, utilizando la *geometría Bragg-Brentano* (ver Figura 3.19), luego para cualquier ángulo de dispersión ( $2\theta$ ) los rayos difractados se enfocan en la entrada del detector de forma tal que la electrónica del difractómetro va registrando las intensidades en función del ángulo de dispersión [23].



**Figura 3.19.** Método del difractómetro de polvo [23].

Como se observa en la Figura 3.19, la idea de tener un polvo cristalino, reside en que cada cristalito viene acompañado de sus familias de planos ( $h, k, l$ ) con sus diferentes orientacio-

nes y separados por sus respectivas distancias interplanares, así que al realizar un recorrido sistemático del generador y el detector por un intervalo dado ( $\theta - 2\theta$ ), se obtendrá una colección de picos que representan las contribuciones de todas las familias de planos que cumplen la condición de Bragg en la muestra. A éste patrón de picos de diferentes intensidades en función del ángulo ( $2\theta$ ) se le denomina **difractograma** y se puede entender como una representación del espacio recíproco de la red real a la que corresponde el experimento de rayos X [36].

### 3.5. Método Rietveld

En el año 1969, el físico Holandés Hugo Rietveld publicaba el artículo “*A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*”, donde dio a conocer al mundo un método para refinar perfiles de difracción de polvo que pocos años después llevaría su nombre<sup>15</sup>. Éste método es iterativo-computacional y consiste en hacer un refinamiento teórico utilizando todos los datos de las intensidades obtenidas del difractómetro y un patrón “*modelo*” de difracción con características muy parecidas a la muestra que se quiere analizar, de modo que, utilizando el método de los mínimos cuadrados se trabaja punto a punto los datos de intensidad en un intervalo angular definido, teniendo en cuenta las zonas de picos como las de fondo (background), minimizando la diferencia entre el patrón de difracción experimental y el patrón de difracción modelado teóricamente, obteniendo una colección de intensidades  $y_i = y(2\theta_i)$  causadas por un conjunto de factores físicos que son susceptibles de cuantificar [23].

La intensidad calculada en cada punto  $y_{ci}$ , viene dada por [36]:

$$y_{ci} = \mu_m^{-1} \left[ \Phi_{rsi} \sum_{\phi} S_{\phi} \sum_{h\phi} J_{h\phi} L_{ph\phi} |F_{h\phi}|^2 G_{h\phi i} P_{hi} \right] + y_{bi} \quad (3.2)$$

Tal que  $\mu_m$  es el coeficiente de absorción de la mezcla;  $\Phi_{rsi}$  es la corrección por rugosidad superficial en el punto  $i$ ;  $S_{\phi}$  es el factor de escala de la fase  $\phi$ ;  $J_{h\phi}$  es la multiplicidad del plano hkl de la fase  $\phi$ ;  $L_{ph\phi}$  es el factor de polarización de Lorentz de la fase  $\phi$ ;  $F_{h\phi}$  es el factor de estructura asociado al plano hkl de la fase  $\phi$ ;  $G_{h\phi i}$  es la función de perfil de las líneas de difracción asociadas a los planos hkl de la fase  $\phi$ ;  $P_{hi}$  es el valor de la función de corrección por orientación preferencial del plano hkl; y  $y_{bi}$  es la contribución de la radiación de background en  $i$ . Como se observa, se tienen en cuenta la sumatoria en todas las fases que existan en la muestra, es decir las contribuciones de cada  $\phi$  y el sumatorio en  $h\phi$  hace referencia a la sumatoria del factor de estructura de la fase  $\phi$ .

<sup>15</sup>Es importante anotar que H.Rietveld permitió el uso libre del programa que elaboró para que toda la comunidad dedicada al estudio de la cristalografía pudiera beneficiarse, sin ninguna aspiración económica o personal más allá del fortalecimiento y la difusión científica [23].

Luego la función que se debe minimizar es de la forma:

$$M = \sum_j \frac{(y_{oj} - y_{cj})^2}{y_{oj}} \quad (3.3)$$

Donde  $y_{oj}$  es el valor experimental y  $y_{cj}$  el valor teórico, de modo que esta función se minimiza con respecto a los parámetros de refinamiento  $p_i$ :

$$\frac{\partial M}{\partial p_i} = 0, \quad (3.4)$$

En donde los parámetros de refinamiento  $p_i$  son todos aquellos parámetros físicos que nos está dando el difractograma, como lo son los coeficientes de la expansión en series de la función que describe el background (línea base), coeficientes de la función de perfil para modelar los picos, factor de escala, parámetros de red, etc [36]. Este proceso se realiza computacionalmente y se agudiza en complejidad a medida que se requieran refinar una mayor cantidad de parámetros.

Dentro de la función de intensidades se observa la función del **factor de estructura**, la cual nos dice la amplitud de la onda resultante dispersada por los átomos de la celda unitaria, por lo tanto debe depender de la razón entre la amplitud de la onda dispersada por un átomo y la amplitud de la onda dispersada por un electrón denominada **factor de forma** [36]. La función del factor de estructura viene dada por:

$$F_{(hkl)} = \sum_j^N n_j f_j \sum_r e^{2\pi i(hx_{jr} + ky_{jr} + lz_{jr})} \quad (3.5)$$

Tal que el índice  $j$ , corre sobre los  $N$  átomos de la celda unitaria,  $f_j$  es el factor de forma del átomo  $j$  y  $n_j$  es el factor de ocupación del sitio  $j$ . Debe tenerse en cuenta que el factor de forma depende de la temperatura y se define matemáticamente dependiendo si las oscilaciones atómicas son isotrópicas o no, por lo general las oscilaciones no son isotrópicas y dependen de la simetría del material.

Otro aspecto muy importante del refinamiento Rietveld es la elección de la función con la que se va a simular el perfil de los picos de difracción, entre las más utilizadas se encuentran las funciones: Gaussiana, Lorentziana, de Pearson y Pseudo-Voigt ( $pV$ ). Ésta última ( $pV$ ), es una combinación de las funciones Gaussiana y Lorentziana, siendo la más utilizada actualmente [23, 36].

Existen algunos parámetros que son imprescindibles para determinar la calidad del refinamiento y que se pueden ir calculando en la medida en que se va desarrollando el proceso, dándonos claridad de en que momento se tiene una buena coincidencia entre los patrones calculado y experimental. Algunos de éstos parámetros son:

- El factor  $R_F$  de estructura, que nos dice la diferencia entre las intensidades observadas ( $y_{oj}$ ) y calculadas ( $y_{cj}$ ) en el rango de medición sin contar con ningún peso entre ellas:

$$R_F = \frac{\sum_j |y_{oj} - y_{cj}|}{\sum_j y_{oj}} \quad (3.6)$$

- El factor  $R_{wp}$ , o valor R de Bragg, que contiene la función que se desea minimizar junto con un factor de peso para las intensidades  $w_j = \frac{1}{y_{oj}}$ :

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_j w_j (y_{oj} - y_{cj})^2}{\sum_j w_j y_{oj}^2}} \quad (3.7)$$

- El factor R esperado  $R_e$ , que nos dice la razón entre el número de grados de libertad del sistema y la suma de las desviaciones estándar de las intensidades:

$$R_e = \sqrt{\frac{N - P}{\sum_j^N w_j - y_{oj}^2}} \quad (3.8)$$

Con  $N$  el número de datos y  $P$  el número de parámetros de refinamiento.

- El factor de Bondad o chis-square  $\chi^2$ , el cuál depende mucho de la calidad de los datos, sin embargo, se esperan valores del orden de 1.3 para un buen refinamiento [36]:

$$\chi^2 = \sqrt{\frac{\sum_j w_j (y_{oj} - y_{cj})^2}{N - P}} \quad (3.9)$$

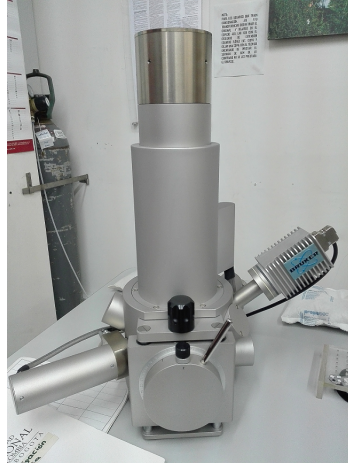
Adicionalmente a estos parámetros de calidad del refinamiento, se aconseja siempre mostrar los gráficos que contengan las intensidades calculadas y observadas, así como la diferencia entre ellas. Para este trabajo se utilizó un equipo *Xpert Pro MPD PANalitical* con geometría Bragg-Brentano y radiación  $CuK_\alpha$  (1,54056 Å), con pasos en grados y tiempos de exposición específicos para cada compuesto que se especifican en el capítulo 4.

### 3.6. Espectroscopía de Dispersión de Rayos X (EDX)

Con el ánimo de realizar un análisis composicional de las muestras se tomaron una serie de medidas mediante el microscopio electrónico de barrido (SEM, Scanning Electron Microscope, por sus siglas en inglés) que posee un detector de rayos X dispersados por la muestra al ser irradiada por el haz de electrones, marca *Bruker Nano Analytics* de la Universidad Nacional de Colombia (ver Figura 3.20).

La técnica de espectroscopía de dispersión de rayos X (EDX), por sus siglas en inglés o también conocida como (EDS O XEDS), consiste en la medición de los rayos X que son producto





**Figura 3.20.** Microscopio electrónico de barrido **SEM**, marca *Bruker Nano Analytics*. Pertenece a la Universidad Nacional de Colombia.

de las colisiones inelásticas de los electrones emitidos por el microscopio y los electrones de las capas internas de los átomos que componen el material de estudio, de tal forma que al llenar las vacancias producidas por estos choques se emiten rayos X característicos de cada elemento constituyente. El resultado es un gráfico de intensidades en función de la energía, tal que cada elemento tiene una energía característica y la intensidad del pico da cuenta de la cantidad o concentración de dicho elemento.

## 4. Caracterización de Materiales

### 4.1. Síntesis de los Materiales

Todos los compuestos fabricados en esta investigación se sintetizaron mediante la técnica de flujo metálico, la cual se explicó paso a paso en el capítulo 3, ver (sección 3.2). Sin embargo, es necesario especificar algunos detalles particulares de la síntesis de cada material ya que no todos los crecimientos fueron exitosos y en la medida en que se realizaban más intentos de formación del material se aprendían detalles que servían para el siguiente intento de cristalización.

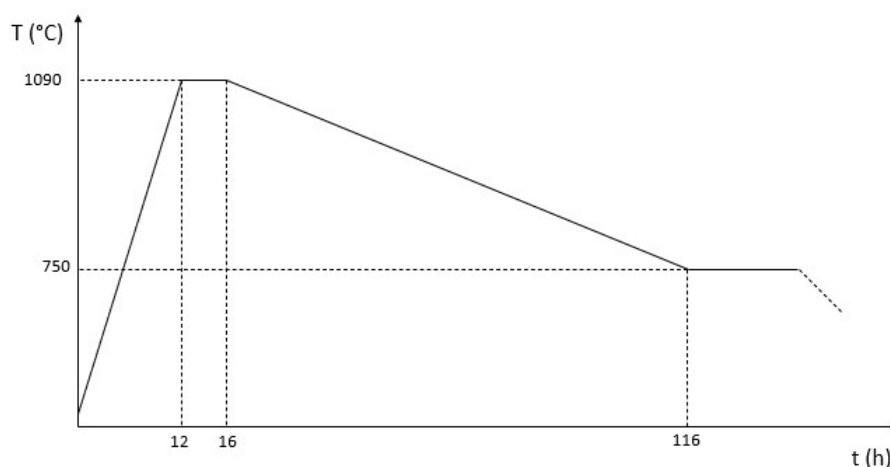
El primer compuesto logrado exitosamente fue  $YFe_2Al_{10}$ , para esto se utilizaron reactivos con un 99,9 % de pureza, marca *Sigma Aldrich*, en forma de lingotes que luego fueron cortados en pedazos más pequeños con una estequiometría de proporción en moles de (1:2:30), las masas en gramos esperadas y medidas se observan en la Tabla (4.1). El proceso de purgas para éste crecimiento consistió en 6 ciclos de vacío y gas argón (Ar), tal que, cada ciclo consiste en hacer vacío durante 1 *min* logrando un vacío primario de 733 *Torr* (97,7 *kPa*), luego se agrega gas Ar regresando a presión atmosférica (101,3 *kPa*) durante 1 *min* y luego se vuelve hacer vacío dentro de la ampolla. Así mismo, para el tratamiento térmico del compuesto se utilizó una rampa que parte de temperatura ambiente subiendo hasta 1090 °C (1363,15 *K*) durante 12 horas, luego se estabiliza 4 horas, para finalmente disminuir con un gradiente de 3,4 °C/*h* (307,15 *K/h*), hasta llegar a 750 °C (1023,15 *K*), la rampa de temperatura puede observarse en la Figura 4.1. En este punto puede realizarse el proceso de centrifugado ya que el compuesto debe haberse formado y debe estar rodeado del exceso de flujo metálico, en este sentido, puede permanecer a esta temperatura hasta el momento en que se centrifugue<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup>Es importante resaltar el tiempo que se requiere para lograr el crecimiento de este tipo de compuestos, en nuestro caso particular vemos que el tratamiento térmico dura al rededor de 5 días y además se debe tener en cuenta que previo a esto deben ser fabricados los crisoles artesanales (ver sección 3.3) para los cuales tuvo que emplearse en primera instancia un tratamiento de secado con la misma rampa de temperatura usada para el crecimiento de los compuestos, ver (Figura 4.1), esto debido a que al realizar tratamientos térmicos más sencillos para el secado, ocurría que no era suficiente y quedaban residuos de agua en el crisol que luego se expandían durante la síntesis y estallaban las ampollas. En total se necesitan aproximadamente 10 días en un intento de crecimiento que en ocasiones podría ser fallido.

Elemento (99,9 %)	Masa esperada (g)	Masa medida ( $\pm 0,001$ g)
Y	0,220	0,220
Fe	0,276	0,276
Al	2,000	2,000

**Tabla 4.1.** Estequiometría compuesto  $YFe_2Al_{10}$



**Figura 4.1.** Rampa de temperatura utilizada en el tratamiento térmico para la síntesis de los compuestos.

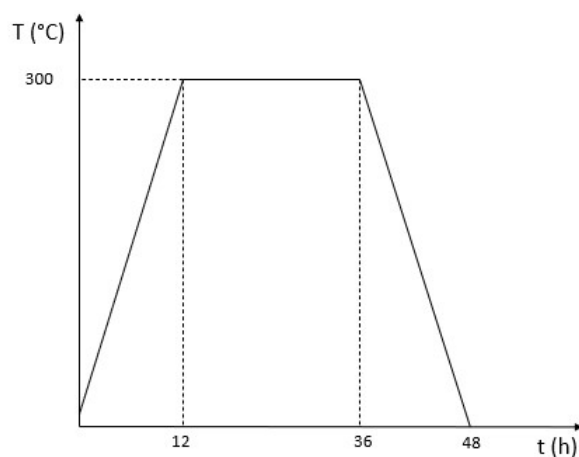
El segundo compuesto obtenido fue  $YbFe_2Al_{10}$ , para esto se utilizaron reactivos con un 99,9 % de pureza, marca *Sigma Aldrich*, con una estequiometría de proporción en moles de (1:2:30), se observó en intentos anteriores que podía mejorarse la eficiencia en el proceso de fabricación de los crisoles si no se hacían tan grandes y para ello era necesario utilizar la misma estequiometría pero con una cantidad menor en masa de los elementos, las masas en gramos esperadas y medidas se observan en la Tabla (4.2). También se observó que aumentando el tiempo de purgas a 5 *min* entre Ar y vacío ayudaba a prevenir que quedaran residuos de impurezas en los crisoles generando una atmósfera más propicia para la formación de los cristales. Para el tratamiento térmico se utilizó la rampa de temperatura de la Figura 4.1.

Elemento (99,9 %)	Masa esperada (g)	Masa medida ( $\pm 0,001$ g)
Yb	0,214	0,214
Fe	0,138	0,138
Al	1,000	1,001

**Tabla 4.2.** Estequiometría compuesto  $YbFe_2Al_{10}$

Finalmente para la fabricación del tercer compuesto ternario  $GdFe_2Al_{10}$ , se contaba con

un aprendizaje de los intentos anteriores, así que se disminuyó el tiempo de secado de los crisoles, que se observa en la rampa de la Figura 4.2, reduciendo el secado de 5 días a 2 días, mejorando la eficiencia en la fabricación de las ampollas y este tiempo se compensa con un mejor proceso de purgas, realizando un vacío previo de media hora antes de la primera purga y una alternancia de 6 *min* entre Ar y vacío, realizando un total de 6 purgas antes del sellado de la ampolla. Al igual que los compuestos anteriores se utilizaron reactivos con un 99,9% de pureza, marca *Sigma Aldrich*, con una estequiometría de proporción en moles de (1:2:30), las masas en gramos esperadas y medidas se observan en la Tabla (4.3).

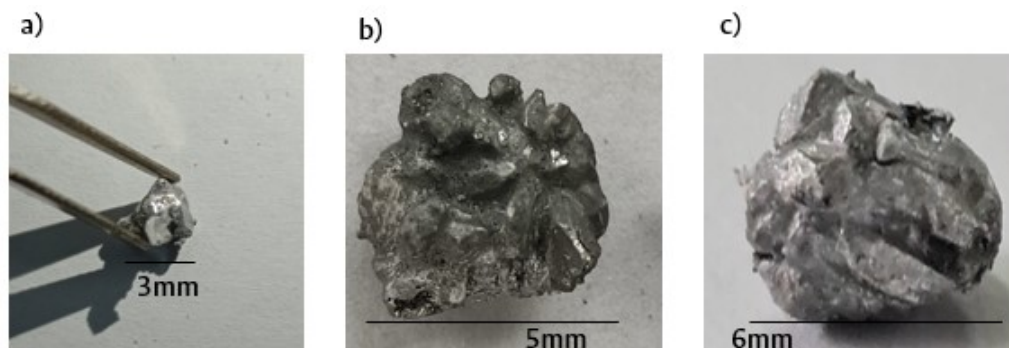


**Figura 4.2.** Rampa de temperatura utilizada en el secado de crisoles artesanales.

Elemento (99,9%)	Masa esperada (g)	Masa medida ( $\pm 0,001$ g)
Gd	0,194	0,195
Fe	0,138	0,138
Al	1,000	1,000

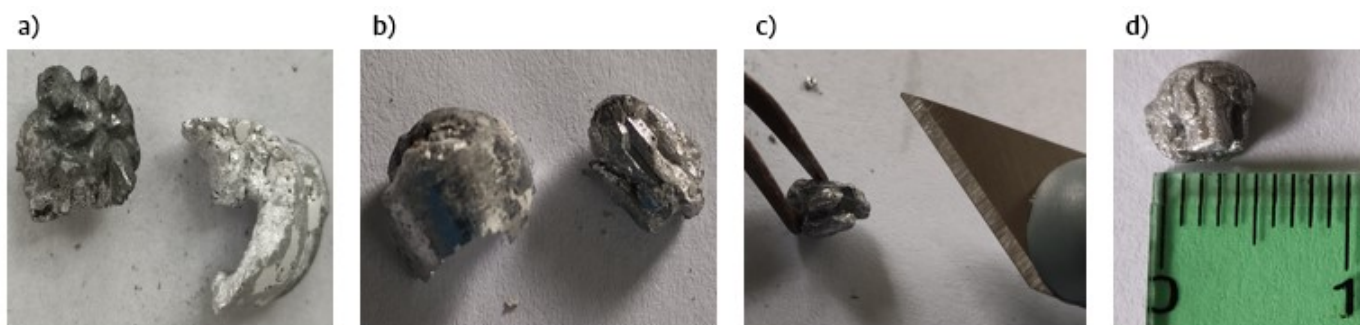
**Tabla 4.3.** Estequiometría compuesto  $GdFe_2Al_{10}$

Los compuestos ternarios obtenidos se pueden observar en la Figura 4.3. Es importante anotar que en los primeros compuestos no contábamos con herramientas para remoción mecánica de flujo sobrante en la muestra, razón por la cual los cristales se ven un poco sucios, sin embargo, para el momento en que se lograron obtener los monocristales de  $GdFe_2Al_{10}$  ya se habían adquirido herramientas para realizar esta limpieza mecánica de los cristales lo cual ayuda a que se vean con mayor claridad las caras de la formación cristalina.



**Figura 4.3.** Compuestos ternarios obtenidos: a)  $YFe_2Al_{10}$ , b)  $YbFe_2Al_{10}$ , c)  $GdFe_2Al_{10}$ .

En la Figura 4.4 se puede observar cómo queda separada la formación cristalina del exceso de flujo metálico y distintos perfiles del compuesto  $GdFe_2Al_{10}$  después de realizada una limpieza mecánica final.



**Figura 4.4.** Algunos compuestos ternarios obtenidos junto con el excedente metálico sobrante: a) izq. compuesto  $YbFe_2Al_{10}$ , der. sobrante metálico, b) izq. sobrante metálico, der. compuesto  $GdFe_2Al_{10}$ , c) Limpieza mecánica final de los cristales, d) Monocristal de  $GdFe_2Al_{10}$ .

Las últimos intentos de síntesis se enfocaron en los compuestos pseudo-cuaternarios  $Y_{1-x}Yb_xFe_2Al_{10}$  y  $Y_{1-x}Gd_xFe_2Al_{10}$ , variando  $x$  entre  $0,05 < x < 0,8$ , para los que se utilizó una estequiometría de proporción en moles de  $(1-x : x : 2 : 30)$  y de los cuales se logró obtener la cristalización exitosa de los compuestos  $Y_{0,9}Gd_{0,1}Fe_2Al_{10}$ ,  $Y_{0,8}Gd_{0,2}Fe_2Al_{10}$  y  $Y_{0,6}Yb_{0,4}Fe_2Al_{10}$ , cuyas respectivas estequiometrías se observan en la Tabla (4.4) y los cristales obtenidos se observan en la Figura 4.5. En la Figura 4.6, se pueden observar diferentes perfiles de la misma muestra obtenida del compuesto  $Y_{0,9}Gd_{0,1}Fe_2Al_{10}$ , tal que se formaron 3 monocristales juntos de entre 3 y 5 mm, en cada uno de los perfiles de la muestra se pueden ver las respectivas caras planas y bien definidas del compuesto. Se obtuvo una imagen de este mismo compuesto utilizando el estereoscopio *Infinite Focus G5*, del laboratorio de estudios mecánicos de la Sede Bogotá de la Universidad Nacional de Colombia, en la cual se tiene mayor

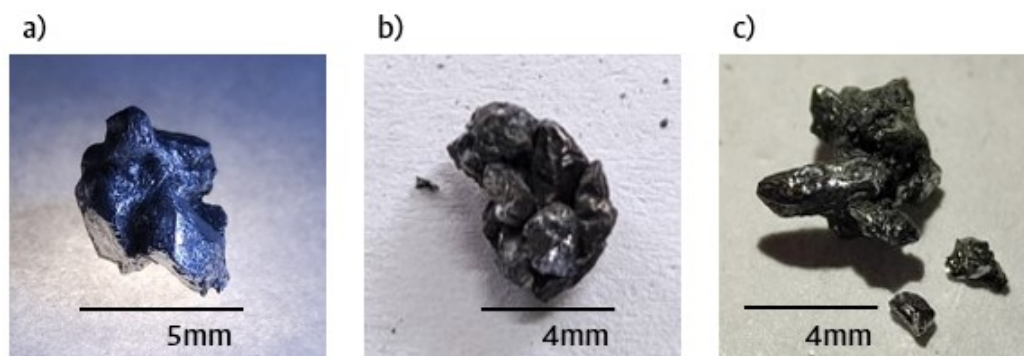
claridad de las caras cristalinas y se puede dar un aproximado de la medida de una de sus aristas del orden de  $(2,33 \pm 0,01)$  mm, como se observa en la Figura 4.7. Se intentó obtener una mayor cantidad de pseudo-cuaternarios, sin embargo por cuestiones de tiempo y falta de recursos resulta muy complejo realizar varios crecimientos al mismo tiempo, de modo que se realizaba el crecimiento de 3 ampollas por cada tanda ya que contábamos con 3 crisoles de soporte únicamente<sup>2</sup> como se observa en la Figura (4.8a.). Es importante anotar que para el compuesto  $Y_{0,6}Yb_{0,4}Fe_2Al_{10}$ , se realizó una limpieza con remoción química [17, 19, 30] utilizando una solución de ácido clorhídrico (HCl) al 37%, lo cuál sirvió para probar éste mecanismo de limpieza<sup>3</sup>, ver (Figura 4.8).

Compuesto $Y_{0,9}Gd_{0,1}Fe_2Al_{10}$		
Elemento (99,9%)	Masa esperada (g)	Masa medida ( $\pm 0,001$ g)
Y	0,098	0,098
Gd	0,019	0,019
Fe	0,138	0,138
Al	1,000	1,000
Compuesto $Y_{0,8}Gd_{0,2}Fe_2Al_{10}$		
Elemento (99,9%)	Masa esperada (g)	Masa medida ( $\pm 0,001$ g)
Y	0,088	0,088
Gd	0,039	0,039
Fe	0,138	0,138
Al	1,000	1,000
Compuesto $Y_{0,6}Yb_{0,4}Fe_2Al_{10}$		
Elemento (99,9%)	Masa esperada (g)	Masa medida ( $\pm 0,001$ g)
Y	0,065	0,065
Yb	0,085	0,085
Fe	0,138	0,138
Al	1,000	1,001

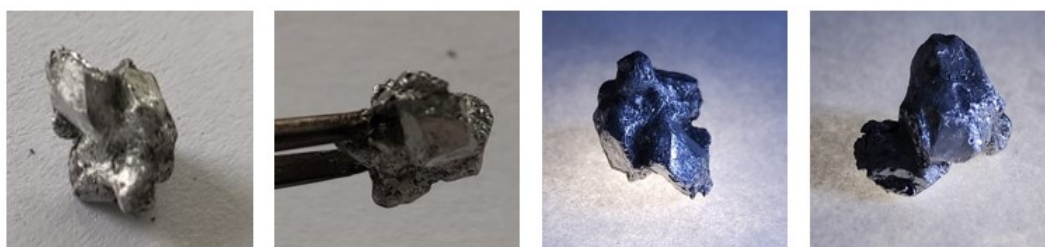
**Tabla 4.4.** Estequiometría de los compuestos pseudo-cuaternarios obtenidos.

<sup>2</sup>En aspectos para mejorar se puede incluir la compra de más crisoles de soporte y también de crisoles comerciales para dentro de las ampollas, lo que ahorraría mucho tiempo y mejoraría la calidad de los cristales obtenidos.

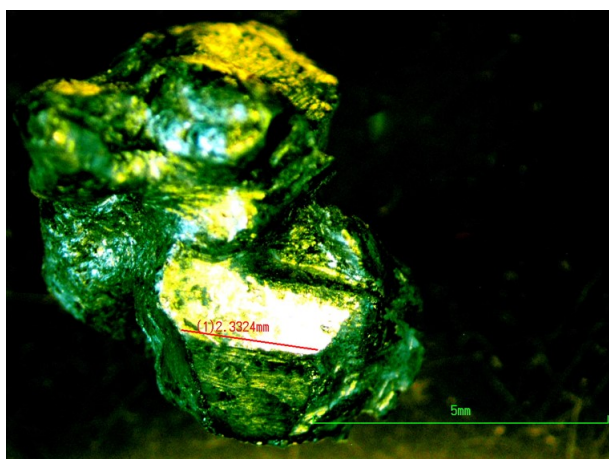
<sup>3</sup>Debe tenerse extrema precaución con éste tipo de remoción ya que puede dañarse la muestra si se usa en gran cantidad y también es muy nocivo para la salud.



**Figura 4.5.** Compuestos pseudo-cuaternarios obtenidos: a)  $Y_{0,9}Gd_{0,1}Fe_2Al_{10}$ , b)  $Y_{0,8}Gd_{0,2}Fe_2Al_{10}$ , c)  $Y_{0,6}Yb_{0,4}Fe_2Al_{10}$ .

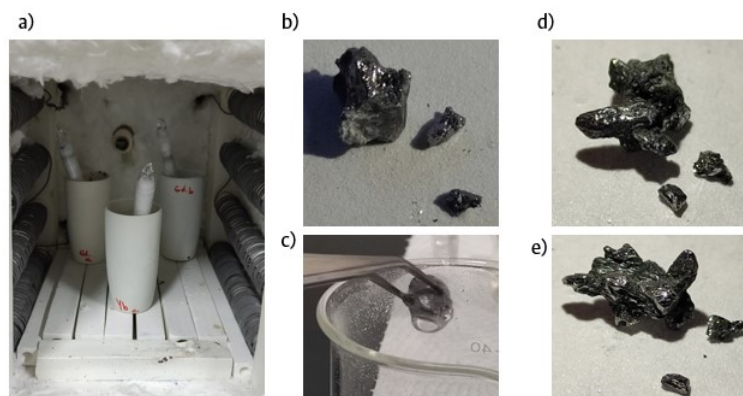


**Figura 4.6.** Diferentes perfiles del compuesto  $Y_{0,9}Gd_{0,1}Fe_2Al_{10}$ , se formaron 3 monocristales juntos de entre 3 y 5 mm.



**Figura 4.7.** Perfil del compuesto  $Y_{0,9}Gd_{0,1}Fe_2Al_{10}$ , tomado con el estereoscopio *Infinite Focus G5*, del laboratorio de estudios mecánicos de la Sede Bogotá de la Universidad Nacional de Colombia.

En la medida que se iban obteniendo los compuestos, con sumo cuidado se extraía un fragmento de monocristal utilizando la pinza de corte y con el uso de un mortero de ágata, se



**Figura 4.8.** a) Ampollas de cuarzo soportadas en crisoles de alúmina para el crecimiento de los compuestos, b) Compuesto  $Y_{0,6}Yb_{0,4}Fe_2Al_{10}$  salido del proceso de centrifugado, en c), d) y e) limpieza con ácido y compuesto  $Y_{0,6}Yb_{0,4}Fe_2Al_{10}$  después de la limpieza, respectivamente.

cliva en fragmentos pequeños a modo de polvo, para poder realizar la caracterización estructural mediante DRX, esto debido a que no se cuenta actualmente con un difractómetro de monocristal en el departamento. Éste mismo procedimiento se realizó para cada una de las muestras, el mismo fragmento en polvo sirvió para tomar medidas de EDX y se tomaron imágenes de SEM de las muestras en sólido y polvo.

## 4.2. Caracterización Estructural y Composicional

La caracterización estructural de todos los compuestos fabricados para esta tesis, tanto ternarios como cuaternarios, se realizó mediante DRX, ver (sección 3.4). Las medidas se tomaron en el Laboratorio de difracción de Rayos X de la Universidad Nacional de Colombia Sede Bogotá, a temperatura ambiente utilizando el equipo de difracción de polvo *Xpert Pro MPD PANalitical* con geometría Bragg-Brentano y radiación  $CuK_{\alpha}$  ( $1,54056 \text{ \AA}$ ). Los datos se tomaron en el rango  $15^{\circ} \leq 2\theta \leq 80^{\circ}$ , con un paso en ángulo de  $(0,02^{\circ})$  y tiempo de exposición de  $(200 \text{ s/paso})$ .

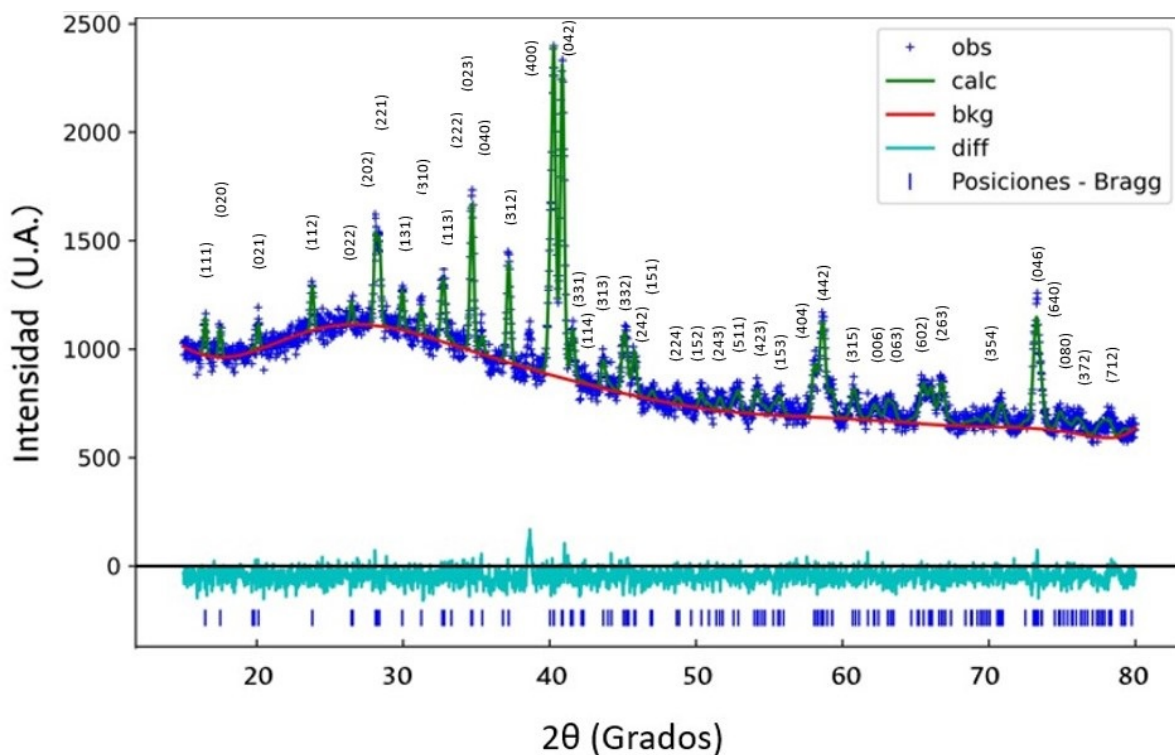
Para todos los compuestos se realizó un Refinamiento Rietveld utilizando el código GSAS-II [37], en el cual se utilizaron funciones tipo *Chebyshev-1* para el modelamiento del “background” modificando el número de coeficientes de la función para cada difractograma, así como funciones *Pseudo-Voigt* para el modelado de los picos de difracción. Se identificaron fases mayoritarias para todos los compuestos ternarios que corresponden a la estequiometría  $RT_2Al_{10}$ . Los archivos (.cif) utilizados como base teórica para los refinamientos fueron descargados de las bases de datos PDF-2 y PDF-4 del Organics-International Centre for Diffraction Data (ICDD), 2021.



Finalmente, a partir de las posiciones atómicas y parámetros de celda refinados para cada uno de los compuestos fabricados, se simuló la estructura de la celda unidad utilizando el software VESTA [38]. En cuanto al análisis composicional se muestran los respectivos gráficos de intensidades en función de la energía para cada compuesto junto con una tabla donde se relacionan las proporciones de cada elemento esperadas teóricamente con relación a la estequiometría del compuesto y obtenidas en las medidas de EDX.

#### 4.2.1. Sistema $YFe_2Al_{10}$

En la Figura 4.9 se puede observar el refinamiento Rietveld para el compuesto  $YFe_2Al_{10}$ . Se observa el patrón de difracción obtenido experimentalmente marcado con cruces azules, también se observa el respectivo patrón de difracción calculado en color verde, la diferencia entre ambos en azul marino y el “background” en color rojo. En este caso puntual se utilizó función tipo *Chebyshev-1* para el modelamiento del “background” con número de coeficientes igual a 12 y se obtuvieron los parámetros cristalográficos que se observan en la Tabla (4.5). De este refinamiento se tiene que el compuesto  $YFe_2Al_{10}$  cristaliza en una estructura de tipo ortorrómbica con grupo espacial Cmcm (no.63), perteneciente a la familia de compuestos  $YbFe_2Al_{10}$ , tal como se reportó en [39, 40].

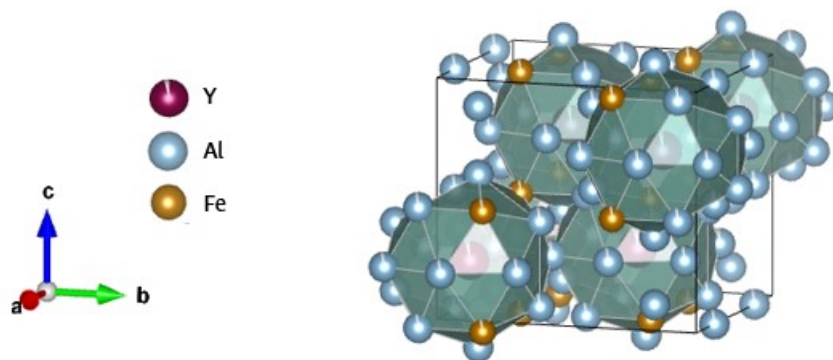


**Figura 4.9.** Difractograma y refinamiento Rietveld para el compuesto  $YFe_2Al_{10}$  sintetizado mediante la técnica de flujo.

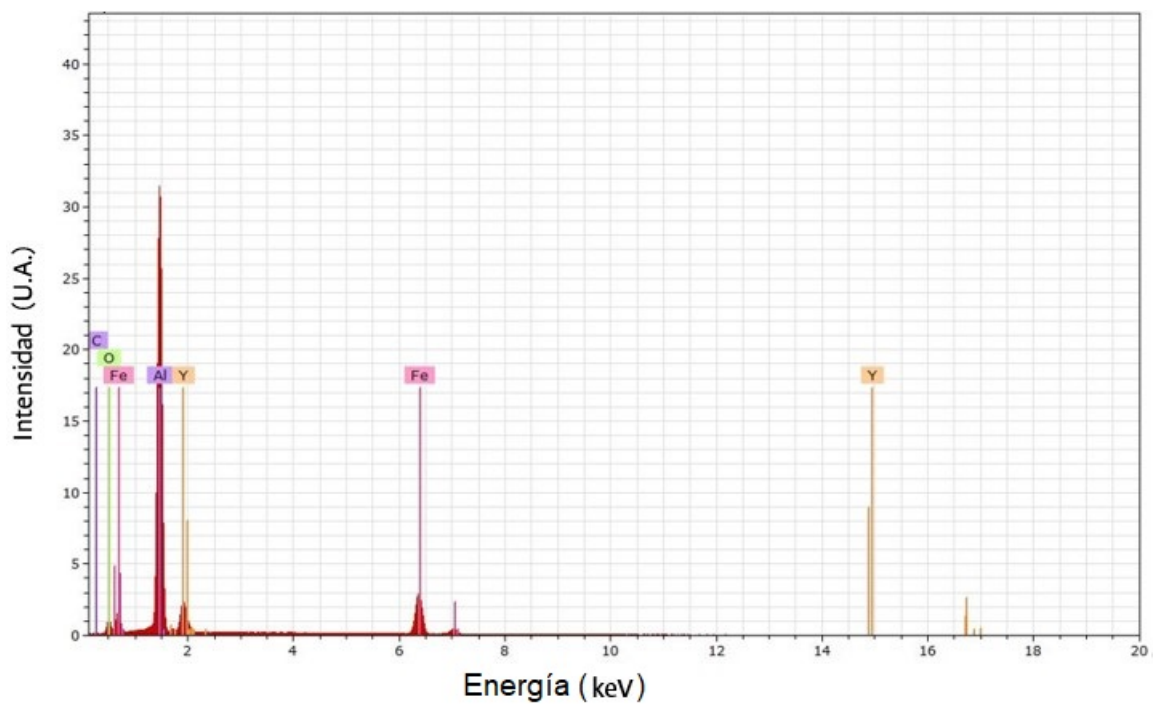
Compuesto $YFe_2Al_{10}$ - Parámetros de red			
a (Å)	b (Å)	c (Å)	Vol (Å <sup>3</sup> )
8,9538(7)	10,1410(6)	9,0108(7)	818,21(6)
Posiciones refinadas			
Átomo	x	y	z
Y1	0,00000	0,12824	0,25000
Fe2	0,25000	0,25000	0,00000
Al3	0,23047	0,37653	0,25000
Al4	0,35613	0,11937	0,25000
Al5	0,00000	0,16020	0,60777
Al6	0,00000	0,39736	0,07262
Al7	0,23828	0,00000	0,00000
Parámetros del refinamiento			
$\chi^2$	$R_{wp}$	$R_F$	GOF
1,354	3,852	0,061	1,16

**Tabla 4.5.** Parámetros estructurales y estadísticos obtenidos mediante refinamiento Rietveld para el compuesto  $YFe_2Al_{10}$ .

Mediante los parámetros obtenidos del refinamiento se simuló la estructura de la celda unidad mediante el software VESTA como se observa en la Figura 4.10. A su vez en la Figura 4.11 se tiene el respectivo espectro de EDX para el compuesto, donde se observan los elementos que se encuentran en la muestra y en la Tabla 4.6, se relacionan las proporciones teóricamente esperadas y experimentalmente obtenidas junto con la discrepancia entre estas.



**Figura 4.10.** Estructura cristalina del compuesto  $YFe_2Al_{10}$ .



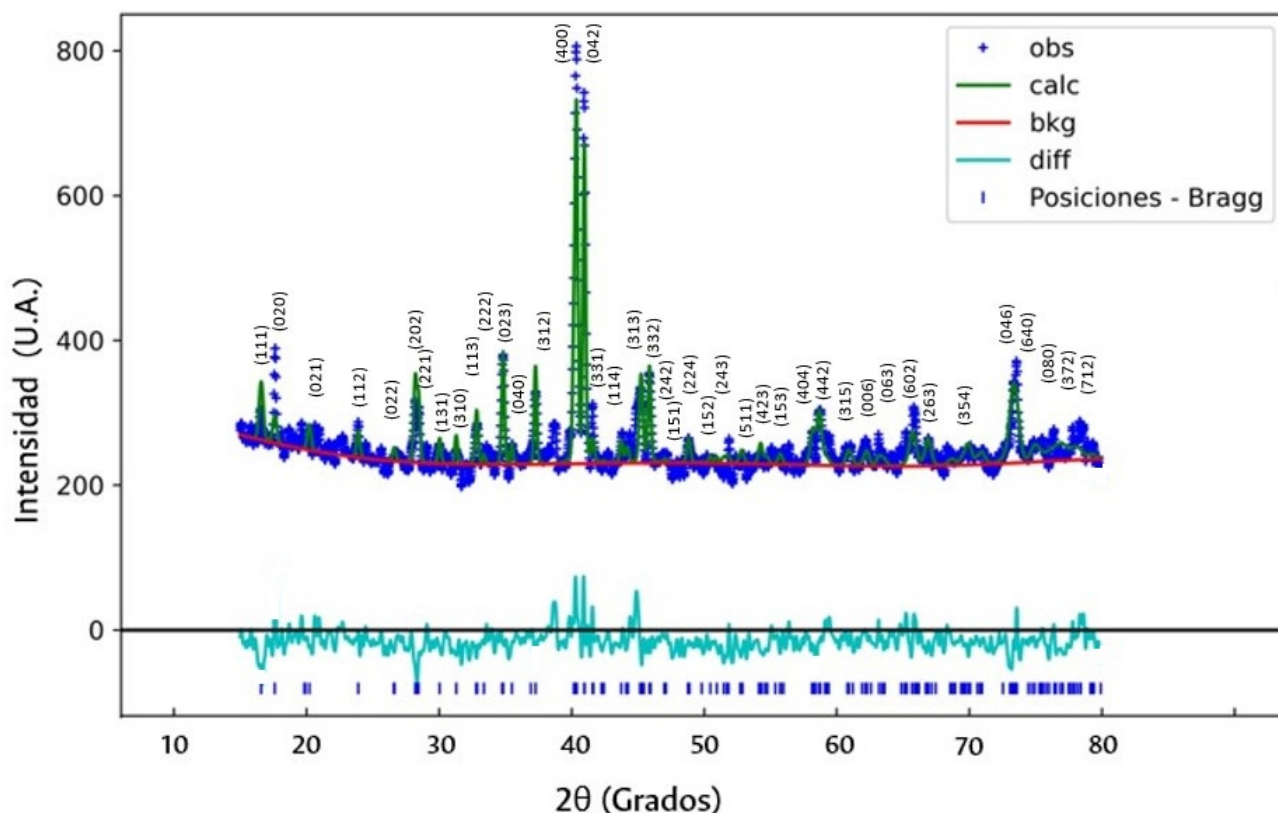
**Figura 4.11.** Espectro de EDX para el material  $YFe_2Al_{10}$ .

Compuesto $YFe_2Al_{10}$			
Elemento	% Experimental	% Teórico	% Diferencia
Y	12,46	18,90	6,44
Fe	24,50	23,74	0,76
Al	54,24	57,36	3,12
O	8,80	0,00	8,80

**Tabla 4.6.** Comparación porcentual composicional para el compuesto  $YFe_2Al_{10}$ .

### 4.2.2. Sistema $YbFe_2Al_{10}$

En la Figura 4.12 se puede observar el refinamiento Rietveld para el compuesto  $YbFe_2Al_{10}$ . Se observa el patrón de difracción obtenido experimentalmente marcado con cruces azules, también se observa el respectivo patrón de difracción calculado en color verde, la diferencia entre ambos en azul marino y el “background” en color rojo. En este caso puntual se utilizó función tipo *Chebyshev-1* para el modelamiento del “background” con número de coeficientes igual a 7 y se obtuvieron los parámetros cristalográficos que se observan en la Tabla (4.7). De este refinamiento se tiene que el compuesto  $YbFe_2Al_{10}$  cristaliza en una estructura de tipo ortorrómbica con grupo espacial  $Cmcm$  (no.63), como se reportó en [40].

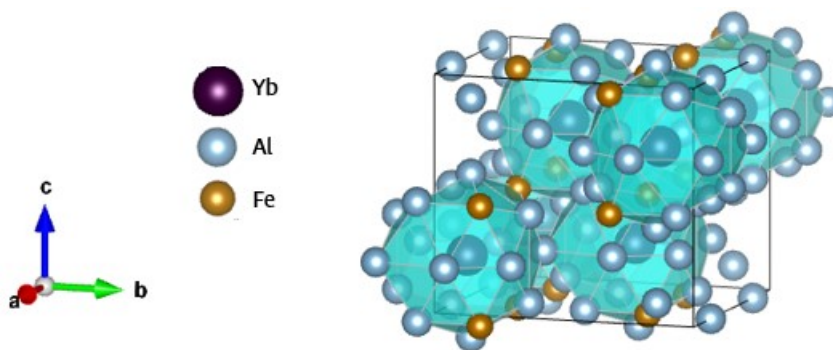


**Figura 4.12.** Difractograma y refinamiento Rietveld para el compuesto  $YbFe_2Al_{10}$  sintetizado mediante la técnica de flujo.

Mediante los parámetros obtenidos del refinamiento se simuló la estructura de la celda unidad mediante el software VESTA como se observa en la Figura 4.13. En la Figura 4.14 se tiene el respectivo espectro de EDX para el compuesto, donde se observan los elementos que se encuentran en la muestra y en la Tabla 4.8, se relacionan las proporciones teóricamente esperadas y experimentalmente obtenidas junto con la discrepancia entre estas.

Compuesto $YbFe_2Al_{10}$ - Parámetros de red			
a (Å)	b (Å)	c (Å)	Vol (Å <sup>3</sup> )
8,972(3)	10,145(3)	9,004(3)	819,6(8)
Posiciones refinadas			
Átomo	x	y	z
Yb1	0,00000	0,12748	0,25000
Al2	0,00000	0,36581	0,06397
Al3	0,35434	0,14382	0,25000
Al4	0,00000	0,14190	0,59227
Fe5	0,25000	0,25000	0,00000
Al6	0,21572	0,35919	0,25000
Al7	0,22440	0,00000	0,00000
Parámetros del refinamiento			
$\chi^2$	$R_{wp}$	$R_F$	GOF
0,87	5,872	0,156	0,93

**Tabla 4.7.** Parámetros estructurales y estadísticos obtenidos mediante refinamiento Rietveld para el compuesto  $YbFe_2Al_{10}$ .



**Figura 4.13.** Estructura cristalina del compuesto  $YbFe_2Al_{10}$ .

Compuesto $YbFe_2Al_{10}$			
Elemento	% Experimental	% Teórico	% Diferencia
Yb	1,74	31,20	29,46
Fe	33,38	20,14	13,24
Al	62,35	48,66	13,70
O	2,52	0	2,52

**Tabla 4.8.** Comparación porcentual composicional para el compuesto  $YbFe_2Al_{10}$ .

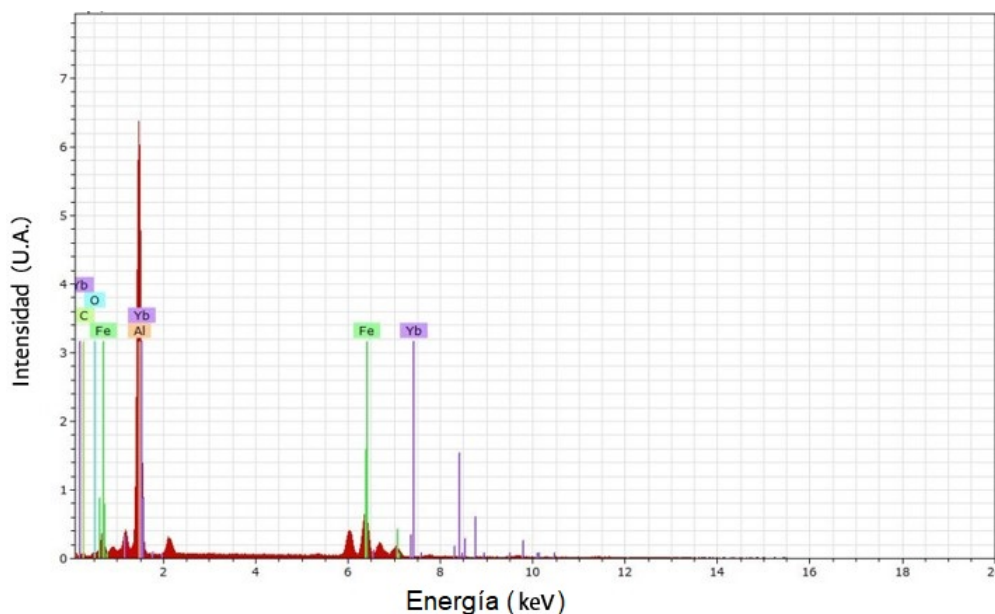
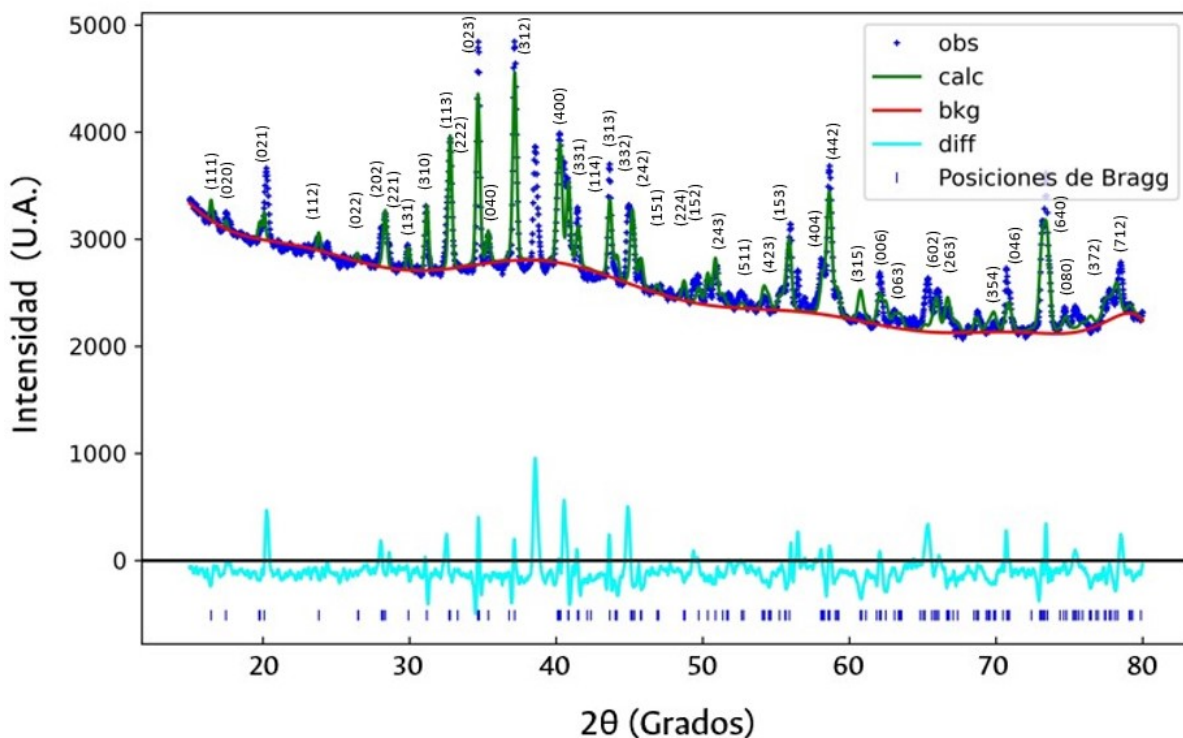


Figura 4.14. Espectro de EDX para el material  $YbFe_2Al_{10}$ .

### 4.2.3. Sistema $GdFe_2Al_{10}$

En la Figura 4.15 se puede observar el refinamiento Rietveld para el compuesto  $GdFe_2Al_{10}$ . Se observa el patrón de difracción obtenido experimentalmente marcado con cruces azules, también se observa el respectivo patrón calculado en color verde, la diferencia entre ambos en azul marino y el “background” en color rojo. En este caso puntual se utilizó función tipo *Chebyshev-1* para el modelamiento del “background” con número de coeficientes igual a 14 y se obtuvieron los parámetros cristalográficos que se observan en la Tabla (4.9). De este refinamiento se tiene que el compuesto  $GdFe_2Al_{10}$  cristaliza en una estructura de tipo ortorrómbica con grupo espacial  $Cmcm$  (no.63) como se reportó previamente en [41].

Mediante los parámetros obtenidos del refinamiento se simuló la estructura de la celda unidad mediante el software VESTA como se observa en la Figura 4.16. En la Figura 4.17 se tiene el respectivo espectro de EDX para el compuesto, donde se observan los elementos que se encuentran en la muestra y en la Tabla 4.10, se relacionan las proporciones teóricamente esperadas a partir de la estequiometría del compuesto y experimentalmente obtenidas junto con la discrepancia entre estas.



**Figura 4.15.** Difractograma y refinamiento Rietveld para el compuesto  $GdFe_2Al_{10}$  sintetizado mediante la técnica de flujo.

Compuesto $GdFe_2Al_{10}$ - Parámetros de red			
a (Å)	b (Å)	c (Å)	Vol (Å <sup>3</sup> )
8,9689(1)	10,1485(6)	8,9943(1)	818,67(5)
Posiciones refinadas			
Átomo	x	y	z
Al1	0,27471	0,28506	0,25000
Al2	0,34609	0,10501	0,25000
Al3	0,00000	0,15316	0,62233
Al4	0,00000	0,38448	0,00825
Al5	0,08074	0,00000	0,00000
Fe6	0,25000	0,25000	0,00000
Gd7	0,00000	0,12006	0,25000
Parámetros del refinamiento			
$\chi^2$	$R_{wp}$	$R_F$	GOF
5,1	4,3	0,2	2,2

**Tabla 4.9.** Parámetros estructurales y estadísticos obtenidos mediante refinamiento Rietveld para el compuesto  $GdFe_2Al_{10}$ .

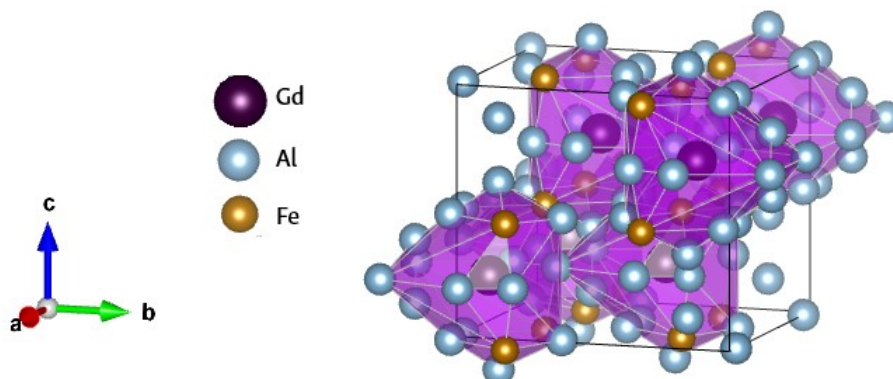


Figura 4.16. Estructura cristalina del compuesto  $GdFe_2Al_{10}$ .

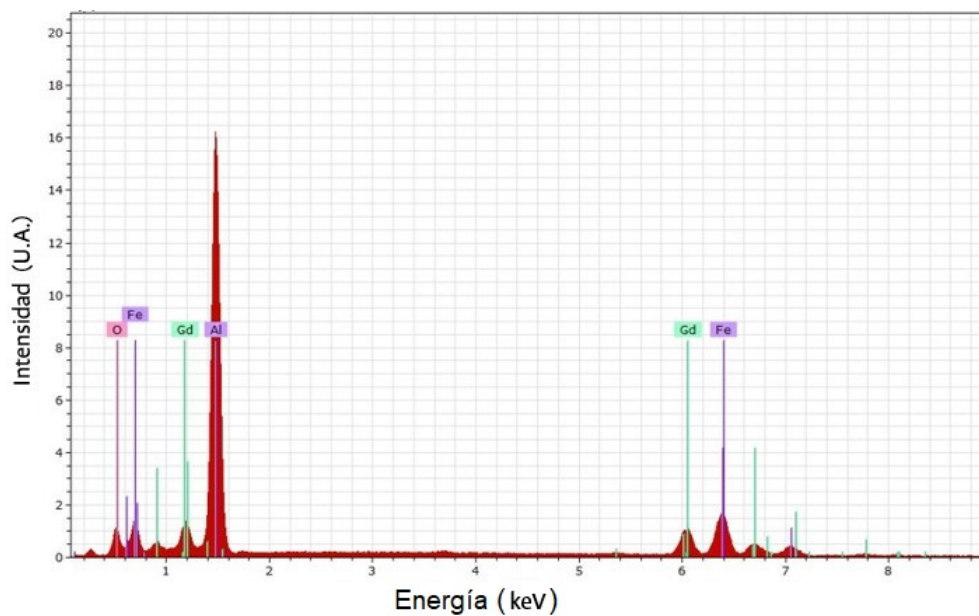


Figura 4.17. Espectro de EDX para el material  $GdFe_2Al_{10}$ .

Compuesto $GdFe_2Al_{10}$			
Elemento	% Experimental	% Teórico	% Diferencia
Gd	26,29	29,19	2,90
Fe	19,88	20,73	0,85
Al	46,25	50,08	3,83
O	7,59	0	7,59

Tabla 4.10. Comparación porcentual composicional para el compuesto  $GdFe_2Al_{10}$ .

Al comparar las mediciones de DRX y de EDX, se observa que en todos los difractogramas de los compuestos ternarios existe un pico muy definido en el ángulo  $2\theta \approx 36^\circ$ , y a su vez



en el análisis por EDX se observan porcentajes no deseados de oxígeno y carbono que no son parte de la fase deseada. Estas impurezas pueden deberse principalmente a las siguientes razones:

- El contenido de carbono en el espectro suele aparecer en este tipo de medidas por cuenta de la cinta negra que se utiliza en la parte baja de la muestra para soportarla dentro del equipo sin que se caiga del portamuestras, de tal forma que no se contabiliza en la normalización de los contenidos porcentuales del compuesto.
- En cuanto al oxígeno la primera razón que puede asociarse a este contenido porcentual es la forma artesanal en la que se fabricaron los crisoles ya que en el proceso de nucleación, pueden generarse contaminaciones al desprenderse parte del crisol y mezclarse con la estequiometría, razón por la cual este tipo de crecimientos se realizan en crisoles de alúmina de alta pureza; para verificar esto se realizaron mediciones de DRX a un pedazo de crisol artesanal y en efecto el pico mencionado coincide con un pico de difracción característico del crisol. Se puede concluir que en todos los casos existe una pequeña fase minoritaria identificada como  $Al_2O_3$ , perteneciente a la alúmina del crisol artesanal.
- Otra posible causa es que no se haya logrado una atmósfera lo suficientemente inerte en el proceso de purgas al utilizar un vacío primario y no un vacío medio, pese a que se mejoró mucho la calidad de las muestras aumentando el tiempo de vacío previo a las purgas. Ambas posibilidades presentan retos para mejorar en próximos crecimientos de monocristales mediante éste método.
- Es importante resaltar que en las comparaciones porcentuales de cada elemento obtenidas por EDX, se observan diferencias entre el porcentaje teórico y experimental en el rango de (%0,5 - %29,5), siendo el caso de la ternaria con *Yb* el más notorio, con una diferencia porcentual de %29,46 en la cantidad de *Yb*. Esto puede deberse a que las medidas de composición por EDX son semicuantitativas y dependen del promedio de medidas tomadas en diferentes puntos de la muestra, de modo que al no tomar suficientes medidas para este promedio se pueden observar estas discrepancias porcentuales altas, lo cual puede mejorarse para próximas caracterizaciones.

Con respecto a las estructuras cristalinas Figuras (4.10, 4.13 y 4.16), se observa una de las disposiciones características de la familia  $RT_2Al_{10}$  [33, 39, 40], donde se forman poliedros en forma de jaula atrapando al ión de tierra rara (R), se diferencian en cuanto a las distancias interatómicas y los ángulos entre iones, pero las estructuras en general manifiestan arreglos similares.

#### 4.2.4. Sistemas Cuaternarios

Se realizaron medidas de composición mediante EDX para los compuestos cuaternarios que se lograron obtener ( $Y_{0,9}Gd_{0,1}Fe_2Al_{10}$ ,  $Y_{0,8}Gd_{0,2}Fe_2Al_{10}$ ,  $Y_{0,6}Yb_{0,4}Fe_2Al_{10}$ .) y de esta manera tener una noción porcentual de que tanto nos acercamos a la síntesis de la fase pura de estos materiales. Los resultados se pueden observar en la Tabla 4.11.

Compuesto	Elemento	% Experimental	% Teórico	% Diferencia
$Y_{0,9}Gd_{0,1}Fe_2Al_{10}$	Y	16,12	16,77	0,65
	Gd	3,27	3,29	0,02
	Fe	23,85	23,40	0,45
	Al	56,76	56,54	0,22
$Y_{0,8}Gd_{0,2}Fe_2Al_{10}$	Y	22,75	14,69	8,06
	Gd	1,82	6,50	4,68
	Fe	3,84	23,07	19,23
	Al	41,44	55,74	14,30
	O	27,79	0	27,79
$Y_{0,6}Yb_{0,4}Fe_2Al_{10}$	Si	2,36	0	2,36
	Y	0,97	10,58	9,62
	Yb	2,75	13,73	10,98
	Fe	11,30	22,16	10,85
	Al	55,57	53,53	2,04
	Si	29,41	0	29,41

**Tabla 4.11.** Comparación porcentual composicional para los compuestos cuaternarios obtenidos.

En cuanto al análisis composicional de las muestras cuaternarias es importante destacar que en los compuestos  $Y_{0,8}Gd_{0,2}Fe_2Al_{10}$  y  $Y_{0,6}Yb_{0,4}Fe_2Al_{10}$ , se observa que se mantuvo una cierta cantidad de cada elemento en el proceso de formación cristalina, aunque la discrepancia entre los porcentajes experimental y teórico se encuentran en el intervalo (%2 - %30), lo cual puede deberse a que no se haya logrado una cristalización adecuada del compuesto, o hayan faltado una mayor cantidad de observaciones en diferentes puntos de la muestra con el EDX. Así mismo se observa que parte de los porcentajes son asociados a elementos que no se esperaban en la fase como silicio y oxígeno que pueden ser impurezas producto del cuarzo que ingresó al compuesto al generarse grietas en los crisoles artesanales y de esta forma contaminar la muestra. El oxígeno puede estar presente, como se expuso anteriormente debido a no alcanzar una atmósfera lo suficientemente inerte dentro de la ampolla de cuarzo o alguna impureza del oxígeno de la alúmina del crisol.

Es muy valioso notar que la composición del material  $Y_{0,9}Gd_{0,1}Fe_2Al_{10}$  se aproxima a la esperada teóricamente, con discrepancias pequeñas menores a la unidad y errores porcentuales inferiores al 3%, lo cual es un aliciente para inferir que se alcanzó la formación cristalina esperada y que vale la pena realizar un refinamiento Rietveld para este compuesto en específico, que no está reportado aún y que por tanto puede utilizarse como base teórica alguno de los compuestos ternarios agregando un porcentaje en la ocupación de la tierra rara según la estequiometría y así revisar que tan bien se ajusta el refinamiento.

## 5. Conclusiones y Perspectivas

En este capítulo se mencionarán algunas conclusiones, perspectivas para posteriores trabajos y posibles mejoras. A lo largo de la investigación, más allá de cumplir objetivos listados y obligatorios, se obtuvieron muchos aprendizajes, sobre cómo iniciar un nuevo método de síntesis de materiales monocristalinos en el GFNM, así como aprender el manejo de técnicas que requieren un tiempo de experticia y que es en la práctica constante donde se dominan y por ende se logran mejores resultados en la fabricación de muestras.

En este trabajo podemos afirmar que sentamos las bases para abrir una nueva línea de investigación en la fabricación de sistemas intermetálicos en atmósfera inerte mediante el uso de la técnica de flujo metálico, primero adecuando el espacio junto con el montaje experimental, segundo dominando la técnica de flujo en todo lo que implica lograr los encapsulados en cuarzo, los procesos de síntesis y la centrifugación manual y tercero fabricando muestras en forma de monocristales de los compuestos  $YFe_2Al_{10}$ ,  $YbFe_2Al_{10}$ ,  $GdFe_2Al_{10}$ ,  $Y_{0,9}Gd_{0,1}Fe_2Al_{10}$ ,  $Y_{0,8}Gd_{0,2}Fe_2Al_{10}$  y  $Y_{0,6}Yb_{0,4}Fe_2Al_{10}$ , que se caracterizaron estructural y composicionalmente, resaltando su importancia en la investigación actual en ciencia de materiales como se esbozó en la introducción de este trabajo y que a posteriori podremos realizar otro tipo de caracterizaciones, compartiendo resultados y muestras con grupos de investigación y universidades hermanas.

En cuanto a la primera parte del trabajo que consistió en la adaptación del espacio y configuración del montaje experimental, considero importante mencionar que éste no se encuentra exento de posibles mejoras que podrían ayudar a que los procesos de síntesis sean más eficientes y aumente la calidad de los sistemas obtenidos. Una de estas posibles mejoras sería la adquisición de crisoles de alúmina de alta pureza para depositar los reactivos dentro de la ampolla de cuarzo, esta mejora implicaría una inversión monetaria mayor en la investigación de este tipo de sistemas pero ahorraría mucho tiempo invertido en la fabricación de crisoles artesanales y reduciría en gran medida el porcentaje de contaminación de la muestra; otra mejora en el proceso de síntesis sería implementar un sistema de vacío medio con presiones del orden de ( $10^{-2}$  -  $10^{-3}$  Torr) ( $100$  Pa -  $0,1$  Pa) [19], esto disminuiría las posibles impurezas de oxígeno dentro de la muestra; finalmente una última mejora que considero importante sería la fabricación de un rotor metálico que soporte temperaturas de más de  $800$  °C ( $1073,15$  K) y que pueda adaptarse a una centrifuga automática o en su defecto adquirir una centrifuga que funcione a estas temperaturas, lo cual sin lugar a dudas ayudaría

---

a mejorar los procesos de separación de la muestra del flujo metálico sobrante.

La segunda parte del proyecto que consistió en la caracterización estructural y composicional de los materiales, nos muestra que se obtuvieron sistemas con fase mayoritaria sin afirmar por completo que se obtuvieron fases únicas ya que se pudo contrastar en los análisis de EDX que la mayoría de compuestos presentaban impurezas que pudieron ser causadas por los crisoles artesanales o por no lograr una atmósfera lo suficientemente inerte sin presencia de oxígeno que termina ingresando a la formación cristalina. Los refinamientos Rietveld de los compuestos ternarios se ajustaron de buena forma sobre todo para el compuesto  $YFe_2Al_{10}$  donde se obtuvieron parámetros de refinamiento menores al %10 para los ( $R$ ) y cercanos a 1 para el  $\chi^2$ . Aún así, a lo largo de la investigación se iban obteniendo mejores sistemas (monocristales), con caras geométricas cada vez mas definidas y de mayor tamaño. Esto se debe a que se mejoraron los procesos de purga, la habilidad para el sellado de las ampollas y también para los procesos de centrifugación manual que deben ser sumamente rápidos y de alto nivel de concentración y fuerza ya que se realizan a altas temperaturas y con herramientas sencillas que no van más allá de guantes de protección y gafas. También se puede ver claramente en las imágenes de los compuestos como iba mejorando su aspecto en cuanto a la limpieza de los mismos ya que se mejoró en la técnica para realizar limpieza mecánica del flujo sobrante e incluso se tuvo la experiencia de una remoción química para uno de los compuestos cuaternarios.

Como perspectivas se espera poder realizar otro tipo de caracterizaciones a las muestras obtenidas y así comparar con la teoría comportamientos de tipo magnético que se presentan en estos sistemas y no pudieron ser analizados para este trabajo. También se plantea un reto grande para el grupo de investigación ya que estableciendo esta forma de síntesis de nuevos materiales, realizando unos pequeños ajustes mencionados anteriormente se podrían fabricar distintos tipos de sistemas que no sean únicamente de la familia  $RT_2Al_{10}$ , sino de otro tipo como materiales con propiedades termoeléctricas e incluso aislantes topológicos, todos a la vanguardia de la investigación en física de la materia condensada. Finalmente es de destacar que en esta investigación contamos con la ayuda invaluable del profesor Michael Cabrera que hace parte de la UFPE-Brasil y ese vínculo entre universidades hermanas se puede seguir fortaleciendo con iniciativas como la de esta investigación, así como compartiendo proyectos, sistemas, datos y contribuyendo al avance científico en la región.

## A. Anexo

Como anexo se presentan algunos congresos y eventos en los que se logró exponer los aspectos principales de esta investigación. Gracias al apoyo de la Universidad Nacional de Colombia, el Departamento de Física y la división de Bienestar Universitario junto con el gobierno Alemán, pude ser parte de los estudiantes que obtuvimos la beca *“Study Visits by Groups of Foreign Students”* por parte del DAAD, bajo la supervisión de la profesora Doris Cadavid del departamento de Física. Con el apoyo de esta beca pude presentar este proyecto de investigación en el centro de investigación **Helmholtz Zentrum Dresden Rossendorf (HZDR)**, en Dresden Alemania y además de esto pude conocer algunos de los centros de investigación de las principales universidades de Alemania en ciudades como Berlín, Dresden, Heidelberg y Mainz. También pude participar del **Pan American Ceramics Congress and Ferroeléctrics Meeting of Americas (PACC-FMAs)**, con la presentación de un póster de esta investigación.



**This is to certify that**

Juan Camilo Delgado Saavedra

attended the

**PACC-FMA 2022 Conference**

July 24-28, 2022

Mark Mecklenborg

Executive Director, The American Ceramic Society

**Figura A.1.** Certificado de participación en el (PACC-FMAs - 2022).

# Bibliografía

- [1] Piers Coleman. *Introduction to Many Body Physics*. Cambridge University Press, University Printing House, Cambridge CB2 8BS, United Kingdom, 2016.
- [2] Ernst Bauer. *Strongly correlated electron systems*, <https://www.ifp.tuwien.ac.at/mitarbeiterinnen/persoentliche-homepages/ernst-bauer/research/strongly-correlated-electron-systems/> (accessed June 10, 2020).
- [3] V.W. Burnett, D. Yazici, B.D. White, N.R. Dilley, A.J Friedman, B. Brandom, and M.B Maple. Structure and physical properties of  $RT_2Cd_{20}$  ( $R = \text{rare earth}, T = Ni, Pd$ ) compounds with the  $CeCr_2Al_{20}$  - type structure. *Journal of Solid State Chemistry*, page 215, (2014).
- [4] S. Jia, N. Ni, S.L Bud'ko, and P.C Canfield. Magnetic properties of  $RFe_2Zn_{20}$  and  $RCo_2Zn_{20}$  ( $R = Y, Nd, Sm, Gd-Lu$ ). *Physical Review B* 80, 104403, (2009).
- [5] M.A. Avila, K. Suekuni, K. Umeo, H. Fukuoka, S. Yamanaka, and T. Tabatake.  $Ba_8Ga_{16}Sn_{30}$  with type-I Clathrate structure: Drastic suppression of heat conduction. *Applied Physics Letters*, 92, 041901, (2008).
- [6] K. Wei, J.N. Neu, Y. Lai, K-W. Chen, D. Hobbis, G. Nolas, D. Graf, T. Siegrist, and R. Baumbach. Enhanced thermoelectric performance of heavy-fermion compounds  $YbTM_2Zn_{20}$  (TM = Co, Rh, Ir) at low temperatures. *SCIENCE ADVANCES*, eaaw6183:1–8, (2019).
- [7] M. Cabrera-Baez, V.C. Denis, L. Mendoca-Ferreira, M. Carlone, P.A. Venegas, M.A Avila, and C. Rettori. Unusual evolution from a superconducting to a antiferromagnetic ground state in  $Y_{1-x}Gd_xPb_3$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). *PHYSICAL REVIEW*, B 97, 224425:1–8, (2018).
- [8] M. Cabrera-Baez, A. Naranjo-Uribe, J.M. Osorio-Guillén, C. Rettori, and Avila. Conduction electrons mediating the evolution from antiferromagnetic to ferromagnetic ordering in  $Gd(Co_{1-y}Fe_y)_2Zn_{20}$  ( $0 \leq y \leq 1$ ). *PHYSICAL REVIEW*, B 95, 104407:1–7, (2017).
- [9] M. Cabrera-Baez, A. Naranjo-Uribe, J.M. Osorio-Guillén, C. Rettori, and Avila. Multiband electronic characterization of the complex intermetallic cage system  $Y_{1-x}Gd_xCo_2Zn_{20}$ . *PHYSICAL REVIEW*, B 92, 214414:1–7, (2015).

- [10] C. Guo, C. Cao, M. Smidman, F. Wu, Y. Zhang, F. Steglich, F. Zhang, and H. Yuan. Possible Weyl fermions in the magnetic Kondo system *CeSb*. *Quantum Materials*, doi:10.1038/s41535-017-0038-3, (2017).
- [11] L. Wu, M. Kim, K. Park, A.M. Tselik, and M. Aronson. Quantum critical fluctuations in layered *YFe<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>*. *PNAS*, 111 No.39, (2014).
- [12] W.J. Gannon, L.S. Wu, I.A. Zaliznyak, and et.al. Local quantum phase transition in *YFe<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>*. *PNAS*, www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.1721493115, (2017).
- [13] J.L. Lv, R. Chen, H. Wang, J.L. Luo, and N. Wang. Single-crystal growth and physical property characterization of the intermediate-valence compound *YbFe<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>*. *PHYSICAL REVIEW*, B 95, 235132:1–6, (2017).
- [14] T. Kubo, M. Sakoda, E. Matsuoka, T. Terashima, N. Kikugawa, S. Uji, and H. Sugawara. Magnetoresistance, hall effect, and shubnikov–de haas effect in antiferromagnetic kondo semimetal *CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>*. *Journal of the Physical Society of Japan*, 89, 114704:338–341, (2020).
- [15] Tomoaki Takesaka, Kenta Oe, Riki Kobayashi, Yukihiro Kawamura, Takashi Nishioka, Harukazu Kato, Masahiro Matsumura, and Kazuto Kodama. Semiconducting behavior in *CeFe<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>* and *CeRu<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>* single crystals. *Journal of Physics: Conference Series*, 200(1):012201, jan 2010.
- [16] Kazunori Umeo, Takashi Ohsuka, Yūji Muro, Junpei Kajino, and Toshiro Takabatake. Pressure effect on the anomalous phase transition in *CeOs<sub>2</sub>Al<sub>10</sub>*. *Journal of The Physical Society of Japan - J PHYS SOC JPN*, 80, 06 2011.
- [17] P.C. Canfield and Z. Fisk. Growth of single crystals from metallic fluxes. *Philosophical Magazine Part B*, 65:6, 1117-1123, DOI:10.1080/13642819208215073, (1992).
- [18] Z. Fisk and J.P. Remeika. Growth of single crystals from molten metal fluxes. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 12:53–70, (1989).
- [19] Raquel A. Ribeiro and Marcos A. Avila. Single crystal flux growths of thermoelectric materials. *Philosophical Magazine*, 92, (2012).
- [20] Carlos M. Giles de Mayolo. *Estudio de compuestos intermetálicos por difracción de rayos X en cristales individuales*, <https://sites.ifi.unicamp.br/giles/pesquisa/> (accessed June 15, 2020).
- [21] Elizabeth Chavira Martínez. *Superconductividad en materiales cerámicos e intermetálicos*, <https://www.iim.unam.mx/investigadores/chavira/investigacion.html> (accessed June 15, 2020).



- [22] Paula Giraldo. *Grupo de Materiales Cuánticos (Quantum Materials)*, <https://quantummaterials.uniandes.edu.co/index.php/research/single-crystal-growth/> (accessed October 6, 2022).
- [23] L. Fuentes. *Introducción al método de Rietveld*. Sociedad Mexicana de Cristalografía, A.C, Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C, Instituto de Investigaciones en Materiales UNAM, 2004.
- [24] G. Dhanaraj, K. Byrappa, V. Prasad, and M. Dudley. *Handbook of crystal growth*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010.
- [25] S. Galli, M. Moret, and P. Roversi. *Cristalografía: la visión de rayos X- 2014: Año internacional de la cristalografía*. Asociación Italiana de Cristalografía, 2014.
- [26] W. Callister. *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los materiales*. Editorial Reverté S.A, 1995.
- [27] K. Sangwal. *Nucleation and crystal growth: metastability of solutions and melts*. John Wiley & Sons, Inc., John Wiley & Sons, Inc., 111 River Street, Hoboken, NJ 07030, USA, 2018.
- [28] Andrew F. May, Jiaqiang Yan, and Michael A. McGuire. A practical guide for crystal growth of van der waals layered materials. *Journal of Applied Physics*, 128(5):051101, 2020.
- [29] W. K. Burton, N. Cabrera, and F.C. Frank. The growth of crystals and the equilibrium structure of their surfaces. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, 243:299–358, (1951).
- [30] J. Hulliger. Chemistry and crystal growth. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 33:143–162, (1994).
- [31] M. Sera, H. Nohara, M. Nakamura, H. Tanida, T. Nishioka, and M. Matsumura. Unusual temperature-dependent exchange interaction in  $GdFe_2Al_{10}$  in comparison with  $GdRu_2Al_{10}$ . *PHYSICAL REVIEW*, B 88, 100404(R), (2013).
- [32] T. Nishioka, Y. Kawamura, and T. et.al. Takesaka. Novel phase transition and the pressure effect in  $YFe_2Al_{10}$  - type  $CeT_2Al_{10}$  ( $T = Fe, Ru, Os$ ). *J. Phys. Soc. Jpn.*, <https://arxiv.org/abs/0909.2911v1>, 2009.
- [33] R. White. *MAGNETISM AND PROPERTIES OF THREE RARE EARTH INTERMETALLIC SERIES*. UNSW Canberra, PhD Thesis, (accessed July 29, 2022), 2017.
- [34] V. Thiede, T. Ebel, and W. Jeitschko. Ternary aluminides  $LnT_2Al_{10}$  ( $Ln = Y, La-Nd, Sm, Gd-Lu$  and  $T = Fe, Ru, Os$ ) with  $YbFe_2Al_{10}$  type structure and magnetic properties of the iron-containing series. *J. Mater. Chem.*, 8(1):125–130, (1998).

- [35] B.D. Cullity and S.R. Stock. *Elements of X-Ray Diffraction*. PEARSON., Pearson Education Limited, 2014.
- [36] G.A. Pérez and H. Colorado. *Difracción de Rayos X y el Método Rietveld. Teoría y software de refinamiento*. Universidad del Valle - Cali, Colombia. Edición Notas de Clase, Ciudad Universitaria, Meléndez - Cali, Colombia., 2015.
- [37] B. H. Toby and R. B. Von Dreele. GSAS-II: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package. *Journal of Applied Crystallography*, 46(2), 544-549, (2013).
- [38] K. Momma and F. Izumi. VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. *J. Appl. Phys. Crystallogr*, 41, 653, (2008).
- [39] A. Kerkau, L. Wu, and et.al. Crystal structure of yttrium iron aluminium (1/2/10),  $YFe_2Al_{10}$ . *Z. Kristallogr*, NCS 227:289–290, (2012).
- [40] S. Niemann and W. Jeitschko. The crystal structure of  $YbFe_2Al_{10}$ , a combined substitution and stacking variant of the  $ThMn_{12}$  and  $CeMn_4Al_8$  type structures. *Zeitschrift für Kristallographie*, 210:338–341, (1995).
- [41]  $GdFe_2Al_{10}$  ( $T = 300K$ ) Crystal Structure: Datasheet from “PAULING FILE multinationals edition – 2012” in springer materials ([https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd\\_1232746](https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1232746)). Copyright 2016 Springer-Verlag Berlin Heidelberg & Material Phases Data System (MPDS), Switzerland & National Institute for Materials Science (NIMS), Japan, Part of SpringerMaterials, accessed 2022-09-28.