



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FÍSICA "LUIS RIVERA TERRAZAS"

"ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FERROICAS DEL COMPUESTO LAMINAR $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ Y DE LA SOLUCIÓN SÓLIDA $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$ "

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA EN CIENCIAS
(EN LA ESPECIALIDAD DE CIENCIA DE MATERIALES)

PRESENTA

Lic. Fís. Maricruz Conti del Castillo

DIRECTORA DE TESIS

Dra. María Eugenia Mendoza Álvarez

No. de CVU: 1078418

Diciembre 2022

*A los sobrevivientes,
un día viviremos plenamente.*

Esta tesis se llevó a cabo en los siguientes laboratorios:

IFUAP:

Laboratorio de Química General. Responsable: Ing. Leonel San Román Escudero.

Laboratorio de Crecimiento de Materiales Ferroicos. Responsables: Dra. María Eugenia Mendoza Álvarez y Dr. Ulises Salazar Kuri.

Laboratorio de Difracción de Rayos-X. Responsables: Dra. María Eugenia Mendoza Álvarez y Dr. Ulises Salazar Kuri.

Laboratorio de Análisis de Superficies. Responsable: Dr. Rutilo N. Silva González

Laboratorio de Caracterización Magnética. Responsable: Dr. Umapada Pal. Técnico Académico: Dra. María Eunice De Anda Reyes.

FCFM – BUAP:

Laboratorio de Microscopía de Fuerza Atómica. Responsable: Dr. José Juan Gervacio Arciniega.

Agradecimientos

Agradezco a mi directora de tesis la Dra. María Eugenia Mendoza Álvarez, por todo el apoyo brindado hacia mi desarrollo académico y personal.

Agradezco a los miembros del jurado el tiempo dedicado a este proyecto de tesis (avances, revisiones, etc.): Dr. Sylvain Jean Bernés Flouriot, Dr. Omar de la Peña Seaman y Dr. Luis Octavio Meza Espinoza.

Agradezco a la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla por ser mi alma mater y todas las experiencias que me brindó.

Agradezco a CONACyT por el apoyo económico de la beca 1078418 durante mis estudios de maestría.

Agradezco a la VIEP por la beca otorgada por el proyecto con ID:00204.

Agradezco a los profesores que me impartieron clase en esta maestría, por su tiempo y dedicación en tiempos de pandemia.

Agradezco a mi familia, amigos y compañeros que me brindaron su apoyo y compañía en esta etapa.

Resumen

En esta tesis se presentan los resultados de la investigación experimental del compuesto ferroeléctrico $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (LTO) y de la solución sólida $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($x = 0.06, 0.1$).

La preparación de los materiales cerámicos mencionados se realizó mediante reacción en estado sólido a partir de los óxidos La_2O_3 , TiO_2 y Eu_2O_3 en las cantidades estequiométricas correspondientes. Las temperaturas de reacción y de sinterización para la obtención de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ fueron 900°C y 1200°C respectivamente; mientras que para la solución sólida fueron inferiores: 750°C y 1000°C , para reducir al máximo la formación de otras fases cristalinas.

Mediante experimentos de difracción de rayos X en polvos a temperatura ambiente, se determinó que la solución sólida $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$ es isoestructural a la fase cristalina a temperatura ambiente del compuesto $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, descrita por el grupo espacial $\text{P}2_1$. A partir del refinamiento Rietveld de los difractogramas, se determinó la reducción del volumen de la celda unitaria en la solución sólida respecto del volumen de la celda del compuesto LTO, siendo de 0.03% para $x = 0.06$ y de 0.16% para $x = 0.1$. Los estudios de termo difracción de rayos X en polvos en el intervalo de temperatura ambiente a 740°C comprobaron la coexistencia de la fase inconmensurable ortorrómbica ($\text{C}_{\text{mc}}2_1$) y de la fase monoclinica $\text{P}2_1$ en la región de $989 - 1027\text{ K}$, en el $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ policristalino. A partir de micrografías SEM se observaron las características poliédricas típicas de la clase cristalina 2 esfenoidal del LTO.

Por medio de microscopía de fuerza de respuesta piezoeléctrica, se determinó el coeficiente piezoeléctrico promedio d_{33} tanto para la muestra del compuesto LTO como para la solución sólida LETOX6 y LETOX1, siendo 3.111 , 12.265 y 9.497 pm/V, respectivamente. Puesto que este coeficiente es proporcional a la polarización espontánea, este resultado muestra que la sustitución de iones Eu en algunos sitios de los iones La incrementa la ferroelectricidad en la solución sólida.

Las propiedades magnéticas fueron estudiadas mediante magnetometría de muestra vibratoria. Las gráficas de magnetización vs. campo magnético aplicado a temperatura ambiente muestran un comportamiento ferromagnético débil para los especímenes de la solución sólida LETO-006 y LETO-01; se calculó la temperatura de Curie-Weiss siendo -301 K y -109 K , respectivamente. Este ferromagnetismo se explica en términos de la posible existencia de iones Eu^{2+} y Eu^{3+} en la solución sólida, así como por la presencia de vacancias de oxígeno que producen una polarización de espín de los electrones e_g de los iones Ti^{4+} .

Abstract

In this thesis, the results of the experimental investigation of the ferroelectric $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (LTO) and $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($x = 0.06, 0.1$) solid solution are presented.

The preparation of the above ceramic materials was carried out by solid-state reaction from La_2O_3 , TiO_2 and Eu_2O_3 oxides in the corresponding stoichiometric amounts. The reaction and sintering temperatures for obtaining $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ were 900 and 1200 °C respectively; while for the solid solution they were lower: 750 and 1000 °C, to reduce as much as possible the formation of other crystalline phases.

By X-ray powder diffraction experiments at room temperature, it was determined that the $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$ solid solution is isostructural to the room temperature crystalline phase of the $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ceramic, described by space group $P2_1$. From the Rietveld refinement of the diffractograms, the reduction of the unit cell volume in the solid solution with respect to the cell volume of the LTO compound was determined to be 0.03 % for $x = 0.06$ and 0.16 % for $x = 0.1$. X-ray powder thermodiffraction studies in the room temperature range at 740 °C proved the coexistence of the orthorhombic incommensurable phase ($Cmc2_1$) and the monoclinic phase $P2_1$ in the region of 989 - 1027 K, in polycrystalline $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. From SEM micrographs, the typical polyhedral characteristics of the sphenoidal crystal class 2 of LTO were observed.

By means of piezoelectric response force microscopy, the average piezoelectric coefficient d_{33} was determined for both the LTO and the solid solution LETOX6 and LETOX1, being 3.111, 12.265 and 9.497 pm/V, respectively. Since this coefficient is proportional to the spontaneous polarization, this result shows that the substitution of Eu ions at some sites of the La ions increases the ferroelectricity in the solid solution.

Magnetic properties were studied by vibrating sample magnetometry. The magnetization vs. applied magnetic field plots at room temperature show a ferromagnetic behavior for the solid solution samples LETO-006 and LETO-01; the Curie-Weiss temperature was calculated to be -301 K and -109 K, respectively. This ferromagnetism is explained in terms of the possible existence of Eu^{2+} and Eu^{3+} ions in the solid solution, as well as by the presence of oxygen vacancies that produce spin polarization of the e_g electrons of the Ti^{4+} ions.

Contenido

| | |
|--|----|
| Capítulo 1..... | 1 |
| INTRODUCCIÓN..... | 1 |
| 1.1 Antecedentes..... | 1 |
| 1.1.1 Materiales multiferroicos..... | 1 |
| 1.1.2 Compuesto laminar $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ | 5 |
| 1.2.3 Soluciones sólidas de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ | 7 |
| 1.2 Hipótesis..... | 9 |
| 1.3 Objetivos..... | 9 |
| 1.3.1 Objetivo General..... | 9 |
| 1.3.2 Objetivos Particulares..... | 9 |
| Capítulo 2..... | 10 |
| SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN..... | 10 |
| 2.1 Síntesis..... | 10 |
| 2.1.1 Reacción en Estado Sólido..... | 10 |
| 2.2 Técnicas de Caracterización..... | 16 |
| 2.2.1 Difracción de Rayos X..... | 16 |
| 2.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido..... | 19 |
| 2.2.3 Microscopía de fuerza de respuesta piezoeléctrica..... | 21 |
| 2.2.4 Magnetometría de muestra vibratoria..... | 24 |
| Capítulo 3..... | 26 |
| RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... | 26 |
| 3.1 Identificación de fases cristalinas, Refinamiento Rietveld, hábito cristalino y microestructura..... | 26 |
| 3.1.1 DRX..... | 26 |
| 3.1.2 SEM..... | 40 |
| 3.2 Propiedades ferroeléctricas..... | 44 |
| 3.2.1 PFM..... | 44 |
| 3.3 Propiedades magnéticas..... | 47 |
| 3.3.1 VSM..... | 47 |
| CONCLUSIONES..... | 50 |
| REFERENCIAS..... | 52 |

Índice de figuras

| | |
|--|----|
| FIGURA 1. NÚMERO DE PUBLICACIONES POR AÑO CON 'MAGNETOELÉCTRICO' O 'MULTIFERROICO' COMO PALABRAS CLAVE SEGÚN WEB OF SCIENCE™ (HTTPS://APPS.WEBOFKNOWLEDGE.COM). (11)..... | 2 |
| FIGURA 2. DIBUJO ESQUEMÁTICO DE POSIBLES ACOPLAMIENTOS MAGNETOELÉCTRICOS. IZQUIERDA: UN DIPOLO DE CARGA INDICATIVO DE FERROELECTRICIDAD. DERECHA: UN MOMENTO MAGNÉTICO INDICATIVO DE MAGNETISMO. SE MUESTRAN TRES MECANISMOS QUE PUEDEN UNIR ESTOS DOS VECTORES. (17)..... | 3 |
| FIGURA 3. CONCEPTOS BÁSICOS PARA SOC: (A) DESDE EL PUNTO DE VISTA DE LOS ELECTRONES, EL CAMPO ELÉCTRICO DEL NÚCLEO QUE ACTÚA SOBRE EL ELECTRÓN EN MOVIMIENTO ES IGUAL A UN CAMPO MAGNÉTICO EFECTIVO (HSO), QUE DEPENDE DE LA DIRECCIÓN DEL IMPULSO; (B) LA FUERZA DEL SOC DEPENDIENTE DEL NÚMERO ATÓMICO (Z) CALCULADO;(18) (C) LA DISPERSIÓN DE ENERGÍA DEPENDIENTE DEL ESPÍN DE LA INTERFAZ RASHBA; Y (D) SU TEXTURA DE ESPÍN EN LA SUPERFICIE DE FERMI EN COMPARACIÓN CON (E) EL DRESSSELHAUS SOC INDUCIDO POR DEFORMACIÓN LINEAL CON LA DEFORMACIÓN ALINEADA [001] (21). LAS FLECHAS SON LAS DIRECCIONES DEL HSO DEPENDIENTE DEL ESPÍN. LAS FIGURAS 1(D) Y 1(E) SE REPRODUCEN CON PERMISO DE A. MANCHON ET AL., NAT. MATE. 14, 871-882 (2015). COPYRIGHT 2015 SPRINGER NATURE. (22)..... | 4 |
| FIGURA 4. REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE LA INTERACCIÓN DZYALOSHINSKII-MORIYA. ESFERAS MARRONES: IONES MAGNÉTICOS; ESFERAS VERDES: ANIONES. (A) EL ANIÓN ESTÁ EN UN CENTRO DE INVERSIÓN. POR LO TANTO, EL VECTOR D ES CERO. (B) HAY DOS PLANOS DE ESPEJO, UNO BISECTRIZ Y OTRO QUE PASA A TRAVÉS DE LA LÍNEA QUE CONECTA DOS IONES MAGNÉTICOS. EL VECTOR D ES PERPENDICULAR AL PLANO DE ESTOS TRES IONES. (C) LA LÍNEA QUE CONECTA DOS IONES MAGNÉTICOS ES UN EJE TRIPLE; POR LO TANTO, EL VECTOR D ESTÁ A LO LARGO DE ESTA LÍNEA. (D) ESTRUCTURA CRISTALINA DE A-Fe ₂ O ₃ . EL ORDEN DE GIRO A TEMPERATURA AMBIENTE DE LAS PLACAS SE MUESTRA COMO FLECHAS ROJAS. FLECHAS AZULES: D ₁₂ Y D ₃₄ . (E) LA INCLINACIÓN DEL ESPÍN DEBIDO A LA INTERACCIÓN DZYALOSHINSKII-MORIYA EN A-Fe ₂ O ₃ . LOS GIROS ESTÁN EN EL PLANO (111) MIENTRAS QUE EL VECTOR D ESTÁ A LO LARGO DEL EJE [111]. SE INDUCIRÁ UNA MAGNETIZACIÓN NETA, COMO INDICA S _{NET} . (F) PARA EL Cr ₂ O ₃ ISOESTRUCTURAL CON DIFERENTE ORDEN MAGNÉTICO, EL MOMENTO DE INCLINACIÓN SE CANCELA. (17) | 5 |
| FIGURA 5. DIFERENTES VISTAS DE LA ESTRUCTURA DE PEROVSKITA LAMINAR DE LOS COMPUESTOS A _N B _N O _{3N+2} PARA N = 4, DONDE N ES EL NÚMERO DE PLANOS DE PEROVSKITA IDEAL DENTRO DE UNA CAPA. SOLO SE MUESTRAN LOS IONES A (COMO ESFERAS) Y LOS OCTAEDROS BO ₆ (9)..... | 7 |
| FIGURA 6. ESQUEMA DE LA CELDA UNITARIA DE LTO EN LA QUE SE ILUSTRRA UNA POSIBLE DISTRIBUCIÓN DE LOS IONES EU SUSTITUYENDO A LOS IONES LA. EN AZUL LOS CATIONES TI Y EN ROJO LOS ANIONES O. SE UTILIZÓ EL PROGRAMA VESTA (36). | 8 |
| FIGURA 7. DIAGRAMA DE FASES BINARIO TiO ₂ /La ₂ O ₃ (38). SEÑALADO EN ROJO LA ESTEQUIOMETRÍA DE INTERÉS. | 12 |
| FIGURA 8. DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA EU ₂ O ₃ – TiO ₂ (39)..... | 12 |
| FIGURA 9. RAMPAS DE CALCINACIÓN Y SINTERIZADO | 13 |
| FIGURA 10. CAJA DE GUANTES, VISTA A) EXTERIOR, B) INTERIOR. LABORATORIO DE QUÍMICA GENERAL, IFUAP. | 14 |
| FIGURA 11. MUFLAS UTILIZADAS EN EL PROCESO DE SÍNTESIS. CALCINACIÓN EN LA MUFLA A) SOLA BASIC MODELO LINDBERG CON B) PROGRAMADOR EURO THERM Y EL SINTERIZADO EN LA MUFLA C) THERMOLYNE MODELO 46100. LABORATORIO DE CRECIMIENTO DE MATERIALES FERROICOS, IFUAP. | 15 |
| FIGURA 12. A) PLANOS CRISTALINOS, B) ILUSTRACIÓN DE LA LEY DE BRAGG | 17 |
| FIGURA 13. DIFRACTÓMETRO PANALYTICAL EMPYREAN A) VISTA FRONTAL, B) ARREGLO PARA DIFRACCIÓN DE POLVOS. LABORATORIO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X, IFUAP..... | 18 |
| FIGURA 14. DIFRACTÓMETRO SIEMENS MODELO D5000 A) VISTA FRONTAL, B) CÁMARA DE ALTA TEMPERATURA BUHLER. LABORATORIO DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X, IFUAP..... | 18 |
| FIGURA 15. EFECTOS PRODUCIDOS POR LA INTERACCIÓN DEL HAZ DE ELECTRONES CON UNA MUESTRA. NOTAS DEL CURSO "TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES I", IFUAP. | 20 |

| | |
|---|----|
| FIGURA 16. MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO DE EMISIÓN POR CAMPO (JEOL, JSM-7800F) VISTA A) $\frac{3}{4}$ Y B) FRONTAL. LABORATORIO DE ANÁLISIS DE SUPERFICIES, IFUAP. | 20 |
| FIGURA 17. ESQUEMA DE LAS CONEXIONES PARA LAS MEDICIONES POR PFM. | 21 |
| FIGURA 18. PFM: A) MICROSCOPIO DE FUERZA ATÓMICA SOBRE BASE ANTI-VIBRACIONES, B) AMPLIFICADOR LOCK-IN, C) CONTROLADOR DEL MICROSCOPIO. LABORATORIO DE MICROSCOPÍA DE FUERZA ATÓMICA, FCFM-BUAP. | 23 |
| FIGURA 19. PPMS DYNACOOOL. LABORATORIO DE CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA, IFUAP. | 25 |
| FIGURA 20. PATRONES DE DIFRACCIÓN DE LOS REACTANTES UTILIZADOS EN LAS SÍNTESIS. | 26 |
| FIGURA 21. DIFRACTOGRAMAS DE LOS PRODUCTOS DE LAS ETAPAS DEL PROCESO DE SÍNTESIS DE $La_2Ti_2O_7$ USANDO COMO REACTANTE AL ÓXIDO DE LANTANO DEL LABORATORIO ALFA. | 27 |
| FIGURA 22. DIFRACTOGRAMAS DE LOS PRODUCTOS DE LAS ETAPAS DEL PROCESO DE SÍNTESIS DE $La_2Ti_2O_7$ USANDO COMO REACTANTE AL ÓXIDO DE LANTANO DEL LABORATORIO SIGMA. | 28 |
| FIGURA 23. DIFRACTOGRAMAS DE LOS PRODUCTOS DE LAS ETAPAS DEL PROCESO DE SÍNTESIS DE LA SOLUCIÓN SÓLIDA $La_1 - xEu_x_2Ti_2O_7$ CON $x = 0.06$ | 28 |
| FIGURA 24. DIFRACTOGRAMAS DE LOS PRODUCTOS DE LAS ETAPAS DEL PROCESO DE SÍNTESIS DE LA SOLUCIÓN SÓLIDA $La_1 - xEu_x_2Ti_2O_7$ CON $x = 0.1$ | 29 |
| FIGURA 25. DIFRACTOGRAMAS DE LOS PRODUCTOS DE LAS ETAPAS DEL PROCESO DE SÍNTESIS DE LA SOLUCIÓN SÓLIDA $La_1 - xEu_x_2Ti_2O_7$ CON $x = 0.4$ | 29 |
| FIGURA 26. PATRÓN DE DIFRACCIÓN DE LTO - ALFA | 30 |
| FIGURA 27. PATRÓN DE DIFRACCIÓN DE LTO – SIGMA. | 31 |
| FIGURA 28. PATRÓN DE DIFRACCIÓN DE LETO – 006 | 32 |
| FIGURA 29. PATRÓN DE DIFRACCIÓN DE LETO - 01 | 32 |
| FIGURA 30. PATRÓN DE DIFRACCIÓN DE LETO – U | 33 |
| FIGURA 31. PATRÓN DE DIFRACCIÓN DE LETOX6 | 34 |
| FIGURA 32. PATRÓN DE DIFRACCIÓN DE LETOX1 | 34 |
| FIGURA 33. PATRONES DE DIFRACCIÓN DE LOS SIETE MATERIALES SINTETIZADOS. | 35 |
| FIGURA 34. PATRONES DE TERMO DIFRACCIÓN DE LTO. CADA ETIQUETA CORRESPONDE A UN VALOR DISTINTO DE TEMPERATURA EN °C. LOS PATRONES CON LA LETRA B CORRESPONDEN A LA RAMPA DE ENFRIAMIENTO. | 37 |
| FIGURA 35. PATRONES DE TERMO DIFRACCIÓN DE LETO6. CADA ETIQUETA CORRESPONDE A UN VALOR DISTINTO DE TEMPERATURA EN °C. LOS PATRONES CON LA LETRA B CORRESPONDEN A LA RAMPA DE ENFRIAMIENTO. | 38 |
| FIGURA 36. PATRONES DE TERMO DIFRACCIÓN DE LETO1. CADA ETIQUETA CORRESPONDE A UN VALOR DISTINTO DE TEMPERATURA EN °C. LOS PATRONES CON LA LETRA B CORRESPONDEN A LA RAMPA DE ENFRIAMIENTO. | 38 |
| FIGURA 37. IDENTIFICACIÓN DE LA FASE MONOCLÍNICA EN LTO A 40 °C | 39 |
| FIGURA 38. IDENTIFICACIÓN DE LAS FASES MONOCLÍNICA Y ORTORRÓMBICA EN LTO A 740 °C. | 39 |
| FIGURA 39. MICROGRAFÍAS SEM A DISTINTA AMPLIFICACIÓN DE LTO. | 41 |
| FIGURA 40. MICROGRAFÍAS SEM A DISTINTA AMPLIFICACIÓN DE LETO A) 006 Y B) 01 | 41 |
| FIGURA 41. HISTOGRAMAS DE TAMAÑOS DE GRANO Y MICROGRAFÍAS SEM CORRESPONDIENTES | 42 |
| FIGURA 42. MICROGRAFÍA SEM DE LTO E IDENTIFICACIÓN DE CARAS DE LA CLASE 2 ESFENOIDAL DE GRANOS SELECCIONADOS. LOS TAMAÑOS APROXIMADOS DE LA REGIÓN VERDE, AMARILLA Y NARANJA SON 0.46, 0.71 Y 0.87 MM RESPECTIVAMENTE). POLIEDROS DE REFERENCIA GENERADOS CON EL PROGRAMA MERCURY (45) | 42 |
| FIGURA 43. ESPECTRO EDS DE LETO – 01 | 43 |
| FIGURA 44. PRIMER Y SEGUNDO ARMÓNICO DE LTO, LETOX6 Y LETOX1. | 44 |
| FIGURA 45. IMÁGENES PFM DE TOPOGRAFÍA, AMPLITUD Y FASE DE LTO, LETOX6 Y LETOX1 | 46 |
| FIGURA 46. CURVAS DEL COEFICIENTE PIEZOELÉCTRICO PROMEDIO d_{33} DE PZT, LTO, LETOX6 Y LETOX1 | 46 |
| FIGURA 47. CURVAS M VS H A TEMPERATURA AMBIENTE (300 K) DE LAS CERÁMICAS LTO, LETO-006 Y LETO-01, MEDIDAS CON UN CAMPO MAGNÉTICO APLICADO DE 0.1 T. | 47 |

FIGURA 48. MAGNETIZACIÓN VS TEMPERATURA PARA LAS MUESTRAS LETO-006 Y LETO-01,
ENFRIAMIENTO CON CAMPO APLICADO (FC)..... 48

FIGURA 49. COMPARACIÓN DE LA GRÁFICA H/M CONTRA LA TEMPERATURA CON LA LEY DE CURIE-WEISS.49

Índice de tablas

| | |
|---|----|
| TABLA 1. REACTANTES | 11 |
| TABLA 2. MASAS Y PORCENTAJE MOLAR DE LAS MUESTRAS SINTETIZADAS CON La_2O_3 ALFA | 13 |
| TABLA 3. MASAS Y PORCENTAJE MOLAR DE $La_2Ti_2O_7$ Y $La_1 - xEu_x_2Ti_2O_7$ SINTETIZADOS CON La_2O_3 SIGMA. | 14 |
| TABLA 4. MASAS Y PORCENTAJE MOLAR DE $La_2 - xEu_xTi_2O_7$ SINTETIZADOS CON La_2O_3 SIGMA. | 14 |
| TABLA 5.REFINAMIENTO RIETVELD PARA LTO Y $La_1 - xEu_x_2Ti_2O_7$ | 36 |
| TABLA 6.REFINAMIENTO RIETVELD PARA LTO Y $La_2 - xEu_xTi_2O_7$ | 36 |
| TABLA 7. PROMEDIOS DE PORCENTAJE EN PESO Y ATÓMICO OBTENIDOS POR EDS..... | 43 |

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes

1.1.1 Materiales multiferroicos

Los materiales multiferroicos son aquellos que poseen simultáneamente al menos dos de las llamadas propiedades ferroicas primarias: ferroelectricidad, ferroelasticidad y ferromagnetismo (1). Si bien estos materiales se estudiaron teórica y experimentalmente desde la segunda mitad del siglo XX (2,3), durante la primera década del presente siglo se renovó el interés en ellos, debido a los estudios reportados en películas delgadas del multiferroico BiFeO_3 (4 - 6), hasta el día de hoy es el único material magnético y ferroeléctrico a temperatura ambiente. La Figura 1 muestra el incremento en el número de publicaciones relacionadas con multiferroicos o magnetoeléctricos en las últimas décadas.

De los posibles acoplamientos multiferroicos, el efecto magnetoeléctrico, que en lo sucesivo denotaremos como efecto ME, es el que ha sido ampliamente abordado, una razón para ello se debe a que este efecto facilita la conversión efectiva entre energía eléctrica y energía magnética y por tanto su posible aplicación en sensores, actuadores y dispositivos heterogéneos de lectura/escritura (7). En los últimos años la investigación se ha enfocado en el estudio de materiales multiferroicos compositos (8 - 10).

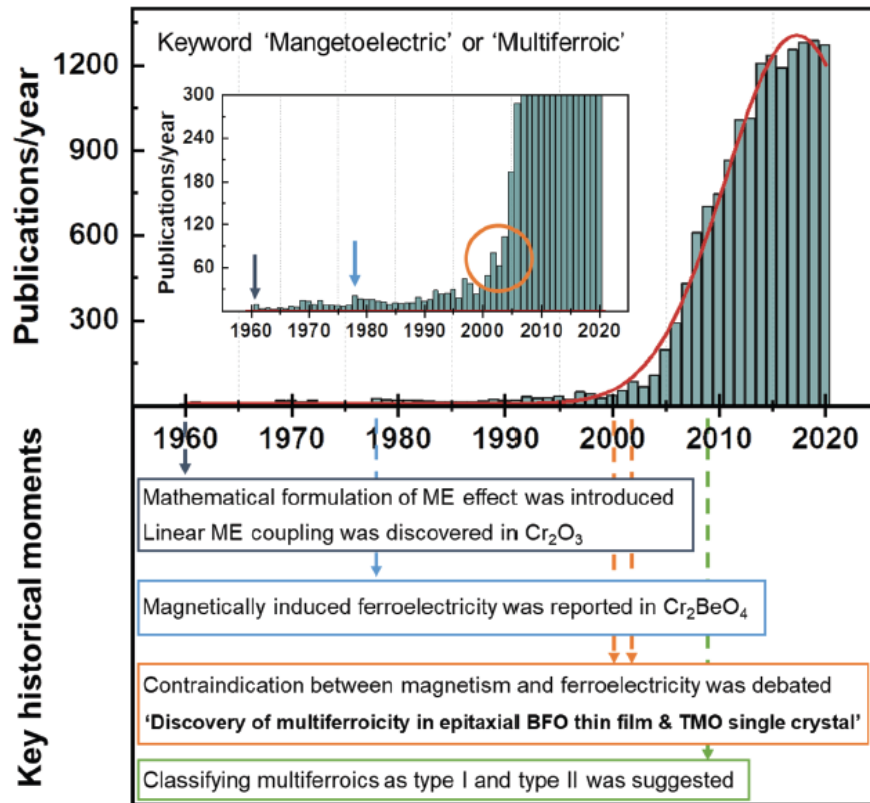


Figura 1. Número de publicaciones por año con 'magnetoeléctrico' o 'multiferroico' como palabras clave según Web of Science™ (<https://apps.webofknowledge.com>). (11)

Desde el punto de vista teórico, en los últimos años se ha abordado el estudio de los multiferroicos utilizando modelos de primeros principios. Una conclusión general inicial fue que los electrones d de los metales de transición, que son esenciales para el magnetismo, reducen la tendencia de la distorsión ferroeléctrica necesaria para la presencia de la polarización espontánea. En consecuencia, **para que simultáneamente ocurran el ferromagnetismo y la ferroelectricidad debe estar presente una fuerza directriz adicional, electrónica o estructural** (12,13).

Recientemente se demostró que es posible un acoplamiento indirecto entre la polarización y magnetización espontánea en ferroeléctricos impropios híbridos inducido por las distorsiones de los octaedros de oxígenos (14). A partir de un enfoque topológico (o geométrico) en la búsqueda de optimizar las interacciones ferroicas, la elección de los materiales a estudiar es crucial.

Considerando la composición química de los multiferroicos, los óxidos mixtos son los materiales más interesantes porque es posible sintonizar el efecto ME, se sabe que el efecto ME está determinado por alguno de tres posibles mecanismos de acoplamiento: 1) espín órbita, 2) espín red o 3) espín carga (15 - 17) (ver Figura 2). Los cuales se describen brevemente a continuación.

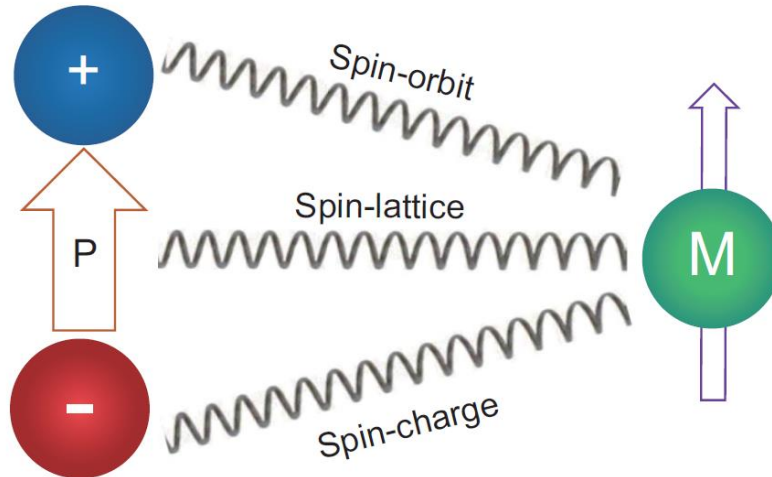


Figura 2. Dibujo esquemático de posibles acoplamientos magnetoeléctricos. Izquierda: un dipolo de carga indicativo de ferroelectricidad. Derecha: un momento magnético indicativo de magnetismo. Se muestran tres mecanismos que pueden unir estos dos vectores. (17)

El **acoplamiento espín orbita** (SOC, por sus siglas en inglés) es el resultado de la interacción entre el campo magnético debido al movimiento de los electrones alrededor del núcleo y el espín de los electrones (17). Es un efecto relativista ya que el campo magnético B acoplado al espín S de los electrones se debe al campo eléctrico del núcleo. La forma de entender la transformación del campo eléctrico E en un campo magnético B es utilizando las transformaciones relativistas de Lorentz.

El cambio de energía es proporcional a $\mathbf{S} \cdot \mathbf{L}$, el producto punto entre los momentos angulares totales de espín y orbital. Este resultado se puede obtener aplicando la formulación relativista de la mecánica cuántica, es decir, la ecuación de Dirac. Además, la fuerza de interacción espín orbita, para los electrones de valencia del átomo, aumenta como la escala de Landau-Lifshitz Z^2 o como Z^4 en elementos de la serie $3d$ (18).

El acoplamiento espín-órbita afecta la anisotropía magnética, la relajación de espín, la amortiguación magnética, la magnetorresistencia anisotrópica y el efecto Hall anómalo (19). Además, dos de las contribuciones principales al SOC son el efecto Rashba y Dresselhaus (20). En los cristales que pertenecen a un grupo espacial no centro simétrico las bandas de energía electrónica se dividen (*splitting*) por este acoplamiento (21). (ver Figura 3)

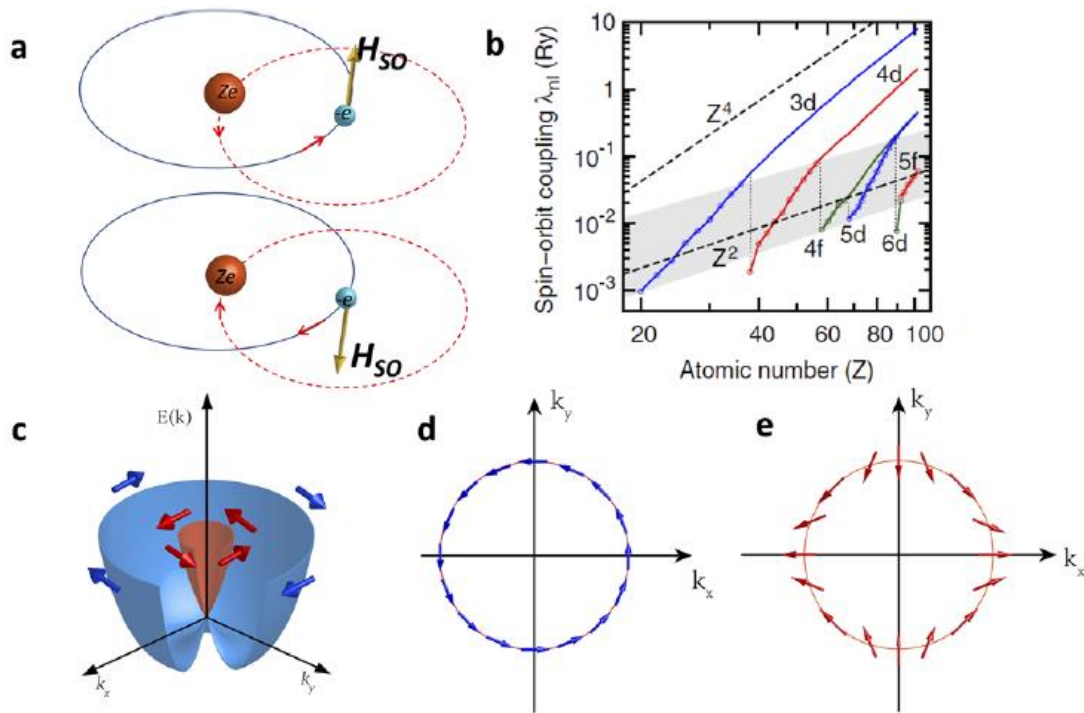


Figura 3. Conceptos básicos para SOC: (a) desde el punto de vista de los electrones, el campo eléctrico del núcleo que actúa sobre el electrón en movimiento es igual a un campo magnético efectivo (H_{SO}), que depende de la dirección del impulso; (b) la fuerza del SOC dependiente del número atómico (Z) calculado;(18) (c) la dispersión de energía dependiente del espín de la interfaz Rashba; y (d) su textura de espín en la superficie de Fermi en comparación con (e) el Dresselhaus SOC inducido por deformación lineal con la deformación alineada [001] (21). Las flechas son las direcciones del HSO dependiente del espín. Las figuras 1(d) y 1(e) se reproducen con permiso de A. Manchon et al., Nat. Mater. 14, 871-882 (2015). Copyright 2015 Springer Nature. (22)

El **acoplamiento espín red** (SLC, por sus siglas en inglés) establece una interacción entre los espines de los electrones de iones vecinos. La distancia de los iones en la red cristalina cambia debido a las vibraciones de la red (fonones); esto a su vez genera que los momentos angulares orbitales se traslapen de manera diferente y modifiquen la interacción entre espines. Por tanto, la fuerza del SLC depende de la distancia entre iones vecinos (23).

Las principales propiedades macroscópicas asociadas al SLC son la magnetostricción, las transiciones de fase magnética y estructurales. Además, el SLC depende fuertemente de la temperatura de Curie (24). Uno de los efectos asociados a este acoplamiento es la interacción Dzyaloshinskii-Moriya (ver Figura 4).

El **acoplamiento espín carga** se produce por la interacción entre espines y la distribución de densidad de carga. En los sistemas magnéticos los portadores de carga (electrones o huecos) pueden polarizarse por el espín. Por tanto, la

magnetización local o las fases magnéticas pueden ajustarse modulando la distribución de densidad de carga (17).

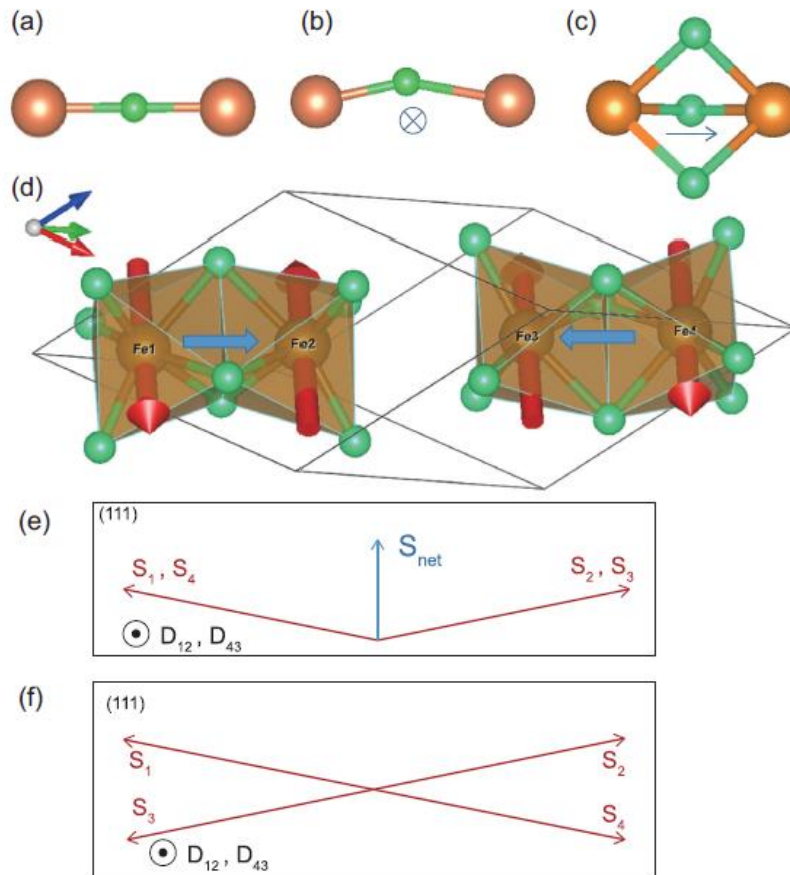


Figura 4. Representación esquemática de la interacción Dzyaloshinskii-Moriya. Esferas marrones: iones magnéticos; esferas verdes: aniones. (a) El anión está en un centro de inversión. Por lo tanto, el vector \mathbf{D} es cero. (b) Hay dos planos de espejo, uno bisectriz y otro que pasa a través de la línea que conecta dos iones magnéticos. El vector \mathbf{D} es perpendicular al plano de estos tres iones. (c) La línea que conecta dos iones magnéticos es un eje triple; por lo tanto, el vector \mathbf{D} está a lo largo de esta línea. (d) Estructura cristalina de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. El orden de giro a temperatura ambiente de las placas se muestra como flechas rojas. Flechas azules: D_{12} y D_{34} . (e) La inclinación del espín debido a la interacción Dzyaloshinskii-Moriya en $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Los giros están en el plano (111) mientras que el vector \mathbf{D} está a lo largo del eje [111]. Se inducirá una magnetización neta, como indica S_{net} . (f) Para el Cr_2O_3 isoestructural con diferente orden magnético, el momento de inclinación se cancela. (17)

1.1.2 Compuesto laminar $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$

Un grupo interesante de óxidos mixtos son las perovskitas laminares. Reciben este nombre porque su estructura puede ser descrita por medio de láminas

o capas de perovskita ideal, ABO_3 (donde A = catión grande y B = catión pequeño), las cuales se desplazan en una dirección cristalográfica preferencial, generando una rotación de las unidades octaédricas (BO_6) presentes en la estructura de la perovskita (18).

Es de interés la familia de perovskitas laminares cuya fórmula química general es $A_nB_nX_{3n+2}$, donde n = número de capas de perovskita ideal (ver Figura 5). Cuando n = número par, la polarización espontánea es paralela a la dirección [001], presentan varias transiciones de fase en función de la temperatura. Ha sido objeto de estudio, la perovskita laminar $Sr_2Nb_2O_7$, se reportaron nuevas transiciones de fase a alta temperatura, debido a la aplicación de un campo eléctrico durante la síntesis (25) o la aplicación de alta presión (26).

El compuesto $La_2Ti_2O_7$ (LTO) pertenece a esta familia, es de interés su estudio porque es ferroeléctrico a temperatura ambiente y su estructura permite la sustitución de cationes (9). Adicionalmente el LTO es uno de los ferroeléctricos de más alta temperatura de Curie, $T_C = 1734$ K (27). Además, presenta tres transiciones de fase dependientes de la temperatura.

Ishizawa (28) reportó en 2019 que $La_2Ti_2O_7$ es monoclinico ($P2_1$) a temperaturas menores que 989 K, ortorrómbico ($Cmc2_1$) a temperaturas mayores que 1080 K y entre estas dos regiones se encuentra una fase inconmensurable ortorrómbica $Cmc2_1(\alpha 00)0s0$. Entre 989 y 1027 K coexisten la fase inconmensurable con la monoclinica.

Se ha encontrado que en el LTO la transición ferroeléctrica depende fuertemente de las rotaciones de los octaedros de oxígeno alrededor del catión Ti. Existe controversia en lo relativo a las propiedades magnéticas del $La_2Ti_2O_7$, por un lado, se ha reportado un comportamiento ferromagnético a temperatura ambiente en muestras nanocristalinas (29), mientras que otros autores (30 y 31) proporcionan evidencia de un comportamiento diamagnético del titanato de lantano.

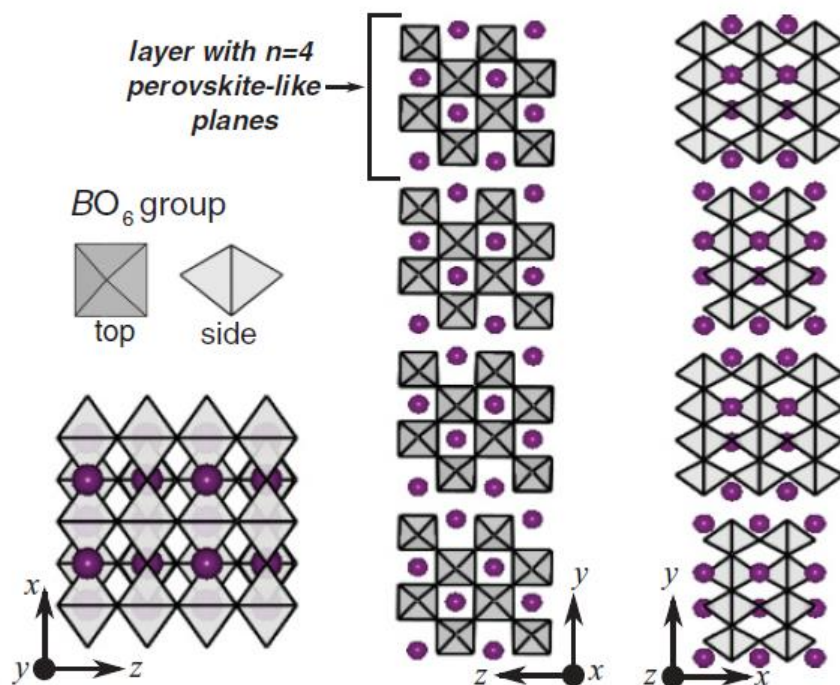


Figura 5. Diferentes vistas de la estructura de perovskita laminar de los compuestos $A_nB_nO_{3n+2}$ para $n = 4$, donde n es el número de planos de perovskita ideal dentro de una capa. Solo se muestran los iones A (como esferas) y los octaedros BO_6 (9).

1.2.3 Soluciones sólidas de $La_2Ti_2O_7$

Una **solución sólida** (ss) es una solución en estado sólido de uno o más solutos en un solvente, ambos en estado sólido (32). Sus principales características son que la estructura cristalina del solvente presenta cambios en el volumen de la celda al sustituir átomos del soluto y que se obtiene una mezcla monofásica. El soluto puede incorporarse en el solvente de forma sustitucional o intersticial. Las ss poseen propiedades distintas o mejores con respecto al solvente puro, lo cual es de importancia para la formulación de nuevas aplicaciones.

En el estado del arte de las soluciones sólidas de titanato de lantano se tienen dos vertientes. La primera es sustituir iones de metales de transición en sitios de Ti^{4+} ; algunos autores reportan la sustitución de iones de Mn (31, 33), V (10) e incluso Co, Fe y Cr (33). La segunda es sustituir, principalmente, iones de tierras raras en sitios de La^{3+} ; se han estudiado sistemas con iones de Dy (30), Sm y Eu (34).

En particular, en el estudio de la ss $(A_xLa_{1-x})_2Ti_2O_7$ con $A = Sm$ y Eu (34), se encontró que el límite de solubilidad de la solución sólida en el caso de la introducción del ion Eu^{3+} es $x = 0.5$. También reportan que la solubilidad del ion Sm^{3+} es ligeramente

mayor que la del ion Eu^{3+} , posiblemente debido a que el radio iónico del primero ($r = 1.24 \text{ \AA}$) es más cercano al del La^{3+} ($r = 1.360 \text{ \AA}$) mientras que el del Eu^{3+} es $r = 1.206 \text{ \AA}$ (34). A manera de ejemplo ilustrativo, la Figura 6 esquematiza la celda unitaria de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ con una sustitución de iones de Eu en sitios de La^{3+} .

La configuración electrónica del Eu^{3+} es $[\text{Xe}] 4f^6 5d^0$, siendo la capa más externa f^6 que tiene una energía de polarización mucho menor que la del nivel semilleno f^7 , lo que energéticamente facilita el mover un electrón de los estados de valencia a la capa $4f$ localizada, resultando así Eu^{2+} con una configuración f^7 . Esto repercute en las propiedades magnéticas, de acuerdo con las reglas de Hund, el ion trivalente tiene un estado basal no magnético porque el momento angular total es $J = 0$, mientras que el ion divalente tiene un momento de espín $J = S = 7/2$. Por tanto, es posible esperar estados de valencia fluctuantes en materiales que contengan estos iones (35).

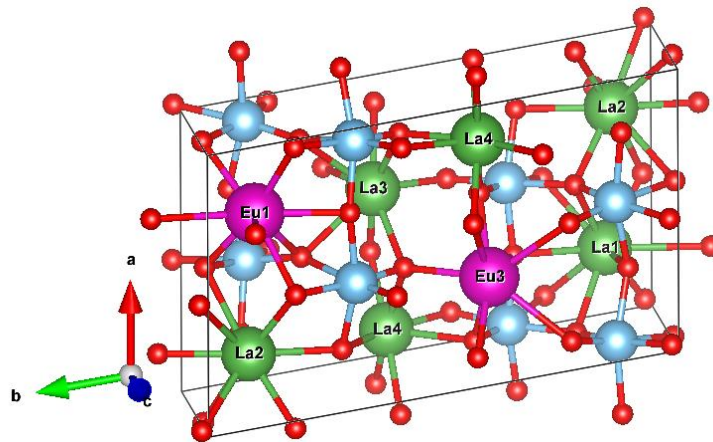


Figura 6. Esquema de la celda unitaria de LTO en la que se ilustra una posible distribución de los iones Eu sustituyendo a los iones La. En azul los cationes Ti y en rojo los aniones O. Se utilizó el programa VESTA (36).

1.2 Hipótesis

La introducción de cationes de Eu^{3+} en los sitios de La^{3+} en el óxido multiferroico laminar $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ optimizará las interacciones ferroicas magnetoeléctricas si el mecanismo es el acoplamiento espín órbita.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo General

Determinar experimentalmente las propiedades ferroeléctricas y magnéticas de los óxidos mixtos $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ y $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$ para confirmar que el mecanismo de acoplamiento es de espín orbita.

1.3.2 Objetivos Particulares

- ✓ Síntesis del óxido mixto $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ y la solución sólida $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$.
- ✓ Estudio de su estructura cristalina, el hábito cristalino y la microestructura.
- ✓ Estudio de sus propiedades ferroicas.
- ✓ Estudio de sus propiedades magnéticas.

Capítulo 2

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

2.1 Síntesis

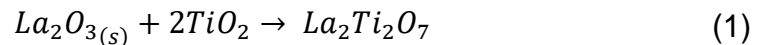
2.1.1 Reacción en Estado Sólido

El método de reacción en estado sólido, o método cerámico, es una ruta de procesamiento bien conocida para obtener fases termodinámicamente estables a altas temperaturas mediante difusión en estado sólido. Para que ocurra la reacción, los reactantes deben tener un tamaño de partícula pequeño y homogéneo para incrementar el área de contacto entre ambos. Esta mezcla se calienta a temperaturas altas para propiciar la difusión entre especies y para que se lleve a cabo la reacción.

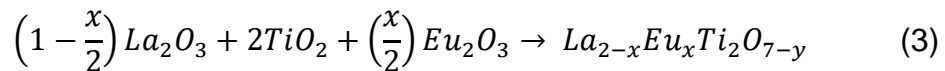
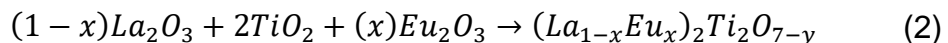
Los factores que afectan la velocidad de la reacción son el área de superficie de contacto, el cambio de energía libre asociado, las propiedades estructurales de cada reactivo, los defectos, el control de la masa para obtener la estequiometría deseada, la temperatura y la presión.

En particular, para este caso de estudio, se utilizarán como reactantes los óxidos TiO_2 , La_2O_3 y Eu_2O_3 (ver Tabla 1), para obtener el óxido mixto $La_2Ti_2O_7$ y las soluciones sólidas $(La_{1-x}Eu_x)_2Ti_2O_7$ y $La_{2-x}Eu_xTi_2O_7$, conforme a las siguientes ecuaciones químicas:

Para el óxido mixto:



Para las soluciones sólidas:



donde y corresponde al cambio en la estequiometría de oxígeno debido a vacancias y $x = 0.06, 0.1, 0.4$.

Para aceptar o negar la hipótesis establecida al inicio del texto, nos enfocamos en la solución sólida $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$.

Tabla 1. Reactantes

| | Fase | Pureza | Laboratorio |
|---|-------------------------|---------------|--------------------|
| <i>TiO₂</i> | Rutilo (tetragonal) | 99.99 % | Sigma Aldrich |
| <i>La₂O₃</i> | Hexagonal y monoclinica | 99.999 % | Sigma Aldrich |
| | Monoclinico | 99.9 % | Alfa Aesar |
| <i>Eu₂O₃</i> | Monoclinica | 99.95 % | Sigma Aldrich |

El procedimiento experimental inicia con la mezcla y pulverización de los óxidos reactantes en un mortero de ágata por una hora, para asegurar una distribución homogénea y un área de contacto elevada entre los óxidos para propiciar la difusión de las especies y que se lleve a cabo la reacción de manera óptima. Las muestras de estudio se comprimen en forma de pastillas para su posterior tratamiento térmico (calcinación y sinterizado). Cabe mencionar que para realizar estos tratamientos es necesario utilizar una lámina de platino, debido a que este es químicamente inerte a los óxidos reactantes.

Para definir las temperaturas de ambos tratamientos térmicos se toman en consideración las siguientes premisas:

- El proceso de calcinación se lleva a cabo a una temperatura más baja que la de sinterizado con el fin de disminuir las tensiones y esfuerzos mecánicos que tengan las muestras en ese momento debidas a la molienda y la presión ejercida durante la formación de las pastillas.
- Se requiere sintetizar $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ evitando la formación de fases extra en el material. Del diagrama de fases mostrado en la Figura 7 se observa que a temperaturas superiores a 1455 °C se tienen regiones de dos fases de las soluciones sólidas de titanato de lantano. Por tanto, se trabajará a temperaturas menores a ésta.
- Para las soluciones sólidas con Europio se considera el diagrama de fases de la Figura 8. Entre 900 y 1400 °C se forman titanatos de europio con distintas estequiometrías según la cantidad de cada reactante. En este trabajo se tiene un 66.66 % (aprox.) de TiO_2 presente en las soluciones sólidas, por ende, se pretende elegir las temperaturas adecuadas que eviten la formación de $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (P/Ps) y Eu_2TiO_5 (Y) pero que a su vez propicien la reacción del La_2O_3 en la síntesis.

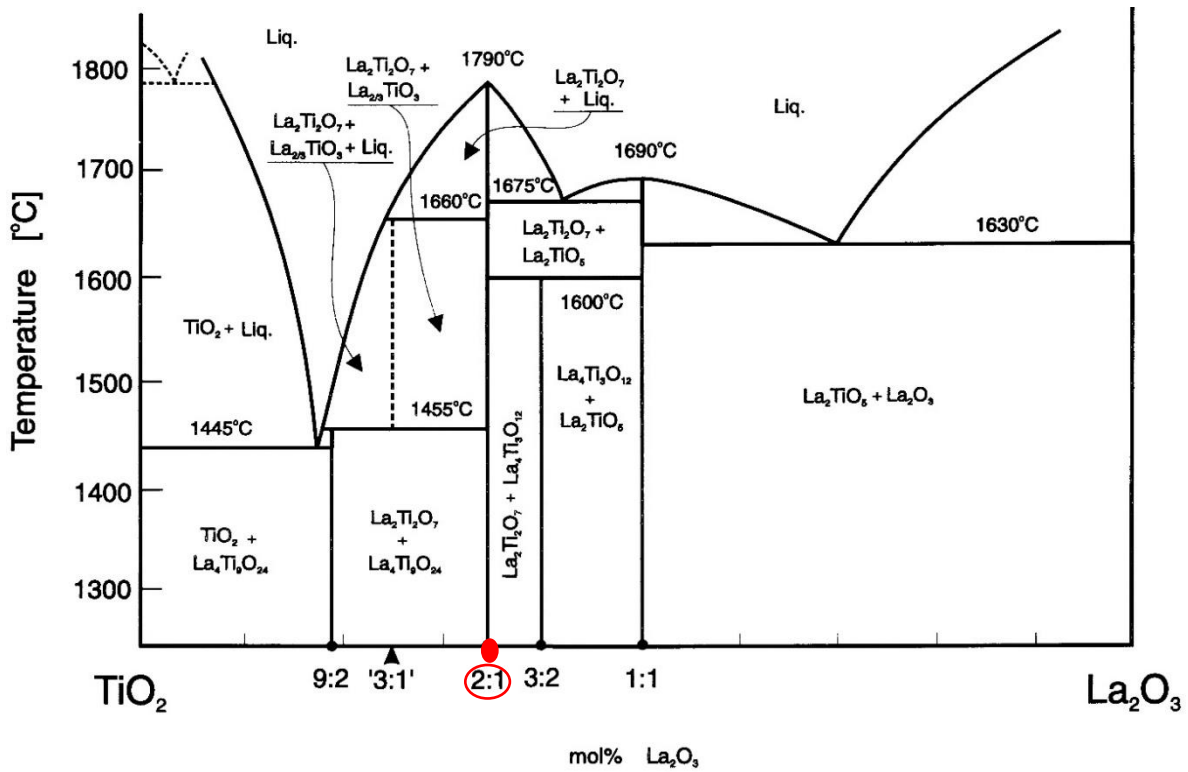


Figura 7. Diagrama de Fases Binario $\text{TiO}_2/\text{La}_2\text{O}_3$ (38). Señalado en rojo la estequiometría de interés.

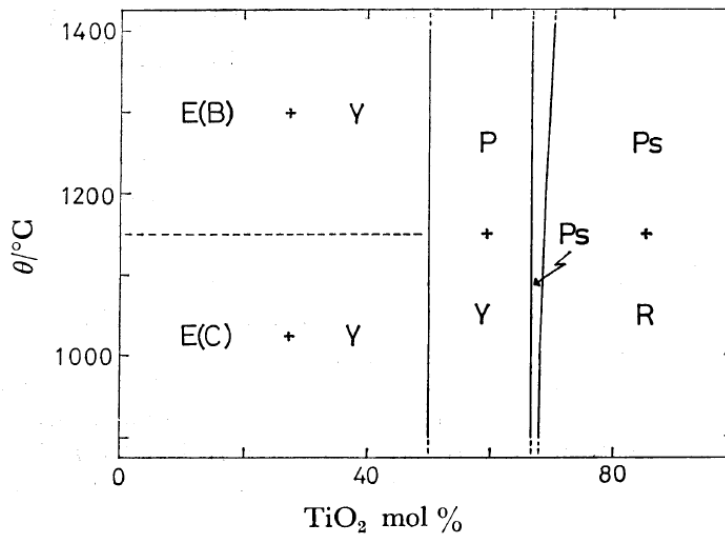


Figura 8. Diagrama de fases del sistema $\text{Eu}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ (39)

Por lo tanto, las temperaturas de calcinación y sinterizado utilizadas fueron para el $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ 900 y 1200 °C y para las soluciones sólidas 750 y 1000 °C,

respectivamente. La Figura 9 presenta las rampas de temperatura usadas en cada síntesis.

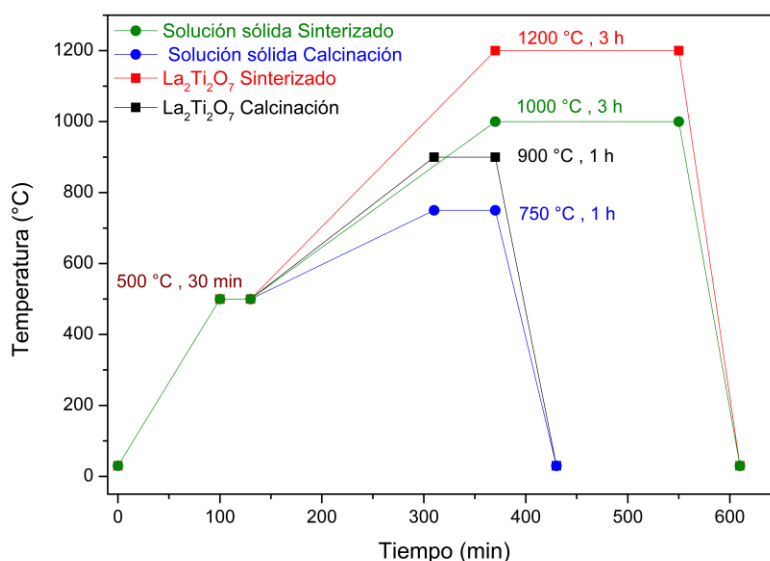


Figura 9. Rampas de Calcinación y Sinterizado

Se sintetizaron en total siete muestras, dos $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (LTO) y cinco soluciones sólidas (LETO y LETOX) con distinta estequiometría definida por las ecuaciones (2) y (3). En las siguientes tres tablas se especifican las masas calculadas y medidas de cada uno de los reactantes, así como los porcentajes molares de estos. Cada muestra tiene un nombre código para identificarlo en las gráficas de las técnicas de caracterización posteriores.

Tabla 2. Masas y porcentaje molar de las muestras sintetizadas con La_2O_3 Alfa

| | LTO - alfa $x = 0$ $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ masa (g) | | | LETO - U $x = 0.4$ $\text{La}_{1.6}\text{Eu}_{0.4}\text{Ti}_2\text{O}_7$ masa (g) | | |
|---------------------------------|---|--------|-------|--|--------|------|
| | Calculado | Medido | mol% | Calculado | Medido | mol% |
| La_2O_3 Alfa | 2.5075 | 2.5075 | 33.33 | 1.1949 | 1.1955 | 20 |
| TiO_2 | 1.2293 | 1.2292 | 66.66 | 0.9764 | 0.9769 | 66.6 |
| Eu_2O_3 | | | | 0.8605 | 0.8604 | 13.3 |

Tabla 3. Masas y porcentaje molar de $La_2Ti_2O_7$ y $(La_{1-x}Eu_x)_2Ti_2O_7$ sintetizados con La_2O_3 Sigma.

| | LTO - sigma x = 0 $La_2Ti_2O_7$ | | | LETO - 006 x = 0.06 $La_{1.88}Eu_{0.12}Ti_2O_7$ | | | LETO - 01 x = 0.1 $La_{1.8}Eu_{0.2}Ti_2O_7$ | | |
|--------------------|---------------------------------------|--------|-------|---|--------|-------|---|--------|-------|
| | masa (g) | | | masa (g) | | | masa (g) | | |
| | Calculado | Medido | mol% | Calculado | Medido | mol% | Calculado | Medido | mol% |
| La_2O_3 Sigma | 1.6716 | 1.673 | 33.33 | 1.2595 | 1.2605 | 31.30 | 1.2045 | 1.2065 | 30.08 |
| TiO_2 | 0.8195 | 0.8213 | 66.66 | 0.6569 | 0.6575 | 66.70 | 0.6561 | 0.6589 | 66.66 |
| Eu_2O_3 | | | | 0.0868 | 0.0875 | 2 | 0.1445 | 0.148 | 3.25 |

Tabla 4. Masas y porcentaje molar de $La_{2-x}Eu_xTi_2O_7$ sintetizados con La_2O_3 Sigma.

| | LETOX6 x = 0.06 $La_{1.94}Eu_{0.06}Ti_2O_7$ | | | LETOX1 x = 0.1 $La_{1.9}Eu_{0.1}Ti_2O_7$ | | |
|--------------------|---|--------|-------|--|--------|-------|
| | masa (g) | | | masa (g) | | |
| | Calculado | Medido | mol% | Calculado | Medido | mol% |
| La_2O_3 Sigma | 1.2996 | 1.3009 | 32.33 | 1.2715 | 1.2736 | 31.66 |
| TiO_2 | 0.6569 | 0.6594 | 66.67 | 0.6562 | 0.6590 | 66.66 |
| Eu_2O_3 | 0.0434 | 0.0499 | 0.99 | 0.0723 | 0.740 | 1.66 |

Debido a que la mayoría de los óxidos reactantes son higroscópicos y absorben CO_2 del medio ambiente, se utilizó una caja de guantes con atmósfera de Nitrógeno (Figura 10) en la preparación de las muestras antes de cada tratamiento térmico (TT). Además, en la Figura 11 se presentan las muflas utilizadas para cada TT.

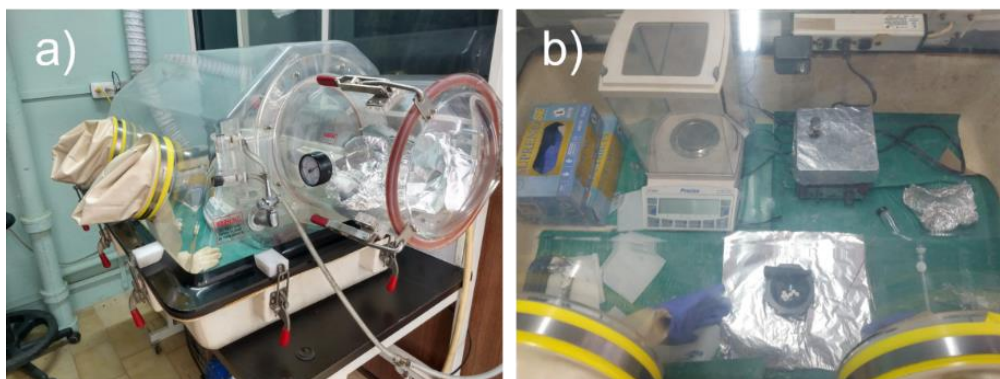


Figura 10. Caja de guantes, vista a) exterior, b) interior. Laboratorio de Química General, IFUAP.



Figura 11. Muflas utilizadas en el proceso de síntesis. Calcinación en la mufla a) Sola Basic modelo Lindberg con b) programador Eurotherm y el Sinterizado en la mufla c) Thermolyne modelo 46100. Laboratorio de Crecimiento de Materiales Ferroicos, IFUAP.

2.2 Técnicas de Caracterización

2.2.1 Difracción de Rayos X

Una red cristalina es una distribución tridimensional regular (cúbica, rómbica, etc.) de átomos en el espacio. Estos están dispuestos de manera que forman una serie de planos paralelos separados entre sí por una distancia d , que varía según la naturaleza del material con un valor general aproximado de 0.1 nm. Para cualquier cristal, los planos existen en varias orientaciones diferentes, cada una con su propio espacio d específico y están representados por los índices de Miller ($h k l$). (ver inciso a) de la Figura 12)

Los rayos X son radiación electromagnética de alta energía (100 a 200000 eV) cuya longitud de onda se encuentra entre los 0.03 y 3 nm. (50) Al interaccionar los rayos X con un material cristalino (monocristal o policristal) se produce el fenómeno de difracción, es decir, se produce interferencia constructiva o destructiva entre los rayos dispersados por los planos del material. Por ende, se utiliza la técnica de difracción de rayos X, que es no destructiva, para elucidar la estructura de un material, ya sea cristalino o amorfo.

La Ley de Bragg, ecuación (4), establece que cuando un haz monocromático de rayos X con longitud de onda λ incide en los planos de la red de un cristal con un ángulo θ , la difracción ocurre solo cuando la distancia recorrida por los rayos difractados desde el plano sucesivo difiere en un número entero n de longitudes de onda. (ver inciso b) de la Figura 12)

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4)$$

donde, n es un número entero no nulo, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia interplanar y θ el ángulo de difracción.

Al variar el ángulo θ , las condiciones de la ley de Bragg se satisfacen con diferentes espacios d en materiales policristalinos. Trazar las posiciones angulares y las intensidades de los picos de difracción resultantes produce un patrón que es característico de la muestra. Cuando está presente una mezcla de diferentes fases, el difractograma se forma mediante la adición de los patrones individuales.

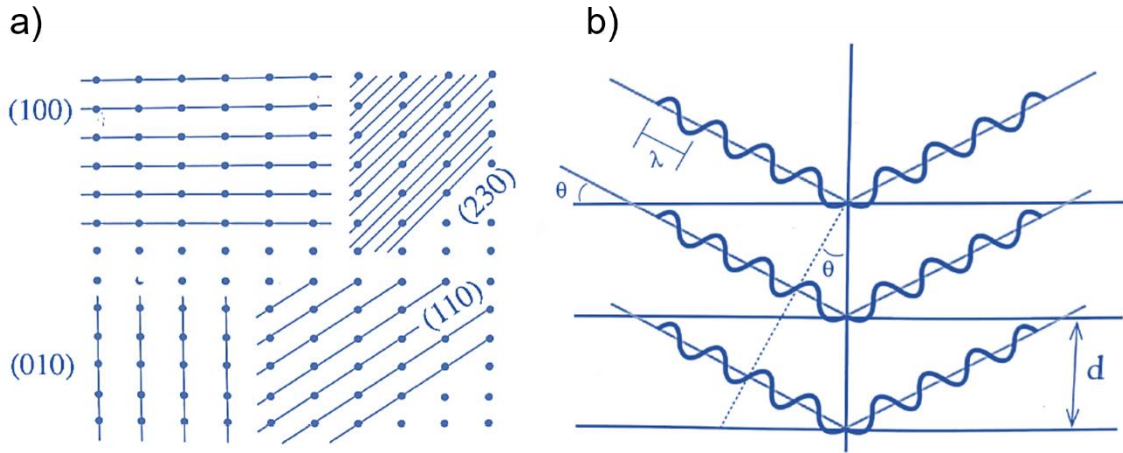


Figura 12. a) Planos cristalinos, b) ilustración de la Ley de Bragg

El método Rietveld refina una estructura cristalina comparando el patrón de difracción medido con el calculado a partir de una estructura cristalina conocida. El modelo del patrón calculado se basa en aspectos estructurales, microestructurales e instrumentales. Se utiliza un refinamiento de mínimos cuadrados para optimizar los parámetros de la estructura. La función por refinar, S_y , se denomina residuo y está determinada por la siguiente ecuación

$$S_y = \sum_i W_i (y_{i,obs} - y_{i,calc})^2 \quad (5)$$

donde la suma es sobre todos los puntos del patrón de difracción, W_i es el peso dado a cada intensidad, $y_{i,obs}$ es la intensidad observada (experimentalmente) y $y_{i,calc}$ la intensidad calculada.

La intensidad de un pico de difracción de rayos X se calcula considerando algunos aspectos como lo son el factor de escala, factor de estructura, índices de Miller de los planos que producen la difracción, factor de absorción, entre otros. Además, se modela el perfil de los picos de difracción con alguna función conocida (Gaussiana, Lorentziana, Pseudo-Voigt, etc.).

A su vez, se requiere de criterios de ajuste para evaluar la calidad y satisfacción que se tiene con el refinamiento hecho. Uno de los más utilizados es el residuo del patrón ponderado, que se determina con la ecuación (6).

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum W_i (y_{i,obs} - y_{i,calc})^2}{\sum W_i (y_{i,obs})^2} \right]^{1/2} \quad (6)$$

Los experimentos de DRX de polvos se realizaron con un difractómetro *Panalytical* modelo *Empyrean* (Figura 13) a temperatura ambiente. Se utilizó radiación de Cu ($\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$), una tensión de 40 kV, 35 mA de corriente, una rejilla *Soller* de 0.04 rad y un detector *X'Celerator*. Todos los patrones de difracción se obtuvieron en un rango 2θ de 10 a 90 grados con un paso de 0.02 grados. Posteriormente, éstos fueron analizados y comparados con las fichas de la base de datos *PDF-2* del laboratorio de Difracción de Rayos X del IFUAP.

En el mismo laboratorio se realizaron experimentos de termo difracción (a 40, 240, 640 y 740 °C) con el difractómetro *Siemens* modelo *D5000* con una cámara de alta temperatura *Buhler* (Figura 14). Se utilizó radiación de Cu ($\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$), una tensión de 34 kV, 25 mA de corriente y rejillas de 2 y 0.2 mm. Todos los patrones de termo difracción se obtuvieron en un rango 2θ de 10 a 80 grados con un paso de 0.5 grados.

Así mismo, se realizaron los refinamientos Rietveld de los patrones de difracción seleccionados de las muestras de interés con el programa *HighScore-Plus* (40) en modo manual.

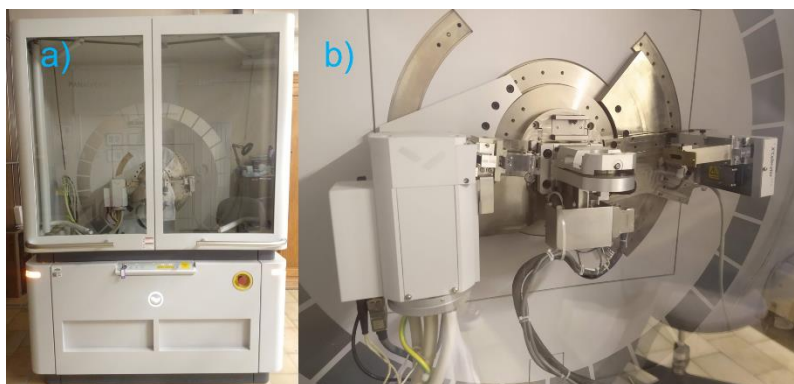


Figura 13. Difractómetro *Panalytical Empyrean* a) vista frontal, b) arreglo para difracción de polvos. Laboratorio de Difracción de Rayos X, IFUAP.

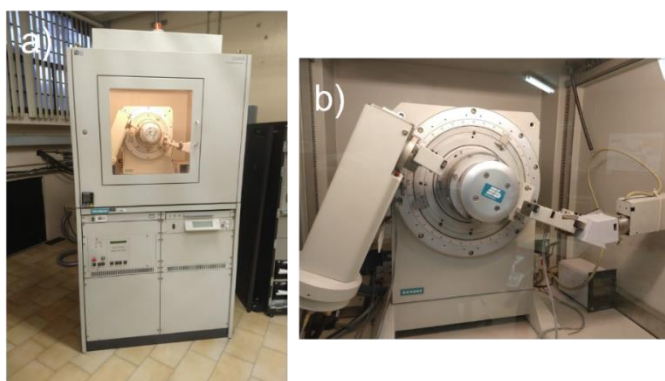


Figura 14. Difractómetro *Siemens* modelo *D5000* a) vista frontal, b) cámara de alta temperatura *Buhler*. Laboratorio de Difracción de Rayos X, IFUAP.

2.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido

La Microscopía Electrónica de Barrido (SEM por sus siglas en inglés), es una técnica para la caracterización morfológica de materiales. Se utilizan electrones en vez de luz para hacer el mapeo de zonas nanométricas en materiales conductores (o dieléctricos si es que están recubiertos con oro o plata) y generar una micrografía.

Estos electrones provienen de un filamento de tungsteno o un monocristal de LaB_6 . Debido al proceso termoiónico, el filamento se calienta y los electrones con mayor energía se liberan del filamento, obteniendo así un haz de electrones que interactuará con la muestra de interés. Para trabajar con este tipo de filamento el microscopio requiere un vacío parcial de 10^{-4} a 10^{-5} Torr.

Se pueden obtener varios tipos de señales con SEM, en particular, nos interesan los electrones retro dispersados (BE) y los electrones secundarios (SE). Los BE surgen de un proceso elástico y son casi tan energéticos como el haz primario. Los SE surgen de una interacción inelástica, provienen de las capas más externas del material y tienen valores de energía pequeños.

Las micrografías SEM se construyen a partir del análisis y procesamiento de estas señales con el software del microscopio en cuestión. La detección de los SE da información y produce imágenes de la topografía de la superficie de la muestra; los BE generan mapas con diferente densidad de grises en función de la composición química de la muestra.

En la Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS, por sus siglas en inglés), los electrones analizados provienen de la profundidad del material, es decir, es un análisis volumétrico de la muestra. En el proceso de obtención de estos electrones se ven involucrados dos niveles de energía, ya que un hueco en el orbital interno es llenado por un electrón de uno de más alta energía. La diferencia entre los niveles resulta en la emisión de rayos X característicos.

Cada rayo X característico producido tiene un nombre basado en el nivel o capa (K, L, M, N) en el que se produjo. Esta técnica permite obtener un mapa de la composición química elemental de una muestra. Se pueden detectar elementos del Berilio al Uranio. La Figura 15 ilustra los efectos producidos por la interacción del haz de electrones con una muestra.

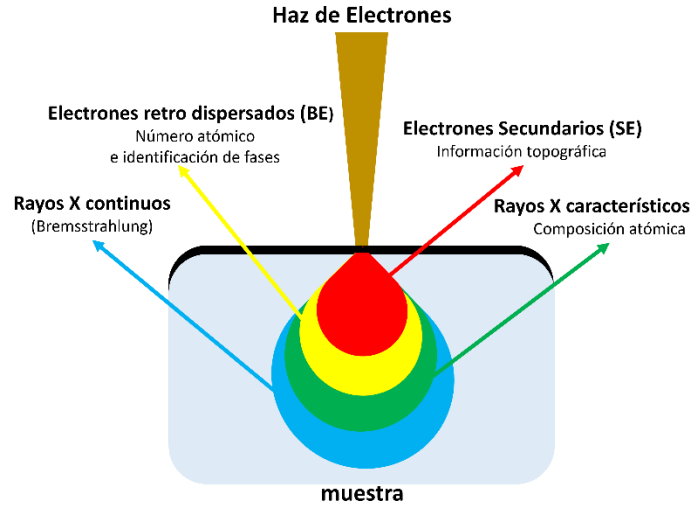


Figura 15. Efectos producidos por la interacción del haz de electrones con una muestra. Notas del curso "Técnicas de caracterización de materiales I", IFUAP.

La obtención de imágenes de electrones secundarios (micrografías SEM) y el análisis EDS de los materiales sintetizados se realizaron con un microscopio electrónico de barrido de emisión por campo marca *Jeol* modelo *JSM-7800F* con un detector de energía dispersada de Rayos X (EDS) marca *Oxford Instruments* acoplado al instrumento. Este se encuentra en el laboratorio de análisis de superficies del IFUAP.



Figura 16. Microscopio Electrónico de Barrido de emisión por campo (*Jeol*, *JSM-7800F*) Vista a) $\frac{3}{4}$ y b) frontal. Laboratorio de análisis de superficies, IFUAP.

2.2.3 Microscopía de fuerza de respuesta piezoeléctrica

La microscopía de fuerza de respuesta piezoeléctrica (PFM por sus siglas en inglés) es una técnica utilizada para caracterizar el acoplamiento electromecánico de materiales piezoeléctricos y ferroeléctricos (41). En materiales ferroeléctricos, PFM se utiliza para obtener imágenes de características de dominio local; algunas son la topografía, paredes de dominio, dominios ferroicos del material, entre otras.

Un material ferroeléctrico en un estado con polarización remanente se puede utilizar como piezoeléctrico, ya que puede generar cargas eléctricas cuando se somete a tensión mecánica (efecto piezoeléctrico). En el interior de estos materiales, el dominio representa una región en el que la dirección de polarización es uniforme. Las regiones entre dos dominios adyacentes se denominan paredes de dominio y su grosor suele ser del orden de 10 a 100 Å (42).

En PFM la respuesta analizada es la deformación inducida por la aplicación de un voltaje de AC, de una frecuencia alejada del pico de resonancia del cantiléver, cuando la punta está en contacto con la superficie de la muestra (43). La Figura 17 representa esquemáticamente las conexiones de los equipos utilizados para la técnica PFM. Una descripción del proceso se da a continuación.

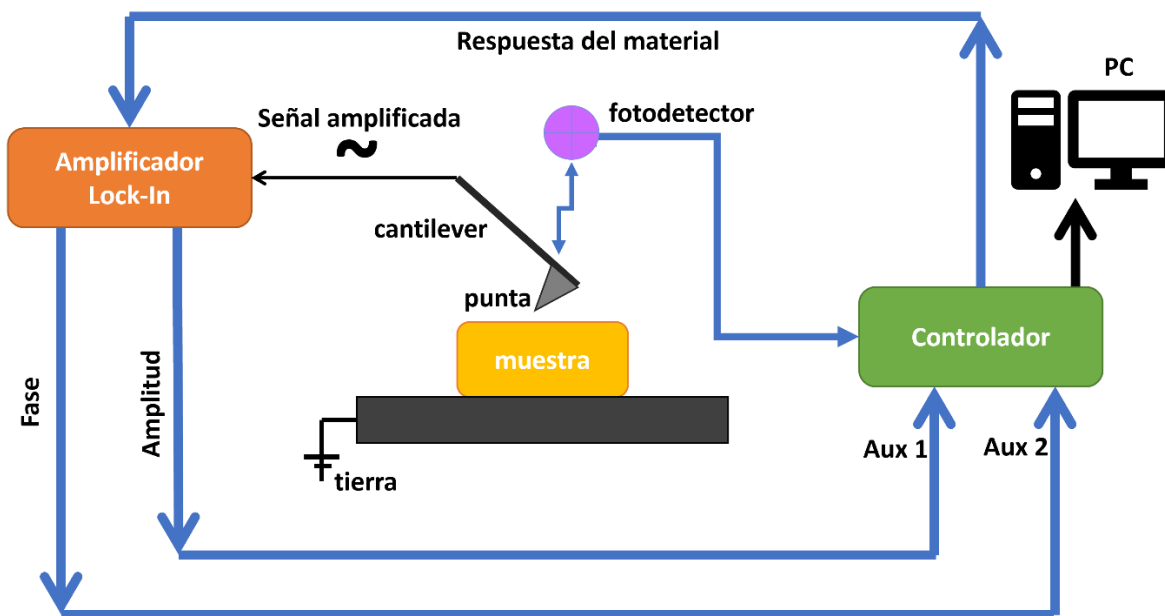


Figura 17. Esquema de las conexiones para las mediciones por PFM.

La punta conductora actúa como electrodo superior y la muestra se prepara con un electrodo inferior (aterrizado a tierra). Esta muestra se coloca en el escáner, una

plataforma piezoeléctrica que mueve la muestra en el plano xy . Después, con el lock-in se inyecta una señal sinusoidal entre la punta del microscopio y el electrodo inferior haciendo que la muestra vibre.

Las vibraciones de la muestra se registran con un fotodetector mediante un láser que se refleja en la parte trasera del cantiléver. La señal detectada (en crudo) se envía al controlador y este reenvía la señal de respuesta de regreso al lock-in.

Luego el lock-in amplifica y compara las señales de respuesta e inyectada. De ahí se obtienen la amplitud (R) y la fase (θ) que se reenvían al controlador por los canales Aux1 y Aux2. Finalmente, los datos son procesados y enviados a una computadora donde se pueden analizar las imágenes de topografía, amplitud y fase de la muestra de estudio.

Se sabe que las deformaciones electromecánicas (ε) de polarizaciones inducidas y espontáneas son de naturaleza electrostrictiva, por tanto, son cuadráticas a la polarización,

$$\varepsilon \propto (P_s + \chi E)^2 = P_s^2 + 2P_s\chi E + (\chi E)^2 \quad (7)$$

donde P_s es la polarización espontánea y χE la inducida.

Para ferroeléctricos con gran polarización espontánea bajo pequeños campos de AC, la deformación es predominantemente lineal al campo. Por otro lado, para materiales con polarización espontánea pequeña en comparación con la inducida, se esperarían respuestas de tensión cuadráticas significativas al campo AC (41). Es decir, el primer y segundo término de la ecuación (7) están relacionados con la piezoelectricidad y muestran una dependencia lineal. Sin embargo, el último término, que es cuadrático, se relaciona con la electrostricción.

Por lo tanto, si la frecuencia del voltaje aplicado (V_{AC}) es la del primer armónico (H1) de la resonancia de contacto, la curva de amplitud de la señal de respuesta en función de la amplitud de V_{AC} es lineal y está asociada con la respuesta piezoeléctrica. Si se usa el segundo armónico (H2), la dependencia es cuadrática y se asocia con la respuesta de electrostricción. (43)

Tomando en consideración que todos los ferroeléctricos son piezoeléctricos, se puede identificar a un material ferroeléctrico aplicando el criterio del primer y segundo armónico. Con este criterio se analizan las curvas de amplitud de la señal PFM contra la frecuencia. En comparación, la amplitud del primer armónico es significativamente mayor que la del segundo.

Ahora, para evaluar que tan buen piezoeléctrico es un material, se utiliza el coeficiente de carga piezoeléctrica. La constante d relaciona la carga eléctrica generada por unidad de área por la aplicación de una fuerza mecánica (42). Está descrita por la ecuación (8) donde ε_0 es la permitividad, k es el coeficiente de

acoplamiento electromecánico, k^T denota la constante dieléctrica relativa a una tensión constante y s^E es la flexibilidad elástica (10 m/N) a un campo eléctrico.

$$d = k\sqrt{\varepsilon_0 k^T s^E} \quad (8)$$

Cuando la frecuencia del voltaje aplicado está lejos de la frecuencia de resonancia de contacto (CRF) la amplitud de la señal de piezorespuesta viene dada por

$$A = d_{33}V_{AC} \quad (9)$$

El coeficiente piezoeléctrico d_{33} se utiliza en este caso ya que sobre el mismo plano donde se aplica el voltaje V_{AC} se detecta la fuerza de piezorespuesta, que es paralela al eje de polarización (42). Al graficar d_{33} contra Voltaje, se obtienen rectas con distintas pendientes. Mientras mayor sea la pendiente, mayor será el desplazamiento mecánico y por ende se tendrá un mejor piezoeléctrico.

Las mediciones de PFM se realizaron en un AFM XE-7 de *Park Systems*, utilizando un amplificador *lock-in* externo modelo SR865A controlado con un programa *LabView* para proporcionar la frecuencia de resonancia de contacto (CRF) de la punta en contacto con la muestra, la fase y amplitud de las señales PFM en los armónicos de la frecuencia del V_{AC} aplicado. Se utilizó un cantilever conductor *Electri-Multi75* ($k = 7.6$ N/m punta rígida) de *Budget Sensors*. La Figura 18 presenta todos los equipos mencionados.

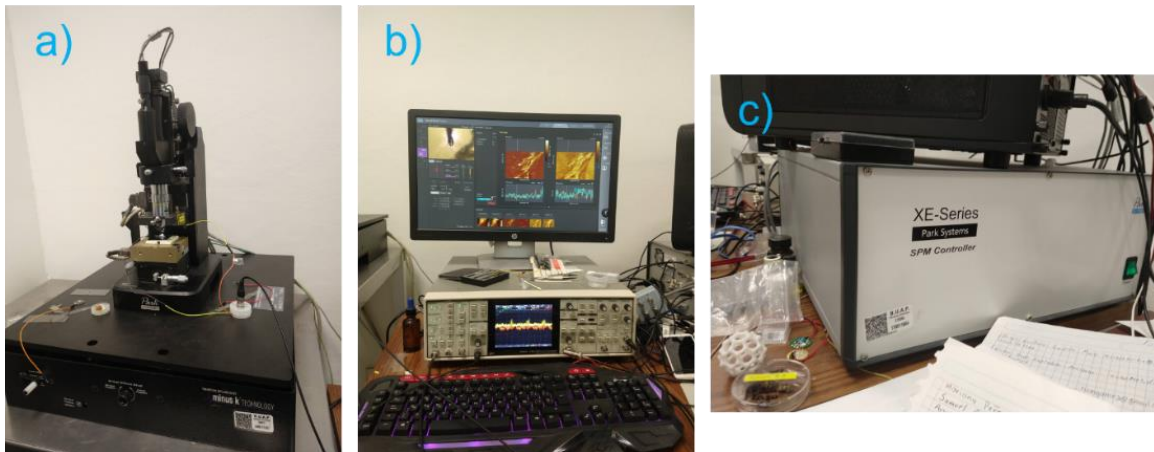


Figura 18. PFM: a) Microscopio de fuerza atómica sobre base anti-vibraciones, b) Amplificador lock-in, c) controlador del microscopio. Laboratorio de Microscopía de Fuerza atómica, FCFM-BUAP.

2.2.4 Magnetometría de muestra vibratoria

Para obtener información sobre las propiedades ferroicas de materiales, existen diversas técnicas e instrumentación. El equipo PPMS (*Physical Property Measurement System*) cuenta con un magnetómetro de DC en la opción llamada Magnetómetro de Muestra Vibratoria (VSM, por sus siglas en inglés). Con el cual se pueden obtener datos sobre la magnetización de un material de interés contra la temperatura y el campo aplicado.

El principio básico de funcionamiento de un magnetómetro de muestra vibrante es que un flujo magnético cambiante inducirá un voltaje en una bobina captadora (*pickup coil*). La tensión inducida dependiente del tiempo viene dada por la siguiente ecuación:

$$V_{coil} = \frac{d\Phi}{dt} = \left(\frac{d\Phi}{dz}\right) \left(\frac{dz}{dt}\right) \quad (10)$$

donde, Φ es el flujo magnético encerrado por la bobina captadora, z es la posición vertical de la muestra con respecto a la bobina y t es el tiempo. Para una posición de muestra oscilante sinusoidalmente, el voltaje se basa en la siguiente ecuación:

$$V_{coil} = 2\pi f C m A \sin(2\pi f t) \quad (11)$$

donde, C es una constante de acoplamiento, m es el momento magnético de DC de la muestra, A es la amplitud de oscilación y f es la frecuencia de oscilación.

La adquisición de mediciones de momentos magnéticos implica medir el coeficiente de la respuesta de voltaje sinusoidal de la bobina de detección.

La opción VSM consta principalmente de un motor de transporte lineal VSM (cabezal) para hacer vibrar la muestra, un disco de conjunto de bobinas para la detección, componentes electrónicos para impulsar el transporte del motor lineal y detectar la respuesta de las bobinas captadoras, y una copia de la aplicación de software MultiVu para automatización y control.

La ley de Curie-Weiss, que se deriva como una extensión de la ley de Curie al incorporar el concepto de campo molecular de Weiss es

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_{CW}} \quad (12)$$

donde χ es la susceptibilidad magnética de la muestra, C se conoce como la constante de Curie y θ_{CW} se denomina temperatura de Curie-Weiss. Esta ecuación captura la tendencia de los momentos en un paramagneto a alinearse con el campo

externo. Esto da como resultado una susceptibilidad que aumenta con la disminución de la temperatura, ya que las fluctuaciones térmicas se vuelven menos potentes. (44)

Se obtuvieron las curvas de Magnetización vs Campo magnético y Magnetización vs Temperatura (5 a 300 K), con el equipo *PPMS Dynacool* de *Quantum Design* utilizando el modo de medición *VSM*. Además, con los datos obtenidos se realizaron las gráficas de H/M para determinar las temperaturas de Curie-Weiss de las soluciones sólidas. La Figura 19 es una fotografía del equipo del IFUAP que se encuentra en Ecocampus Valsequillo.



Figura 19. PPMS Dynacool. Laboratorio de Caracterización Magnética, IFUAP.

Capítulo 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las secciones subsecuentes se presentan los resultados obtenidos por cada uno de los métodos de caracterización y su respectiva discusión.

3.1 Identificación de fases cristalinas, Refinamiento Rietveld, hábito cristalino y microestructura

3.1.1 DRX

Se obtuvieron los patrones de difracción de los reactantes utilizados en la síntesis, éstos se presentan en la Figura 20. Se utilizaron dos óxidos de lantano, uno del laboratorio Alfa Aesar, que corresponde a la fase monoclinica y tiene una pureza del 99.9 %. El otro es del laboratorio Sigma Aldrich, con una pureza del 99.999 %, cuya composición es una mezcla de las fases monoclinica y hexagonal del La_2O_3 . Los otros dos reactantes también son del laboratorio Sigma Aldrich. El dióxido de titanio se encuentra en fase rutilo con pureza del 99.99 % y el óxido de europio es monoclinico con pureza del 99.95 %.

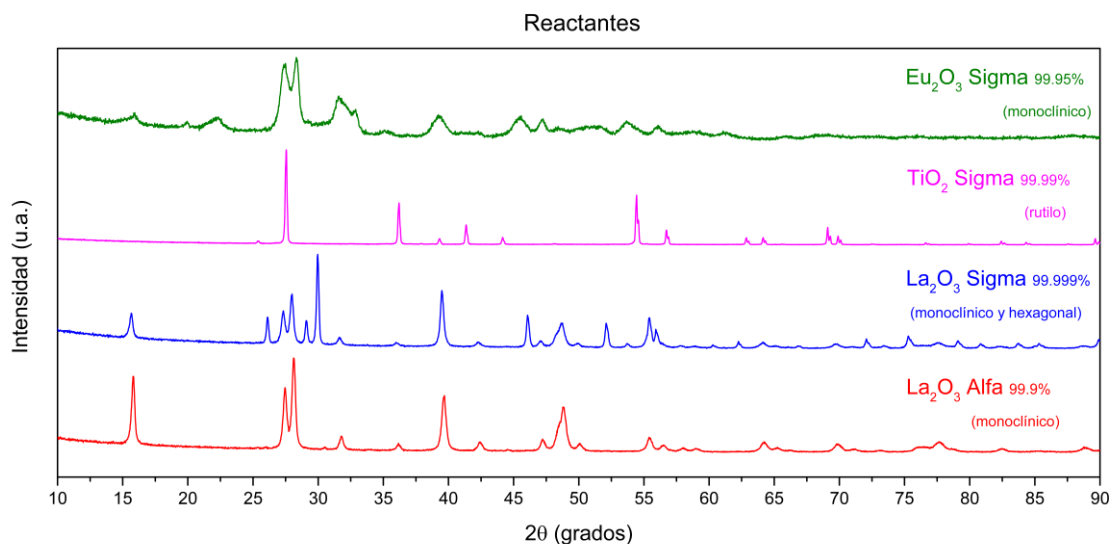


Figura 20. Patrones de difracción de los reactantes utilizados en las síntesis.

El proceso de síntesis por el método de reacción en estado sólido constó de cuatro tratamientos térmicos, dos calcinaciones y dos sinterizados, para cada una de las muestras sintetizadas. Se realizaron experimentos de difracción al término de cada etapa del proceso con el fin de observar el progreso de la síntesis. Las figuras (Figura 21 - Figura 25) a continuación presentan un comparativo de los patrones de difracción correspondientes a cada etapa de la síntesis de cada muestra (Calcinación 1, Calcinación 2, Sinterizado 1 y Sinterizado 2) y la ficha 01-081-1066, de la base de datos PDF-2, perteneciente al LTO ($\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) monoclinico (P2_1).

Se normalizó la intensidad de todos los patrones de difracción presentes en las figuras para mejorar su visualización y análisis. En todas las figuras mencionadas se observa el cambio que existe entre etapas. Algunos picos presentes en la calcinación desaparecen en el sinterizado, esto debido a que esos picos corresponden a los reactantes. Además, en la transición calcinación – sinterizado el aumento de temperatura favorece a la reacción promoviendo la difusión de los reactantes para la formación del titanato de lantano y las soluciones sólidas.

En tres de los patrones de DRX (Figura 22 y Figura 23) se identifican con un asterisco (*) los picos en las posiciones 2θ : 37.22, 43.48, 63.98 y 77.21 grados, las cuales corresponden al porta muestras utilizado en la medición. Cabe mencionar que en la síntesis de LETO con $x = 0.4$, no se realizó el ultimo sinterizado, ya que en el primero se observó un cambio notorio en el patrón de difracción (Figura 25), lo cual sugiere la presencia de otras fases en el material (identificadas en la Figura 30).

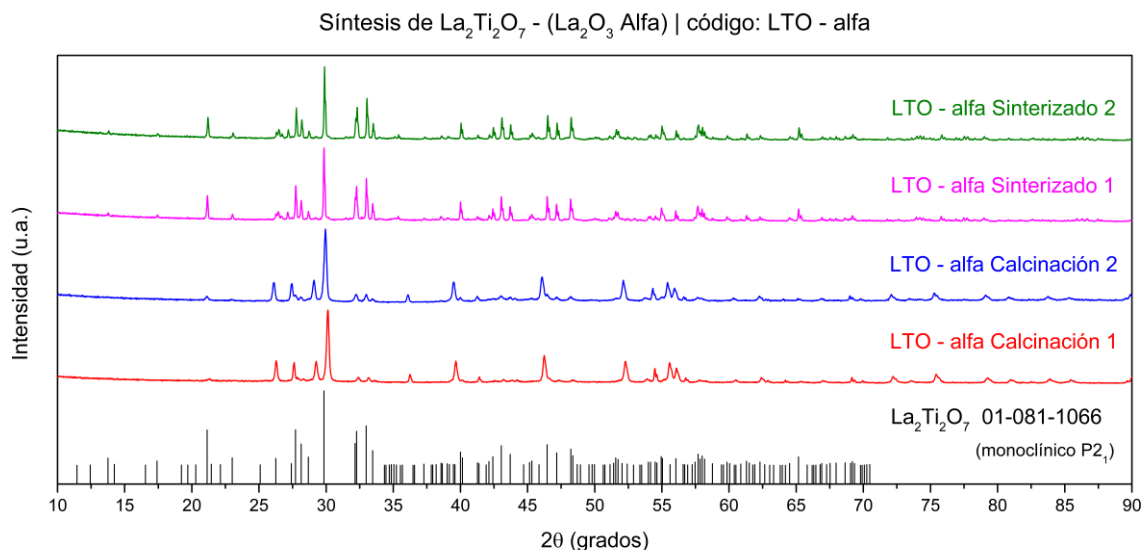


Figura 21. Difractogramas de los productos de las etapas del proceso de síntesis de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ usando como reactante al óxido de lantano del laboratorio Alfa.

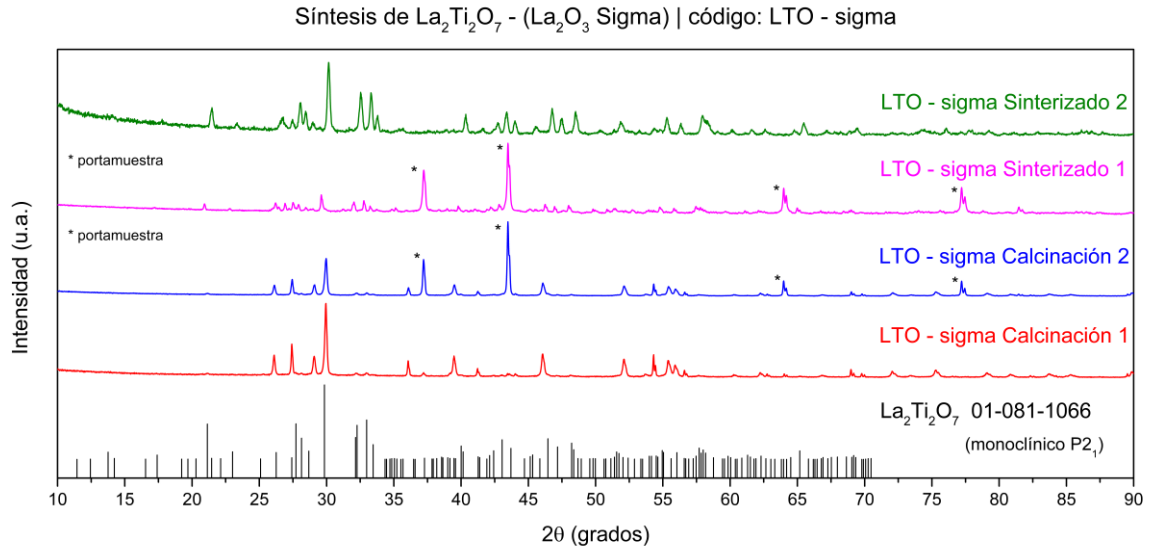


Figura 22. Difractogramas de los productos de las etapas del proceso de síntesis de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ usando como reactante al óxido de lantano del laboratorio Sigma.

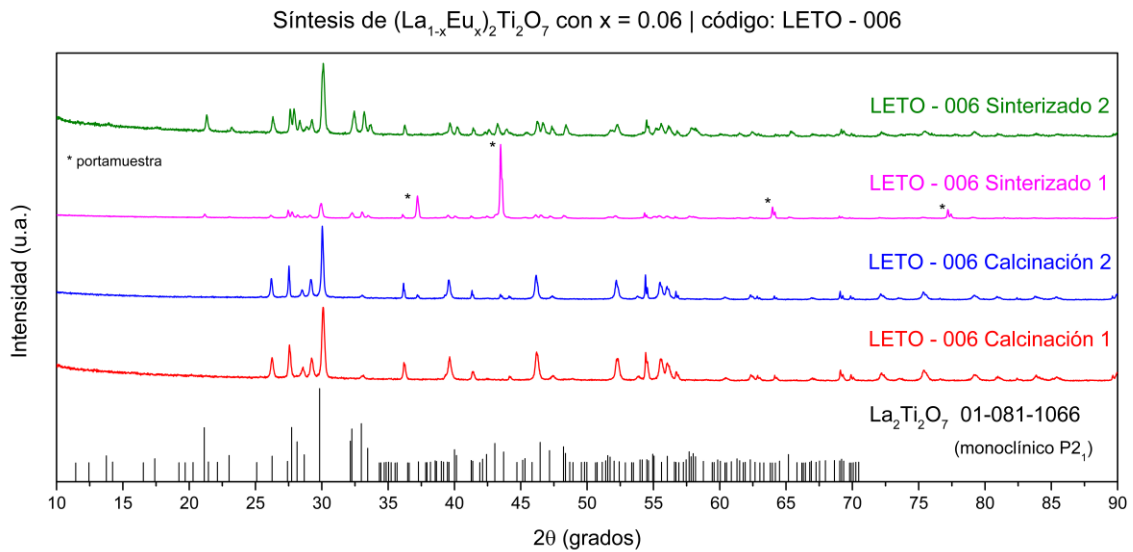


Figura 23. Difractogramas de los productos de las etapas del proceso de síntesis de la solución sólida $(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ con $x = 0.06$.

Síntesis de $(La_{1-x}Eu_x)_2Ti_2O_7$ con $x = 0.1$ | código: LETO - 01

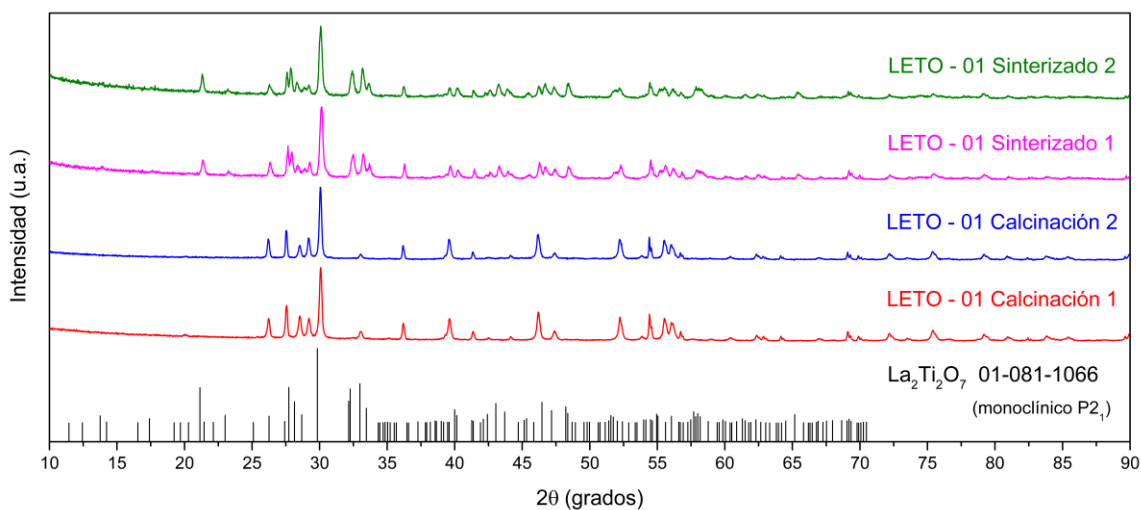


Figura 24. Difractogramas de los productos de las etapas del proceso de síntesis de la solución sólida $(La_{1-x}Eu_x)_2Ti_2O_7$ con $x = 0.1$.

Síntesis de $(La_{1-x}Eu_x)_2Ti_2O_7$ con $x=0.4$ | código: LETO - U

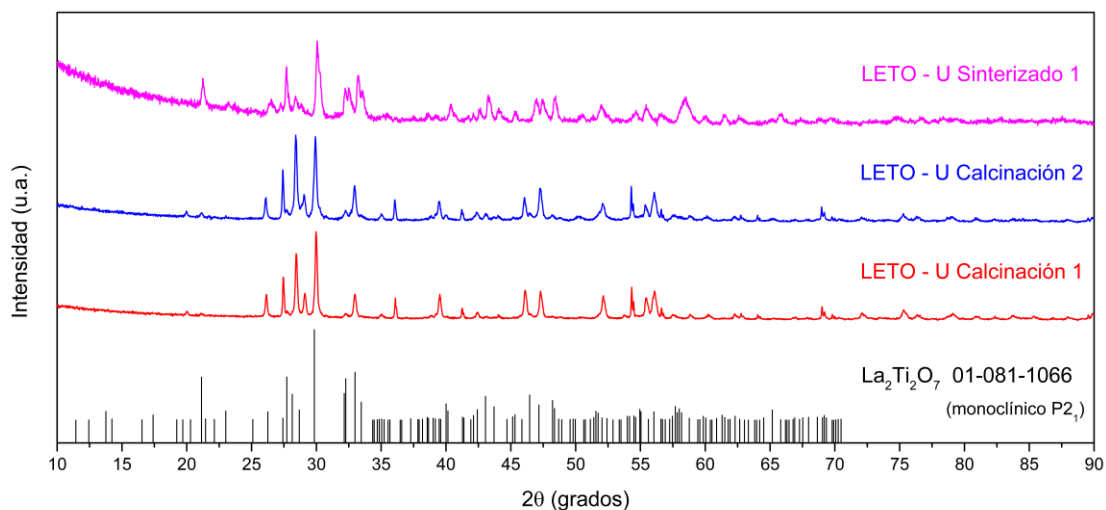


Figura 25. Difractogramas de los productos de las etapas del proceso de síntesis de la solución sólida $(La_{1-x}Eu_x)_2Ti_2O_7$ con $x = 0.4$.

Los últimos patrones de difracción obtenidos de cada material sintetizado fueron analizados utilizando la base de datos PDF-2. Se identificó la formación del LTO con la ficha 01-081-1066, la presencia de reactantes remanentes y la posible formación de otras fases. Además, se identificaron los planos correspondientes a los tres picos más intensos de cada patrón.

Es importante recalcar que los óxidos laminares LTO (alfa y sigma), así como las soluciones sólidas LETO (006 y 01) y LETOX (6 y 1) tienen la misma estructura, es decir, son identificadas con la misma ficha PDF-2 del $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ monoclinico (P2_1). Lo único que cambia debido a la incorporación de iones de Eu^{3+} en los sitios de La^{3+} en la solución sólida son los parámetros y volumen de la celda unitaria.

El LTO sintetizado con el reactante La_2O_3 del laboratorio Alfa presenta un patrón de difracción con picos bien definidos (Figura 26). Los picos más intensos se encuentran en 2θ igual a 29.88, 32.29 y 33.04 grados, que corresponden a los planos (211), (020) y (212). Se observa un pico en 27.17 grados que es remanente del reactante La_2O_3 (alfa). Además, se encontraron picos que pueden pertenecer posiblemente a tres distintas fases del $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, las cuales se encuentran en las regiones aledañas al LTO del diagrama de fases de la Figura 7. De manera particular, los picos en las posiciones 26.47 y 35.39 grados corresponden al $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ (ficha 00-036-0137); el pico en 56.22 grados al $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (ficha 01-089-4520) y en la posición 65.40 grados al La_2TiO_5 (ficha 01-079-7676).

Al contrario del LTO – alfa, el titanato de lantano sintetizado con el reactante La_2O_3 del laboratorio Sigma Aldrich, presenta picos más anchos que se observan en la Figura 27. Los picos más intensos correspondientes a los planos (211), (020) y (212) se encuentran en 2θ igual a 30.15, 32.53 y 33.29 grados. En 27.45 grados es posible tener la presencia de TiO_2 como remanente o de $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ como fase secundaria. También, es probable tener la presencia de la fase $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ debido al pico en la posición 56.32 grados.

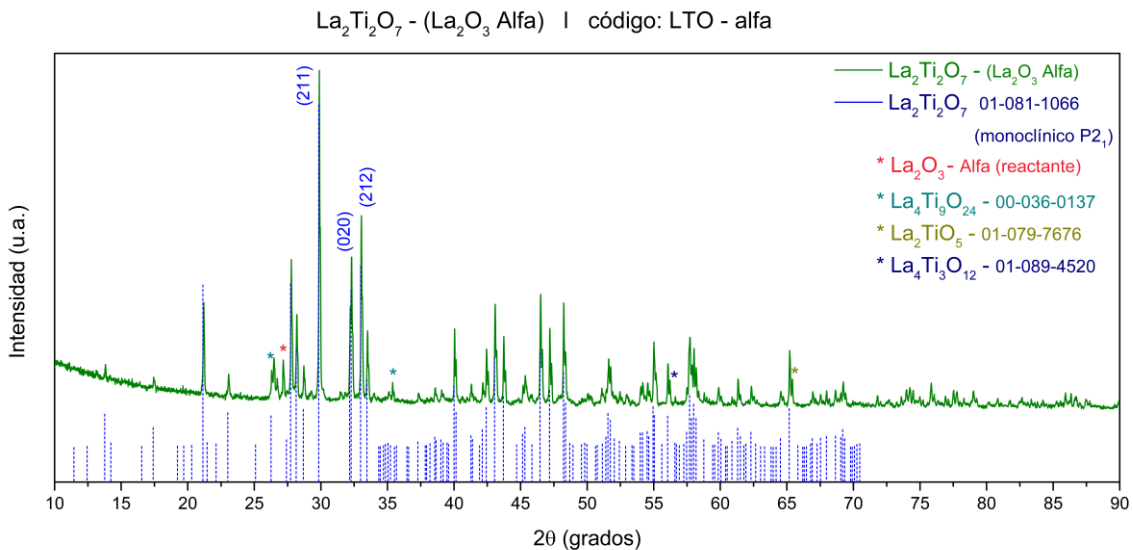


Figura 26. Patrón de difracción de LTO - alfa

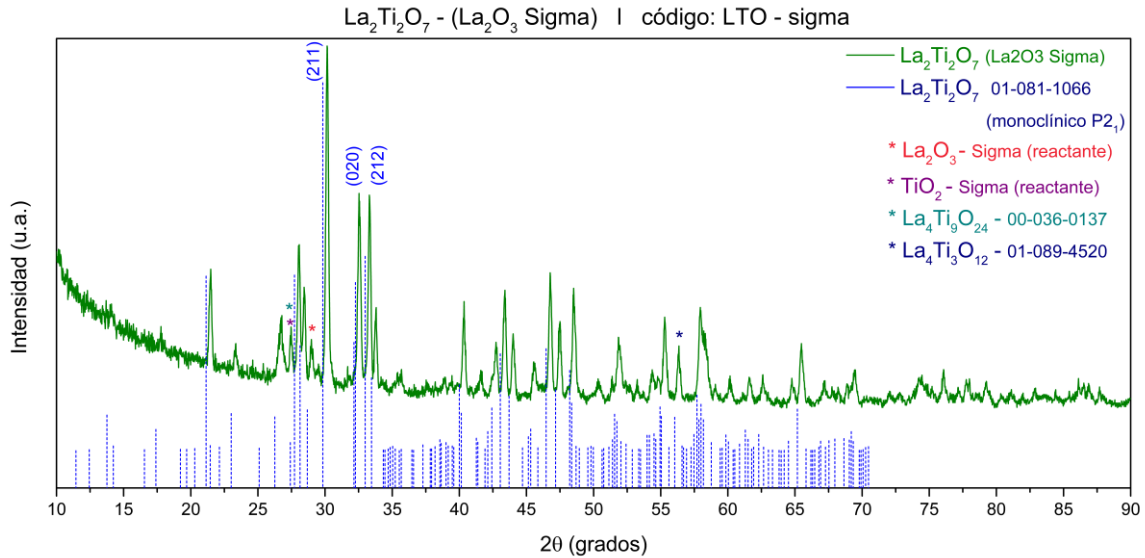


Figura 27. Patrón de difracción de LTO – Sigma

Ahora, el patrón de difracción de la solución sólida de $(La_{1-x}Eu_x)_2Ti_2O_7$ (LETO) con $x = 0.06$ presentado en la Figura 28, tiene sus picos más intensos localizados en 2θ igual a 27.91, 30.10 y 32.45 grados y se relacionan con los planos (004), (211) y (020) respectivamente. Se observan picos de posibles remanentes de los reactantes La_2O_3 (Sigma) en 29.25, 39.65 y 46.24 grados, y de TiO_2 en 27.59, 36.26 y 54.48 grados. Asimismo, el pico en 46.22 grados podría asociarse a la presencia de $Eu_2Ti_2O_7$ (ficha 01-070-7156). Por último, en 52.27 grados se podría atribuir a la presencia de Eu_2TiO_5 (ficha 00-022-1100).

De igual forma, para LETO con $x = 0.1$ se observa que los picos más intensos identificados con los planos (004), (211) y (020) se ubican en 2θ igual a 27.87, 30.07 y 33.16 grados, respectivamente en la Figura 29. Nuevamente, en 29.20, 39.63 y 46.21 grados se presume la presencia del reactante La_2O_3 (Sigma). El dióxido de titanio podría ser un remanente en el material ya que se identifican picos en 2θ igual a 27.59, 36.22, 44.16 y 54.45 grados. Finalmente, en 2θ igual a 46.22 y 52.27 grados posiblemente se encuentre la presencia $Eu_2Ti_2O_7$ y Eu_2TiO_5 , respectivamente.

La solución sólida LETO con $x = 0.4$ se sintetizó con La_2O_3 (Alfa) y a temperaturas de calcinación y sinterizado iguales a las de LTO. Por esta razón y fijándonos en el diagrama de fases presente en la Figura 8, el patrón de difracción (Figura 30) presenta picos más anchos y diferentes que los de las otras soluciones sólidas. Ya que se observa una posible combinación de picos que son debidos al LTO y a $Eu_2Ti_2O_7$, principalmente.

De manera concisa, en 2θ igual a 27.7, 30.05 y 33.19 grados se identifican los planos (004), (211) y (212) del LTO. En 55.43 grados se identifica la posible presencia del reactante óxido de lantano. La probable presencia de las fases

$\text{La}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ debido a los picos en 2θ igual a 26.48, 42.54 grados, La_2TiO_5 en 2θ 40.59 grados y $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ en 2θ igual a 32.23, 52.47, 62.91, 67.42 grados. Finalmente, se presume la identificación de Eu_2TiO_5 a partir de los picos ubicados en 2θ igual a 43.25 y 55.44 grados, y de $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ por la presencia de los picos en 2θ 30.32, 35.12, 38.44, 50.52, 60.08 grados.

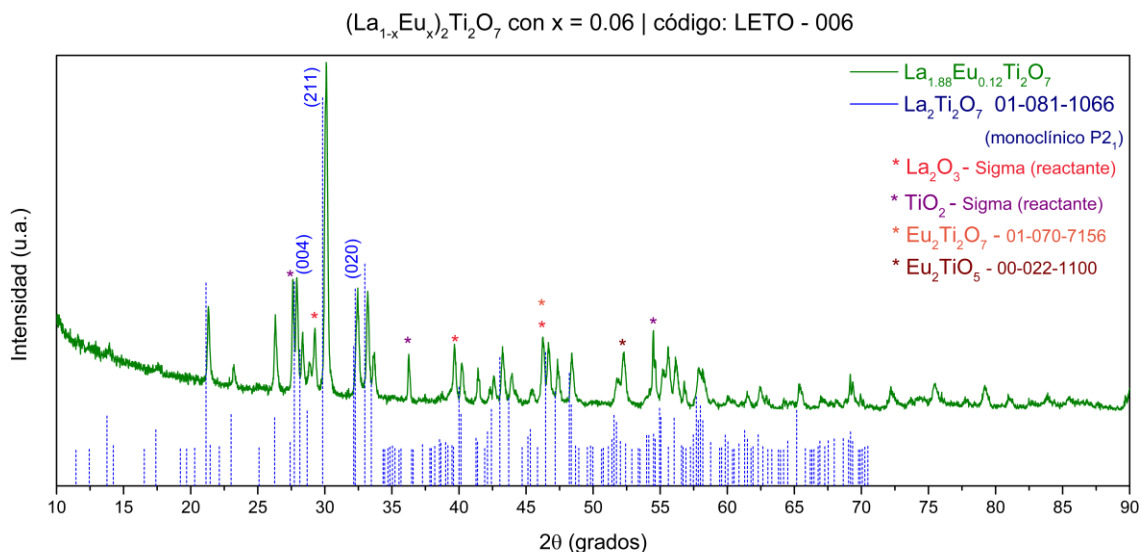


Figura 28. Patrón de difracción de LETO – 006

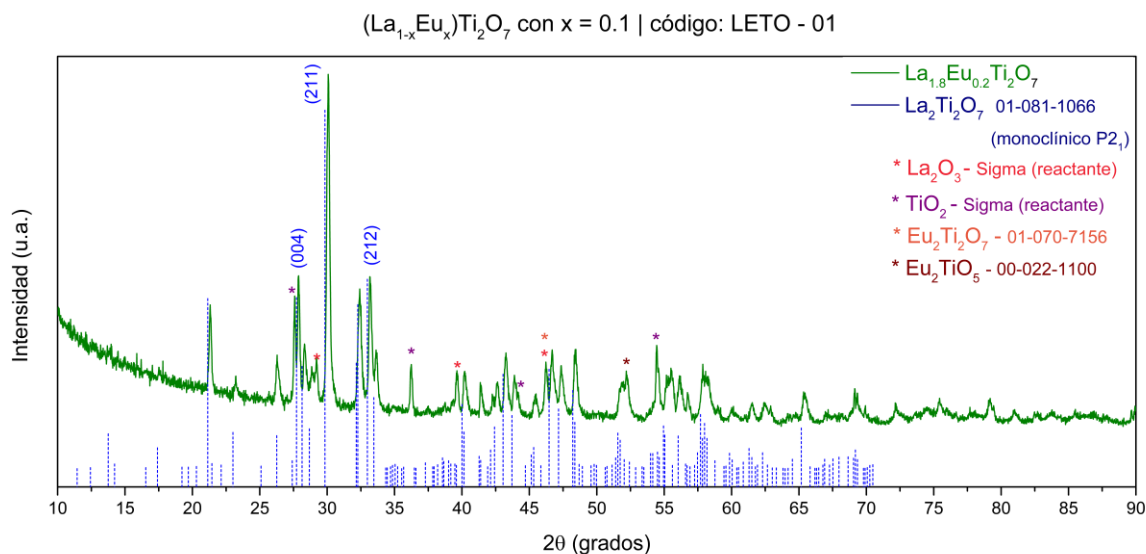


Figura 29. Patrón de difracción de LETO - 01

(La_{1-x}Eu_x)₂Ti₂O₇ con x = 0.4 | código: LETO - U

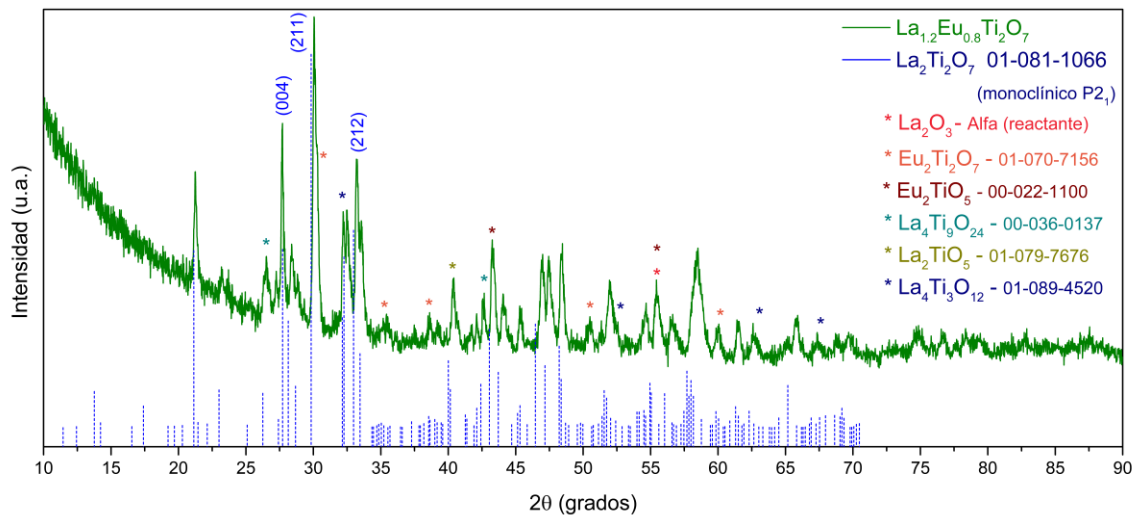


Figura 30. Patrón de difracción de LETO – U

Ahora, para las soluciones sólidas La_{2-x}Eu_xTi₂O₇ (LETOX) se obtuvo lo siguiente. En la Figura 31 se presenta el patrón de difracción de LETOX con x = 0.06, el cual se identifica con la ficha monoclinica de La₂Ti₂O₇. Se encuentran remanentes de los óxidos reactantes por la presencia de los picos ubicados en 2θ igual a 15.77, 28.12, 39.64, 46.21, 48.49 y 52.25 grados de La₂O₃ y los picos en 27.59, 36.22, 41.39, 54.46 y 54.60 grados de TiO₂. Los picos más intensos correspondientes a los planos (004), (211) y (212) están en las posiciones 27.87, 30.04 y 33.15 grados en 2θ.

De manera similar para LETOX con x = 0.1 en la Figura 32 se observan los mismos picos más intensos en 27.86, 30.14, 33.22 grados correspondientes a los planos (004), (211) y (212) de la fase monoclinica de La₂Ti₂O₇. A su vez se identifican remanentes de La₂O₃ por los picos en las posiciones 29.26, 39.66, 46.27 y 52.28 grados; y de TiO₂ por los picos en 27.64, 36.26, 54.49 y 54.65 grados.

Finalmente, se presenta en la Figura 33 un resumen de los patrones de difracción de ambos LTO, las cinco soluciones sólidas (LETO y LETOX) sintetizadas y la ficha PDF-2 utilizada para la identificación de éstos. Se observa claramente como se ensanchan los picos a medida que aumenta la concentración de iones de Europio trivalente en el material.

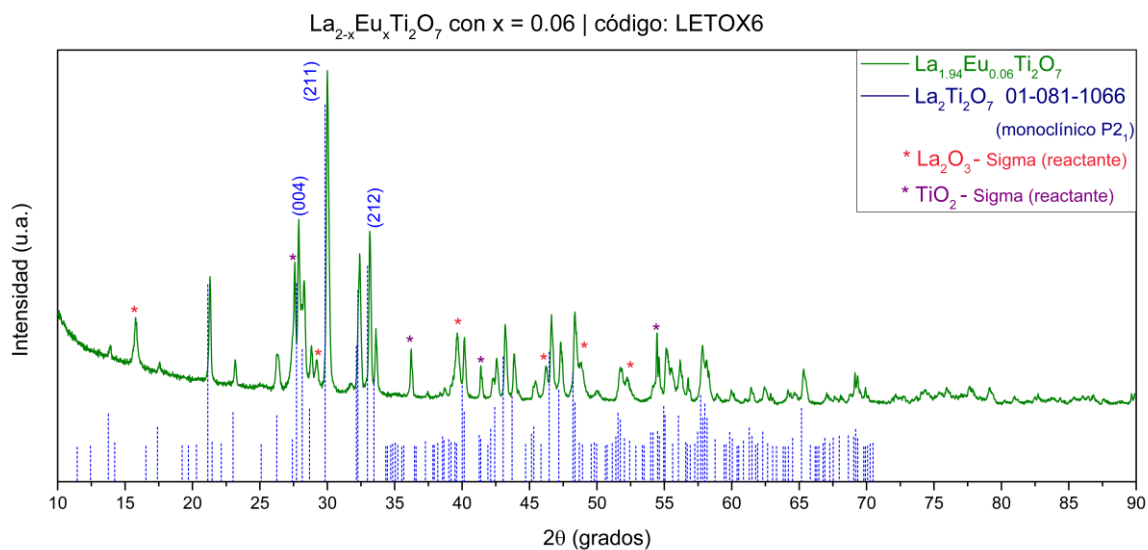


Figura 31. Patrón de difracción de LETOX6

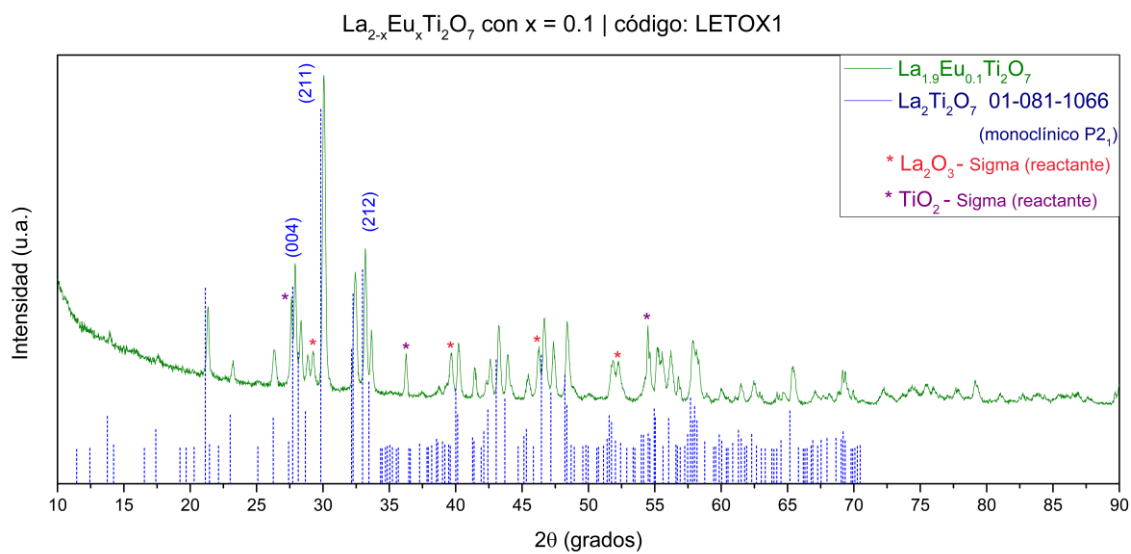


Figura 32. Patrón de difracción de LETOX1

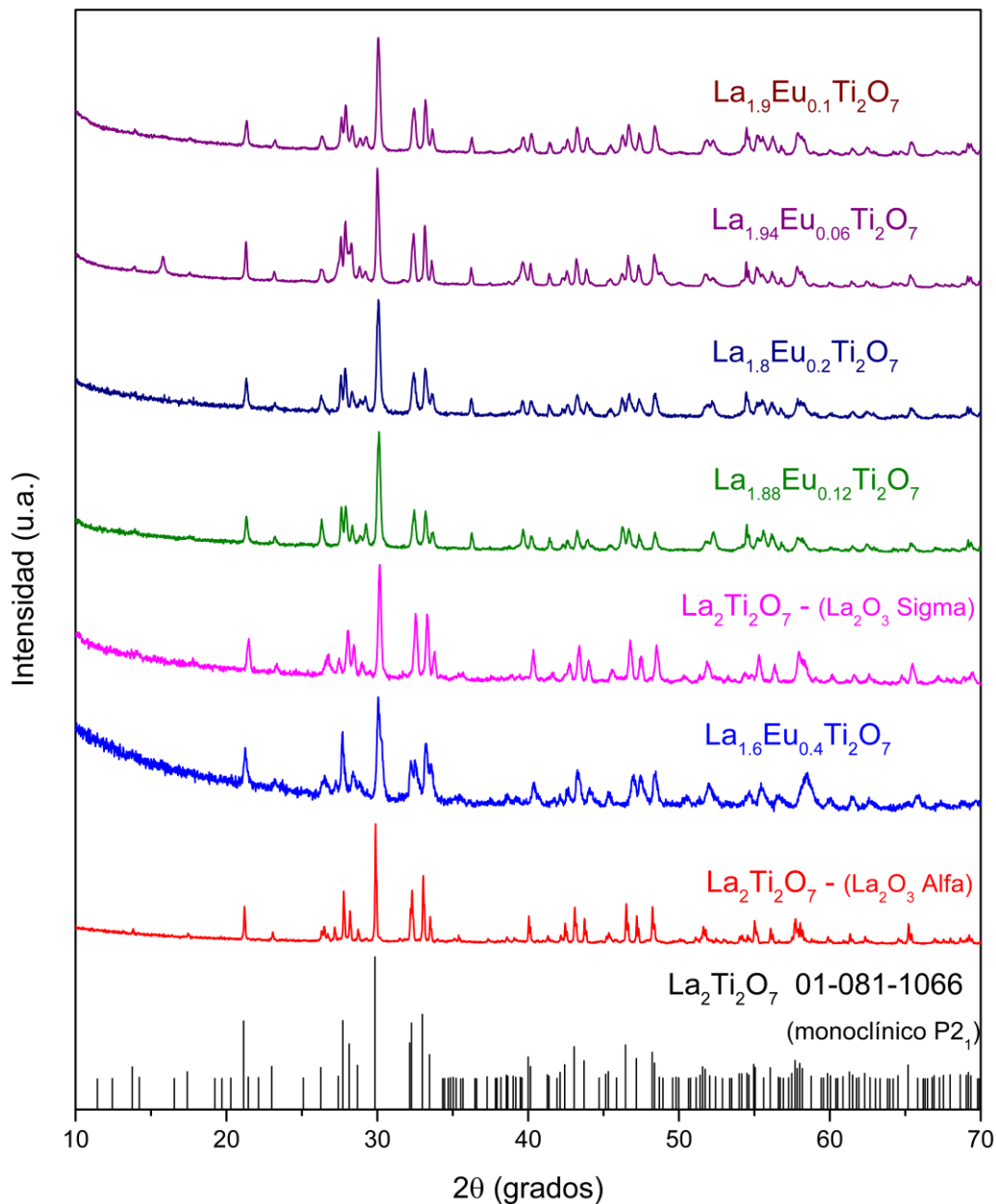


Figura 33. Patrones de difracción de los siete materiales sintetizados

Refinamiento Rietveld

A continuación, se presentan dos tablas con los valores obtenidos del refinamiento Rietveld hecho a los patrones de difracción de las soluciones sólidas $(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ y $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$. Cabe mencionar que se realizaron dos refinamientos al $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (sigma) ya que este es el material de referencia y se

buscaban valores de R_{wp} similares para hacer la comparación estadística entre todos los refinamientos.

Tabla 5. Refinamiento Rietveld para LTO y $(La_{1-x}Eu_x)_2Ti_2O_7$

| | LTO | | LETO – 006 | | LETO – 01 | |
|---------------------------|---------|--------|------------|--------|-----------|-------|
| | valor | ESD | valor | ESD | valor | ESD |
| a (Å) | 7.811 | 0.009 | 7.805 | 0.001 | 7.799 | 0.001 |
| b (Å) | 5.543 | 0.0014 | 5.541 | 0.0003 | 5.538 | 0.001 |
| c (Å) | 13.005 | 0.014 | 13.013 | 0.003 | 13.013 | 0.004 |
| β (°) | 98.65 | 0.023 | 98.61 | 0.012 | 98.626 | 0.013 |
| Volumen (Å ³) | 556.671 | 0.917 | 556.518 | 0.154 | 555.729 | 0.183 |
| R_{wp} | 15.88 | | 15.67 | | 16.53 | |

Tabla 6. Refinamiento Rietveld para LTO y $La_{2-x}Eu_xTi_2O_7$

| | LTO | | LETOX6 | | LETOX1 | |
|---------------------------|---------|--------|---------|--------|--------|--------|
| | valor | ESD | valor | ESD | valor | ESD |
| a (Å) | 7.808 | 0.0007 | 7.807 | 0.0003 | 7.804 | 0.0006 |
| b (Å) | 5.541 | 0.0003 | 5.543 | 0.0002 | 5.541 | 0.0002 |
| c (Å) | 13.001 | 0.002 | 13.005 | 0.0006 | 13.008 | 0.002 |
| β (°) | 98.653 | 0.007 | 98.585 | 0.002 | 98.63 | 0.007 |
| Volumen (Å ³) | 556.069 | 0.101 | 556.476 | 0.0359 | 556.08 | 0.091 |
| R_{wp} | 13.91 | | 14.72 | | 13.34 | |

En la Tabla 5 se aprecia que el valor del volumen de la celda unitaria disminuye conforme aumenta la concentración de Eu^{3+} en la solución sólida; además, el valor promedio de R_{wp} es 16.03.

En la Tabla 6 el valor de R_{wp} disminuye, siendo en promedio 13.99. Notamos que el valor del volumen aumenta en LETOX6 pero disminuye levemente en LETOX1. Esta variación puede ser debida al valor de R_{wp} .

Por tanto se obtuvo una reducción del tamaño de la celda unitaria de la solución sólida de 0.03% para $x = 0.06$ y de 0.16% para $x = 0.1$.

Termo difracción

Se realizaron experimentos de termo difracción para las muestras LTO y LETO ($x = 0.06$ y 0.1). Los patrones obtenidos se analizaron en la región de 20 a 50 grados en 2θ .

Para LTO (Figura 34) notamos que el pico alrededor de 30 grados en 2θ aumenta su ancho a medida que aumenta la temperatura y disminuye con el enfriamiento (patrones con letra B). Además, entre 2θ igual a 32 y 34 grados, se observan dos picos bien definidos que varían su intensidad a medida que aumenta la temperatura. En 640 °C se unen en un pico más ancho, este se define en 740 °C y en el enfriamiento se separan.

Sin embargo, para las muestras con etiqueta LETO (Figura 35 y Figura 36), solo se identifica una ligera variación en el pico alrededor de 30 grados. Se propone que la incorporación del ion Eu^{3+} afecta en la transición de fase del LTO y por eso no se observa el mismo fenómeno descrito en el párrafo anterior. Por tanto, se procedió a identificar las fases presentes en los patrones de 40 y 740 °C del LTO.

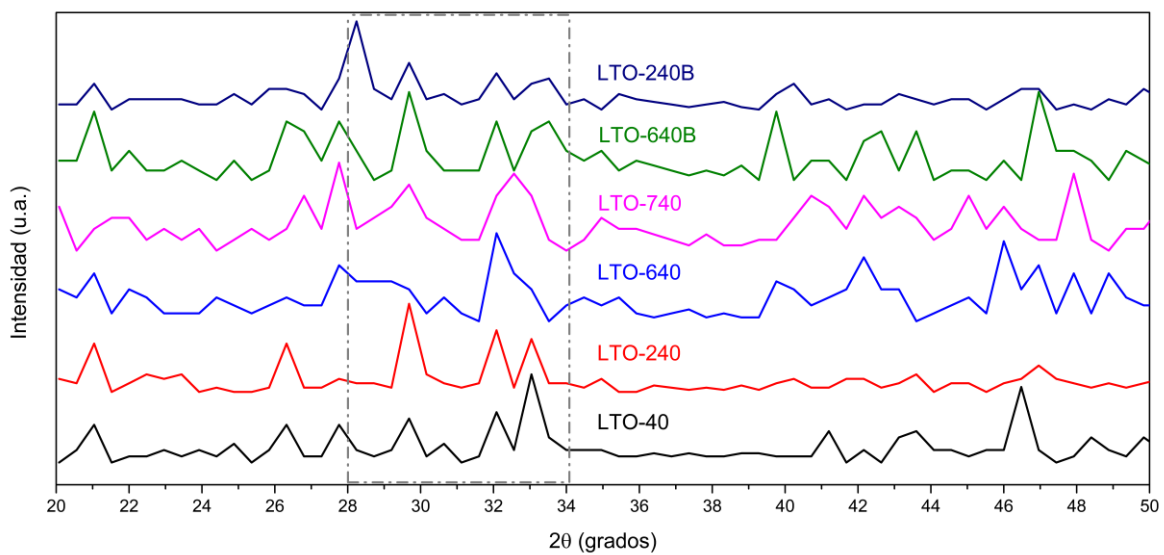


Figura 34. Patrones de termo difracción de LTO. Cada etiqueta corresponde a un valor distinto de temperatura en °C. Los patrones con la letra B corresponden a la rampa de enfriamiento.

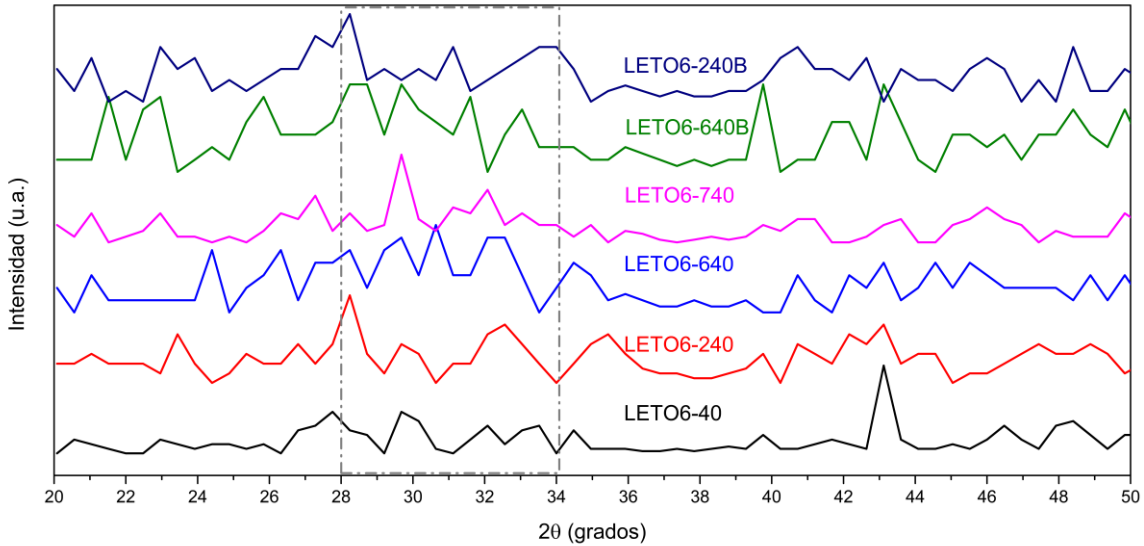


Figura 35. Patrones de termo difracción de LETO6. Cada etiqueta corresponde a un valor distinto de temperatura en °C. Los patrones con la letra B corresponden a la rampa de enfriamiento.

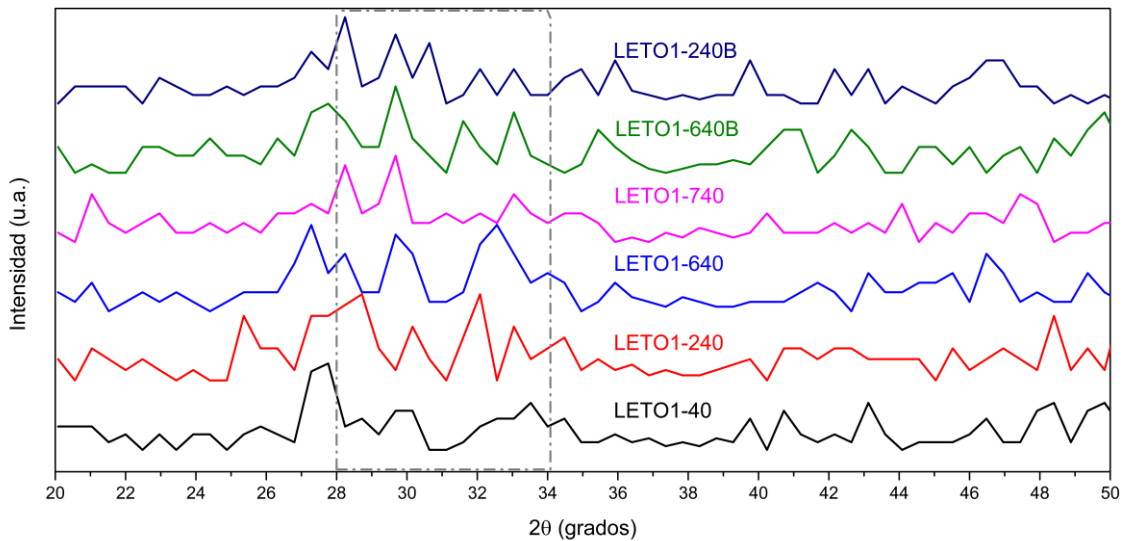


Figura 36. Patrones de termo difracción de LETO1. Cada etiqueta corresponde a un valor distinto de temperatura en °C. Los patrones con la letra B corresponden a la rampa de enfriamiento.

El patrón de difracción de LTO a 40 °C (Figura 37) se identifica con la fase monoclinica de $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (01-081-1066, PDF-2), a su vez, el patrón a 740 °C (Figura 38) puede ser identificado con la fase monoclinica y ortorrómbica (01-073-6411, PDF-2) del $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. Además, se calculó el ancho a media altura (FWHM) del pico alrededor de 30 grados de ambos patrones de termo difracción; obteniendo los valores 0.4472 (0.1181 ESD) y 0.9966 (0.2558 ESD) para 40 y 740 °C respectivamente.

Comparando ambos valores se nota un incremento del 122 % del FWHM entre ambas temperaturas. Por tanto, se comprueba que en LTO policristalino también ocurre la coexistencia de las fases inconmensurable y de baja temperatura propuestas por Ishizawa (28) en la región de 989 - 1027 K, estudio realizado con muestras monocristalinas.

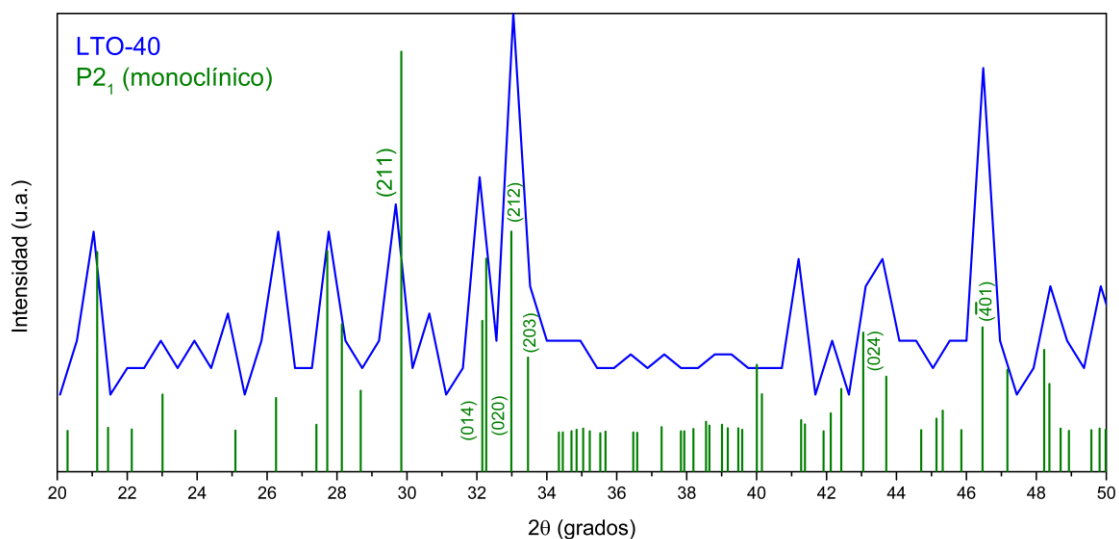


Figura 37. Identificación de la fase monoclinica en LTO a 40 °C

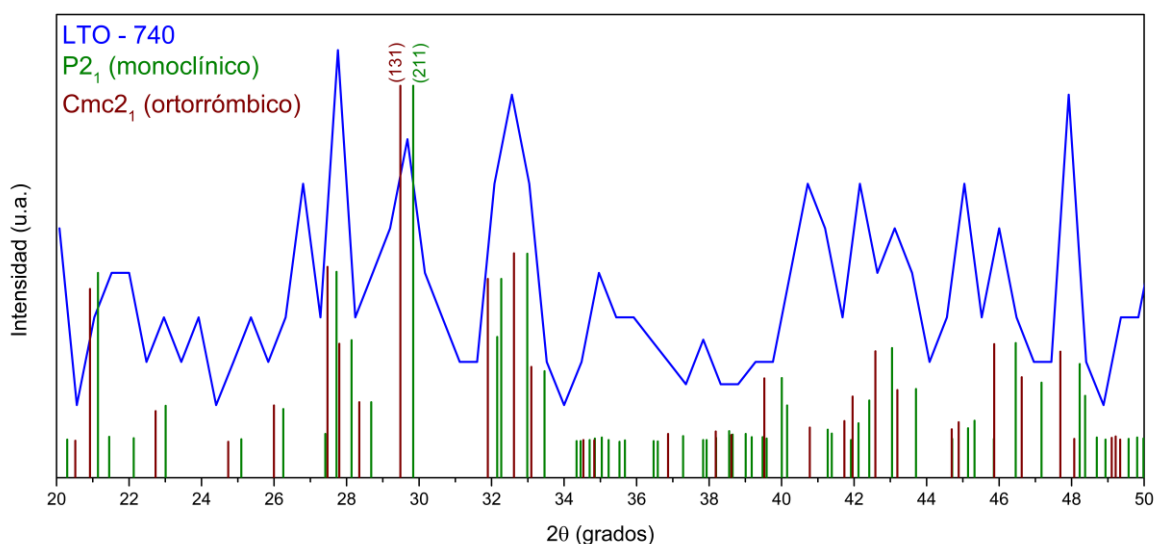


Figura 38. Identificación de las fases monoclinica y ortorrómbica en LTO a 740 °C

3.1.2 SEM

En la Figura 39 se presentan cuatro micrografías SEM del titanato de lantano (LTO-sigma) sintetizado en este trabajo. Las micrografías a) y b) se obtuvieron con una amplificación de x5000 en la misma posición. Se nota claramente que la figura a) esta borrosa y tiene menos nitidez que la figura b); esto debido a que el material presenta problemas de acumulación de carga y a que las imágenes se obtuvieron con voltajes diferentes, 15 y 5 kV respectivamente. Al disminuir el voltaje utilizado para la medición mejora la nitidez de la micrografía y evita esa saturación de carga que provoca que la micrografía se vea borrosa.

Manteniendo el mismo voltaje (5 kV) se obtuvieron las micrografías c) y d) con amplificaciones de x15000 y x30000, respectivamente. En ambas se aprecia claramente la formación de láminas o terrazas en el material, ya que este es una perovskita laminar. Además, en d) se observa falta de nitidez por el problema de acumulación de carga y la amplificación utilizada para la micrografía.

En la Figura 40 se presentan las micrografías SEM de a) LETO-006 y b) LETO-01. Las figuras a) y b) se obtuvieron con un voltaje de 15 y 5 kV; y una amplificación de x20000 y x9500, respectivamente. Nuevamente los materiales presentan problemas de acumulación de carga que se distinguen en a) con la falta de nitidez y la traslucides con la que se aprecia la imagen; y en b) por las manchas blancas y líneas que muestran a la imagen como si se hubiera movido.

Luego en la Figura 41 se encuentran los histogramas y micrografías utilizadas para obtener la distribución de tamaño de grano de cada material. Para mejorar la nitidez de las micrografías estas se obtuvieron con voltajes de 5 y 3 kV. Además, se utilizaron amplificaciones de x10000 y x20000. Los tamaños de grano promedio para LTO, LETO-006 y LETO-01 son 1.21, 0.37 y 0.42 μm . Notamos que la incorporación de Eu^{3+} en las soluciones sólidas disminuye el tamaño de grano comparado con el LTO.

De los tres materiales, observamos que el que tiene granos más definidos es el LTO. La morfología de estos microcristales presenta las características poliédricas típicas de la clase cristalina 2 esfenoidal, a la que pertenece LTO por ser monoclinico. Esta clase se identifica por tener caras relacionadas por un eje de rotación de orden dos (*2-fold axis*) llamadas esfenoides.

Con fines comparativos, se obtuvo la forma esperada de un cristal de LTO con el programa Mercury (modelos en azul de la Figura 42) y se determinaron las caras de tres granos diferentes asociadas a los planos de crecimiento especificados por la forma. En la figura se aprecian en color verde, amarillo y naranja los planos (101), (100) y (011) respectivamente.

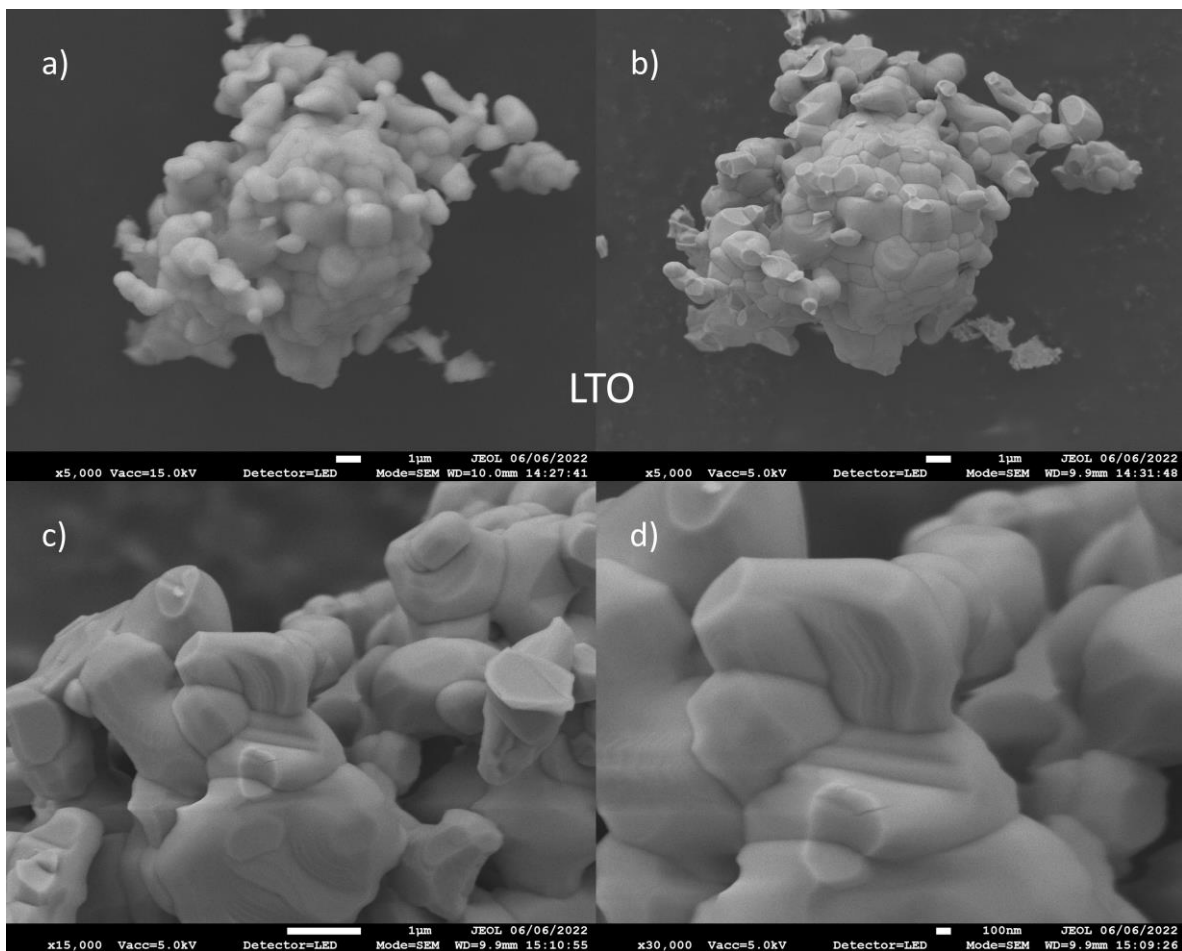


Figura 39. Micrográficas SEM a distinta amplificación de LTO

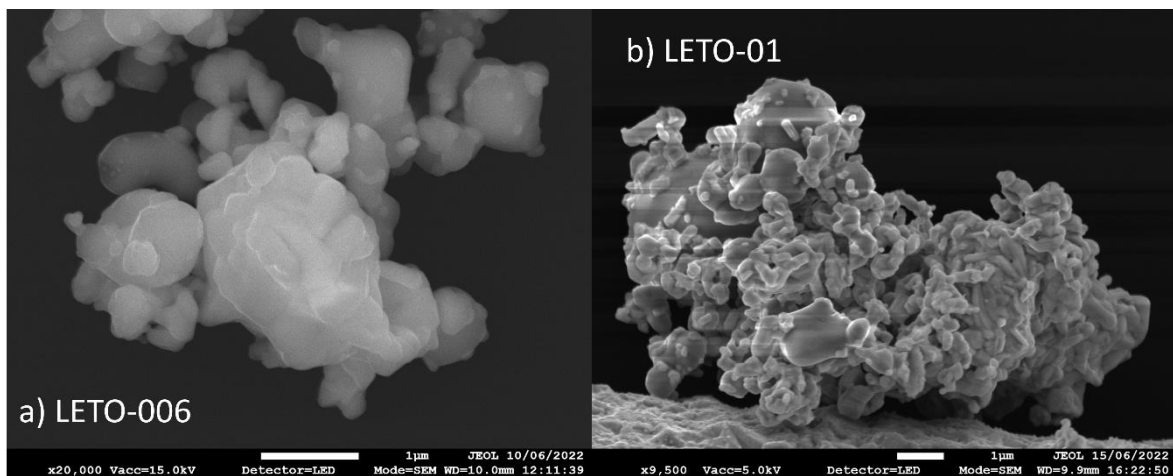


Figura 40. Micrográficas SEM a distinta amplificación de LETO a) 006 y b) 01

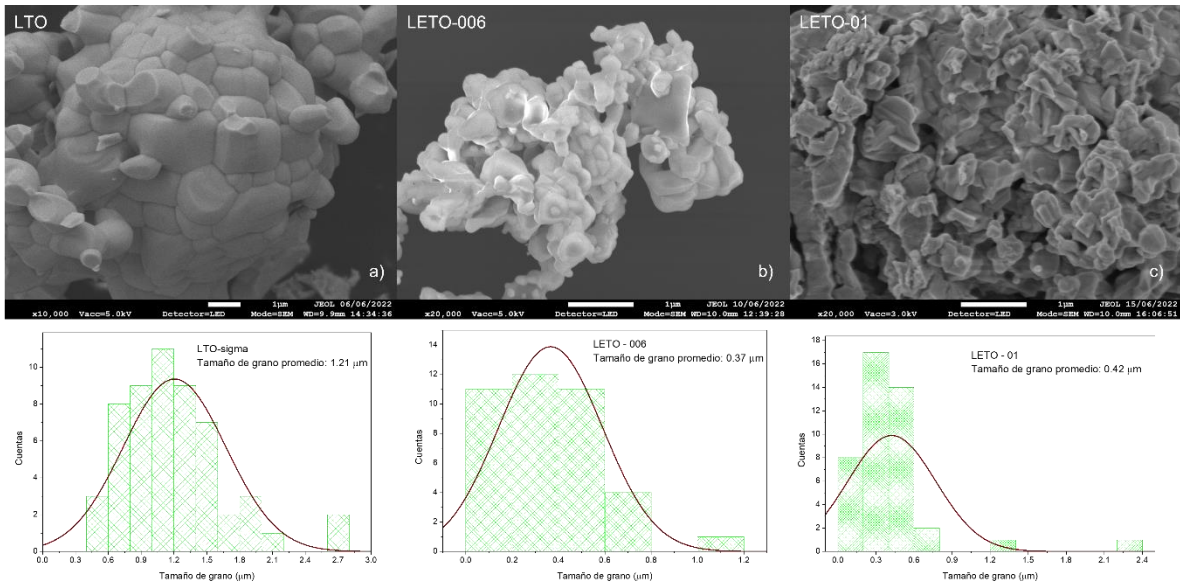


Figura 41. Histogramas de tamaños de grano y micrografías SEM correspondientes

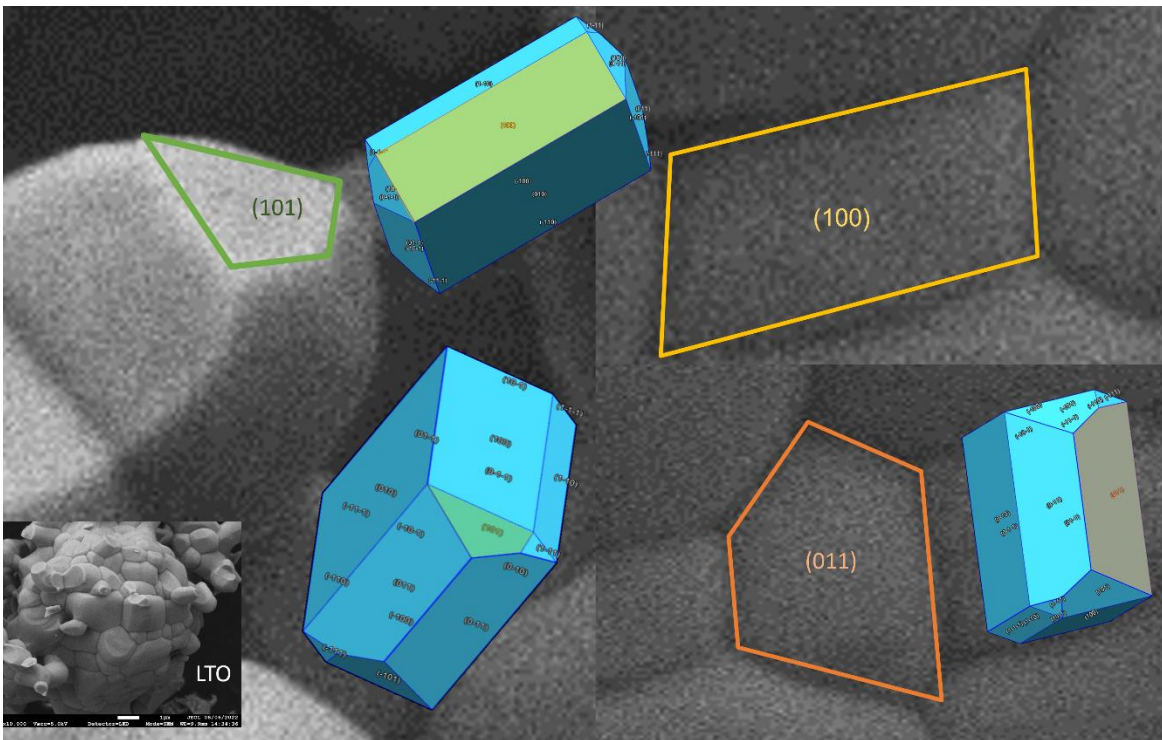


Figura 42. Micrografía SEM de LTO e identificación de caras de la clase 2 esfenoidal de granos seleccionados. Los tamaños aproximados de la región verde, amarilla y naranja son 0.46, 0.71 y 0.87 μm respectivamente). Poliedros de referencia generados con el programa Mercury (45)

Además de obtener las micrografías SEM, se analizaron por EDS siete regiones diferentes de cada muestra para detectar la presencia de La, Ti, O y Eu. En cada análisis se obtuvo un espectro como el de la Figura 43, donde se identifican los

elementos presentes en esa región del material. El *inset* de la figura presenta el espectro que genera el software del equipo.

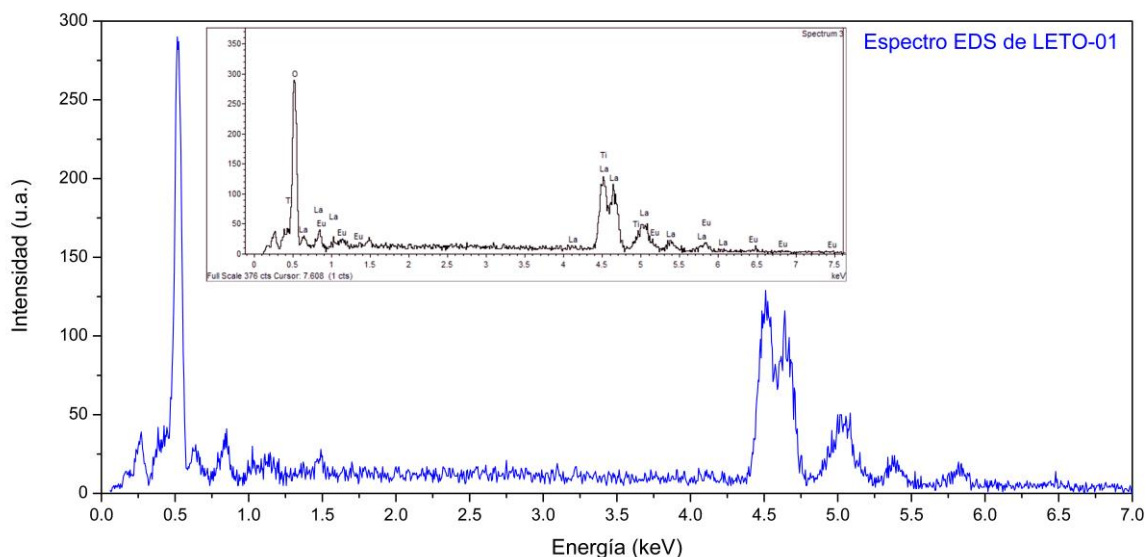


Figura 43. Espectro EDS de LETO – 01

Se promediaron los valores obtenidos del porcentaje en peso y atómico de cada elemento identificado en las regiones analizadas para cada muestra. Estos resultados se presentan en la Tabla 7. Cabe recalcar que estos valores dependen de la cantidad de regiones analizadas y no describen la estequiometría global del material. Sin embargo, dan indicios sobre la homogeneidad de la muestra, ya que en LETO-006 no fue posible identificar al elemento Europio, pero en LETO-01 sí.

Tabla 7. Promedios de porcentaje en peso y atómico obtenidos por EDS

| Elemento | LTO - sigma | | LETO - 006 | | LETO - 01 | |
|----------|-------------|----------|------------|----------|-----------|----------|
| | Peso% | Atómico% | Peso% | Atómico% | Peso% | Atómico% |
| O K | 38.83 | 80.48 | 49.83 | 85.59 | 35.12 | 76.72 |
| Ti K | 10.82 | 7.48 | 12.83 | 7.18 | 14.45 | 10.51 |
| La L | 50.33 | 12.03 | 39.16 | 8.24 | 49.11 | 12.46 |
| Eu L | | | | | 4.58 | 1.035 |

3.2 Propiedades ferroeléctricas

3.2.1 PFM

En la Figura 44 se presentan el primer y segundo armónico (H1 y H2) de las muestras LTO, LETOX6 y LETOX1. Para la obtención de estos picos se aplicó un V_{AC} de 2 V para LETOX y 1.3 V para LTO. Se distingue claramente que el H1 de todos los materiales es significativamente mayor que H2.

Además, notamos que los picos de las soluciones sólidas se recorren a la derecha, es decir, la frecuencia de resonancia se encuentra en valores más altos. Para las muestras LTO, LETOX6 y LETOX1 se obtuvieron valores de 305, 329 y 327 kHz para H1, y de 153, 166 y 164 kHz para H2, respectivamente.

De manera similar las amplitudes de ambas soluciones sólidas son mayores que las del titanato de lantano. Estas tienen los valores de 0.008, 0.024 y 0.045 V en H1; 0.003, 0.0135 y 0.027 V en H2, respectivamente para LTO, LETOX6 y LETOX1. Por lo tanto, siguiendo el criterio de los armónicos descrito en el capítulo 2, se determina que el LTO y las soluciones sólidas LETOX **son ferroeléctricos**.

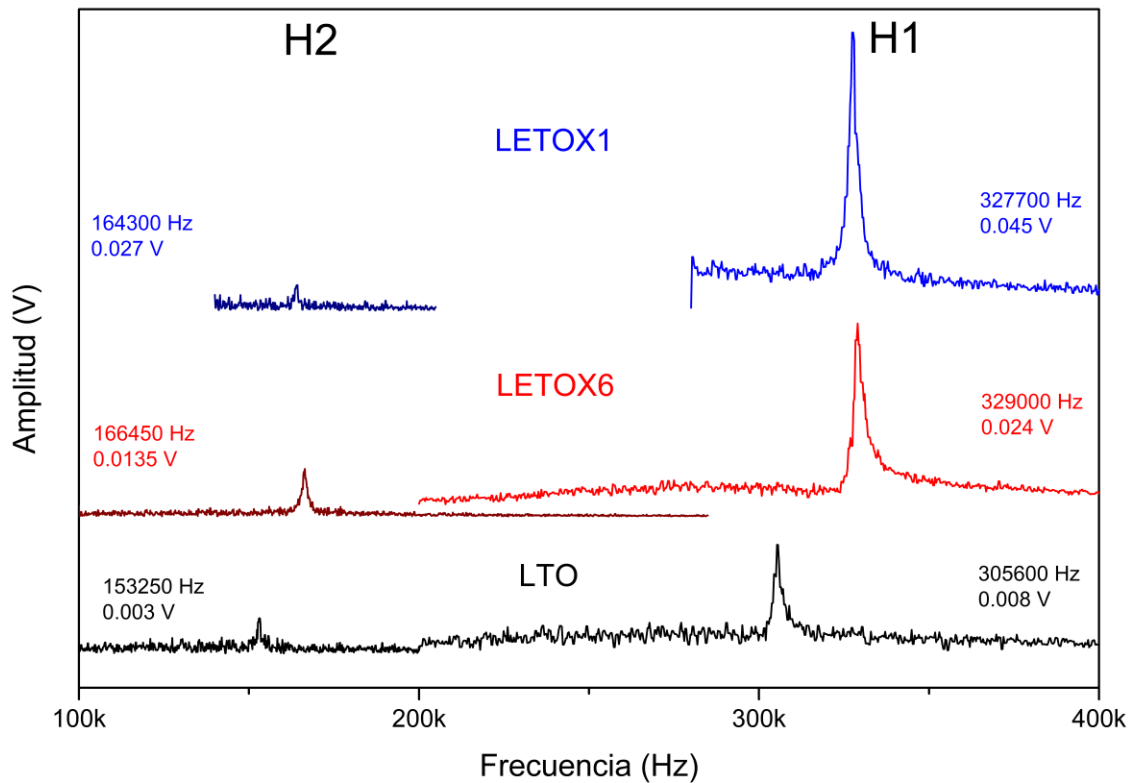


Figura 44. Primer y segundo armónico de LTO, LETOX6 y LETOX1

Se obtuvieron imágenes, con el modo *pin-point* del PFM, de topografía (en nm), amplitud (en V) y fase (en grados) del LTO y las soluciones sólidas LETOX. Estas imágenes se presentan en la Figura 45. Para la obtención de las imágenes se utilizaron 2 V de V_{AC} y las frecuencias 303, 321 y 324 kHz, respectivamente para LTO, LETOX6 y LETOX1.

En las imágenes de topografía de LTO y LETOX6 se aprecian algunas rayas horizontales o verticales, según sea el caso, que son debidas a la porosidad de la muestra. Cabe recalcar que para obtener buenas mediciones de PFM las muestras deben estar pulidas. Empero en este caso, los materiales estudiados no se pueden pulir, debido a que las pastillas formadas no quedan totalmente consolidadas y se fracturan con el tiempo y la manipulación.

Las imágenes de amplitud se utilizan para observar las paredes de dominio. En el modo de *pin-point* es difícil detectarlas debido a que estas paredes son muy delgadas y la metodología de este modo es ir analizando punto por punto en lugar de barrer toda la zona. Aun así, se logran apreciar zonas delgadas y oscuras que delimitan regiones.

Los dominios ferroeléctricos se aprecian en las imágenes de Fase. Se nota claramente contrastes de zonas muy oscuras y otras claras. Estas zonas son algunos dominios de estas muestras. Es importante recordar que solo se detectan los dominios cuya polarización es paralela al campo aplicado. Aquellos que tengan otra dirección no pueden ser detectados con este modo. Por ende, en las zonas de tonos medios puede haber más dominios, pero con otras orientaciones de polarización.

Finalmente, se determinaron las pendientes obtenidas de graficar el coeficiente piezoeléctrico d_{33} contra el voltaje (Figura 46) de las tres muestras de estudio y del material de referencia PZT (titanato circonato de plomo). Las pendientes obtenidas tienen los valores 3.11, 12.26, 9.49 y 52.97 pm/V, respectivamente para LTO, LETOX6, LETOX1 y PZT.

El PZT es conocido por ser un buen piezoeléctrico, lo cual se observa por tener la pendiente más grande. Las pendientes de los LETOX son evidentemente mayores de la de LTO. Esto implica que la sustitución de iones de Eu en sitios de La sí modifica las propiedades ferroeléctricas del LTO base. Además, notamos que el LETOX6 es mejor piezoeléctrico que el LETOX1, a pesar de contener menor cantidad de Eu.

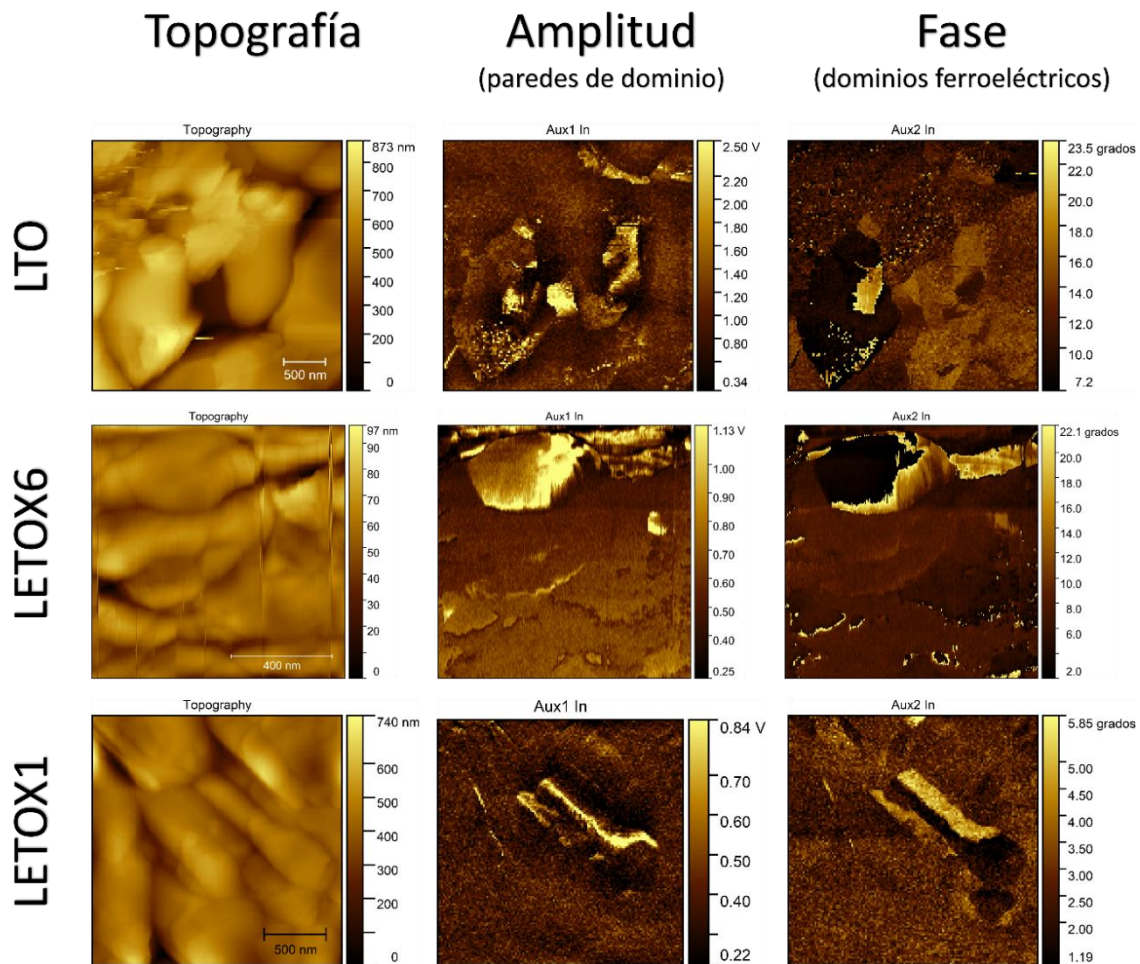


Figura 45. Imágenes PFM de Topografía, Amplitud y Fase de LTO, LETOX6 y LETOX1

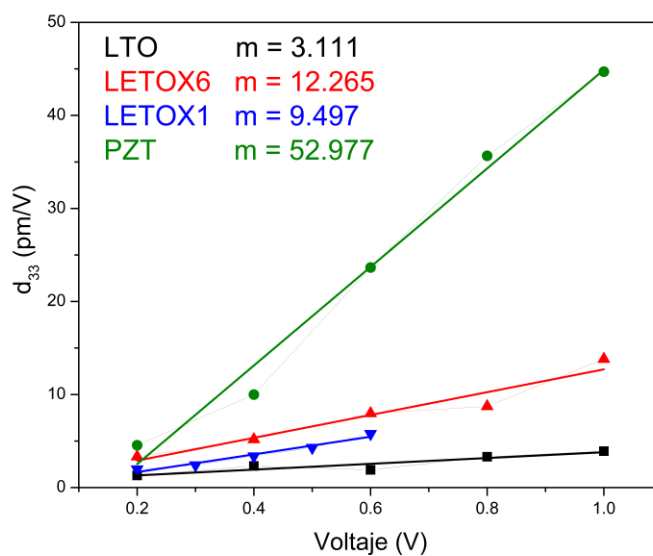


Figura 46. Curvas del coeficiente piezoeléctrico promedio d_{33} de PZT, LTO, LETOX6 y LETOX1

3.3 Propiedades magnéticas

3.3.1 VSM

Como se comentó en la introducción (sección 1.1.2), existe un debate sobre las propiedades magnéticas del LTO, si es ferro o diamagnético. Reproduciendo las condiciones reportadas por Gong *et al* (33), se realizaron experimentos cuyos resultados M vs H a temperatura ambiente, para LTO, LETO-006 y LETO-01 se muestran en la Figura 47.

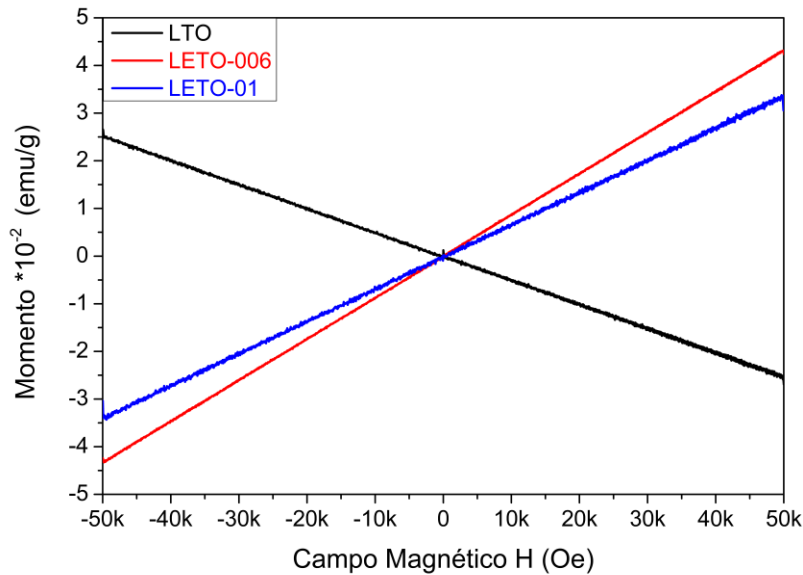


Figura 47. Curvas M vs H a temperatura ambiente (300 K) de las cerámicas LTO, LETO-006 y LETO-01, medidas con un campo magnético aplicado de 0.1 T.

El comportamiento encontrado corresponde al ferromagnético (pendiente positiva), particularmente en las soluciones sólidas con Eu. Para el titanato de lantano, se observa un comportamiento diamagnético (pendiente negativa) en general. Gong reporta una leve contribución ferromagnética en LTO en el rango de -1k a 1k Oe; el cual no se logró observar en este experimento, debido a las condiciones de medición. Sin embargo, un posible origen para el ferromagnetismo débil del LTO y de las soluciones sólidas LETO-006 y LETO-01 podría deberse a las vacancias de oxígeno que producen una polarización de espín de los electrones e_g de los iones Ti^{4+} , como fue demostrado mediante cálculos *ab initio* en $BaTiO_3$ (46).

Con el fin de entender mejor estos resultados, se realizaron mediciones de magnetización vs temperatura (FC, *field cooling*) para las muestras con iones Eu,

en el intervalo de temperaturas de 5 a 300 K, bajo enfriamiento con un campo aplicado $H = 1000$ Oe, los resultados se muestran en la Figura 48.

En ambas soluciones sólidas se observa que la magnetización aumenta conforme disminuye la temperatura. Además, se nota que LETO-01 (mayor cantidad de iones de Eu) tiene una respuesta menor que LETO-006. Esto puede deberse al incremento de iones de Eu^{3+} o Eu^{2+} dentro del material y a la distribución que tengan éstos en los sitios de La^{3+} . Al tener mayor cantidad de iones en la solución sólida, es probable que los momentos magnéticos de estos iones puedan cancelarse debido a la aleatoriedad de su distribución en el material, afectando así la respuesta global.

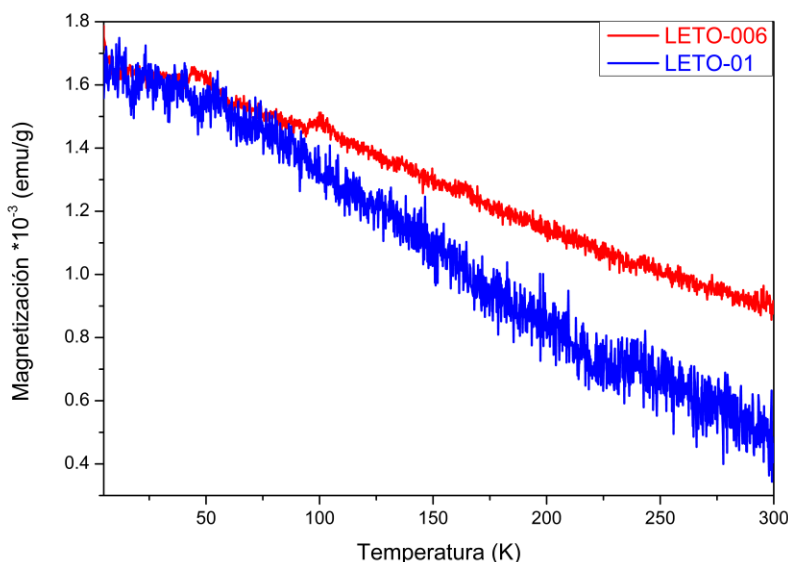


Figura 48. Magnetización vs temperatura para las muestras LETO-006 y LETO-01, enfriamiento con campo aplicado (FC).

Para evaluar la temperatura de Curie-Weiss de las soluciones sólidas LETO, se realizó la gráfica H/M vs T , la cual se muestra en la Figura 49. Las temperaturas determinadas a partir de la intersección de la curva con el eje Y son: -301 y -109 K, para LETO-006 y LETO-01 respectivamente. Estos valores indican la existencia de interacciones anti-ferromagnéticas en los materiales, siendo más fuerte en LETO-006.

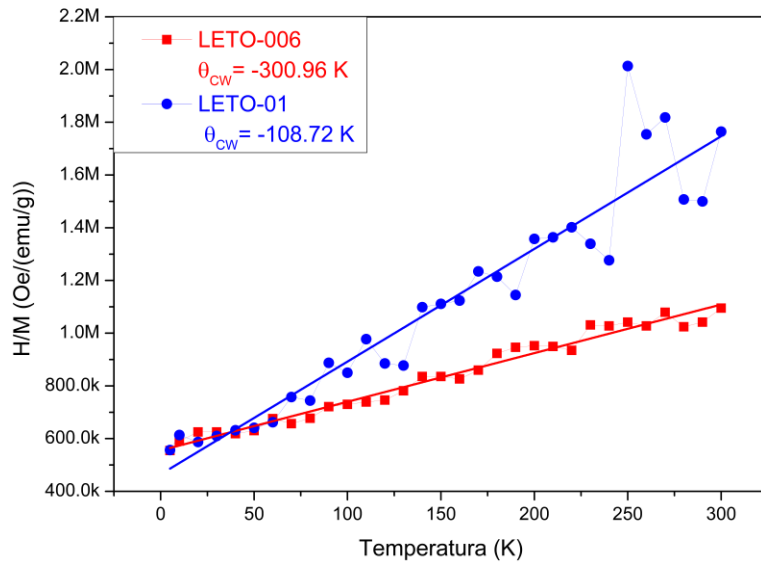


Figura 49. Comparación de la gráfica H/M contra la temperatura con la ley de Curie-Weiss.

CONCLUSIONES

En relación con la hipótesis, el objetivo general y los objetivos particulares establecidos para este trabajo de tesis, se presentan las siguientes conclusiones:

- a) A partir de los diagramas de fases reportados en la literatura para los sistemas binarios $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ y $\text{Eu}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$, se determinaron las condiciones para la obtención de la solución sólida $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$ mediante reacción en estado sólido, siendo el límite de solubilidad del Eu^{3+} para $x = 0.1$. Para mayores concentraciones ($x = 0.4$) se obtienen fases cristalinas secundarias.
- b) El análisis de los patrones de difracción de rayos X en polvos permitió establecer que la solución sólida $\text{La}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ti}_2\text{O}_7$ es isoestructural a la fase cristalina a temperatura ambiente del compuesto $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, descrita por el grupo espacial $P2_1$ (No.4).
- c) Mediante refinamiento Rietveld de los patrones de difracción de rayos X en polvos, obtenidos a temperatura ambiente, se determinó la reducción del volumen de la celda unitaria en la solución sólida respecto del volumen de la celda del compuesto LTO, siendo de 0.03 % para $x = 0.06$ y de 0.16% para $x = 0.1$.
- d) Los estudios de termo difracción de rayos X en polvos en el intervalo de temperatura ambiente a 740°C comprobaron la coexistencia de la fase inconmensurable ortorrómbica ($Cmc2_1$) y de la fase monoclinica ($P2_1$) en la región de 989 - 1027 K, en el $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ policristalino.
- e) La morfología de los microcristales de LTO se estudió a partir de micrografías SEM, se observaron las características poliédricas típicas de la clase cristalina 2 esfenoidal, a la cual pertenece la estructura del material y se identificaron los planos (101), (100) y (011).
- f) El tamaño promedio de los microcristales de LTO fue de $1.21 \mu\text{m}$, mientras que para las muestras de la solución sólida fue de 0.37 y $0.42 \mu\text{m}$ respectivamente.
- g) Las propiedades ferroeléctricas fueron estudiadas mediante microscopía de fuerza de respuesta piezoeléctrica utilizando el primero y segundo armónicos en una gráfica amplitud vs. frecuencia. Para las muestras de solución sólida, se observó que la frecuencia de resonancia y la amplitud tienen valores más altos que para la muestra del compuesto LTO, todo ello es indicativo de la existencia de ferroelectricidad en todas las muestras.
- h) Los dominios ferroeléctricos cuya polarización es paralela al campo aplicado se observaron únicamente en las imágenes de fase.

- i) Se determinó el coeficiente piezoeléctrico promedio d_{33} tanto para la muestra del compuesto LTO como para las muestras de la solución sólida LETOX6 y LETOX1, siendo 3.111, 12.265 y 9.497 pm/V, respectivamente. Puesto que este coeficiente es proporcional a la polarización espontánea, este resultado muestra que la sustitución de iones Eu en algunos sitios de los iones La incrementa la ferroelectricidad en la solución sólida.
- j) Las propiedades magnéticas fueron estudiadas mediante magnetometría de muestra vibratoria. A partir de las gráficas de magnetización vs. Campo magnético aplicado a temperatura ambiente, se determinó un comportamiento ferromagnético débil para las muestras de la solución sólida, este ferromagnetismo puede ser explicado en términos de la posible existencia de iones Eu^{2+} y Eu^{3+} , así como por la presencia de vacancias de oxígeno que producen una polarización de espín de los electrones e_g de los iones Ti^{4+} .
- k) Se calculó la temperatura de Curie-Weiss para la solución sólida LETO-006 y LETO-01 siendo -301 K y -109 K, respectivamente.
- l) En base a los resultados expuestos puede concluirse que la hipótesis de partida de este trabajo es altamente probable dado que en la solución sólida estudiada se incrementó el coeficiente piezoeléctrico promedio d_{33} y se observó un comportamiento ferromagnético débil, este último originado por la presencia de Eu^{2+} , ion con un momento de espín de 7/2.

REFERENCIAS

1. H. Schmid. *Ferroelectrics* **162**, 317 (1994).
2. W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott. *Nature* **442**, 759 (2006).
3. G. Catalan, and J. F. Scott. *Adv. Mater.* **21**, 2463 (2009).
4. J. Wang, J.B. Neaton, H. Zheng, et.al. *Science*. **299**, 1719 (2003).
5. R. Ramesh. *Nature* **461**, 1218 (2009).
6. N. Balke, B. Winchester, W. Ren, et al. *Nature Phys* **8**, 81 (2012).
7. M. Bibes, A. Barthélémy. *Nature Materials* **7**, 425 (2008).
8. D. A. Filippov, V. M Laletin, T. O. Firsova. *Phys. Solid State* **56**, 980 (2014).
9. J. López-Pérez, J. Íñiguez. *Phys. Rev. B* **84**, 075121 (2011).
10. M. Scarrozza, A. Filippetti, V. Fiorentini. *Phys. Rev. Lett.* **109**, 217202 (2012).
11. Jae-Hyeon Cho, & Wook Jo. *J. of the Korean Institute of Electrical and Electronic Mat. Eng.*, **34**, 149(2020).
12. N. A. Spaldin and M. Fiebig, *Science* **309**, 391 (2005).
13. M. Fiebig, T. Lottermoser, D. Meier & M. Trassin. *Nature Reviews Materials*, **1**, 8 (2016).
14. B. Xu, D. Wang, H.J. Zhao, J. Íñiguez, X.M. Chen, and L. Bellaiche, *Adv. Func. Mat.* **25**, 3626 (2015).
15. C.N.R. Rao, A. Sundaresan, and R. Saha, *J. Phys. Chem. Lett.*, **3**, 2237(2012).
16. D. Khomskii, *Physics* **2**, 20 (2009).
17. S. Dong, H. Xiang, E. Dagotto, *National Science Review*, **6**, 629(2019).
18. Shanavas, K. V., Popović, Z. S., & Satpathy, S. *Phys. Rev. B*, **90**. (2014).
19. Manchon, A., & Belabbes, A. *Solid State Physics*. 1–89. (2017).
20. Andrews, D., Scholes, G., & Wiederrecht, G. *Comprehensive Nanoscience and Technology* (1st ed.). Academic Press. (2010).
21. Manchon, A., Koo, H. C., Nitta, J., Frolov, S. M., & Duine, R. A. *Nat. Mat.*, **14**, 871. (2015).
22. Fang, M., Zhang, W., Wu, X., Guo, W., Xia, H., Wang, Y., Wang, W., & Shen, J. *APL Mat.*, **9**, 060704. (2021).
23. Cuccoli, A., Sette, N. D., & Vaia, R. *Jour. of Phys.: Conf. Ser.*, **200**, 022069.
24. Burrola-Gándara, L. A., Sáenz-Hernández, R. J., Santillán-Rodríguez, C. R., Lardizabal-Gutiérrez, D., Pizá-Ruiz, P., Elizalde Galindo, J. T., & Matutes-Aquino, J. A. *AIP Advances*, **6**, 056219. (2016).
25. J. Alanis, M.C. Rodríguez-Aranda, A.G. Rodríguez, H.J. Ojeda-Galván, M.E. Mendoza, H.R. Navarro-Contreras, *J. Raman Spectrosc.* **50**, 102 (2019).
26. J. Alanis, H.J. Ojeda-Galván, M.C. Rodríguez-Aranda, A.G. Rodríguez, H. Moreno García, J. Íñiguez, M.E. Mendoza, and H.R. Navarro-Contreras. *Phys. Rev. B* **100**, 054110 (2019).
27. Z. Gao, H. Yan, H. Ning, R. Wilson, X. Wei, B. Shi, H. Ye, M.J. Reece, *J. Am. Ceram. Soc.* **33**, 1001 (2013).
28. Ishizawa, N., Ninomiya, K., & Wang, J. *Act. Cryst. Section B Struct. Sc.*, **75**, 257. (2019).

29. Sun, L., Hu, J., Gao, F., Kong, X., Qin, H., & Jiang, M. *J. of Alloys and Compounds*, **502**, 176. (2010).
30. Jacko, R., Csach, K., Pristáš, G., Mihalik Jr., M., Zentková, M., & Mihalik, M. *Act. Physica Polonica A*, **137**, 997. (2020).
31. Huang, L., Qiu, Y., Xi, Y., Huang, S., Tian, Z., & Yuan, S. *J. of Electroceramics*, **31**, 372. (2013).
32. Callister, William D. Jr. *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 7th edition, New York: John Wiley & Sons. (2006).
33. Gong, G., Qiu, Y., Zerihun, G., Fang, Y., Yin, C., Zhu, C., Huang, S., & Yuan, S. *J. of Alloys and Compounds*, **611**, 30. (2014).
34. Chen, C., Gao, Z., Yan, H., & Reece, M. *J. of the Am. Cer. Soc.*, **99**, 523. (2015)
35. Schulz, S., Nechaev, I. A., Güttler, M., Poelchen, G., Generalov, A., Danzenbacher, S., Chikina, A., Seiro, S., Kliemt, K., Vyazovskaya, A. Y., Kim, T. K., Dudin, P., Chulkov, E. V., Laubschat, C., Krasovskii, E. E., Geibel, C., Krellner, C., Kummer, K., & Vyalikh, D. V. *Npj Quantum Materials*, **4**. (2019).
36. VESTA. K. Momma and F. Izumi: *J. Appl. Crystallogr.*, **44**, 1272-1276. (2011)
37. U. Salazar-Kuri, M. E. Mendoza, D. Damjanovic, N. Setter, *Ferroelectrics* **448**, 114 (2013).
38. S.D. Skapin, D. Kolar, D. Suvorov. *J. Eur.Ceram.Soc.* **20**, 1179 (2000).
39. Iwasaki, B. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **51**, 3223 (1978).
40. The HighScore suite, T. Degen, M. Sadki, E. Bron, U. König, G. Nénert; *Powder Diffraction / Volume 29 / Supplement S2 / December 2014*, pp S13-S18
41. Chen, Q. N., Ou, Y., Ma, F., & Li, J. *Appl. Phys. Lett.*, **104**, 242907. (2014).
42. Li, J. *Lead-Free Piezoelectric Materials* (1st ed.). Wiley-VCH. (2021, July 6).
43. Murillo-Bracamontes, E. A., Gervacio-Arciniega, J. J., Cruz-Valeriano, E., Enríquez-Flores, C. I., Palomino-Ovando, M. A., Yañez-Limón, J. M., Siqueiros, J. M., & Cruz, M. P. *IET Science, Measurement & Technology*, **15**, 419. (2021).
44. Mugiraneza, S., & Hallas, A. M. *Communications Physics*, **5**. (2022).
45. Mercury 4.0: from visualization to analysis, design and prediction. C. F. Macrae, I. Sovago, S. J. Cottrell, P. T. A. Galek, P. McCabe, E. Pidcock, M. Platings, G. P. Shields, J. S. Stevens, M. Towler and P. A. Wood, *J. Appl. Cryst.*, **53**, 226-235, 2020.
46. Fang, Q. L., Zhang, J. M., & Xu, K. W. *Phys. B: Condensed Matter*, **424**, 79. (2013).
47. S. Nanamatsu, M. Kimura, K. Doi, S. Matsushita and N. Yamada, *Ferroelectrics* **8**, 511 (1974).
48. Center for Translational Applications of Nanoscale Multiferroic Systems (TANMS)-NSF, <http://mentors.tanms-erc.org/file-downloads-resources>.
49. Quantum Systems, PPMS-Dynacool, https://www.mrnf.org/sites/mrnf.org/files/instrument/DynaCool_Manual_A0.pdf
50. P.P.Ewald. *Fifty Years of X-Ray Diffraction*. Springer. (1962).
51. McCusker, L. B., Von Dreele, R. B., Cox, D. E., Louër, D., & Scardi, P. *J. Appl. Cryst.*, **32**, 36 (1999).

52. Bloss, D. F. Crystallography and Crystal Chemistry: An Introduction. Mineralogical Society of Amer. (1994).
53. Trolier-McKinstry, S., Bassiri Gharb, N., & Damjanovic, D. Appl. Phys. Lett., **88**, 202901. (2006).

Resultados de la tesis presentados en:

- IV LACA School: Phase identification and Microstructural Characterization of Materials using X-Ray Powder Diffraction Techniques. Universidad Técnica Federico Santa María, Valparaíso, Chile, 24 – 28 de enero 2022.
- Seminario de Estudiantes IFUAP, Conferencia Online, 25 de mayo 2022.
- Simposio Estudiantil de Posgrado en Ciencia de Materiales BUAP 2022, Evento virtual, 27 y 28 de junio 2022.
- XXX International Material Research Congress, Speaker, Cancún, México, 14 – 19 de agosto 2022.