



UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO
DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BÁSICAS

**MIGRACIÓN DE CERÁMICAS PEROVSKITAS
HACIA SISTEMAS DE ALTA ENTROPÍA VÍA
SUSTITUCIÓN CATIONICA: ESTUDIO DE SUS
PROPIEDADES ELECTRÓNICAS**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN
MATERIALES**

PRESENTA

JUAN CARLOS TORRES MENDOZA

DIRECTORES

DR. RICHART FALCONI CALDERÓN (UJAT)

DR. ALEJANDRO DURÁN HERNÁNDEZ (CNyN UNAM)

Cunduacán, Tab.

Noviembre 2023



DIRECCIÓN

División
 Académica
 de Ciencias
 Básicas



13 de noviembre de 2023

**L.F. JUAN CARLOS TORRES MENDOZA
 PASANTE DE LA MAESTRÍA EN CIENCIAS
 CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES
 PRESENTE.**

Por medio del presente y de la manera más cordial, me dirijo a Usted para hacer de su conocimiento que proceda a la impresión del trabajo titulado **"MIGRACIÓN DE CERÁMICAS PEROVSKITAS HACIA SISTEMAS DE ALTA ENTROPÍA VÍA SUSTITUCIÓN CATIONICA: ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES ELECTRÓNICAS"**, en virtud de que reúne los requisitos para el EXAMEN PROFESIONAL y obtener el grado de Maestro en Ciencias con Orientación en Materiales.

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

ATENTAMENTE.

**DRA. HERMICENDA PÉREZ VIDAL
 DIRECTORA**



DIVISION ACADÉMICA DE
 CIENCIAS BÁSICAS

C.c.p.- Archivo

DIR'DRA.HPV//JP'DRA.EAM

CARTA DE AUTORIZACIÓN

14 5 El que suscribe, autoriza por medio del presente escrito a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco para que utilice tanto física como digitalmente la tesis de grado denominada "MIGRACIÓN DE CERÁMICAS PEROVSKITAS HACIA SISTEMAS DE ALTA ENTROPIA VÍA SUSTITUCIÓN CATIONICA: ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES ELECTRÓNICAS", de la cual soy autor y titular de los Derechos de Autor.

La finalidad del uso por parte de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de la tesis antes mencionada, será única y exclusivamente para difusión, educación y sin fines de lucro; autorización que se hace de manera enunciativa mas no limitativa para subirla a la Red Abierta de Bibliotecas Digitales (RABID) y a cualquier otra red académica con las que la Universidad tenga relación institucional.

5 Por lo antes manifestado, libero a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco de cualquier reclamación legal que pudiera ejercer respecto al uso y manipulación de la tesis mencionada y para los fines estipulados en este documento.

Se firma la presente autorización en la ciudad de Villahermosa, Tabasco a los dieciséis días del mes de noviembre del año 2023.

AUTORIZÓ



JUAN CARLOS TORRES MENDOZA
212A16003

Índice general

Índice general	1
Introducción	1
1. Cerámicas de alta entropía	4
1.1. Principios	4
1.2. Propiedades y potenciales aplicaciones de los óxidos de alta entropía (HEOs)	6
1.2.1. Propiedades termoquímicas	6
1.2.2. Propiedades catalíticas	6
1.2.3. Conductividad iónica	7
1.2.4. Propiedades magnéticas	8
1.2.5. Propiedades eléctricas	8
1.2.6. Propiedades ópticas	9
2. Fundamentos teóricos	10
2.1. Formación y estabilidad de las cerámicas de alta entropía	10
2.1.1. Factor de tolerancia, diferencia de tamaño atómico y entropía configuracional	11
2.2. Tipos de estructura cristalina	13
2.2.1. Planos cristalográficos	14
2.2.2. Sistema base LaCrO_3	14
2.3. Estudio de la estructura cristalina mediante difracción de rayos X	16
2.4. Método de refinamiento Rietveld	17
2.5. Materiales dieléctricos	20
2.5.1. Condensador de placas paralelas	21
2.5.2. Polarización y campo eléctrico macroscópico	22
2.5.3. Constante dieléctrica y polarizabilidad	22

	2
2.5.4. Dieléctricos en un campo estático	24
2.5.5. Dieléctricos en un campo no estático	25
2.5.6. Conductividad dieléctrica	27
2.6. Comportamiento magnético de los materiales	27
2.6.1. Paramagnetismo	27
2.6.2. Ferromagnetismo	29
2.6.3. Antiferromagnetismo	32
3. Metodología experimental	34
3.1. Síntesis y caracterización estructural mediante difracción de Rayos X	34
3.2. Medición de propiedades dieléctricas	35
3.3. Medición de propiedades magnéticas	35
3.3.1. Zero Field Cooling (ZFC) y Field Cooling (FC)	36
3.4. Medición de la capacidad calorífica (C_P) vs T	37
3.5. Cálculo de ΔS vs T para cada composición	39
4. Resultados y discusión	40
4.1. Síntesis de las cerámicas y evolución estructural	40
4.2. Morfología y composición (SEM y EDX)	50
4.3. Mediciones dieléctricas	54
4.4. Conductividad eléctrica	58
4.5. Propiedades magnéticas	63
4.5.1. Magnetización vs temperatura	63
4.5.2. Magnetización vs campo magnético aplicado	68
5. Conclusiones	70
6. Apéndice	72
6.1. Refinamiento Rietveld con GSAS-II	72
Bibliografía	79

Introducción

Los sistemas multicomponentes son materiales que recientemente han despertado gran interés científico-tecnológico ya que exhiben propiedades mejoradas tanto físicas como químicas las cuales hacen viable suplir a los materiales convencionales.

En 2004 se sintetizó por primera vez un material interesante: una aleación multicomponente cuya distinción radica en sus propiedades novedosas, surgiendo así las llamadas aleaciones de alta entropía (HEAs), las cuales constan de cinco elementos y cuentan con una estructura cristalina simple, basada en una solución sólida desordenada de elementos, con una variedad de propiedades estructurales, eléctricas, térmicas, magnéticas, etc. Una gran entropía de mezcla es el concepto clave, que explica la formación de fases simples [1][2].

Específicamente, las HEAs se definen como aleaciones formadas por 5 o más elementos principales con concentraciones de 5 a 35 % atómico. De igual forma se ha encontrado que presentan una sola fase que puede ser BCC, FCC o HCP, aunque en ocasiones se puede presentar una combinación de fases.

Los primeros estudios de esta nueva familia de materiales han puesto en evidencia un gran potencial en sus posibles aplicaciones, ya que estas aleaciones muestran propiedades tales como una alta resistencia mecánica y una gran estabilidad térmica. Este nuevo concepto de aleaciones permite explorar un campo de composiciones cuasi infinito.

El concepto de alta entropía se ha extendido a las cerámicas, entre las que se encuentran óxidos (HEOs), nitruros (HENs), carburos (HECs), boruros (HEBs), hidruros (HEHs), siliciuros (HESis), sulfuros (HESs), fluoruros (HEFs), fosfuros (HEPs), fosfatos (HEPO₄s), oxinitruros (HEONs), carbonitruros (HECNs) y borocarbonitruros (HEBCNs) [3]. De forma similar a las HEAs, las cerámicas de alta entropía se definen como cerámicas que contienen 5 o más cationes metálicos diferentes con una estructura cristalina monofásica y entropía configuracional (S_{config}) mayor a 1.5 R.

Todos los materiales de alta entropía (HEM) tienen un orden estructural de largo alcance, pero una composición desordenada. En comparación con los HEAs,

las cerámicas de alta entropía (HECs) proporciona más oportunidades para ajustar las propiedades ya que las cerámicas pueden presentar un mayor número de estructuras multiplicando así la variedad de materiales [4].

Debido a las innumerables posibilidades en el diseño de la composición se ha descubierto que las HECs exhiben una mejor estabilidad, propiedades mecánicas mejoradas y son prometedores en aplicaciones estructurales y funcionales que abarcan desde protección térmica de temperatura ultra alta y aislamiento térmico en vehículos hipersónicos, protección de barrera térmica de materiales de motores y la fabricación de baterías de iones de litio [5][6]. De 2004 a la fecha el número de publicaciones realizadas sobre cerámicas de alta entropía han incrementado cada vez más (ver Figura A1).

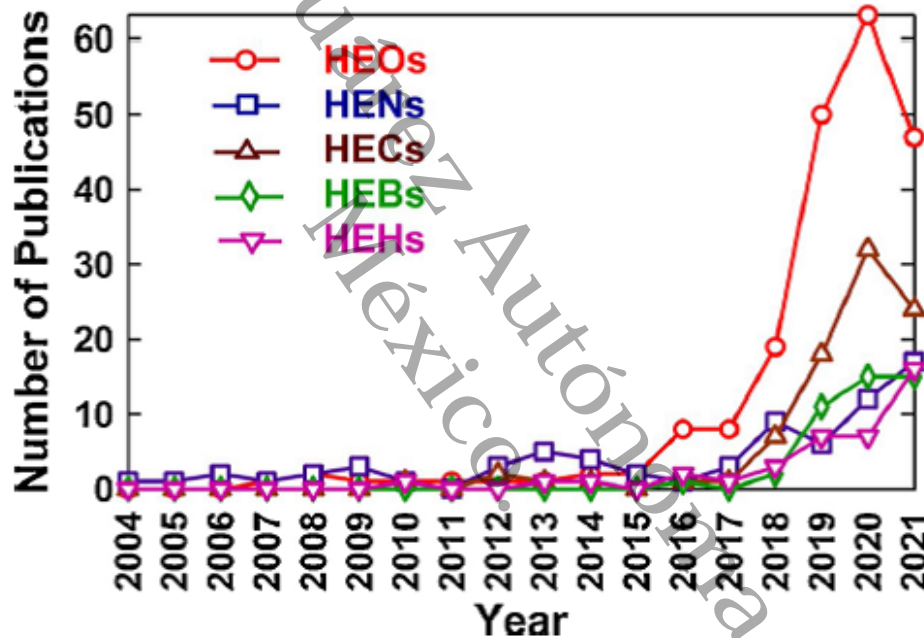


Figura A1: Publicaciones realizadas sobre cerámicas de alta entropía incluyendo óxidos (HEOs), nitruros (HENs), carburos (HECs), boruros (HEBs) e hidruros (HEHs) [3].

Migrar un sistema hacia un estado de alta entropía configuracional afecta prácticamente todas sus propiedades. De particular interés es el comportamiento eléctrico, dado que las especies catiónicas sustituyentes poseen una estructura electrónica relativamente distinta al ion sustituido. Desde el punto de vista espacial, el compuesto

inicial o base al que se realiza la sustitución hetero iónica mantiene la estructura cristalina pero con distorsiones locales que pueden desempeñar un papel importante en la modificación de las propiedades eléctricas tales como; permitividad y polarización dieléctrica, factor de disipación (pérdida dieléctrica) y resistencia dieléctrica entre otros, que les confieren la cualidad de funcionales y que son usadas en tecnologías modernas y de avanzada.

En este trabajo se parte de una cerámica convencional de tipo perovskita: cromita de lantano, LaCrO_3 con grupo espacial Pmna , paramagnética hasta 291 K donde presenta una transición antiferromagnética. Se sustituyen parcial y equimolarmente 4 cationes en el sitio del Cr que satisfacen, además de consideraciones dimensionales y electrónicas el factor de tolerancia de Goldschmidt t_G y el parámetro de diferencia de tamaño atómico δ , dicha sustitución se realiza agregando Mn, Fe, Al y Ga de uno en uno hasta obtener $\text{La}(\text{CrMnFeAlGa})\text{O}_3$. El sistema que se busca sintetizar es una nueva cerámica de alta entropía, cuyas propiedades eléctricas, objeto de estudio principal, serán alteradas en comparación con las del sistema base.

Universidad Veracruz Autónoma de Tabasco.
México.

Capítulo 1

Cerámicas de alta entropía

1.1. Principios

Los sistemas multicomponentes han sido utilizados y estudiados desde hace siglos, pero desde 2004 se introdujo un nuevo concepto de aleaciones, a las que se les llamó aleaciones de alta entropía (HEAs), debido al alto desorden atómico que presentan, estos sistemas fueron descritos y publicados de forma independiente por Jien-Wei Yeh y Brian Cantor [1][2].

El surgimiento de las HEAs inició una búsqueda de más materiales de alta entropía, dando lugar al concepto de cerámicas de alta entropía, las cuales contienen 5 o más cationes metálicos diferentes, una entropía configuracional (S_{config}) mayor a $1.5 R$ (ver Figura 1.1), y una estructura cristalina monofásica.

Como se presenta en la Figura A1, en 2004 comenzó la investigación sobre cerámicas de alta entropía, pero no fue hasta 2018 que se dio una explosión en el número de publicaciones en esta área. La búsqueda de cerámicas de alta entropía inició primero con la fabricación de nitruros de alta entropía (HENs) [7][8], seguida en 2007 con los óxidos de alta entropía (HEOs) [9], en 2015 se destacó el concepto de cerámica estabilizada por alta entropía en un HEOs con fase única de sal de roca, significando esto un punto de inflexión este campo de estudio, el número de publicaciones sobre HEOs incrementó debido a que estos materiales tienen potenciales aplicaciones por sus propiedades térmicas, conductividad iónica, propiedades eléctricas y magnéticas, catálisis, etc.

Así mismo en 2010 se introdujeron los carburos de alta entropía (HECs), a los que le sucedieron los carbonitruros (HECNs) en 2011 [10], sulfuros (HESS) y oxinitruros (HEONs) en 2018 [11][12], fosfatos (HEPO4s) en 2019 [13], siliciuros (HESis) en 2019–2020 [14][15], fluoruros (HEFs)[16][17], fosfuros (HEPs) [17] y borocarboni-

CAPÍTULO 1. CERÁMICAS DE ALTA ENTROPÍA

5

truros (HEBCNs)[18] en 2020.

Debido a la gran variedad de cerámicas de alta entropía, así como sus estructuras, es por lo que han despertado mucho interés en la comunidad científica por la diversidad en cuanto a sus posibles aplicaciones. Acotando las cerámicas, primeramente a los HEOs, estos pueden presentar diferentes estructuras cristalinas, tales como estructura de sal de roca, fluorita, perovskita, spinel, pirocloro, entre otras.

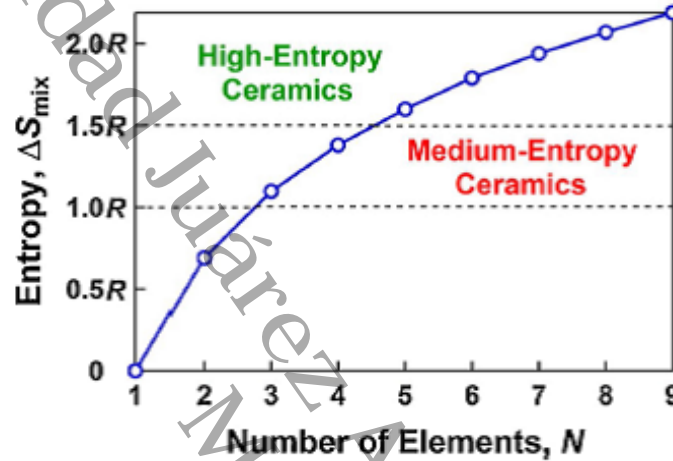


Figura 1.1: Entropía de las cerámicas según el número de elementos que los componen [3].

En cuanto a la estructura tipo perovskita (ABO_3), la que se estudia en este trabajo, conforma un grupo de interés dentro de las cerámicas de alta entropía, ya que son sintetizadas por diferentes métodos, como reacción de estado sólido y sinterización, sinterización por plasma de chispa reactiva síntesis sonoquímica, método de sales fundidas, deposición por láser pulsado, coprecipitación, entre otros. Estas perovskitas son investigadas por las potenciales aplicaciones de sus propiedades dieléctricas, eléctricas, magnéticas, térmicas, conductividad iónica y catálisis.

La estructura de perovskita de tipo ABO_3 consta de cationes de tipo B en coordinación 6, cationes de tipo A en coordinación 12 y un anión de oxígeno octaédrico [19]. Este trabajo aborda la síntesis del sistema $LaCrO_3$, y su transformación hacia un sistema de alta entropía mediante la progresiva sustitución equimolar de Cr por Mn, Fe, Al e (In, Ga) para obtener los compuestos cerámicos $La(CrMn)O_3$, $La(CrMnFe)O_3$, $La(CrMnFeAl)O_3$, $La(CrMnFeAlIn)O_3$ y $La(CrMnFeAlGa)O_3$, donde los elementos a introducir en el sitio B fueron elegidos acorde a los radios iónicos similares al C^{3+} en coordinación 6. La estabilidad de la estructura de perovskita se puede predecir

CAPÍTULO 1. CERÁMICAS DE ALTA ENTROPÍA

6

mediante el factor de tolerancia de Goldschmidt el cual se abordará en el siguiente capítulo.

1.2. Propiedades y potenciales aplicaciones de los óxidos de alta entropía (HEOs)

Los HEOs es el grupo de cerámicas de alta entropía más investigado en estos últimos años por la variedad composicional y estructural. En esta sección se abordan sus principales propiedades y posibles aplicaciones, entre las que se encuentran propiedades termomecánicas, catalíticas, conductividad iónica para baterías, propiedades magnéticas, eléctricas y ópticas [3].

1.2.1. Propiedades termoquímicas

La conductividad térmica, definida como la habilidad de un material de conducir calor, que es determinado por el transporte de fonones y electrones [20], es una de las mejores propiedades a explotar. Las cerámicas con baja conductividad térmica pueden ser usadas como aislantes térmicos o barrera térmica para la protección de superficies metálicas que son expuestas a altas temperaturas. Estas propiedades pueden ser activadas en cerámicas de alta entropía por manipulación de los diferentes tipos de cationes e iones de la estructura cristalina [21].

Los óxidos son conocidos por su baja conductividad térmica causada por la dispersión de fonones por múltiples componentes y redes distorsionadas [22]. Estas propiedades térmicas son investigadas de la mano con las propiedades mecánicas ya que la una relación entre el módulo elástico y la conductividad térmica indica la tasa de dispersión de fonones [21][23].

1.2.2. Propiedades catalíticas

Las cerámicas de alta entropía se han considerado como candidatas potenciales para fabricar catalizadores baratos y de alto rendimiento. Entre las principales propiedades catalíticas de estas cerámicas se encuentran las siguientes:

Reacción electrocatalítica de evolución de oxígeno: esta es una reacción que ocurre durante la división del agua en baterías de metal-aire [24]. Para esta aplicación se han considerado óxidos tales como el ReO_2 e IrO_2 , aunque su cinética y eficiencia electroquímica aún son bajas [25]. Pero se espera que entre los HEOs se encuentren mejores candidatos para estos fines con una mayor eficiencia.

CAPÍTULO 1. CERÁMICAS DE ALTA ENTROPÍA

7

Generación fotocatalítica de hidrógeno: La generación de hidrógeno fotocatalítico por separación del agua es una tecnología limpia para producir hidrógeno, aunque la actividad de los fotocatalizadores actuales es bastante baja se están realizando importantes investigaciones para encontrar nuevos materiales que puedan actuar como fotocatalizadores activos.

Oxidación catalítica de CO: Por la toxicidad del gas CO, es un requisito su rápida conversión u oxidación usando catalizadores apropiados. Algunos HEOs que se han investigado para esta aplicación son BaSrBi(ZrHfTiFe)O₃ y Ru/BaSrBi(ZrHfTiFe)O₃ [26]. El segundo es el que ha mostrado una mejor actividad para la conversión de CO comparado con BaRuO₃, además de poder convertir el 100 % del CO en CO₂ a 383 K.

Catálisis e inmovilización en baterías de litio-azufre: Las baterías de litio-azufre (Li-S) son potenciales candidatas para la próxima generación de baterías recargables ya que poseen una alta capacidad nominal de 1675 mAhg⁻¹, alta densidad de almacenamiento de energía de 2500 kW kg⁻¹, bajo precio, alta seguridad y abundancia de recursos de azufre [27][28].

Conversión catalítica de CO₂: La conversión de CO₂ en componentes útiles, tales como CO o combustibles es una de las estrategias usadas para la reducción de las emisiones de CO₂. Entre los HEOs que se han investigado se encuentra el Pt/Ru(NiMgCuZnCo)O el cual es usado como catalizador en la conversión de CO₂ en CO [29].

Actividad catalítica para condensadores electroquímicos: Estos condensadores tienen una mayor potencia o densidad de energía y una vida útil más larga en comparación con las baterías y los condensadores dieléctricos para el almacenamiento de energía [30].

1.2.3. Conductividad iónica

Este fenómeno ha cobrado importancia en las últimas décadas debido al desarrollo de pilas de combustible y baterías de estado sólido.

Baterías de litio: Las baterías de ion litio comunes tienen un cátodo de óxido de cobalto y un ánodo de un material similar al grafito denominado coque. Recientemente, los HEOs se presentaron como candidatos potenciales para el ánodo de estas baterías [31].

Baterías de sodio: Las baterías de iones de Na han atraído la atención en la industria debido a su bajo costo [32]. Los óxidos son prometedores para su uso como cátodo en baterías de iones de Na debido a su alta compatibilidad estructural para la (des)intercalación reversible de Na⁺ [33].

Celdas electroquímicas: La conductividad de protones define el movimiento de H^+ en un electrolito que normalmente es un electrolito en estado sólido. Algunos HEOs han exhibido una conductividad de protones tanto en condiciones secas como húmedas [34]. Este fenómeno es de importancia en las celdas electroquímicas debido al desarrollo de celdas de combustible para la utilización de hidrógeno.

1.2.4. Propiedades magnéticas

Las propiedades magnéticas de los óxidos están influenciadas por su composición química, estructura y estados electrónicos de espín, los HEOs pueden exhibir una variedad de comportamientos magnéticos, que van desde el paramagnetismo hasta el ferromagnetismo y el antiferromagnetismo, dependiendo de la composición específica y la estructura cristalina. La presencia de múltiples elementos en la estructura puede dar lugar a interacciones magnéticas complejas y a una competencia entre diferentes tipos de ordenamientos magnéticos.

Algunos óxidos de alta entropía han demostrado propiedades magnéticas interesantes, como la capacidad de exhibir transiciones magnéticas múltiples a diferentes temperaturas, lo que puede ser útil en aplicaciones de almacenamiento de información y dispositivos magnéticos.

1.2.5. Propiedades eléctricas

La alta distorsión de la red en los HEOs debido a la presencia de múltiples cationes puede influir significativamente en las propiedades eléctricas de estas cerámicas. Las diferencias en las propiedades electromagnéticas de los cationes contribuyentes y sus interacciones pueden resultar en interesantes propiedades eléctricas.

Conductividad eléctrica: La conductividad eléctrica suele seguir la ley de Arrhenius a diferentes temperaturas. Debido a la estructura distorsionada de los HEOs y la alta dispersión de electrones, la introducción de estos materiales ha presentado posibilidades para producir nuevos aisladores con baja conductividad eléctrica [35].

Propiedades piezoeléctricas: Los materiales piezoeléctricos usados en la industria para sensores y dispositivos microelectrónicos, se basan en titanato de plomo ($PbTiO_3$) con estructura de perovskita [36]. Sin embargo, el Pb es tóxico y dañino para el medio ambiente, por lo que se ha explorado entre los HEOs nuevos materiales que lo puedan sustituir.

Propiedades dieléctricas: Recientemente se demostró que los HEOs con estructura de sal de roca tienen constantes dieléctricas altas y sus propiedades se pueden mejorar cambiando la concentración de los elementos constituyentes, lo que sugiere

CAPÍTULO 1. CERÁMICAS DE ALTA ENTROPÍA

9

que los HEOs son prometedores para aplicaciones en herramientas de almacenamiento de energía basadas en capacitancia [37].

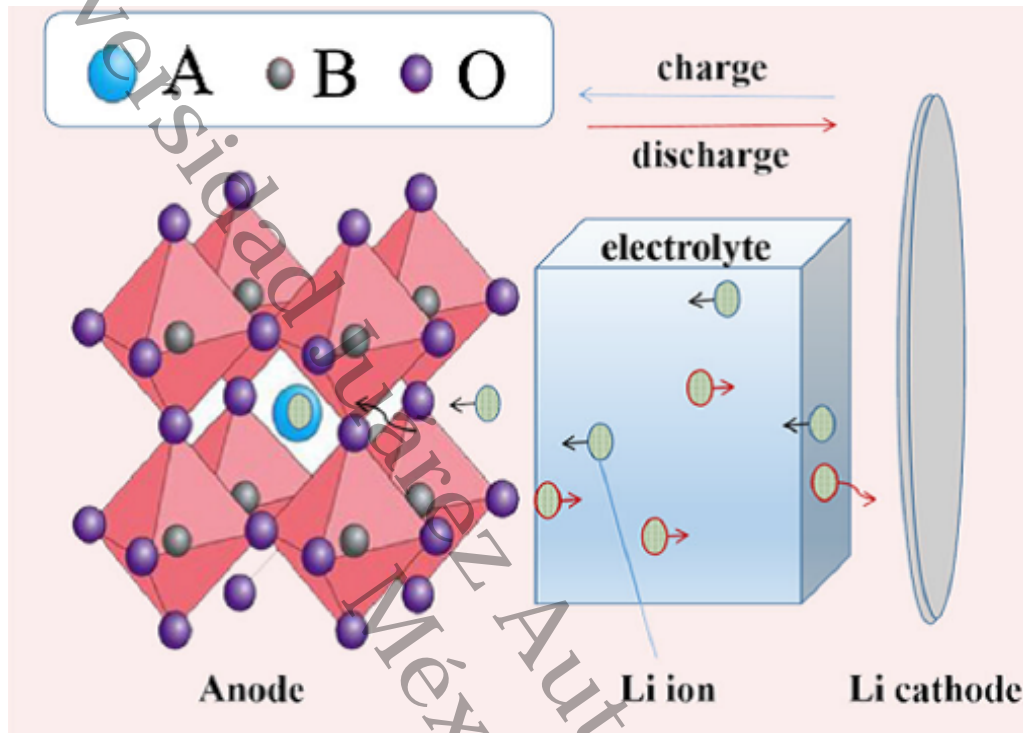


Figura 1.2: Esquema de una batería de iones de litio durante el proceso de carga/descarga [38].

1.2.6. Propiedades ópticas

Los óxidos tienen una amplia gama de aplicaciones por sus propiedades ópticas.

Absorbancia de luz: La absorbancia de la luz no solo depende de la posición de las bandas de valencia y conducción, sino también de la distorsión de la red y los defectos de la red (en particular, las vacantes). Debido a la particular estructura distorsionada de los HEOs, ha habido varios intentos de examinar su absorción de luz y su banda prohibida [3].

Conversión de longitud de onda: La conversión de longitud de onda en estos materiales incluye la conversión ascendente que puede convertir longitudes de onda largas en cortas, y descendente que puede convertir longitudes de onda cortas en largas [39]. Estas propiedades hacen a los HEOs buenos candidatos para mejorar la eficiencia de los paneles solares.

Capítulo 2

Fundamentos teóricos

2.1. Formación y estabilidad de las cerámicas de alta entropía

La formación y estabilidad de las HECs es determinada por la energía libre de Gibbs de mezcla

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (2.1)$$

donde ΔH_{mix} es la entalpía de mezcla y ΔS_{mix} la entropía de mezcla.

La entropía configuracional (S_{config}) se relaciona con el número de formas en que las partículas de un sistema pueden distribuirse en sus estados microscópicos permitidos mientras se mantienen constantes la energía y el volumen. Para un óxido tipo $A_xB_yO_z$ está dado por

$$\Delta S_{config} = -R \left[x \left(\sum_{i=1}^M c_i \ln c_i \right) + y \left(\sum_{j=1}^N c_j \ln c_j \right) + z \left(\sum_{k=1}^O c_k \ln c_k \right) \right] \quad (2.2)$$

donde R es la constante universal de los gases, x , y y z son la fracción de la subred de los sitios A, B y O, mientras que c_i , c_j y c_k son las concentraciones atómicas de los elementos en los sitios respectivos [40]. Para el caso de las perovskitas (con estructura tipo ABO_3) la ecuación se reduce a

$$\Delta S_{config} = -R \left[\sum_{i=1}^M c_i \ln c_i + \sum_{j=1}^N c_j \ln c_j + 3 \left(\sum_{k=1}^O c_k \ln c_k \right) \right] \quad (2.3)$$

y para una sustitución parcial en el sitio B se obtiene

$$\Delta S_{config} = -R \left(\sum_{j=1}^N c_j \ln c_j \right)_{\text{sitio-cation}} \quad (2.4)$$

Para una sustitución equiatómica $c_j = 1/N$, entonces la ecuación se reduce a $\Delta S_{config} = R \ln N$, donde N es el número de elementos en el sitio B.

Así mismo, para la formación de las perovskitas entrópicas una cantidad adimensional que predice la estabilidad de los sistemas iónicos es el factor de tolerancia de Goldschmidt t_G [41]

$$t_G = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2.5)$$

donde r_A , r_B y r_O son los radios promedios de los cationes A y B y el anión O [42]. Este factor de tolerancia se puede utilizar para calcular la compatibilidad de un ion con una estructura cristalina. Para las cerámicas sintetizadas, sustituyendo cationes en el sitio B, el radio promedio se puede calcular con la ecuación

$$r_B = \sum_{j=1}^N c_j r_j \quad (2.6)$$

donde r_j es el radio atómico del j -ésimo elemento. La estructura de perovskita es estable cuando $0.75 \leq t_G \leq 1$, si $t_G \sim 1$ se forma una fase cubica y si $t_G < 1$ se forma otra estructura de perovskita [43].

El parámetro de diferencia de tamaño atómico está dado por

$$\delta = 100 \sqrt{\sum_{j=1}^N c_j (1 - r_j/r_B)^2} \quad (2.7)$$

donde se debe de cumplir que $\delta < 6,6$ para la formación de una solución sólida [44].

2.1.1. Factor de tolerancia, diferencia de tamaño atómico y entropía configuracional

Para realizar los cálculos del factor de tolerancia de Goldschmidt, así como de la diferencia de tamaño atómico y entropía configuracional de cada una de las muestras es necesario conocer de antemano las concentraciones de los elementos en el sitio

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

12

B de las perovskitas (ABO_3), así como sus respectivos radios acorde al número de coordinación de los iones.

Tabla 2.1: Concentración de los elementos en el sitio B.

		Elementos					
Muestra	Nombre corto	Cr	Mn	Fe	Al	Ga	ΔS_{config}
$LaCrO_3$	LC	1	-	-	-	-	0
$La(CrMn)O_3$	LCM	1/2	1/2	-	-	-	0.69 R
$La(CrMnFe)O_3$	LCMF	1/3	1/3	1/3	-	-	1.09 R
$La(CrMnFeAl)O_3$	LCMFA	1/4	1/4	1/4	1/4	-	1.38 R
$La(CrMnFeAlIn)O_3$	LCMFAI	1/5	1/5	1/5	1/5	1/5	1.61 R
$La(CrMnFeAlGa)O_3$	LCMFAG	1/5	1/5	1/5	1/5	1/5	1.61 R

En la Tabla 2.1 se presentan las concentraciones de los elementos en el sitio B para las diferentes muestras realizadas, así como la entropía configuracional correspondiente; en la Tabla 2.2 se encuentran los radios atómicos, iónicos y cristalinos de los elementos usados en las diferentes muestras, donde los superíndices indican el ion y los subíndices el número de coordinación [45].

Tabla 2.2: Radios atómicos de los elementos en las cerámicas.

Radio	Elementos							
	Cr	Mn	Fe	Al	In	Ga	La	O
Atómico (Å)	1.40	1.40	1.40	1.25	1.55	1.30	1.95	0.6
	Cr_{VI}^{3+}	Mn_{VI}^{3+}	Fe_{VI}^{3+}	Al_{VI}^{3+}	In_{VI}^{3+}	Ga_{VI}^{3+}	La_{IX}^{3+}	O_{VI}^{2-}
Iónico (Å)	0.615	0.65	0.65	0.54	0.8	0.62	1.22	1.4
Cristalino (Å)	0.755	0.75	0.74	0.68	0.94	0.76	1.36	1.26

Con los datos presentes en las Tablas 2.1 y 2.2 utilizando las ecuaciones 2.5, 2.6 y 2.7 se obtienen, el radio promedio de los elementos en el sitio B (r_B), el factor de tolerancia de Goldschmidt t_G y la diferencia de tamaño atómico δ que se presentan en la Tabla 2.3. Estos cálculos se realizaron para los radios atómicos, iónicos y cristalinos, aunque diversos artículos reportan este cálculo con los radios atómicos y con $\delta < 6,6$ como condición para la formación de una solución sólida, en el capítulo de resultados se corrobora que para óxidos es más preciso realizar estos cálculos utilizando los radios iónicos o cristalinos. En la Tabla 2.3 para la muestra LCMFAI, δ pasa de 6.77 (tomando radios atómicos) a 14.1 y 11.5 con radios iónicos y cristalinos respectivamente, lo que se traduce como la imposibilidad del In en ocupar el sitio B de la perovskita, como se aprecia en la Figura 4.4 del capítulo de resultados, mien-

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

13

tras que la muestra de 5 cationes LCMFAG si cumple con $\delta < 6,6$ para los diferentes radios.

Tabla 2.3: Radio promedio r_B , factor de tolerancia de Goldschmidt t_G y diferencia de tamaño atómico δ de las cerámicas.

Muestra	Radio atómico			Radio iónico			Radio cristalino		
	r_B (Å)	t_G	δ (%)	r_B (Å)	t_G	δ (%)	r_B (Å)	t_G	δ (%)
LC	1.40	0.90	0	0.62	0.92	0	0.76	0.92	0
LCM	1.40	0.90	0	0.61	0.92	0.20	0.75	0.92	0.17
LCMF	1.40	0.90	0	0.61	0.92	1.27	0.75	0.92	1.03
LCMFA	1.36	0.92	4.76	0.59	0.93	5.50	0.73	0.93	4.45
LCMFAI	1.40	0.90	6.77	0.63	0.91	14.1	0.77	0.91	11.5
LCMFAG	1.39	0.92	4.68	0.60	0.93	5.27	0.74	0.93	4.27

2.2. Tipos de estructura cristalina

La estructura de todos los cristales puede escribirse en función de una red, con un grupo de átomos ligados a cada punto de esta. Al grupo de átomos se le denomina base y cuando este se repite en el espacio forma una estructura cristalina. Otra forma de definir a la estructura cristalina es como a una red matemática de puntos, llamados nodos, más una base.

El número de átomos por base puede ser uno o más y la posición de la i -ésima base se determina mediante la ecuación

$$r_i = x_i \vec{a} + y_i \vec{b} + z_i \vec{c} \quad (2.8)$$

donde x_i , y_i y z_i son números enteros.

Existen diferentes tipos de redes, que pueden ser unidimensionales, bidimensionales o tridimensionales, estas últimas se agrupan en las llamadas redes de Bravais, 14 que a su vez se agrupan en 7 sistemas cristalinos.

Tabla 2.4: Sistemas cristalinos

Sistema	Número de redes	Parámetros de red	Ángulos
Triclínico	1	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoclínico	2	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$
Ortorrómico	4	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	2	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Cúbico	3	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal	1	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$
Hexagonal	1	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

2.2.1. Planos cristalográficos

Tres nodos o puntos cristalográficos forman un plano cristalográfico. Para nombrar y diferenciar los diferentes planos se utilizan los índices de Miller (hkl). Estos índices son números enteros, negativos o positivos, y son primos entre sí, se obtienen de la siguiente manera:

- 1) Se ubican los cortes del plano en los tres ejes x , y y z , en términos de los parámetros de red correspondiente.
- 2) Se obtienen sus inversos.
- 3) Se extrae el mínimo común múltiplo.

Algo a tomar en cuenta al asignar los índices de Miller a un plano es que el sistema de coordenadas no debe pasar por el plano a indicar.

2.2.2. Sistema base LaCrO_3

La cerámica LaCrO_3 que se utiliza como base para la formación de un óxido de alta entropía es una perovskita con estructura ortorrómica y grupo espacial Pnma , con parámetros de red $a=5.4760 \text{ \AA}$, $b=7.7520 \text{ \AA}$, $c=5.5120 \text{ \AA}$ y volumen $V=233.9841 \text{ \AA}^3$, las posiciones atómicas se encuentra en la Tabla 2.5. Esta cerámica es un semiconductor con un Gap directo de 1.91 eV que presenta una transición antiferromagnética a $\sim 190 \text{ K}$.

Tabla 2.5: Parámetros de estructura del LaCrO_3

Elemento	x	y	z	Occ.
La1	0.0196	0.2500	-0.0040	1.00
Cr1	0.0000	0.0000	0.5000	1.00
O1	0.4935	0.2500	0.0676	1.00
O2	0.2265	0.5338	0.2265	1.00

En la estructura de LaCrO_3 el La^{3+} está unido en una geometría de 9 a nueve átomos de O^{2-} . Hay una variedad de distancias de enlace La–O que van desde 2.40–3.01 Å. El Cr^{3+} está unido a seis átomos de O^{2-} para formar octaedros de CrO_6 que comparten los vértices. Los ángulos de inclinación octaédricos que comparten las esquinas son de 23° . Todas las longitudes de enlace Cr–O son 1.99 Å. Hay dos sitios O^{2-} no equivalentes. En el primer sitio O(1) está unido en una geometría de 5 coordenadas a tres átomos equivalentes de La^{3+} y dos equivalentes de Cr^{3+} . En el segundo sitio O(2) está unido en una geometría de 4 coordenadas a tres átomos equivalentes de La^{3+} y dos equivalentes de Cr^{3+} , como se muestra en la Figura 2.1.

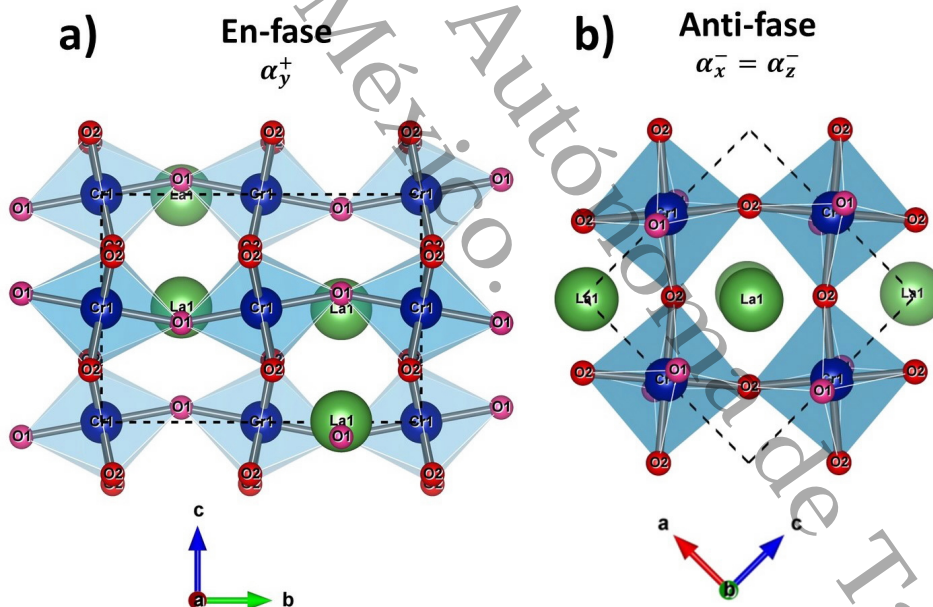


Figura 2.1: Estructura cristalina de LaCrO_3 ortorrómbico con grupo espacial Pnma , a) plano (100), b) plano (010).

2.3. Estudio de la estructura cristalina mediante difracción de rayos X

La estructura de los cristales se estudia mediante la difracción de rayos X, La difracción depende de la estructura del cristal y de la longitud de onda. Cuando la longitud de onda de la radiación es comparable o incluso menor que la constante de la red, aparecen haces difractados en direcciones muy diferentes de la correspondiente al haz incidente.

La ley de Bragg explica sencillamente la difracción de los haces en un cristal. Considerando los planos paralelos de la red, que se nombran utilizando los índices de Miller (hkl), la distancia entre sí es d_{hkl} (ver Figura 2.2), entonces la diferencia en la trayectoria correspondiente a los rayos reflejados en planos adyacentes es $2d_{hkl}\sin\theta$, donde θ es el ángulo donde la interferencia es constructiva. La diferencia de trayectos es un número entero n de la longitud de onda λ . La ley de Bragg queda de la siguiente forma:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (2.9)$$

La reflexión de Bragg puede producirse únicamente en longitudes de onda $\lambda \leq 2d_{hkl}$, por lo que no se puede utilizar luz visible. Esta ley es una consecuencia de la periodicidad de la red.

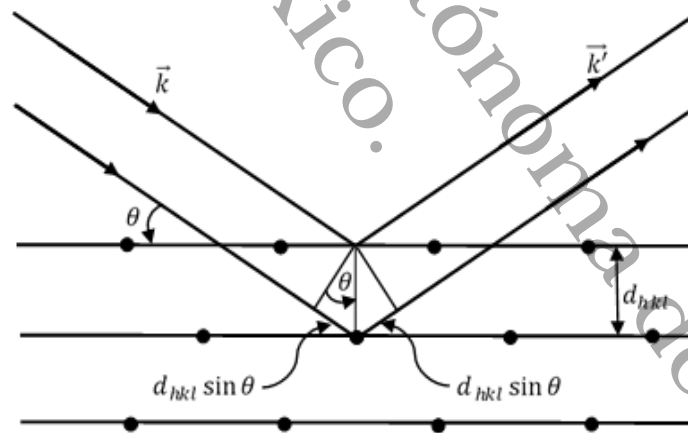


Figura 2.2: Difracción de Rayos X en una red cristalina.

La distancia interplanar d_{hkl} es dependiente, tanto de la red cristalina como de los elementos que componen el cristal. La distancia interplanar d_{hkl} para un sistema triclinico, que es el más general e irregular, está dada por

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

17

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left[\frac{h}{a} \begin{vmatrix} \frac{h}{a} & \cos \gamma & \cos \beta \\ \frac{k}{b} & 1 & \cos \alpha \\ \frac{l}{c} & \cos \alpha & 1 \end{vmatrix} + \frac{k}{b} \begin{vmatrix} 1 & \frac{h}{a} & \cos \beta \\ \cos \gamma & \frac{k}{b} & \cos \alpha \\ \cos \beta & \frac{l}{c} & 1 \end{vmatrix} + \frac{l}{c} \begin{vmatrix} 1 & \cos \gamma & \frac{h}{a} \\ \cos \gamma & 1 & \frac{k}{b} \\ \cos \beta & \cos \alpha & \frac{l}{c} \end{vmatrix} \right] \cdot \begin{vmatrix} 1 & \cos \gamma & \cos \beta \\ \cos \gamma & 1 & \cos \alpha \\ \cos \beta & \cos \alpha & 1 \end{vmatrix}^{-1} \quad (2.10)$$

Resolviendo se obtiene

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{V^2} [h^2 b^2 c^2 \sin^2 \alpha + k^2 a^2 c^2 \sin^2 \beta + l^2 a^2 b^2 \sin^2 \gamma + 2hkabc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + 2kla^2 bc (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + 2hkab^2 c (\cos \alpha \cos \gamma - \cos \beta)] \quad (2.11)$$

donde V es el volumen de la celda. Para un sistema ortorrómbico la distancia interplanar está dada por

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.12)$$

Por otro lado, el volumen de la celda unitaria se calcula con los vectores unitarios \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} de la red y los ángulos entre ellos, siendo α el ángulo entre \vec{b} y \vec{c} , β el ángulo entre \vec{a} y \vec{c} , y γ el ángulo entre \vec{a} y \vec{b} . Calculando el determinante

$$\begin{vmatrix} a^2 & ab \cos \gamma & ac \cos \beta \\ ab \cos \gamma & b^2 & bc \cos \alpha \\ ac \cos \beta & bc \cos \alpha & c^2 \end{vmatrix} \quad (2.13)$$

Así el volumen de la celda unitaria está dado por

$$V = abc(1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)^{1/2} \quad (2.14)$$

Para un sistema ortorrómbico el volumen es $V = abc$.

2.4. Método de refinamiento Rietveld

La técnica de difracción en monocristal utiliza cristales relativamente grandes y proporciona la información necesaria para resolver la estructura. La mayoría de los materiales no pueden ser sintetizados con tamaño suficientemente grande, por lo que

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

18

se recurre a la técnica de difracción en polvo. La difracción en polvo, a diferencia de la difracción en monocristal, es que mucha información difractada se encuentra fuertemente solapada, traducido en la imposibilidad de poder determinar la estructura con suficiente resolución. El método de Rietveld soluciona este problema permitiendo determinar la estructura precisa de cualquier material en polvo. Este método consiste en ajustar un modelo teórico al patrón de difracción de rayos X obtenido experimentalmente, utilizando el método de mínimos cuadrados hasta obtener el mejor ajuste entre ambos. El patrón de difracción calculado se basa en un modelo que incluye aspectos estructurales, microestructurales e instrumentales.

La función a minimizar en el refinamiento del patrón de difracción por el método de Rietveld se denomina residuo S_y y está dada por

$$S_y = \sum_i w_i (y_{i(obs)} - y_{i(cal)})^2 \quad (2.15)$$

donde $y_{i(obs)}$ y $y_{i(cal)}$ son las intensidades experimentales y calculadas respectivamente en el i -ésimo punto del patrón de difracción, w_i es el peso respectivo de cada una de las intensidades y la sumatoria se extiende sobre todos los puntos del patrón.

Por su parte, las intensidades calculadas y_{cal} se determinan mediante la ecuación

$$y_{cal} = s \sum_k L_k |F_k|^2 \varphi(2\theta_i - 2\theta_k) O_k A + y_{bi} \quad (2.16)$$

donde s es el factor de escala que depende de la cantidad de muestra irradiada, la intensidad de la radiación, la eficiencia del detector y del arreglo óptico dispuesto en el equipo, k representa los índices de Miller (hkl) para una reflexión de Bragg, L_k contiene los factores de Lorentz, polarización y factor de multiplicidad, φ es una función perfil para la reflexión, que puede ser gaussiana, lorentziana o una combinación de ellas (pseudo-Voigt), además contiene el factor de asimetría, $2\theta_i$ es el ángulo de difracción alrededor de una posición de Bragg teórica $2\theta_k$, O_k es un término de orientación preferencial cuando los cristales no se encuentran en forma aleatoria, A es el factor de absorción que depende del espesor de la muestra y de la geometría del equipo de difracción, y_{bi} es la intensidad del fondo en el punto $2\theta_i$ del patrón de difracción. Y F_k es el factor de estructura que indica la capacidad de difracción de la celda unitaria y está determinado por

$$F_k = \sum_j N_j F_j \exp [2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)] \exp [-M_j] \quad (2.17)$$

donde N_j es el sitio de ocupación de los átomos, F_j es el factor atómico de dispersión del átomo j , $h k l$ son los índices de Miller que producen la difracción, x_j, y_j

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

19

y z_j son las coordenadas relativas de las posiciones de los átomos en la celda unitaria, M_j es el desplazamiento cuadrático medio del átomo j provocado por vibraciones térmicas, también contiene el coeficiente de temperatura isotrópico y está relacionado con la vibración de los átomos originado por el efecto de la temperatura.

Los picos de difracción se modelan mediante algunas de las siguientes funciones:

a) Función Gaussiana (G)

$$G = \frac{\sqrt{4 \log 2}}{H_k \sqrt{\pi}} \exp[-4 \ln 2 (2\theta_i - 2\theta_k)^2 / H_k^2] \quad (2.18)$$

donde H_k es el ancho a la altura media del pico de difracción para la k -ésima reflexión y $(2\theta_i - 2\theta_k)$ es el ángulo de Bragg para la k -ésima reflexión.

b) Función Lorentziana (L)

$$L = \frac{\sqrt{4}}{\pi H_k} \frac{1}{[1 + 4(2\theta_i - 2\theta_k)^2 / H_k^2]} \quad (2.19)$$

c) Función Pseudo-Voigt (pV)

$$pV = \eta L + (1 - \eta)G \quad (2.20)$$

El pseudo-Voigt está formado por una combinación lineal de las funciones Gaussiana y Lorentziana. Cuando el parámetro $\eta = 0$ el pico de difracción está descrito por una función Gaussiana y por una Lorentziana si $\eta = 1$. Si $0 < \eta < 1$ es una combinación de ambas.

d) Función Pearson VII (P_{VII})

$$P_{VII} = \frac{C_2}{H_k} [1 + 4(2^{1/m} - 1)/2\theta_i - 2\theta_k]^2 / H_k^2] \quad (2.21)$$

donde m puede ser ajustado como una función de 2θ mediante:

$$m = NA + \frac{NB}{2\theta} + \frac{NC}{(2\theta)^2} \quad (2.22)$$

NA , NB y NC son los parámetros a refinar, mientras que

$$C_2 = \frac{2\sqrt{m}(2^{1/m} - 1)^{1/2}}{\sqrt{(m - 0,5)\pi^{1/2}}} \quad (2.23)$$

Normalmente se ajusta el perfil del pico de difracción a una Pseudo-Voigt que considera una mezcla de función gaussiana y lorentziana, debido a que el ensanchamiento del pico de difracción producido por el tamaño de grano de los pequeños

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

20

cristales en la disposición aleatoria de la muestra en polvo es mejor descrita por una función lorentziana, mientras que las contribuciones a la forma del pico debido a factores instrumentales pueden serlo mediante una función Gaussiana.

La calidad del ajuste entre el perfil de intensidad observado y calculado es evaluada mediante una serie de factores, denominados factores R .

a) Residuo del patrón pesado (R_{wp}): Muestra el progreso del refinamiento, ya que el numerador contiene la función residuo que está siendo minimizada y se calcula mediante la ecuación

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum w_i (y_{i(obs)} - y_{i(cal)})^2}{\sum w_i (y_{i(obs)})^2} \right] \quad (2.24)$$

donde $y_{i(obs)}$ y $y_{i(cal)}$ son las intensidades observada y calculada respectivamente en el punto i , y w_i es el peso asignado.

b) Valor esperado (R_{exp}): Este criterio refleja la cantidad de los datos obtenidos en la medición del patrón de difracción y está dado por

$$R_{exp} = \left[\frac{N - P}{\sum w_i (y_{i(obs)})^2} \right]^{1/2} \quad (2.25)$$

donde N es el número de datos observados y P el número de parámetros a refinar.

c) Bondad de ajuste χ : Definido como

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (2.26)$$

Estos tres valores del residuo, R_{wp} , R_{exp} y χ^2 son los indicadores que ayudan a evaluar la calidad del refinamiento.

2.5. Materiales dieléctricos

Los dieléctricos son materiales aislantes eléctricos polarizables, por lo cual amortiguan la fuerza del campo eléctrico que los atraviesa. Al colocar un dieléctrico en un campo eléctrico, los electrones y protones que lo constituyen se reorientarán, de igual modo en algunos casos las moléculas se polarizarán.

Las moléculas que están bajo la acción del campo eléctrico aplicado pueden moverse y ser transportados o quedarse atrapadas en la interfaz de la materia, generando así dipolos eléctricos, los cuales pueden existir en forma permanente y son inducidos por la acción del campo eléctrico sobre el dieléctrico.

Si el dieléctrico se encuentra bajo un campo eléctrico alterno los dipolos formados tenderán a rotar orientándose en la dirección de dicho campo. Este fenómeno se representa por la polarización, la cual está dada por la ecuación

$$P = (\varepsilon - \varepsilon_0) E = (\varepsilon_r - 1) \varepsilon_0 E \quad (2.27)$$

donde $\varepsilon = \varepsilon' - j\varepsilon''$ es la constante dieléctrica, ε' es la parte real que representa el almacenamiento de energía y ε'' la parte imaginaria que representa al factor de pérdida dieléctrica, ε_0 es la constante dieléctrica del vacío, E es el campo eléctrico y ε_r es la constante dieléctrica relativa que está dada por

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad (2.28)$$

2.5.1. Condensador de placas paralelas

El capacitor o condensador de placas paralelas es un dispositivo eléctrico formado esencialmente por dos conductores llamadas placas, las cuales se encuentran separadas una distancia d por el medio vacío o por un dieléctrico. Las placas tienen cargas de igual magnitud, pero de signo opuesto, $+Q$ y $-Q$.

La capacitancia se define como la relación entre la magnitud de la carga de uno de los conductores y la diferencia de potencial entre ellos.

$$C_0 = \frac{Q}{V_0} \quad (2.29)$$

donde el subíndice 0 indica que se trata de un capacitor con vacío entre las placas. Se tiene que la diferencia de potencial entre las placas es $V = Ed$ y el campo eléctrico en la región entre las placas es $E = Q/(\varepsilon_0 A)$, donde ε_0 es la permitividad del vacío y A el área de las placas, entonces

$$C_0 = \frac{\varepsilon_0 A}{d} \quad (2.30)$$

Se define la constante dieléctrica k , llamada normalmente ε_r en la literatura, como

$$k = \varepsilon_r = \frac{C}{C_0} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad (2.31)$$

donde C es la capacitancia del capacitor con un dieléctrico entre las dos placas y ε es la permitividad del dieléctrico [46], entonces

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r A}{d} \quad (2.32)$$

Mientras que la energía almacenada por el capacitor está dada por

$$W = \frac{CV^2}{2} \quad (2.33)$$

2.5.2. Polarización y campo eléctrico macroscópico

La polarización P es definida como el momento dipolar por unidad de volumen, promediando el volumen de la celda unitaria. El momento dipolar total esta dado por

$$\mathbf{p} = \sum q_n \mathbf{r}_n \quad (2.34)$$

donde q_n es la n-ésima carga y \mathbf{r}_n su vector de posición.

El campo eléctrico en un punto a una distancia \mathbf{r} del momento dipolar \mathbf{p} esta dado por

$$E(\mathbf{r}) = \frac{3(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r})\mathbf{r} - r^2\mathbf{p}}{4\pi\epsilon_0 r^5} \quad (2.35)$$

2.5.3. Constante dieléctrica y polarizabilidad

La constante dieléctrica ϵ está definida en términos del campo eléctrico E

$$\epsilon = \frac{\epsilon_0 E + P}{\epsilon_0 E} = 1 + \chi \quad (2.36)$$

donde χ es la susceptibilidad

$$\chi = \frac{P}{\epsilon_0 E} = \epsilon - 1 \quad (2.37)$$

En un cristal no cúbico, la respuesta dieléctrica es descrita por los componentes del tensor de susceptibilidad o del tensor de constante dieléctrica

$$P_\mu = \chi_{\mu\nu} \epsilon_0 E_\nu \quad (2.38)$$

$$\epsilon_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu} + \chi_{\mu\nu} \quad (2.39)$$

La polarizabilidad α de un átomo es definida en términos del campo eléctrico local del átomo

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

23

$$p = \alpha E_{local} \quad (2.40)$$

La polarización de un cristal es expresada como el producto la polarizabilidad de los átomos por el campo eléctrico local

$$P = \sum_j N_j p_j = \sum_j N_j \alpha_j E_{local}(j) \quad (2.41)$$

donde N_j es la concentración, α_j la polarizabilidad y $E_{local}(j)$ es el campo local en los sitios del j -ésimo átomo.

La polarizabilidad total es usualmente separada en tres partes: electrónica, iónica y dipolar.

Polarizabilidad electrónica

La polarización tiene el efecto neto de colocar cargas opuestas en un material en la cara adyacente a los electrodos de un capacitor. Cuando se coloca un átomo o una molécula en un campo eléctrico, los electrones del átomo se desplazan muy levemente hacia la dirección positiva del campo. La polarización de electrones es responsable del índice de refracción óptica n y es parte de la constante dieléctrica de todos los materiales dieléctricos.

Este tipo de polarización no contribuye a la conducción ni a la pérdida dieléctrica en los materiales aislantes eléctricos convencionales a frecuencias comúnmente utilizadas en aplicaciones de aislamiento.

Polarizabilidad iónica

Este tipo de polarización ocurre en dieléctricos que tienen en su composición dos o más materiales diferentes, que no están íntimamente disueltos uno en el otro. Ejemplos de esto son la mica en resina, las fibras de vidrio en resina o una barrera de aislamiento sólida, como el papel en un aislamiento líquido. También se podría esperar que los materiales que tienen una matriz de material amorfo con material cristalino incrustado entren en la categoría de sustancias heterogéneas, que podrían tener polarización interfacial iónica. La cerámica entra en esta categoría.

Polarizabilidad dipolar

En este tipo de polarización las cargas eléctricas en una molécula o material se distribuyen de manera desigual, creando una separación de cargas positivas y nega-

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

24

tivas en diferentes regiones de la estructura molecular. Esto resulta en la formación de un dipolo eléctrico.

La polarización dipolar es principalmente de importancia en el aislamiento de resinas y líquidos orgánicos donde las moléculas dipolares son lo suficientemente móviles para ser orientadas por el campo eléctrico. Aunque las moléculas dipolares se encuentran en la mayoría de los vidrios, cerámicas y cristales inorgánicos, las moléculas no son suficientemente móviles ni entidades únicas a las temperaturas a las que se utilizan estas sustancias para rotar como moléculas individuales en el aislamiento eléctrico.

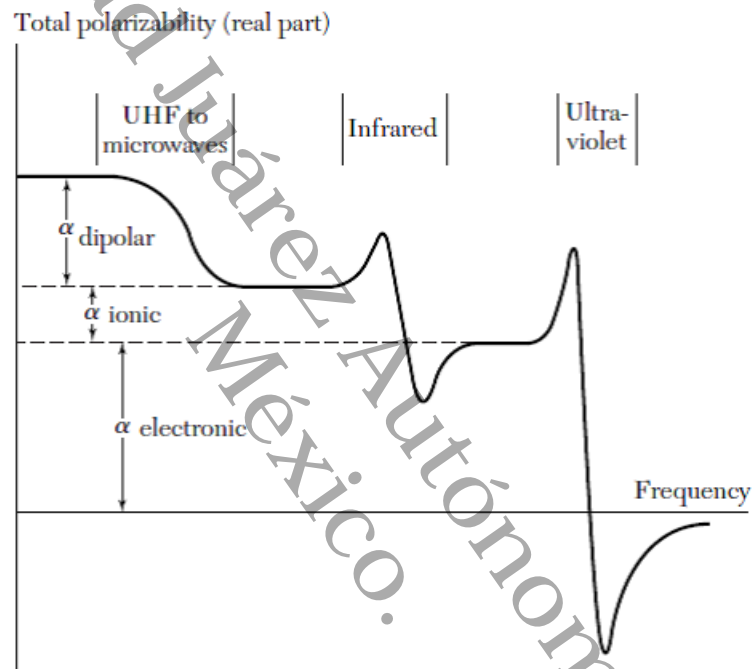


Figura 2.2: Contribuciones a la polarización en función de la frecuencia [47].

2.5.4. Dieléctricos en un campo estático

Un material dieléctrico puede contener cargas eléctricas móviles y fijas.

En régimen dinámico, la corriente total que atraviesa un capacitor formado por un dieléctrico real es la suma de dos aportes: la corriente de conducción y la corriente de desplazamiento.

En el caso de un condensador plano, las cargas están distribuidas uniformemente (perpendiculares a los planos formados por las placas) y la densidad de corriente que lo atraviesa viene dada por:

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (2.42)$$

donde σ es la conductividad, \mathbf{E} el campo eléctrico aplicado y \mathbf{D} es el desplazamiento eléctrico, también conocido como densidad de flujo eléctrico [46].

2.5.5. Dieléctricos en un campo no estático

En el régimen sinusoidal el campo eléctrico \mathbf{E} está dado por $\mathbf{E} = E_0 e^{j\omega t}$, mientras que $\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \mathbf{E}$, entonces sustituyendo en la densidad de corriente eléctrica se obtiene

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E} + j\omega \varepsilon_0 \varepsilon_r \mathbf{E} \quad (2.43)$$

donde ω denota la frecuencia del campo.

La permitividad se escribe en forma compleja como $\varepsilon_r = \varepsilon' - j\varepsilon''$, entonces se tiene que

$$\mathbf{J} = (\sigma + \omega \varepsilon_0 \varepsilon'') \mathbf{E} + j\omega \varepsilon_0 \varepsilon' \mathbf{E} \quad (2.44)$$

Recordando que $\mathbf{J} = I/A$ donde I es la corriente eléctrica y A el área de las placas paralelas del capacitor, entonces

$$I = \frac{V}{R_c} + \frac{V}{R_d} + j\omega CV \quad (2.45)$$

donde

$$R_c = \frac{d}{\sigma A} \quad (2.46)$$

$$R_d = \frac{d}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon'' A} \quad (2.47)$$

donde R_d es la resistencia debido a la corriente de conducción y R_c la resistencia debido a las pérdidas dieléctricas [46]. Comparando estas dos ecuaciones, se define la conductividad σ_{AC} asociada a las pérdidas dieléctricas

$$\sigma_{AC} = \omega \varepsilon_0 \varepsilon'' \quad (2.48)$$

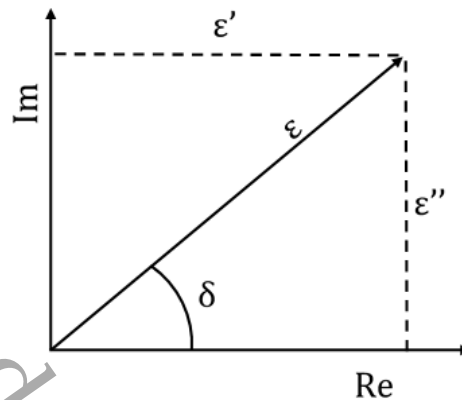


Figura 2.4: Constante dieléctrica compleja.

Dado que $\varepsilon' = \text{Re}(\varepsilon) = \cos \delta$ y $\varepsilon'' = \text{Im}(\varepsilon) = \text{sen} \delta$ (ver Figura 2.4), entonces se define el factor de disipación como [48]

$$D = \tan \delta = \varepsilon'' / \varepsilon' \quad (2.49)$$

y el factor de potencia como

$$PF = \cos \delta = \frac{D}{\sqrt{1 + D^2}} \quad (2.50)$$

$$D = \frac{PF}{\sqrt{1 - (PF)^2}} \quad (2.51)$$

Después, sustituyendo $\varepsilon'' = \varepsilon' \tan \delta$ en σ_{AC} se obtiene

$$\sigma_{AC} = \omega \varepsilon_0 \varepsilon' \tan \delta \quad (2.52)$$

Luego, se tiene que $\varepsilon' = Cd / \varepsilon_0 A$, entonces

$$\sigma_{AC} = \frac{A}{d} \omega C \tan \delta \quad (2.53)$$

Experimentalmente se mide la capacitancia y las pérdidas dieléctricas $\tan \delta$ en función de la temperatura o de la frecuencia, con lo que se calcula la conductividad utilizando la ecuación anterior.

2.5.6. Conductividad dieléctrica

La conductividad de un material cuyo proceso de transporte eléctrico es activado térmicamente puede describirse usando la expresión de Arrhenius:

$$t_{bd} = A \exp\left(-\frac{E_a}{KT}\right) \quad (2.54)$$

donde t_{bd} denota el tiempo de ruptura (time-to-breakdown) asociado al porcentaje de fallo, A es una constante y E_a es la energía de activación.

2.6. Comportamiento magnético de los materiales

El momento magnético de un átomo libre es originado por el espín de los electrones, el momento angular orbital alrededor del núcleo y el cambio del momento orbital producido por la aplicación de un campo magnético. En el caso de los átomos con las capas electrónicas llenas, estos presentan espín y momento orbital nulos.

Se define M como el momento magnético por unidad de volumen y la susceptibilidad magnética por unidad de volumen está dada por $\chi = \frac{\mu_0 M}{B}$ donde B es la intensidad del campo magnético y χ es adimensional. Los materiales que poseen una susceptibilidad magnética negativa se les conoce como diamagnéticos y aquellos con χ positiva, paramagnéticos.

En el caso del LaCrO_3 , el Cr^{3+} tiene una configuración electrónica $3d^3$. Tres de los electrones en el nivel d están desapareados, lo que da lugar a un momento magnético total y a una contribución al comportamiento magnético del compuesto. La orientación y la interacción de estos momentos magnéticos en los átomos de cromo dentro de la estructura cristalina de LaCrO_3 determinarán su comportamiento magnético global.

El comportamiento magnético de LaCrO_3 puede variar dependiendo de factores como la temperatura, la presencia de campos magnéticos externos y la estructura cristalina. En algunos compuestos, como LaMnO_3 y LaFeO_3 , la combinación de lantano con otros elementos de transición puede dar lugar a propiedades magnéticas más complejas, como la aparición de ferromagnetismo, antiferromagnetismo u otros fenómenos magnéticos.

2.6.1. Paramagnetismo

El paramagnetismo electrónico (contribución positiva de χ) se encuentra presente comúnmente en metales, así como en átomos y moléculas que poseen un número

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

28

impar de electrones, ya que el espín total no puede ser nulo, aunque también se puede encontrar en algunos compuestos con número par de electrones.

Abordando el paramagnetismo mediante la teoría cuántica se tiene que los niveles de energía de un sistema en un campo magnético son

$$E_J = m_J g \mu_B B \quad (2.55)$$

donde J es el número cuántico azimutal, con valores $J, J-1, \dots, -J$, μ_B es el magnetón de Bohr y g está dado por

$$g = \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.56)$$

La estadística clásica nos dice que la probabilidad de que una partícula ocupe un nivel de energía E_J es proporcional a $e^{-\beta E_J}$ con $\beta = \frac{1}{K_B T}$. Entonces el valor medio de la componente del momento magnético a lo largo de la dirección del campo será

$$\langle \mu_z \rangle = \frac{\sum_{m=-J}^J \mu_z e^{-\beta E_J}}{\sum_{m=-J}^J e^{-\beta E_J}} = g \mu_B \frac{\sum_{m=-J}^J m e^{mu}}{\sum_{m=-J}^J e^{mu}} \quad (2.57)$$

$$u = \frac{g \mu_B B}{K_B T} \quad (2.58)$$

donde la suma se extiende a los $2J+1$ valores posibles de J .

$$\langle \mu_z \rangle = g \mu_B Z \frac{dZ}{du} = g \mu_B \frac{d \ln Z}{du} \quad (2.59)$$

siendo Z la función de partición de un espín

$$Z = \sum_{m=-J}^J e^{mu} \quad (2.60)$$

Z es la suma de $2J+1$ términos de una progresión geométrica que va desde $a_0 = e^{-Ju}$ hasta $a_{n=2J} = e^{Ju}$ a razón de $r = e^u$. Esta suma es $S_n = a \frac{1-r^{n+1}}{1-r}$, entonces

$$Z = e^{-Ju} \frac{1 - e^{(2J+1)u}}{1 - e^u} = \frac{e^{(J+\frac{1}{2})u} - e^{-(J+\frac{1}{2})u}}{e^{\frac{u}{2}} - e^{-\frac{u}{2}}} = \frac{\text{senh}((J+\frac{1}{2})u)}{\text{senh}(\frac{1}{2}u)} \quad (2.61)$$

Como los espines se suponen localizables, la función de partición total será la función de partición de un espín elevado a la N , entonces $\ln Z_{total} = \ln Z^N = N \ln Z$ y la magnetización será

$$M = N g \mu_B \frac{d \ln Z}{du} = N g \mu_B \frac{d}{du} [\ln \text{senh}((J+\frac{1}{2})u) - \ln \text{senh}(\frac{1}{2}u)] \quad (2.62)$$

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

29

$$M = NgJ\mu_\beta \left[\frac{(2J+1)}{2J} \coth \frac{(2J+1)x}{2J} - \frac{1}{2J} \coth \frac{x}{2J} \right] \quad (2.63)$$

Al término entre corchetes se le conoce como función de Brillouin $B_J(x)$, donde $x = \frac{gJ\mu_B B}{K_B T}$, por lo tanto

$$M = NgJ\mu_\beta B_J(x) \quad (2.64)$$

Analizando el caso de temperaturas altas $x \ll 1$

$$\coth \simeq \frac{1}{x} + \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \dots \quad (2.65)$$

Cortando la serie hasta los dos primeros términos se tiene que $B_J(x) \simeq \frac{(J+1)x}{3J} = \frac{g(J+1)\mu_B B}{3K_B T}$ y la susceptibilidad magnética queda como

$$\chi = \frac{M}{B} = \frac{NgJ(J+1)g^2\mu_B^2}{3K_B T} = \frac{Np^2\mu_B^2}{3K_B T} = \frac{C}{T} \quad (2.66)$$

A esta ecuación se le conoce como Ley de Curie. Donde C se denomina constante de Curie, está dada por $C = \frac{Np^2\mu_B^2}{3K_B}$ y p es el número efectivo de magnetones de Bohr definido por $p = g[J(J+1)]^{\frac{1}{2}}$ [47].

2.6.2. Ferromagnetismo

Un material ferromagnético posee un campo magnético espontáneo incluso en ausencia de campo magnético aplicado. Lo que sugiere que los espines electrónicos y los momentos magnéticos están dispuestos de forma regular.

A diferencia del diamagnetismo y paramagnetismo, que son características de los átomos aislados, el ferromagnetismo y antiferromagnetismo son comportamientos que precisan de la cooperación de muchos átomos en un sólido. El ferromagnetismo lo presentan sustancias con electrones desapareados en orbitales d o f que se acoplan con electrones desapareados de orbitales semejantes de átomos vecinos.

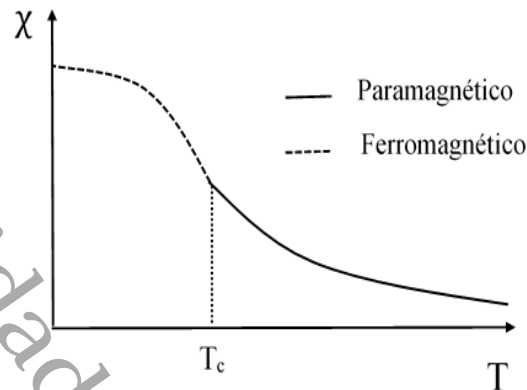


Figura 2.5: Curva de magnetización contra temperatura de un material que presenta una fase paramagnética y una ferromagnética. La temperatura de Curie T_c es la temperatura a la cual se da el cambio de fase.

La temperatura de Curie T_c es la temperatura por encima de la cual desaparece la imanación espontánea que los caracteriza; separando así la fase paramagnética desordenada ($T > T_c$) de la fase ferromagnética ($T < T_c$).

La aproximación del campo medio parte de la idea de que cada átomo magnético está sometido a un campo proporcional a la magnetización

$$B_E = \lambda M \quad (2.67)$$

donde λ es una constante independiente de la temperatura.

Considerando la fase paramagnética: al aplicar un campo B_a origina una magnetización finita, la cual generará un campo finito B_E . Si la susceptibilidad paramagnética es χ_p , entonces

$$M = \chi_p(B_a + B_E) \quad (2.68)$$

Sustituyendo la susceptibilidad paramagnética dada por la ley de Curie $\chi_p = C/T$, donde C es la constante de Curie, se tiene que

$$MT = C(B_a + \lambda M) \quad (2.69)$$

La susceptibilidad χ se define como $\chi = M/B_a$, luego

$$M = \frac{CB_a}{T - C\lambda} \quad (2.70)$$

CAPÍTULO 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

31

Entonces

$$\chi = \frac{M}{B_a} = \frac{C}{T - C\lambda} \quad (2.71)$$

Esta susceptibilidad tiene una singularidad a $T = C\lambda$. A esta temperatura (y por debajo) se tiene χ infinita mientras que M es finita, esto es posible solo si B_a es igual a cero, lo que indica que existe una magnetización espontánea. De la ecuación anterior se deduce la ley de Curie-Weiss

$$\chi = \frac{C}{T - T_c} \quad (2.72)$$

donde $T_c = C\lambda$ es la llamada temperatura de Curie. La constante λ se puede calcular sustituyendo la constante de Curie $C = \frac{Np^2\mu_B^2}{3K_B}$, entonces

$$\lambda = \frac{T_c}{C} = \frac{3K_B T_c}{Np^2\mu_B^2} = \frac{3K_B T_c}{NJ(J+1)g^2\mu_B^2} \quad (2.73)$$

El ciclo de histéresis es la representación gráfica del comportamiento ferromagnético de un material frente a un campo variable. Al aplicar un campo magnético creciente su magnetización crece desde cero hasta la saturación magnética M_s , en la cual todos los dominios magnéticos se encuentran alineados, obteniendo así la primera curva de magnetización. Después, si se desciende el campo magnético de forma gradual hasta cero, la magnetización no desaparece, presentándose una magnetización remanente M_r , debido a que el reordenamiento de los dominios no es completamente reversible. Si se invierte el campo aplicado se puede anular la magnetización con un campo magnético coercitivo H_c . El resto del ciclo se consigue aumentando de nuevo el campo magnético aplicado.

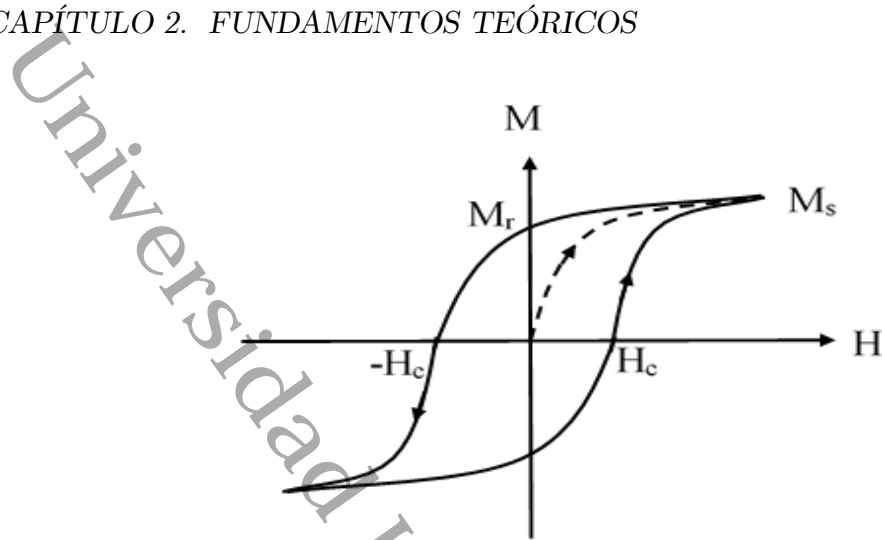


Figura 2.6: Curva de histéresis de un material ferromagnético, magnetización contra campo aplicado H . Inicialmente la magnetización es cero, como se ve en la línea punteada. Al incrementar el campo H , la magnetización M incrementa hasta llegar a la magnetización de saturación M_s , este es el punto donde la magnetización alcanza su valor máximo. Al restaurar a cero el campo, se mantiene una magnetización denominada remanente M_r . Para anular la magnetización se invierte el campo H hasta llegar al campo magnético coercitivo H_c donde la magnetización es cero.

2.6.3. Antiferromagnetismo

En un antiferromagnético los espines se alinean de forma antiparalela dando un momento resultante cero, esto sucede por debajo de la temperatura de Néel T_N . Este es un caso especial de un ferrimagnético en el que la susceptibilidad magnética para $T > T_N$ será

$$\chi = \frac{2CT - 2\mu C^2}{T^2 - (\mu C)^2} = \frac{2C(T - \mu C)}{(T + \mu C)(T - \mu C)} = \frac{2C}{T + \mu C} \quad (2.74)$$

La temperatura de Néel en la aproximación de campo medio es $T_N = \mu C$ obteniendo así

$$\chi = \frac{2C}{T + T_N} \quad (2.75)$$

Los resultados experimentales para la susceptibilidad magnética para $T > T_N$ son de la forma

$$\chi = \frac{2C}{T + \theta} \quad (2.76)$$

Esta es la ley de Curie-Weiss para el antiferromagnetismo.

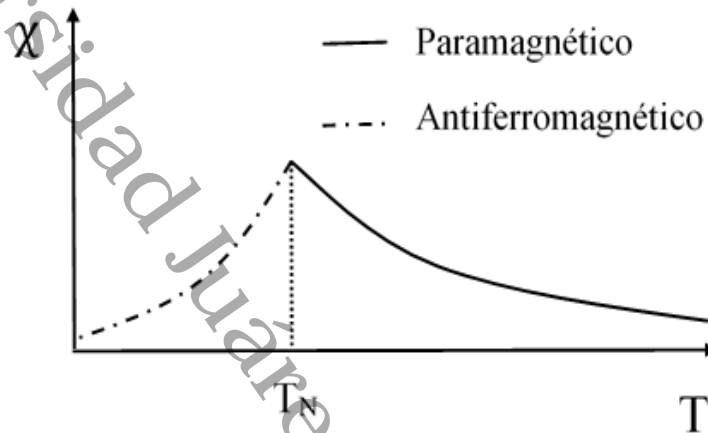


Figura 2.7: Curva de magnetización de un material que presenta una fase paramagnética y una antiferromagnética. La temperatura de Néel T_N es la temperatura a la cual se da el cambio de fase.

Capítulo 3

Metodología experimental

3.1. Síntesis y caracterización estructural mediante difracción de Rayos X

La síntesis se realizó utilizando el método de reacción de estado sólido y se utilizaron los reactivos La_2O_3 (99.99 %), Cr_2O_3 (99.97 %), Mn_2O_3 (99.0 %), Fe_2O_3 (99.0 %), Al_2O_3 (99.5 %), In_2O_3 (99.99 %) y Ga_2O_3 (99.99 %), con composición estequiométrica LaCrO_3 , $\text{La}(\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5})\text{O}_3$, $\text{La}(\text{Cr}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3})\text{O}_3$, $\text{La}(\text{Cr}_{0,25}\text{Mn}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Al}_{0,25})\text{O}_3$, $\text{La}(\text{Cr}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_{0,2}\text{Al}_{0,2}\text{In}_{0,2})\text{O}_3$ y $\text{La}(\text{Cr}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_{0,2}\text{Al}_{0,2}\text{Ga}_{0,2})\text{O}_3$, los cuales son renombrados como LC, LCM, LCMF, LCMFA, LCMFAI y LCMFAG, respectivamente. La muestra base LaCrO_3 se calcinó a $1,000\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h a una velocidad de incremento y descenso de la temperatura de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Para el resto de las muestras se siguió el mismo tratamiento incrementando la temperatura de 100 en 100 $^\circ\text{C}$ hasta obtener la fase sin impurezas, como se observa en la Figura 3.1.

La caracterización estructural de una muestra mediante difracción de rayos X permite abordar la identificación de fases cristalinas tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo. Para la cual se utiliza un difractómetro Bruker D2 Phaser con longitud de onda $\lambda=1.54039\text{ \AA}$, con un barrido de 10° a 80° con tamaño de paso de 0.02° y tiempo de paso de 0.5 s, a un voltaje de 30 Kv con 10 mA de corriente para el tubo emisor.

Los difractogramas obtenidos serán analizados utilizando el software especializado DIFFRAC EVA para la cual se cuenta con la base de datos PDF (Pattern Diffraction File) 2018. Con lo que se determina si se obtuvo la fase deseada y si la muestra contiene impurezas para su posterior tratamiento y refinación Rietveld con el programa GSAS II.

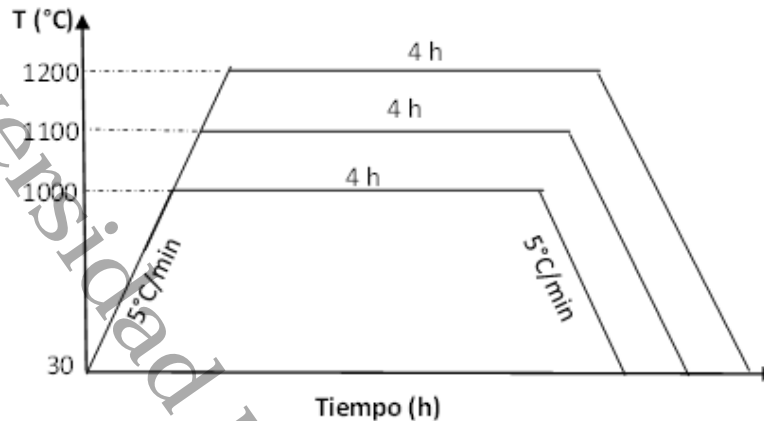


Figura 3.1: Rasgos de temperatura para la síntesis de las cerámicas.

3.2. Medición de propiedades dieléctricas

Para las mediciones dieléctricas se fabrica un pequeño capacitor de placas paralelas con la muestra a medir, para ello primero se toman 0.15 g de muestra los cuales se empastillan y sinterizan a 500 °C, después se lijan las dos caras de la pastilla y se le coloca pintura de plata, para posteriormente introducirse en el horno a 500 °C.

Con el capacitor elaborado, se aplica un campo eléctrico oscilante (campo AC) donde la tensión oscilante es una carga Q almacenada en la muestra. La técnica mide el grado en que la muestra almacena una carga (capacitancia) y el factor de disipación $\tan \delta$ en función de la temperatura y frecuencia.

Las mediciones de capacitancia se realizan a diferentes frecuencias de 1 kHz a 500 kHz en un barrido de temperatura de 300 K a 700 K utilizando un puente LCR (HP-4284A tester).

3.3. Medición de propiedades magnéticas

Las medidas de magnetización en función de la temperatura y magnetización en función de campo aplicado se llevaron a cabo utilizando un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) de un sistema PPMS (Physical Properties Measurement System) de la compañía Quantum Design.

El VSM es un magnetómetro DC cuyas características le conceden una rápida y sensible detención del momento magnético (10^{-6} emu (electromagnetic unit) con

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

36

una frecuencia de adquisición por debajo de 1 Hz). Su funcionamiento consiste básicamente en la detección del voltaje inducido en una bobina que es producido por el cambio de flujo magnético causado por el movimiento vertical oscilante de la muestra.

La función general del VSM es presentar una respuesta cuantitativa de la magnetización (M) y del campo coercitivo (H_c), por medio de la curva de magnetización (M vs H). Con esta técnica la medida del momento magnético depende de variables propias del magnetómetro y de la muestra; en esta última las variables de interés son: la geometría, tamaño, homogeneidad y posición respecto del sistema de bobinas captoras. En el VSM, son muy importantes la densidad de flujo magnético aplicado, el sistema de bobinas captoras y los parámetros de vibración para la muestra: dirección, amplitud y frecuencia. Entre más fuerte y constante sea el campo magnético y más homogénea sea la muestra, más fácil es la adquisición de la señal de momento magnético del material, debido a que se tendrá una señal de mayor amplitud y de mejores prestaciones.



Figura 3.2: Magnetómetro de muestra vibrante PPMS (Physical Properties Measurement System) con capacidad de 10 Teslas de campo magnético aplicado.

3.3.1. Zero Field Cooling (ZFC) y Field Cooling (FC)

Para el estudio magnético es necesario llevar a cabo mediciones de M vs T en dos modos, el ZFC y el FC, descritos a continuación.

Mediciones ZFC: En este tipo de medición, se coloca el material en un campo magnético nulo y luego se enfría gradualmente desde una temperatura alta a una

temperatura baja. Durante este proceso de enfriamiento, las interacciones magnéticas dentro del material tienden a desordenarse. Al alcanzar temperaturas más bajas, cualquier magnetismo residual que pudiera haber estado presente en el material se reduce o anula, lo que resulta en una baja susceptibilidad magnética. Las mediciones ZFC son útiles para estudiar las transiciones magnéticas y la presencia de impurezas magnéticas dentro de un material.

Mediciones FC: En este caso, el material se enfría en presencia de un campo magnético constante ($H_0 = 100$ Oe). Al igual que en las mediciones ZFC, el enfriamiento desordena las interacciones magnéticas en el material. Sin embargo, en este caso, el campo magnético aplicado durante el enfriamiento puede alinear las regiones magnéticas en cierta medida. Esto puede llevar a una magnetización residual más alta en comparación con las mediciones ZFC, ya que parte del magnetismo puede quedar atrapado debido a la influencia del campo magnético.

Ambos tipos de mediciones (ZFC y FC) proporcionan información valiosa sobre las propiedades magnéticas y el comportamiento de los materiales a diferentes temperaturas y campos magnéticos. Estos experimentos son particularmente útiles para estudiar fenómenos como las transiciones de fase magnéticas, la presencia de momentos magnéticos, la susceptibilidad magnética en función de la temperatura y otros aspectos relacionados con la magnetización de los materiales.

3.4. Medición de la capacidad calorífica (C_P) vs T

Para la medición de la capacidad calorífica C_P se utiliza el sistema PPMS, el cual proporciona información acerca de las propiedades electrónicas, de la red y magnéticas de los materiales.

En cuanto a la preparación de la muestra sólida, esta debe tener geometría plana, una masa de 1 a 200 mg, y con dimensiones inferiores a la plataforma a la que se fija mediante una grasa. Para evitar otros contactos térmicos que no sean aquellos debidos a los hilos de Au-Pd (con los que trabaja el equipo), se realiza un alto vacío en la cámara, inferior a 0.1 mTorr.

En esta opción del PPMS se mide la capacidad calorífica a presión constante, $C_P = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_P$ empleando un potenciómetro que aporta calor con un ciclo rectangular de potencia (un periodo t_0 de calentamiento constante P_0 seguido por un tiempo sin aporte de calor) y dos termómetros acoplados a la plataforma, $T(t)$, y del disco portamuestras, T_b , que sincrónicamente, miden la evolución temporal de sus temperaturas (véase Figura 3.3).

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

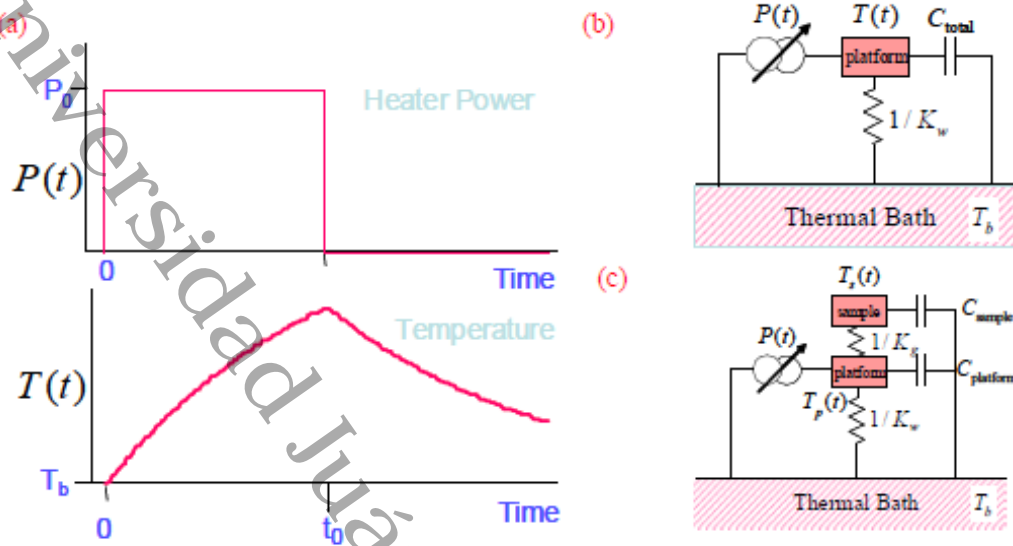


Figura 3.3: Esquema de la determinación de la capacidad calorífica.

Hay dos modelos para determinar la capacidad calorífica, el primero es el llamado modelo simple (Figura 3.3 b), en el que se asume que la muestra y la plataforma están en buen contacto térmico entre sí y están a la misma temperatura durante la medición, este modelo está descrito por la ecuación

$$C_{total} \frac{dT}{dt} = -K_w(T - T_b) + P(t) \tag{3.1}$$

donde C_{total} es la capacidad calorífica de la muestra y de la plataforma, es la conductividad de los hilos, T_b la temperatura del baño y $P(t)$ la potencia aplicada por el calentador.

El segundo modelo, el 2-tau (Figura 3.3 c), toma en cuenta que la muestra y la plataforma se encuentran a una temperatura distinta y considera el flujo de calor entre ellas, este modelo es descrito por las ecuaciones

$$C_{muestra} \frac{dT_s(t)}{dt} = -K_g(T_s(t) - T_p(t)) \tag{3.2}$$

$$C_{plataforma} \frac{dT_p(t)}{dt} = P(t) - K_w(T_s(t) - T_b) + K_g(T_s(t) - T_p(t)) \tag{3.3}$$

donde K_g es la conductividad de la grasa, $T_s(t)$ la temperatura de la muestra y $T_p(t)$ la temperatura de la plataforma.

Al realizar las mediciones de capacidad calorífica es importante complementar la información obtenida con los datos ya conocidos de la muestra, como la masa, el peso molecular, etc. Así, el sistema determina no sólo la capacidad calorífica, con una resolución de hasta 10 nJ/K, sino que puede calcular magnitudes derivadas como: calores específicos (masa molar) o temperaturas de Debye [49].

3.5. Cálculo de ΔS vs T para cada composición

Un sistema que absorbe una cantidad infinitesimal de calor dQ durante un proceso reversible, tiene una variación de entropía

$$dS = \frac{dQ}{T} = C_P \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P} \quad (3.4)$$

Con esta ecuación se calcula la variación de la entropía desde un estado de referencia con temperatura T_0 y presión P_0 hasta un estado cualquiera con T y P . Integrando la ecuación anterior, se obtiene [50]

$$\Delta S = C_P \ln \frac{T}{T_0} - nR \ln \frac{P}{P_0} \quad (3.5)$$

Experimentalmente se trabaja con procesos isobáricos (con $P = P_0 = cte$) para el cálculo de ΔS , simplificando así la ecuación a

$$\Delta S = C_P \ln \frac{T}{T_0} \quad (3.6)$$

ΔS se calcula para todas las muestras para estudiar cómo influye el incremento de cationes en el aumento o disminución de la entropía del sistema.

Capítulo 4

Resultados y discusión

En este capítulo se abordan los resultados obtenidos de la síntesis de las cerámicas de alta entropía, así como el análisis estructural de las muestras y discusión sobre sus propiedades dieléctricas y magnéticas.

4.1. Síntesis de las cerámicas y evolución estructural

Como primer paso en la obtención de las muestras, se sintetizó la perovskita base LaCrO_3 , para lo cual se realizaron 4 calcinaciones a $1,000\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h y una velocidad de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ de incremento y descenso. Seguido de la caracterización por Difracción de Rayos X (DRX) con lo que se determinó la obtención de la fase Pnma sin impurezas, como se aprecia en la Figura 4.6.

Posteriormente se realizaron las muestras $\text{La}(\text{CrMn})\text{O}_3$, $\text{La}(\text{CrMnFe})\text{O}_3$ con calcinaciones a $1,000\text{ }^\circ\text{C}$, con las cuales se obtuvo la fase Pnma con algunas impurezas de Cr_3O_8 , LaCrO_4 y Mn_2O_4 . Para reducir y eliminar estas impurezas se incrementó la temperatura a $1,100\text{ }^\circ\text{C}$ en dos tratamientos térmicos, y después a $1,200\text{ }^\circ\text{C}$ dos veces más, tal como lo revela el difractograma de rayos X en las Figuras 4.1 y 4.2, las impurezas desaparecen a $1,200\text{ }^\circ\text{C}$.

En las muestras $\text{La}(\text{CrMnFeAl})\text{O}_3$, $\text{La}(\text{CrMnFeAlIn})\text{O}_3$ y $\text{La}(\text{CrMnFeAlGa})\text{O}_3$ se procedió de la misma manera, 4 calcinaciones iniciales a $1,000\text{ }^\circ\text{C}$ e incrementando la temperatura de 100 en $100\text{ }^\circ\text{C}$ hasta obtener la fase Pnma sin impurezas. En las Figuras 4.3 y 4.5 se aprecia como al incrementar la temperatura las impurezas en $\text{La}(\text{CrMnFeAl})\text{O}_3$ y $\text{La}(\text{CrMnFeAlGa})\text{O}_3$ disminuyen hasta desaparecer.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

41

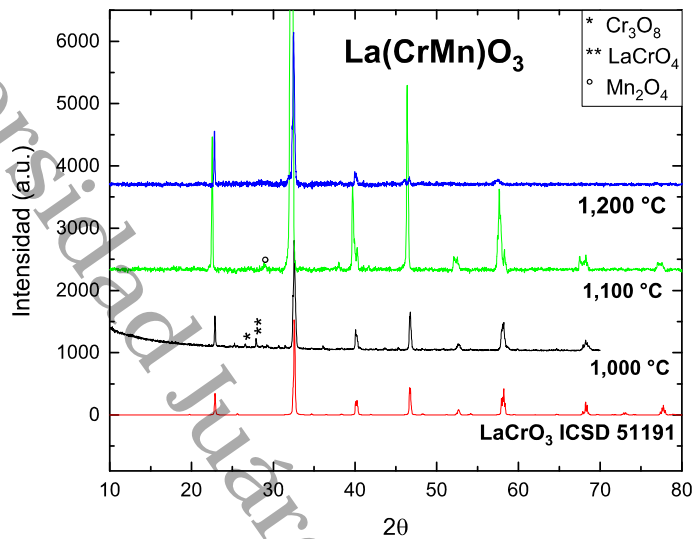


Figura 4.1: Patrones de difracción del $\text{La}(\text{CrMn})\text{O}_3$ en los diferentes tratamientos térmicos.

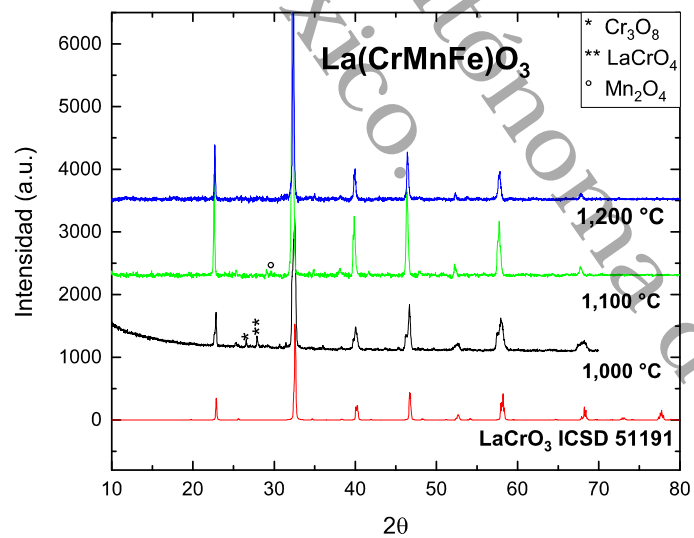


Figura 4.2: Patrones de difracción del $\text{La}(\text{CrMnFe})\text{O}_3$ en los diferentes tratamientos térmicos.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

42

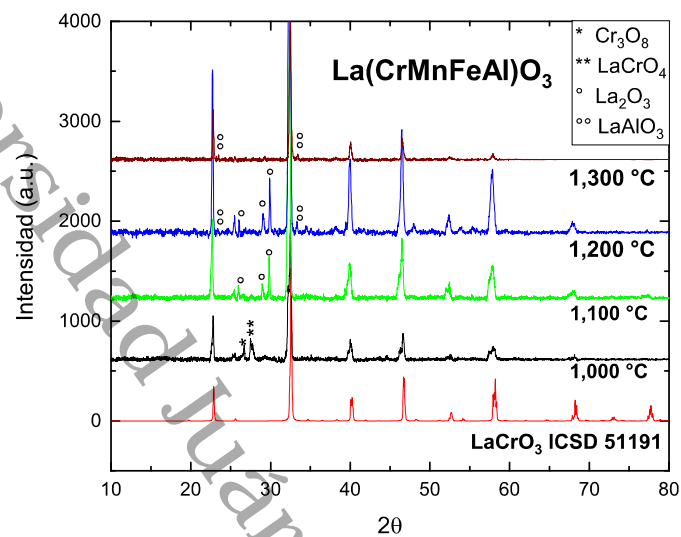


Figura 4.3: Patrones de difracción del $\text{La}(\text{CrMnFeAl})\text{O}_3$ en los diferentes tratamientos térmicos.

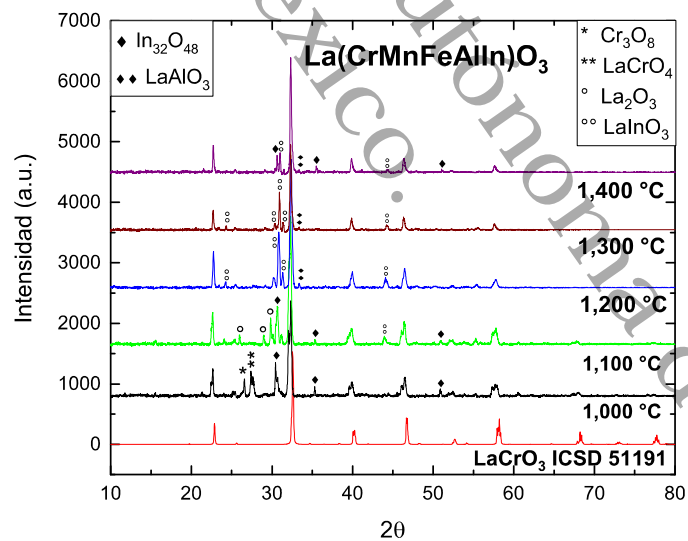


Figura 4.4: Patrones de difracción del $\text{La}(\text{CrMnFeAlIn})\text{O}_3$ en los diferentes tratamientos térmicos.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

43

En el caso de $\text{La}(\text{CrMnFeAlIn})\text{O}_3$ las impurezas disminuyen pero sin desaparecer (ver Figura 4.4), eso se debe a que el radio iónico del In_{VI}^{3+} en coordinación VI es de 0.80 Å mientras el radio iónico promedio de Cr_{VI}^{3+} , Mn_{VI}^{3+} , Fe_{VI}^{3+} y Al_{VI}^{3+} en la misma coordinación es de 0.59 Å, mientras que el radio iónico de Ga_{VI}^{3+} es de 0.62 Å, por lo que este último si puede ocupar el sitio B de la perovskita como se muestra en la Figura 4.5.

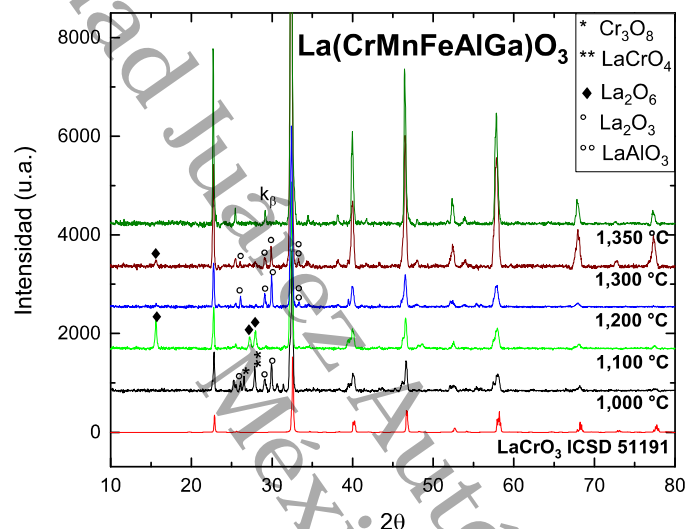


Figura 4.5: Patrones de difracción del $\text{La}(\text{CrMnFeAlGa})\text{O}_3$ en los diferentes tratamientos térmicos.

Las muestras ya sin impurezas se presentan en la Figura 4.6, en a) se muestran los patrones de difracción de rayos X de las muestras LC, LCM, LCMF, LCMFA y LCMFAG, respectivamente. La fase pura se logró a 1000 °C para LC, 1200 °C para LCM y LCMF, 1300 °C para LCMFA y 1350 °C para muestra LCMFAG. A modo de comparación, el patrón DRX que muestra los diferentes planos cristalográficos de LaCrO_3 (ICSD # 61191) se muestra en la parte inferior de la Figura 4.6 a). La sustitución equimolar de los diferentes cationes en el sitio Cr produce un desplazamiento de los picos de difracción como se ve claramente en los planos de red (202) y (040) en el recuadro de la Figura 4.6 a).

En la Figura 4.6 a) se observa un pequeño pico correspondiente a k_β de difracción de rayos X, para calcular el ángulo correspondiente donde se encuentra la k_β se utiliza la ecuación $\theta_\beta = \arcsen[(\lambda_\beta/\lambda_\alpha)\text{sen}\theta_\alpha]$ donde $\lambda_\alpha=1.54056$ Å, $\lambda_\beta=1.39222$ Å para el

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

44

tubo emisor a base de Cu, y θ_α es el pico más intenso del patrón de difracción. Entonces, para $2\theta_\alpha=32.42$ se obtiene $2\theta_\beta=29.22$.

A los picos de difracción en todas las muestras se les realizó el refinamiento Rietveld asumiendo una estructura distorsionada de perovskita ortorrómbica con un grupo espacial Pnma. Como ejemplo, la Figura 4.6 b) y c) muestran el ajuste de Rietveld para $\text{La}(\text{CrMnFe})\text{O}_3$ y $\text{La}(\text{CrMnFeAlGa})\text{O}_3$ respectivamente. Los datos cristalográficos del refinamiento final, así como el conjunto correspondiente de factores de confiabilidad (R_{wp} , R_{exp} y χ^2) se presentan para todas las muestras en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1: Parámetros de red y posición atómica de las cerámicas.

		LaCrO_3	$\text{La}(\text{CrMn})\text{O}_3$	$\text{La}(\text{CrMnFe})\text{O}_3$	$\text{La}(\text{CrMnFeAl})\text{O}_3$	$\text{La}(\text{CrMnFeAlGa})\text{O}_3$
a(Å)		5.4796(1)	5.4874(7)	5.5175(0)	5.5031(0)	5.4998(0)
b(Å)		7.7617(9)	7.7764(9)	7.8137(1)	7.8165(8)	7.8071(0)
c(Å)		5.5151(9)	5.5240(6)	5.5342(2)	5.5322(1)	5.5261(0)
V(Å ³)		234.57	235.73	238.59	237.96	237.27
La	x	0.0173(4)	0.0168(6)	0.0215(4)	0.0202(1)	0.0202(5)
	y	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
	z	-0.0040(7)	-0.0003(2)	-0.0043(9)	-0.0026(8)	-0.0094(7)
M	x	0	0	0	0	0
	y	0	0	0	0	0
	z	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
O(1)	x	0.4929(6)	0.4991(5)	0.4866(3)	0.5044(9)	0.4972(4)
	y	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
	z	0.0708(2)	0.0846(9)	0.0666(2)	0.0447(4)	0.0409(7)
O(2)	x	0.2113(4)	0.2189(9)	0.2312(0)	0.2045(3)	0.2360(0)
	y	0.5317(9)	0.5278(0)	0.5336(7)	0.5316(5)	0.5080(0)
	z	0.2222(7)	0.2214(6)	0.2302(6)	0.2920(1)	0.2930(0)
R_{wp} (%)		6.16	6.50	5.46	7.79	7.80
R_{exp} (%)		4.37	4.31	4.68	4.63	4.27
χ^2 (%)		1.98	2.27	1.36	2.83	3.33

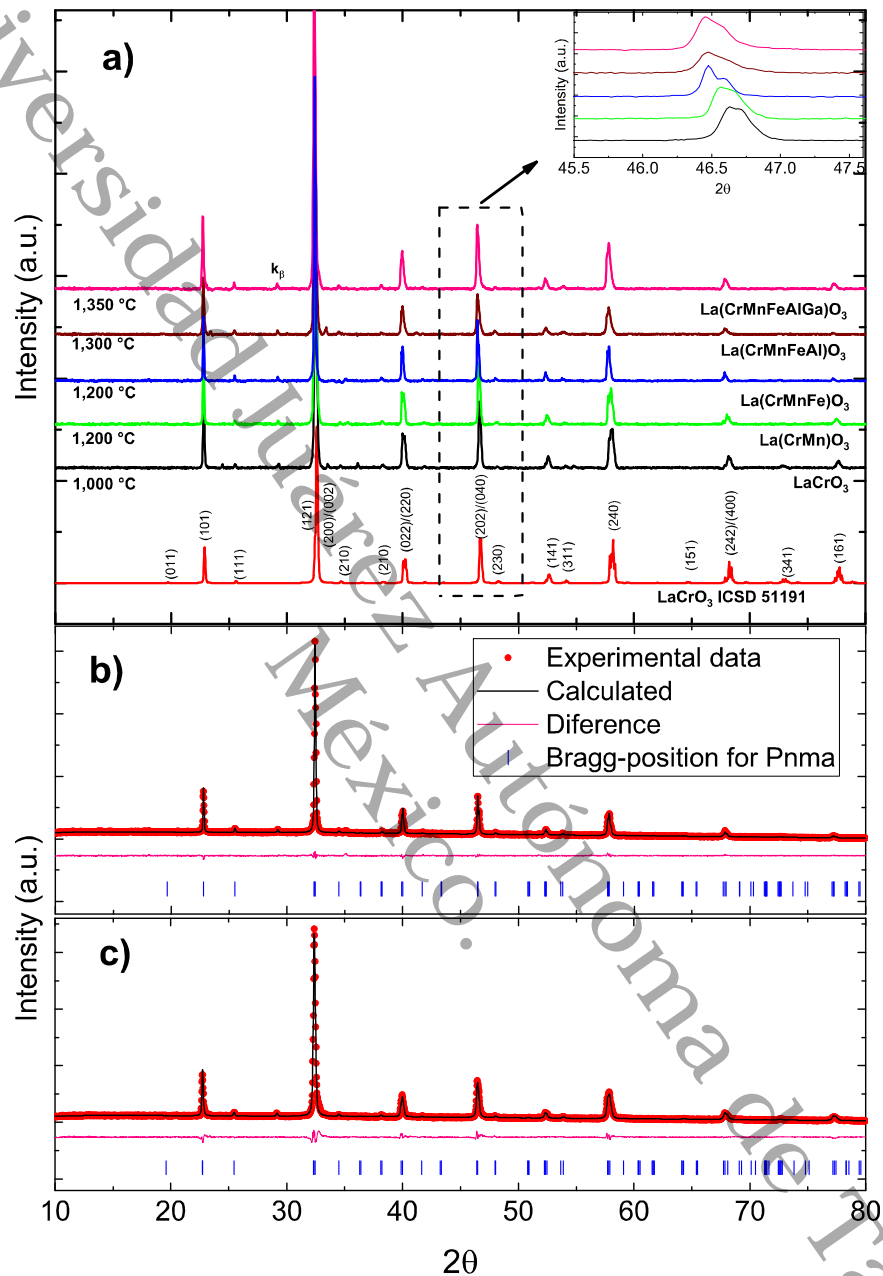


Figura 4.6: a) Patrones de difracción de las muestras de LaCrO_3 dopado con metales de transición (Mn, Fe, Al) y un semimetal (Ga); b) Rietveld de $\text{La}(\text{CrMnFe})\text{O}_3$; c) Rietveld de $\text{La}(\text{CrMnFeAlGa})\text{O}_3$.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

46

Los parámetros de red que se obtuvieron del refinamiento Rietveld para LaCrO_3 son: $a=5.4796(8)$ Å, $b=7.7617(9)$ Å y $c=5.5151(9)$ Å, los cuales están de acuerdo con los reportados por otros autores [51]-[53]. En la Figura 4.7 a) se observa que el Mn y Fe en composiciones equimolares aumentan los parámetros de red hasta $a=5.5175(0)$ Å, $b=7.8137(1)$ Å, y $c=5.5342(2)$ Å en LCMF para finalmente disminuir levemente hasta $a=5.4997(9)$ Å, $b=7.8165(8)$ Å y $c=5.5322(1)$ Å para LCMFA, y $a=5.4998(8)$ Å, $b=7.8071(0)$ Å, $c=5.5261(0)$ Å para LCMFAG. A su vez, el aumento isotrópico de los parámetros de red aumenta el volumen de la celda de 234.57 Å³ para LaCrO_3 hasta 238.59 Å³ para LCMF (un incremento de 1.7%), y luego disminuye ligeramente a 237.96 y 237.27 Å³ para LCMFA y LCMFAG, respectivamente. La tendencia de ambos parámetros, con el aumento del desorden catiónico en el sitio M en el entorno octaédrico de MO_6 , se aprecia mejor en la Figura 4.7 b).

El aumento del volumen de la celda unitaria asociado con el aumento del desorden catiónico en el sitio M corresponde bien con los radios iónicos de los cationes del huésped. Para LCM, el radio iónico efectivo de Mn^{3+} (0.645 Å) es mayor que el de Cr^{3+} (0.615 Å, 4.8% menor que Mn^{3+}) con coordinación VI. En LCMF dos situaciones pueden estar explicando el aumento del volumen de la celda, el primer escenario sugiere que el estado químico Fe^{3+} (0.645 Å) y Fe^{2+} (0.67 Å) con alto espín están presentes en el entorno octaédrico, y el segundo es que el Fe^{3+} (0.645 Å) induce dos tipos de estado químico de manganeso; es decir, Mn^{3+} (0.645 Å) con espín alto y Mn^{2+} (0.67 Å) con espín bajo, estos estados de oxidación se pueden corroborar con estudios de XPS. Teniendo en cuenta que el volumen disminuye ligeramente de 238.59 Å³ para LCMF a 237.96 Å³ y 237.27 Å³ con la sustitución de Cr (0.615 Å) por Al (0.535 Å) y Ga (0.62 Å), este comportamiento es inconsistente ya que el Al tiene un radio iónico más pequeño y el Ga casi igual con respecto al catión Cr. Para obtener una comprensión más precisa de este comportamiento, la longitud de enlace entre los cationes metálicos M y los oxígenos que lo rodean, el ángulo de enlace y la inclinación del enlace (tilting) se extrajeron del refinamiento de Rietveld y se enumeran en la Tabla 4.2. El efecto de la sustitución equimolar de los cationes M = Al, Mn, Fe, Al y Ga en el entorno octaédrico de MO_6 con esos parámetros internos se puede ver mejor en la Figura 4.7 b). Allí, se observa que mientras las longitudes de los enlaces apicales, M-O(1) permanecen sin cambios, las longitudes de los enlaces ecuatoriales, M-O(2) aumentan notablemente al introducir Al y Ga, ver Figura 4.7 b).

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

47

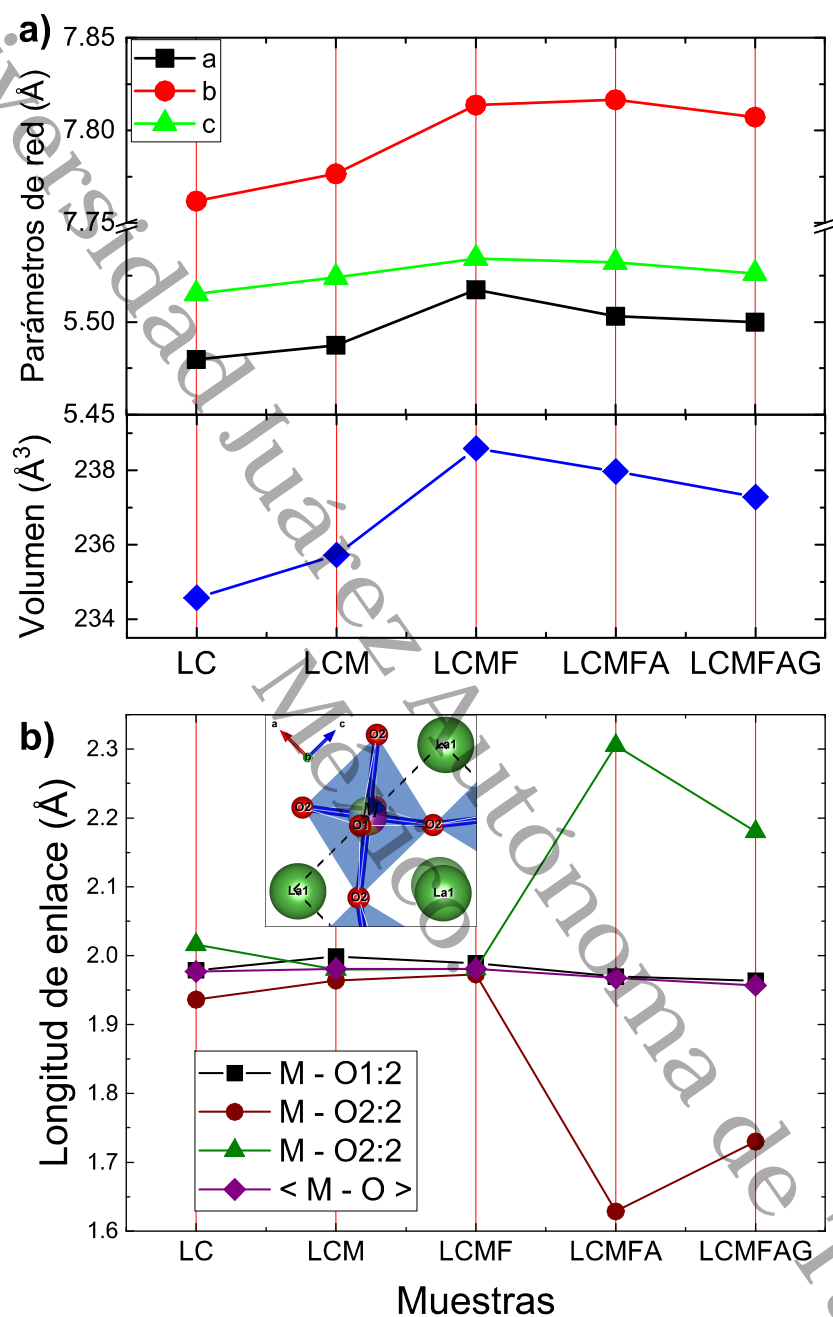


Figura 4.7: a) Parámetros de red y volumen de las muestras; b) Longitud de enlace del octaedro MO₆, el cual se presenta en el recuadro.

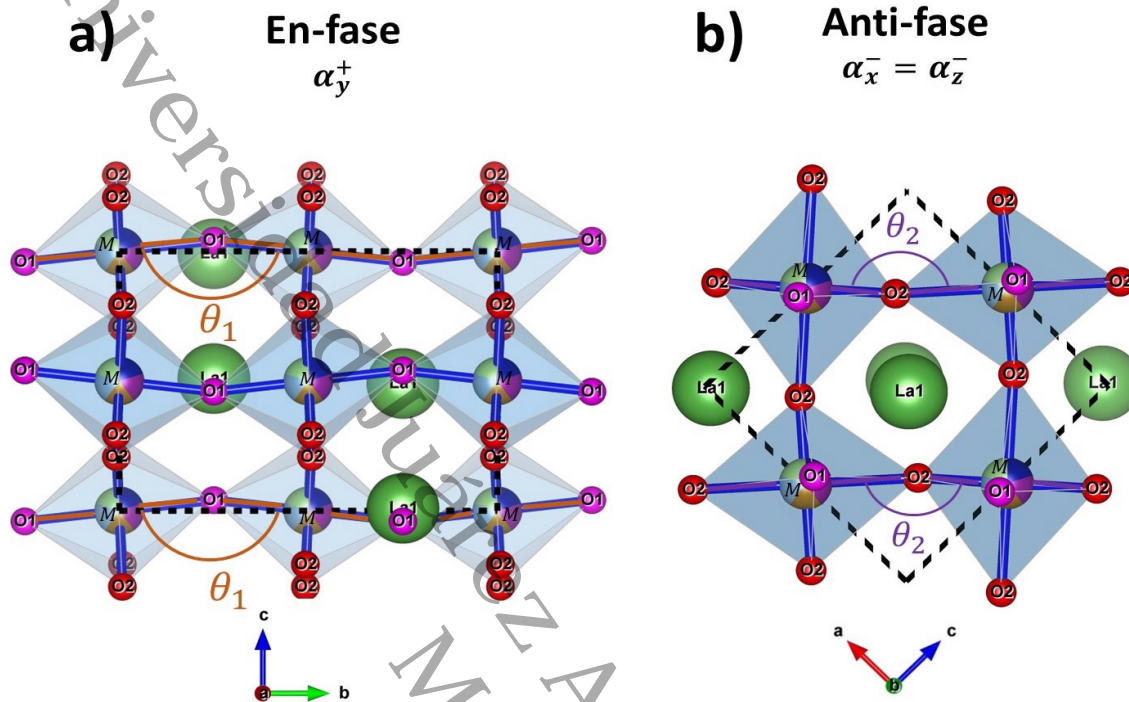


Figura 4.8: Estructura ortorrómbica de la perovskita LaMO_3 ($M = \text{Cr, Mn, Fe, Al}$ y Ga). a) En-fase α_y^+ y b) Anti-fase $\alpha_x^- = \alpha_z^-$.

Tabla 4.2: Longitud de enlace, longitud promedio y ángulo de enlace.

	LaCrO_3	$\text{La}(\text{CrMn})\text{O}_3$	$\text{La}(\text{CrMnFe})\text{O}_3$	$\text{La}(\text{CrMnFeAl})\text{O}_3$	$\text{La}(\text{CrMnFeAlGa})\text{O}_3$
M - O1:2	1.979(7)	1.999(6)	1.969(2)	1.969(8)	1.964(9)
M - O2:2	1.936(0)	1.964(2)	1.875(9)	1.628(5)	1.73(5)
M - O2:2	2.016(3)	1.980(2)	2.118(6)	2.305(3)	2.18(5)
$\langle M - \text{O}2 \rangle$	1.796	1.972	1.977	1.966	1.960
$\langle M - \text{O} \rangle$	1.977	1.981	1.987	1.967	1.967
$\theta_1 : \text{M-O}(1)\text{-M}$	157.13(0)	152.93(8)	158.20(7)	165.49(1)	166.73(7)
$\theta_2 : \text{M-O}(2)\text{-M}$	159.16(9)	161.50(0)	162.35(6)	165.07(9)	172(4)
$\varphi_1 [010]$	13.91	16.42	13.27	8.86	8.1
$\varphi_2 [101]$	12.79	11.35	10.83	9.15	4.65

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

49

El aumento de la longitud de enlace M-O en particular explica el aumento notorio de los parámetros de la red a y b . La longitud del enlace se extiende a lo largo del eje b en la celda unitaria (ver Figura 4.8). Se infiere el desarrollo de una posible hibridación en las direcciones ecuatoriales dentro del octaedro MO_6 siendo responsable del aumento en el volumen de la celda hasta LCMF, para después disminuir con el Al y Ga. Este hecho sugiere que el aumento del volumen es independiente del radio iónico de los cationes en los últimos compuestos LCMFA y LCMFAG. Además, en varios sistemas de perovskita RMO_3 con $M = Ti, Mn, Cr, Fe, Ga, Ni, Co$ y V , se ha demostrado que las longitudes de enlace promedio $\langle M-O \rangle$ permanecen sin cambios manteniendo un octaedro MO_6 rígido [54]-[57]. En este trabajo, el promedio $\langle M-O \rangle$ aumenta ligeramente de 1.977 Å para $LaCrO_3$ hasta 1.987 Å para LCMF y posteriormente disminuye a 1.967 Å para LCMFA y LCMFAG, como se aprecia en la Tabla 4.2. Este comportamiento está en sintonía con el comportamiento de los parámetros de red presentes en la Figura 4.7 a). La adición de Al^{3+} en LCMFA disminuye ligeramente la longitud promedio del enlace $\langle M-O \rangle$ como se observó en los compuestos $YCr_{1-x}Al_xO_3$ [56].

La Figura 4.9 muestra los ángulos de enlace M-O-M (θ_1 y θ_2) y la inclinación octaédrica (φ_1 y φ_2) en fase y antifase a lo largo de las direcciones [010] y [101]. Los ángulos de inclinación en ambas direcciones se calculan utilizando las expresiones [58]:

$$\varphi_1 = \cos^{-1} \sqrt{\frac{2 - 2 \cos \theta_1}{5 + \cos \theta_1}} \quad (4.1)$$

$$\varphi_2 = \cos^{-1} \sqrt{\frac{1 - 3 \cos \theta_2}{4}} \quad (4.2)$$

Los valores obtenidos se tabulan en la Tabla 4.2, y para observar con claridad el comportamiento del ángulo de inclinación a medida que se introducen los cationes M equimolares se grafican en la Figura 4.9. Los valores de la inclinación (tilting) son menores en la dirección [010] que en la dirección [101]. Además, se observa que el ángulo de inclinación alcanza un máximo en la configuración en fase para el compuesto LCM.

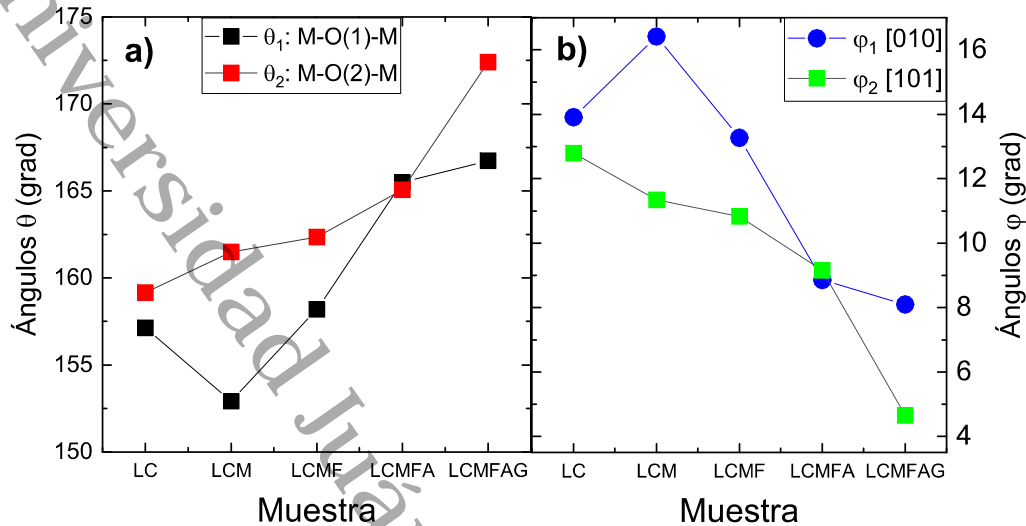


Figura 4.9: a) ángulos de enlace $\theta_1 = \text{M-O(1)-M}$ y $\theta_2 = \text{M-O(2)-M}$; b) inclinación octaédrica (φ_1 y φ_2) en fase y antifase en las direcciones [010] y [101].

4.2. Morfología y composición (SEM y EDX)

El efecto del aumento progresivo de las sustituciones de cationes M en la morfología y el tamaño de las partículas se presenta a bajos aumentos (5000 X) y altos (10000 X) como un conjunto completo de micrografías SEM en la Figura 4.10. Granos equiaxiales con porosidad relativa y un tamaño de partícula predominante entre 0.3 y 0.6 μm se muestra en las micrografías 1 a-b-c) para la matriz de LaCrO_3 . La introducción de Mn en proporción equimolar (0.5:0.5) produce una combinación de granos equiaxiales y redondeados con poca conectividad entre ellos, y un aumento en el tamaño de partícula de hasta 2.16 μm como se observa en las micrografías 2 a-b-c). Partículas redondeadas y ligeramente alargadas con mayor conectividad, así como una disminución en el tamaño de partícula de alrededor de 1.37 μm se forman cuando el Fe se solubiliza junto con Cr y Mn en una relación equimolar de 0.33:0.33:0.33 (visto en micrografías 3 a-b-c). La solubilización de Al y Ga junto con Cr, Mn y Fe en proporciones equimolares produce partículas equiaxiales en LCMFA siendo más alargadas para LCMFAG con una mayor conectividad entre ellas como se muestra en las micrografías de 4 a-b-c) y 5 a-b-c). Además, el tamaño de partícula disminuye ligeramente a 1.32 μm en LCMFA y luego aumenta hasta 1.9 μm para LCMFAG.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

51

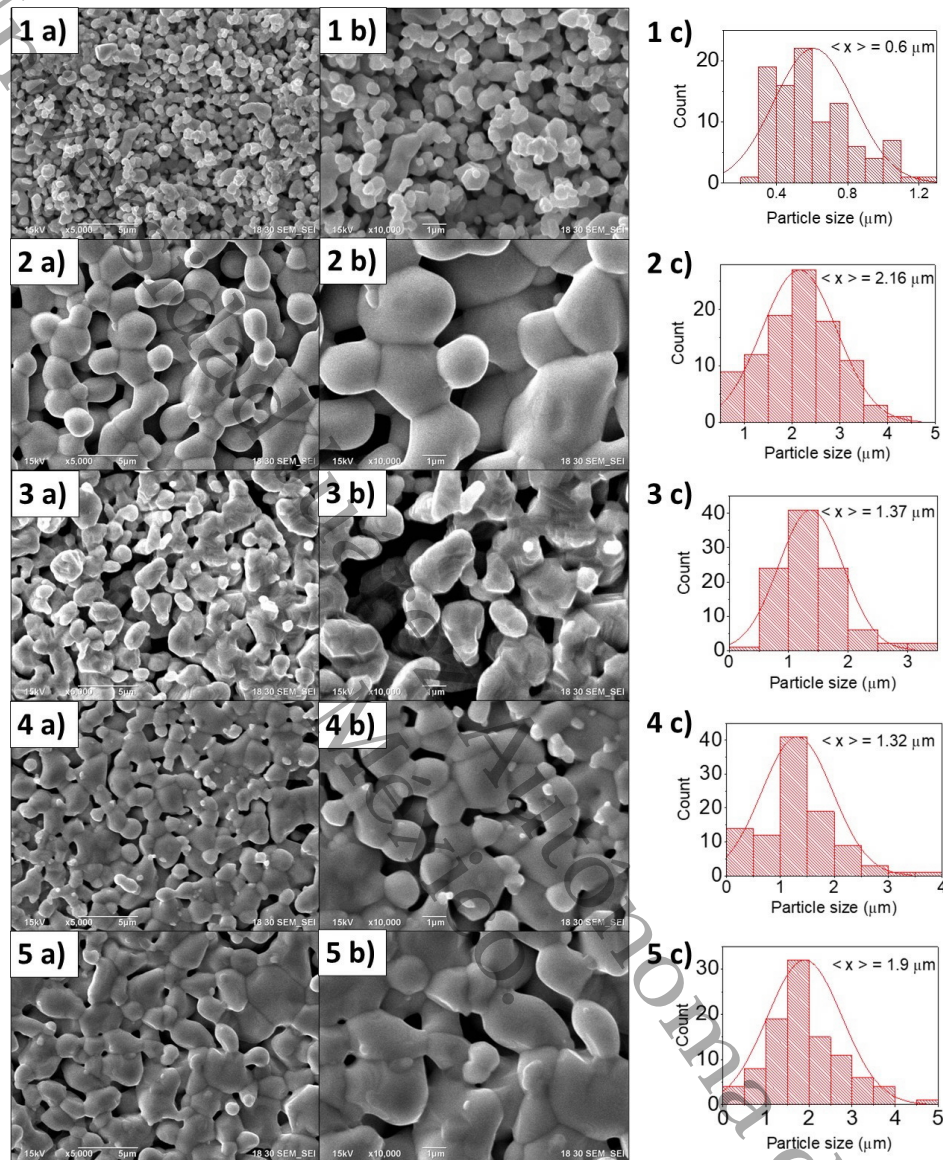


Figura 4.10: Micrografías SEM a 5000 X y 1000 X para los compuestos cerámicos LC, LCM, LCMF, CLMFA y LCMFAG, y la distribución del tamaño de partícula para cada composición.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

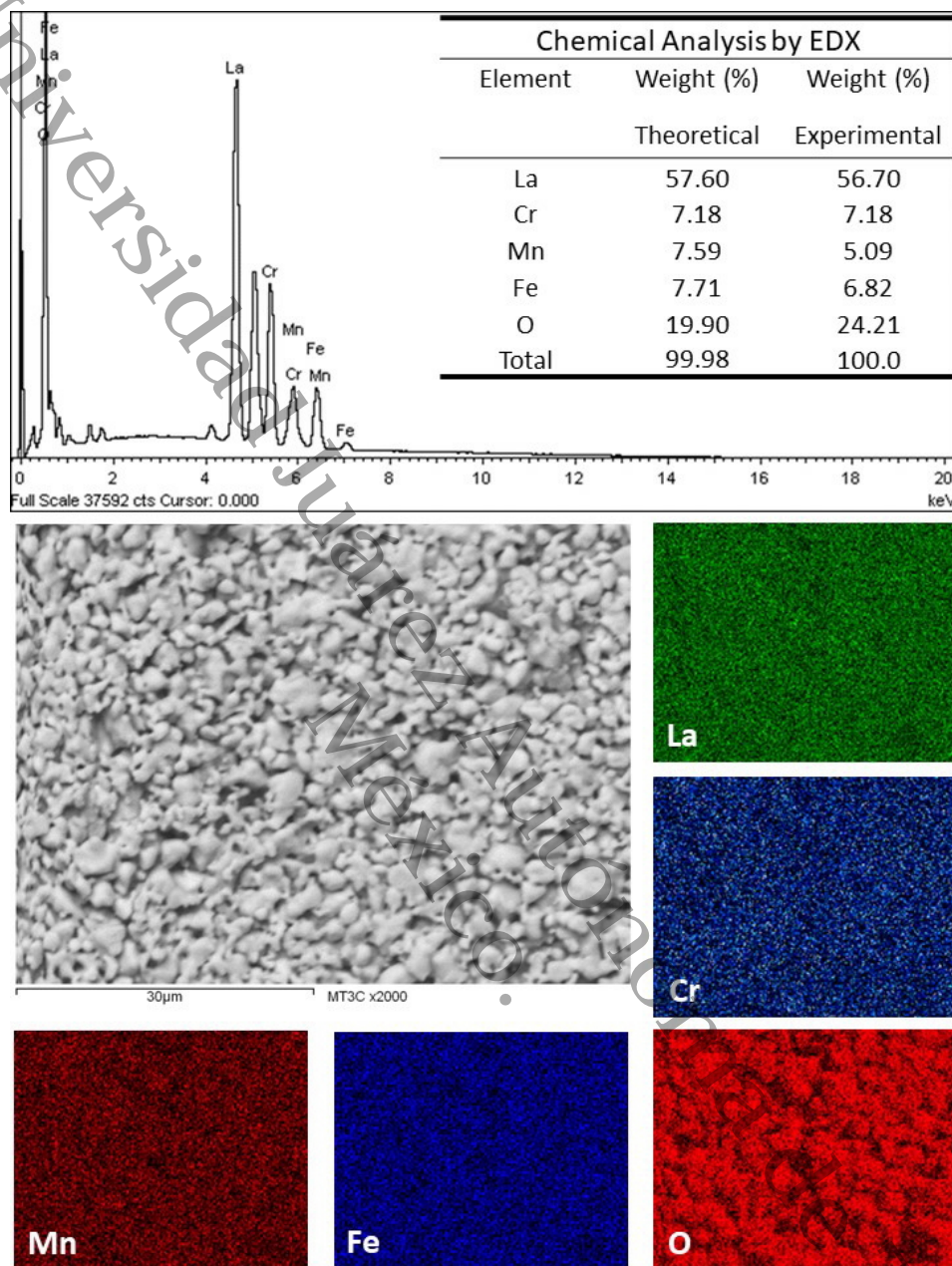


Figura 4.11: Mapeo elemental de superficie microestructural que muestra los elementos correspondientes para $\text{LaCr}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{O}_3$ (LCMF). La tabla muestra el porcentaje de peso elemental teórico y experimental.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

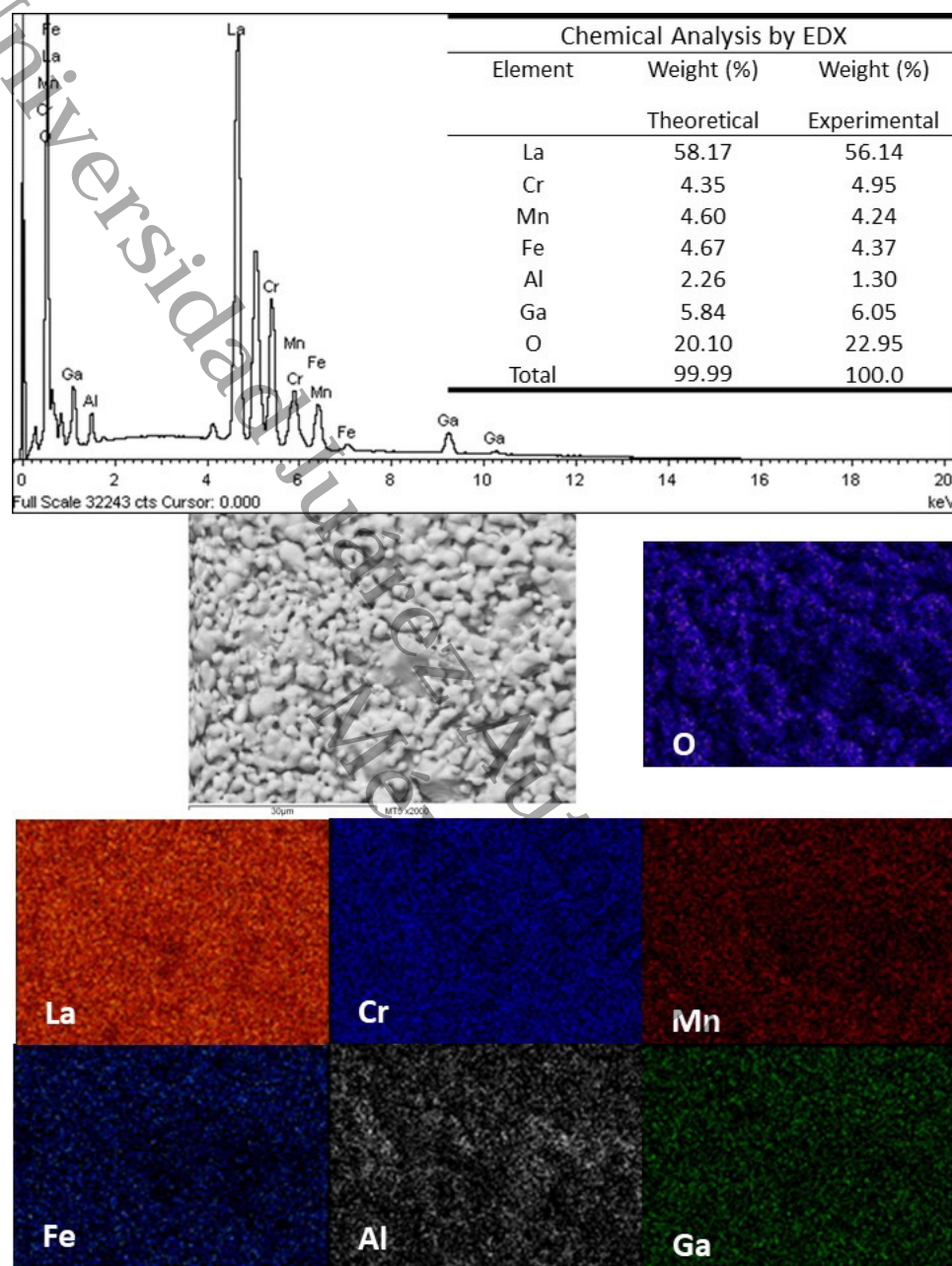


Figura 4.12: Mapeo elemental de superficie microestructural que muestra los elementos correspondientes para $\text{LaCr}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_{0,2}\text{Al}_{0,2}\text{Ga}_{0,2}\text{O}_3$ (LCMEAG). La tabla muestra el porcentaje de peso elemental teórico y experimental.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

54

Para investigar la distribución y la homogeneidad de los elementos químicos, se realizó la espectroscopia de rayos X (EDX) y el mapeo elemental de exploración de superficie en la muestra de entropía media LCMF (Figura 4.11) y en la de alta entropía LCMFAG (Figura 4.12). El análisis demuestra que todos los elementos se distribuyen uniformemente sin ninguna segregación o aglomeración en forma de racimo o precipitados. Las composiciones de porcentaje de peso molar teóricas y experimentales enumeradas en los recuadros de las Figuras 4.11 y 4.12 muestran que están dentro de los rangos estequiométricos considerando la precisión de la técnica EDX. Estos resultados indican que se obtuvieron muestras homogéneas y sin impurezas.

4.3. Mediciones dieléctricas

Esta sección analiza y discute el espectro dieléctrico para el conjunto de muestras sinterizadas. Las mediciones de capacitancia y pérdidas dieléctricas $\tan \delta$ se realizaron como función de la frecuencia de 1 kHz a 500 kHz en un barrido de temperatura de 300 K a 700 K utilizando un puente LCR (HP-4284A tester) con un pequeño capacitor con las dimensiones indicadas en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3: Dimensiones de los capacitores.

Muestras	Diámetro (mm)	Espesor (mm)	Masa (g)
LaCrO ₃	6.0	1.1	0.1067
La(CrMn)O ₃	5.9	0.8	0.0881
La(CrMnFe)O ₃	5.7	0.9	0.0972
La(CrMnFeAl)O ₃	5.5	1.2	0.1499
La(CrMnFeAlGa)O ₃	5.75	1.2	0.1471

En la Figura 4.13 se muestra la parte real de la constante dieléctrica (ϵ') y la pérdida dieléctrica ($\tan \delta$) desde temperatura ambiente hasta 700 K en el rango de frecuencia de 1 kHz a 500 kHz. Se observa un aumento monótono de ϵ' desde temperatura ambiente hasta 700 K para LC, LCM, LCMF y LCMFA, mientras que mostró un comportamiento completamente diferente para el compuesto de alta entropía LCMFAG. El desarrollo de un pico para toda la gama de frecuencias analizadas a unos 500 K es la característica principal del último compuesto de alta entropía. Por otro lado, las pérdidas dieléctricas aumentan gradualmente con la temperatura, y muestran un comportamiento muy similar para todas las muestras con una dispersión de frecuencia apreciable por encima de 450 K.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

55

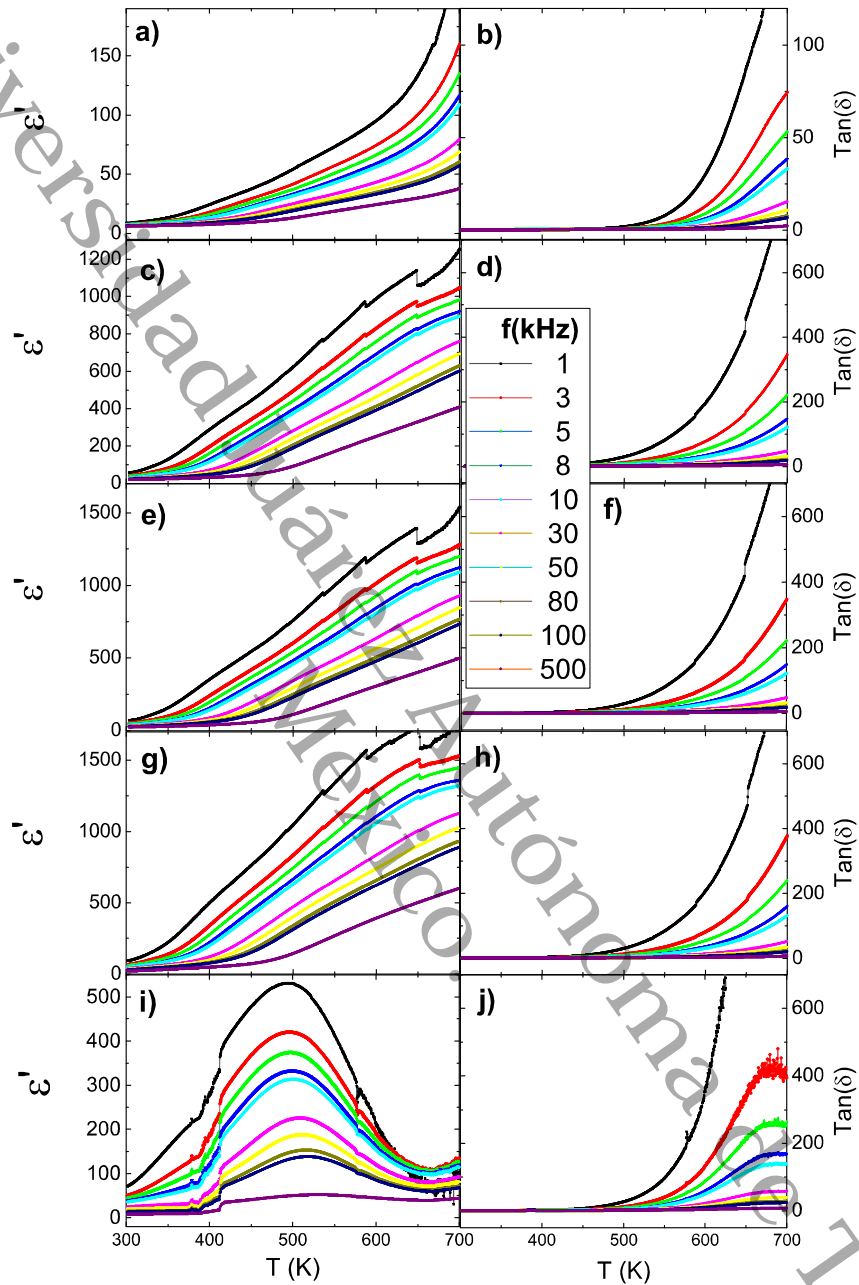


Figura 4.13: Constante dieléctrica (ϵ') y pérdida dieléctrica ($\text{Tan}\delta$) como función de la temperatura a diferentes frecuencias para los compuestos cerámicos LC (a y b), LCM (c y d), LCMF (e y f), LCMFA (g y h) y LCMFAG (i y j).

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

56

El efecto del aumento del desorden catiónico sobre la magnitud de la constante dieléctrica a 300, 400 y 500 K a 1 y 10 kHz se muestra en la Tabla 4.4 y en la Figura 4.14. Allí se puede notar un incremento de ϵ' con el aumento de los cationes hasta LCMFA para después disminuir con el compuesto de alta entropía LCMFAG, mientras que ϵ' disminuye con el aumento de la frecuencia para todas las cerámicas.

Tabla 4.4: Constante dieléctrica ϵ' a 1 y 10 kHz.

Muestras	1 kHz			10 kHz		
	300 K	400 K	500 K	300 K	400 K	500 K
LC	8.6882	24.4041	54.0054	7.2405	13.2800	31.7134
LCM	57.9715	288.1362	621.7240	31.6943	116.3859	374.8779
LCMF	71.0005	351.3091	758.5164	38.8822	141.6743	457.3515
LCMFA	93.3996	497.4153	1043.7802	50.0466	199.9847	629.7490
LCMFAG	70.8689	275.4399	530.5706	35.8602	104.2555	313.9096

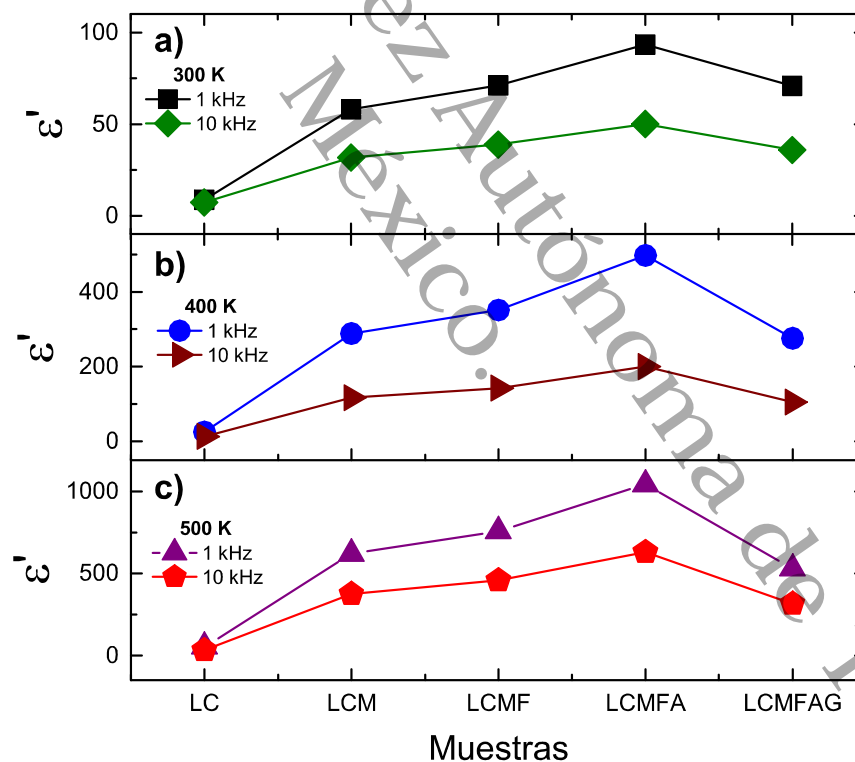


Figura 4.14: Constante dieléctrica ϵ' de LC, LCM, LCMF, LCMFA y LCMFAG a 1 y 10 kHz, a) 300 K, b) 400 K, c) 500 K.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

57

Por otra parte, las pérdidas dieléctricas $\tan \delta$ a 300, 400 y 500 K a 1 y 10 kHz se presentan en la Tabla 4.5 y la Figura 4.15. Se observa que $\tan \delta$ aumenta al introducir Mn en la perovskita (LCM), en el resto de las cerámicas $\tan \delta$ no muestra cambios significativos. Al igual que sucede con ϵ' , las pérdidas dieléctricas disminuyen con el aumento de la frecuencia. Estos comportamientos en ϵ' y $\tan \delta$ muestran que el reemplazo de Cr hacia el desorden catiónico eleva las cargas "libres" bajo el campo eléctrico aplicado.

Tabla 4.5: Pérdidas dieléctricas $\tan \delta$ a 1 y 10 kHz

Muestras	1 kHz			10 kHz		
	300 K	400 K	500 K	300 K	400 K	500 K
LC	0.2198	0.4529	1.9613	0.1176	0.3986	0.6374
LCM	0.7454	2.9308	29.968	0.4137	1.3195	5.2941
LCMF	0.7386	2.8673	29.274	0.4123	1.3093	5.1792
LCMFA	0.7585	2.9687	30.244	0.4660	1.3489	5.3393
LCMFAG	0.7249	2.5763	26.913	0.5675	1.4050	4.9094

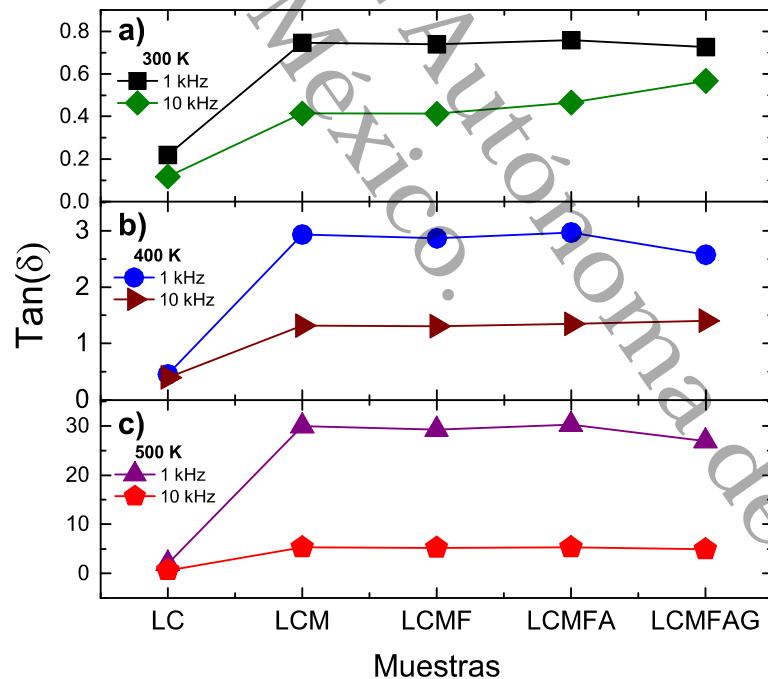


Figura 4.15: Pérdida dieléctrica $\tan \delta$ de LC, LCM, LCMF, LCMFA y LCMFAG a 1 y 10 kHz, a) 300 K, b) 400 K, c) 500 K.

4.4. Conductividad eléctrica

Para investigar el efecto del desorden catiónico en el movimiento de los portadores de carga bajo un campo eléctrico aplicado, se ha calculado la conductividad eléctrica de CA (σ) en función de la temperatura (T) a partir de los datos de capacitancia (Cp) y la pérdida dieléctrica ($Tan\delta$), para cada frecuencia (ω_i), según la siguiente ecuación:

$$\sigma_{w_i}(T) = \frac{d}{A} \cdot w_i \cdot Cp_{w_i}(T) \cdot Tan\delta_{w_i} \quad (4.3)$$

donde d y A son el espesor y el área del electrodo depositado sobre la muestra, respectivamente.

Las curvas de conductividad eléctrica en función de la temperatura a 1 y 10 kHz para todas las muestras en estudio se presentan en las Figuras 4.16 y 4.17, respectivamente. Allí se aprecia un aumento notable de la conductividad por encima de 450 K para todas las muestras. La tendencia de la conductividad eléctrica a medida que aumenta el desorden catiónico a 1 y 10 kHz se puede apreciar mejor en el recuadro de dichas figuras, donde se presenta la conductividad a temperatura ambiente. A 300 K y una frecuencia de 1 kHz, σ toma un valor de $1.69 \text{ E-}8 \text{ s/m}$ para LaCrO_3 aumentando hasta $6.27 \text{ E-}7 \text{ s/m}$ para LCMFA, y posteriormente disminuye ligeramente a $4.63 \text{ E-}7 \text{ s/m}$ para el compuesto de alta entropía LCMFAG. Algo similar ocurre a 300 K y 10 kHz, σ pasa de $9.04 \text{ E-}8 \text{ s/m}$ para LaCrO_3 a $2.07 \text{ E-}6 \text{ s/m}$ para LCMFA y después a $1.83 \text{ E-}6 \text{ s/m}$ para LCMFAG. Esta disminución de σ en la perovskita de alta entropía LCMFAG es más pronunciada a alta temperatura como se puede ver claramente en el panel principal de las Figuras 4.16 y 4.17.

La Tabla 4.6 enumera los valores de la conductividad obtenidos a 300, 400 y 500 K a 1 y 10 kHz para cada una de las muestras, por su parte la Figura 4.18 hace una comparación de σ bajo estas mismas condiciones, donde se aprecia que el aumento de la temperatura disminuye la diferencia de σ entre 1 y 10 kHz, como se observa en c), mientras que la disminución de σ en LCMFAG se hace más pronunciada con la temperatura, como ya se había visto en las Figuras 4.16 y 4.17.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

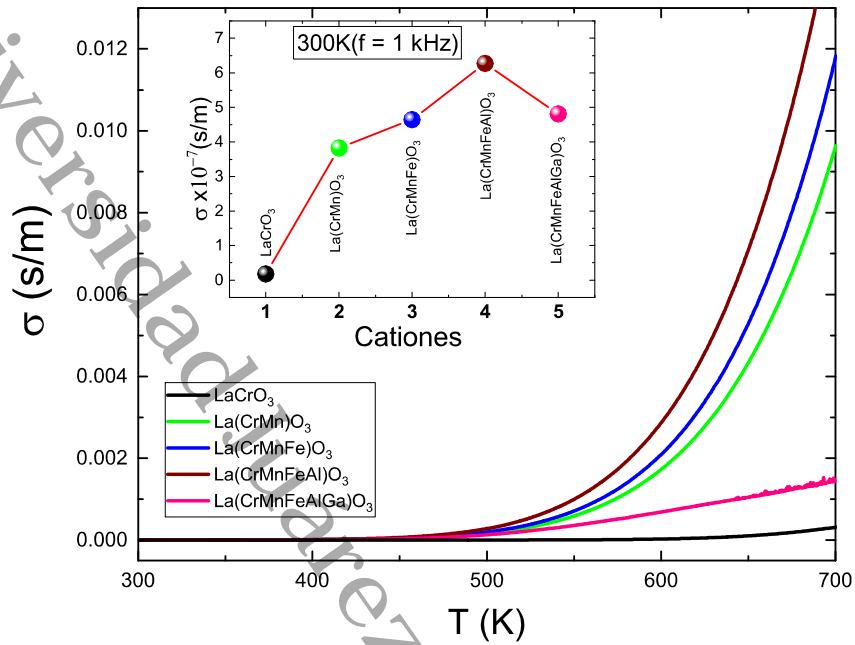


Figura 4.16: Conductividad eléctrica a 1 kHz de 300 a 700 K.

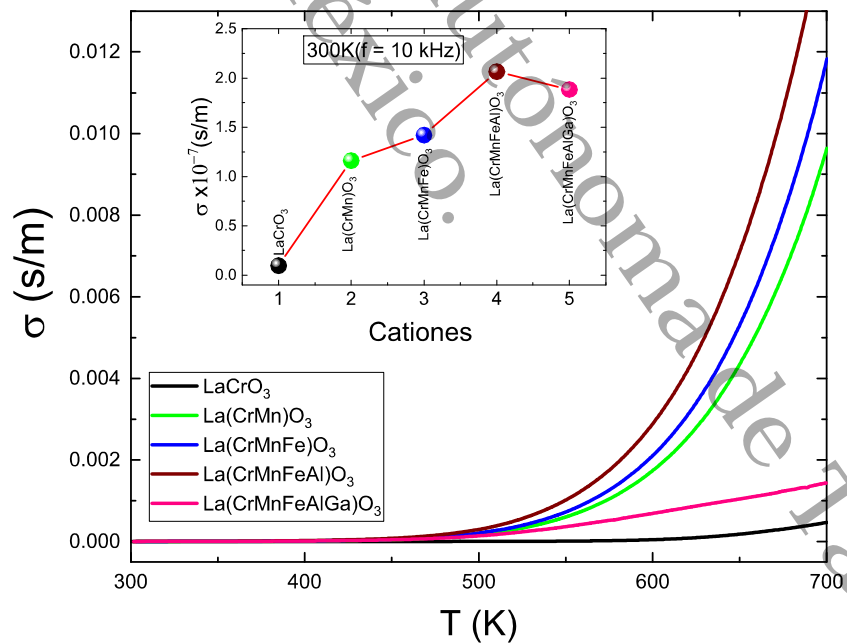


Figura 4.17: Conductividad eléctrica a 10 kHz de 300 a 700 K.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 4.6: Conductividad eléctrica σ (s/m) a 1 y 10 kHz.

Muestras	1 kHz			10 kHz		
	300 K	400 K	500 K	300 K	400 K	500 K
LC	1.6904E-8	9.7865E-8	9.3785E-7	9.0447E-8	5.5838E-7	2.8687E-6
LCM	3.8262E-7	7.4504E-6	1.6497E-4	1.1608E-6	1.3598E-5	1.7572E-4
LCMF	4.6432E-7	8.919E-6	1.9661E-4	1.4195E-6	1.6423E-5	2.0973E-4
LCMFA	6.2724E-7	1.3075E-5	2.7951E-4	2.0651E-6	2.3885E-5	2.9771E-4
LCMFAG	4.6286E-7	6.3940E-6	1.2866E-4	1.8337E-6	1.3199E-5	1.3886E-4

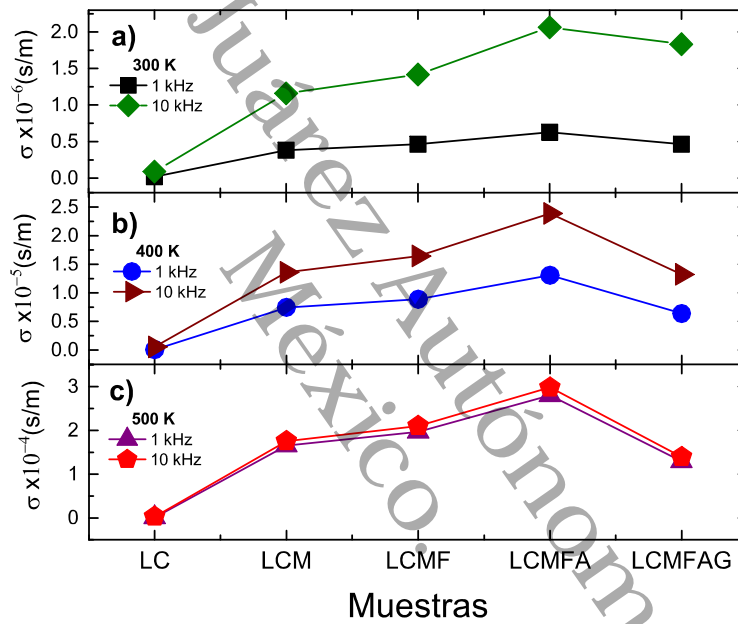


Figura 4.18: Conductividad eléctrica a 1 y 10 kHz, a) 300 K, b) 400 K, c) 500 K.

Para conocer el mecanismo de conducción y los valores de energía de activación E_{act} asociados para cada compuesto cerámico equimolar se ha ajustado la conductividad eléctrica a 1 y 10 kHz a la ley de Arrhenius según:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \cdot e^{-\left(\frac{E_{act}}{K_B T}\right)} \tag{4.4}$$

aquí, σ_0 es la conductividad característica del material en general dependiente de la frecuencia, K_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta y E_{act}

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

61

es la energía de activación asociada con el mecanismo de conducción en la región de temperatura medida.

Las Figuras 4.19 y 4.20 muestran las curvas de $\text{Ln}\sigma$ vs $1000/T$ evaluadas a 1 y 10 kHz, respectivamente para las muestras en estudio. En el panel principal las curvas son una ampliación de los datos de $\text{Ln}\sigma$ vs $1000/T$ en valores unitarios arbitrarios para tener una mayor claridad de los cambios de pendiente asociados para cada muestra analizada. Los valores reales se presentan en el recuadro de ambas figuras. Allí, las curvas se unen a medida que el desorden equimolar en el sitio M aumenta en la estructura cristalina. En el panel principal, debemos notar que el comportamiento de $\text{Ln}\sigma$ vs $1000/T$ (líneas discontinuas) se ajusta por dos pendientes para las muestras LC, LCM, LCMF y LCMFA y tres pendientes para la cerámica de alta entropía LCMFAG (líneas continuas).

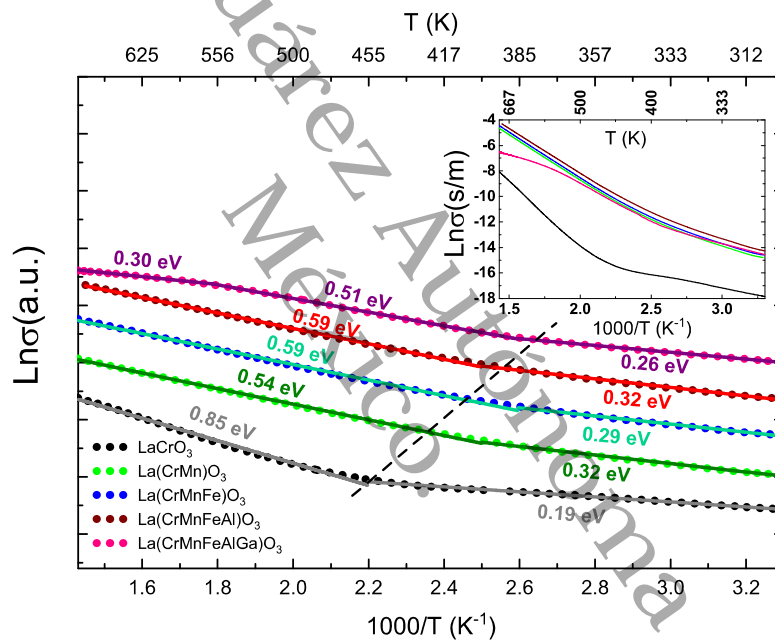


Figura 4.19: Logaritmo natural de la conductividad eléctrica σ a 1 kHz.

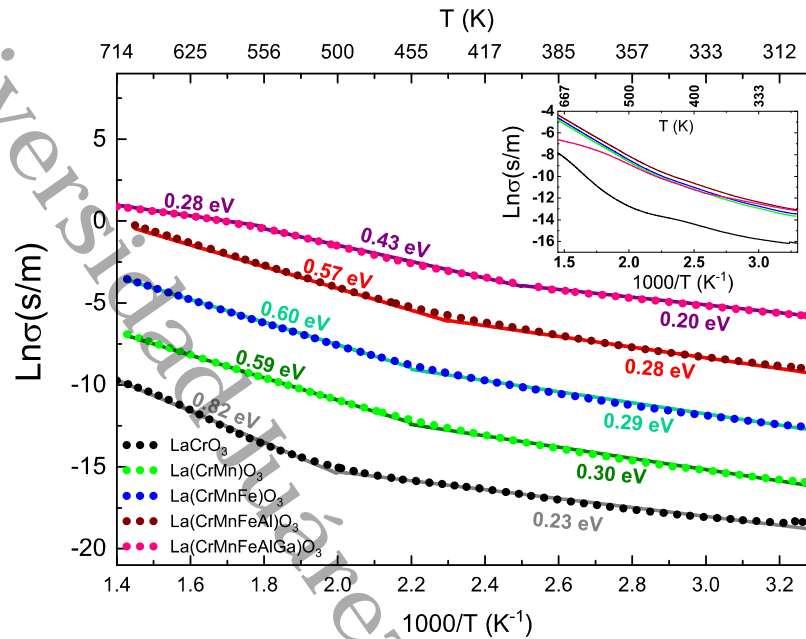


Figura 4.20: Logaritmo natural de la conductividad eléctrica σ a 10 kHz.

Las energías de activación E_{act} asociadas con cada pendiente se muestran en las Figuras 4.19 y 4.20, y también se enumeran en la Tabla 4.7. En primera instancia, en la muestra prístina se revelan dos mecanismos impulsores con E_{act} de 0.19 eV a baja temperatura y 0.85 eV a alta temperatura. Los valores de $E_{act} \sim 0.19$ eV así como la conductividad eléctrica concuerdan con los valores reportados por otros autores [59][60]. El valor $E_{act} \sim 0.19$ eV está asociado a cuasipartículas tipo polarón pequeño como mecanismo conductor. El polarón pequeño está reportado con E_{act} de 0.2 a 0.35 eV en varios compuestos cerámicos de ortocromitas [59],[61]-[63]. Por otro lado, la $E_{act} \sim 0.85$ eV activada por encima de 455 K podría estar asociado al oxígeno intersticial inducido por el $\text{Cr}^{4+,6+}$ en LaCrO_3 .

En las Figuras 4.19 las dos pendientes se mantienen a medida que el desorden equimolar en el sitio B aumenta, con un cambio hacia temperaturas más bajas. Además, E_{act} aumenta en la región de baja temperatura (0.32 - 0.32 eV) y disminuye en la región de alta temperatura (0.59 - 0.51 eV) con respecto a la muestra prístina. Estos valores están de acuerdo con los portadores de carga asociados con los polarones pequeños en la región de baja temperatura y probablemente con el oxígeno intersticial en la región de alta temperatura, respectivamente.

Tabla 4.7: Energía de activación de la conductividad a 1 y 10 kHz.

Muestras	1 kHz		10 kHz	
	T (K)	Energía (eV)	T (K)	Energía (eV)
LaCrO ₃	300-454	0.19	300-500	0.23
	454-700	0.85	500-700	0.82
La(CrMn)O ₃	300-400	0.32	300-454	0.30
	400-700	0.54	454-700	0.59
La(CrMnFe)O ₃	300-384	0.29	300-454	0.29
	384-700	0.59	454-700	0.60
La(CrMnFeAl)O ₃	300-400	0.32	300-434	0.28
	400-700	0.59	434-700	0.57
La(CrMnFeAlGa)O ₃	300-384	0.26	300-400	0.20
	384-555	0.51	400-555	0.43
	555-700	0.30	555-700	0.28

4.5. Propiedades magnéticas

4.5.1. Magnetización vs temperatura

La Figura 4.21 muestra la susceptibilidad magnética molar DC (χ) medida desde 400 hasta 2 K en el modo de enfriamiento sin campo aplicado (ZFC) y enfriamiento con campo aplicado (FC) a 100 y 1000 Oe para las muestras LC, LCM, LCMF, LCMFA y LCMFAG. Como era de esperar, la sustitución equimolar M (Cr / Mn, Fe, Al, Ga) da lugar a un desarrollo sorprendente e inusual en los estados fundamentales magnéticos. Aquí, el régimen antiferromagnético se analiza utilizando la ley de Curie-Weiss (C-W) a través de la inversa de la susceptibilidad χ^{-1} en función de la temperatura; $\chi^{-1} = T - \theta/C$ siendo θ la temperatura de Curie-Weiss y C la constante de Curie. El momento efectivo (μ_{eff}) se calculó mediante la ecuación $\mu_{eff} = [3WCK_B/N]^{1/2}$, donde W es el peso atómico, K_B es la constante de Boltzmann y N es el número de Avogadro, obtenido a partir de la pendiente de la recta en la curva $\chi^{-1} - T$. Por lo tanto, la constante de Curie C y μ_{eff} para cada composición equimolar se obtienen en magnetones de Bohr. Estos valores se tabulan en la Tabla 4.8 y se analizan a continuación muestra por muestra.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

64

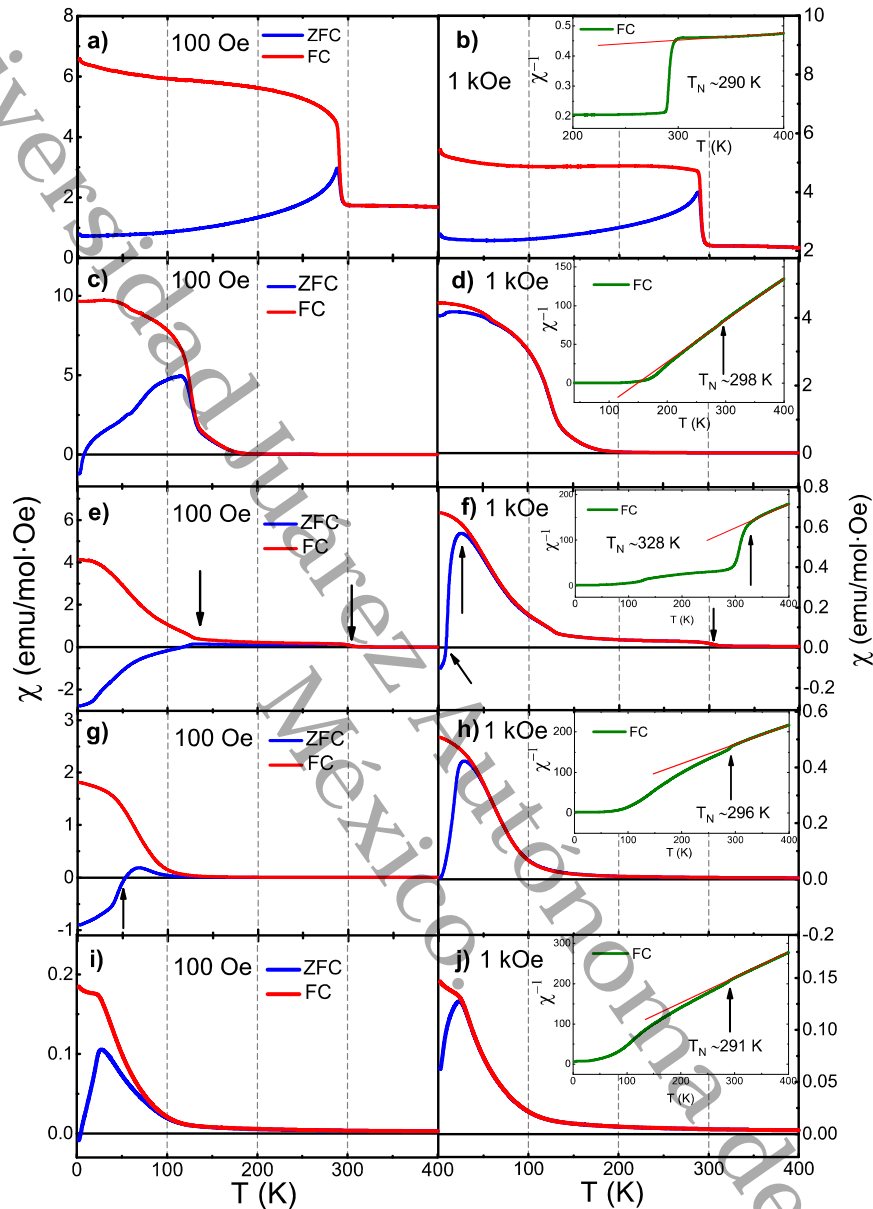


Figura 4.21: Susceptibilidad magnética ZFC y FC en función de la temperatura a 100 Oe y 1000 Oe para los compuestos cerámicos a-b) LaCrO_3 , c-d) $\text{LaCr}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_3$, e-f) $\text{LaCr}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{O}_3$, g-h) $\text{LaCr}_{1/4}\text{Mn}_{1/4}\text{Fe}_{1/4}\text{Al}_{1/4}\text{O}_3$, y i-j) $\text{LaCr}_{1/5}\text{Mn}_{1/5}\text{Fe}_{1/5}\text{Al}_{1/5}\text{Ga}_{1/5}\text{O}_3$, respectivamente. El recuadro muestra el χ^{-1} vs T para los compuestos equimolares, y la línea recta representa el ajuste C-W.

Tabla 4.8: Temperatura de Néel T_N , temperatura de Curie-Weiss θ_w , constante de Curie C y momentos efectivos μ_{eff} .

Muestra	T_N (K)	θ_w (K)	C	μ_{eff} (μ_B)
LC	291	-1788	4.48	5.74
LCM	298	140	1.92	3.92
LCMF	308	50	1.95	3.95
LCMFA	289	-48	2.06	4.06
LCMFAG	289	-40	1.58	3.56

LaCrO₃: Los datos de $\chi - T$ muestran una gran división en las curvas ZFC y FC por debajo de 290 K para 100 y 1000 Oe, siendo más pronunciados en 100 Oe como se ve en la Figura 4.21 a-b). Se ha informado en la literatura que el espín del Cr³⁺ (S=3/2) a través de la interacción de intercambio Cr - O - Cr es responsable del antiferromagnetismo tipo G con temperatura de Néel a ~ 290 K [51][57][64]. El ajuste de χ^{-1} vs T al comportamiento C-W en $T > T_N$ (recuadro de la Figura 4.21 b) da valores de $\mu_{eff} = 5.74 \mu_B$ y $\theta_w = -1788$ K. El valor de μ_{eff} es $\sim 2 \mu_B$ superior al teórico de $\mu_{eff} = 3.87 \mu_B$ para el estado fundamental de la regla de Hund del Cr³⁺ (3d³, S=3/2). El θ_w negativo grande indica una fuerte interacción de intercambio AFM en el estado fundamental magnético. Estos valores concuerdan con lo reportado por otros autores [64][65].

LaCr_{0,5}Mn_{0,5}O₃: Aquí, la proporción equimolar de cationes Mn y Cr da lugar a características notorias en los datos de $\chi - T$ que no se observan en la muestra prístina. Se observa en la Figura 4.21 c) un desdoblamiento en las curvas ZFC y FC ~ 120 K a campo aplicado de 100 Oe. También se puede apreciar una magnetización reversible a ~ 10 K en la curva ZFC, que podría deberse a la competencia entre las estructuras magnéticas asociadas con las subredes magnéticas de Cr y Mn. Este comportamiento, así como el desdoblamiento observado alrededor de los 120 K, depende fuertemente del campo aplicado, ya que este casi se anula cuando el campo se incrementa a 1000 Oe, como se observa claramente en la Figura 4.21 d). Aquí, la transición AFM se toma de la pendiente de alta temperatura, que ocurre a ~ 298 K (flecha en el recuadro).

Para esta composición los valores obtenidos mediante el ajuste a la ley C-W en el estado paramagnético (recuadro de la Figura 4.21 d) dan $\mu_{eff} = 3.92 \mu_B$ y $\theta_w = 140$ K. El μ_{eff} para esta composición está ligeramente por debajo del promedio de los calculados en el estado fundamental con la regla de Hund de Cr³⁺ $\sim 3.87 \mu_B$ (3d³, S=3/2) y Mn³⁺ $\sim 4.82 \mu_B$ (3d⁴, S = 2), que es alrededor de $4.33 \mu_B$. Además, el cambio de negativo a positivo del valor de θ_w indica que la interacción de intercambio

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

66

está dominada por la contribución ferromagnética (F_z) de la subred de LaCrO_3 y LaMnO_3 ya que las diferentes interacciones de intercambio magnético (Cr/Mn–O–Cr/Mn) son posibles en el desorden $\text{LaCr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ que conduce a contribuciones ferromagnéticas (FM) y antiferromagnéticas (AFM). Un comportamiento similar al ferromagnético por debajo de 150 K y las interacciones competitivas entre la subred de Cr y Mn se han informado previamente para la doble perovskita $\text{La}_2\text{CrMnO}_6$ [66][67]. Se ha informado para este compuesto la existencia de fases ferromagnéticas congeladas como resultado de las faltas de homogeneidad de FM y AFM [67][68].

$\text{LaCr}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Fe}_{1/3}\text{O}_3$: El Fe junto con Cr y Mn en proporciones equimolares, que se distribuyen aleatoriamente en el sitio B provocan cambios más definidos que las composiciones anteriores en las curvas de magnetización $\chi - T$ en los modos ZFC y FC a 100 y 1000 Oe como se ve en la Figura 4.21 e-f). Con un campo magnético aplicado bajo, se produce una división leve de ZFC y FC a ~ 310 K, siendo más pronunciada a ~ 125 K (flechas). Tenga en cuenta que la introducción de Fe aumenta la magnetización reversible de ~ 10 K en LCM a ~ 120 K en LCMF, compuestos equimolares, en el modo ZFC como se ve en la Figura 4.21 e). Con un campo magnético aplicado de 1000 Oe, la curva ZFC sube hacia valores de magnetización positivos produciendo un pico a 25 K, que por debajo de esta temperatura está dividiendo la magnetización ZFC y FC y se observa un pequeño cambio en la pendiente a ~ 308 K, que es considerado como el punto donde se mide T_N (flechas en la Figura 4.21 f).

Los valores obtenidos mediante el ajuste a la ley C-W en el estado paramagnético (por encima de ~ 310 K) dan $\mu_{eff} = 3.95 \mu_B$ y $\theta_w \sim 50$ K. Este valor permanece más bajo que el promedio del estado fundamental de la regla de Hund (Los valores de Cr y Mn dados anteriormente, más Fe^{3+} ($3d^5 S=5/2$) = $5.92 \mu_B$) de $4.89 \mu_B$ suponiendo que los tres cationes distribuidos aleatoriamente en el sitio B se encuentran en estado de oxidación 3+. El valor positivo de la temperatura de Néel indica que la interacción de superintercambio Cr–O–Cr, Mn–O–Mn y Fe–O–Fe es predominantemente de naturaleza ferromagnética. Estudios recientes en compuestos equimolares de $\text{LaCr}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ y $\text{LaMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_3$ han demostrado un comportamiento magnético complejo como magnetización de enfriamiento de campo negativo y efecto de sesgo de intercambio atribuido a la interacción AFM ~ 290 K, así como interacciones FM a baja temperatura caracterizadas por una división de las curvas ZFC y FC que dependen del campo magnético aplicado [69][70].

$\text{LaCr}_{0,25}\text{Mn}_{0,25}\text{Fe}_{0,25}\text{Al}_{0,25}\text{O}_3$: La Figura 4.21 g-h) muestra las curvas de magnetización ZFC y FC a 100 y 1000 Oe para el compuesto equimolar LCMFA. Allí, se puede ver que el efecto del Al en el sitio B se aprecia más claramente en la curva magnética ZFC a 100 Oe, donde la magnetización negativa se desplaza a temperaturas más bajas (2 a ~ 25 K), pasando de un estado magnético negativo a positivo

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

67

con una ligera curvatura ~ 50 K. Por otro lado, se observan ligeros cambios a 1000 Oe, principalmente en la magnitud de la magnetización tanto ZFC como FC. Nótese además que la magnetización negativa en el modo ZFC observada a 10 K (flecha en la Figura 4.21 f) en el compuesto LCMF no se observa en el compuesto LCMFA. Para esta composición, la transición AFM ocurre a ~ 296 K. El ajuste C-W en el estado paramagnético se observa en el recuadro de la Figura 4.21 h). Los valores obtenidos fueron $\mu_{eff} \sim 4.06 \mu_B$ y $\theta_w \sim -48$ K. Asimismo, el valor negativo de la temperatura de Curie-Weiss indica que la interacción de intercambio es predominantemente de naturaleza AFM sin descartar la presencia de dominios ferromagnéticos coexistiendo en la matriz LCMFA. Es importante notar para esta composición, que la leve disminución de la magnitud de magnetización, μ_{eff} y θ_w debe ser impulsada principalmente por dos hechos importantes; i) los cambios en la inclinación octaédrica promedio, que conducen a la disminución de la interacción de intercambio M–O–M (M = Cr, Mn, Fe), y ii) la dilución de los dominios AFM y FM debido a la introducción del Al–O–Al con interacción de intercambio magnético cero ($J = 0$) ya que el catión Al^{3+} es un ion no magnético.

$LaCr_{0,2}Mn_{0,25}Fe_{0,25}Al_{0,25}Ga_{0,25}O_3$: El aumento del desorden catiónico a través de la introducción de Ga y el efecto sobre la susceptibilidad magnética en función de la temperatura a 100 y 1000 Oe se puede ver en la Figura 4.21 i-j). La pequeña curva observada en la muestra LCMFA se desplaza a ~ 26 K cuando se introduce Ga en la solución sólida y se ve como un pico en la curva magnética ZFC en el campo magnético aplicado de 100 Oe (Figura 4.21 i). Con un campo magnético aplicado de 1000 Oe, se observan ligeros cambios en las curvas de magnetización ZFC y FC con respecto al compuesto LCMFA. La magnitud de la magnetización continúa disminuyendo como consecuencia del aumento de la dilución magnética a través de un catión Ga^{3+} no magnético en solución sólida. De forma similar, a 1000 Oe aplicados, el pico mencionado se desplaza ligeramente a ~ 20 K.

La transición AFM ocurre en $T_N \sim 296$ K para esta composición. El ajuste C-W en el estado paramagnético genera una línea recta por encima de esta temperatura en el recuadro de la Figura 4.21 j). Los valores obtenidos fueron $\mu_{eff} \sim 3.56 \mu_B$ y $\theta_w \sim -40$ K. Además, el valor negativo de la temperatura de Néel indica que la interacción de intercambio sigue siendo impulsada principalmente por los dominios AFM. Aquí, también inferimos que la presencia de Al–O–Al y la introducción de los puentes Ga–O–Ga que contribuyen a una interacción de intercambio magnético cero diluyen aún más los dominios AFM y FM ya que tanto el Al^{3+} como el Ga^{3+} no son cationes magnéticos. La dilución de la interacción de intercambio magnético M–O–M (M = Cr, Mn, Fe) disminuye aún más la magnitud de los valores de magnetización de LCMFAG con respecto a la muestra LCMFA, como se puede justificar en las curvas

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

68

de magnetización que se muestran en las Figura 4.21 g-i). Además, se asume que la dilución de los dominios ferromagnéticos revela aún más que el grupo de spin-glass conduce a la temperatura de congelación, $T_f \sim 20$ K.

4.5.2. Magnetización vs campo magnético aplicado

La Figura 4.23 muestra la magnetización M contra en campo magnético aplicado H a 5 K y 300 K para las cerámicas sintetizadas. A bajas temperaturas (~ 5 K) todas las muestras presentan un débil ferromagnetismo, para la muestra prístina LaCrO_3 es casi nulo, pero se ve incrementado con la presencia de Mn y Fe, para después mostrar una dilución del ferromagnetismo con los iones Al^{3+} y Ga^{3+} . Por otra parte, a temperatura ambiente (300 K) todas las muestras son paramagnéticas con excepción de la cerámica LCMF la cual es ferromagnética, ya que $T_N = 308$ K.

En la Figura 4.22 se presenta la magnetización remanente M_r y el campo magnético coercitivo H_c a 5 K. Se aprecia un máximo de M_r con la perovskita LCM y un máximo de H_c con las cerámicas LCMF y LCMFA.

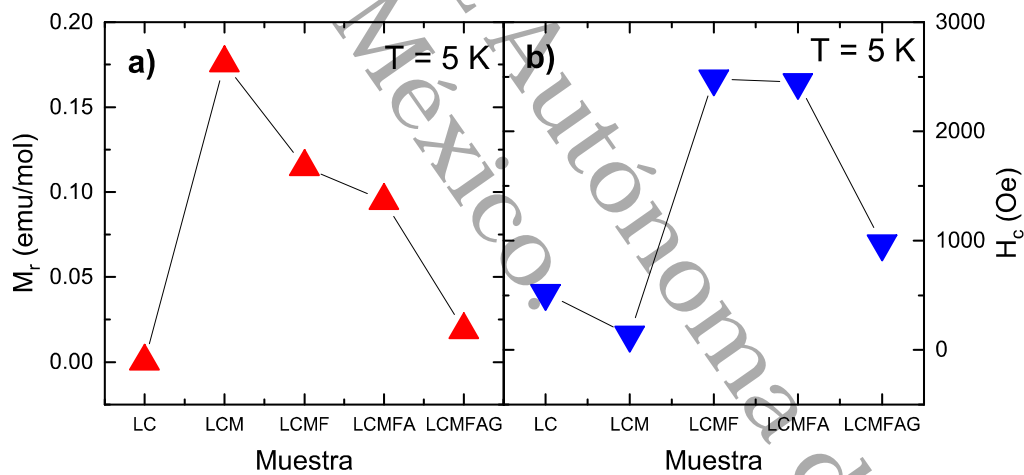


Figura 4.22: a) Magnetización remanente y b) Campo magnético coercitivo, a 5 K para las cerámicas LC, LCM, LCMF, LCMFA y LCMFAG.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

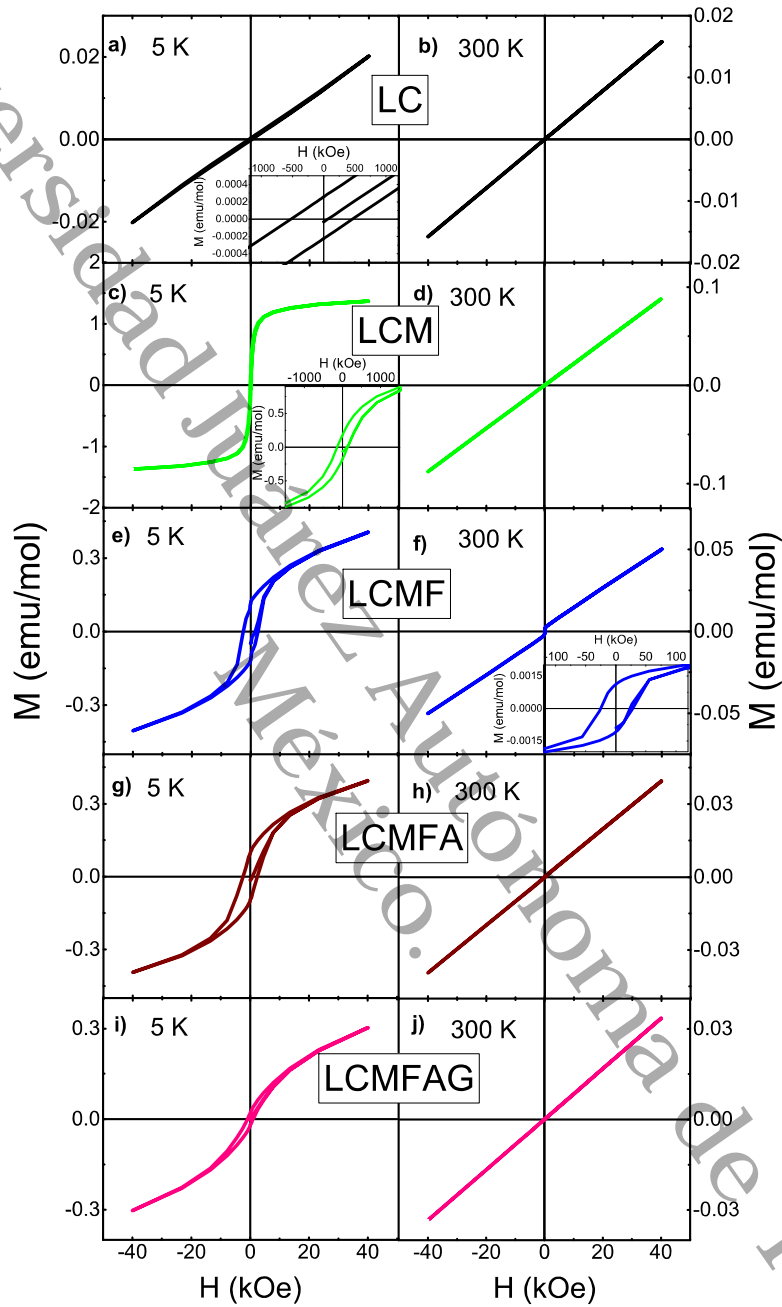


Figura 4.23: Magnetización vs campo magnético aplicado a 5 K y 300 K para las muestras LC a-b), LCM c-d), LCMF e-f), LCMFA g-h) y LCMFAG i-j).

Capítulo 5

Conclusiones

A partir del sistema base LaCrO_3 se logró sintetizar una nueva cerámica de alta entropía: $\text{La}(\text{CrMnFeAlGa})\text{O}_3$. Los cambios estructurales, dieléctricos y magnéticos durante la transformación se presentan a continuación.

Estructura: Las cerámicas obtenidas, LaCrO_3 , $\text{La}(\text{CrMn})\text{O}_3$, $\text{La}(\text{CrMnFe})\text{O}_3$, $\text{La}(\text{CrMnFeAl})\text{O}_3$ y $\text{La}(\text{CrMnFeAlGa})\text{O}_3$, son homogéneas y no presentan impurezas, como lo revelan las mediciones de DRX, SEM y EDX. El volumen de la celda unitaria de LaCrO_3 incrementa con el número de cationes en el sitio B de la perovskita hasta alcanzando un máximo con la cerámica $\text{La}(\text{CrMnFe})\text{O}_3$ (incremento de 1.7 % respecto a LaCrO_3), para después disminuir con la presencia del Al y Ga, (disminución de 0.7 % para la muestra de alta entropía).

Propiedades dieléctricas: La constante dieléctrica ϵ' incrementa desde los 300 K hasta 700 K en las muestras LaCrO_3 , $\text{La}(\text{CrMn})\text{O}_3$, $\text{La}(\text{CrMnFe})\text{O}_3$ y $\text{La}(\text{CrMnFeAl})\text{O}_3$, mientras que la cerámica de alta entropía $\text{La}(\text{CrMnFeAlGa})\text{O}_3$ presenta un máximo en 500 K. Algo similar ocurre con las pérdidas dieléctricas $\tan \delta$, incrementan con la temperatura hasta los 700 K en las primeras 4 perovskitas, por su parte $\text{La}(\text{CrMnFeAlGa})\text{O}_3$ tiene un máximo en ~ 675 K.

Conductividad eléctrica: La conductividad eléctrica es térmicamente activada (tipo Arrhenius) e incrementa con el aumento de cationes en el sitio B hasta la cerámica $\text{La}(\text{CrMnFeAl})\text{O}_3$ y posteriormente disminuye ligeramente con $\text{La}(\text{CrMnFeAlGa})\text{O}_3$. Las cerámicas tienen dos mecanismos de conducción, a bajas temperaturas E_{act} (0.19 - 0.32 eV) está asociado con cuasipartículas de polarón, y para altas temperaturas

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

71

E_{act} (0.51 - 0.85 eV) podría estar asociado con el oxígeno intersticial inducido por $Cr^{4+,6+}$.

Propiedades magnéticas: La temperatura de Néel T_N pasa de 291 K para la perovskita base $LaCrO_3$ a 308 K para $La(CrMnFe)O_3$, y después disminuye ligeramente a 289 K con la presencia de Al y Ga en $La(CrMnFeAl)O_3$ y $La(CrMnFeAlGa)O_3$, respectivamente. Mientras que la cerámica $LaCrO_3$ es paramagnética, el resto de las muestras presentan una competencia entre las estructuras magnéticas asociadas con las subredes magnéticas de Cr, Mn y Fe en las diferentes muestras, por lo que existe la presencia de dominios FM y AFM. Las cerámicas con presencia de Al y Ga presentan una dilución de estos dominios magnéticos, ya que el Al^{3+} y Ga^{3+} no son cationes magnéticos. Por otra parte, a temperatura ambiente todas las muestras son paramagnéticas con excepción del $La(CrMnFe)O_3$ que es ferromagnético y a bajas temperaturas (~ 5 K) existe un débil ferromagnetismo en todas las muestras.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

Capítulo 6

Apéndice

6.1. Refinamiento Rietveld con GSAS-II

En este tutorial, se refinará la estructura de la perovskita LaCrO_3 utilizando datos de difracción de rayos X en polvo. Al finalizar el refinamiento, se preparará una imagen de la estructura de perovskita. Los datos experimentales se tomaron en un difractor D2 Phaser convencional utilizando radiación CuK_α .

Paso 1: leer en el archivo de datos

Utilice el elemento de menú **Import/Import Powder Data/from GSAS powder data file** para leer el archivo de datos en GSAS-II. Esta opción lee todos los formatos de datos de polvo usados en el programa GSAS (Ver Figura 2.1).

Paso 2: Crear la fase

Para importar la información de la fase de LaCrO_3 desde el archivo **.cif** se usa el menú **Import/Import Phase** para ver un menú desplegable. Seleccionar **from CIF file**, buscar el archivo CIF del LaCrO_3 y abrirlo. Luego aparecerá un pequeño cuadro de diálogo con el nombre de fase "LaCrO3", no se cambia nada y se presiona OK para aceptarlo. A continuación, aparecerá el cuadro de diálogo Add histogram(s); se selecciona el elemento **PWDR LC.gsas: Bank 1** y se presiona OK.

En el caso de una sustitución parcial en el sitio de alguno de los elementos, como es el caso de las muestras LCM, LCMF, LCMFG y LCMFGA, antes de importar el archivo CIF del LaCrO_3 hay que abrir el archivo en un blog de notas y editar el átomo que se sustituye, a continuación, se muestran las posiciones atómicas antes de la edición:

CAPÍTULO 6. APÉNDICE

73

15

```

_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_occupancy
_atom_site_U_iso_or_equiv
La1 La+3 0.0167 0.25 -0.0037 1 0.0
Cr1 Cr+3 0 0 0.5 1 0.0
O1 O-2 0.4935 0.25 0.0646 1 0.0
O2 O-2 0.2282 0.535 0.2285 1 0.0

```

Para el caso de LCM donde se sustituye el Cr al 50% por Mn, las posiciones atómicas se editan de la siguiente manera, donde la ocupación para Cr1 y Mn1 será de 0.5, como se muestra a continuación.

```

La1 La+3 0.0167 0.25 -0.0037 1 0.0
Cr1 Cr+3 0 0 0.5 0.5 0.0
Mn1 Mn+3 0 0 0.5 0.5 0.0
O1 O-2 0.4935 0.25 0.0646 1 0.0
O2 O-2 0.2282 0.535 0.2285 1 0.0

```

En los casos de LCMF, LCMFG y LCMFGA se agregan los elementos y así como sus ocupaciones correspondientes. Después de las ediciones debidas se procede a importar el archivo CIF en GSAS.

Paso 3 Primera vista de la información general de la fase

El **GSAS-II data tree** ahora debería tener una fase de entrada de "LaCrO3"; se mostrará la información de la fase LaCrO₃.

Puedes ver que el número de cada tipo de átomo por celda. La pestaña Datos mostrará la información de ampliación de la muestra, etc. asociada con el conjunto de datos de polvo que acabamos de cargar.

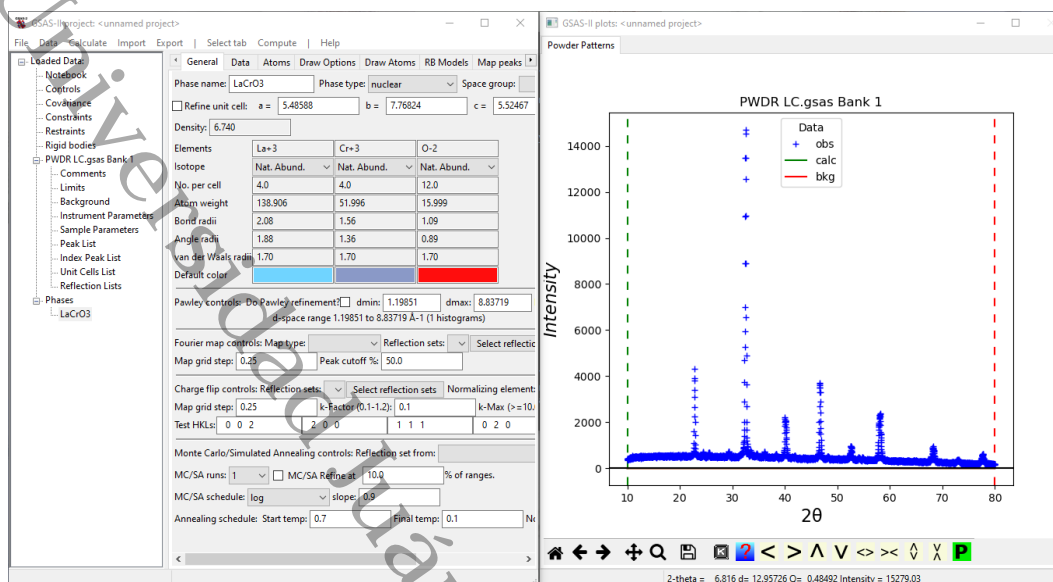


Figura 6.1: Visualización la fase LaCrO_3 importada y el DRX a refinar.

Paso 4: Ajuste de background

Es posible que haya notado que el fondo en este patrón de polvo se eleva significativamente en ángulos bajos; también hay un aumento menos aparente en el extremo del ángulo alto. La función de fondo predeterminada no maneja esto muy bien, así que busque el elemento **background** en **PWDR LC.gsas: Bank 1** en **GSAS-II data tree** y presiónelo. Aparecerá la ventana **Background**.

Se cambia la función de fondo para interpolar logaritmo y el número de coeficientes a 10. Esto pondrá puntos de fondo en los dos límites y en espacios iguales en $\log(2\theta)$ en el medio para que haya más donde el fondo cambie más rápidamente.

Paso 5: Refinamiento Rietveld

1er refinamiento: Ahora está listo para el primer refinamiento de Rietveld. se pulsa **Calculate/Refine** en el menú **GSAS-II data tree**, o presionar **Ctrl+R**. Se le pedirá un nombre de archivo de proyecto, se escribe LC y se crea el archivo LC.gpx. El refinamiento continúa y cuando se completa ($\chi^2=26.36$) aparecerá un pequeño cuadro de diálogo preguntando **Load new result?** Presionar OK; las ventanas se actualizarán y se mostrará un nuevo gráfico.

2do refinamiento: A continuación, se refina el desplazamiento de la muestra. Se selecciona el elemento **Sample Parameters** en **PWDR LC.gsas: Bank 1**, luego se

marca la casilla **Sample displacement**, ahora se realiza el refinamiento presionando **Ctrl+R** (ver Figura 6.2). El indicador del ajuste mejora ($\chi^2=23.68$). Después del refinado se desmarca la casilla **Sample displacement** antes de proceder al siguiente refinamiento. En los siguientes parámetros a refinar las casillas se desmarcan después de presionar **Ctrl+R**, a menos que se indique lo contrario.

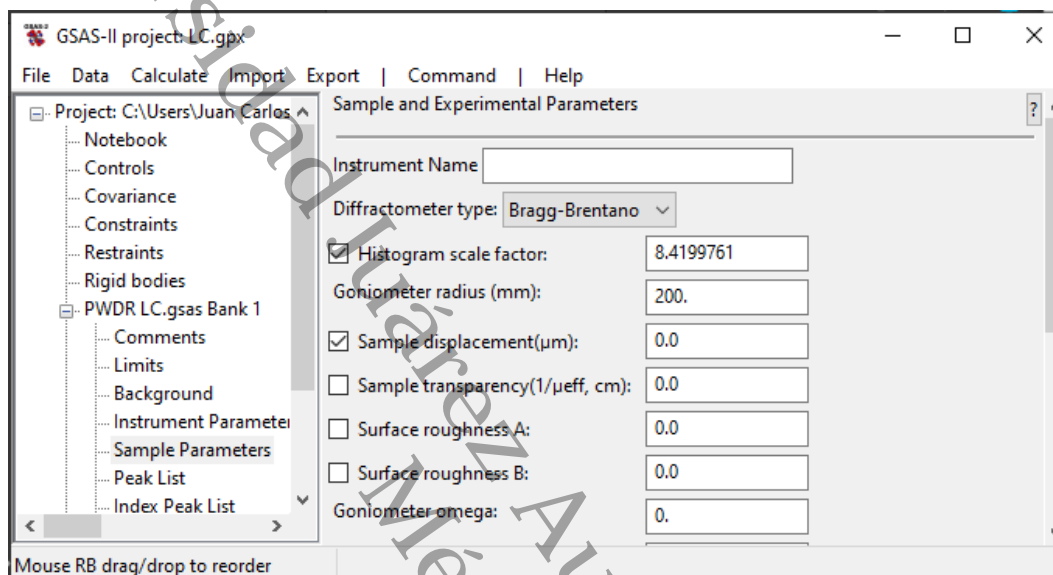
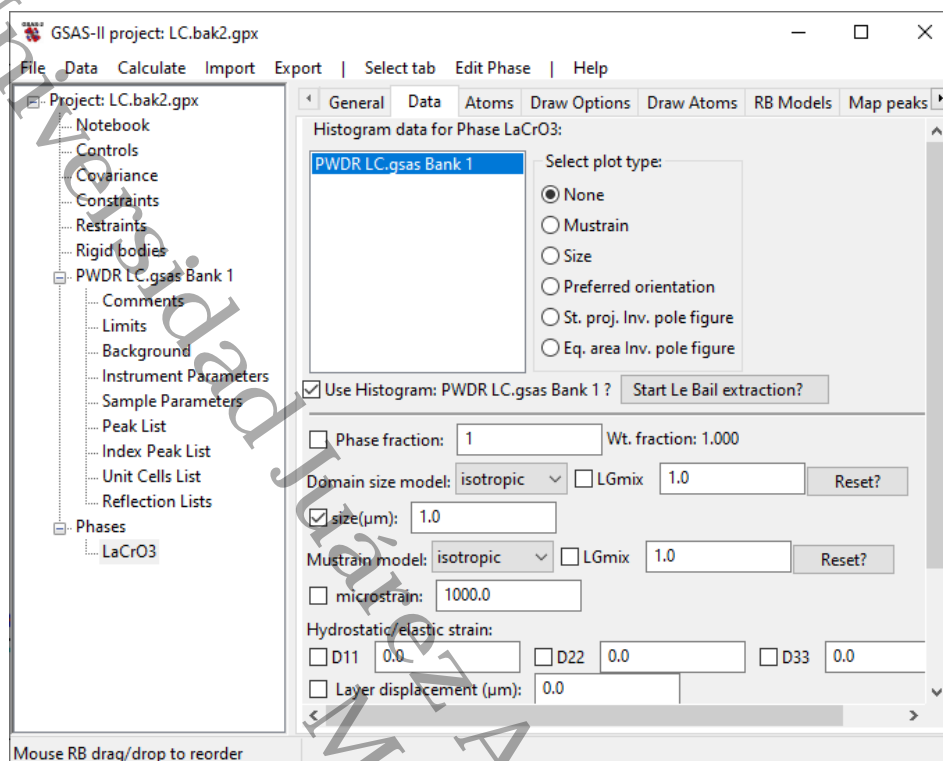


Figura 6.2: Ventana de parámetros de la muestra.

3er refinamiento: Seleccione el elemento **Phases/LaCrO3** en el **GSAS-II data tree** y luego seleccione la pestaña **Data** y se selecciona el indicador de refinamiento para el tamaño (**zise**) y se refina al presionar **Ctrl+R** (ver Figura 6.3). El resultado al final es mejorado ($\chi^2=20.28$). Después se procede a refinar **microstrain**, seguido de los parámetros **Hydrostatic/elastic microstrain** uno por uno, se obtiene $\chi^2=12.47$.

Figura 6.3: Pestana **Data** de la fase LaCrO_3 .

4to refinamiento: Ahora se refinan los parámetros de instrumentos, seleccionando **Instrument Parameters** en **PWDR LC.gsas: Bank 1** (ver Figura 6.4), luego se marca la casilla **Zero** y se refina (**Ctrl+R**). A continuación se refinan los demás parámetros en l siguiente orden: **Polariz**, **W**, **U**, **V**, **X**, **Y**, **Z**, **I(L2)/I(L1)** y **SH/L**, hay una mejora en el residuo ($\chi^2=3.68$). En cada uno de estos parámetros se encuentra entre paréntesis un valor esperado, al refinar cada uno de estos se debe corroborar que se obtengan valores similares, por ejemplo, para el caso de **V** (**-2.000**) si se obtiene valores positivos como 50 se debe desmarcar esta casilla y continuar refinando los demás parámetros, para después regresa a este. Así se debe de proceder en caso de que llegue a suceder algo similar con los otros parámetros.

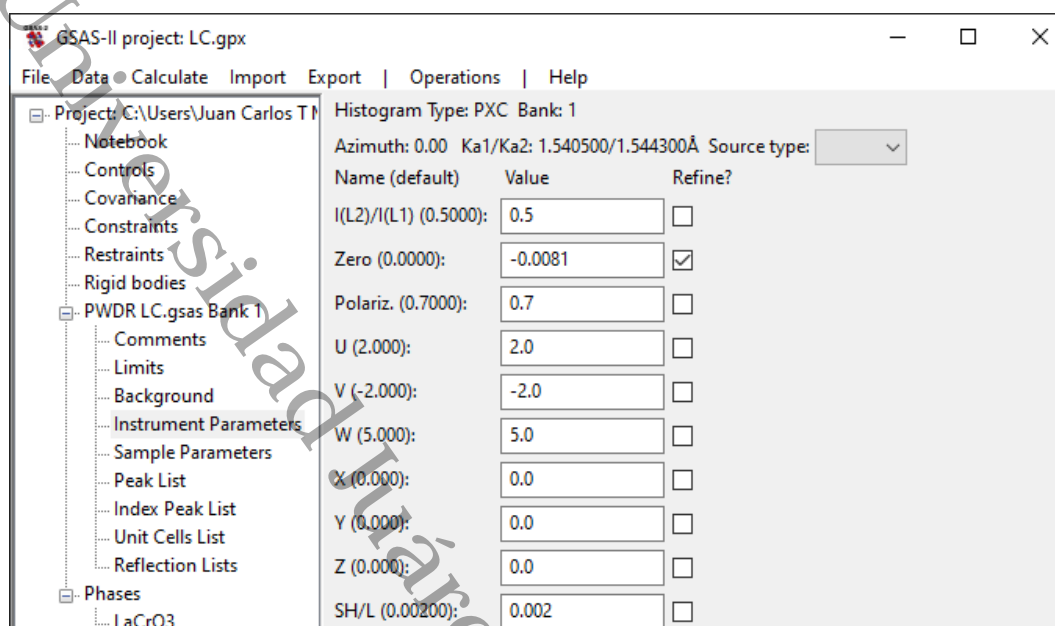


Figura 6.4: Parámetros de instrumentos.

4to* refinamiento extra: Este paso solo aplica para las muestras donde un elemento es parcialmente sustituido por otro, como los casos de LCM, LCMF, LCMFG y LCMFGA. Se selecciona **Constraints**, después **Edit Constr.** en el menú superior, luego **Make atoms equivalent**. Aparecerá un recuadro en el que hay que seleccionar el átomo que se hará equivalente, en este caso **Atom Cr1 in LaCrO3** y presionar OK, después se marcarán las casillas con los átomos correspondientes al sitio del Cr, que serán **Atom Mn1 in LaCrO3**, **Atom Fe1 in LaCrO3**, **Atom Al1 in LaCrO3** y **Atom Ga1 in LaCrO3**, según sea la muestra.

5to refinamiento: A continuación se refinan los parámetros de red de la celda unitaria seleccionando **LaCrO3** en **Phases**, y marcando la casilla **unit cell** en **General** (ver Figura 6.1), presionar **Ctrl+R** y dejar esta casilla marcada para los siguientes refinamientos.

Después se refinará de nuevo los parámetros de del 3er refinamiento en la estaña de **Data**. Luego se refina **Sample displacement** en **Sample Parameters** y **Zero** en **Instrument Parameters** de nuevo. El residuo se ve reducido a $\chi^2=1.98$.

6to refinamiento: Ahora se pueden refinar los parámetros del átomo. Se selecciona **Phases/LaCrO3** y la pestaña **Atoms**; se mostrará la ventana **Phase data for**

LaCrO3. Dar doble clic en la columna de **refine** para el átomo La1 (ver Figura 6.5), una nueva ventana mostrará los controles de refinamiento, se selecciona **U - thermal parameters** y presionar **Ctrl+R**. Luego se desmarca y se procede de la misma forma para los siguientes átomos. Los valores obtenidos en **U** deben ser positivos y del orden de 0.01, en caso de valores demasiado grandes o negativos colocar 0.0 de nuevo y refinar el resto de los átomos para después regresar al que falló. Después se realiza lo mismo, pero ahora con **X - coordinates**. Hay que tener en cuenta que para una muestra con dopaje el refinamiento se debe de realizar seleccionando al mismo tiempo todos los elementos que estén en un mismo sitio atómico y realizar un refinamiento extra, el de **F - fraction**.

El residuo se reduce un poco ($\chi^2=1.91$), el refinamiento ahora está esencialmente completo. Para obtener un buen refinamiento se debe cumplir que $\chi^2 < 3.0$ como lo es en este caso.

	Name	Type	refine	x	y	z	frac	site sym	mult	I/A	Uiso
0	La1	La+3	<input type="checkbox"/>	0.01670	0.25000	-0.00370	1.0000	m(y)	4	I	0.00000
1	Cr1	Cr+3	<input type="checkbox"/>	0.00000	0.00000	0.50000	1.0000	-1	4	I	0.00000
2	O1	O-2	<input type="checkbox"/>	0.49350	0.25000	0.06460	1.0000	m(y)	4	I	0.00000
3	O2	O-2	<input type="checkbox"/>	0.22820	0.53500	0.22850	1.0000	1	8	I	0.00000

Figur 6.5: Parámetros atómicos.

Paso 6. Exportar difractograma y CIF

Para exportar los datos del difractograma, tanto los calculados como las reflexiones, se presiona **Export/Power data as/Histogram CSV file** y se guardara un archivo **.csv**, para las reflexiones se presiona **Export/Power data as/Reflection list CSV file**.

El archivo CIF se genera presionando **Export/Phase as/Quick CIF**, con el cual se puede visualizar la celda unitaria del cristal en algún programa como el VESTA para una mejor medición de ángulos y longitudes de enlace de los átomos.

Bibliografía

- [1] J.-W. Yeh, S.-K. Chen, S.-J. Lin, J.-Y. Gan, T.-S. Chin, T.-T. Shun, C.-H. Tsau, and S.-Y. Chang. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes. *Advanced Engineering Materials*, **6**(5): 299-303, 2004.
- [2] B. Cantor, I.T.H. Chang, P. Knight, and A.J.B. Vincent. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 375-377 :213-218, jul 2004.
- [3] Akrami, S., Edalati, P., Fuji, M., & Edalati, K. (2021). High-entropy ceramics: Review of principles, production and applications. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, **146**, 100644.
- [4] Sharma AS, Yadav S, Biswas K, et al. High-entropy alloys and metallic nanocomposites: Processing challenges, microstructure development and property enhancement. *Mat Sci Eng R* 2018, **131**: 1–42.
- [5] Chen H, Xiang HM, Dai FZ, et al. High porosity and low thermal conductivity high entropy $(\text{Zr}_{0,2}\text{Hf}_{0,2}\text{Ti}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{Ta}_{0,2})\text{C}$. *J Mater Sci Technol* 2019, **35**: 1700–1705.
- [6] Zhao ZF, Chen H, Xiang HM, et al. High-entropy $(\text{Y}_{0,2}\text{Nd}_{0,2}\text{Sm}_{0,2}\text{Eu}_{0,2}\text{Er}_{0,2})\text{AlO}_3$: A promising thermal/environmental barrier material for oxide/oxide composites. *J Mater Sci Technol* 2020, **47**: 45–51.
- [7] Chen, T. K., Shun, T. T., Yeh, J. W., & Wong, M. S. (2004). Nanostructured nitride films of multi-element high-entropy alloys by reactive DC sputtering. *Surface and Coatings Technology*, **188**, 193-200.

BIBLIOGRAFÍA

80

- [8] Chen, T. K., Wong, M. S., Shun, T. T., & Yeh, J. W. (2005). Nanostructured nitride films of multi-element high-entropy alloys by reactive DC sputtering. *Surface and Coatings Technology*, **200**(5-6), 1361-1365.
- [9] Chen, T. K., & Wong, M. S. (2007). Structure and properties of reactively-sputtered $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ oxide films. *Thin Solid Films*, **516**(2-4), 141-146.
- [10] Chang, S. Y., Lin, S. Y., & Huang, Y. C. (2011). Microstructures and mechanical properties of multi-component $(\text{AlCrTaTiZr})\text{N}_x\text{C}_y$ nanocomposite coatings. *Thin Solid Films*, **519**(15), 4865-4869.
- [11] Zhang, R. Z., Gucci, F., Zhu, H., Chen, K., & Reece, M. J. (2018). Data-driven design of ecofriendly thermoelectric high-entropy sulfides. *Inorganic chemistry*, **57**(20), 13027-13033.
- [12] Le, D. D., Hong, S. K., Ngo, T. S., Lee, J., Park, Y. C., Hong, S. I., & Na, Y. S. (2018). Microstructural investigation of CoCrFeMnNi high entropy alloy oxynitride films prepared by sputtering using an air gas. *Metals and Materials International*, **24**(6), 1285-1292.
- [13] Zhao, Z., Chen, H., Xiang, H., Dai, F. Z., Wang, X., Peng, Z., & Zhou, Y. (2019). $(\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{Eu}_{0.2})\text{PO}_4$: A high-entropy rare-earth phosphate monazite ceramic with low thermal conductivity and good compatibility with Al_2O_3 . *Journal of Materials Science & Technology*, **35**(12), 2892-2896.
- [14] Gild, J., Braun, J., Kaufmann, K., Marin, E., Harrington, T., Hopkins, P., ... & Luo, J. (2019). A high-entropy silicide: $(\text{Mo}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{W}_{0.2})\text{Si}_2$. *Journal of Materiomics*, **5**(3), 337-343.
- [15] Qin, Y., Wang, J. C., Liu, J. X., Wei, X. F., Li, F., Zhang, G. J., ... & Wu, H. (2020). High-entropy silicide ceramics developed from $(\text{TiZrNbMoW})\text{Si}_2$ formulation doped with aluminum. *Journal of the European Ceramic Society*, **40**(8), 2752-2759.
- [16] Wang, T., Chen, H., Yang, Z., Liang, J., & Dai, S. (2020). High-entropy perovskite fluorides: A new platform for oxygen evolution catalysis. *Journal of the American Chemical Society*, **142**(10), 4550-4554.
- [17] Zhao, X., Xue, Z., Chen, W., Wang, Y., & Mu, T. (2020). Eutectic synthesis of high-entropy metal phosphides for electrocatalytic water splitting. *ChemSusChem*, **13**(8), 2038-2042.

BIBLIOGRAFÍA

81

- [18] Guan, J., Li, D., Yang, Z., Wang, B., Cai, D., Duan, X., ... & Zhou, Y. (2020). Synthesis and thermal stability of novel high-entropy metal boron carbonitride ceramic powders. *Ceramics International*, **46**(17), 26581-26589.
- [19] Jiang, S., Hu, T., Gild, J., Zhou, N., Nie, J., Qin, M., ... & Luo, J. (2018). A new class of high-entropy perovskite oxides. *Scripta Materialia*, **142**, 116-120.
- [20] Zhang, R. Z., & Reece, M. J. (2019). Review of high entropy ceramics: design, synthesis, structure and properties. *Journal of Materials Chemistry A*, **7**(39), 22148-22162.
- [21] Braun, J. L., Rost, C. M., Lim, M., Giri, A., Olson, D. H., Kotsonis, G. N., ... & Hopkins, P. E. (2018). Charge-induced disorder controls the thermal conductivity of entropy-stabilized oxides. *Advanced materials*, **30**(51), 1805004.
- [22] Gild, J., Samiee, M., Braun, J. L., Harrington, T., Vega, H., Hopkins, P. E., ... & Luo, J. (2018). High-entropy fluorite oxides. *Journal of the European Ceramic Society*, **38**(10), 3578-3584.
- [23] J. Yang, X. Qian, W. Pan, R. Yang, Z. Li, Y. Han, M. Zhao, M. Huang, C. Wan, *Adv. Mater.* **31** (2019), 1808222.
- [24] B. You, N. Jiang, M. Sheng, M.W. Bhushan, Y. Sun, *ACS Catal.* **6** (2016) 714–721.
- [25] Z. Liu, C.L. Dong, Y.C. Huang, J. Cen, H. Yang, X. Chen, X. Tong, D. Su, Y. Wang, S. Wang, *J. Mater. Chem.* **7** (2019) 14483–14488.
- [26] F. Okejiri, Z. Zhang, J. Liu, M. Liu, S. Yang, S. Dai, *ChemSusChem* **13** (2020) 111–115.
- [27] Y. Zheng, Y. Yi, M. Fan, H. Liu, X. Li, R. Zhang, M. Li, Z.-A. Qiao, *Energy Storage Mater.* **23** (2019) 678–683.
- [28] H. Chen, K. Jie, C.J. Jafta, Z. Yang, S. Yao, M. Liu, Z. Zhang, J. Liu, M. Chi, J. Fu, S. Dai, *Appl. Catal. B: Environ.* **276** (2020), 119155.
- [29] H. Chen, W. Lin, Z. Zhang, K. Jie, D.R. Mullins, X. Sang, S.-Z. Yang, C.J. Jafta, C. A. Bridges, X. Hu, *ACS Mater. Lett.* **1** (2019) 83–88.
- [30] M.S. Lal, R. Sundara, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** (2019) 30846–30857.

BIBLIOGRAFÍA

82

- [31] H. Chen, N. Qiu, B. Wu, Z. Yang, S. Sun, Y. Wang, *RCS Adv.* **10** (2020) 9736–9744.
- [32] Zhao, C., Ding, F., Lu, Y., Chen, L., & Hu, Y. S. (2020). High-entropy chemistry stabilizing layered O3-type structure in Na-ion cathode. *Angew Chem Int Ed*, **59**, 264-269.
- [33] Zhao, C., Lu, Y., Chen, L., & Hu, Y. S. (2019). Ni-based cathode materials for Na-ion batteries. *Nano Research*, **12**(9), 2018-2030.
- [34] Gazda, M., Miruszewski, T., Jaworski, D., Mielewczyk-Gryń, A., Skubida, W., Wachowski, S., ... & Dzik, E. (2020). Novel Class of Proton Conducting Materials—High Entropy Oxides. *ACS Materials Letters*, **2**(10), 1315-1321.
- [35] Chen, X. J., Khor, K. A., Chan, S. H., & Yu, L. G. (2002). Influence of microstructure on the ionic conductivity of yttria-stabilized zirconia electrolyte. *Materials Science and Engineering: A*, **335**(1-2), 246-252.
- [36] Lin, D., & Kwok, K. W. (2009). Structure, ferroelectric and piezoelectric properties of $(\text{Bi}_{1-x-y}\text{Na}_{0,925-x-y}\text{Li}_{0,075})_{0,5}\text{Ba}_x\text{Sr}_y\text{TiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics. *Current Applied Physics*, **9**(6), 1369-1374.
- [37] Bérardan, D., Franger, S., Dragoe, D., Meena, A. K., & Dragoe, N. (2016). Colossal dielectric constant in high entropy oxides. *physica status solidi (RRL)—Rapid Research Letters*, **10**(4), 328-333.
- [38] Yan, J., Wang, D., Zhang, X., Li, J., Du, Q., Liu, X., ... & Qi, X. (2020). A high-entropy perovskite titanate lithium-ion battery anode. *Journal of Materials Science*, **55**(16), 6942-6951.
- [39] Huang, X., Han, S., Huang, W., & Liu, X. (2013). Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters. *Chemical Society Reviews*, **42**(1), 173-201.
- [40] Sarkar, A., Breitung, B., & Hahn, H. (2020). High entropy oxides: The role of entropy, enthalpy and synergy. *Scripta Materialia*, **187**, 43-48.
- [41] Goldschmidt, V. M. (1926). Die gesetze der krystallochemie. *Naturwissenschaften*, **14**(21), 477-485.
- [42] Oses, C., Toher, C., & Curtarolo, S. (2020). High-entropy ceramics. *Nature Reviews Materials*, **5**(4), 295-309.

BIBLIOGRAFÍA

83

- [43] Ramadass, N. (1978). ABO₃-type oxides - Their structure and properties - A bird's eye view. *Materials Science and Engineering*, **36**(2), 231-239.
- [44] Ning, S., Wen, T., Ye, B., & Chu, Y. (2020). Low-temperature molten salt synthesis of high-entropy carbide nanopowders. *Journal of the American Ceramic Society*, **103**(3), 2244-2251.
- [45] Shannon, R. D. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography*, **32**(5), 751-767.
- [46] Defay, E. (Ed.). (2013). *Ferroelectric dielectrics integrated on silicon*. John Wiley & Sons.
- [47] Kittel, C., & McEuen, P. (2004). *Introduction to solid state physics*. John Wiley & Sons. 465
- [48] Raju, G. G. (2017). *Dielectrics in electric fields: Tables, Atoms, and Molecules*. CRC press. 83-85
- [49] *Physical Property Measurement System: Heat Capacity Option User's Manual (Part Number 1085-150, H, Quantum Design)*.
- [50] Zemansky, M. W., & Dittman, R. H. (1979). *Calor y termodinámica (Vol. 18)*. Aguilar. 194-196
- [51] J.-S. Zhou, J. Alonso, V. Pomjakushin, J. Goodenough, Y. Ren, J.-Q. Yan, J.-G. Cheng, Intrinsic structural distortion and superexchange interaction in the orthorhombic rare-earth perovskites RCrO₃, *Phys. Rev. B*. **81** (2010) 1–5.
- [52] J. Prado-Gonjal, R. Schmidt, J.J. Romero, D. Ávila, U. Amador, E. Morán, Microwave-assisted synthesis, microstructure, and physical properties of rare-earth chromites, *Inorg. Chem.* **52** (2013) 313–320.
- [53] K. Yoshii, A. Nakamura, Y. Ishii, Y. Morii, Magnetic Properties of La_{1-x}Pr_xCrO₃, *J. Solid State Chem.* **162** (2001) 84–89.
- [54] A. Durán, E. Verdin, R. Escamilla, F. Morales, R. Escudero, Mechanism of small-polaron formation in the biferroic YCrO₃ doped with calcium, *Mater. Chem. Phys.* **133** (2012) 1011–1017.

BIBLIOGRAFÍA

84

- [55] A.M. Arévalo-López, M.A. Alario-Franco, Reliable Method for Determining the Oxidation State in Chromium Oxides, *Inorg. Chem.* **48** (2009) 11843–11846.
- [56] A. Durán, E. Verdín, A. Conde, R. Escamilla, Effect of Al-doped YCrO_3 on structural, electronic and magnetic properties, *J. Magn. Magn. Mater.* **453** (2018) 36–43.
- [57] J.-S. Zhou, J.B. Goodenough, Universal Octahedral-Site Distortion in Orthorhombic Perovskite Oxides, *Phys. Rev. Lett.* **94** (2005) 065501.
- [58] M. O’Keeffe, B.G. Hyde, Some structures topologically related to cubic perovskite ($E 2 1$), ReO_3 ($D 0 9$) and Cu_3Au ($L 1 2$), *Acta Crystallogr. Sect. B Struct.*
- [59] M. Coşkun, Ö. Polat, F.M. Coşkun, Z. Durmuş, M. Çağlar, A. Türüt, Frequency and temperature dependent electrical and dielectric properties of LaCrO_3 and Ir doped LaCrO_3 perovskite compounds, *J. Alloys Compd.* **740** (2018) 1012–1023.
- [60] G.V. Subba Rao, B.M. Wanklyn, C.N.R. Rao, Electrical transport in rare earth ortho-chromites, -manganites and -ferrites, *J. Phys. Chem. Solids.* **32** (1971) 345–358.
- [61] A. Durán, A.M. Arévalo-López, E. Castillo-Martínez, M. García-Guaderrama, E. Moran, M.P. Cruz, F. Fernández, M.A. Alario-Franco, Magneto-thermal and dielectric properties of biferroic YCrO_3 prepared by combustion synthesis, *J. Solid State Chem.* **183** (2010) 1863–1871.
- [62] A. Durán, E. Verdín, R. Escamilla, F. Morales, R. Escudero, Mechanism of small-polaron formation in the biferroic YCrO_3 doped with calcium, *Mater. Chem. Phys.*
- [63] G. Tavizon, J. Barreto, J. Mata-Ramírez, L. Huerta, J. Arenas, P. de la Mora, A. Duran, Magnetic and electrical properties by Ca^{2+} doping in SmCrO_3 orthochromites, *J. Alloys Compd.* **890** (2022) 161823.
- [64] K. Sardar, M.R. Lees, R.J. Kashtiban, J. Sloan, R.I. Walton, Direct Hydrothermal Synthesis and Physical Properties of Rare-Earth and Yttrium Orthochromite Perovskites, *Chem. Mater.* **23** (2011) 48–56.
- [65] L.M. Daniels, M.C. Weber, M.R. Lees, M. Guennou, R.J. Kashtiban, J. Sloan, J. Kreisel, R.I. Walton, Structures and Magnetism of the Rare-Earth Orthochromite Perovskite Solid Solution $\text{La}_x\text{Sm}_{1-x}\text{CrO}_3$, *Inorg. Chem.* **52** (2013) 12161–12169.

BIBLIOGRAFÍA

85

- [66] P. Barrozo, J. Albino Aguiar, Ferromagnetism in Mn half-doped LaCrO_3 perovskite, *J. Appl. Phys.* **113** (2013) 17E309.
- [67] J.P. Palakkal, C. Raj Sankar, M.R. Varma, Multiple magnetic transitions, Griffiths-like phase, and magnetoresistance in $\text{La}_2\text{CrMnO}_6$, *J. Appl. Phys.* **122** (2017) 073907.
- [68] R.S. Silva, J.F.D. Fontes, N.S. Ferreira, R.S. Gonçalves, M.E.H.M. da Costa, P. Barrozo, Structural phase transition and suppressed Griffiths-like phase induced by Sr^{2+} -doping in $\text{LaCr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ compound, *J. Magn. Magn. Mater.* **546** (2022) 168851.
- [69] A.P.G. Rodrigues, M.A. Morales, R.B. Silva, D.R.A.B. Lima, R.L.B.A. Medeiros, J.H. Araújo, D.M.A. Melo, Positive exchange bias effect in $\text{LaCr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ perovskite, *J. Phys. Chem. Solids.* **141** (2020) 109334.
- [70] O.F. de Lima, J.A.H. Coaquira, R.L. de Almeida, S.K. Malik, Magnetic phase separation and cluster-spin-glass behavior in $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3+y}$, *J. Appl. Phys.* **107** (2010) 09E107.

Juan Carlos Torres Mendoza.pdf

 Universidad Juárez Autónoma de Tabasco

Detalles del documento

Identificador de la entrega

trn:oid:::3117:579938433

Fecha de entrega

17 abr 2026, 3:56 p.m. GMT-6

Fecha de descarga

17 abr 2026, 4:46 p.m. GMT-6

Nombre del archivo

Juan Carlos Torres Mendoza.pdf

Tamaño del archivo

10.7 MB

90 páginas

16.545 palabras

106.743 caracteres




7% Similitud general

El total combinado de todas las coincidencias, incluidas las fuentes superpuestas, para ca...

Filtrado desde el informe


- ▶ Bibliografía
- ▶ Texto citado
- ▶ Coincidencias menores (menos de 15 palabras)
- ▶ Abstract

Fuentes principales

- 6%  Fuentes de Internet
- 1%  Publicaciones
- 0%  Trabajos entregados (trabajos del estudiante)

Marcas de integridad




N.º de alerta de integridad para revisión

-  **Caracteres reemplazados**
287 caracteres sospechosos en N.º de páginas
Las letras son intercambiadas por caracteres similares de otro alfabeto.

Los algoritmos de nuestro sistema analizan un documento en profundidad para buscar inconsistencias que permitirían distinguirlo de una entrega normal. Si advertimos algo extraño, lo marcamos como una alerta para que pueda revisarlo.

Una marca de alerta no es necesariamente un indicador de problemas. Sin embargo, recomendamos que preste atención y la revise.

Fuentes principales

- 6%  Fuentes de Internet
- 1%  Publicaciones
- 0%  Trabajos entregados (trabajos del estudiante)

Fuentes principales

Las fuentes con el mayor número de coincidencias dentro de la entrega. Las fuentes superpuestas no se mostrarán.

1	Internet	zaguan.unizar.es	<1%
2	Internet	revcolfis.org	<1%
3	Internet	www.sct.uniovi.es	<1%
4	Internet	hdl.handle.net	<1%
5	Trabajos entregados	Universidad Juárez Autónoma de Tabasco on 2025-09-11	<1%
6	Internet	repositorio.uchile.cl	<1%
7	Internet	link.springer.com	<1%
8	Internet	1library.co	<1%
9	Internet	tel.archives-ouvertes.fr	<1%
10	Internet	ri.ujat.mx	<1%
11	Internet	bdigital.unal.edu.co	<1%

12	Internet	repositorio.unicauca.edu.co:8080	<1%
13	Internet	www.coursehero.com	<1%
14	Internet	www.cnyn.unam.mx	<1%
15	Internet	qiserver.ugr.es	<1%
16	Internet	ualberta.scholaris.ca	<1%
17	Internet	miquiztli.cie.unam.mx	<1%
18	Publicación	Danny Anggel Lagunas Chavarría. "Estudio de cerámicas piezoeléctricas libres de ...	<1%
19	Publicación	Zhizhin, M.G.. "Characterization and structural determination of a new sodium la...	<1%