



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FÍSICA "LUIS RIVERA TERRAZAS"

"ESTUDIO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE LA
ESTRUCTURA DE LAS PEROVSKITAS LAMINARES

$\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ Y LA SOLUCIÓN SÓLIDA $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$ "

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

(EN LA ESPECIALIDAD DE CIENCIA DE MATERIALES)

PRESENTA:

M. en C. JAVIER ALANIS PÉREZ

ASESORES:

DRA MARÍA EUGENIA MENDOZA ÁLVAREZ

DR. JORGE ÍÑIGUEZ GONZÁLEZ

No. DE CVU: 557499

JUNIO 2019

© Javier Alanis Pérez

Derechos Reservados

Dedicatoria

A la Dra. María Eugenia Mendoza Álvarez, por su apoyo, guía y sabiduría.

A los Doctores Jorge Íñiguez y Hong-Jiang ZHAO por su valiosa guía durante mi estancia en Luxemburgo.

A mis profesores, que me instruyeron en este arte llamado ciencia.

A mis amigos, en especial a Sandra, Mayara, Leonel, Yasser, Elba y familia, Jacob, Ricardo, Oscar, Anyi y Joa por su amistad.

A mi familia.

A Maritza, mi mejor amiga y compañera de vida.

Resumen

En esta tesis se reporta la investigación a primeros principios de las perovskitas laminares tipo Brandon-Megaw y experimentalmente la perovskita laminar $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ y la solución sólida $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$.

Nuestros cálculos para los materiales con fórmula general $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ de esta familia revelan que la transición paraeléctrica a ferroeléctrica resulta de la condensación de dos o un fonón suave (conteniendo dos tipos de movimientos). La transición a una subsecuente fase ferroeléctrica ocurre al condensarse dos modos suaves con distorsión de rotación de perovskitas (inter e intralaminares), donde el $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ solo presenta una de estas inestabilidades, que propicia una transición hacia una fase inconmensurable con mismo grupo espacial ($\text{Cmc}2_1$). También, se descubre teóricamente una transición de fase inconmensurable a conmensurable al aumentar la presión (~ 7 GPa), que se observa experimentalmente con los espectros Raman en función de la presión para los óxidos mixtos de $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ y $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$.

Se comparan muestras de composición $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, con y sin la influencia de un campo eléctrico externo durante la síntesis. El uso del campo eléctrico promueve el crecimiento de los cristalitas en la muestra y mejora la orientación preferencial de estos. Además, se estudian los cambios estructurales de corto alcance por medio de los espectros Raman dependientes de la temperatura y la presión. Se encuentra un posible ordenamiento de los Sr interlaminares que desaparece a 488 ± 5 °C.

En el caso del óxido mixto $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$, se encuentra por medio de simulación de superestructuras, refinamiento Rietveld de patrones de difracción de rayos X y en el aumento de la temperatura de transición inconmensurable a conmensurable una posible preferencia ocupacional de los iones La hacia los sitios A interlaminares. También, se revela la redistribución de la carga adicional introducida por la sustitución iónica por medio de la simulación de las superestructuras y los cambios en las dependencias de los fonones con respecto a la temperatura.

Abstract

We report a first-principles investigation of the laminar perovskites Brandon-Megaw and the experimental study of the solid solutions of $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ and $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$.

Our calculations for the $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ Brandon-Megaw members reveal that the paraelectric to the ferroelectric transition results from the condensation of two or one soft mode (containing two types of movements). The transition to a subsequent ferroelectric phase results from the condensation of two soft modes with perovskite rotation distortions (inter and intralaminar), where $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ only has one of these instabilities, which leads to the transition to an incommensurate phase with the same spatial group ($\text{Cmc}2_1$). Also, an incommensurate to commensurate phase transition is discovered by means of first-principles by increasing the pressure (~ 7 GPa), which is observed in the experimental technique of the Raman spectra as a function of the pressure for the mixed oxides of $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ and $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$.

Samples of composition $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ with and without the influence of an external electric field during the synthesis are compared. The use of electric field promotes the growth of crystallites in the sample and improves the preferential orientation of these crystallites. Furthermore, short-range structural changes are studied by means of the technique of the Raman spectra as a function of the pressure and temperature. We found a possible ordering of the interlaminar Sr due to the application of the electric field that disappears at 488 ± 5 °C.

In the case of the mixed oxide and $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$, it was found a possible occupational preference of the ions towards the interlaminar A sites by means of simulations of superstructures, the Rietveld refinement of his X-ray diffraction patterns and in the increase of the incommensurate to commensurate transition temperature. Also, the redistribution of the additional charge added by the ionic substitution is revealed by means of the simulation of the superstructures and experimentally with the change of the phonons dependencies with the temperature.

Contenido

Capítulo 1. Introducción	1
1.2 Hipótesis	3
1.3 Objetivo general.....	3
1.4 Objetivos particulares	4
Capítulo 2. Antecedentes	5
2.1 Ferroelectricidad	5
2.1.1 Transición de fase paraeléctrica a ferroeléctrica	5
2.2 Teoría del funcional de la densidad	9
2.3 Perovskitas	10
2.3.1 Estructuras Modulares: Perovskitas Laminares	12
2.4 Síntesis	18
2.5 Espectroscopia Raman	19
2.6 Cristalografía de rayos X y Refinamiento Rietveld	19
Capítulo 3. Metodología	21
3.1 Procedimiento computacional	21
3.1.1 Construcción de las fases paraeléctricas (PE)	21
3.1.2 Construcción de las superceldas para $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ y $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$	21
3.1.3 Teoría del Funcional de la Densidad	23
3.1.4 Pos procesamiento	23
3.2 Procedimiento experimental	24
3.2.1 Síntesis de SNO y SLNO.....	24
3.2.2 Caracterización	25
Capítulo 4. Resultados y Discusión: Cálculos DFT de $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ y $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$	28
4.1 Inestabilidades de $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ en las fases PE, FE1 y FE2	28
4.2 Transición de fase con presión hidrostática en $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	33

4.3 Superceldas de $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$ ($x=0.0625$ y 0.125)	36
Capítulo 5. Resultados y Discusión: estructura cristalina, microestructura y espectroscopia Raman.....	41
5.1 Estructura cristalina y microestructura	41
5.1.1 SNO y SNOE.....	41
5.1.2 SLNO1	44
5.1 Espectroscopia Raman.....	46
5.1.1 SNO y SNOE.....	46
5.1.2 SLNO1	53
Conclusiones	59
Referencias.....	61
Apéndice 1. Tablas Suplementarias.....	67
Apéndice 2. Publicaciones y participación en eventos.....	82
Apéndice 3. Agradecimientos.....	89

Índice de Figuras

- Figura 1.** $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ en las fases ortorrómbicas $\text{Cmc}2_1$. Las esferas amarillas, verdes y rojas representan a los iones de Sr, Nb y O respectivamente. Los poliedros sombreados representan los grupos BO_6 . La línea negra representa la celda unidad.3
- Figura 2.** Celda unitaria de la perovskita de CaTiO_3 en la fase cúbica $\text{Pm}3\text{m}^{21}$. Las esferas añiles, azules y rojas representan los iones de Ca, Ti y O respectivamente. Los poliedros sombreados representan los grupos TiO_6 . La línea negra representa la celda unidad.11
- Figura 3.** Compuestos Brandon-Megaw: a) $n=2$, BaCoF_4 en fase $\text{Cmc}2_1$ (36), b) $n=3$, $\text{Sr}_2\text{LaTa}_3\text{O}_{11}$ en fase Immm (71), c) $n=4$, $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$) en fase $\text{Cmc}2_1$ (36) y d) $n=5$, $\text{La}_5\text{Ti}_5\text{O}_7$ en fase Pmnn (58). Las esferas verdes, amarillas, moradas, indigos, azules, grises y rojas representan a los iones de Ba, Sr, La, Co, Ti, F y O respectivamente. Los poliedros sombreados representan los grupos BO_6 . La línea negra representa la celda unidad para cada compuesto.14
- Figura 4.** Ilustración del movimiento de átomos de Sr en la fase inconmensurable FE1-ic para el compuesto $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7^{11}$. Las esferas amarillas, verdes y rojas representan a los iones de Sr, Nb y O respectivamente. Los poliedros sombreados representan los grupos BO_6 . Las líneas rojas discontinuas describen al poliedro correspondiente de SrO_8 para una perovskita regular. Los círculos grises indican la posición ideal de los iones de Sr.16
- Figura 5.** $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ en las fases ortorrómbicas Cmcm (PE), $\text{Cmc}2_1$ (FE1) y $\text{Pbn}2_1$ (FE2). Las esferas amarillas, verdes y rojas representan a los iones de Sr, Nb y O respectivamente. Los poliedros sombreados representan los grupos BO_617
- Figura 6.** Representación de una supercelda de $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$ ($x=0.0625$) en la fase ortorrómbica $\text{Cmc}2_1$ (FE1). Las esferas amarillas, moradas verdes y rojas representan a los iones de Sr, La, Nb y O respectivamente. Los poliedros sombreados representa a los octaedros O_622
- Figura 7.** Programa de temperatura para la reacción en estado sólido y sinterizados.24
- Figura 8** Representación de la cámara de presión utilizada en las mediciones Raman.26
- Figura 9.** Representación de los fonones suaves para la fase Cmcm : a) $\text{R}_x+\text{D}_{\text{Sr-z}}$ en el compuesto $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$, b) R_x y c) $\text{D}_{\text{La-z}}$ en el compuesto $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Las esferas

moradas, amarillas, cafes, azules y rojas representan a los iones de La, Sr, Ta, Ti y O respectivamente. Los poliedros sombreados representa a los octaedros O_6 y las flechas representan el desplazamiento del respectivo ion.29

Figura 10. Representación de los fonones suaves para $La_2Ti_2O_7$ en la fase Cmc m : a) $R_{y-inter}+D_{La-z}$ y b) $R_{y-intra}$. Las esferas moradas, azules y rojas representan a los iones de La, Ti y O respectivamente. Los poliedros sombreados representan a los octaedros O_6 y las flechas representan el desplazamiento del respectivo ion.30

Figura 11. Representación de los fonones suaves para $Sr_2Nb_2O_7$: a) $R_{y-inter}+D_{Sr-yz}$ en la fase FE1 y b) D_{Sr-yz} en la fase FE2. Las esferas amarillas, verdes y rojas representan a los iones de Sr, Nb y O respectivamente. Los poliedros sombreados representan a los octaedros O_6 y las flechas representan el desplazamiento del respectivo ion.31

Figura 12. Densidad de estados y su proyección sobre cada orbital atómico para $Sr_2Nb_2O_7$. Las líneas discontinuas indican el nivel de Fermi. Todos los valores de las densidades de estados están multiplicados por 50 para una mejor visualización.32

Figura 13. Proyección de la densidad de estados en a) cada orbital d de los iones Nb y b) cada ion Nb interlaminar e intralaminar en $Sr_2Nb_2O_7$ en la fase FE (Cmc 2_1). Todos los valores de las densidades de estados están multiplicados por 50 para una mejor visualización.33

Figura 14. Diferencias de densidad de entalpía calculada para las fases PE (Cmc m), FE1 (Cmc 2_1) y FE2 (Pbn 2_1) a $T=0$ K para $Sr_2Nb_2O_7$. La línea a $P=7.3$ GPa indica la transición de fase FE2-FE1 ($\Delta H=0$).34

Figura 15. Frecuencias calculadas para el fonón responsable de la transición PE a FE1 (f1) en función de la presión para las fases Cmc 2_1 (FE1) y Pbn 2_1 (FE2) para $Sr_2Nb_2O_7$. La línea discontinua a $P=7.3$ GPa indica la transición de fase FE2-FE1 ($\Delta H=0$).35

Figura 16. a) Densidad de estados y su proyección sobre cada orbital atómico para $Sr_{2-x}La_xNb_2O_7$ ($x=0.0625$), y b) Proyección de la densidad de estados en cada orbital d de los iones Nb para $Sr_{2-x}La_xNb_2O_7$ ($x=0.0625$). Las inserciones son las gráficas respectivas para $x=0.125$ y las líneas discontinuas indican el nivel de Fermi. Todos los valores de las densidades de estados están multiplicados por 50 para una mejor visualización.37

Figura 17. Proyección de la densidad de estados en cada orbital d de los iones de Nb para $Sr_{2-x}La_xNb_2O_7$ ($x=0.0625$ y 0.125) a 0, 5 y 10 GPa. Las líneas discontinuas

indican el nivel de Fermi. Todos los valores de las densidades de estados están multiplicados por 50 para una mejor visualización.	39
Figura 18. Promedios (línea continua) y barras de error de las proyecciones de las densidades de estados de todos los iones de Nb interlaminares e intralaminares en $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$ ($x=0.125$) a 0 GPa para una combinación de supercelda con los iones de La en posiciones interlaminares. La línea discontinua indica el nivel de Fermi. Todos los valores de las Densidades de estados están multiplicados por 50 para una mejor visualización.	40
Figura 19. Patrones de difracción de rayos X de a) SNO-Polvo, las superficies de las pastillas b) SNO y c) SNOE.	41
Figura 20. Representación de los planos cristalinos (0 20 0), (0 18 0), (0 12 0), (0 10 0) y (0 8 0) para $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ en la fase $\text{Cmc}2_1$. Las esferas amarillas, verdes y rojas representan a los iones de Sr, Nb y O respectivamente.	42
Figura 21. Patrones de difracción de rayos X de la muestra SNOE en a) calentamiento a 100 °C, b) 500 °C y c) enfriamiento a 100 °C. d) Volumen calculado para la muestra SNOE y e) Ajuste lineal de la dependencia del volumen con la temperatura.	43
Figura 22. Micrografías SEM de las muestras a) SNO y b) SNOE, ambas con amplificación de x600.	44
Figura 23. Patrón de difracción de rayos X de a) SLNO1 y b) PDF 05-001-0348 $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ con orientación preferencial en el plano (080). c) Micrografías SEM de las muestra SLNO1 con amplificación de x1600.	45
Figura 24. Espectros Raman de las muestras a)SNO y b)SNOE a diferentes temperaturas. Los espectros se tomaron desde temperatura ambiente hasta 400 °C. Las líneas rojas representan el ajuste realizado considerando 35 fonones. Las líneas grises discontinuas indican los fonones directamente visibles.	47
Figura 25. Gráficos de la dependencia de la temperatura del fonón f7 para SNOE. a) Frecuencia, b) Intensidad relativa con respecto a la ambiente y c) Anchura a la altura media.	48
Figura 26. Gráfica de la dependencia de las frecuencias para a) SNO y b) SNOE con respecto a la temperatura. Las líneas rojas indican la regresión lineal para cada fonón y las líneas discontinuas indican discontinuidades generales en las dependencias de los fonones con respecto a la temperatura.	49
Figura 27. Espectros Raman de las muestras a)SNO y b)SNOE a diferentes presiones. Los espectros se tomaron desde presión ambiente hasta 13.39 y 11.24	

<p>GPa para SNO y SNOE, respectivamente. Las líneas rojas representan el ajuste realizado considerando 35 fonones. Las líneas grises discontinuas indican los fonones directamente visibles.</p> <p>Figura 28. Gráfica de la dependencia de las frecuencias para a)SNO y b)SNOE con respecto a la presión. Las líneas rojas indican la regresión lineal para cada fonón.</p> <p>Figura 29. Espectros Raman de la muestra SLNO1 a diferentes temperaturas. Los espectros se tomaron desde temperatura ambiente hasta 400 °C. Las líneas rojas representan el ajuste realizado considerando 23 fonones. Las líneas grises discontinuas indican los fonones directamente visibles.</p> <p>Figura 30. Gráfica de la dependencia de las frecuencias para SLNO1 con respecto a la temperatura. Las líneas rojas indican la regresión lineal para cada fonón.</p> <p>Figura 31. Espectros Raman de la muestra SLNO1 a diferentes presiones. Los espectros se tomaron desde presión ambiente hasta 11.4 GPa. Las líneas rojas representan el ajuste realizado considerando 35 fonones.</p> <p>Figura 32. Gráfica de la dependencia de las frecuencias para SLNO1 con respecto a la presión. Las líneas rojas indican la regresión lineal para cada fonón.</p>	<p>50</p> <p>51</p> <p>54</p> <p>55</p> <p>56</p> <p>57</p>
---	---

Índice de Tablas

Tabla 1. Perovskitas Laminares ^{1,28-35}	12
Tabla 2. Transiciones de fase con temperatura reportadas para compuestos Brandon-Megaw n=4 ^{44,54-58} . El color rosa indica las fases estudiadas experimentalmente.	15
Tabla 3. Resumen de las constantes de fuerza negativas $\kappa\alpha$ para compuestos Brandon-Megaw n=4 en la fase paraeléctrica Cmc ₂ m (PE).	28
Tabla 4. Diferencias de densidad de energía (ΔE) y parámetros de celda (Δa , Δb y Δc) entre Sr _{2-x} La _x Nb ₂ O ₇ (x=0.0625 y 0.125) y Sr ₂ Nb ₂ O ₇ para los tres tipos de combinaciones de las superceldas de la sección “3.1.2 Construcción de las superceldas para Sr ₂ Nb ₂ O ₇ y Sr _{2-x} La _x Nb ₂ O ₇ ”.	36
Tabla 5. Parámetros de red de Sr ₂ Nb ₂ O ₇ monocristal ¹¹ , SNO, SLNO1 y SLNO4.45	
Tabla 6. Estructuras calculadas para Sr ₂ Nb ₂ O ₇ . Se muestran en paréntesis los valores experimentales ¹¹	68
Tabla 7. Indexación de los picos de difracción de rayos X para las muestras SNO y SNOE.	69
Tabla 8. Resumen de las posiciones de los fonones observados a 27 °C, interpolación del fonón $\omega_i T = 0 K = \omega_i, 0$, pendiente de temperatura $\partial\omega_i/\partial T = mT$ y parámetros de Grüneisen de temperatura γ_i, T para SNO. Frecuencias en cm ⁻¹ y pendientes de temperatura en cm ⁻¹ /K. Las casillas con “--” significa que tienen los mismos valores que los reportados para columnas hacia la izquierda. La nomenclatura de las intensidades se estiman como W=débil, M=medio, S=fuerte, VS=muy Fuerte y SH=hombro de un pico.	73
Tabla 9. Resumen de las posiciones de los fonones observados a 27 °C, interpolación del fonón $\omega_i T = 0 K = \omega_i, 0$, pendiente de temperatura $\partial\omega_i/\partial T = mT$ y parámetros de Grüneisen de temperatura γ_i, T para SNOE. Frecuencias en cm ⁻¹ y pendientes de temperatura en cm ⁻¹ /K. Las casillas con “--” significa que tienen los mismos valores que los reportados para columnas hacia la izquierda. La nomenclatura de las intensidades se estiman como W=débil, M=medio, S=fuerte, VS=muy fuerte y SH=hombro de un pico.	75
Tabla 10. Resumen de las posiciones de los fonones observados dentro de la celda de yunque de diamante $\omega_i P = 0 GPa = \omega_i, 0$, pendiente de presión $\partial\omega_i/\partial P = mP$ y parámetros de Grüneisen de presión γ_i, P para SNO. Frecuencias en cm ⁻¹ y	

pendientes de presión en $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$. Se muestran solo los fonones cuya respuesta con la presión se pudieron seguir confiablemente.77

Tabla 11. Resumen de las posiciones de los fonones observados dentro de la celda de yunque de diamante $\omega_i P = 0 \text{ GPa} = \omega_i, 0$, pendiente de presión $\partial\omega_i/\partial P = mP$ y parámetros de Grüneisen de presión γ_i, P para SNOE. Frecuencias en cm^{-1} y pendientes de presión en $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$. Se muestran solo los fonones cuya respuesta con la presión se pudieron seguir confiablemente.78

Tabla 12. Resumen de las posiciones de los fonones observados a 27°C , 400°C , interpolación del fonón $\omega_i T = 0 \text{ K} = \omega_i, 0$, pendiente de temperatura $\partial\omega_i/\partial T = mT$ y parámetros de Grüneisen de temperatura γ_i, T para SLNO1. Frecuencias en cm^{-1} y pendientes de temperatura en cm^{-1}/K . Las casillas con "--" significa que tienen los mismos valores que los reportados para columnas hacia la izquierda. La nomenclatura de las intensidades se estiman como W=débil, M=medio, S=fuerte, VS=muy fuerte y SH=hombro de un pico.79

Tabla 13. Resumen de las posiciones de los fonones observados dentro de la celda de yunque de diamante $\omega_i P = 0 \text{ GPa} = \omega_i, 0$, pendiente de presión $\partial\omega_i/\partial P = mP$ y parámetros de Grüneisen de presión γ_i, P para SLNO1. Frecuencias en cm^{-1} y pendientes de presión en $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$. Las casillas con "--" significa que tienen los mismos valores que los reportados para columnas hacia la izquierda Se muestran solo los fonones cuya respuesta con la presión se pudieron seguir confiablemente.81

Capítulo 1. Introducción

Las perovskitas son una familia de compuestos de fórmula general ABX_3 con estructura cúbica (los iones A en los vértices del cubo y un octaedro central BX_6), que han sido estudiadas intensivamente desde mediados del siglo XX¹. Estos compuestos exhiben gran cantidad de propiedades físicas interesantes dependiendo de la composición química y deformaciones (con respecto a la estructura arquetipo)^{1,2}.

De las propiedades manifestadas por la familia de las perovskitas, la ferroelectricidad ha sido ampliamente abordada desde un punto de vista estructural, donde la ferroelectricidad es producida generalmente por el desplazamiento del ion B con respecto a los demás³. Una deformación común en estos compuestos es la rotación de los octaedros, que debido a su topología (octaedros interconectados por medio de vértices) no presenta ferroelectricidad intrínseca (por cancelación de los momentos dipolares)^{4,5}. Este modo de deformación representa un problema en el diseño de materiales ferroeléctricos, ya que se ha reportado que en algunos compuestos de perovskitas ambas distorsiones estructurales (rotaciones de octaedros y desplazamientos) compiten y son mutuamente excluyentes^{4,6,7}. Este problema no está presente en la mayoría de los compuestos de perovskitas laminares, ya que varios de estos compuestos presentan ferroelectricidad y rotaciones de octaedros^{1,8}.

Las perovskitas laminares son una serie de familias que estructuralmente están formadas por placas de composición y estructura cercana a la perovskita ideal (conteniendo octaedros de interconexión variada), donde usualmente los compuestos de estas familias presentan propiedades distintas a las de la perovskita correspondiente con la misma composición química. Un ejemplo del cambio drástico de comportamiento debido a la estructura laminar es el compuesto $MgSiO_3$, que a temperatura y presión ambiente se encuentra en una estructura de perovskita regular. Al aumentar la presión y temperatura este compuesto cambia a una estructura laminar con grupo espacial $Cmcm$, donde esta estructura laminar contiene una alta anisotropía en sus propiedades y es posible que sea la responsable de varios procesos geofísicos en el manto profundo, como la discontinuidad en las velocidades sísmicas en la capa D^{9,10}.

Considerando un enfoque topológico (o geométrico) en la búsqueda de la interacción entre estructura y propiedades, la elección de los materiales a estudiar es crucial. Por lo reportado hasta

ahora y resumido en los párrafos anteriores, los óxidos mixtos con estructura laminar son buenos candidatos. Se consideran perovskitas laminares con interconexión de octaedros por medio de vértices y composición química interlaminar sencilla (similar a la perovskita correspondiente con la misma composición química). A continuación, se presentan los antecedentes de los seleccionados para esta tesis: $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ y la solución sólida $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$.

El óxido mixto $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (Figura 1), pertenece a la familia de óxidos mixtos laminares de fórmula general $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ (nombradas en esta tesis como Brandon-Megaw), donde n es el número de capas tipo perovskita. En este material, con $n=4$ y 2 unidades fórmula por celda unitaria, los octaedros de oxígeno alrededor del catión Nb están orientados en la dirección $[110]_c$, y presentan una fuerte anisotropía intercapas, con fase ferroeléctrica de estructura cristalina descrita por el grupo espacial $\text{Cmc}2_1$ y fase paraeléctrica de estructura descrita por el grupo espacial Cmcm arriba de su temperatura de transición ($T_c=1615\text{K}^8$). La transición paraeléctrica a ferroeléctrica depende fuertemente de las rotaciones y deformaciones de los octaedros de oxígeno alrededor del catión Nb^{11-13} . Se reportó una polarización espontánea de $P_s=9\mu\text{C}/\text{cm}^2$ y campo coercitivo $E_c=6\text{kV}/\text{cm}$ a temperatura ambiente en un monocristal de $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7^{14}$. Se ha reportado la formación de una solución sólida sustitucional con cationes de La^{3+} , donde el interés de los autores está centrado en el estudio de su conductividad térmica¹⁵. En nuestro caso, el interés de emplear esta solución sólida radica en estudiar cómo la introducción de un defecto sustitucional en los sitios A altera la estructura y rotación de los octaedros NbO_6 .

En el marco de este estado del arte de las perovskitas laminares se inscribe este trabajo de Tesis Doctoral titulado “Estudio teórico-experimental de la estructura de perovskitas laminares $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ y la solución sólida $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$ ”.

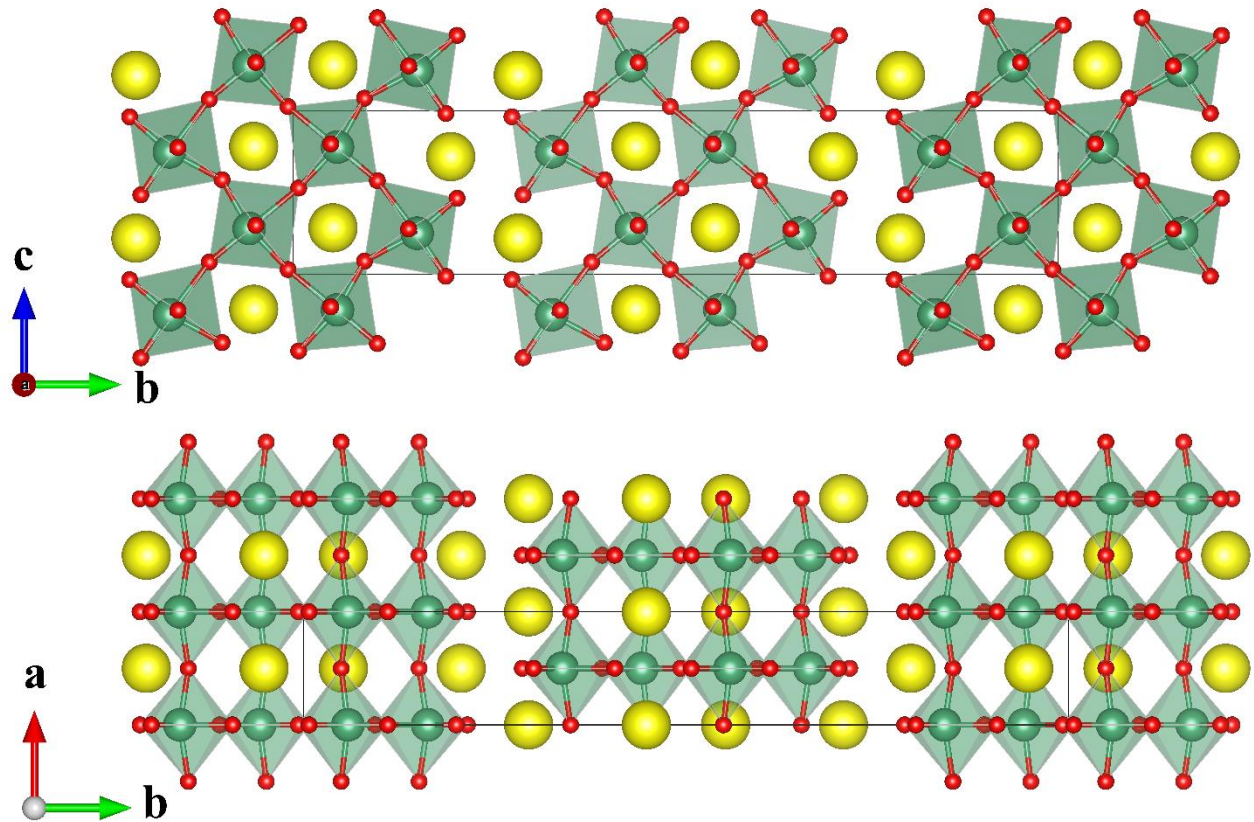


Figura 1. $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ en las fases ortorrómbicas $\text{Cmc}2_1$. Las esferas amarillas, verdes y rojas representan a los iones de Sr, Nb y O respectivamente. Los poliedros sombreados representan los grupos BO_6 . La línea negra representa la celda unidad.

1.2 Hipótesis

Si las distorsiones intrínsecas de los octaedros BO_6 juegan un papel fundamental en el mecanismo responsable de la ferroelectricidad en ferroicos laminares, entonces en el compuesto laminar $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ las distorsiones extrínsecas, debidas al dopaje o cambios en la presión hidrostática externa, podrán modificar la ferroelectricidad.

1.3 Objetivo general

Estudiar teóricamente las perovskitas laminares tipo Brandon-Megaw y experimentalmente la perovskita laminar $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ y la solución sólida $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$ ($x=0.1$).

1.4 Objetivos particulares

- Síntesis de los óxidos mixtos $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ y la solución sólida $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$.
- Estudio de la estructura cristalina y de sus transiciones de fase en función de la temperatura y la presión.
- Estudio teórico de sus propiedades estructurales, electrónicas, vibracionales y ferroeléctricas.

Capítulo 2. Antecedentes

2.1 Ferroelectricidad

La ferroelectricidad es la propiedad de algunos materiales que presentan una polarización espontánea que puede ser invertida al aplicar un campo eléctrico externo. Un requisito estructural para la existencia de esta propiedad es que la estructura del material sea no centrosimétrica. Los materiales ferroeléctricos pierden su polarización espontánea a temperaturas superiores a cierta temperatura, llamada temperatura de Curie (T_c), en la cual ocurre una transición a una fase de alta simetría llamada fase paraeléctrica (PE). Esencialmente la transformación de la fase ferroeléctrica (FE) a la paraeléctrica implica la adición de la simetría de inversión al cristal¹⁶.

2.1.1 Transición de fase paraeléctrica a ferroeléctrica

Para estudiar desde un punto de vista atómico la transición de fase paraeléctrica a ferroeléctrica se ha utilizado con éxito el formalismo de King-Smith y Vanderbilt³, que esencialmente se enfoca en la minimización de la energía del cristal debido a condensaciones de fonones suaves (transiciones de fase determinadas por fonones con valores propios negativos), donde el cristal es inestable con respecto a estos. En esta tesis describiremos de manera explícita su formalismo y lo extenderemos para sistemas tetragonales y ortorrómbicos. En principio se desarrolla la superficie de energía total del cristal en la fase paraeléctrica debida a su alta simetría. La energía del cristal por celda unitaria en la fase de alta simetría puede ser escrita como³:

$$E = E(\{x_\alpha\}, \{\eta_i\}) = E(i\{x_\alpha\}, \{\eta_i\}) \quad \text{Ec. (1)}$$

donde x_α representa la variable combinada del desplazamiento del n -ésimo ion en la dirección cristalina x, y ó z ; η_i es la i -ésima componente del tensor de estrés en notación tipo Voigt e i es la operación de simetría de inversión. Podemos expandir la energía en serie de Taylor en varias variables alrededor de cero como:

$$\begin{aligned}
E = E_0 + \left(\sum_{\alpha=1}^{3N} x_{\alpha} \hat{\partial}_{\alpha} + \sum_{i=1}^6 \eta_i \hat{\partial}_i \right) E + \frac{1}{2!} \left(\sum_{\alpha=1}^{3N} x_{\alpha} \hat{\partial}_{\alpha} + \sum_{i=1}^6 \eta_i \hat{\partial}_i \right)^2 E \\
+ \frac{1}{3!} \left(\sum_{\alpha=1}^{3N} x_{\alpha} \hat{\partial}_{\alpha} + \sum_{i=1}^6 \eta_i \hat{\partial}_i \right)^3 E + \frac{1}{4!} \left(\sum_{\alpha=1}^{3N} x_{\alpha} \hat{\partial}_{\alpha} + \sum_{i=1}^6 \eta_i \hat{\partial}_i \right)^4 E \\
+ \dots
\end{aligned} \tag{Ec. (2)}$$

donde definimos los operadores diferenciales como la derivada de la energía en la(s) correspondiente(s) variable(s) y su subsecuente evaluación en cero desplazamiento y estrés ($\hat{\partial}_{\alpha} E = \partial_{\alpha} E|_0$ y $\hat{\partial}_i E = \partial_i E|_0$). Al aplicar las correspondientes propiedades de un cristal energéticamente estable en una fase paraeléctrica (derivadas parciales de primer orden igual a cero y simetría de inversión) y aproximar la serie a cuarto orden en desplazamiento y segundo orden en estrés obtenemos:

$$\begin{aligned}
E = E_0 + \frac{1}{2!} \left(\sum_{\alpha=1}^{3N} x_{\alpha} \hat{\partial}_{\alpha} \right)^2 E + \frac{1}{2!} \left(\sum_{i=1}^6 \eta_i \hat{\partial}_i \right)^2 E + \frac{3}{3!} \left(\sum_{\alpha} u_{\alpha} \hat{\partial}_{\alpha} \right)^2 \left(\sum_{i=1}^6 \eta_i \hat{\partial}_i \right) E \\
+ \frac{1}{4!} \left(\sum_{\alpha=1}^{3N} x_{\alpha} \hat{\partial}_{\alpha} \right)^4 E
\end{aligned} \tag{Ec. (3)}$$

donde el término de segundo orden en el desplazamiento puede ser reescrito en términos de los vectores propios unitarios ($\{\vec{v}_{\alpha}\}$) y valores propios ($\{\kappa_{\alpha}\}$) de la matriz hessiana (\vec{H}) como:

$$\begin{aligned}
\left(\sum_{\alpha=1}^{3N} x_{\alpha} \hat{\partial}_{\alpha} \right)^2 E &= \sum_{\alpha, \beta} x_{\alpha} x_{\beta} \hat{\partial}_{\alpha\beta} E = \vec{x}^T \vec{H} \vec{x} = \vec{x}^T (\vec{v} \vec{v}^{-1}) \vec{H} (\vec{v} \vec{v}^{-1}) \vec{x} \\
&= (\vec{x}^T \vec{v}) (\vec{v}^{-1} \vec{H} \vec{v}) (\vec{v}^{-1} \vec{x}) = (\vec{v}^T \vec{x})^T (\vec{\kappa} \vec{I}) (\vec{v}^T \vec{x}) = \vec{u}^T (\vec{\kappa} \vec{I}) \vec{u} \\
&= \sum_{\alpha} \kappa_{\alpha} (u_{\alpha})^2; \quad u_{\alpha} = \sum_{\beta} x_{\beta} v_{\alpha\beta}
\end{aligned} \tag{Ec. (4)}$$

donde $\vec{\kappa} = \{\kappa_{\alpha}\}$, \vec{v} es una matriz ortogonal con columnas \vec{v}_{α} , $v_{\alpha\beta}$ es el β -ésimo componente del vector propio unitario \vec{v}_{α} y la variable u_{α} es el desplazamiento fonónico. Los vectores propios unitarios ($\{\vec{v}_{\alpha}\}$) y valores propios ($\{\kappa_{\alpha}\}$) corresponden a los modos normales de vibración y constantes de resorte de cada α -ésimo fonón. Debido a que $\{u_{\alpha}\}$ es una transformación lineal con

respecto a $\{x_\alpha\}$, el orden de potencia en el desarrollo de Taylor en desplazamiento es igual al de la nueva variable de desplazamiento fonónico, tal que:

$$E = E_0 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \kappa_{\alpha} (u_{\alpha})^2 + \frac{1}{2} \left(\sum_{i=1}^6 \eta_i \hat{\partial}_i \right)^2 E + \frac{3}{3!} \left(\sum_{\alpha} u_{\alpha} \hat{\partial}_{\alpha} \right)^2 \left(\sum_{i=1}^6 \eta_i \hat{\partial}_i \right) E + \frac{1}{4!} \left(\sum_{\alpha} u_{\alpha} \hat{\partial}_{\alpha} \right)^4 E \quad \text{Ec. (5)}$$

donde ahora los operadores $\hat{\partial}_{\alpha}$ representan derivadas parciales con respecto a u_{α} . Así mismo, los términos $\hat{\partial}_{ij} E$ corresponden a las constantes elásticas C_{ij} ³ y podemos escribir el término cuadrático de la Ec. (5) en forma matricial:

$$E = E_0 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \kappa_{\alpha} (u_{\alpha})^2 + \frac{1}{2} \vec{\eta}^T \vec{C} \vec{\eta} + \frac{3}{3!} \left(\sum_{\alpha} u_{\alpha} \hat{\partial}_{\alpha} \right)^2 \left(\sum_{i=1}^6 \eta_i \hat{\partial}_i \right) E + \frac{1}{4!} \left(\sum_{\alpha} u_{\alpha} \hat{\partial}_{\alpha} \right)^4 E \quad \text{Ec. (6)}$$

Para poder encontrar el posible mínimo de la superficie de energía debido a la condensación de fonones suaves es necesario obtener la energía dependiente solo de las variables de desplazamiento fonónico, por lo que evaluaremos la función en punto crítico tal que:

$$\left. \frac{\partial E}{\partial \eta_i} \right|_{\{u_{\alpha}\}=\{\tilde{u}_{\alpha}\}, \{\eta_i\}=\{\tilde{\eta}_i\}} = 0 \Rightarrow \sum_{j=1}^6 C_{ij} \tilde{\eta}_j + \frac{3}{3!} \left(\sum_{\alpha} \tilde{u}_{\alpha} \hat{\partial}_{\alpha} \right)^2 \hat{\partial}_i E = 0 \quad \text{Ec. (7)}$$

$$\Rightarrow \vec{C} \vec{\tilde{\eta}} = -\frac{3}{3!} \left(\sum_{\alpha} \tilde{u}_{\alpha} \hat{\partial}_{\alpha} \right)^2 \vec{\partial}_I E \Rightarrow \vec{\tilde{\eta}} = -\frac{3}{3!} \vec{C}^{-1} \left(\sum_{\alpha} \tilde{u}_{\alpha} \hat{\partial}_{\alpha} \right)^2 \vec{\partial}_I E$$

Donde $\vec{\tilde{\eta}}$ es el vector de estrés evaluado en $\{\tilde{\eta}_i\}$ y $\vec{\partial}_I$ es el vector con componentes $\hat{\partial}_i$. Por lo que la energía evaluada en un punto de inflexión ($E(\{\tilde{u}_{\alpha}\}, \{\tilde{\eta}_i\}) = \tilde{E}$) es:

$$\begin{aligned}
\tilde{E} = E_0 &+ \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \kappa_{\alpha} (\tilde{u}_{\alpha})^2 + \frac{1}{4!} \left(\sum_{\alpha} \tilde{u}_{\alpha} \hat{\partial}_{\alpha} \right)^4 E \\
&+ \frac{1}{2} \left(-\frac{3}{3!} \vec{C}^{-1} \left(\sum_{\alpha} \tilde{u}_{\alpha} \hat{\partial}_{\alpha} \right)^2 \vec{\partial}_I E \right)^T \left(-\frac{3}{3!} \left(\sum_{\alpha} \tilde{u}_{\alpha} \hat{\partial}_{\alpha} \right)^2 \vec{\partial}_I E \right) \\
&+ \frac{3}{3!} \left(\sum_{\alpha} \tilde{u}_{\alpha} \hat{\partial}_{\alpha} \right)^2 \left(-\frac{3}{3!} \vec{C}^{-1} \left(\sum_{\alpha} \tilde{u}_{\alpha} \hat{\partial}_{\alpha} \right)^2 (\vec{\partial}_I E) \right) (\vec{\partial}_I) E \\
&= E_0 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \kappa_{\alpha} (\tilde{u}_{\alpha})^2 + \frac{1}{4!} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \tilde{u}_{\alpha} \tilde{u}_{\beta} \tilde{u}_{\gamma} \tilde{u}_{\delta} \hat{\partial}_{\alpha\beta\gamma\delta} E \\
&+ \frac{9}{72} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \tilde{u}_{\alpha} \tilde{u}_{\beta} \tilde{u}_{\gamma} \tilde{u}_{\delta} (\vec{C}^{-1} \hat{\partial}_{\alpha\beta} \vec{\partial}_I E)^T (\hat{\partial}_{\gamma\delta} \vec{\partial}_I E) \\
&- \frac{9}{36} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \tilde{u}_{\alpha} \tilde{u}_{\beta} \tilde{u}_{\gamma} \tilde{u}_{\delta} (\vec{C}^{-1} \vec{\partial}_I E) (\hat{\partial}_{\gamma\delta} \vec{\partial}_I E) \\
&= E_0 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \kappa_{\alpha} (\tilde{u}_{\alpha})^2 \\
&+ \frac{1}{4!} \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \tilde{u}_{\alpha} \tilde{u}_{\beta} \tilde{u}_{\gamma} \tilde{u}_{\delta} \left(\hat{\partial}_{\alpha\beta\gamma\delta} E + 3 (\vec{C}^{-1} \hat{\partial}_{\alpha\beta} \vec{\partial}_I E)^T (\hat{\partial}_{\gamma\delta} \vec{\partial}_I E) \right. \\
&\quad \left. - 6 (\vec{C}^{-1} \vec{\partial}_I E) (\hat{\partial}_{\gamma\delta} \vec{\partial}_I E) \right)
\end{aligned} \tag{8}$$

Así con la última relación de la Ec. (8), se llega a la conclusión de que el efecto neto del estrés y el acoplamiento estrés-fonones se puede considerar como una renormalización del término de cuarto orden de la variable de desplazamiento fonónico. Además, debido a que el punto crítico que se desea es un mínimo (local o global) se pueden desechar los términos con $\kappa_{\alpha} > 0$. El término de matriz de constantes elásticas \vec{C} tiene la forma general para los sistemas cristalinos cúbico, tetragonal y ortorrómbico:

$$\vec{C} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & & & \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & & 0 & \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & & & \\ & & & C_{44} & 0 & 0 \\ & 0 & & 0 & C_{55} & 0 \\ & & & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \quad \text{Ec. (9)}$$

King-Smith y Vanderbilt resolvieron la Ec. (8) para los materiales con estructura perovskita en la fase paraeléctrica (sistema cristalino cubico)³, donde además de los acotamientos anteriores, simplifican la ecuación al desechar los términos que contienen $u_\alpha(u_\beta)^3$, $u_\alpha u_\beta(u_\gamma)^2$ y $u_\alpha u_\beta u_\gamma u_\delta$.

2.2 Teoría del funcional de la densidad

La teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) es un método de modelado computacional usado en física y química en la descripción de la estructura y dinámica de sistema de muchos electrones. El método DFT utiliza la densidad electrónica para describir al sistema en vez de la función de onda, ya que depende de menos variables. El uso de la densidad electrónica se sustenta con los teoremas de Hohenberg-Khon (HK), que aseguran la unicidad de la densidad electrónica y además que esta produce el valor mínimo de energía para el estado base del sistema. Para poder resolver el sistema, se utiliza el modelo de Kohn-Sham (KS), que aproxima el sistema de muchos electrones interactuantes entre ellos a uno donde los electrones no interactúan pero se encuentran bajo la influencia de un potencial efectivo ($v_{eff}(\vec{r})$) que depende de la densidad total. La densidad electrónica en este sistema se representa como la suma de densidades orbitales:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i \rho_i(\vec{r}) = \sum_i |\hat{\phi}_i(\vec{r})|^2 \quad \text{Ec. (10)}$$

donde $\hat{\phi}_i(\vec{r})$ es la función de onda de KS referente al i-ésimo electrón. La energía total de este sistema es:

$$E[\rho] = E_k[\rho] + E_{eN}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad \text{Ec. (11)}$$

donde E_k , E_{eN} , J y E_{xc} son las energías cinética, de interacción con los núcleos, de repulsión electrostática de Hartree, y de intercambio y correlación. Todos los términos se pueden calcular de manera exacta, excepto por el término de intercambio y correlación que necesita ser

aproximado, como la aproximación de la densidad local o el gradiente generalizado. Estas aproximaciones dependen de la densidad electrónica, por lo que se necesita utilizar un método autoconsistente e iterativo, donde al comienzo del ciclo se propone una densidad electrónica inicial. En cada ciclo se calcula la energía, que se compara con la energía del ciclo anterior y si la diferencia entre energías es menor que un valor preestablecido, el ciclo termina¹⁷.

Para simplificar el cálculo del modelado computacional se utilizan pseudopotenciales para representar los electrones más cercanos al núcleo atómico, dejando solo para resolver explícitamente los electrones que se consideren de valencia. En esta tesis se escogió el método de ondas planas aumentadas con proyectores (PAW) para representar los núcleos atómicos por su gran exactitud y eficiencia¹⁸. Donde este método reemplaza la función de onda electrónica (adentro de cierto radio que se considera como núcleo atómico) por una pseudo función de onda (expresada con una base de ondas planas radiales alrededor de cada átomo) más suave mediante una transformación lineal.

2.3 Perovskitas

Las perovskitas forman una familia de materiales con fórmula general ABX_3 , donde A y B son cationes, y X es un anión (simplificados como compuestos iónicos)¹. Estas muestran una gran cantidad de propiedades físicas interesantes, tales como la piezoelectricidad, la ferroelectricidad, el magnetismo, la superconductividad, y el comportamiento multiferroico. Sus propiedades han encontrado muchas aplicaciones novedosas como los compuestos activos fotovoltaicos en celdas solares¹⁹ y en fotodetectores de última generación²⁰. Generalmente, las propiedades de estos compuestos dependen de la temperatura y la presión externa aplicada, donde los compuestos adoptan diferentes fases estructurales, que proveen las condiciones para manifestar dichas propiedades.

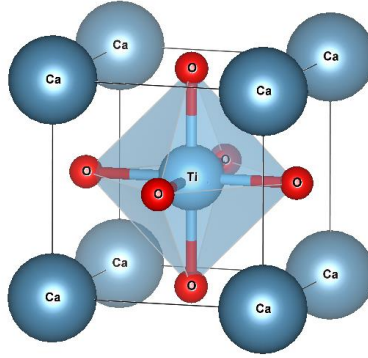


Figura 2. Celda unitaria de la perovskita de CaTiO_3 en la fase cúbica $\text{Pm}\bar{3}\text{m}^{21}$. Las esferas añiles, azules y rojas representan los iones de Ca, Ti y O respectivamente. Los poliedros sombreados representan los grupos TiO_6 . La línea negra representa la celda unidad.

La celda unitaria de la estructura tipo perovskita ideal se ilustra en la Figura 2. Esta fase de alta simetría cúbica usualmente es estable a alta temperatura para todos los compuestos. La condensación de inestabilidades en forma de fonones suaves reducen la simetría a bajas temperaturas, estos cambios estructurales son responsables de la generación de propiedades diversas como la ferroelectricidad en el compuesto BaTiO_3^3 .

En el caso de los cambios estructurales producidos por la aplicación y aumento de una presión hidrostática externa se han establecido experimentalmente un conjunto de reglas generales, que son:

- a) Disminución de las temperaturas de transición hacia fases de alta simetría para compuestos de perovskitas con fonones suaves en el punto Gamma de la zona de Brillouin²²⁻²⁴.
- b) Disminución de las temperaturas de transición hacia fases de alta simetría para compuestos con rotaciones de octaedros con factores pequeños de compresibilidad de los enlaces A-X²²⁻²⁴.
- c) Incremento de las temperaturas de transición hacia fases de alta simetría para compuestos con rotaciones de octaedros con factores pequeños de compresibilidad de los enlaces B-X²²⁻²⁴.

2.3.1 Estructuras Modulares: Perovskitas Laminares

Los compuestos de perovskitas laminares pueden considerarse como capas formadas de cortes de la estructura ideal perovskita, desplazada paralelamente en una dirección, donde cada capa tiene una composición química cercana a ABX_3 ; frecuentemente con los octaedros BX_6 rotados y distorsionados. La Tabla 1 describe cuatro importantes familias de perovskitas laminares, donde en esta tesis hemos nombrado la familia de fórmula $A_nB_nX_{3n+2}$ como Brandon-Megaw²⁵. Debido a la topología laminar, cada compuesto de estas familias presenta propiedades diferentes de la perovskita simple de la misma composición química, ejemplo de esto es la ferroelectricidad en las familias Aurivillius²⁶ y Brandon-Megaw^{14,27}.

Tabla 1. Perovskitas Laminares^{1,28-35}.

Familia	Dion-Jacobson	Aurivillius	Ruddlesden-Popper	Brandon-Megaw
Fórmula	$A'A_{n-1}B_nO_{3n+1}$	$(Bi_2O_2)(A_{n-1}B_nO_{3n+1})$	$A_{n+1}B_nX_{3n+1}$	$A_nB_nX_{3n+2}$
Orientación y desplazamiento entre láminas de perovskitas	$[100]_p$ 0 (Tipo I) $\frac{\vec{a}_p}{2}$ (Tipo II) $\frac{(\vec{a}_p + \vec{b}_p)}{2}$ (Tipo III)	$[100]_p$ $\frac{(\vec{a}_p + \vec{b}_p)}{2}$	$[100]_p$ $\frac{(\vec{a}_p + \vec{b}_p)}{2}$	$[011]_p$ $\frac{(\vec{a}_p + \vec{c}_p)}{2}$
Apilamiento de perovskitas (reportados)	2, 3, 4, 5	1, 1&2, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9	1, 2, 3, 4, 5	2, 3, 2&4, 4, 4&4&5, 4&5, 5, 6, 7
Ejemplos de compuestos reportados	$LiLaNb_2O_7$, $KCa_2Nb_3O_{10}$, $Na_2Ca_2Nb_4O_{13}$, $KBi_3PbTi_5O_{16}$	Bi_2WO_6 , Bi_3TiNbO_9 , $Bi_{n+1}Fe_{n-3}Ti_3O_{3n+3}$ (n=3, 4, 5, 6, 7, 8, 9)	Sr_2TiO_4 , $Sr_3Ti_2O_7$, $Sr_4Ti_3O_{10}$	$Ba_2Fe_2F_8$, $LaSr_2Ta_3O_{11}$, $Sr_4Nb_4O_{14}$, $Sr_5Nb_5O_{17}$, $Sr_2La_4Ti_6O_{20}$

2.3.1.1 Brandon-Megaw

Los compuestos Brandon-Megaw son perovskitas laminares de fórmula general $A_nB_nX_{3n+2}$, estas láminas están formadas por bloques de perovskitas regulares de composición ABX_3 ordenadas en la dirección $[011]_p$ (se muestran ejemplos en la Figura 3). La dirección de crecimiento laminar se reporta usualmente en el eje b , con desplazamiento entre láminas con vector $\frac{(\vec{a}_p + \vec{c}_p)}{2}$. Debido a su topología estos compuestos presentan frecuentemente distorsiones estructurales, resultando en un orden antiferromagnético bidimensional para los compuestos con $n=2$, ferroelectricidad con polarización espontánea paralela a $[001]$ para los compuestos con n par ($n=2\&4, 4, 6$)³⁵⁻³⁸ y comportamiento metálico cuasi unidimensional (QM-1D) en dirección $[100]$ para compuestos con desequilibrio de cargas^{8,39,40}. Los compuestos reportados de esta familia son:

- a) $n=2$, $X=F$, $B=Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn$ y Al ^{36,41}
- b) $n=2$, $X=O$, la subfamilia $Ln_2Ta_2O_8$ ($Ln=La, Ce$ y Pr) y el compuesto $Bi_2Re_2O_8$ ^{42,43}.
- c) $n>2$, $X=O$, $B=Ti, Nb$ y Ta ³⁶

También, se ha reportado que obtener compuestos homogéneos de esta familia con $n<4$ representa menores dificultades que con $n>5$, ya que con estos últimos solo se han logrado combinando iones en los sitios A y/o B³⁵. Adicionalmente, estos compuestos sufren varias transiciones de fase al cambiar la temperatura^{36,44}, desde una fase de alta simetría (paraeléctrica, PE para n par) a alta temperatura hacia una primera fase (ferroeléctrica, FE1 para n par) caracterizada por una distorsión de rotación de los octaedros con eje paralelo a la dirección $[100]$ (R_x) y subsecuentemente hacia una segunda transición (ferroeléctrica, FE2 para n par) caracterizada por una distorsión de rotación de los octaedros con eje paralelo a la dirección $[010]$ (R_y). Una tercera transición ha sido propuesta¹³, con posible rotación de los octaedros con eje paralelo a la dirección $[001]$ (R_z), pero esta no ha sido reportada experimentalmente para ningún compuesto de la familia. Con respecto a las transiciones de fase al aplicar una presión hidrostática externa, se ha reportado que los compuestos de esta familia con $n=2$ y $X=F$ tienen un aumento en la temperatura de transición hacia la fase PE al aumentar la presión²². En el caso para compuestos con $n>2$, solo se han estudiado los compuestos $La_nTi_nO_{3n+2}$ ($n=4$ y 5). Se encontraron dos transiciones de fase a las presiones de 8.6 y 16.7 GPa para el compuesto con $n=4$ ⁴⁵ y a 18 GPa para

el compuesto con $n=5^{46}$. No se logró identificar el grupo espacial de la estructura adoptada por los compuestos $\text{La}_n\text{Ti}_n\text{O}_{3n+2}$ a presiones superiores de las antes mencionadas.

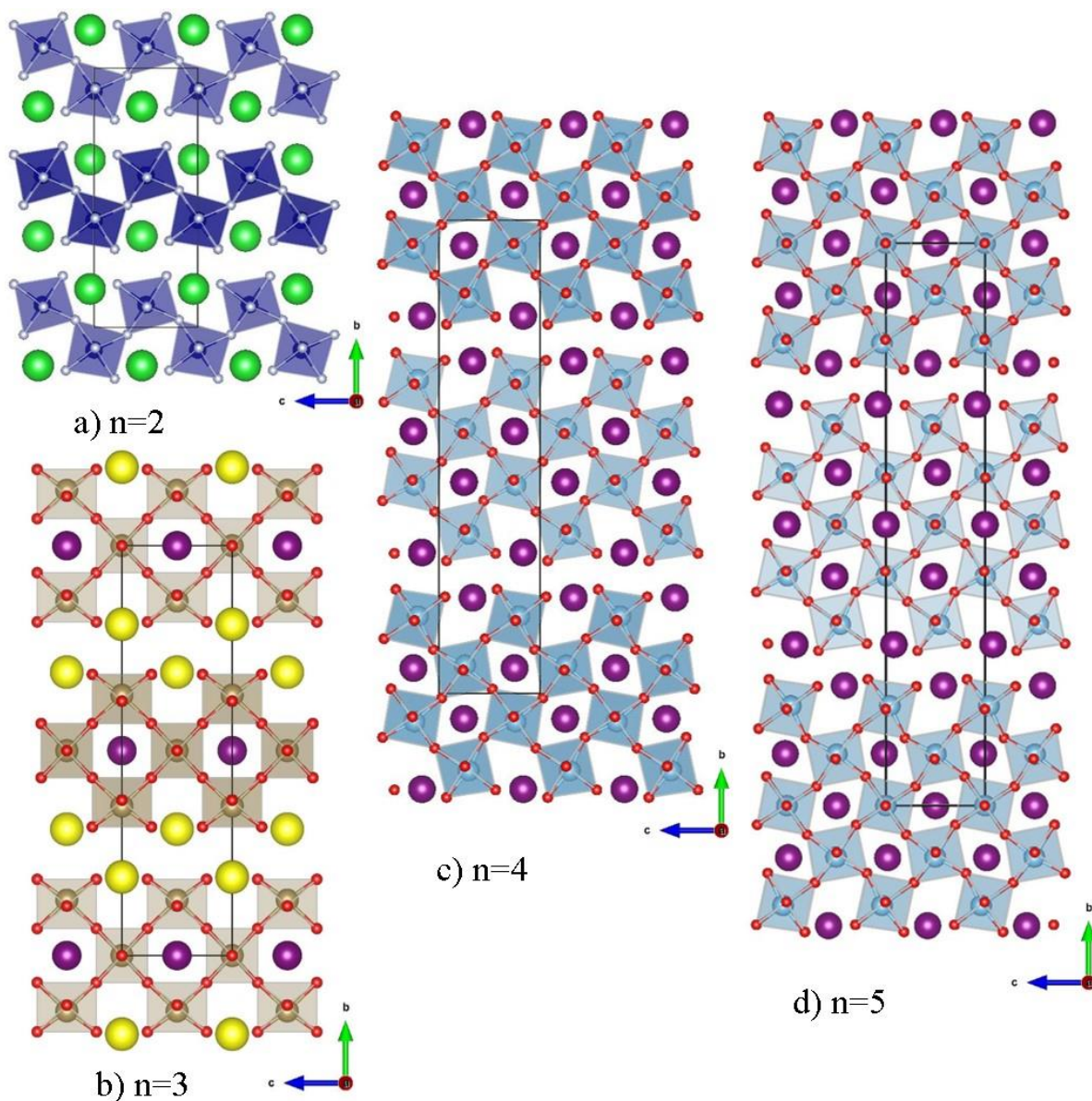


Figura 3. Compuestos Brandon-Megaw: a) $n=2$, BaCoF_4 en fase $\text{Cmc}2_1$ (36), b) $n=3$, $\text{Sr}_2\text{LaTa}_3\text{O}_{11}$ en fase Immm (71), c) $n=4$, $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{La}_4\text{Ti}_4\text{O}_{14}$) en fase $\text{Cmc}2_1$ (36) y d) $n=5$, $\text{La}_5\text{Ti}_5\text{O}_7$ en fase Pmnn (58). Las esferas verdes, amarillas, moradas, indigos, azules, grises y rojas representan a los iones de Ba, Sr, La, Co, Ti, F y O respectivamente. Los poliedros sombreados representan los grupos BO_6 . La línea negra representa la celda unidad para cada compuesto.

2.3.1.1.1 Sr₂Nb₂O₇ (n=4) y Sr_{2-x}La_xNb₂O₇ (n=4)

De las perovskitas laminares Brandon-Megaw, los compuestos con n=4 han sido los más estudiados por su ferroelectricidad a temperatura ambiente propiedades eléctricas, ferroelectricidad a temperatura ambiente y relativa facilidad de cambio de las propiedades con sustitución de iones en la estructura^{8,14,44,47-53}. Un resumen de las transiciones de fase reportadas para estos compuestos se muestran en la Tabla 2, teniendo tres de ellos una alta temperatura de Curie.

Tabla 2. Transiciones de fase con temperatura reportadas para compuestos Brandon-Megaw n=4^{44,54-58}. El color rosa indica las fases estudiadas experimentalmente.

Fase	Transiciones de fase con temperatura (K)			
	La ₂ Ti ₂ O ₇	Ca ₂ Nb ₂ O ₇	Sr ₂ Nb ₂ O ₇	Sr ₂ Ta ₂ O ₇
Cmcm(63) ó PE	>1770	>~1800	>1615	>166
Cmc2 ₁ (36) ó FE1	>1053		>488	<166
Inconmensurable ($\mathbf{q} = \left(\frac{1}{2} - \delta\right) \mathbf{a}^*$) ó FE1-ic	>993		>117	
Pbn2 ₁ (33) o FE2	<993	298	--	
Inconmensurable	--		<117	

Dentro de estos compuestos, el óxido mixto Sr₂Nb₂O₇ es el de mayor interés ya que sus transiciones de fase se pueden estudiar con mayor facilidad por las temperaturas en las que ocurren. Se ha reportado que la primera fase inconmensurable (117 K < T < 488 K, FE1-ic) es debida principalmente a un desplazamiento de los átomos Sr en el eje *b* (Figura 4), modulado por un vector $\vec{k} = \pm(0.5 - \delta)\vec{a}$, donde \vec{a} es el vector de la red recíproca en la dirección [100], y δ varía con la temperatura¹¹. Además, se tiene identificado experimentalmente el fonón responsable de la transición PE-FE1 (f1), teniendo frecuencia de ~55 cm⁻¹ a temperatura y presión ambiente⁵⁶.

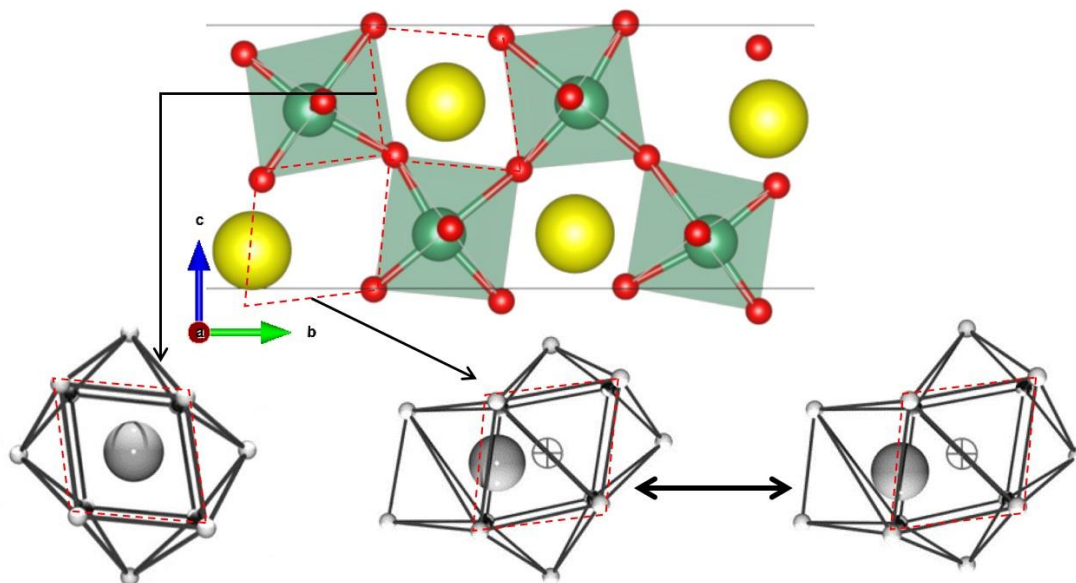


Figura 4. Ilustración del movimiento de átomos de Sr en la fase incommensurable FE1-ic para el compuesto $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ¹¹. Las esferas amarillas, verdes y rojas representan a los iones de Sr, Nb y O respectivamente. Los poliedros sombreados representan los grupos BO_6 . Las líneas rojas discontinuas describen al poliedro correspondiente de SrO_8 para una perovskita regular. Los círculos grises indican la posición ideal de los iones de Sr.

Si se asume $\delta = 0$, la fase correspondiente podría ser una ortorrómbica con grupo espacial $\text{Pbn}2_1$ (subsecuente a $\text{Cmc}2_1$ en otros compuestos como se muestra en la Tabla 2), con el doble del valor del parámetro de red a ⁵⁹. Se corrobora en este trabajo la posibilidad de trabajar con la fase $\text{Pbn}2_1$ (Figura 5) para estudiar ciertos aspectos estructurales de la primera fase incommensurable ($117 \text{ K} < T < 488 \text{ K}$).

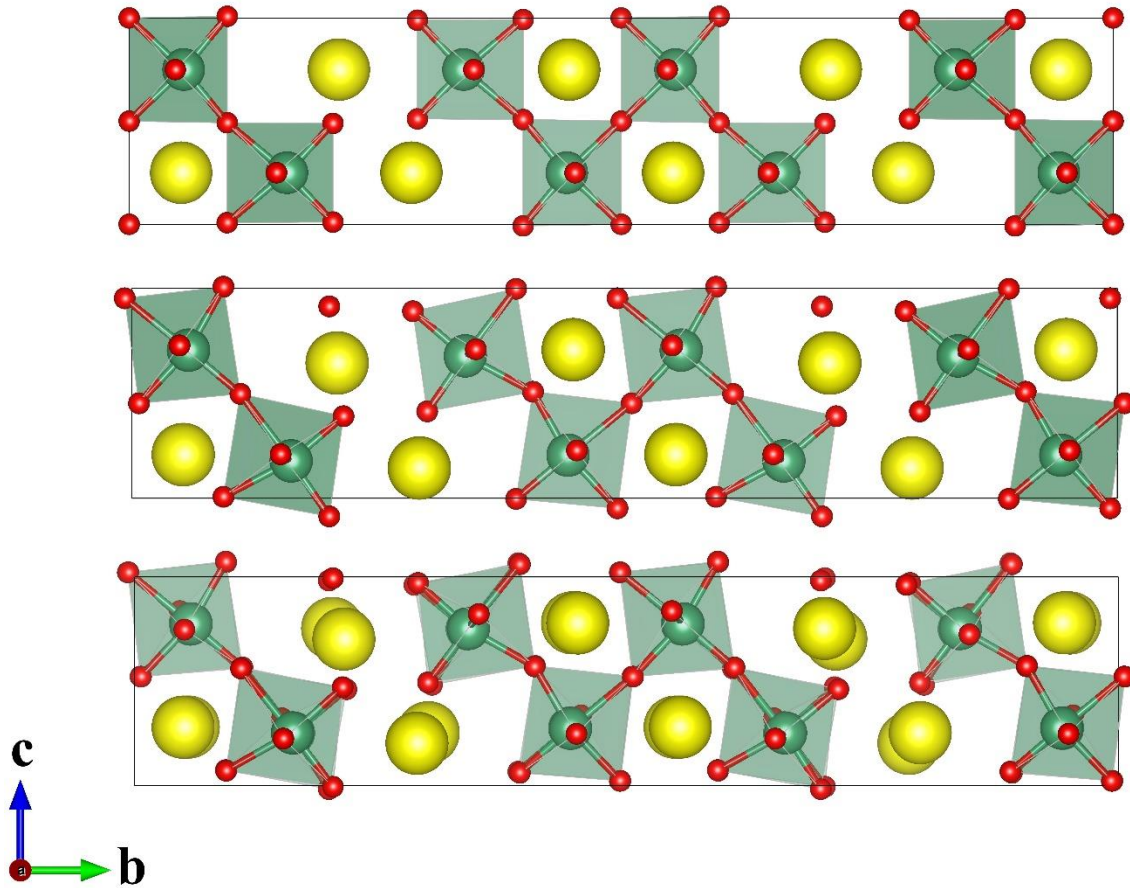


Figura 5. Sr₂Nb₂O₇ en las fases ortorrómbicas Cmc₂1 (PE), Cmc₂1 (FE1) y Pbn₂1 (FE2). Las esferas amarillas, verdes y rojas representan a los iones de Sr, Nb y O respectivamente. Los poliedros sombreados representan los grupos BO₆.

También, el Sr₂Nb₂O₇ se ha considerado como un material viable en aplicaciones termoeléctricas, debido a su baja conductividad térmica (κ) y alto coeficiente Seebeck (S)^{39,60} (donde se busca en estos materiales que la figura de mérito $ZT = TS^2\sigma/\kappa$ sea lo más grande posible). Sin embargo, el Sr₂Nb₂O₇ es un material con baja conducción eléctrica (σ) debido a su carácter dieléctrico. En este contexto, se ha investigado la sustitución de iones de Sr por La para producir la solución sólida Sr_{2-x}La_xNb₂O₇, que se ha reportado que aumenta σ y la figura de mérito ZT ^{39,60-62}, aunque poco esfuerzo se ha hecho para entender los cambios estructurales que presenta el compuesto al intercambiar los iones. En este trabajo se estudian estos cambios estructurales.

2.4 Síntesis

Los materiales cerámicos pueden ser sintetizados por una amplia variedad de métodos. La elección del método de síntesis puede llevarse a cabo por la elección del tipo de reacción, dimensionalidad del material resultante, estado termodinámico y estado cristalino deseado, que influirán directamente en la forma y funcionalidad de la muestra a obtener. Para los compuestos que son óxidos mixtos, como las perovskitas de fórmula general ABO_3 y afines, el método de síntesis más utilizado es el de reacción en estado sólido⁶³. Por lo mencionado anteriormente, se utilizó la reacción en estado sólido para sintetizar los compuestos de esta tesis.

En el método de síntesis por reacción en estado sólido, debido a la alta estabilidad y baja difusión de los precursores utilizados para la síntesis de materiales con estructura perovskita (que son por lo general óxidos metálicos) se necesitan temperaturas altas de síntesis (ejemplo de esto es el trabajo actual donde las síntesis de las muestras requirieron temperaturas de 1450 °C). La temperatura aumenta la difusión iónica de los reactivos. También, otros factores para aumentar la difusión iónica son la reducción de tamaño de los materiales utilizados (que aumenta la relación superficie/volumen y por lo tanto reduce las distancias de migración iónica) y mezclado homogéneo entre las sustancias precursoras. En el caso de la incorporación de impurezas químicas, esto incrementa rápidamente la entalpía y la posibilidad de separación de fases. Para obtener muestras homogéneas de una sola fase se tiene que tener en cuenta el límite de solubilidad de las diferentes especies atómicas en el sólido, por lo que se busca en los materiales con sustituciones iónicas que las especies implicadas sean similares y puedan ocupar posiciones cristalográficas equivalentes⁶³. En este método de síntesis, regularmente se añade un proceso de moldeado por presión para la subsecuente investigación de las muestras obtenidas.

2.5 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica de caracterización de los modos normales vibracionales de una muestra, donde estos son excitados por medio de un láser en un proceso de interacción inelástica con los electrones de la muestra. En esta interacción inelástica (que representa menos del 1% de la interacción de la luz con la materia) se excitan los electrones de la muestra (a estados virtuales) y la luz se reemite con un cambio en energía (expresado generalmente en número de onda), donde este cambio de energía da información sobre los modos normales vibracionales de la muestra y por lo tanto de la estructura. Si el cambio de energía es hacia frecuencias más bajas el efecto se conoce como Raman-stokes y si el cambio de energía es hacia frecuencias más altas el efecto se conoce como Raman-antistokes. Para que el modo vibracional sea activo en esta técnica se necesita que:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial q} \neq 0 \quad \text{Ec. (12)}$$

donde α es la polarizabilidad y q es el desplazamiento provocado por el modo vibracional⁶⁴. Los efectos anarmónicos en los fonones determinan los tiempos de vida de estos, que se observan experimentalmente en la forma y la anchura a la altura media de los picos en el espectro Raman. Las transiciones de fase pueden reflejarse por la discontinuidad de las derivadas de los modos vibracionales o con la desaparición gradual (efectos anarmónicos) de un fonón al cambiar la presión y/o temperatura⁶⁵.

2.6 Cristalografía de rayos X y Refinamiento Rietveld

La Cristalografía de rayos X es una técnica de caracterización estructural de muestras cristalinas, donde la interacción de los rayos X con la muestra causa la difracción de estos en diferentes direcciones. Como los rayos X interactúan directamente con los electrones de la muestra, el patrón de difracción está directamente relacionado con la densidad electrónica, que puede utilizarse para crear un modelo tridimensional de la posición promedio de los átomos en el cristal⁶⁶.

El refinamiento Rietveld es un método de ajuste del patrón de difracción medido con uno calculado, donde el ajuste se da mediante la variación de parámetros estructurales. Para realizar un refinamiento Rietveld se necesitan los datos estructurales de la muestra (valores de los parámetros de red, posiciones atómicas y grupo espacial para cada posible fase que se desee investigar) que pueden ser obtenidos por otros métodos. Este refinamiento puede darnos varios tipos de información sobre las muestras a estudiar, como es el análisis cualitativo de las fases estructurales presentes, tamaño de cristalito y cambios estructurales específicos de nuestra muestra (parámetros de red, cambio en posiciones atómicas y orientación preferencial). La orientación preferencial (en muestras policristalinas) se mide como:

$$P_K = (D^2 \text{Cos}^2(\theta_K) + D^{-1} \text{Sen}^2(\theta_K))^{-3/2} \quad \text{Ec. (13)}$$

donde θ_K es el ángulo entre el K-ésimo rayo difractado y los cristalitos de la muestra, y D es un parámetro a refinar⁶⁷. Para evaluar el modelo realizado por el refinamiento existen varios índices de acuerdo, donde uno de los más importantes es el índice de acuerdo ponderado (R_{wp})⁶⁸. Este índice emula a la desviación estándar (valores menores indican un mejor modelo) y los valores aceptados generalmente como un buen refinamiento son $R_{wp} < 20$ para muestras policristalinas y $R_{wp} < 10$ para muestras monocristalinas.

Capítulo 3. Metodología

3.1 Procedimiento computacional

3.1.1 Construcción de las fases paraeléctricas (PE)

Debido a la inaccesibilidad técnica para medir experimentalmente las fases de alta simetría de algunos compuestos de la familia Brandon-Megaw (temperaturas de transición arriba de los 1500 °C^{44,56}), se utilizó el programa “PSEUDO”⁶⁹ para crear estas fases para los compuestos aquí estudiados. El programa utiliza una fase de más baja simetría que la buscada y por medio de un algoritmo de desplazamiento de los átomos dentro de la estructura busca pseudosimetrías para lograr llegar a una estructura de más alta simetría que la inicial (que también cumpla con las relaciones de grupo subgrupo de las fases implicadas).

3.1.2 Construcción de las superceldas para $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ y $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$

Se utilizó la estructura de $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ en la fase $\text{Cmc}2_1$ (FE1) para construir superceldas con el reemplazo de ciertos iones de Sr por iones de La, que representan al compuesto de $\text{Sr}_{2-x}\text{Nb}_2\text{O}_7$, $x=0.0625$ y 0.125 (Figura 6). El tamaño de las superceldas ($a'=2a$ y $c'=2c$, 16 unidades fórmula por celda) fueron seleccionadas como la celda mínima para evitar configuraciones poco probables de distribución de los iones de La (línea de iones de La en el eje x o y). Si se considera una distribución homogénea de iones de La (la sustitución de un ion por lámina) y que existen 2 posiciones cristalográficas diferentes para la fase $\text{Cmc}2_1$ (FE1) se encuentran las siguientes diferentes combinaciones:

- a) 2 combinaciones para la sustitución de un ion (con composición $x=0.0625$), sitio interlaminar o intralaminar.
- b) 9 combinaciones para la sustitución de dos iones (con composición $x=0.125$), con 3 combinaciones para sitios interlaminares, 3 para sitios intralaminares y 3 para combinaciones mixtas de sitios inter e intralaminares.

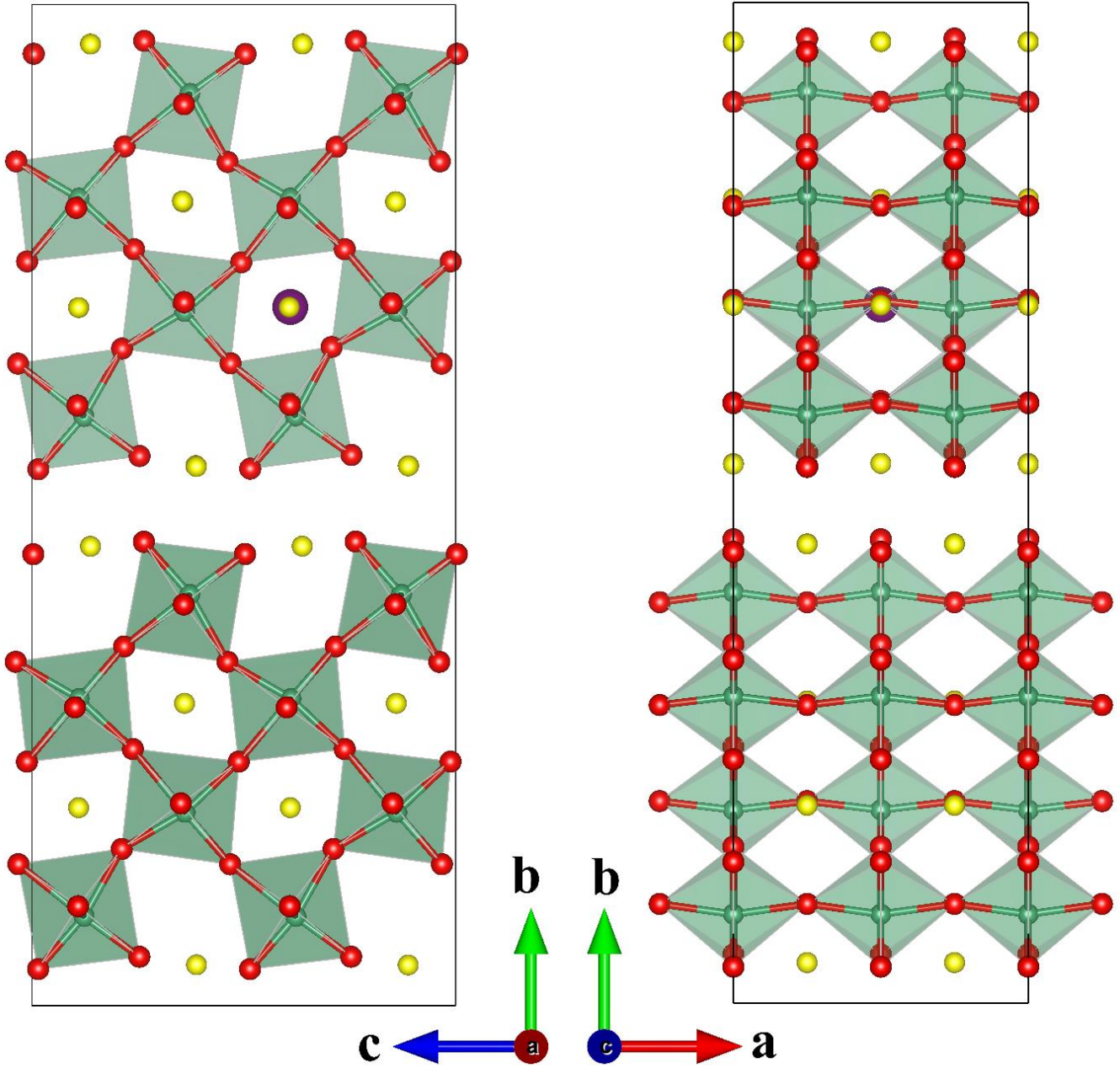


Figura 6. Representación de una supercelda de $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$ ($x=0.0625$) en la fase ortorrómbica $\text{Cmc}2_1$ (FE1). Las esferas amarillas, moradas verdes y rojas representan a los iones de Sr, La, Nb y O respectivamente. Los poliedros sombreados representa a los octaedros O_6 .

3.1.3 Teoría del Funcional de la Densidad

Los cálculos a primeros principios se realizaron usando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) como está implementado en el paquete de simulación “The Vienna Ab initio Simulation Package” (VASP, por sus siglas en inglés). La parte de simulación e intercambio se representó dentro de la aproximación de Gradiente Generalizado (GGA, por sus siglas en inglés) con parametrización de Perdew-Burke-Ernerhof para sólidos (PBEsol). Para representar los núcleos iónicos se utilizó el método de ondas planas aumentadas con proyectores (PAW, por sus siglas en inglés), resolviendo explícitamente para los siguientes electrones: Sr’s 4s, 4p y 5s (10e⁻); Nb’s 4p, 4d y 5s (13e⁻); and O’s 2s y 2p (6e⁻). Las funciones de onda electrónica se representaron en una base de onda plana truncada a 500eV. Para la integración de la zona de Brillouin se utilizó un enmallado tipo Monkhorst de 6×1×5 puntos k para las celdas ortogonales convencionales de los compuestos Brandon-Megaw con n=4 (44 átomos por celda) y enmallado de 3×1×5 puntos k para las superceldas con a’=2a (88 átomos por celda), enmallado de 3×1×3 puntos k para las superceldas con a’=2a y c’=2c (176 átomos por celda).

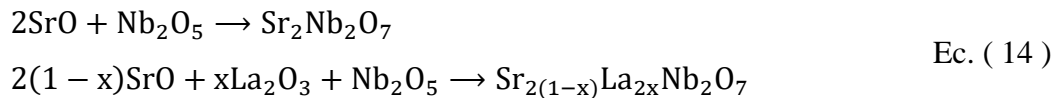
3.1.4 Pos procesamiento

Se utilizó el programa “VESTA”⁷⁰ para la simulación 3D y los análisis estructurales de los compuestos que se estudiaron en este trabajo de tesis. Para el análisis de la Densidad de Estados (DOS) se utilizó el programa “p4vasp”.

3.2 Procedimiento experimental

3.2.1 Síntesis de SNO y SLNO

Las soluciones sólidas de SNO (fórmula general $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$) y SLNO1 (fórmula general $\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Nb}_2\text{O}_7$) fueron preparadas por el método de reacción en estado sólido. Los reactantes utilizados fueron SrO (Sigma Aldrich 99.999%), Nb_2O_5 (Sigma Aldrich 99.99%) y La_2O_3 (Sigma Aldrich 99.999%). La mezcla y molienda de los reactivos se llevó a cabo en un mortero de ágata, donde los óxidos se utilizaron en cantidades estequiométricas para obtener ~1.5 g según las reacciones:



Posteriormente, la mezcla se colocó en un crisol de platino que se introduce en un horno de alta temperatura (Thermolyne 46100 con resistencias de calentamiento “SuperKhantal 33” y controlador de temperatura PID) para ser sinterizada con el siguiente programa de temperatura en atmosfera ambiente:

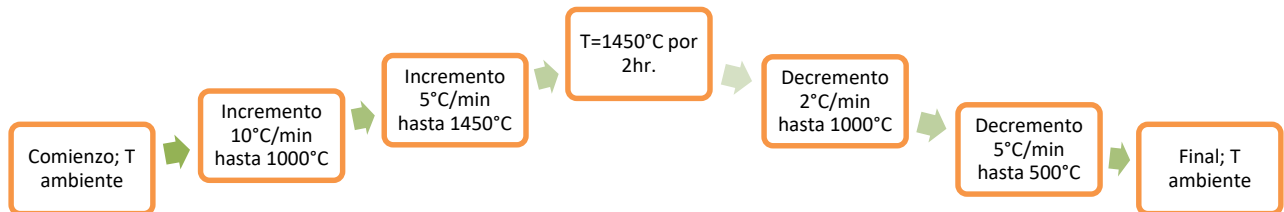


Figura 7. Programa de temperatura para la reacción en estado sólido y sinterizados.

El proceso anterior (molienda y sinterizado) se repite 3 veces para mejorar la mezcla y cristalinidad de la muestra final; también, se añade un proceso extra de prensado uniaxial antes de cada sinterizado, obteniendo muestras con forma final de pastilla policristalina. Además del proceso anterior, a un conjunto de las muestras de SNO se le aplicó un campo eléctrico de ~3

kV/cm perpendicular a la dirección de la presión aplicada durante el último proceso de prensado, para investigar una posible mejora en el ordenamiento de los cristalitas de la muestra final, a estas muestras las denominaremos como SNOE.

3.2.2 Caracterización

La identificación de las fases cristalinas de las muestras fue estudiada por la técnica de difracción de Rayos X en polvos con un difractómetro marca “PANalytical Empyrean”, en configuración Bragg-Brentano con radiación de Cu K α ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$) y detector “X’Celerator”, con tamaño de paso $2\theta=0.004^\circ$ (de 5° a 90°) y tiempo de paso de barrido de 43.1667 s. La toma de datos se hizo con un portamuestras en modo giratorio (16 rpm). La óptica incidente fue una rejilla “Soller slit 0.04 rad” y la óptica del detector fue una rejilla “Soller slit 0.04 rad”, con máscara de 6.6 mm y filtro de Níquel. Para las mediciones de termodifracción se utilizó un difractómetro marca “Bruker-AXS (Siemens) D5000” y una cámara de alta temperatura “Buhler”, la toma de la medición fue con radiación Cu K α ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$) y detector de centelleo de NaI con tamaño de paso $2\theta=0.03^\circ$ (de 5° a 55°) en el intervalo de temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ a $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Los refinamientos Rietveld de los patrones de difracción se procesaron con la ayuda del programa “X’Pert HighScore Plus v2.2b”, los parámetros estructurales (parámetros de red y posiciones atómicas) iniciales fueron las publicadas por Daniels, et al (PDF 05-001-0348)¹¹. Los parámetros a refinar fueron: ruido de fondo, factor de escala, factor de temperatura B, orientación preferencial, parámetros de red, y los perfiles u, v y w de ensanchamiento de la función pseudo-Voigt (que se utilizó para modelar los picos de difracción). La morfología de la superficie de las pastillas fue observada usando un microscopio electrónico de barrido “JSM-7800F JEOL” en el modo de electrones secundarios.

Las mediciones de los espectros Raman fueron medidas en dos espectrómetros. Para los espectros Raman con temperatura superior al ambiente, se utilizó un espectrómetro Raman marca “Jobin-Yvon T64000” equipado con detector CCD enfriado con nitrógeno líquido a -133.15 K y resolución espectral de 0.8 cm^{-1} . Las muestras fueron analizadas en el modo de retrodispersión con geometría $z(xy)z$ usando un láser de estado sólido de 532 nm y un objetivo marca “Olympus” de

amplificación 20X para focalizarlo. El calentamiento de las muestras fue hecho en una cámara inerte de nitrógeno, donde las muestras se dejaron estabilizar térmicamente durante 10 min a la temperatura preestablecida. La dependencia de la dispersión Raman con la presión a temperatura ambiente fue medida con el equipo de espectroscopía Raman marca “HORIBA Explora One micro-Raman” equipado con un monocromador de un solo paso, detector de CCD enfriado a -70°C y resolución espectral menor de 1 cm^{-1} , donde las muestras fueron analizadas en el modo de retrodispersión con geometría $z(xy)z$ usando un láser de estado sólido de 532 nm y 5 mW con un objetivo marca “Olympus” de amplificación 20X para focalizarlo. La presión fue generada usando una celda de yunque de diamante marca “Diacell®” modelo “CryoDAC-Mega” (representación esquemática en la Figura 8), donde se utilizó un disco metálico de BeCu (0.25 mm de grosor y 5 mm de diámetro) como ensamble entre los diamantes. La muestra se sumergió en un fluido hidrostático dentro de un orificio de $100\mu\text{m}$ perforado en el centro de la junta metálica y se ubicó de manera concéntrica sobre la cara de un diamante. Un grano monocristalino de rubí también se colocó junto con la muestra dentro del DAC para la calibración de la presión interna. El fluido de transmisión de presión hidrostática consistió en una solución de 16:3:1 de metanol, etanol y agua respectivamente. Debido a la policristalinidad de las muestras no se considera ninguna regla de selección particular para las mediciones de espectroscopia Raman.

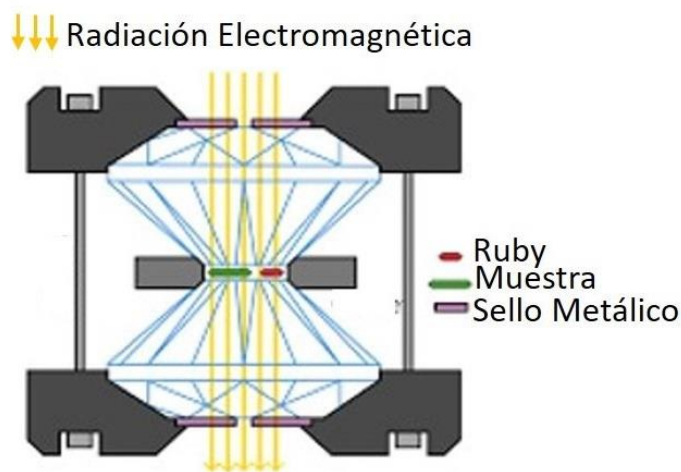


Figura 8 Representación de la cámara de presión utilizada en las mediciones Raman.

Los espectros Raman presentados en esta tesis están separados en dos regiones espectrales: la primera de 50 cm^{-1} a $\sim 150\text{ cm}^{-1}$ y la segunda de 200 cm^{-1} a $\sim 900\text{ cm}^{-1}$. La primera región se utiliza para una mejor visualización del fonón que se encuentra a $\sim 55\text{ cm}^{-1}$, que es responsable de la transición PE-FE1⁵⁶. También, debido a la fuerte dispersión Rayleigh producida por la composición granular de las muestras, solo se puede analizar de manera confiable la parte del espectro con número de onda mayor que 50 cm^{-1} , por lo que el fonón de $\sim 42\text{ cm}^{-1}$ responsable de la primera transición inconmensurable-conmensurable para el compuesto $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ⁵⁶ (Tabla 2) no está presente en nuestro análisis. Para la deconvolución del espectro se utilizaron funciones Lorentzianas con el uso del programa “fityk”.

Capítulo 4. Resultados y Discusión: Cálculos DFT de $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ y $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$

4.1 Inestabilidades de $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ en las fases PE, FE1 y FE2

Para los compuestos Brandon-Megaw con $n=4$ en la fase PE $\text{Cmcm}(63)$, encontramos 2 tipos distintos de movimientos integrados en un solo fonón suave (como se reportó para el compuesto $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7^{44}$) o como dos fonones suaves que están asociados con la transición PE-FE1 (Tabla 3), en ambos casos con representaciones irreducibles $B_{1u}(\Gamma)$. Un tipo de estos movimientos puede ser descrito como rotación de los octaedros con eje paralelo a la dirección $[100]_p$ (R_x) y el otro como desplazamientos en la dirección z de los iones A contra los oxígenos (D_{A-z}), ambos mostrados en la Figura 9, como un solo fonón para $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ y dos fonones para $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

Tabla 3. Resumen de las constantes de fuerza negativas κ_α para compuestos Brandon-Megaw $n=4$ en la fase paraeléctrica Cmcm (PE).

Fase	Descripción	Constantes de Fuerza κ_α (meV/Å ²)			
		$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	$\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	$\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	$\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$
Cmcm (PE)	R_x	-2.4	-3.1	-1.0	-0.4
	D_{A-z}	-0.9	-2.4		
	$R_{y\text{-intra}}$	-2.3	-3.7	-1.8	-1.6
	$R_{y\text{-inter}}$	-0.6	-1.5	--	--
	$R_{z\text{-intra}}$	-0.4	-2.8	--	--
	$R_{z\text{-inter}}$	--	--	--	--

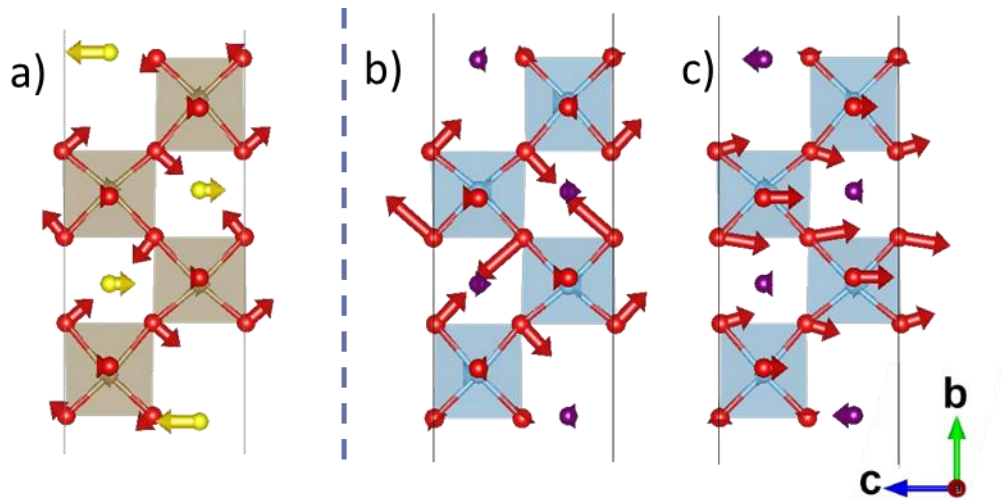


Figura 9. Representación de los fonones suaves para la fase Cmcm: a) $R_x + D_{Sr-z}$ en el compuesto $Sr_2Ta_2O_7$, b) R_x y c) D_{La-z} en el compuesto $La_2Ti_2O_7$. Las esferas moradas, amarillas, cafés, azules y rojas representan a los iones de La, Sr, Ta, Ti y O respectivamente. Los poliedros sombreados representa a los octaedros O_6 y las flechas representan el desplazamiento del respectivo ion.

Para la segunda transición de fase (FE1-FE2) se condensan dos fonones suaves, ambos con representación irreducible $A_u (X)$. Uno de estos fonones tiene movimiento de rotación de los octaedros interlaminares con eje paralelo a la dirección $[010]$ ($R_{y-inter}$) y desplazamiento de los iones A en z (D_{A-z}); y el otro tiene movimiento de rotación de los octaedros intralaminares con el mismo eje que el anterior ($R_{y-inter}$). Ambos fonones se representan en la Figura 10. En los casos reportados, los fonones con rotaciones R_x se condensan primero que las rotaciones R_y . Este comportamiento puede ser explicado por la diferencia de energía producida al rotar el mismo ángulo un octaedro, donde la inercia rotacional producida al aplicar R_x es aproximadamente 2.5 veces mayor que R_y (1.6 veces para un octaedro regular), implicando que R_x produce una inestabilidad mayor que R_y . También, se distingue la necesidad de dos fonones suaves $R_{y-inter}$ y $R_{y-intra}$, para lograr la transición FE2 ($Pbn2_1$) (comparando la Tabla 2 con la Tabla 3).

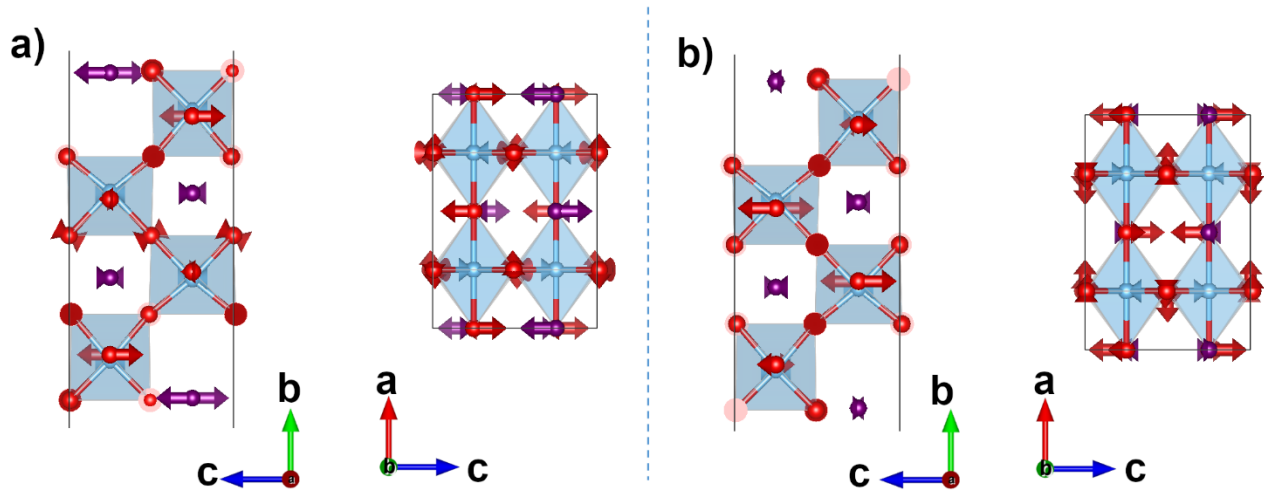


Figura 10. Representación de los fonones suaves para $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ en la fase Cmcm : a) $R_{y\text{-inter}} + D_{\text{La-z}}$ y b) $R_{y\text{-intra}}$. Las esferas moradas, azules y rojas representan a los iones de La, Ti y O respectivamente. Los poliedros sombreados representan a los octaedros O_6 y las flechas representan el desplazamiento del respectivo ion.

En específico para el compuesto $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, los resultados de las estructuras calculadas en las fases PE, FE1 y FE2 se encuentran en la Tabla 6 (“Apéndice 1. Tablas Suplementarias”) con diferencias de densidad de energía de $7.77 \text{ eV}/\text{\AA}^3$ entre la fase PE y FE1, y $3.18 \text{ eV}/\text{\AA}^3$ entre la fase FE1 y FE2. Las diferencias estructurales entre la estructura calculada y lo reportado experimentalmente para la fase FE1 son aceptables (menos de 2% de discrepancia en todos los parámetros de red). Para las otras fases, no se han reportado experimentalmente sus parámetros estructurales. En las fases FE1 y FE2 de este compuesto se encuentra solo un fonón suave para cada estructura. La fase FE1 todavía contiene la inestabilidad del fonón suave $R_{y\text{-intra}}$, con la adición de desplazamientos de los iones de Sr en el plano bc (Figura 11a). La fase FE2 no presenta ningún fonón suave de tipo R_y , pero contiene un fonón suave que consideramos relacionado con la primera fase incommensurable (Figura 11), donde el desplazamiento de los iones corresponde con los desplazamientos reportados para la primera fase incommensurable de $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (Figura 4).

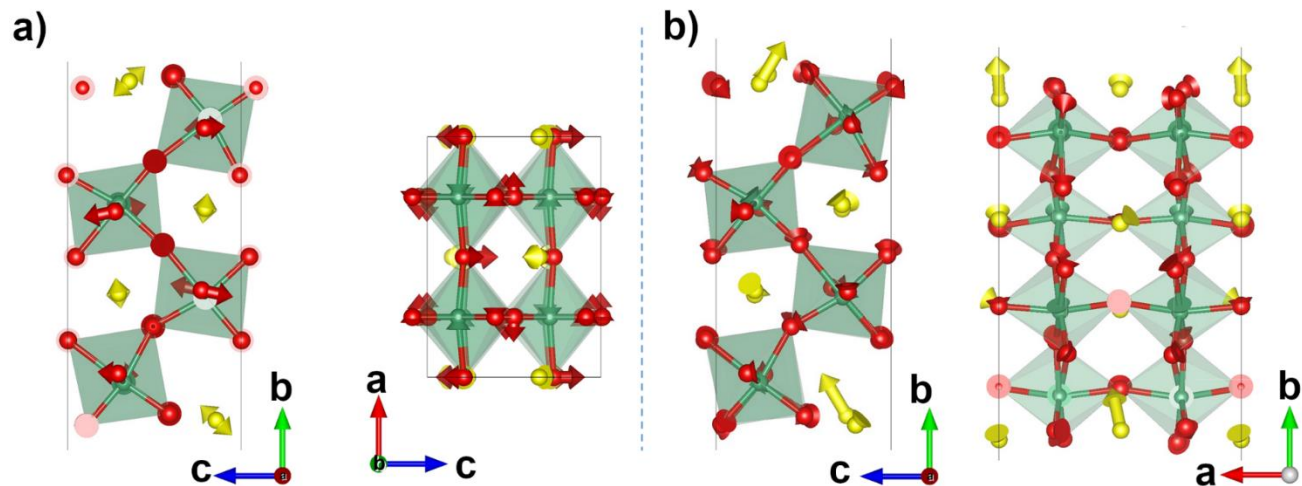


Figura 11. Representación de los fonones suaves para Sr₂Nb₂O₇: a) $R_{y\text{-inter}}+D_{\text{Sr-yz}}$ en la fase FE1 y b) $D_{\text{Sr-yz}}$ en la fase FE2. Las esferas amarillas, verdes y rojas representan a los iones de Sr, Nb y O respectivamente. Los poliedros sombreados representan a los octaedros O₆ y las flechas representan el desplazamiento del respectivo ion.

Además, se analizó la densidad de estados (DOS, por sus siglas en inglés) y su proyección sobre los orbitales atómicos (pDOS). En la Figura 12 se muestra la densidad de estados y su proyección sobre cada orbital para Sr₂Nb₂O₇, donde se observa que la banda de valencia (abajo del nivel de Fermi) está conformada en su mayoría por los orbitales de los iones O y el nivel más bajo de la banda de valencia está conformada por los orbitales de los iones Nb. Este comportamiento concuerda con lo reportado por otros autores y para otros compuestos de la familia Brandon-Megaw⁷¹⁻⁷⁵.

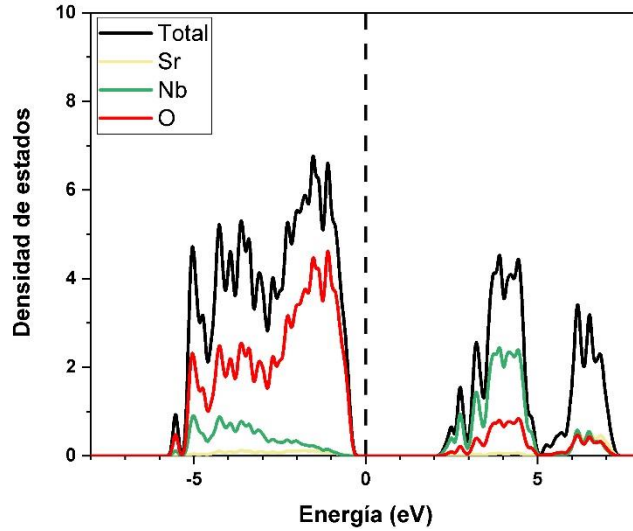


Figura 12. Densidad de estados y su proyección sobre cada orbital atómico para $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$. Las líneas discontinuas indican el nivel de Fermi. Todos los valores de las densidades de estados están multiplicados por 50 para una mejor visualización.

En la Figura 13 se muestran las proyecciones de la densidad de estados para cada orbital d de los iones Nb y sobre cada orbital atómico para los Nb interlaminares e intralaminares. Se observa que existen diferencias de energía entre los orbitales d de los iones Nb, donde el fondo de la banda de conducción está compuesto principalmente por la proyección sobre los orbitales que tienen relación con el eje cristalino a (d_{xy} y d_{xz}). También, se observa que los Nb intralaminares tienen una mayor densidad de estados al fondo de la banda de conducción que los Nb interlaminares. Estas diferencias de las densidades de estados (en los orbitales d y los Nb inter/intralaminares) se presentan para todos los óxidos mixtos analizados en esta sección y para todas las fases, debido a que esta anisotropía es intrínseca de la topología laminar de estos materiales.

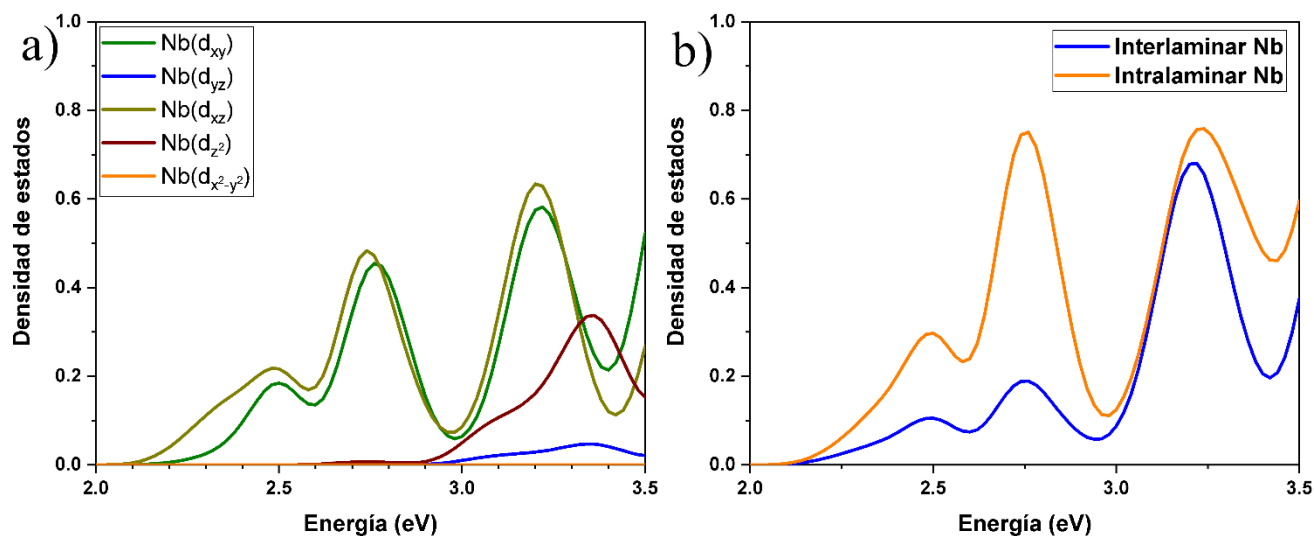


Figura 13. Proyección de la densidad de estados en a) cada orbital d de los iones Nb y b) cada ion Nb interlaminar e intralaminar en $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ en la fase FE ($\text{Cmc}2_1$). Todos los valores de las densidades de estados están multiplicados por 50 para una mejor visualización.

4.2 Transición de fase con presión hidrostática en $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$

La estabilidad estructural de $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ en las fases PE, FE1 y FE2 se investigó bajo presión hidrostática en el rango de 0 a 25 GPa ($T=0$ K). Las relaciones de compresibilidad relativa en los ejes cristalinos a , b y c son $\sim 1:4.5:2$, $\sim 1:5.5:3$, y $\sim 1:3:1.5$ para las fases PE, FE1 y FE2, respectivamente; con valores de módulo de compresibilidad de 117.0 y 147.8 GPa para la fase FE1 (rangos de 0-5 GPa y 7.5-12.5 GPa respectivamente), y de 121.8 y 159.8 GPa para la fase FE2 (rangos de 0-5 GPa y 7.5-12.5 GPa respectivamente). Estos valores están en buen acuerdo con los reportados para otros compuestos de la familia Brandon-Megaw ($\text{La}_n\text{Ti}_n\text{O}_{3n+2}$: relaciones de compresibilidad de $\sim 1:5:3$ y módulo de compresibilidad de 121(23) GPa para $n=4$ ⁴⁵ y relaciones de compresibilidad de $\sim 1:3:2$ y módulo de compresibilidad de 142.2(11) para $n=5$ ⁴⁶).

En la Figura 14 se muestra la diferencia de densidad de entalpía entre estas fases en función de la presión. A 0 GPa, la fase FE2 tiene la entalpía más baja, mientras que a presiones superiores a ~ 7.3 GPa (valor obtenido por regresión cuadrática), la fase FE1 tiene la menor entalpía, indicando que alrededor de esta presión ocurre una transición desde la fase FE2 hacia la fase FE1.

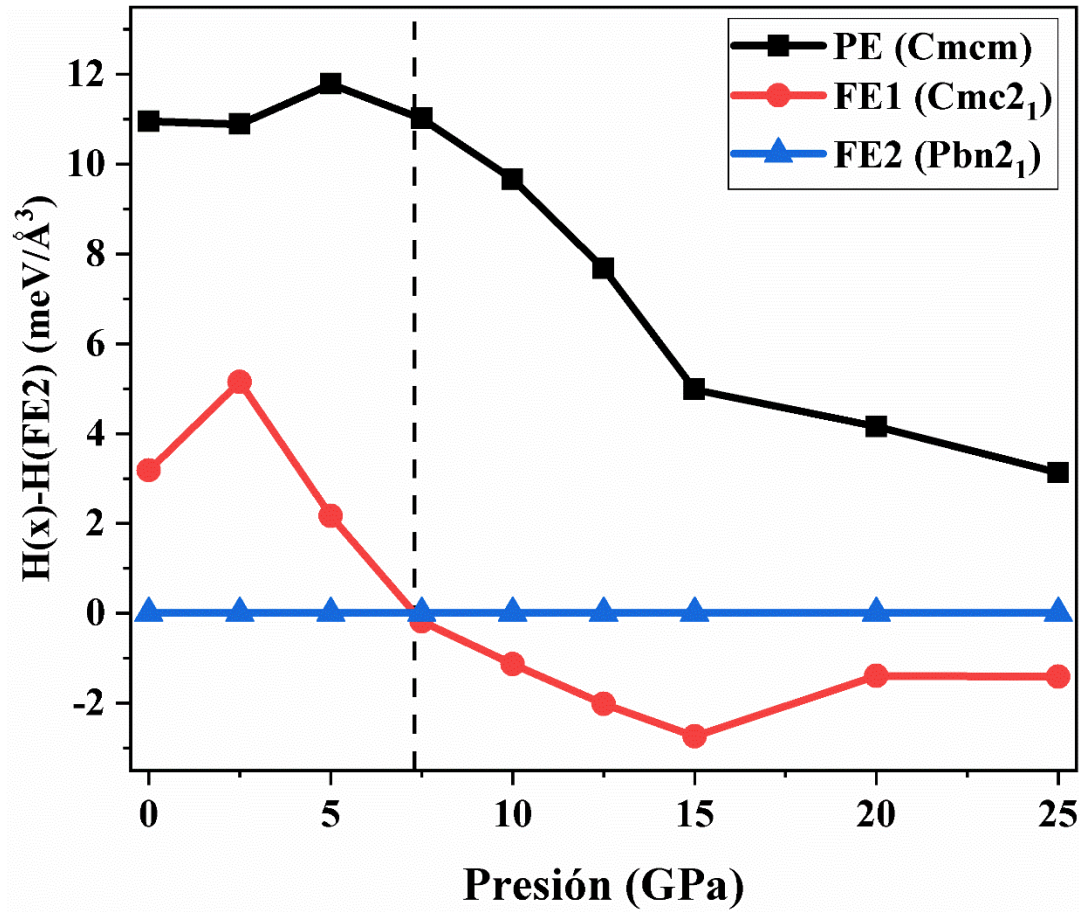


Figura 14. Diferencias de densidad de entalpía calculada para las fases PE (Cmcm), FE1 (Cmc2₁) y FE2 (Pbn2₁) a T=0 K para Sr₂Nb₂O₇. La línea a P=7.3 GPa indica la transición de fase FE2-FE1 ($\Delta H=0$).

Utilizando el mismo esquema de análisis que para la fase PE a 0 GPa, se investigan los fonones suaves presentes para la fase PE a 10 GPa. El fonón suave R_x+D_{Sr-z} presente a 0 GPa reduce los desplazamientos de los iones Sr (D_{Sr-z}) y mantiene las rotaciones de los octaedros (R_x), lo que implica que la ferroelectricidad del material tiene lugar a esta presión. También encontramos otros fonones suaves correspondientes a rotaciones tipo R_y de los octaedros intralaminares e interlaminares. Este tipo de fonones suaves no se condensan, posiblemente por una interacción anarmónica inducida por el estrés⁶.

También se analizó el comportamiento del fonón responsable de la transición PE-FE (f1) en el compuesto Sr₂Nb₂O₇ para las fases FE1 y FE2 para diferentes presiones hidrostáticas (Figura 15). Las pendientes para f1 son de 2.3 ± 1 y 3.2 ± 0.6 cm⁻¹/GPa en el rango de presión de 0 a 5 GPa

y estas pendientes cambian a 1.0 ± 0.3 y 1.0 ± 0.4 $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$ en el rango de presión de 7.5 a 12.5 GPa para la estructura FE1 ($\text{Cmc}2_1$) y FE2 ($\text{Pbn}2_1$) respectivamente. Para ambas estructuras, el cambio más notable en f_1 al aumentar la presión es la reducción y cambio del ángulo de desplazamiento de los iones interlaminares de Sr, donde el ángulo cambia a ser casi paralelo a la dirección [001]. La presión hidrostática reduce el espacio interlaminar, que a su vez induce a los iones interlaminares de Sr a estar más cerca de su posición ideal representada en la Figura 4.

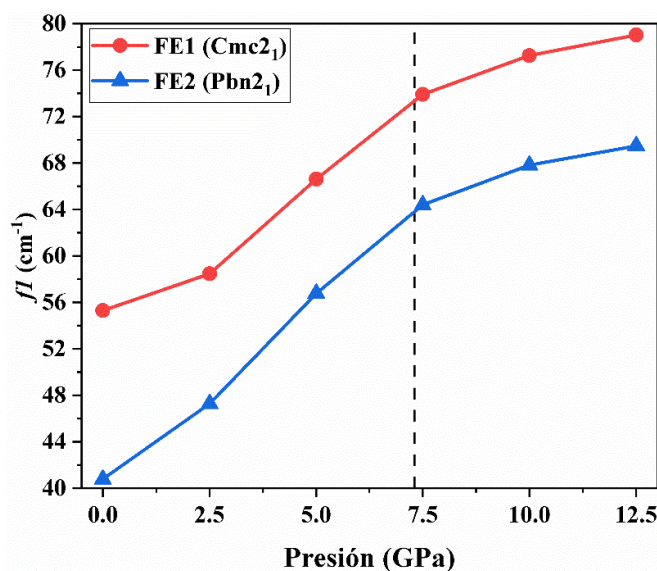


Figura 15. Frecuencias calculadas para el fonón responsable de la transición PE a FE1 (f_1) en función de la presión para las fases $\text{Cmc}2_1$ (FE1) y $\text{Pbn}2_1$ (FE2) para $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$. La línea discontinua a $P=7.3$ GPa indica la transición de fase FE2-FE1 ($\Delta H=0$).

Estructuralmente, se notan dos comportamientos diferentes entre los octaedros interlaminares e intralaminares al aumentar la presión, donde en los interlaminares crece la desviación estándar de los ángulos interplanares de cada octaedro ($\sigma(\phi)$) y por lo tanto la distorsión del octaedro, y en los intralaminares el comportamiento es inverso a los interlaminares. Estas diferencias en comportamiento pueden ser explicadas por la topología laminar del compuesto, donde los octaedros interlaminares no se encuentran fuertemente ligados a otro octaedro y por lo tanto tienen mayor libertad de deformación.

4.3 Superceldas de $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$ ($x=0.0625$ y 0.125)

Para las superceldas calculadas de composición química $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$ ($x=0.0625$ y 0.125), las diferencias de densidades de energía (ΔE) y parámetros de celda (Δa , Δb y Δc) para cada composición y combinación de la sección “3.1.2 Construcción de las superceldas para $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ y $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$ ” se presentan en la Tabla 4, donde se toma como parámetro inicial el valor calculado de $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ en la fase FE1. La menor energía se genera en las combinaciones con los iones de La en posiciones interlaminares, esto indica una ocupación preferencial hacia estos sitios dentro de la estructura. También, en esta combinación interlaminar se muestra una disminución de los parámetros de red b y c . Experimentalmente, se ha reportado que solo el parámetro de celda b se reduce al aumentar la composición x en los compuestos $\text{Sr}_{n-x}\text{La}_x\text{Nb}_n\text{O}_{3n+2}$ ($n=4$ y 5)³⁶, donde este comportamiento estaría de acuerdo con el resultado presentado en la Tabla 4 para las combinaciones interlaminares, donde se reducen.

Tabla 4. Diferencias de densidad de energía (ΔE) y parámetros de celda (Δa , Δb y Δc) entre $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$ ($x=0.0625$ y 0.125) y $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ para los tres tipos de combinaciones de las superceldas de la sección “3.1.2 Construcción de las superceldas para $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ y $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$ ”.

Composición (x)	Parámetro	Interlaminar	Intralaminar	Inter/Intralaminar
	$\Delta E(\text{meV}/\text{Å}^3)$	-0.37	-0.28	--
0.0625	$\Delta a(\text{Å})$	0.0045	0.0045	--
	$\Delta b(\text{Å})$	0.0984	0.0984	--
	$\Delta c(\text{Å})$	-0.0233	-0.0233	--
0.125	$\Delta E(\text{meV}/\text{Å}^3)$	-5.31 ± 0.06	-1.88 ± 0.14	-3.46 ± 0.38
	$\Delta a(\text{Å})$	0.0120 ± 0.0004	0.0040 ± 0.0033	0.0099 ± 0.0007
	$\Delta b(\text{Å})$	-0.0118 ± 0.0033	0.1001 ± 0.0086	0.0435 ± 0.0035
	$\Delta c(\text{Å})$	-0.0309 ± 0.0002	-0.0144 ± 0.0077	-0.0267 ± 0.0012

Además, se analizó la densidad de estados (DOS) y su proyección sobre los orbitales atómicos (pDOS), donde la estructura de bandas de la densidad electrónica (Figura 16a) es análoga a la de $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (Figura 12) y con otras estructuras de la familia Brandon-Megaw⁷⁶⁻⁷⁸, y la carga inducida por la sustitución de iones es distribuida hacia los octaedros NbO_6 para ambas composiciones. En la Figura 16b podemos observar que existen diferencias de energía entre los orbitales d de los iones Nb, similares a las de $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (Figura 13a), que están relacionadas con la anisotropía de conducción electrónica (relación de $\sim 200:1:\sim 10$ para la conductividad eléctrica en los ejes cristalinos a , b y c para las composiciones con $x=0.2$ y 0.4 ^{8,39,40}), donde el fondo de la banda de conducción está compuesto principalmente por la proyección sobre los orbitales que tienen relación con el eje cristalino a (d_{xy} y d_{xz}). No se encontraron diferencias significativas entre las diferentes combinaciones de estructuras (La en posiciones interlaminar, intralaminar e inter/intralaminar).

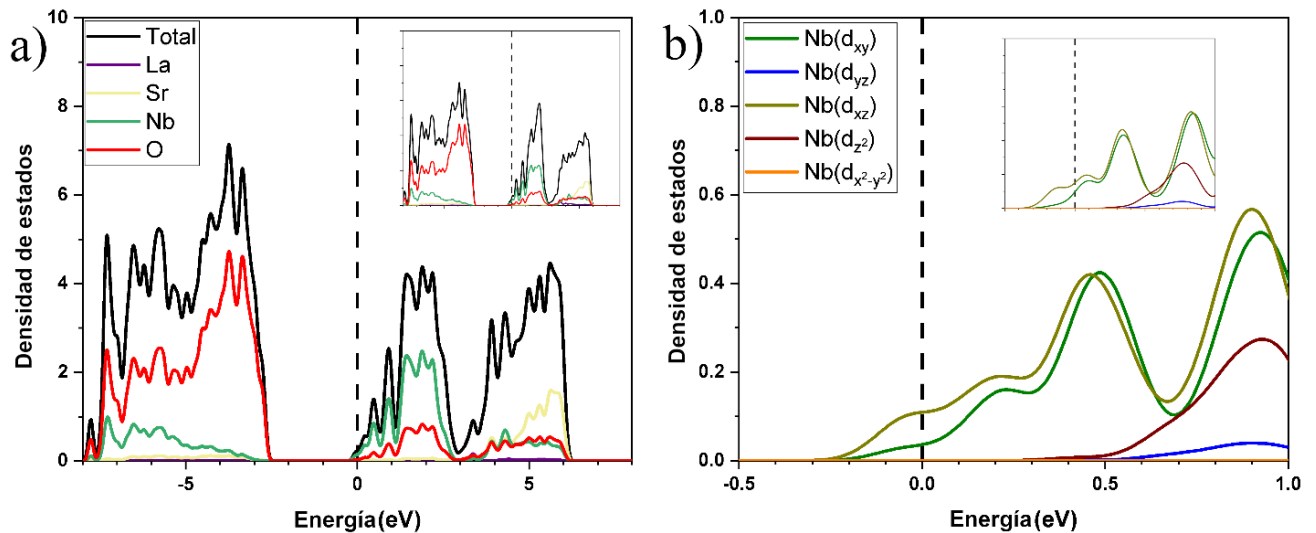


Figura 16. a) Densidad de estados y su proyección sobre cada orbital atómico para $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$ ($x=0.0625$), y b) Proyección de la densidad de estados en cada orbital d de los iones Nb para $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$ ($x=0.0625$). Las inserciones son las gráficas respectivas para $x=0.125$ y las líneas discontinuas indican el nivel de Fermi. Todos los valores de las densidades de estados están multiplicados por 50 para una mejor visualización.

La variación de los orbitales d de los iones Nb con la aplicación de presión hidrostática se muestra en la Figura 17. Se nota un pequeño incremento en la densidad de estados en las energías que se encuentra debajo del nivel de Fermi para los orbitales d_{xy} y d_{xz} , y por lo tanto se espera que la conductividad eléctrica también aumente con la aplicación de la presión, como ocurre con otros compuestos tipo perovskita⁷⁹. Asimismo, los otros orbitales d (relacionados con la conductividad eléctrica para los ejes cristalinos b y c) tienen pequeños cambios comparados con su estructura de bandas a 0 GPa, pero no suficientes para llegar a tener una energía menor o igual que el nivel de Fermi y por lo tanto se espera que persista la anisotropía de la conductividad eléctrica para estos compuestos. Los módulos de compresibilidad calculados son 104 ± 4 GPa (P=0 a 5 GPa) y 137 ± 2 GPa (P=5 a 10 GPa) para la composición con $x=0.0625$, 107 ± 2 GPa (P=0 a 5 GPa) y 147 ± 6 GPa (P=5 a 10 GPa) para la composición con $x=0.125$. Para presiones bajas (P=0 a 5 GPa) se obtiene un módulo de compresibilidad similar a los compuestos con $n=4$ antes mencionados (sección 4.2 Transición de fase con presión hidrostática en $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$). Para presiones altas (P=5 a 10 GPa) se nota un aumento en el módulo de compresibilidad (como aumento de la resistencia a la compresión) con respecto a la fase sin iones de La ($\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$), que se puede deber a una mayor repulsión electrostática entre los octaedros debido a la carga electrónica adicional introducida por los iones La; este aumento es comparable con la diferencia de valores entre los compuestos $\text{La}_n\text{Ti}_n\text{O}_{3n+2}$ ($n=4$ y 5).

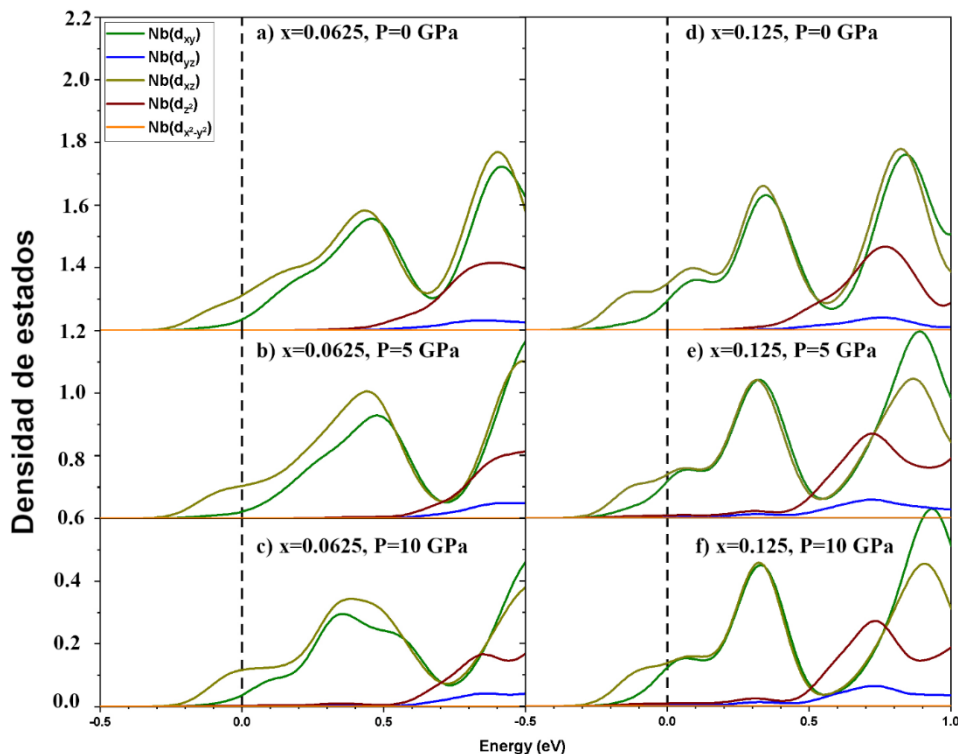


Figura 17. Proyección de la densidad de estados en cada orbital d de los iones de Nb para $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$ ($x=0.0625$ y 0.125) a 0, 5 y 10 GPa. Las líneas discontinuas indican el nivel de Fermi. Todos los valores de las densidades de estados están multiplicados por 50 para una mejor visualización.

En la Figura 18 se muestra la proyección de la densidad de estados para los átomos de Nb interlaminares e intralaminares, donde se observa que los Nb intralaminares tienen una mayor densidad abajo del nivel de Fermi que los Nb interlaminares, teniendo una situación análoga a lo mostrado para $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (Figura 13b). Esta mayor densidad (equivalente a una mayor carga eléctrica para $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$) induce una disminución en la distorsión de los octaedros NbO_6 , que se muestra al comparar las composiciones con $x=0$, 0.6125 y 0.125 (también entre los Nb interlaminares e intralaminares de cada composición). Lo anterior se demuestra al comparar la desviación estándar de los ángulos interplanares de cada octaedro ($\sigma(\phi)$), donde se tienen $\sigma(\phi)=7.16^\circ$ (intralaminar) y 6.73° (interlaminar), $\sigma(\phi)=6.93^\circ$ (intralaminar) y 6.49° (interlaminar), y $\sigma(\phi)=6.78^\circ$ (intralaminar) y 5.85° (interlaminar) para las composiciones con $x=0$, 0.6125 y 0.125, respectivamente (con $\sigma(\phi)$ promedios para $x>0$).

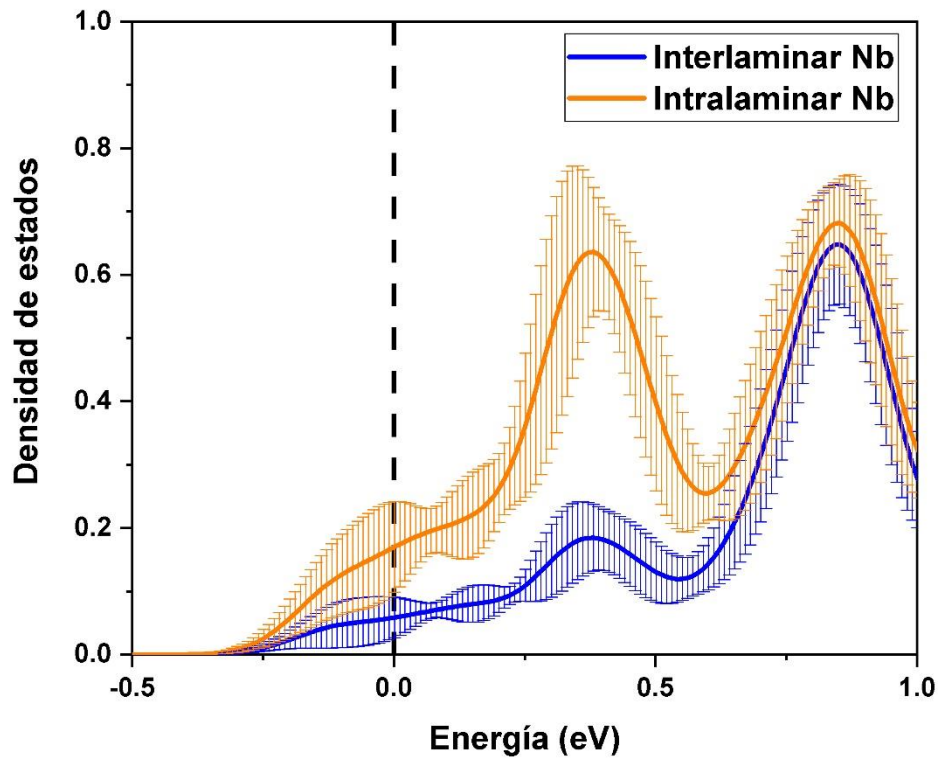


Figura 18. Promedios (línea continua) y barras de error de las proyecciones de las densidades de estados de todos los iones de Nb interlaminares e intralaminares en $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$ ($x=0.125$) a 0 GPa para una combinación de supercelda con los iones de La en posiciones interlaminares. La línea discontinua indica el nivel de Fermi. Todos los valores de las Densidades de estados están multiplicados por 50 para una mejor visualización.

Capítulo 5. Resultados y Discusión: estructura cristalina, microestructura y espectroscopia Raman

5.1 Estructura cristalina y microestructura

5.1.1 SNO y SNOE

Los patrones de difracción de rayos X (XRD) de las muestras producidas por los procesos descritos en la sección “3.2.1 Síntesis de SNO y SLNO”, de composición química $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, sin y con la aplicación de un campo eléctrico externo (SNO y SNOE, respectivamente) se muestran en la Figura 19. Las posiciones de los picos para las dos muestras coinciden bien con lo reportado para el compuesto $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ en la fase ortorrómbica $\text{Cmc}2_1$ (PDF 05-001-0348); no se encontraron fases secundarias y todos los picos fueron indexados de acuerdo a este grupo espacial (Tabla 7, “Apéndice 1. Tablas Suplementarias”).

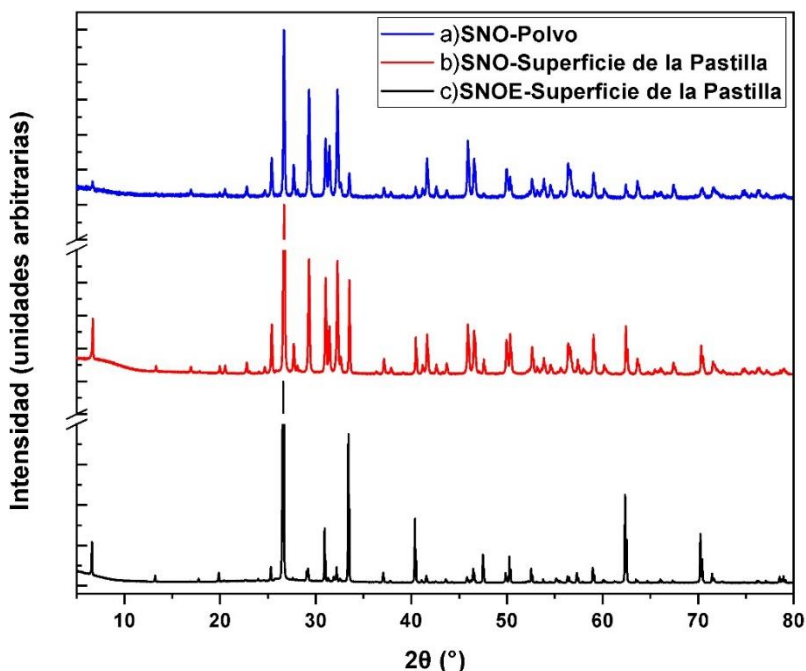


Figura 19. Patrones de difracción de rayos X de a) SNO-Polvo, las superficies de las pastillas b) SNO y c) SNOE.

Las diferencias en intensidades relativas de los picos se deben a la orientación preferencial que presentan las muestras, inclusive en mediciones con polvo tamizado, el pico más intenso para todas las muestras se encuentra en $2\theta=26.6^\circ$, que corresponde al plano (080). Debido a la fácil orientación en el eje *b* (paralelo al vector normal de crecimiento laminar) de las muestras al aplicar presión uniaxial, se midieron difractogramas de las pastillas para SNO y SNOE (Figura 19b y c). Los picos que aumentan en intensidad en SNOE (comparados a SNO) son aquellos que corresponden a planos (0*b*0) y están cercanos en distancia (menos de $\sim 2\text{\AA}$) al plano (080), representados en la Figura 20. Estos cambios en SNOE son debidos a una mejora en la orientación de los microcristalitos de la muestra, que son formados durante el proceso de crecimiento y sinterizado, inducido por la aplicación del campo eléctrico externo.

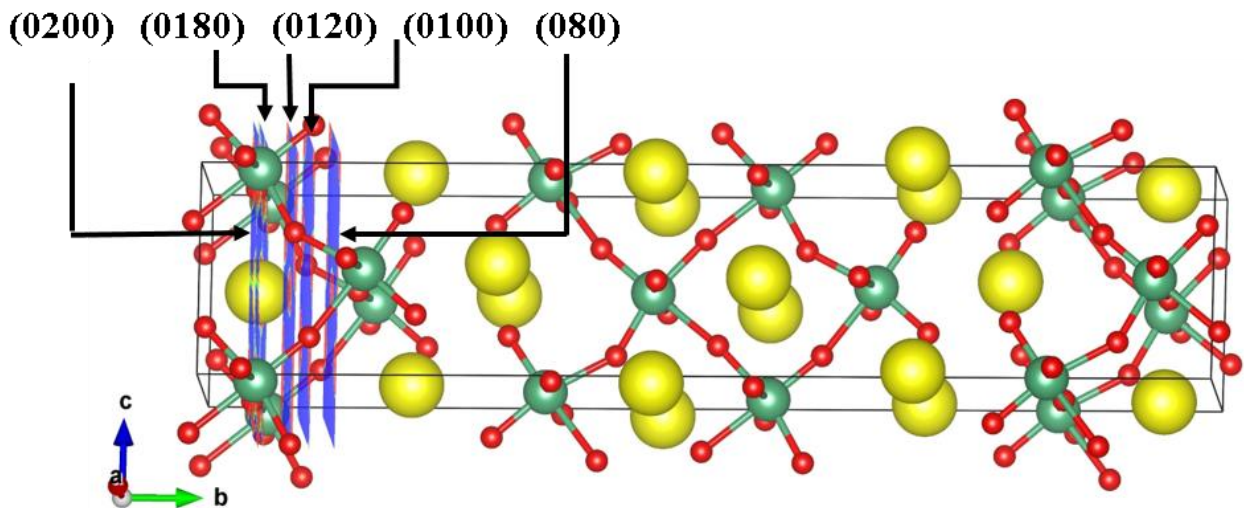


Figura 20. Representación de los planos cristalinos (0 20 0), (0 18 0), (0 12 0), (0 10 0) y (0 8 0) para Sr₂Nb₂O₇ en la fase Cmc₂₁. Las esferas amarillas, verdes y rojas representan a los iones de Sr, Nb y O respectivamente.

Se realizó termodifracción de rayos X (T-XRD) en el rango de T ambiente a 500 °C en la muestra de SNOE para encontrar posibles cambios en la dependencia térmica de la estructura con respecto a SNO (Figura 21). El comportamiento estructural al cambiar la temperatura en el rango medido no muestra anomalías (como transiciones de fase) y el coeficiente de dilatación termica se

determinó como $\alpha=3.37 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ (Figura 21e), que concuerda con el reportado por otros autores⁵². Estos resultados muestran que SNOE tiene un comportamiento general (dependiente de la temperatura) similar a SNO, y que las diferencias estructurales entre ambas muestras son pequeñas, como lo es la transición inconmensurable mostrada en la Tabla 2, que tampoco fue posible detectar por esta técnica en estas condiciones.

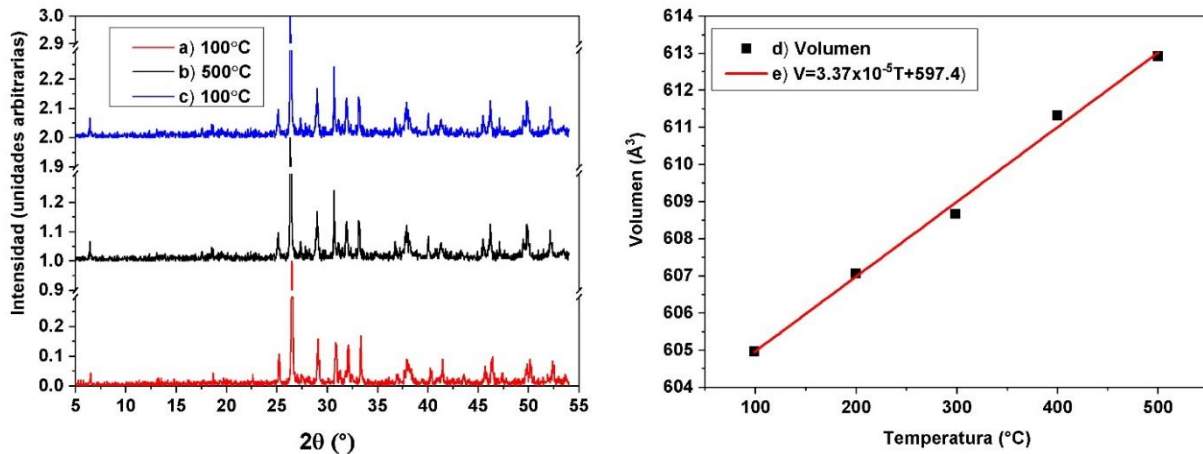


Figura 21. Patrones de difracción de rayos X de la muestra SNOE en a) calentamiento a 100 °C, b) 500 °C y c) enfriamiento a 100 °C. d) Volumen calculado para la muestra SNOE y e) Ajuste lineal de la dependencia del volumen con la temperatura.

La morfología de las muestras SNO y SNOE presenta cristalitas en forma de placas (Figura 22), donde el vector normal de la superficie de la placa es paralelo al eje *b* (Figura 20). La aplicación del campo eléctrico en la muestra SNOE produjo cristalitas de tamaño mayor, que se observan (en promedio) con un orden de magnitud más grande comparados con SNO.

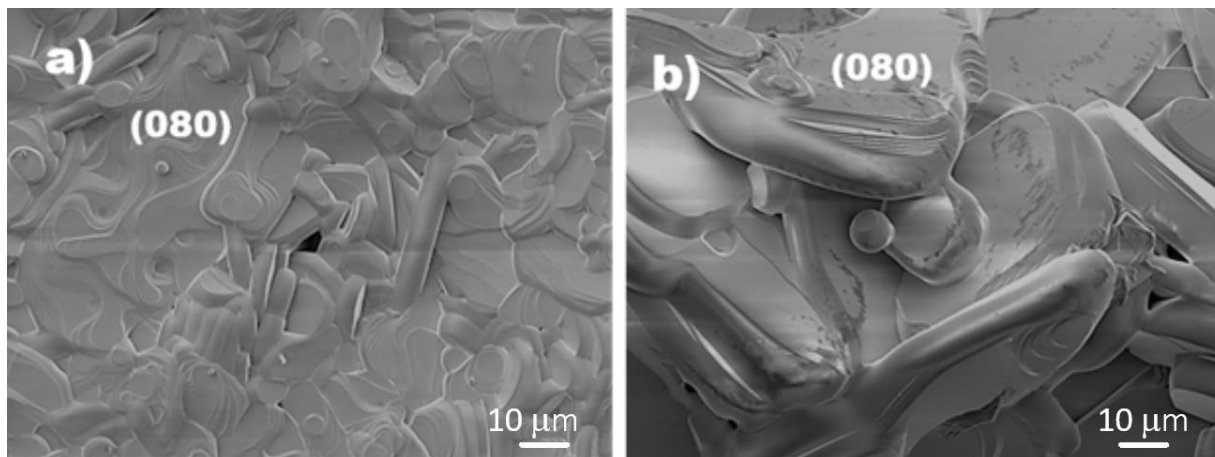


Figura 22. Micrografías SEM de las muestras a) SNO y b) SNOE, ambas con amplificación de x600.

5.1.2 SLNO1

El patrón de difracción de rayos X (XRD) de la muestra preparada por el proceso descrito en la sección “3.2.1 Síntesis de SNO y SLNO”, de composición química $\text{Sr}_{1.9}\text{La}_{0.1}\text{Nb}_2\text{O}_7$ (SLNO1) se muestra en la Figura 23a. Las posiciones de los picos para SLNO1 coinciden bien con lo reportado para el compuesto $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ en la fase ortorrómbica $\text{Cmc}2_1$ (PDF 05-001-0348); no se encontraron fases secundarias.

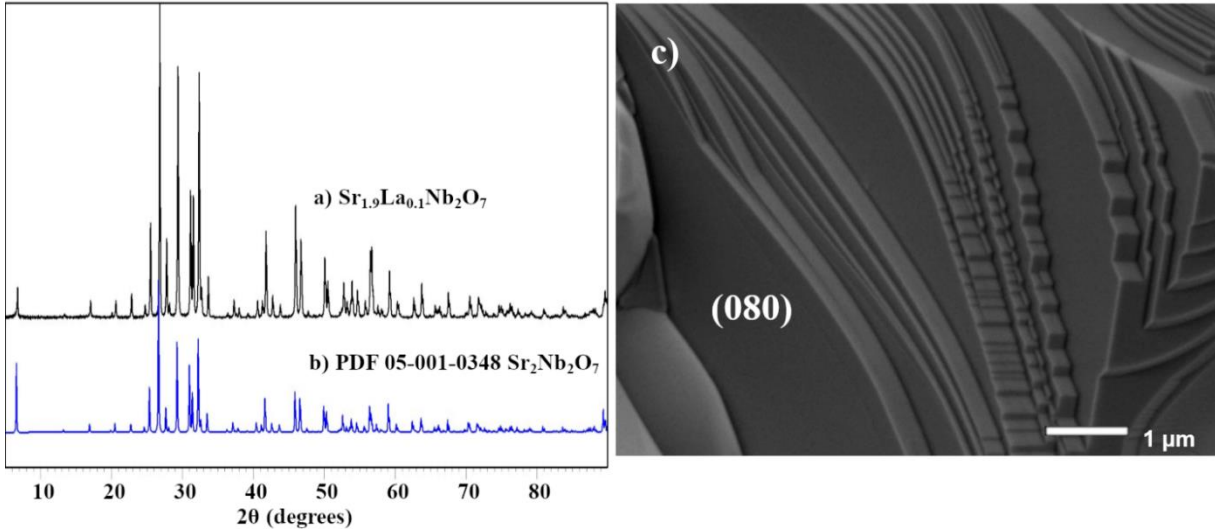


Figura 23. Patrón de difracción de rayos X de a) SLNO1 y b) PDF 05-001-0348 $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ con orientación preferencial en el plano (080). c) Micrografías SEM de las muestra SLNO1 con amplificación de x1600.

Por medio de un refinamiento Rietveld, se obtuvieron los parámetros de red mostrados en la Tabla 5 para las muestras SNO y SLNO1 (con índices de acuerdo $R_{wp}=13.28(3)$ y $11.25(4)$, respectivamente), donde la disminución del parámetro de celda b en la muestra SLNO1 concuerda con lo reportado para otras composiciones $\text{Sr}_{n-x}\text{La}_x\text{Nb}_n\text{O}_{3n+2}$ ($n=4$ y 5)³⁶ y lo descrito en la sección “4.3 Superceldas de $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$ ($x=0.0625$ y 0.125)” para combinaciones interlaminares. También, dentro del refinamiento Rietveld se obtuvo el mejor R_{wp} al expresar una preferencia de sitio cristalino de los La hacia la posición interlaminares, lo que está en buen acuerdo con los resultados mostrados en la sección antes mencionada.

Tabla 5. Parámetros de red de $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ monocristal¹¹, SNO, SLNO1 y SLNO4.

Parámetro de celda	$\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ monocristal ¹¹	SNO	SLNO1	SLNO4 ³⁶
$a(\text{Å})$	3.9544(7)	3.9552(8)	3.9599(1)	3.99
$b(\text{Å})$	26.767(6)	26.7843(6)	26.7433(5)	26.56
$c(\text{Å})$	5.6961(8)	5.7033(1)	5.6968(1)	5.65

5.1 Espectroscopia Raman

5.1.1 SNO y SNOE

5.1.2.1 Espectro Raman dependiente de la temperatura

En la Figura 24a se presentan los espectros Raman para la muestra SNO a diferentes temperaturas, los cuales concuerdan con otros espectros reportados^{13,52,56,80}. Las posiciones de los fonones se encuentran en la Tabla 8 (“Apéndice 1. Tablas Suplementarias”). Los picos más prominentes a temperatura ambiente tienen frecuencias de 57.9, 64.2 101.5, 137.4, 229.0 y 846 cm^{-1} . Para SNOE (Figura 24b), los espectros Raman son similares con respecto a los de SNO (las posiciones de los fonones se encuentran en la Tabla 9, “Apéndice 1. Tablas Suplementarias”) y la mayoría de los fonones de SNO se muestran también en SNOE. Debido a la orientación preferencial que muestra SNOE, se aplican parcialmente las reglas de selección en el espectro Raman y por lo tanto cambian las intensidades con respecto a SNO. Para ambos compuestos, la mayoría de los fonones muestran un corrimiento a frecuencias más bajas al incrementar la temperatura.

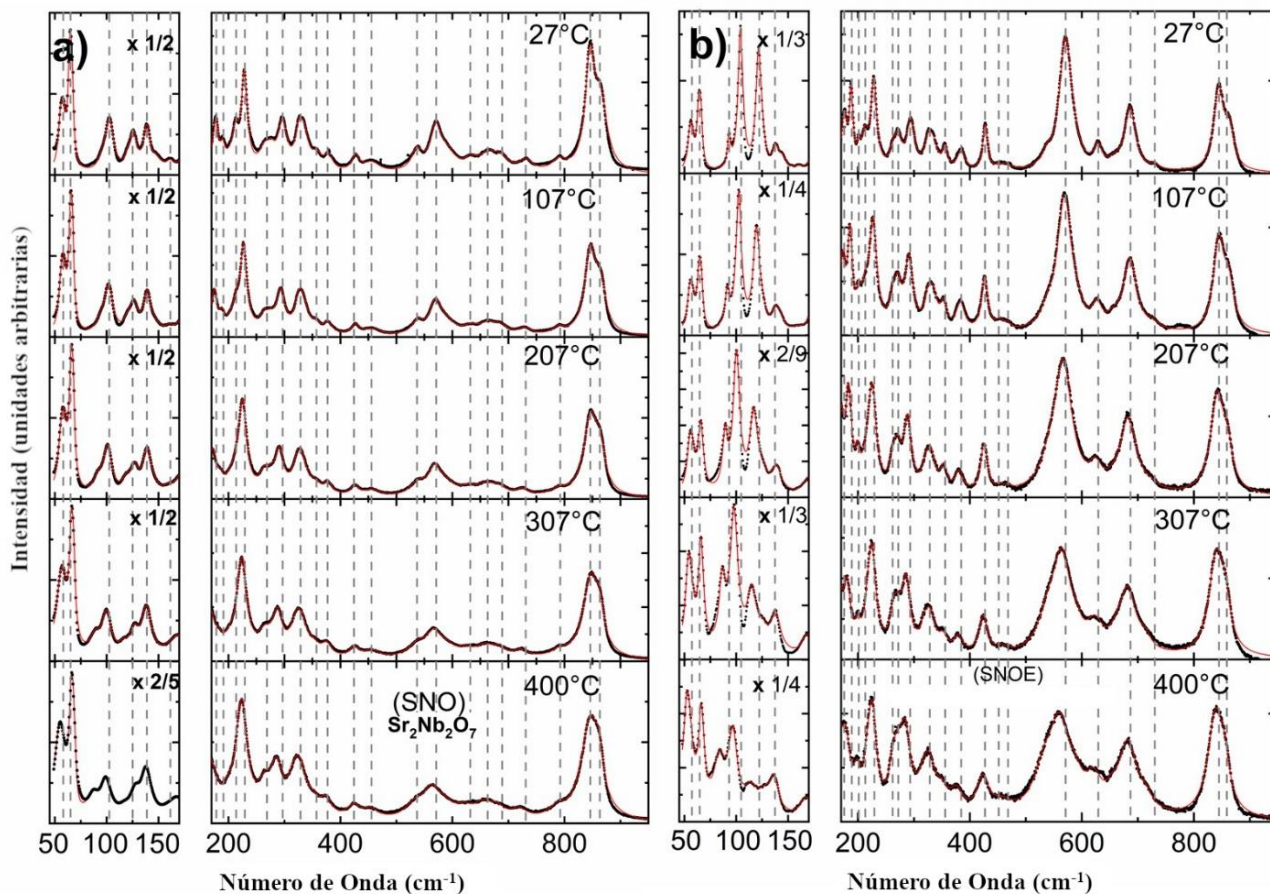


Figura 24. Espectros Raman de las muestras a) SNO y b) SNOE a diferentes temperaturas. Los espectros se tomaron desde temperatura ambiente hasta 400 °C. Las líneas rojas representan el ajuste realizado considerando 35 fonones. Las líneas grises discontinuas indican los fonones directamente visibles.

El fonón f7 en SNOE tiene un aumento mayor en la intensidad relativa con respecto a SNO. Otra diferencia importante es la desaparición de este a $T=488 \pm 5$ °C (Figura 25). Esta temperatura no coincide con ninguna transición de fase reportada para $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$. Este resultado puede estar ligado a una transición de fase en esta temperatura, que no se observa en la muestra de SNO, y por lo tanto puede estar ligada a un ordenamiento originado por la aplicación del campo eléctrico durante la síntesis de SNOE.

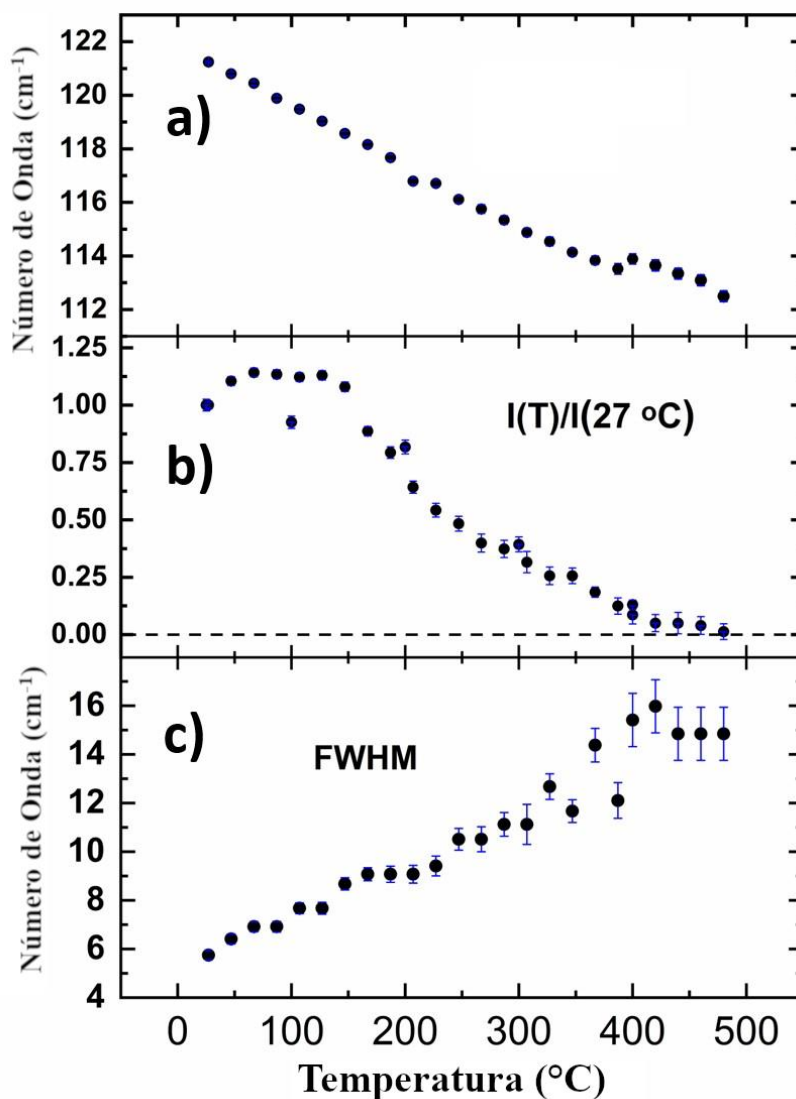


Figura 25. Gráficos de la dependencia de la temperatura del fonón f7 para SNOE. a) Frecuencia, b) Intensidad relativa con respecto a la ambiente y c) Anchura a la altura media.

En la Figura 26 se presenta la dependencia de las frecuencias de algunos fonones con respecto a la temperatura para las muestras SNO y SNOE. Las pendientes obtenidas por regresión lineal para los fonones de SNO y SNOE se encuentran en la Tabla 8 y Tabla 9 (“Apéndice 1. Tablas Suplementarias”), respectivamente. Para ambos compuestos, se observa la transición de fase a 215 °C (Tabla 2), por medio de la discontinuidad en las pendientes de la mayoría de los fonones. Además, se observa otra discontinuidad a $T=307 \pm 5$ °C, que se observa en 10 fonones

para SNO y 4 para SNOE. Todas estas posibles transiciones de fase no se reflejaron en los estudios de termodifracción de rayos X, posiblemente por ser cambios estructurales relativamente pequeños, como la transición incommensurable-commensurable. Estas nuevas posibles transiciones de fase necesitan mayor investigación y se dejan fuera de este trabajo de tesis.

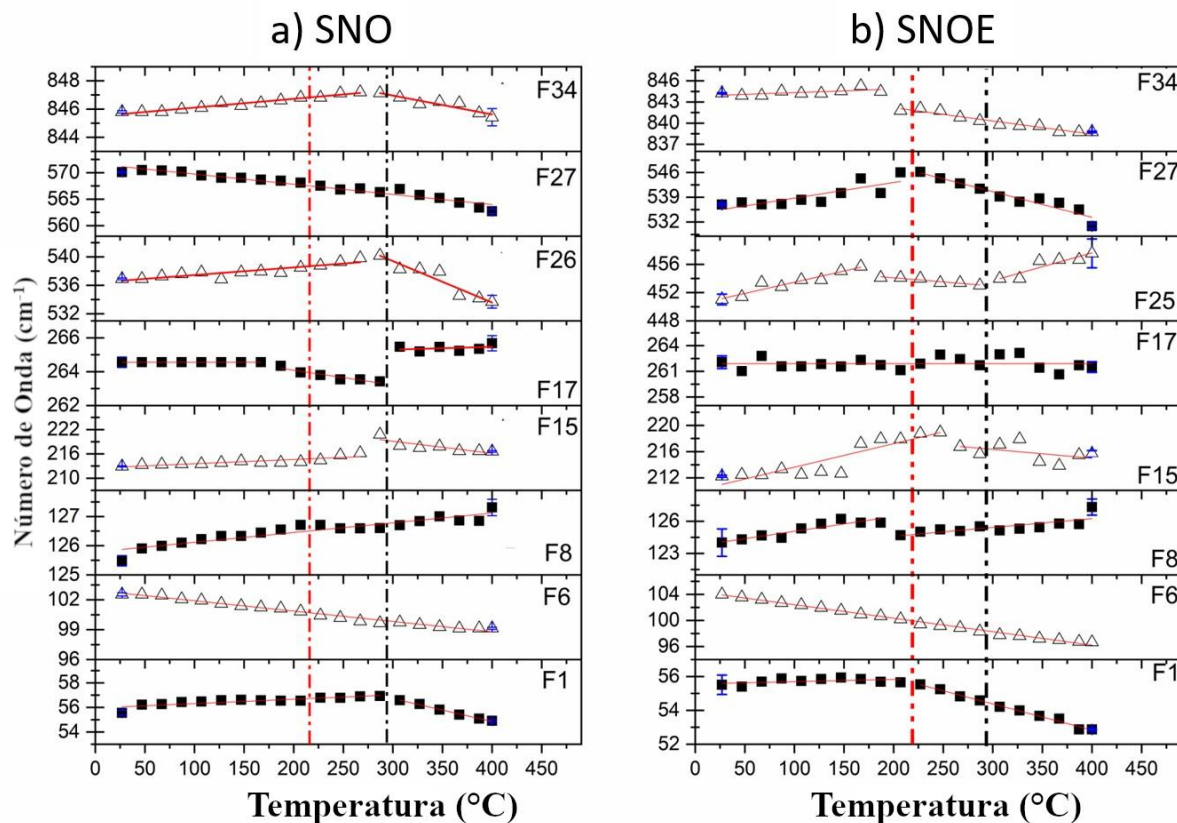


Figura 26. Gráfica de la dependencia de las frecuencias para a) SNO y b) SNOE con respecto a la temperatura. Las líneas rojas indican la regresión lineal para cada fonón y las líneas discontinuas indican discontinuidades generales en las dependencias de los fonones con respecto a la temperatura.

5.1.2.2 Espectro Raman dependiente de la presión

En la Figura 27, se muestran los espectros Raman de SNO y SNOE a diferentes presiones. Los fonones a los cuales se pudo seguir fiablemente su respuesta con la presión se encuentran en la Tabla 10 y Tabla 11 (“Apéndice 1. Tablas Suplementarias”) para SNO y SNOE respectivamente. Todos los fonones muestran corrimiento a frecuencias más altas al aumentar la presión, excepto por el fonón f33 en SNO.

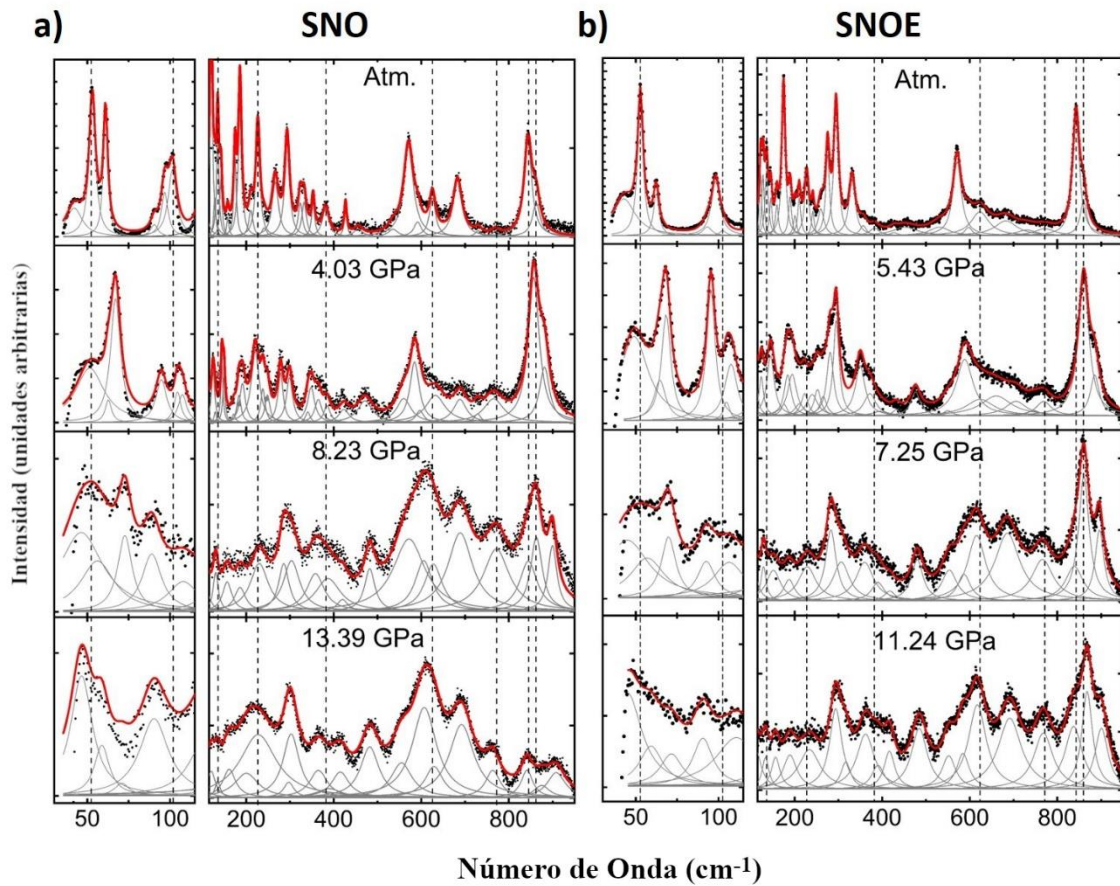


Figura 27. Espectros Raman de las muestras a)SNO y b)SNOE a diferentes presiones. Los espectros se tomaron desde presión ambiente hasta 13.39 y 11.24 GPa para SNO y SNOE, respectivamente. Las líneas rojas representan el ajuste realizado considerando 35 fonones. Las líneas grises discontinuas indican los fonones directamente visibles.

La transición de fase con presión se determinó con la discontinuidad en las pendientes de 13 fonones para SNO (Figura 28a) y 7 fonones para SNOE (Figura 28b). Para ambos compuestos, los fonones muestran discontinuidades a presiones críticas ligeramente diferentes, obteniendo presiones de transición de fase de 6.51 ± 0.25 GPa y 6.94 ± 0.25 GPa. Esta transición está en buen acuerdo con la que fue predicha teóricamente en los resultados de la sección “4.2 Transición de fase con presión hidrostática en $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ” como incommensurable-commensurable.

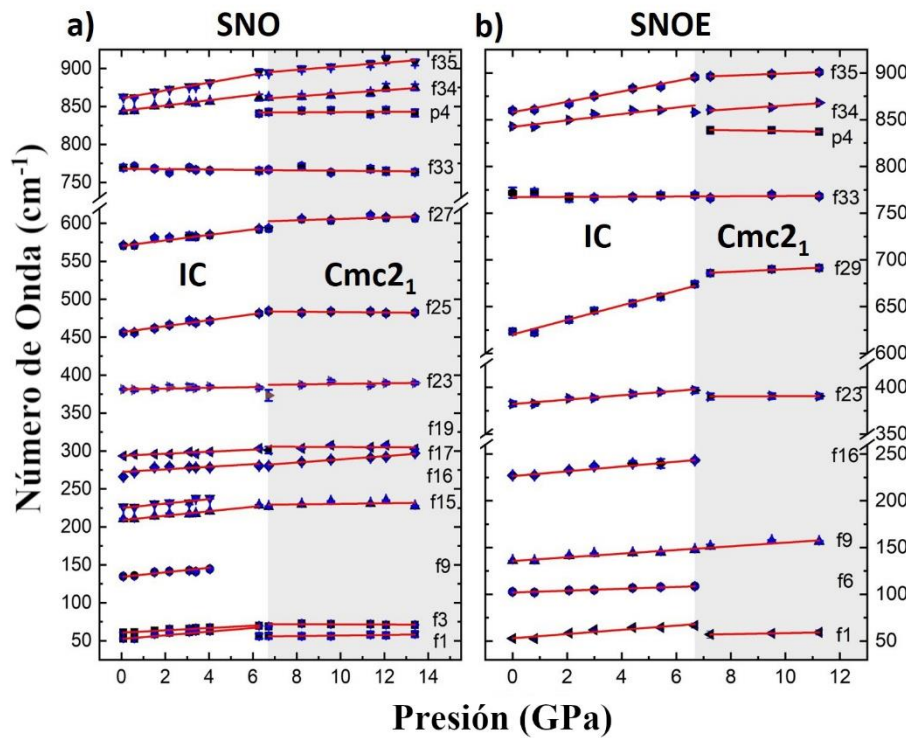


Figura 28. Gráfica de la dependencia de las frecuencias para a)SNO y b)SNOE con respecto a la presión. Las líneas rojas indican la regresión lineal para cada fonón.

5.1.2.3 Discusión

Se encuentran para ambas muestras (SNO y SNOE) una transición de fase inconmensurable-conmensurable con la temperatura (ambas con grupo espacial $Cmc2_1$), y otra posible transición a la temperatura de 307 ± 5 °C. También para ambas muestras (SNO y SNOE), se encuentra la transición de fase inconmensurable-conmensurable (ambas con grupo espacial $Cmc2_1$) con la presión como fue pronosticada ($P \sim 7.3$ GPa) en la sección “4.2 Transición de fase con presión hidrostática en $Sr_2Nb_2O_7$ ”, donde se estudió la estabilidad del compuesto $Sr_2Nb_2O_7$ en las fases $Cmcm$ (PE), $Cmc2_1$ (FE1) y $Pbn2_1$ (FE2), que a su vez el uso de la fase FE2 para estudiar ciertos aspectos estructurales de la fase inconmensurable (de -156 °C a 215 °C⁵⁶). También, como se discutió anteriormente, debido a que $Sr_2Nb_2O_7$ presenta un comportamiento típico de las perovskitas regulares con presión hidrostática (regla c de la sección “2.3 Perovskitas”), se espera que la temperatura de Curie aumente con la aplicación de la presión, haciendo que el compuesto sea adecuado para aplicaciones de alta temperatura y presión.

Con respecto a la aplicación del campo eléctrico durante la síntesis, la diferencia más significativa en la muestra SNOE, es el aumento en intensidad del fonón f7, que por la frecuencia a la que se encuentra puede estar asociado a movimientos de los iones Sr, por lo que se concluye que el campo eléctrico promovió un ordenamiento de los iones Sr, que se pierde a 488 ± 5 °C (observado con el corrimiento a frecuencias más bajas del fonón f7 hasta desaparecer a esta temperatura). También, se nota que este ordenamiento de los átomos Sr en el fonón f1, ya que el cambio de comportamiento de corrimiento a frecuencias más altas a un corrimiento a frecuencias más bajas (y desaparición en la fase PE^{52,56}) se reduce de 307 ± 5 °C en SNO a 215 ± 5 °C en SNOE.

Con respecto al comportamiento con la presión, SNO y SNOE no difieren notablemente en comportamiento. Arriba de la presión de transición, f1 para ambas muestras (SNO y SNOE) tiene una baja dependencia con respecto a la presión. Esta baja dependencia del fonón f1 con la presión puede ser explicada con los efectos reportados en la sustitución de Sr por Ba para formar el compuesto $Sr_{2-x}Ba_xNb_2O_7$ ⁴⁸, donde la sustitución de Ba no cambia de manera significativa la frecuencia de este fonón. Adicionalmente, la sustitución de Ba disminuye la rotación R_x de los octaedros NbO_6 como se observa en la reducción de la polarización espontánea⁸¹. Entonces,

usando los dos fenómenos mencionados con la sustitución de Sr por Ba, se puede concluir que el fonón f1 tiene una baja dependencia con respecto a las rotaciones de los octaedros NbO₆, que concuerda con el comportamiento mencionado en la sección “4.2 Transición de fase con presión hidrostática en Sr₂Nb₂O₇”. A partir de las dependencias de los fonones con la temperatura o la presión, se determinaron los parámetros de Grüneisen de temperatura ($\gamma_{i,T}$) y de presión ($\gamma_{i,P}$) para ambas muestras, usando el coeficiente de expansión térmico determinado en esta tesis (α) y el módulo de compresibilidad (B) calculado en la sección “4.2 Transición de fase con presión hidrostática en Sr₂Nb₂O₇” para Sr₂Nb₂O₇.

5.1.2 SLNO1

5.1.2.1 Espectro Raman dependiente de la temperatura

En la Figura 29 se muestran los espectros Raman de la muestra SLNO1 a diferentes temperaturas, los fonones fueron nombrados de acuerdo a los de la muestra SNO (Tabla 8, “Apéndice 1. Tablas Suplementarias”). Las posiciones de los fonones se encuentran en la Tabla 12 (“Apéndice 1. Tablas Suplementarias”). La mayoría de los fonones muestran un corrimiento a frecuencias más bajas al incrementar la temperatura.

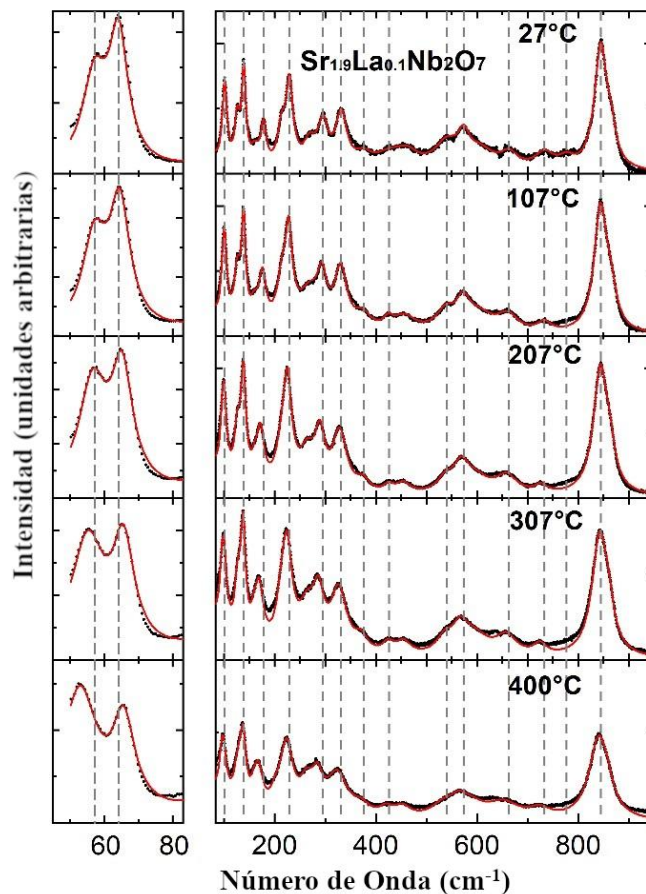


Figura 29. Espectros Raman de la muestra SLNO1 a diferentes temperaturas. Los espectros se tomaron desde temperatura ambiente hasta 400 °C. Las líneas rojas representan el ajuste realizado considerando 23 fonones. Las líneas grises discontinuas indican los fonones directamente visibles.

El corrimiento a frecuencias más altas de los fonones f3 y f8 en SLNO1 concuerda con lo visto para SNO. En el caso del fonón f24, el comportamiento para SLNO1 es de corrimiento a frecuencias más altas para cambiar a corrimiento a frecuencias más bajas, mientras que en SNO es solo de corrimiento a frecuencias más bajas. Una posible transición de fase se observa a 247 °C (Figura 30), donde 6 fonones (f1, f3, f15, f16, f24 y f34) muestran discontinuidad en las pendientes, por lo que consideramos que esta posible transición corresponde a la transición de fase incommensurable-commensurable, ya que no se observa en ningún fonón la transición de fase a 215 °C (Tabla 2). El posible aumento en la temperatura de la transición de fase puede estar ligado a un mayor desorden causado por los iones de La.

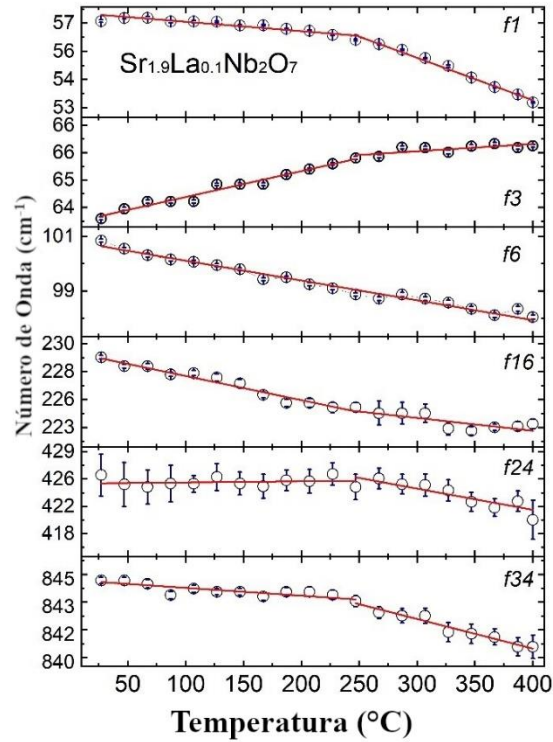


Figura 30. Gráfica de la dependencia de las frecuencias para SLNO1 con respecto a la temperatura. Las líneas rojas indican la regresión lineal para cada fonón.

5.1.2.2 Espectro Raman dependiente de la presión

En la Figura 31, se muestran los espectros Raman de SLNO1 a diferentes presiones. Los fonones a los cuales se pudo seguir su respuesta con la presión de manera confiable se encuentran en la Tabla 13 (“Apéndice 1. Tablas Suplementarias”). Todos los fonones muestran corrimiento a frecuencias más altas al aumentar la presión.

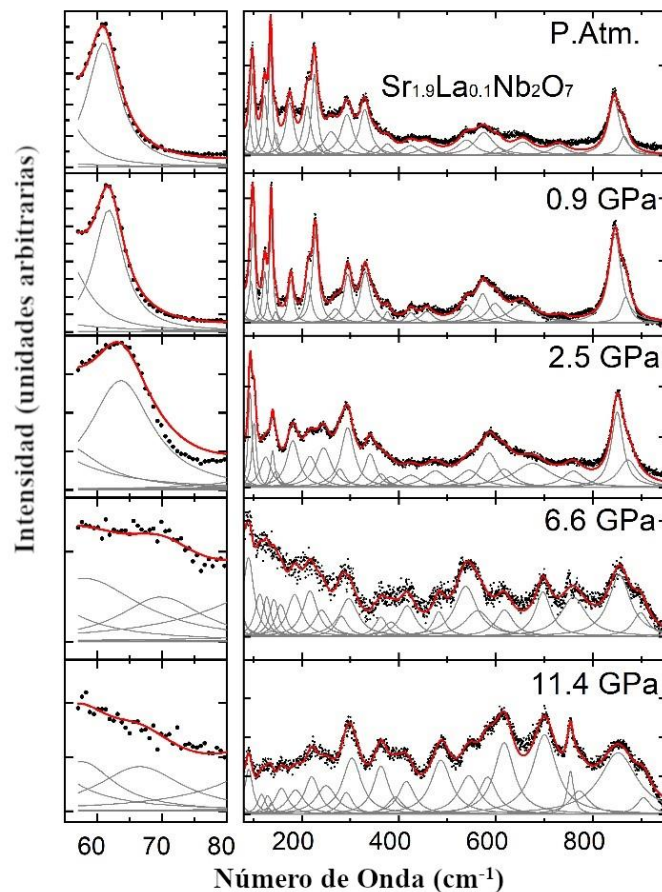


Figura 31. Espectros Raman de la muestra SLNO1 a diferentes presiones. Los espectros se tomaron desde presión ambiente hasta 11.4 GPa. Las líneas rojas representan el ajuste realizado considerando 35 fonones.

La transición de fase con presión se determinó con la discontinuidad en las pendientes de 9 fonones (Figura 32). Esta transición a 6.7 ± 0.3 GPa posiblemente corresponda a la misma reportada en este texto para los compuestos SNO y SNOE, que fue predicha teóricamente en los resultados de la sección “4.2 Transición de fase con presión hidrostática en $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ” como inconmensurable-conmensurable.

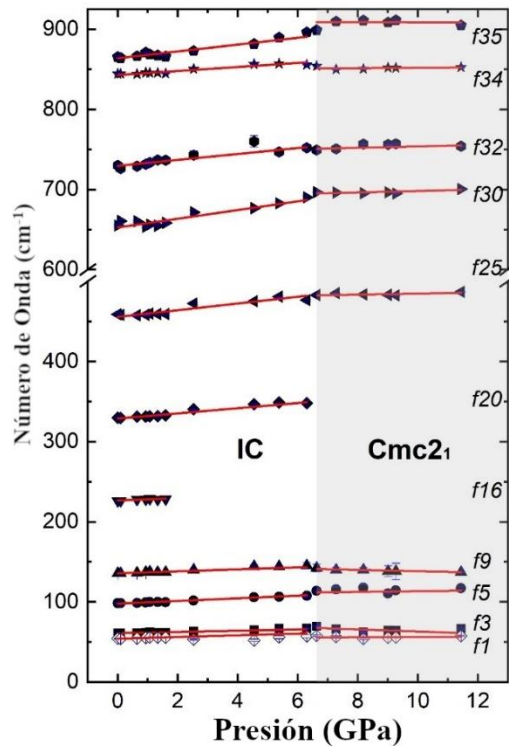


Figura 32. Gráfica de la dependencia de las frecuencias para SLNO1 con respecto a la presión. Las líneas rojas indican la regresión lineal para cada fonón.

5.1.2.3 Discusión

Una característica general de estos compuestos parece ser la baja o nula dependencia de la frecuencia del fonón f1 con la sustitución de iones del sitio A (reportados en condiciones ambientales para los compuestos Brandon-Megaw con $n=4^{47-51,53}$), posiblemente debido a la topología laminar. También, cabe la posibilidad de una preferencia ocupacional de los iones sustituidos hacia el sitio A interlaminar (como es el caso para SLNO1 reportado en esta tesis), que tiene una mayor distancia entre primeros vecinos y por lo tanto una mayor aceptación sin deformar substancialmente la estructura. Además, se identificaron las transiciones de fase a $T=247 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ (P ambiente) y $P \sim 6.7 \pm 0.3 \text{ GPa}$ (T ambiente), ambas parecen corresponder a la transición inconmensurable-conmensurable. Este aumento en la temperatura de transición con la sustitución iónica de Sr contrasta con lo observado para la solución sólida $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$, donde se ve reducida

la temperatura de transición al aumentar la cantidad de iones de Ba^{48} . Una posible explicación de la aparente discrepancia es a través de los radios iónicos. El radio del ion Ba^{+2} (1.75 Å) es más grande que el de Sr^{+2} (1.58 Å), donde esto reduciría el movimiento de los iones en los sitios A interlaminares y por lo tanto la cantidad de iones fuera de su sitio regular. En el caso del radio iónico del ion La^{+3} (1.5 Å), este es similar al del ion de Sr^{+2} , y la substitución podría provocar un mayor desorden que a su vez aumentaría la temperatura de transición. Se nota de los resultados para SNO y SNOE, que la pendiente negativa de la dependencia del fonón f_1 con respecto a la temperatura está relacionada con la transición de estos hacia la fase de alta simetría PE, y entonces en SLNO1 puede estar asociadas con la reducción de las distorsiones de los octaedros NbO_6 (como se expuso en la sección “4.3 Superceldas de $Sr_{2-x}La_xNb_2O_7$ ($x=0.0625$ y 0.125)”). También, la baja dependencia de los fonones con respecto al aumento de presión hidrostática puede estar relacionada con la carga electrónica adicional que no puede ser comprimida tan efectivamente como en SNO y SNOE, que no contienen dicha carga adicional. A partir de las dependencias de los fonones con la temperatura o la presión, se determinaron los parámetros de Grüneisen de temperatura ($\gamma_{i,T}$) y de presión ($\gamma_{i,P}$) para SLNO1, usando el coeficiente de expansión térmica determinado en esta tesis (α) y el módulo de compresibilidad (B) extrapolado de los resultados de la sección “4.3 Superceldas de $Sr_{2-x}La_xNb_2O_7$ ($x=0.0625$ y 0.125)”.

Conclusiones

Los resultados teóricos de las estructuras Brandon-Megaw con $n=4$ indican un acoplamiento de un fonón de rotación con eje paralelo a x (R_x) y uno de desplazamiento (D_{A-z}) en la transición de fase paraeléctrica (PE) a ferroeléctrica (FE1). La subsecuente transición de fase (FE1 a FE2) se produce al condensarse dos fonones de rotación con eje paralelo a z ($R_{z-intra}$ y $R_{z-inter}$). Es posible que este comportamiento sea el responsable de las transiciones de fase para todos los compuestos de la familia.

En el caso específico de $Sr_2Nb_2O_7$, las diferencias estructurales para la fase FE1 ($Cmc2_1$) entre la estructura calculada y lo reportado experimentalmente son aceptables (menos de 2% de discrepancia en todos los parámetros de red). También, se encontró teórica (con las diferencias en entalpía para las estructuras $Pbn2_1$, $Cmc2_1$ y $Cmcm$) y experimentalmente (con el estudio de espectroscopia Raman en función de la presión hidrostática en las muestras SNO y SNOE) una transición de fase (incommensurable a commensurable, ambas con grupo espacial $Cmc2_1$) al aumentar la presión hidrostática, con presión de transición de ~ 7 GPa. Este acuerdo entre los cálculos teóricos y los resultados experimentales demuestra que es posible estimar los cambios estructurales de la primera fase incommensurable ($-156^\circ C < T < 215^\circ C$) en el óxido mixto $Sr_2Nb_2O_7$ usando la estructura $Pbn2_1$ (Figura 11). Esta misma transición con la presión hidrostática ($P=6.7 \pm 0.3$ GPa) fue encontrada experimentalmente en la muestra SLNO1 ($Sr_{1.9}La_{0.1}Nb_2O_7$). También, se espera un aumento de la temperatura de Curie (FE1 a PE) con el aumento de la presión hidrostática para $Sr_2Nb_2O_7$ y posiblemente para todos los compuestos de la familia Brandon-Megaw, haciendo que estos materiales sean adecuados para aplicaciones de alta temperatura y presión.

En los estudios de espectroscopia Raman con temperatura, fue encontrada la transición (reportada por otros autores⁵⁶) incommensurable a commensurable (grupo espacial $Cmc2_1$) a la temperatura de $215 \pm 5^\circ C$ para los compuestos SNO y SNOE (ambos con composición $Sr_2Nb_2O_7$). Para SLNO1 ($Sr_{1.9}La_{0.1}Nb_2O_7$) se descubrió una transición de fase a la temperatura de $247 \pm 5^\circ C$, que probablemente corresponda a la misma transición incommensurable-commensurable presente en las muestras SNO y SNOE.

En la muestra SNOE (muestra que se le aplicó un campo eléctrico paralelo al eje b durante la síntesis), el campo eléctrico externo generó un aumento en los tamaños de los cristalitas de la muestra y una mejor orientación cristalina. También, se deduce por los cambios en los espectros Raman (aumento de la intensidad relativa del fonón $f7$ y cambios en la dependencia de la frecuencia del fonón $f1$ con respecto a la temperatura) que el campo eléctrico externo propicio un ordenamiento de los iones Sr interlaminares que se pierde a 488 ± 5 °C (manifestado con el corrimiento a frecuencias más bajas y desaparición del fonón $f7$).

En la muestra SLNO1 ($\text{Sr}_{1.9}\text{La}_{0.1}\text{Nb}_2\text{O}_7$) se encuentra teórica (con superestructuras de $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$, $x=0.0625$ y 0.125) y experimentalmente (con refinamiento Rietveld de los patrones de difracción de rayos X) una preferencia ocupacional de los iones La hacia el sitio A interlaminar (que tienen una mayor distancia entre primeros vecinos). Este acuerdo entre lo calculado teóricamente y medido experimentalmente indica que es posible usar las superestructuras de la sección “4.3 Superceldas de $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$ ($x=0.0625$ y 0.125)” para explicar otros fenómenos presentes en el óxido mixto $\text{Sr}_{1.9}\text{La}_{0.1}\text{Nb}_2\text{O}_7$ desde un enfoque estructural. Por ejemplo, la preferencia ocupacional explica el posible aumento de la transición de temperatura (de 215 °C a 247 °C), donde se considera que los iones de La generan un mayor desorden en estos sitios. También, la carga electrónica adicional introducida por los iones La se redistribuye hacia los octaedros NbO_6 , que se muestra en la proyección de la densidad de estados hacia los orbitales atómicos d del Nb, en el cambio de las pendientes de las dependencias de los fonones con respecto a la temperatura (con respecto a las muestras SNO y SNOE) y mostrada en el carácter metálico cuasi unidimensional reportado por otros autores^{8,39,40}.

Por lo mencionado anteriormente en esta sección, se concluye que las rotaciones intrínsecas (R_x) de los octaedros BO_6 juegan un papel fundamental en el mecanismo responsable de la ferroelectricidad en los ferroicos laminares tipo Brandon-Megaw, debido a que son la distorsión principal de la ferroelectricidad en los compuestos. También las distorsiones extrínsecas generadas al aplicar una presión hidrostática podrían aumentar la temperatura de Curie en el $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$. En el caso de la sustitución de Sr con iones de La, la introducción de carga adicional genera una presión interna de repulsión que podría disminuir efectivamente las distorsiones ferroeléctricas y la temperatura de Curie.

Referencias

1. Tilley, R. J. D. *Perovskites : structure-property relationships*. (2016). doi: 10.1002/9781118935651
2. King, G. & Woodward, P. M. Cation ordering in perovskites. *J. Mater. Chem.* **20**, 5785–5796 (2010).
3. King-Smith, R. D. & Vanderbilt, D. First-principles investigation of ferroelectricity in perovskite compounds. *Phys. Rev. B* **49**, 5828–5844 (1994).
4. Sai, N. & Vanderbilt, D. First-principles study of ferroelectric and antiferrodistortive instabilities in tetragonal SrTiO₃. *Phys. Rev. B* **62**, 13942–13950 (2000).
5. Vanderbilt, D. & Zhong, W. *First-principles theory of structural phase transitions for perovskites: competing instabilities*. (1997). doi:10.1080/00150199808009158
6. Chen, P. *et al.* Energetics of oxygen-octahedra rotations in perovskite oxides from first principles. *Phys. Rev. B* **97**, 024113 (2018).
7. Gu, T. *et al.* Cooperative Couplings between Octahedral Rotations and Ferroelectricity in Perovskites and Related Materials. *Phys. Rev. Lett.* **120**, 197602 (2018).
8. Lichtenberg, F., Herrnberger, A. & Wiedenmann, K. Synthesis, structural, magnetic and transport properties of layered perovskite-related titanates, niobates and tantalates of the type A_nB_nO_{3n+2}, A'A_{k-1}B_kO_{3k+1} and A_mB_{m-1}O_{3m}. *Prog. Solid State Chem.* **36**, 253–387 (2008).
9. Ono, S., Kikegawa, T. & Ohishi, Y. Equation of state of CaIrO₃-type MgSiO₃ up to 144 GPa. *Am. Mineral.* **91**, 475–478 (2006).
10. Wang, B. & Ohgushi, K. Post-perovskite Transition in Anti-structure. *Sci. Rep.* **6**, 1–7 (2016).
11. Daniels, P. *et al.* The incommensurate modulation of the structure of Sr₂Nb₂O₇. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **58**, 970–976 (2002).
12. Shabbir, G., Hushur, A., Ko, J. & Kojima, S. Dynamical Properties of Sr₂Nb₂O₇ Studied by Micro-Brillouin Scattering and Modulated Differential Scanning Calorimetry (MDSC). **42**, 1294–1297 (2003).
13. Buixaderas, E., Kamba, S. & Petzelt, J. Polar phonons and far-infrared amplitudon in Sr₂Nb₂O₇. *J. Phys. Condens. Matter* **13**, 2823–2834 (2001).
14. Nanamatsu, S., Kimura, M., Doi, K. & Takahashi, M. Ferroelectric Properties of Sr₂Nb₂O₇ Single Crystal. *J. Phys. Soc. Japan* **30**, 300–301 (1971).

15. Foley, B. M. *et al.* Glass-like thermal conductivity of (010)-textured lanthanum-doped strontium niobate synthesized with wet chemical deposition. *J. Am. Ceram. Soc.* **98**, 624–628 (2014).
16. Seitz, F. & Turnbull, D. *Solid state physics : advances in research and applications. Volume 4.* (1957). doi: 10.1107/S0365110X58002656
17. Engel, E. & Dreizler, R. M. *Density Functional Theory. Perspectives in Electronic Structure Theory* (2011). doi:10.1007/978-3-642-14090-7
18. Kresse, G. & Joubert, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **59**, 1758–1775 (1999).
19. Leijtens, T., Bush, K. A., Prasanna, R. & McGehee, M. D. Opportunities and challenges for tandem solar cells using metal halide perovskite semiconductors. *Nat. Energy* 2018 310 **3**, 828 (2018).
20. García de Arquer, F. P., Armin, A., Meredith, P. & Sargent, E. H. Solution-processed semiconductors for next-generation photodetectors. *Nat. Rev. Mater.* **2**, 16100 (2017).
21. Yashima, M. & Ali, R. Structural phase transition and octahedral tilting in the calcium titanate perovskite CaTiO₃. *Solid State Ionics* **180**, 120–126 (2009).
22. Tohei, T., Kuwabara, A., Yamamoto, T., Oba, F. & Tanaka, I. General rule for displacive phase transitions in perovskite compounds revisited by first principles calculations. *Phys. Rev. Lett.* **94**, (2005).
23. Angel, R. J., Zhao, J. & Ross, N. L. General rules for predicting phase transitions in perovskites due to octahedral tilting. *Phys. Rev. Lett.* **95**, 025503 (2005).
24. Guennou, M., Bouvier, P., Kreisel, J. & Machon, D. Pressure-temperature phase diagram of SrTiO₃ up to 53 GPa. *Phys. Rev. B* **81**, 054115 (2010).
25. Brandon, J. K. & Megaw, H. D. On the crystal structure and properties of Ca₂Nb₂O₇, “calcium pyroniobate”. *Philos. Mag.* **21**, 189–194 (1970).
26. Mendoza, M. E., Rodríguez-Vázquez, Á. G., Rodríguez Aranda, M. D. C., Navarro-Contreras, H. R. & Salazar-Kuri, U. Raman effect in multiferroic Bi₅Fe_{1+x}Ti_{3-x}O₁₅ solid solutions: A temperature study. *J. Appl. Phys.* **123**, 084101 (2018).
27. Nanamatsu, S., Kimura, M., Doi, K., Matsushita, S. & Yamada, N. A new ferroelectric: La₂Ti₂O₇. *Ferroelectrics* **8**, 511–513 (1973).
28. Liu, S., Avdeev, M., Liu, Y., Johnson, M. R. & Ling, C. D. A New $n = 4$ Layered Ruddlesden–Popper Phase K_{2.5}Bi_{2.5}Ti₄O₁₃ Showing Stoichiometric Hydration. *Inorg. Chem.* **55**, 1403–1411 (2016).
29. Stoumpos, C. C. *et al.* High Members of the 2D Ruddlesden-Popper Halide Perovskites: Synthesis, Optical Properties, and Solar Cells of

- (CH₃(CH₂)₃NH₃)₂(CH₃NH₃)₄Pb₅I₁₆. *Chem* **2**, 427–440 (2017).
30. Ferrer, P., Iglesias, J. E., Ayala, A. P., Guedes, I. & Castro, A. Study of the Aurivillius phases Bi₄Sr_{n-3}Ti_nO_{3n+3} (n=4, 5) synthesized by mechanochemical activation. *Solid State Commun.* **136**, 621–626 (2005).
 31. Zurbuchen, M. A. *et al.* Synthesis and characterization of an n=6 Aurivillius phase incorporating magnetically active manganese, Bi₇(Mn,Ti)₆O₂₁. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 033113 (2007).
 32. Wang, G. *et al.* Layer Effects on the Magnetic Behaviors of Aurivillius Compounds Bi_{n+1}Fe_{n-3}Ti₃O_{3n+1} (n = 6, 7, 8, 9). *J. Am. Ceram. Soc.* **99**, 1318–1323 (2016).
 33. Gopalakrishnan, J., Sivakumar, T., Thangadurai, V. & Subbanna, G. N. A[Bi₃Ti₄O₁₃] and A[Bi₃PbTi₅O₁₆] (A = K, Cs): New n = 4 and n = 5 Members of the Layered Perovskite Series, A[A_{n-1}B_nO_{3n+1}], and Their Hydrates. *Inorg. Chem.* **38**, 2802–2806 (2002).
 34. Stare, K., Cerný, R., D Škapin, S., Suvorov, D. & Meden, A. Crystal Structures of CaLa₈Ti₉O₃₁ and Ca₂La₄Ti₆O₂₀ Determined from Powder Diffraction Data. *Acta Chim. Slov.* **58**, 465–70 (2011).
 35. Canales-Vázquez, J., Irvine, J. T. S. & Zhou, W. Synthesis and characterization of n = 5, 6 members of the La₄Sr_{n-4}Ti_nO_{3n+2} series with layered structure based upon perovskite. *J. Solid State Chem.* **177**, 2039–2043 (2004).
 36. Lichtenberg, F., Herrnberger, A., Wiedenmann, K. & Mannhart, J. Synthesis of perovskite-related layered A_nB_nO_{3n+2}=ABO_x type niobates and titanates and study of their structural, electric and magnetic properties. *Prog. Solid State Chem.* **29**, 1–70 (2001).
 37. Ishizawa, N., Marumo, F. & Iwai, S. Compounds with perovskite-type slabs. IV. Ferroelectric phase transitions in Sr₂(Ta_{1-x}Nb_x)₂O₇ (x≈0.12) and Sr₂Ta₂O₇. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **37**, 26–31 (1981).
 38. Scheunemann, K. & Müller-Buschbaum, H. Zur kristallstruktur von Ca₂Nb₂O₇. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **36**, 1965–1970 (1974).
 39. Sakai, A., Takahashi, K., Kanno, T. & Adachi, H. Large anisotropic thermoelectricity in perovskite related layered structure: Sr_nNb_nO_{3n+2} (n 4,5). *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **18**, (2011).
 40. Kobayashi, W. *et al.* Anisotropic thermoelectric properties associated with dimensional crossover in quasi-one-dimensional SrNbO_{3.4+d} (d~0.03). *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **84**, 085118 (2011).
 41. Kirik, S. D. & Zaitseva, J. N. NaAlF₄: Preparation, crystal structure and thermal stability. *J. Solid State Chem.* **183**, 431–436 (2010).
 42. Hartenbach, I. *et al.* Über Oxotantalate der Lanthanide des Formeltyps

- MTaO₄ (M = La - Nd, Sm - Lu). *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **631**, 2377–2382 (2005).
43. Rae Smith, A. R. & Cheetham, A. K. The preparation and crystal structures of BiReO₄ and BiRe₂O₆. *J. Solid State Chem.* **30**, 345–352 (1979).
 44. López-Pérez, J. & Íñiguez, J. Ab initio study of proper topological ferroelectricity in layered perovskite La₂Ti₂O₇. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **84**, 1–13 (2011).
 45. Zhang, F. X. *et al.* Structural change of layered perovskite La₂Ti₂O₇ at high pressures. *J. Solid State Chem.* **180**, 571–576 (2007).
 46. Loa, I. *et al.* Crystal structure of LaTiO_{3,41} under pressure. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **69**, 224105 (2004).
 47. Li, X., Cai, H., Ding, L., Dou, X. & Zhang, W. Synthesis and luminescence properties of La₂Ti₂O₇:Er³⁺ nanocrystals with pyrochlore structure. *J. Alloys Compd.* **541**, 36–40 (2012).
 48. Shabbir, G., Akishige, Y. & Kojima, S. Normal-incommensurate phase transition in (Sr_{1-x}Ba_x)₂Nb₂O₇ ferroelectric single crystals. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **6**, 656–659 (2005).
 49. Li, C., Xiang, H., Qin, Y. & Fang, L. Effects of barium substitution on the sintering behavior, dielectric properties of Ca₂Nb₂O₇ ferroelectric ceramics. *J. Adv. Dielectr.* **07**, 1750013 (2017).
 50. Hushur, A., Akishige, Y. & Kojima, S. Raman scattering study on ferroelectric (Ba_{0.32}Sr_{0.68})₂Nb₂O₇ ceramics. en *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology* **120**, 45–49 (2005).
 51. Fujimori, H., Kawanishi, I. & Matsushita, N. In situ Observation of 15 mol% Ba-Substituted Strontium Tantalate up to 1773 K by Ultraviolet Laser Raman Spectroscopy. *Trans. Mater. Res. Soc. Japan* **43**, 7–12 (2018).
 52. Kawanishi, I., Fujimori, H. & Matsushita, N. Ultraviolet Laser Raman Spectroscopy on Sr₂Nb₂O₇ at High Temperature to Estimate Chemical Bonds. *Trans. Mater. Res. Soc. Japan* **42**, 145–149 (2017).
 53. Chen, T. *et al.* Low-temperature sintering and electrical properties of Sr₂Nb₂O₇ piezoceramics by CuO addition. *J. Am. Ceram. Soc.* **100**, 2397–2401 (2017).
 54. Ishizawa, N. *et al.* Compounds with perovskite-type slabs. V. A high-temperature modification of La₂Ti₂O₇. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **38**, 368–372 (1982).
 55. Tanaka, M., Sekii, H. & Ohi, K. Structural Study of La₂Ti₂O₇ by Convergent-Beam Electron Diffraction and Electron Microscopy. *Japanese J. Appl. Phys.* **24**, 814–816 (1985).
 56. Ohi, K. & Kojima, S. Successive phase transitions and their soft modes in

- ferroelectric $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$. *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**, 817–819 (1985).
57. Ishizawa, N., Marumo, F., Kawamura, T. & Kimura, M. Compounds with perovskite-type slabs. II. The crystal structure of $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **32**, 2564–2566 (1976).
 58. Yamamoto, N., Yagi, K., Honjo, G., Kimura, M. & Kawamura, T. New phases of $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ and $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ found by electron microscopy and diffraction. *Journal of the Physical Society of Japan* **48**, 185 (1980).
 59. Alanis, J. *et al.* Temperature dependence of the Raman dispersion of $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$: Influence of an electric field during the synthesis. *J. Raman Spectrosc.* **50**, 102–114 (2019).
 60. Sparks, T. D., Fuierer, P. A. & Clarke, D. R. Anisotropic thermal diffusivity and conductivity of La-doped strontium niobate $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$. *J. Am. Ceram. Soc.* **93**, 1136–1141 (2010).
 61. Williams, T., Lichtenberg, F., Widmer, D., Bednorz, J. G. & Reller, A. Layered perovskitic structures in pure and doped $\text{LaTiO}_{3.5-x}$ and $\text{SrNbO}_{3.5-x}$. *Journal of Solid State Chemistry* **103**, 375–386 (1993).
 62. Bobnar, V. *et al.* Dielectric properties and charge transport in the $(\text{Sr},\text{La})\text{NbO}_{3.5-x}$ system. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **65**, 1–8 (2002).
 63. Lusi, M. A rough guide to molecular solid solutions: design, synthesis and characterization of mixed crystals. *CrystEngComm* **20**, 7042–7052 (2018).
 64. Larkin, P. *Infrared and Raman Spectroscopy; Principles and Spectral Interpretation.* (2011). doi:10.1016/C2010-0-68479-3
 65. Hayes, W. (William) & Loudon, R. *Scattering of light by crystals.* *American Journal of Physics* **47**, 360 (Wiley, 1978).
 66. Cullity, B. D. Diffraction I: Directions of diffracted beams. en *Elements of X-ray diffraction* 81–99 (Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1978).
 67. Dollase, W. A. Correction of Intensities of Preferred Orientation in Powder Diffractometry: Application of the March Model. *J. Appl. Crystallogr.* **19**, 267–272 (1986).
 68. Toby, B. H. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? *Powder Diffr.* **21**, 67–70 (2008).
 69. Kroumova, E. *et al.* Bilbao Crystallographic Server: Useful databases and tools for phase-transition studies. *Phase Transitions* **76**, 155–170 (2003).
 70. Momma, K., Izumi, F. & IUCr. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272–1276 (2011).
 71. Kudo, A., Kato, H. & Nakagawa, S. Water Splitting into H_2 and O_2 on New $\text{Sr}_2\text{M}_2\text{O}_7$ (M=Nb and Ta) Photocatalysts with Layered Perovskite Structures: Factors Affecting the Photocatalytic Activity. (2000). *J. Phys. Chem. B* **104**,

- 571-575 (2000).
72. Nisar, J., Pathak, B., Wang, B., Kang, T. W. & Ahuja, R. Hole mediated coupling in $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ for visible light photocatalysis. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 4891–4897 (2012).
 73. Adhikari, S. P. *et al.* Visible-light-active g- $\text{C}_3\text{N}_4/\text{N}$ -doped $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ heterojunctions as photocatalysts for the hydrogen evolution reaction †. (2018). *Sustainable Energy and Fuels* **2**, 2507-2515 (2018).
 74. Hwang, D. W., Lee, J. S., Li, W. & Oh, S. H. Electronic Band Structure and Photocatalytic Activity of $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$). *J. Phys. Chem. B* **107**, 4963–4970 (2003).
 75. Chen, D. & Ye, J. Selective-Synthesis of High-Performance Single-Crystalline $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ Nanoribbon and SrNb_2O_6 Nanorod Photocatalysts. *Chem. Mater.* **21**, 2327–2333 (2009).
 76. Kuntscher, C. A. *et al.* Extremely Small Energy Gap in the Quasi-One-Dimensional Conducting Chain Compound $\text{SrNbO}_{3.41}$. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 236403 (2002).
 77. Kuntscher, C. A. *et al.* Electronic structure of layered perovskite-related $\text{Sr}_{1-y}\text{La}_y\text{NbO}_{3.5-x}$. *Phys. Rev. B* **61**, 1876–1883 (2000).
 78. Winter, H., Schuppler, S. & Kuntscher, C. A. The electronic structure and the O 1s x-ray absorption cross section of the perovskite-derived compound $\text{SrNbO}_{3.4}$. *J. Phys. Condens. Matter* **12**, 1735–1751 (2000).
 79. Kumar, M., Chandra, U. & Parthasarathy, G. High pressure electrical resistivity behaviour on nano-crystalline vacancy doped perovskite manganites. *Mater. Lett.* **60**, 2066–2068 (2006).
 80. Ito, K., Horikoshi, T. & Ohi, K. Coupling of soft modes in $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$. *Ferroelectrics* **203**, 201–209 (1997).
 81. Gao, Z. *et al.* The effect of barium substitution on the ferroelectric properties of $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **96**, 1163–1170 (2013).

Apéndice 1. Tablas Suplementarias

Tabla 6. Estructuras calculadas para Sr₂Nb₂O₇. Se muestran en paréntesis los valores experimentales¹¹.

Parámetros de celda	Pbn2 ₁ (33)			Cmc2 ₁ (36)			Cmcm(63)					
	a(Å)	b(Å)	c(Å)	a(Å)	b(Å)	c(Å)	a(Å)	b(Å)	c(Å)			
	7.8604	26.841	5.6774	3.9519 (3.9544)	26.758 (26.767)	5.6913 (5.6961)	3.9497	27.146	5.6817			
Átomo	x	y	z	Wyckoff	x	y	z	Wyckoff	x	y	z	Wyckoff
Sr(1)	0.4997	0.7128	0.7024	4a	0	0.2917	0.1445	4a	0	0.2868	0.25	4c
Sr(2)	0.4964	0.2986	0.2528		0	(0.2941)	(0.2202)		0	0.4472	0.75	
Sr(3)	0.4992	0.4452	0.7800		0	0.4479	0.7081		0	0.4472	0.75	
Sr(4)	0.4994	0.5495	0.2794		0	(0.4482)	(0.7834)		0	0.4472	0.75	
Nb(1)	0.7510	0.3394	0.7526		0.5	0.3384	0.6781		0.5	0.3397	0.75	
Nb(2)	0.7470	0.6618	0.2515		0.5	(0.338)	(0.75)		0.5	0.3397	0.75	
Nb(3)	0.7473	0.4433	0.2737		0.5	0.4426	0.2057		0.5	0.4447	0.25	
Nb(4)	0.7520	0.5577	0.7753		0.5	(0.4422)	(0.2796)		0.5	0.4447	0.25	
O(1)	0.7271	0.4938	0.0223		0.5	0.4928	0.9526		0.5	0.5	0	4a
O(2)	0.7720	0.5067	0.5218		0.5	(0.493)	(0.0278)		0.5	0.5	0	4a
O(3)	0.4991	0.3487	0.7248		0	0.3491	0.7098		0	0.3502	0.75	4c
O(4)	0.4997	0.6500	0.3221		0	(0.3491)	(0.7771)		0	0.3502	0.75	
O(5)	0.4996	0.4538	0.3365		0	0.4516	0.2282		0	0.4531	0.25	4c
O(6)	0.4998	0.5508	0.7476		0	(0.451)	(0.2988)		0	0.4531	0.25	
O(7)	0.7166	0.3917	0.0609	0.5	0.3899	0.9975	0.5	0.4004	0.9921	8f		
O(8)	0.7354	0.5929	0.0737	0.5	(0.3901)	(0.073)						
O(9)	0.7641	0.4067	0.5707	0.5	0.4071	0.5074						
O(10)	0.7833	0.6098	0.5662	0.5	(0.4068)	(0.5791)						
O(11)	0.7340	0.2883	0.9713	0.5	0.2852	0.8909						
O(12)	0.7638	0.7154	0.4615	0.5	(0.2859)	(0.9648)						
O(13)	0.7676	0.2983	0.4942	0.5	0.2997	0.4141	0.5	0.2929	0.9890			
O(14)	0.7288	0.6976	0.9826	0.5	(0.3005)	(0.4861)						

Tabla 7. Indexación de los picos de difracción de rayos X para las muestras SNO y SNOE.

(h k l)	ICDD#05-001-0348	SNO-Polvo	SNO-Superficie de la Pastilla	SNOE-Superficie de la Pastilla
0 2 0	6.5990	6.6620	6.5134	6.5788
0 4 0	13.2201	13.2785	13.1337	13.1958
0 2 1	16.9028	16.9503	16.8155	16.8634
0 6 0	19.8859	19.9396	19.7986	19.8574
0 4 1	20.4589	20.5053	20.3712	20.4194
1 1 0	22.7125	22.7746	22.6205	22.6893
1 3 0	24.6046	24.6645	24.5126	24.5796
0 6 1	25.3383	25.3825	25.2501	25.2977
0 8 0	26.6204	26.6694	26.5324	26.5876
1 1 1	27.6402	27.6918	27.5480	27.6046
1 5 0	28.0300	28.0864	27.9381	28.0021
1 3 1	29.2346	29.2848	29.1424	29.1981
0 8 1	30.9719	31.0130	30.8831	30.9292
0 0 2	31.3838	31.4106	31.2941	31.3194
0 2 2	32.1053	32.1320	32.0155	32.0410
1 5 1	32.2072	32.2550	32.1149	32.1689
1 7 0	32.5471	32.5991	32.4551	32.5155
0 10 0	33.4500	33.4940	33.3612	33.4128
0 4 2	34.1882	34.2143	34.0982	34.1240
1 7 1	36.2568	36.3013	36.1644	36.2160
0 10 1	37.0803	37.1175	36.9907	37.0345
0 6 2	37.4325	37.4575	37.3422	37.3681
1 9 0	37.8194	37.8666	37.7272	37.7837
1 1 2	39.0904	39.1210	38.9972	39.0301
1 3 2	40.2794	40.3093	40.1861	40.2187
0 12 0	40.4044	40.4431	40.3147	40.3625
1 9 1	41.1167	41.1572	41.0240	41.0728
0 8 2	41.6091	41.6322	41.5183	41.5439
1 5 2	42.5744	42.6029	42.4809	42.5130
0 12 1	43.5384	43.5711	43.4480	43.4889
1 11 0	43.6397	43.6816	43.5470	43.5994
1 7 2	45.8413	45.8677	45.7476	45.7786
2 0 0	45.8579	45.9145	45.7577	45.8272
2 2 0	46.3846	46.4405	46.2844	46.3534
0 10 2	46.5229	46.5433	46.4315	46.4561
1 11 1	46.5975	46.6335	46.5044	46.5499
0 14 0	47.5179	47.5510	47.4272	47.4710
2 4 0	47.9377	47.9918	47.8375	47.9050
0 2 3	48.3794	48.3824	48.2868	48.2871
2 2 1	49.2137	49.2632	49.1134	49.1749
0 4 3	49.8854	49.8878	49.7926	49.7929
1 13 0	49.8950	49.9313	49.8017	49.8499
1 9 2	49.9358	49.9594	49.8418	49.8712
0 14 1	50.2988	50.3264	50.2075	50.2450

2 6 0	50.4455	50.4968	50.3453	50.4104
2 4 1	50.7013	50.7492	50.6010	50.6612
0 12 2	52.0345	52.0515	51.9425	51.9654
0 6 3	52.3242	52.3256	52.2312	52.2314
1 13 1	52.5828	52.6136	52.4890	52.5308
2 6 1	53.1132	53.1584	53.0128	53.0709
1 1 3	53.6103	53.6160	53.5150	53.5206
2 8 0	53.8121	53.8597	53.7119	53.7739
1 3 3	54.5478	54.5530	54.4524	54.4578
1 11 2	54.7327	54.7527	54.6381	54.6654
0 16 0	54.8317	54.8587	54.7400	54.7793
0 8 3	55.6105	55.6102	55.5171	55.5170
2 8 1	56.3678	56.3950	56.2673	56.3004
1 5 3	56.3910	56.4096	56.2954	56.3227
1 15 0	56.5344	56.5647	56.4404	56.4839
2 0 2	56.6235	56.6563	56.5225	56.5648
2 2 2	57.0769	57.1092	56.9759	57.0179
0 16 1	57.3569	57.3788	57.2646	57.2981
2 10 0	57.9400	57.9830	57.8396	57.8979
0 14 2	58.0582	58.0709	57.9653	57.9857
2 4 2	58.4235	58.4545	58.3224	58.3635
1 15 1	59.0119	59.0370	58.9173	58.9550
1 7 3	59.0847	59.0870	58.9888	58.9931
0 10 3	59.6562	59.6535	59.5622	59.5612
1 13 2	60.1396	60.1552	60.0444	60.0690
2 10 1	60.3809	60.4184	60.2802	60.3323
2 6 2	60.6259	60.6548	60.5246	60.5642
0 18 0	62.3965	62.4167	62.3037	62.3381
1 9 3	62.5633	62.5631	62.4670	62.4701
2 12 0	62.7465	62.7842	62.6457	62.6999
1 17 0	63.5491	63.5726	63.4541	63.4927
2 8 2	63.6321	63.6580	63.5306	63.5681
0 12 3	64.3858	64.3798	64.2912	64.2886
0 16 2	64.5529	64.5603	64.4590	64.4761
0 18 1	64.7370	64.7523	64.6436	64.6725
2 12 1	65.0800	65.1125	64.9788	65.0270
0 0 4	65.4938	65.4682	65.3979	65.3673
1 17 1	65.8670	65.8844	65.7716	65.7837
0 2 4	65.9103	65.8856	65.8143	65.8045
1 15 2	66.1005	66.1108	66.0045	66.0256
1 11 3	66.7643	66.7608	66.6674	66.6686
0 4 4	67.1518	67.1251	67.0556	67.0247
2 10 2	67.3870	67.4091	67.2851	67.3198
2 14 0	68.1734	68.2051	68.0721	68.1216
2 2 3	68.8608	68.8683	68.7580	68.7725
0 6 4	69.1965	69.1684	69.1000	69.0685
0 14 3	69.7462	69.7358	69.6507	69.6457
2 4 3	70.0769	70.0832	69.9739	69.9876
0 20 0	70.2773	70.2661	70.1831	70.1652

1 1 4	70.2909	70.2898	70.1923	70.2120
2 14 1	70.4138	70.4405	70.3121	70.3559
1 19 0	70.9632	70.9792	70.8671	70.9001
1 3 4	71.0953	71.0699	70.9967	70.9692
0 18 2	71.5155	71.5165	71.4206	71.4334
3 1 0	71.6190	71.6307	71.5081	71.5396
1 13 3	71.6385	71.6679	71.5409	71.5781
2 12 2	71.8427	71.8601	71.7403	71.7717
0 8 4	72.0139	71.9836	71.9169	71.8844
2 6 3	72.0834	72.0877	71.9802	71.9926
3 3 0	72.4172	72.4651	72.3063	72.3755
0 20 1	72.4887	72.4964	72.3941	72.4175
1 17 2	72.5947	72.5988	72.4977	72.5145
1 5 4	72.6929	72.6662	72.5940	72.5658
1 19 1	73.1660	73.1771	73.0694	73.0970
3 1 1	73.8139	73.8574	73.7026	73.7667
3 5 0	74.0033	74.0491	73.8922	73.9598
2 16 0	74.1917	74.2166	74.0896	74.1340
3 3 1	74.6029	74.6454	74.4915	74.5549
2 8 3	74.8554	74.8569	74.7519	74.7624
1 7 4	75.0639	75.0351	74.9647	74.9353
0 10 4	75.5723	75.5389	75.4747	75.4405
0 16 3	75.7118	75.6959	75.6153	75.6068
3 5 1	76.1721	76.2127	76.0606	76.1224
2 16 1	76.3586	76.3785	76.2481	76.2948
3 7 0	76.3595	76.4023	76.2560	76.3134
2 14 2	76.9679	76.9796	76.8648	76.8920
1 15 3	77.1584	77.1452	77.0599	77.0550
1 9 4	78.1858	78.1540	78.0860	78.0549
2 10 3	78.3679	78.3655	78.2638	78.2717
3 7 1	78.5066	78.5443	78.3948	78.4544
0 22 0	78.5603	78.5639	78.4646	78.4870
1 21 0	78.8330	78.8404	78.7355	78.7622
0 20 2	78.9791	78.9724	78.8828	78.8903
3 9 0	79.4655	79.5045	79.3537	79.4161
1 19 2	79.6376	79.6341	79.5394	79.5509
0 12 4	79.8468	79.8093	79.7485	79.7118
3 1 2	80.2685	80.2965	80.1560	80.2030
0 22 1	80.6908	80.6896	80.5946	80.6116
2 18 0	80.8053	80.8224	80.7022	80.7407
1 21 1	80.9618	80.9642	80.8637	80.8850
3 3 2	81.0379	81.0650	80.9253	80.9716
3 9 1	81.5902	81.6240	81.4780	81.5346
1 11 4	82.0398	82.0039	81.9393	81.9055
0 18 3	82.2894	82.2665	82.1917	82.1785
3 5 2	82.5720	82.5955	82.4592	82.5024
2 12 3	82.6027	82.5972	82.4979	82.5041
2 16 2	82.7547	82.7596	82.6506	82.6729
2 18 1	82.9224	82.9344	82.8187	82.8517

3 11 0	83.3056	83.3041	83.1932	83.2150
1 17 3	83.3242	83.3396	83.2245	83.2518
2 0 4	83.6137	83.5881	83.5076	83.4861
2 2 4	83.9955	83.9694	83.8894	83.8676
0 14 4	84.8277	84.7847	84.7284	84.6880
3 7 2	84.8636	84.8858	84.7503	84.7931
2 4 4	85.1395	85.1120	85.0331	85.0103
3 11 1	85.4115	85.4039	85.2986	85.2958
0 2 5	85.4697	85.4404	85.3689	85.3516
0 4 5	86.6112	86.5440	86.5102	86.4362
1 13 4	86.6186	86.5774	86.5172	86.4798
0 22 2	87.0173	87.0009	86.9193	86.9108
2 6 4	87.0420	87.0122	86.9353	86.9200
1 23 0	87.2538	87.2508	87.1546	87.1738
1 21 2	87.2850	87.2723	87.1853	87.1902
0 24 0	87.3661	87.3590	87.2686	87.2832
2 14 3	87.5573	87.5439	87.4515	87.4516
3 13 0	87.8755	87.9036	87.7623	87.8164
3 9 2	87.9068	87.9250	87.7929	87.8328
2 20 0	88.0568	88.0647	87.9522	87.9840
0 6 5	88.5111	88.4415	88.4096	88.3339
2 18 2	89.2272	89.2238	89.1218	89.1381
1 23 1	89.3504	89.3423	89.2507	89.2643
0 24 1	89.4626	89.4503	89.3645	89.3622
0 20 3	89.5251	89.4709	89.4258	89.3736
1 1 5	89.5379	89.4932	89.4345	89.4062
2 8 4	89.7005	89.6672	89.5932	89.5663
3 13 1	89.9716	89.9944	89.8578	89.9063

Tabla 8. Resumen de las posiciones de los fonones observados a 27 °C, interpolación del fonón $\omega_i(T = 0 K) = \omega_{i,0}$, pendiente de temperatura $\left(\frac{\partial\omega_i}{\partial T}\right)_P = m_T$ y parámetros de Grüneisen de temperatura $\gamma_{i,T}$ para SNO. Frecuencias en cm^{-1} y pendientes de temperatura en cm^{-1}/K . Las casillas con "--" significa que tienen los mismos valores que los reportados para columnas hacia la izquierda. La nomenclatura de las intensidades se estiman como W=débil, M=medio, S=fuerte, VS=muy Fuerte y SH=hombro de un pico.

Nombre	T=27 °C	Intensidad	T<215 °C			215 °C <T<307 ±5 °C			T>307 ±5 °C		
	ω_i		$\omega_{i,0}$	$m_T \times 10^3$	$\gamma_{i,T}$	$\omega_{i,0}$	$m_T \times 10^3$	$\gamma_{i,T}$	$\omega_{i,0}$	$m_T \times 10^3$	$\gamma_{i,T}$
f1	55.6	M	54.5	3.5	-1.90	--	--	--	61.2	-18.6	9.02
f2	58.3	M	57.8	1.7	-0.87	Desaparece a 267 °C					
f3	64.4	VS	63.0	4.5	-2.12	--	--	--	--	--	--
f4	66.5	M	64.7	5.9	-2.70	--	--	--	--	--	--
f5	95.4	W-SH	103.0	-25.4	7.32	--	--	--	--	--	--
f6	102.5	S	105.6	-10.3	2.89	--	--	--	--	--	--
f7	120.2	W-SH	124.1	-13.0	3.11	--	--	--	--	--	--
f8	125.5	S	124.5	3.3	-0.79	--	--	--	--	--	--
f9	138.6	S	139.7	-3.8	0.81	--	--	--	--	--	--
f10	148.1	W-SH	154.5	-21.2	4.07	--	--	--	--	--	--
f11	161.2	W	163.6	-8.1	1.47	--	--	--	--	--	--
f12	177.4	M	186.0	-28.7	4.58	--	--	--	--	--	--
f13	189.9	W	198.8	-29.6	4.42	--	--	--	--	--	--
f14	203.3	W	203.3	-0.1	0.01	--	--	--	214.6	-37.8	5.23
f15	212.9	M	209.8	10.4	-1.47	--	--	--	221.8	-29.7	3.97
f16	228.3	VS	231.8	-11.5	1.47	--	--	--	--	--	--
f17	264.6	W-SH	264.6	0.1	-0.01	267.2	-8.7	-8.7	264.1	1.6	-0.18

f18	276.5	W-SH	229.3	157.3	-20.36	--	--	--	--	--	--
f19	296.2	M	303.3	-23.8	2.33	--	--	--	--	--	--
f20	325.8	M	332.4	-21.9	1.96	--	--	--	--	--	--
f21	335.1	M	340.9	-19.4	1.69	--	--	--	--	--	--
f22	357.6	W-SH	362.1	-15.0	1.23	--	--	--	--	--	--
f23	378.3	W	411.9	-111.8	8.06	--	--	--	--	--	--
f24	427.5	W	431.0	-11.8	0.81	428.0	-1.6	0.11	--	--	--
f25	456	W	452.8	10.7	-0.70	--	--	--	460.7	-15.8	1.02
f26	536.9	W	533.4	11.7	-0.65	--	--	--	554.3	-58.0	3.10
f27	570.1	M	575.9	-19.2	0.99	--	--	--	--	--	--
f28	589	W-SH	590.2	-3.9	0.20	598.7	-32.4	1.61	596.2	-24.0	1.19
f29	633.5	W	645.6	-40.2	1.85	--	--	--	--	--	--
f30	664.1	W	672.4	-27.7	1.22	--	--	--	--	--	--
f31	686.2	W	686.2	0.1	0.00	691.2	-16.8	0.72	--	--	--
f32	731.1	W	741.8	-35.7	1.43	--	--	--	--	--	--
f33	790.7	W	794.6	-13.1	0.49	795.5	-15.9	0.59	--	--	--
f34	845.8	VS	844.0	6.0	-0.21	--	--	--	849.8	-13.3	0.46
f35	864.9	S-Sh	867.9	-9.9	0.34	--	--	--	870.6	-19.1	0.65
Coeficiente de Expansión Térmica			3.37x10 ⁻⁵ K ⁻¹								

Tabla 9. Resumen de las posiciones de los fonones observados a 27 °C, interpolación del fonón $\omega_i(T = 0 K) = \omega_{i,0}$, pendiente de temperatura $\left(\frac{\partial\omega_i}{\partial T}\right)_P = m_T$ y parámetros de Grüneisen de temperatura $\gamma_{i,T}$ para SNOE. Frecuencias en cm^{-1} y pendientes de temperatura en cm^{-1}/K . Las casillas con “--” significa que tienen los mismos valores que los reportados para columnas hacia la izquierda. La nomenclatura de las intensidades se estiman como W=débil, M=medio, S=fuerte, VS=muy fuerte y SH=hombro de un pico.

Nombre	T=27 °C	Intensidad	T<215 °C			215 °C <T<307 ±5 °C			T>307 ±5 °C		
	ω_i		$\omega_{i,0}$	$m_T \times 10^3$	$\gamma_{i,T}$	$\omega_{i,0}$	$m_T \times 10^3$	$\gamma_{i,T}$	$\omega_{i,0}$	$m_T \times 10^3$	$\gamma_{i,T}$
f1	55.5	M	55.1	1.3	-0.70	55.1	-15.4	8.29	--	--	--
f2	57.8	W-SH	55.2	8.6	-4.62	55.2	-6.1	3.28	--	--	--
f3	63.9	S	61.8	6.9	-3.31	--	--	--	--	--	--
f4	66.0	M	63.9	6.9	-3.20	Desaparece a 150 °C					
f5	93.0	M	100.5	-24.9	7.35	--	--	--	--	--	--
f6	104.0	VS	110.2	-20.6	5.55	--	--	--	--	--	--
f7	121.2	VS	127.7	-21.5	5.00	--	--	--	--	--	--
f8	124.0	W-SH	119.9	13.8	-3.42	119.9	4.8	-1.19	--	--	--
f9	138.0	W	138.8	-2.5	0.53	138.8	-10.6	2.27	--	--	--
f10	144.5	W-SH	150.9	-21.4	4.21	--	--	--	--	--	--
f11	160.1	VW	159.0	3.6	-0.67	159.0	83.3	-15.54	159.0	-16.1	3.00
f12	175.6	W	181.6	-20.1	3.28	--	--	--	--	--	--
f13	187.9	W	196.0	-27.0	4.09	--	--	--	--	--	--
f14	201.7	M	203.9	-7.3	1.06	--	--	--	--	--	--
f15	212.3	W	201.6	35.8	-5.3	216.3	-13.3	1.8	--	--	--
f16	228.1	M	231.3	-10.5	1.35	--	--	--	--	--	--

f17	262.1	W-SH	262.1	0.1	-0.01	--	--	--	--	--	--
f18	271.5	W	272.2	-2.2	0.24	--	--	--	--	--	--
f19	294.1	W	301.8	-25.6	2.52	--	--	--	--	--	--
f20	325.2	W-SH	332.9	-25.7	2.29	--	--	--	--	--	--
f21	334.2	W-SH	340.4	-20.7	1.80	--	--	--	--	--	--
f22	355.3	W	359.2	-13.1	1.08	--	--	--	--	--	--
f23	384.1	W	390.1	-20.1	1.53	--	--	--	--	--	--
f24	427.4	M	430.8	-11.4	0.79	--	--	--	--	--	--
f25	451.0	VW	441.5	31.7	-2.13	441.5	-11.6	0.78	441.5	39.2	-2.63
p1	465.2	VW	467.6	-7.9	0.50	--	--	--	--	--	--
f26	536.9	VW-SH	526.8	33.5	-1.89	526.8	-69.3	3.90	--	--	--
f27	570.5	S	578.5	-26.8	1.37	--	--	--	--	--	--
f28	580.7	W-SH	561.8	63.1	-3.33	561.8	-4.8	0.25	--	--	--
f29	628.8	W	634.8	-20.1	0.94	--	--	--	--	--	--
f30	658.6	VW	651.5	23.7	-1.08	--	--	--	651.5	-130.9	5.96
f31	685.9	M	689.8	-13.1	0.56	--	--	--	--	--	--
f32	731.0	VW	744.5	-45.1	1.80	--	--	--	--	--	--
f33	No encontrado en SNOE										
f34	844.2	S	842.7	5.0	-0.18	842.7	-18.7	0.66	--	--	--
f35	863.3	S	863.7	-1.4	0.05	863.7	-25.9	0.89	--	--	--
Coeficiente de Expansión Térmica			$3.37 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$								

Tabla 10. Resumen de las posiciones de los fonones observados dentro de la celda de yunque de diamante $\omega_i(P = 0 \text{ GPa}) = \omega_{i,0}$, pendiente de presión $\left(\frac{\partial\omega_i}{\partial P}\right)_T = m_P$ y parámetros de Grüneisen de presión $\gamma_{i,P}$ para SNO. Frecuencias en cm^{-1} y pendientes de presión en $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$. Se muestran solo los fonones cuya respuesta con la presión se pudieron seguir confiablemente.

Nombre	$\omega_{i,0}$	$P < 6.51 \pm 0.25 \text{ GPa}$		$P > 6.51 \pm 0.25 \text{ GPa}$	
		m_P	$\gamma_{i,P}$	m_P	$\gamma_{i,P}$
f1	53.1	2.72	6.00	0.50	1.45
f3	60.7	1.31	2.50	-0.34	-0.53
f9	134.9	2.45	2.12	Desaparece a 4 GPa	
f15	212.7	2.95	1.65	0.36	0.23
f16	226.5	2.91	1.56	Desaparece a 4 GPa	
f17	266.2	1.70	0.73	2.11	1.16
f19	293.4	1.71	0.68	-0.11	-0.05
f23	381.4	0.48	0.15	0.34	0.13
f25	456.1	3.95	1.01	-0.28	-0.08
f27	572.7	3.61	0.74	0.92	0.23
f33	769.5	-0.86	-0.13	-0.50	-0.09
p2	842.1	Aparece a 6.7 GPa		0.17	0.03
f34	843.7	3.54	0.49	2.02	0.35
f35	862.7	5.18	0.70	2.34	0.39
Módulo de Compresibilidad		117.0 GPa		147.8 GPa	

Tabla 11. Resumen de las posiciones de los fonones observados dentro de la celda de yunque de diamante $\omega_i(P = 0 \text{ GPa}) = \omega_{i,0}$, pendiente de presión $\left(\frac{\partial\omega_i}{\partial P}\right)_T = m_P$ y parámetros de Grüneisen de presión $\gamma_{i,P}$ para SNOE. Frecuencias en cm^{-1} y pendientes de presión en $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$. Se muestran solo los fonones cuya respuesta con la presión se pudieron seguir confiablemente.

Nombre	$\omega_{i,0}$	P<6.94 ±0.25 GPa		P>6.94 ±0.25 GPa	
		m_P	$\gamma_{i,P}$	m_P	$\gamma_{i,P}$
f1	52.73	2.25	5.00	0.55	1.53
f6	126.0	1.01	0.94	Desaparece a ~7 GPa	
f9	135.91	2.13	1.83	2.13	2.32
f16	227.2	2.57	1.32	Desaparece a ~7 GPa	
f23	382.4	2.34	0.72	0.09	0.03
f29	624.3	7.78	1.46	1.35	0.29
f33	771.7	0.11	0.02	0.11	0.02
p2	838.6	Aparece a 6.7 GPa		-0.47	-0.08
f34	842.8	3.44	0.48	1.94	0.34
f35	859.7	5.55	0.76	1.11	0.18
Módulo de Compresibilidad		117.0 GPa		147.8 GPa	

Tabla 12. Resumen de las posiciones de los fonones observados a 27 °C, 400 °C, interpolación del fonón $\omega_i(T = 0 K) = \omega_{i,0}$, pendiente de temperatura $\left(\frac{\partial\omega_i}{\partial T}\right)_p = m_T$ y parámetros de Grüneisen de temperatura $\gamma_{i,T}$ para SLNO1. Frecuencias en cm^{-1} y pendientes de temperatura en cm^{-1}/K . Las casillas con "--" significa que tienen los mismos valores que los reportados para columnas hacia la izquierda. La nomenclatura de las intensidades se estiman como W=débil, M=medio, S=fuerte, VS=muy fuerte y SH=hombro de un pico.

Nombre	T=27 °C	T=400 °C	Intensidad	T<247 ±5 °C			T>247 ±5 °C		
	ω_i			$\omega_{i,0}$	$m_T \times 10^3$	$\gamma_{i,T}$	$\omega_{i,0}$	$m_T \times 10^3$	$\gamma_{i,T}$
f1	57.11	52.78	S	58.52	-4.7	2.44	59.56	-22.6	12.71
f2	No encontrado en SLNO1								
f3	64.17	65.66	S	62.58	5.3	-2.45	65.21	1.5	-0.68
f4	No encontrado en SLNO1								
f5	No encontrado en SLNO1								
f6	101.20	97.55	S	104.05	-9.5	2.79	--	--	--
f7	No encontrado en SLNO1								
f8	126.02	127.09	M	125.69	1.1	-0.26	--	--	--
f9	138.93	137.61	S	140.22	-4.3	0.92	--	--	--
f10	No encontrado en SLNO1								
f11	161.09	158.47	VW	164.03	-9.8	1.81	--	--	--
f12	177.88	167.86	M	186.64	-29.2	4.87	--	--	--
f13	No encontrado en SLNO1								
f14	No encontrado en SLNO1								
f15	213.23	201.93	M SH	214.46	-4.1	0.57	234.44	-108.3	15.91
f16	229.25	223.51	S	234.32	-16.9	2.19	226.81	-11.0	1.46
f17	269.05	262.58	W	274.51	-18.2	2.01	--	--	--

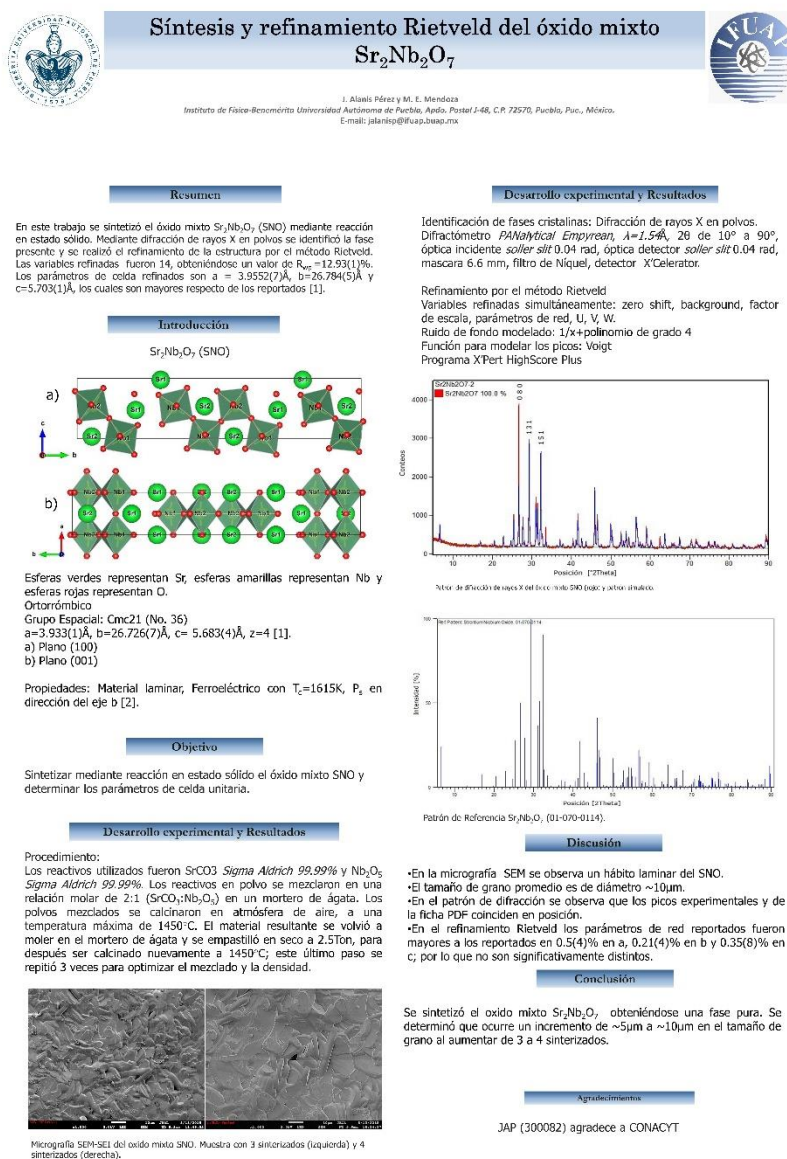
f18	No encontrado en SLNO1								
f19	295.38	284.06	M	304.95	-31.9	3.20	--	--	--
f20	No encontrado en SLNO1								
f21	331.71	323.76	M	337.20	-18.3	1.64	--	--	--
f22	No encontrado en SLNO1								
f23	375.30	371.18	W	375.95	-5.5	0.44	--	--	--
f24	426.16	419.94	W	425.68	1.6	-0.11	428.82	-29.6	2.09
f25	461.75	452.05	VW	466.82	-16.9	1.09	--	--	--
f26	540.00	535.44	W	541.53	-5.1	0.28	--	--	--
f27	573.62	564.14	M	581.51	-26.3	1.36	--	--	--
f28	605.71	586.48	W SH	619.07	-44.5	2.18	--	--	--
f29	No encontrado en SLNO1								
f30	663.31	652.10	W	670.96	-25.5	1.14	--	--	--
f31	No encontrado en SLNO1								
f32	733.20	723.68	W	739.59	-21.3	0.86	--	--	--
f33	776.98	774.21	VW	797.78	-69.3	2.65	Desaparece a 67 °C		
f34	844.54	840.47	VS	845.98	-4.8	0.17	845.94	-18.2	0.64
f35	865.40	858.37	S	870.05	-15.5	0.53	--	--	--
Coeficiente de Expansión Térmica				$3.37 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$					

Tabla 13. Resumen de las posiciones de los fonones observados dentro de la celda de yunque de diamante $\omega_i(P = 0 \text{ GPa}) = \omega_{i,0}$, pendiente de presión $\left(\frac{\partial\omega_i}{\partial P}\right)_T = m_P$ y parámetros de Grüneisen de presión $\gamma_{i,P}$ para SLNO1. Frecuencias en cm^{-1} y pendientes de presión en $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$. Las casillas con "--" significa que tienen los mismos valores que los reportados para columnas hacia la izquierda Se muestran solo los fonones cuya respuesta con la presión se pudieron seguir confiablemente.

Nombre	$\omega_{i,0}$	P<6.7 ±0.3 GPa		P>6.7 ±0.3 GPa	
		m_P	$\gamma_{i,P}$	m_P	$\gamma_{i,P}$
f1	54.2	0.15	0.29	0.06	0.16
f3	61.1	1.02	1.78	-0.49	-1.09
f5	98.5	1.55	1.67	0.32	0.41
f9	135.6	1.68	1.32	-1.02	-1.07
f16	226.1	1.47	0.69	--	--
f20	329.9	3.29	1.06	--	--
f25	458.8	3.87	0.90	0.52	0.16
f30	654.8	5.49	0.89	0.74	0.16
f32	729.9	4.36	0.63	1.09	0.21
f34	844.3	2.32	0.29	0.03	0.01
f35	865.3	4.80	0.59	1.60	0.26
Módulo de Compresibilidad		106.30 GPa		147.20 GPa	

Apéndice 2. Publicaciones y participación en eventos


- Presentación del poster “Síntesis y refinamiento Rietveld del óxido mixto $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ” en el “LVII Congreso Nacional de Física y Congreso Latinoamericano de Física 2015”. Yucatán, México 2015



References

- [1] S. Nakanishi, M. Kimura, K. Doi, et al. Ferroelectric Properties of $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ Single Crystal. 1971. Journal of the Physical Society of Japan 30, 300-301.
- [2] F. Lichtenberg, A. Herberberger, K. Wiedenmann. Synthesis, structural, magnetic and transport properties of layered perovskite-related titanates, niobates and tantalates of the type AmBnO_{3n+2} . $\text{A}=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ and $\text{Am}=\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$. 2006. Progress in Solid State Chemistry 36, 253-367.

- Presentación del poster “First-Principles investigation of ferroelectricity in layered perovskite oxide Sr₂Nb₂O₇” en el “TO-BE Spring Meeting”. Luxemburgo, Luxemburgo 2017.



FIRST-PRINCIPLES INVESTIGATION OF FERROELECTRICITY IN LAYERED PEROVSKITE OXIDE Sr₂Nb₂O₇

Javier Alanís¹, Hong-Jian Zhao², Jorge Iniguez²

¹ Física de Materiales, Universidad Autónoma de Puebla, Apdo. Postal 136, Puebla, Pue., 72500, México.
² Materials Research and Technology Department, Luxembourg Institute of Science and Technology, 11517, 41 rue du Brill, 4422 Dikrech, Luxembourg, Luxembourg

jalanis@ifuap.buap.mx

Introduction

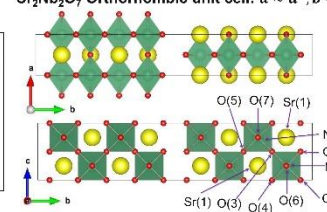
Sr₂Nb₂O₇ (SNO) is a member of the Ca₂Nb₂O₇-Related family (A₂B₂X_{3n+2}) whose structure can be seen as a perovskite periodically truncated along the [011] pseudo-cubic direction. The spontaneous polarization in SNO emerges essentially from the rotations of the O₆ octahedra^[1], and not from the movement of the A or B cations, as usual in ideal ABO₃ perovskite structures^[2]. This O₆ octahedra rotations can be modulated^[3] and may therefore be useful in the design of multiferroic materials^[2]. We are investigating the structural instabilities and ferroelectric phases of SNO and related compounds using first-principles methods, adapting the theoretical approach that King-Smith and Vanderbilt^[4] first introduced for simple perovskite oxides. In this poster we will present the results obtained thus far.

Results and discussion

Applications of Ca₂Nb₂O₇-Related materials:

- Ferroelectrics.
- Magnetolectrics.
- Metal-insulator transitions.
- Mixed conductivity.
- Pigments.
- Catalysis.

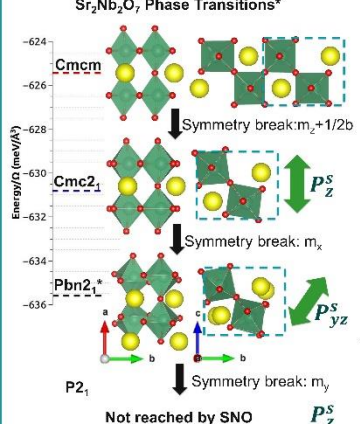
Sr₂Nb₂O₇ Orthorhombic unit cell: $a \approx a^p, b \approx 8\sqrt{2}a^p + s, c \approx \sqrt{2}a^p, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



Why Sr₂Nb₂O₇?

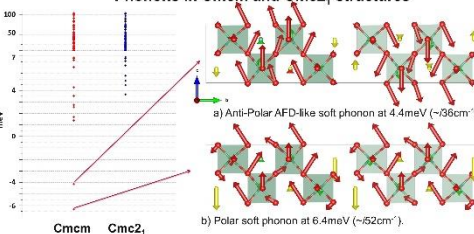
- Isostructured to many complex oxides.
- Layered crystal habit along b-axis.
- Wide range of physical properties.
- High Curie temperature (~1610K)^[5].

Sr₂Nb₂O₇ Phase Transitions*



Not reached by SNO

Phonons in Cmc₂₁ and Cmc₂₁ structures



Fractional coordinates of Sr₂Nb₂O₇ (Cmc₂₁ → Cmc21)

Sr(1)	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0.5370 \\ 0.25 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 0.5402 \\ 0.2228 \end{pmatrix}$	Sr(2)	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0.6971 \\ 0.75 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 0.6978 \\ 0.7791 \end{pmatrix}$	O(5)	$\begin{pmatrix} 0.5 \\ 0.75 \\ 0.5 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 0.5 \\ 0.7565 \\ 0.5246 \end{pmatrix}$
Nb(1)	$\begin{pmatrix} 0.5 \\ 0.5895 \\ 0.75 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 0.5 \\ 0.5889 \\ 0.7532 \end{pmatrix}$	Nb(2)	$\begin{pmatrix} 0.5 \\ 0.6947 \\ 0.25 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 0.5 \\ 0.6930 \\ 0.2769 \end{pmatrix}$	O(6)	$\begin{pmatrix} 0 \\ 0.6000 \\ 0.75 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 0.5995 \\ 0.7823 \end{pmatrix}$
O(1)	$\begin{pmatrix} 0.5 \\ 0.5428 \\ 0.5108 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 0.5 \\ 0.5489 \\ 0.4923 \end{pmatrix}$	O(3)	$\begin{pmatrix} 0.5 \\ 0.6503 \\ 0.5080 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 0.5 \\ 0.6566 \\ 0.5757 \end{pmatrix}$	O(7)	$\begin{pmatrix} 0.5 \\ 0.7030 \\ 0.25 \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 0.5 \\ 0.7021 \\ 0.2996 \end{pmatrix}$
O(2)	$\begin{pmatrix} 0.5 \\ 0.5364 \\ 0.9694 \end{pmatrix}$	O(4)	$\begin{pmatrix} 0.5 \\ 0.6413 \\ 0.0641 \end{pmatrix}$		

Conclusion

We found that in SNO, the ferroelectricity is the result of O₆ octahedra rotations as those occurring in others perovskite oxides that are not ferroelectric; but, due to the perovskite truncation along b-axis, the O₆-rotations acquire a polar character and give raise to a macroscopic polarization along the c-axis, as it occurs in isostructural La₂Ti₂O₇. We also found evidence for low-energy, competitive Anti-FE phase in SNO.

References

[1] Daniels, P., Tamazyan, R., Kuntscher, C. A., et al., *Act. Cryst.* **B58**, 1912 (2002). [5] Ohi, K., Kojima, S. *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**, 817-819 (1985).
 [2] López-Pérez, J. and Iniguez, J., *Phys. Rev. B* **84**, 075121 (2011). [6] C. Capillas, E.S. Tasci, G. de la Flor, et al. *Z. Krist.* **226(2)**, 186-196 (2011).
 [3] Kuntscher, C. A., Gerhold, S., Nücker, N., et al., *Phys. Rev. B* **61**, 1876 (2000).
 [4] King-Smith and Vanderbilt, D., *Phys. Rev. B* **49**, 5828 (2011).

- Presentación oral “First-Principles investigation of metallic ferroelectrics in layered perovskites heterostructure of $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ -Related phases” en el “XXVII International Materials Research Congress”. Cancún, México 2018.



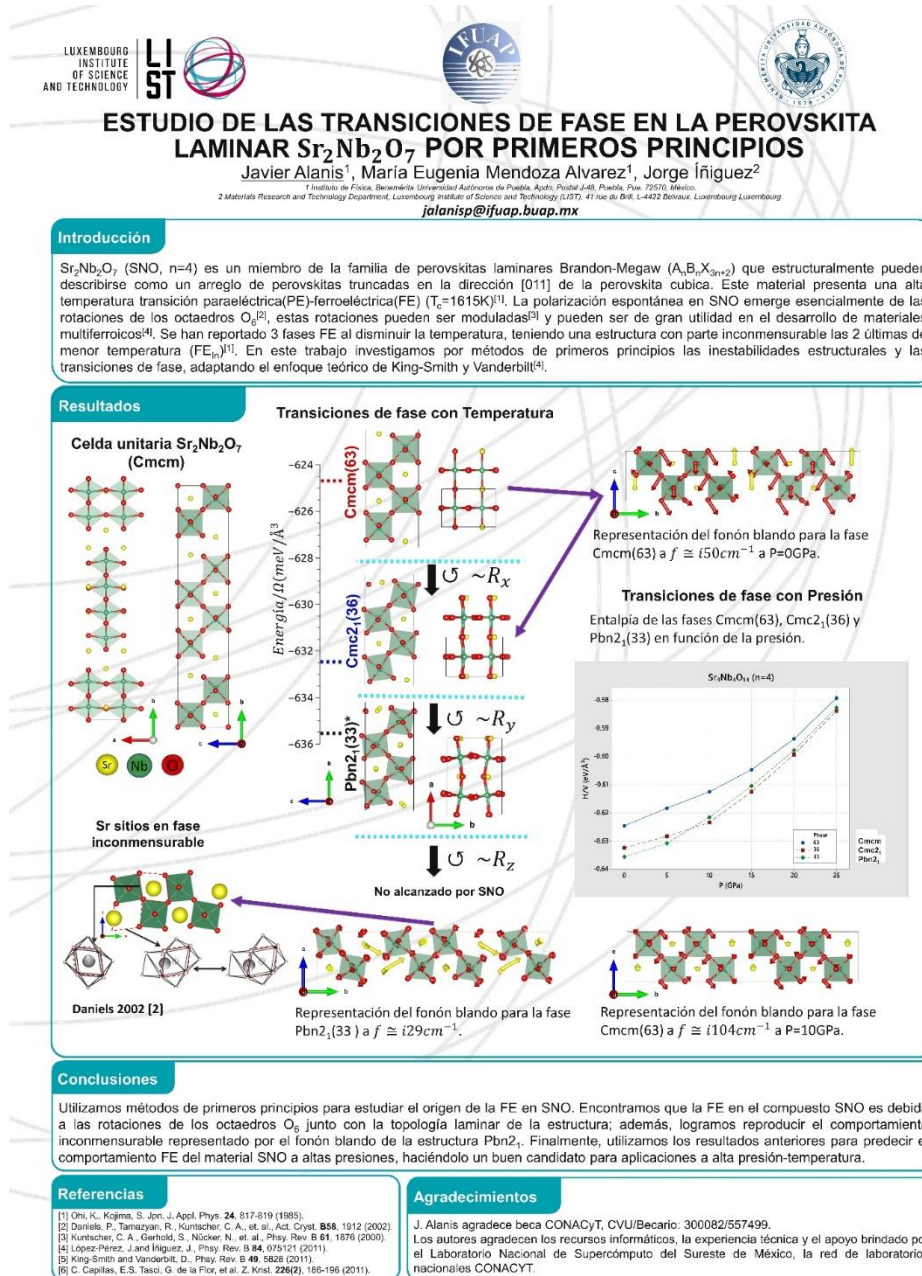
First-Principles investigation of metallic ferroelectrics in layered perovskites heterostructure of $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ -Related phases

Javier Alanis¹, Jorge Íñiguez², Hong-Jian Zhao²,
María Eugenia Mendoza Alvarez¹

¹*Instituto de Física LRT, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.*

²*Materials Research and Technology Department, Luxembourg Institute of Science and Technology (LIST)*

- Presentación del poster “Estudio de las transiciones de fase en la perovskita laminar $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ por primeros principios” en el “LXI Congreso Nacional de física”. Puebla, México 2018



- Publicación: Alanis, J. *et al.* Temperature dependence of the Raman dispersion of $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$: Influence of an electric field during the synthesis. *J. Raman Spectrosc.* **50**, 102–114 (2019). DOI: 10.1002/jrs.5508.

Received: 11 July 2018 | Revised: 3 October 2018 | Accepted: 4 October 2018
DOI: 10.1002/jrs.5508



RESEARCH ARTICLE

WILEY **Journal of RAMAN SPECTROSCOPY**

Temperature dependence of the Raman dispersion of $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$: Influence of an electric field during the synthesis

Javier Alanis¹ | M. C. Rodríguez-Aranda² | Ángel G. Rodríguez² | Hiram Joazet Ojeda-Galván^{1,2} | María Eugenia Mendoza¹ | Hugo R. Navarro-Contreras²

¹Instituto de Física, Luis Rivera Terrazas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Av. San Claudio and Boulevard 18 Sur, Col. San Manuel, Ciudad Universitaria, Puebla, Pue. 72570, Mexico

²Coordinación para la Innovación y Aplicación de la Ciencia y la Tecnología (CIACYT), Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Álvaro Obregón 64, San Luis Potosí, S.L.P. 78000, Mexico

Correspondence

Hiram Joazet Ojeda-Galván and Hugo R. Navarro-Contreras, Coordinación para la Innovación y Aplicación de la Ciencia y la Tecnología (CIACYT), Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Álvaro Obregón 64, San Luis Potosí 78000, Mexico.
Email: joazet.ojeda@uaslp.mx; hnavarro@uaslp.mx

Funding information

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Grant/Award Numbers: CEMIESOL/ 22, Ciencia Básica/ 256788 Problemas nacionales/ 2015-01-986; CONACYT Network of National Laboratories; Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste de México; Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) México

Abstract

We report on the preparation and structural characterization of powder samples of the perovskite-slab layered polycrystalline $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (hereafter named SNO) ferroelectric compound. Comparison is performed on samples grown without (SNO) and with an applied electric field of 3.34 kV/cm (SNOE). The Raman effect produced by these samples as a function of temperature, from 27°C (room temperature) to 400°C is presented and discussed. Significant differences are observed and discussed among SNO and SNOE. The electric field promotes the growth of platelets, preferentially oriented along the (0b0) planes. The temperature coefficients of 35 phonon wavenumbers were determined for both samples. A majority of the phonons exhibit monotonic wavenumber softening's with increasing temperatures, but a significant number of them show discontinuities on the wavenumber temperature slopes at two temperatures 215°C and $307 \pm 5^\circ\text{C}$. The first temperature corresponds to the well-known incommensurate phase to the ferroelectric phase transition (Phases III to II). The second temperature is indicative of an unreported phase transition for both the SNO and SNOE samples. For the sample SNOE, a phonon ν_7 (at 121 cm^{-1} at room temperature) displays a behavior that may be indicative of the existence of another ordering parameter that vanishes at $488 \pm 5^\circ\text{C}$ in the SNOE sample, induced by the electric field applied during the growth. The phonon broadenings with temperature are explained in terms of the Klemens model, which considers that the broadenings are due to the thermal expansion of the lattice, with a substantial contribution in magnitude from anharmonic phonon–phonon interactions.

KEYWORDS

ferroelectric, layered perovskite, phase transitions, $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, XRD versus temperature

1 | INTRODUCTION

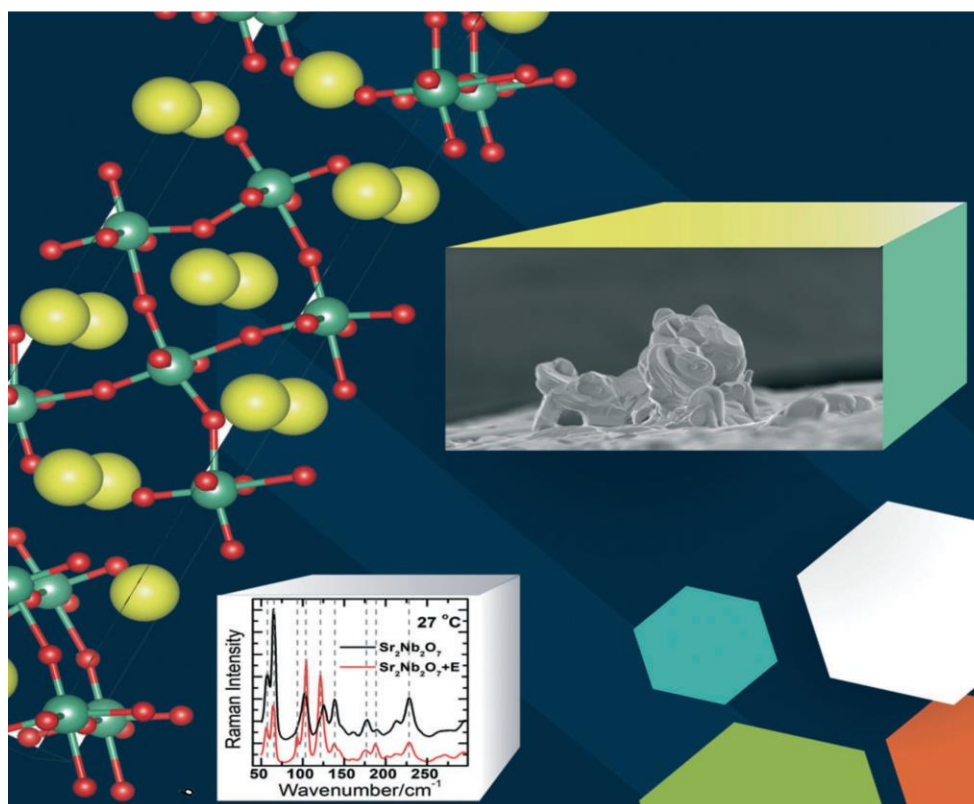
Strontium (Pyro)Niobate $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (SNO) is a layered perovskite compound, that belongs to a set of complex layered compounds that have the chemical composition^[1] $\text{Sr}_n\text{Nb}_n\text{O}_{3n+2}$. Here, n indicates the number of NbO_6

octahedra ($n = 4$, for $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$), composing the slab thickness. The SrNbO_3 slabs are stacked along the b -axis of the orthorhombic phase adopted at room temperature.^[2] Recently, this compound has attracted interest as a ferroelectric insulator,^[3] as a ferroelectric memory field effect transistor,^[4] for its interesting thermoelectric

- Publicación en la portada de la revista “Journal of Raman Spectroscopy”.
DOI: 10.1002/jrs.5561.



Journal of **RAMAN SPECTROSCOPY**



WILEY

- Estancia doctoral en el “Luxembourg Institute of Science and Technology” con el Dr. Jorge Íñiguez González con el tópico “Theoretical study by DFT methods of the laminar ferroics $\text{SrNbO}_{3.5}$ and $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{NbO}_{3.5}$ ”
- Manuscrito “High-Pressure Structural Change of Ferroelectric Layered Perovskite $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ” enviado para revisión a la revista “Physical Review B”. Marzo 2019.
- Manuscrito en proceso de producción “Synthesis of the thermoelectric compound $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$: Structural and Raman study”.

Apéndice 3. Agradecimientos

Agradezco el financiamiento por parte de CONACYT (CVU/Becario 557499/300082).

Agradezco el soporte técnico facilitado durante los cálculos computacionales durante mi estancia en el “Luxembourg Institute of Science and Technology” (LIST) a los doctores Hong Jian ZHAO (LIST) y Jorge Íñiguez (LIST), y en el Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste de México al doctor Juan Francisco Rivas (Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, IFUAP).

Agradezco el soporte técnico facilitado durante las mediciones de difracción de rayos X en el laboratorio de estudios cristalográficos a la doctora María Eugenia Mendoza y al técnico académico Leonel San Román.

Agradezco el soporte técnico facilitado durante las mediciones de la microestructura de la muestra en el laboratorio de análisis de superficies al doctor Rutilo Silva.

Agradezco el soporte técnico facilitado durante mi estancia en el instituto “Coordinación para la Innovación y Aplicación de la Ciencia y la Tecnología” (CIACYT, Universidad Autónoma de San Luis Potosí) a los doctores Hiram Joazet Ojeda-Galván, M. C. Rodríguez Aranda, Ángel G. Rodríguez y Hugo R. Navarro Contreras.

Agradezco a los miembros del comité de seguimiento que son los Dr. Rutilo Silva, Dr. Omar de la Peña y Dr. Valentín García.

Se agradece a la Vicerrectoría de investigación y Estudios de Posgrado por el apoyo otorgado para la conclusión de esta tesis dentro del Programa IV, Investigación y Posgrado. Apoyar a los programas de posgrado para lograr su incorporación al Padrón Nacional de Calidad. Indicador establecido en el Plan de Desarrollo Institucional 2017-2021.



BUAP

MEMORANDUM

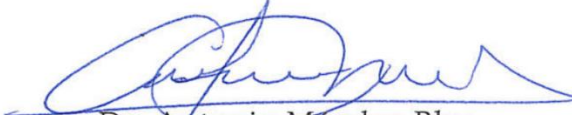
Para: **Dr. Emmanuel Haro Poniatowski, (Presidente).**
Dr. Nicolás Rutilo Silva González
Dr. Omar de la Peña Seaman.
Dr. Valentín García Vázquez.
Dr. Jorge Iñiguez. (Asesor) (vía Skype)

De: **Dr. Antonio Méndez Blas, Secretario Académico.**

Asunto: **Se cita al examen de grado de Doctorado en Ciencias (en la especialidad de ciencia de materiales) del M. en C. Javier Alanís Pérez.**

Fecha: **18 de junio de 2019**

Me permito informarles que el Comité Académico del IFUAP, los ha designado integrantes del Comité para el EXAMEN DE GRADO DE DOCTORADO EN CIENCIAS (EN LA ESPECIALIDAD DE CIENCIA DE MATERIALES) del M. en C. Javier Alanís Pérez, con su tesis cuyo título es: *“Estudio teórico-experimental de la estructura de las perovskitas laminares $Sr_2Nb_2O_7$ y la solución sólida $Sr_{2-x}La_xNb_2O_7$ ”*, que presentará el próximo día: Lunes 24 de junio de 2019 a las 09:00 horas en el Auditorio del IFUAP.



Dr. Antonio Méndez Blas
Secretario Académico

Instituto de Física
“Ing. Luis Rivera
Terrazas”

Av. San Claudio esq. 18 sur, edif 110 A, B y C.
Ciudad Universitaria, Col. San Manuel,
Puebla, Pue. C.P. 72570
01(222) 2295610, Fax: ext. 5611